Podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika

Kovač, Zoran

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:453378

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zoran Kovač

PODRIJETLO NITRATA U PODZEMNOJ VODI ZAGREBAČKOGA ALUVIJALNOGA VODONOSNIKA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zoran Kovač

PODRIJETLO NITRATA U PODZEMNOJ VODI ZAGREBAČKOGA ALUVIJALNOGA VODONOSNIKA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Zoran Nakić

Dr. sc. Jadranka Barešić

Zagreb, 2017.

University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Zoran Kovač

NITRATE ORIGIN IN GROUNDWATER OF THE ZAGREB ALLUVIAL AQUIFER

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Full professor Zoran Nakić, PhD

Jadranka Barešić, PhD

Zagreb, 2017

Mentori:

Prof. dr. sc. Zoran Nakić
Redoviti profesor Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Jadranka Barešić
Znanstveni suradnik Instituta Ruđer Bošković

Disertacija sadrži:

- 255 stranica teksta;
- 142 slike;
- 42 tablice;
- osam priloga;
- popis literaturnih referenci sa 300 navoda;
- sažetak s ključnim riječima na hrvatskom jeziku;
- prošireni sažetak s ključnim riječima na engleskom jeziku;
- životopis autora;
- popis radova.

Zahvala

Prvenstveno želim izraziti zahvalnost mentoru prof. dr. sc. Zoranu Nakiću na ukazanom povjerenju, vođenju kroz doktorski studij, te brojnim konzultacijama i savjetima tijekom izrade disertacije, ali i kroz sve protekle godine suradnje.

Veliko hvala mentorici dr. sc. Jadranki Barešić na konstruktivnim kritikama, prijedlozima i pomoći pri izradi disertacije.

Zahvaljujem članovima povjerenstva doc. dr. sc. Jeleni Parlov, prof. dr. sc. Andrei Bačani i dr. sc. Dragi Špoljariću na ispravcima, korisnim savjetima i zanimljivim idejama koje su uvelike doprinijele poboljšanju kvalitete disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr. sc. Andrei Bačani i doc. dr. sc. Jeleni Parlov na ukazanoj prilici i podršci kroz sve ove godine. Suradnja s njima u velikoj je mjeri utjecala na moj stručni razvoj.

Hvala svim članovima Zavoda za geologiju i geološko inženjerstvo na ugodnoj radnoj atmosferi i bodrenju, a posebno veliko hvala hidrogeolozima našeg Zavoda na ustupljenim podacima i financijskoj potpori dijela istraživanja.

Hvala svim članovima Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine što su mi omogućili rad u laboratoriju. Veliko hvala dr. sc. Michaeli Hruškovi Hasan, Nadi Čegec, Branki Prši i Jeleni Budimir na pomoći u laboratoriju. Danas sam puno svjesniji što rad u laboratoriju predstavlja te koliko je truda i energije u njega potrebno uložiti.

Hvala doc. dr. sc. Marku Cvetkoviću na pomoći pri izradi karte Gaussove simulacije raspodjele koncentracije nitrata.

Hvala svim Institucijama koje su ustupile podatke i podržale provedbu ovog istraživanja.

Zahvaljujem kolegama iz Vodoopskrbe i odvodnje d.o.o. Zagreb te Nastavnog zavoda za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar na velikoj pomoći pri uzorkovanju podzemne vode.

Hvala ekipi s jutarnje kave na korisnim raspravama i moralnoj podršci.

Hvala roditeljima i bratu na bezuvjetnoj podršci, kako kroz sve faze mog obrazovanja, tako i kroz cijeli moj život.

Najveća hvala mojoj Suzani. Hvala ti što si uvijek tu.

Sažetak

Nitrati predstavljaju jedno od glavnih onečišćivala podzemne vode u svijetu. U podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika okarakterizirani su kao jedna od pet glavnih grupa onečišćivala. Smanjenje koncentracije određenog onečišćivala najviše ovisi o definiranju njegovog podrijetla. Za potrebe određivanja podrijetla nitrata i povezanih geokemijskih procesa u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika korištene su razne geokemijske i statističke metode. U okviru geokemijskih metoda određeni su stabilni izotopi kisika i vodika iz vode, te dušika i kisika iz nitrata. Također, napravljena je analiza molarnih omjera nitrata s kloridima, natrijem i kalijem. U okviru statističkih metoda korištene su korelacijske i multivarijatne statističke analize. Većina analiza napravljena je na dostupnim povijesnim kemijskim analizama podzemne vode, te na podacima izmjerenima u podzemnoj vodi i rijeci Savi uzorkovanoj za potrebe ovog rada. Stabilni izotopi vode pokazali su kako je podzemna voda izotopno najsličnija rijeci Savi i oborini iz Ljubljane. Interpretacijom rezultata stabilnih izotopa kisika i dušika iz nitrata utvrđeno je kako je podrijetlo nitrata za vrijeme uzorkovanja podzemne vode bilo organsko. Kao glavni izvori onečišćenja izdvojeni su otpadne vode i organsko gnojivo. Također, rezultati upućuju na to da denitrifikacija predstavlja zanemariv proces koji se odvijao u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika za vrijeme uzorkovanja. Korelacijske analize pokazale su kako kloridi i natrij predstavljaju vrlo bitne parametre u proučavanju podrijetla nitrata. Korištenje multivarijatnih statističkih analiza omogućilo je izdvajanje parametara koje su mogu koristiti kao pokazatelji antropogenog utjecaja. Također, korištenjem klaster analize određeni su piezometri na kojima glavni izvor onečišćenja predstavljaju otpadne vode, odnosno organsko gnojivo. Pritom se proučavanje molarnih omjera, prvenstveno nitrata i kalija, pokazalo kao ključno. Utvrđeno je kako se stabilni izotopi dušika i kisika iz nitrata, u kombinaciji s analizom molarnih omjera, mogu vrlo učinkovito koristiti u procjeni podrijetla nitrata na području zagrebačkoga vodonosnika. Osim toga, korelacijske i multivarijatne statističke analize pokazale su kako stabilnost i transformacija nitrata na promatranom području ovisi o koncentracijama otopljenoga kisika. Također, rezultati upućuju na to da se dušik u podzemnu vodu zagrebačkoga vodonosnika u velikim količinama unosi u obliku amonij iona nakon čega se nitrifikacijom pretvara u nitrate, što se slaže i sa izračunatim vrijednostima intervala karakterističnog za nitrifikaciju dušikovih spojeva. Trendovi su izračunati pomoću linearne regresije na četiri razine zajedno s njihovim intervalima pouzdanosti i predviđanja. Analiza

trendova nitrata utvrdila je postojanje statistički značajnih silaznih trendova koncentracija nitrata, osim u priljevnom području crpilišta Petruševec te Sašnjak i Žitnjak, na kojima su utvrđeni statistički značajni, uzlazni trendovi.

Ključne riječi: podrijetlo nitrata, zagrebački vodonosnik, stabilni izotopi vode i nitrata, molarni omjeri, korelacijska analiza, multivarijatne statističke analize, linearna regresija, trendovi nitrata.

Extended abstract

Nitrates present one of the major groundwater contaminants in the world. In the groundwater of Zagreb aquifer they are characterized as one of the five main groups of contaminants. The most important thing associated with decrease of contaminant concentration is the definition of its origin. Various geochemical and statistical methods have been used for the determination of nitrates origin and related geochemical processes in the Zagreb aquifer. Within geochemical methods, water stable isotopes and nitrate stable isotopes were calculated on sampled river and groundwater. Sava River and groundwater was sampled in the period from November 2015 to October 2016. Sampling was preliminarily performed on 56 observation wells, after which 30 observation wells were selected for monitoring of nitrate stable isotopes in time. Molar ratios of nitrate and chlorides, nitrate and sodium, and nitrate and potassium were calculated for both historical groundwater chemical analysis and for chemical analysis conducted on sampled river and groundwater. Correlation and multivariate statistical analysis have been used within statistical methods. All of the statistical analysis were done on historical groundwater quality data as well as on data measured on sampled river and groundwater. Historical data analysis of nitrate concentrations showed that there are two main areas of Zagreb aquifer where elevated nitrate concentrations have been identified. One area is located on the left bank of the Sava River, in the dominantly urban area, while other is located on the right bank, in the dominantly rural area, where agricultural activity is also present. Water stable isotopes showed that groundwater is isotopically most similar to Sava River and precipitation from Ljubljana, and least to the precipitation that falls in the area of Zagreb aquifer. Interpretation of nitrates stable isotopes showed that nitrate origin within the sampling period was organic. Wastewater and manure have been recognized as main sources of nitrate contamination. Comparison of $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ with nitrate concentrations, as well the values of calculated enrichment factors, suggest that denitrification is a negligible process that takes place in alluvial part of Zagreb aquifer. Results also suggest that nitrogen in Zagreb aquifer is in large extent introduced in the form of ammonium ions, after which is transformed to nitrates by nitrification. This assumption is supported by the calculated interval of $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ characteristic for nitrification of organic nitrogen compounds. Correlation analysis showed that chloride and sodium concentrations present very important parameters in study of nitrate origin. Factor and cluster analysis conducted on chemical analysis data showed that chlorides, sulphates, sodium and potassium present variables that can be used as main indicators of anthropogenic influence on groundwater

quality in the Zagreb aquifer. The use of cluster analysis allowed the definition of observation wells where nitrates concentrations were mostly related to wastewater or manure. Four clusters of observation wells were defined based on nitrate, chlorides, sulphates, sodium and potassium concentrations, values of stable nitrate isotopes and molar ratios of nitrates to all other used ions. For observation wells in three clusters wastewater was defined as main source of contamination. In that sense the study of the molar ratios, especially nitrate and potassium, was found to be crucial. Groundwater from observation wells were manure was identified as main source of contamination had the highest molar ratios and lowest $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ values. It has been concluded that investigation of molar ratios, in combination with nitrate stable isotopes, can be very effectively used in estimation of nitrate origin in groundwater of Zagreb aquifer. In addition, correlation and multivariate statistical analysis have shown that nitrates present parameter whose stability and transformation in the groundwater of Zagreb aquifer is basically dependent on the dissolved oxygen concentrations. The nitrate trend analysis established the existence of statistically significant decreasing trends of nitrate concentrations, except in Petruševec and Sašnjak and Žitnjak well field influence area. It has been shown that evaluation of nitrate trends in different levels, in combination with confidence and prediction intervals, can provide more realistic insight in areas where nitrates contamination occurs. Also, it has been concluded that linear regression presents appropriate method for estimation of nitrate trends.

Keywords: nitrate origin, Zagreb aquifer, water and nitrate stable isotopes, molar ratios, correlation analysis, multivariate statistical analysis, linear regression, nitrate trends.

Sadržaj

1. Uvod 1

2. Pregled dosadašnjih istraživanja 3

3. Ciklus dušika 8

3.1. Površinsko opterećenje dušikom 11

3.2. Dinamika dušika u tlu 15

3.3. Transport nitrata u podzemnoj vodi 20

4. Metodologija istraživanja 25

4.1. Određivanje podrijetla nitrata 25

4.1.1. Geokemijske metode 25

4.1.1.1. Izotopne metode 27

4.1.1.1.1. Stabilni izotopi vode 31

4.1.1.1.2. Stabilni izotopi nitrata 38

4.1.1.2. Molarni omjeri nitrata i iona 50

4.1.1.3. Određivanje osnovnih fizikalno-kemijskih i kemijskih parametara 52

4.1.1.4. Određivanje hidrogeokemijskog facijesa vode i pozadinske vrijednosti nitrata 60

4.1.2. Statističke metode 64

4.1.2.1. Osnovni statistički pokazatelji 64

4.1.2.2. Jednostavna linearna regresija i višestruka linearna regresija 65

4.1.2.3. Korelacija i statistički testovi 70

4.1.2.3.1. Pearsonov koeficijent korelacije 71

4.1.2.3.2. Spearmanov koeficijent korelacije 72

4.1.2.3.3. Određivanje statističke značajnosti koeficijenta korelacije 73

4.1.2.3.4. Studentov t-test 75

4.1.2.3.5. Kolmogorov-Smirnovljev test 77

4.1.2.3.6. F-test 78

4.1.2.4. Multivarijatne statističke analize ... 79
4.1.2.4.1. Faktorska analiza ... 79
4.1.2.4.2. Klaster analiza ... 84
4.1.2.5. Dijagram pravokutnika ... 87
4.1.2.6. Gaussova simulacija ... 88
4.1.3. Uzorkovanje podzemne vode ... 90
4.1.4. Analiza kvalitete i priprema podataka ... 95
4.1.5. Proračun evapotranspiracije i konstrukcija karata ekvipotencijala ... 101
4.2. Analiza trendova koncentracija nitrata ... 102
5. Područje istraživanja ... 107
5.1. Geološke i hidrogeološke značajke ... 107
5.2. Meteorološke značajke ... 114
5.3. Način korištenja zemljišta i potencijalni izvori nitrata ... 119
6. Rezultati istraživanja ... 123
6.1. Koncentracije nitrata ... 123
6.2. Podrijetlo nitrata ... 129
6.2.1. Geokemijske metode ... 131
6.2.1.1. Analiza stabilnih izotopa ... 131
6.2.1.1.1. Analiza stabilnih izotopa vode ... 131
6.2.1.1.2. Analiza stabilnih izotopa nitrata ... 132
6.2.1.2. Analiza molarnih omjera nitrata i iona ... 147
6.2.1.3. Prikaz hidrogeokemijskog facijesa, Pourbaixovog dijagrama i geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata ... 159
6.2.2. Statističke metode ... 169
6.2.2.1. Korelacija ... 169
6.2.2.1.1. Korelacija na razini piezometra ... 170
6.2.2.1.2. Korelacija na razini srednjih vrijednosti parametara ... 172

6.2.2.1.3. Korelacija na uzorkovanoj vodi 173
6.2.2.2. Multivarijatne statističke analize 175
6.2.2.2.1. Višestruka regresija 176
6.2.2.2.2. Faktorska analiza 183
6.2.2.2.3. Klaster analiza 188
6.3. Trendovi nitrata 196
7. Rasprava 214
8. Zaključci 225
9. Literatura 229

Popis slika

Slika 3.1. Ciklus kretanja dušika od površine zemlje kroz nesaturiranu i saturiranu zonu (modificirano prema Almasri, 2007)..... 10

Slika 3.2. Pourbaix (ORP-pH) dijagram dušikovih spojeva u 100 μM otopini na 25°C (modificirano prema Husson, 2013)..... 11

Slika 3.3. Prikaz NO_3^- i NH_4^+ oblaka onečišćenja ispod septičke jame (modificirano prema Robertson et al., 2012; Clark, 2015) 24

Slika 4.1. Prikaz $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ za GNIP Hrvatska (https://nucleus.iaea.org/wiser/gnip.php?ll_latlon=&ur_latlon=&country=Croatia&wmo_region=&date_start=1953&date_end=2016&iso_o18=on&iso_h2=on&action=Search)..... 33

Slika 4.2. Prikaz $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ za GNIP Zagreb (https://nucleus.iaea.org/wiser/gnip.php?ll_latlon=&ur_latlon=&country=Croatia&wmo_region=&date_start=1953&date_end=2016&iso_o18=on&iso_h2=on&action=Search)..... 33

Slika 4.3. Prikaz korelacije između $\delta^{18}O$ i srednje godišnje temperature zraka (Dansgaard, 1964)..... 34

Slika 4.4. Prikaz linije isparavanja na glavnim izvorima i jezerima u slivu Plitvičkih jezera (Meaški, 2011) 37

Slika 4.5. Uređaj za mjerenje stabilnih izotopa vode LWIA-45-EP 37

Slika 4.6. Dijagram pravokutnika koji prikazuje $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ za različite izvore onečišćenja (Xue et al., 2009)..... 39

Slika 4.7. Dijagram pravokutnika koji prikazuje $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ nastalog putem nitrifikacije, iz oborina i iz mineralnog gnojiva (Xue et al., 2009) 42

Slika 4.8. Prikaz odnosa $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ vrijednosti za dvije grupe piezometara u vodonosniku u Wexfordu, Irska (Kendall, 1998; Baily et al., 2011) 43

Slika 4.9. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ odnosa u karakterističnim izvorima onečišćenja (Motzer, 2006)..... 44

Slika 4.10. Odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ vrijednosti korišten za prikaz izotopnog sastava nitrata na području zagrebačkoga vodonosnika 44

Slika 4.11. Identifikacija nitrifikacije iz odnosa koncentracija amonij iona i $\delta^{15}N\text{-}NH_4^+$ (modificirano prema Clark, 2015) 45

Slika 4.12. Identifikacija denitrifikacije iz odnosa koncentracija nitrata i $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (modificirano prema Clark, 2015) 46

Slika 4.13. Prikaz odnosa $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ s koncentracijama NO_3^- (mg/l) i ln NO_3^- (mg/l) koji mogu ukazati na denitrifikaciju i miješanje nitrata iz različitih izvora (modificirano prema Mariotti et al., 1988; Kendall, 1998) 48

Slika 4.14. Prikaz molarnih odnosa NO_3^-/Cl^- u usporedbi s koncentracijama Cl^- na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li et al., 2010) 51

Slika 4.15. Prikaz molarnih omjera između NO_3^- i K^+ na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li et al., 2010) 52

Slika 4.16. Shematski prikaz Dionexovog ICS-90 sustava (Dionex, 2006) 54

Slika 4.17. Prikaz Dionexovog ICS-90 sustava 55

Slika 4.18. Linearna kalibracija klorida i kalcija s četiri, odnosno tri točke za uzorak ZG-91 56

Slika 4.19. Kromatogram aniona na uzorku ZG-91 56

Slika 4.20. Kromatogram kationa na uzorku ZG-91 57

Slika 4.21. Primjer titracije na uzorku 58

Slika 4.22. Mjerenje pH prije uzorkovanja na piezometru Mm-325 59

Slika 4.23. Mjerenje električne vodljivosti na uzorku ZG-14 60

Slika 4.24. Piperov dijagram (modificirano prema Freeze, 1977) 61

Slika 4.25. Prikaz reziduala u regresiji 68

Slika 4.26. Prikaz grafa vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala 69

Slika 4.27. Primjer dijagrama pravokutnika za nitrate na piezometru Sk-16 88

Slika 4.28. Karta raspodjele omjera litofacijesa u hrvatskom dijelu panonskog bazena (Savska depresija) načinjena metodom konvergentne interpolacije, tj. deterministčkom metodom (lijevo) i Gaussovom simulacijom, tj. stohastičkom metodom (desno) (Cvetković, 2016) 89

Slika 4.29. Eksperimentalni variogram za zagrebački vodonosnik 90

Slika 4.30. Određivanje volumena vode za čišćenje bušotine prije uzorkovanja (lijevo – manji filter; desno – veći filter; HRN ISO 5667-11) 91

Slika 4.31. Filtriranje uzorka na piezometru Ž-8 93
Slika 4.32. Pilot područja i piezometri na kojima je provedeno uzorkovanje 94
Slika 4.33. Vrijednosti koeficijenta asimetrije za sve promatrane varijable 97
Slika 4.34. Vrijednosti koeficijenta varijacije za sve promatrane varijable 98
Slika 4.35. Broj dostupnih podataka sa svih analiza za pojedine parametre 99
Slika 4.36. Broj analiza dostupnih za provjeru kvalitete podataka 100
Slika 4.37. Odabir vremenskog razdoblja i broja piezometara za agregaciju podataka 104
Slika 4.38. Procjena trenda na izglađenim podacima na piezometru B-5 105
Slika 4.39. Procjena trenda na piezometru B-5 bez izglađivanja podataka 105
Slika 5.1. Geološka karta zagrebačkoga vodonosnika (modificirano prema Šikić et al., 1977, 1979; Basch, 1981, 1983) 109
Slika 5.2. Shematski profil zagrebačkoga vodonosnika 110
Slika 5.3. Karta ekvipotencijala za niske vode 112
Slika 5.4. Karta ekvipotencijala za visoke vode 113
Slika 5.5. Prikaz kretanja ukupnih crpnih količina sa šest glavnih vodocrpilišta 114
Slika 5.6. Obrađene meteorološke postaje na području zagrebačkoga vodonosnika 115
Slika 5.7. Ukupna godišnja količina oborina 115
Slika 5.8. Prosječna mjesečna količina oborina 116
Slika 5.9. Prosječne, maksimalne i minimalne godišnje vrijednosti srednjih dnevnih temperatura zraka 117
Slika 5.10. Prosječne, maksimalne i minimalne mjesečne vrijednosti srednjih dnevnih temperatura 117
Slika 5.11. Godišnja evapotranspiracija 118
Slika 5.12. Maksimalna godišnja oborina dostupna za infiltraciju 118
Slika 5.13. Način korištenja zemljišta i lokacije farmi 120
Slika 5.14. Prikaz potencijalnih izvora onečišćenja, odlagališta otpada, šljunčara i kanalizacijske mreže 121
Slika 6.1. Koncentracije nitrata u rijeci Savi 123

Slika 6.2. Koncentracije nitrata u oborini 124

Slika 6.3. Broj piezometara s prosječnim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika 125

Slika 6.4. Prosječne koncentracije nitrata u zagrebačkom vodonosniku u razdoblju od 1991. do 2015. godine (modificirano prema Kovač et al., 2017a)..... 127

Slika 6.5. Gaussova simulacija raspodjele koncentracije nitrata u razdoblju od 2010. do 2015. godine (modificirano prema Kovač et al., 2017b) 128

Slika 6.6. Grupe piezometara korištene pri analizi rezultata..... 130

Slika 6.7. Usporedba izotopnog sastava podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika s izotopnim sastavom rijeke Save te izotopnim sastavom oborine iz Zagreba i Ljubljane..... 132

Slika 6.8. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u svim uzorcima 133

Slika 6.9. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u podzemnoj vodi lijevog i desnog zaobalja rijeke Save 134

Slika 6.10. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ po područjima na lijevom i desnom zaobalju rijeke Save 136

Slika 6.11. Promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata iz podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika..... 139

Slika 6.12. Promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata iz podzemne vode na lijevom zaobalju Save..... 140

Slika 6.13. Promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata iz podzemne vode na desnom zaobalju Save..... 140

Slika 6.14. Odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l) iz podzemne vode s lijevog zaobalja Save ... 141

Slika 6.15. Odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l) iz podzemne vode s desnog zaobalja Save ... 142

Slika 6.16. Profili A do H na kojima se pratila promjena faktora obogaćenja..... 145

Slika 6.17. Molarni omjeri NO_3^- i Cl^- na razini vodonosnika 148

Slika 6.18. Molarni omjeri NO_3^- i Na^+ na razini vodonosnika 148

Slika 6.19. Molarni omjeri NO_3^- i K^+ na razini vodonosnika..... 149

Slika 6.20. Molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- na razini vodonosnika..... 150

Slika 6.21. Molarni omjeri NO_3^- i Cl^- na razini lijevog i desnog zaobalja Save 150
Slika 6.22. Molarni omjeri NO_3^- i Na^+ na razini lijevog i desnog zaobalja Save 151
Slika 6.23. Molarni omjeri NO_3^- i K^+ na razini lijevog i desnog zaobalja Save 151
Slika 6.24. Molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- na razini lijevog i desnog zaobalja Save..... 152
Slika 6.25. Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Cl^- po grupama piezometara 154
Slika 6.26. Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Na^+ po grupama piezometara 154
Slika 6.27. Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i K^+ po grupama piezometara 155
Slika 6.28. Prosječni molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- po grupama piezometara 155
Slika 6.29. Vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Cl^- na uzorkovanoj vodi 156
Slika 6.30. Vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Na^+ na uzorkovanoj vodi 157
Slika 6.31. Vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i K^+ na uzorkovanoj vodi..... 157
Slika 6.32. Prosječni molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- po grupama piezometara na uzorkovanoj vodi..... 158
Slika 6.33. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u području zapadnoga dijela grada Zagreba..... 160
Slika 6.34. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u području središnjeg dijela grada Zagreba..... 160
Slika 6.35. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak 161
Slika 6.36. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Petruševec..... 161
Slika 6.37. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Ivanja Reka..... 162
Slika 6.38. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka..... 163
Slika 6.39. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Velika Gorica 163
Slika 6.40. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u području crpilišta Zapruđe..... 164
Slika 6.41. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode ispod odlagališta otpada Jakuševec .. 164

Slika 6.42. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica 165

Slika 6.43. Hidrogeokemijski facijes na uzorkovanoj vodi 166

Slika 6.44. Pourbaixov dijagram konstruiran na temelju povijesnih analiza kvalitete podzemne vode 167

Slika 6.45. Pourbaixov dijagram konstruiran na temelju analiza uzorkovane vode 167

Slika 6.46. Procjena geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata pomoću IT metode..... 168

Slika 6.47. Procjena geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata pomoću IFR metode 169

Slika 6.48. Odnos izbrisanih reziduala i reziduala nitrata kod povijesnih analiza..... 178

Slika 6.49. Dijagram vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala nitrata kod povijesnih analiza..... 179

Slika 6.50. Odnos mjerenih i predviđenih vrijednosti nitrata kod povijesnih analiza 179

Slika 6.51. Odnos izbrisanih reziduala i reziduala na uzorkovanoj vodi 182

Slika 6.52. Dijagram vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala nitrata uzorkovane vode. 182

Slika 6.53. Odnos mjerenih i predviđenih vrijednosti nitrata kod uzorkovane vode 183

Slika 6.54. Odnos faktorskih opterećenja s Varimax rotacijom faktora 185

Slika 6.55. Odnos faktorskih opterećenja na uzorkovanoj vodi između Faktora 1 i Faktora 2 s Varimax rotacijom faktora 187

Slika 6.56. Prikaz promjene vezne udaljenosti po koracima izračunate pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na povijesnim analizama podzemne vode 188

Slika 6.57. Dendogram izračunat pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na povijesnim analizama podzemne vode 189

Slika 6.58. Prikaz promjene vezne udaljenosti po koracima izračunate pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na uzorkovanoj vodi 191

Slika 6.59. Dendogram proračunat pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na uzorkovanoj vodi 191

Slika 6.60. Prikaz promjene vezne udaljenosti po koracima izračunata pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti 194

Slika 6.61. Dendogram proračunat pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti 194

Slika 6.62. Prostorna raspodjela piezometara pojedinog klastera 196

Slika 6.63. Procjena trenda nitrata u centru grada Zagreba i priljevnom području crpilišta Horvati na izglađenim podacima 198

Slika 6.64. Procjena trenda nitrata u centru grada Zagreba i priljevnom području crpilišta Horvati na neizglađenim podacima 199

Slika 6.65. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Stara Loza i Prečko na izglađenim podacima 199

Slika 6.66. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Stara Loza i Prečko na neizglađenim podacima 200

Slika 6.67. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Ivanja Reka na izglađenim podacima 201

Slika 6.68. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Ivanja Reka na neizglađenim podacima 201

Slika 6.69. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak na izglađenim podacima 202

Slika 6.70. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak na neizglađenim podacima 203

Slika 6.71. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Petruševec na izglađenim podacima 203

Slika 6.72. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Petruševec na neizglađenim podacima 204

Slika 6.73. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka na izglađenim podacima 205

Slika 6.74. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka na neizglađenim podacima 205

Slika 6.75. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Zapruđe na izglađenim podacima 206

Slika 6.76. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Zapruđe na neizglađenim podacima 206

Slika 6.77. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Velika Gorica na izglađenim podacima..... 207

Slika 6.78. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Velika Gorica na neizglađenim podacima..... 207

Slika 6.79. Procjena trenda nitrata u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica na izglađenim podacima..... 208

Slika 6.80. Procjena trenda nitrata u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica na neizglađenim podacima..... 208

Slika 6.81. Procjena trenda nitrata u lijevom zaobalju Save na izglađenim podacima..... 209

Slika 6.82. Procjena trenda nitrata u lijevom zaobalju Save na neizglađenim podacima..... 210

Slika 6.83. Procjena trenda nitrata u desnom zaobalju Save na izglađenim podacima..... 210

Slika 6.84. Procjena trenda nitrata u desnom zaobalju Save na neizglađenim podacima..... 211

Slika 6.85. Procjena trenda nitrata u cijelom zagrebačkom vodonosniku na izglađenim podacima 211

Slika 6.86. Procjena trenda nitrata u cijelom zagrebačkom vodonosniku na neizglađenim podacima 212

Popis tablica

Tablica 3.1. Glavne vrste dušika (modificirano prema Clark, 2015) 8

Tablica 3.2. Prosječni sastav glavnih oblika dušikovih spojeva u različitim izvorima dušika (Almasri, 2003) 12

Tablica 3.3. Preporučene vrijednosti dušika, fosfora i kalija za različite vrste usjeva* 13

Tablica 4.1. Standardni referentni materijal i pojavnost određenih stabilnih izotopa (modificirano prema Clark, 2015) 28

Tablica 4.2. LGR radni standardi 38

Tablica 4.3. Karakteristične vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u raznim izvorima onečišćenja 40

Tablica 4.4. Prikaz raspona vrijednosti $\delta^{11}B$ u odnosu na karakteristične izvore onečišćenja (Widory et al., 2004; 2012; Klopmann et al., 2009; Eppich et al., 2012; Clark, 2015) 49

Tablica 4.5. Standardi korišteni za analizu stabilnih izotopa nitrata 50

Tablica 4.6. Prikaz razrjeđenja standarda za kalibraciju 55

Tablica 4.7. Prikaz odabira faktorskih opterećenja u odnosu na broj slučajeva (Hair Jr. et al., 2010) 83

Tablica 4.8. Prikaz analize kvalitete kemijskih analiza 100

Tablica 5.1. Prikaz procjene korištenja N iz mineralnih i organskih gnojiva u 2012. godini (modificirano prema Romić et al., 2014) 122

Tablica 6.1. Prikaz statističkih parametara stabilnih izotopa nitrata u podzemnoj vodi lijevog i desnog zaobalja rijeke Save 135

Tablica 6.2. Prikaz statističkih parametara stabilnih izotopa nitrata grupiranih po priljevnim područjima crpilišta 137

Tablica 6.3. Prikaz prosječne, maksimalne i minimalne vrijednosti stabilnih izotopa nitrata na svakom piezometru 138

Tablica 6.4. Prikaz korelacijske analize između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l) 142

Tablica 6.5. Prikaz faktora obogaćenja $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ za piezometre promatrane u vremenu i za rijeku Savu 144

Tablica 6.6. Prikaz faktora obogaćenja $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ po profilima A do H 146

Tablica 6.7. Prikaz prosječnih molarnih omjera u grupama piezometara 153

Tablica 6.8. Prikaz pozadinskih i graničnih koncentracija nitrata 168

Tablica 6.9. Popis piezometara na kojima je uočena statistički značajna korelacija (> 0,5) između NO_3^- i Na^+, NO_3^- i Cl^- te NO_3^- i K^+ 171

Tablica 6.10. Prikaz matrice Pearsonovog koeficijenta korelacije između 13 promatranih parametara 173

Tablica 6.11. Prikaz matrice Spearmanovog koeficijenta korelacije između 13 promatranih parametara 173

Tablica 6.12. Prikaz matrice Pearsonovog koeficijenta korelacije između 12 promatranih parametara 174

Tablica 6.13. Prikaz matrice Spearmanovog koeficijenta korelacije između 12 promatranih parametara 174

Tablica 6.14. Rezultati Kolmogorov-Smirnovljevog testa 177

Tablica 6.15. Sumarni rezultati višestruke regresije na povijesnim analizama 177

Tablica 6.16. Sumarni rezultati višestruke regresije pojedinačnih parametara 178

Tablica 6.17. Rezultati Kolmogorov-Smirnovljevog testa na uzorkovanoj vodi 180

Tablica 6.18. Sumarni rezultati višestruke regresije na uzorkovanoj vodi 181

Tablica 6.19. Sumarni rezultati višestruke regresije pojedinačnih parametara na uzorkovanoj vodi 181

Tablica 6.20. Faktorska opterećenja 184

Tablica 6.21. Komunaliteti 185

Tablica 6.22. Faktorska opterećenja na uzorkovanoj vodi 186

Tablica 6.23. Komunaliteti na uzorkovanoj vodi 187

Tablica 6.24. Izračunate vezne udaljenosti za nitrate na povijesnim analizama 190

Tablica 6.25. Izračunate vezne udaljenosti za nitrate na uzorkovanoj vodi 192

Tablica 6.26. Srednje vrijednosti parametara korištenih u klaster analizi kod određivanja podrijetla nitrata u razdoblju uzorkovanja 193

Tablica 6.27. Srednje vrijednosti parametara po klasterima izračunati pomoću Wardove metode 195

Tablica 6.28. Sumarni rezultati analize trendova 197
Tablica 6.29. Rezultati trendova na izglađenim podacima 213
Tablica 6.30. Rezultati trendova na neizglađenim podacima 213

Popis priloga

Prilog 1. Osnovni podaci o piezometrima.
Prilog 2. Statistički parametri povijesnih analiza kvalitete podzemne vode.
Prilog 3. Rezultati analiza uzorkovane vode.
Prilog 4. Piezometri na kojima su zabilježene koncentracije nitrita i amonij iona.
Prilog 5. Korelacija nitrata s natrijem, kalijem i kloridima na razini piezometra.
Prilog 6. Statistički pokazatelji korišteni pri odabiru piezometara za procjenu trendova koncentracija nitrata.
Prilog 7. Dijagrami pravokutnika koncentracija nitrata.
Prilog 8. Rezultati analize trendova po piezometrima.

1. Uvod

Nitrati predstavljaju glavna onečišćivala podzemne vode u svijetu i Republici Hrvatskoj, ponajprije u podzemnoj vodi zagrebačkoga i varaždinskoga vodonosnika. Iako se mogu prirodno pojavljivati u podzemnoj vodi, koncentracije nitrata su uglavnom antropogeno uvjetovane. Većina svjetskih istraživanja povezuje koncentracije nitrata s poljoprivrednim aktivnostima i otpadnim vodama. Koncentracije nitrata pojavljuju se u povišenim koncentracijama u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika, ali su većinom niže od maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) za pitku vodu. Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je određivanje podrijetla nitrata i definiranje osnovnih geokemijskih procesa odgovornih za stabilnost, mobilnost i transformaciju dušikovih spojeva u zagrebačkom aluvijalnom vodonosniku.

Ciljevi ovog istraživanja su sljedeći:

1. Odrediti podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika.
2. Odrediti važnost procesa denitrifikacije na sadržaj nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika.
3. Utvrditi primjenjivost izotopnih, geokemijskih i statističkih metoda za određivanje podrijetla nitrata u podzemnim vodama.

Hipoteze ovog istraživanja su sljedeće:

1. Nitrati u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika su pretežito organskog podrijetla.
2. Utjecaj procesa denitrifikacije na sadržaj nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika jest zanemariv.
3. Sadržaj stabilnih izotopa dušika i kisika u otopljenom nitratu jednoznačno definira podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika.

Kako bi se ispunili ciljevi i testirale postavljene hipoteze korištene su povijesne analize kvalitete podzemne vode u razdoblju od 1991. do 2015. godine ustupljene od strane ovlaštenih institucija, ponajprije Hrvatskih voda. Osim toga, uzorkovana je voda iz zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika u razdoblju od studenoga 2015. do listopada 2016. godine, na kojoj su izmjereni osnovni fizikalno-kemijski parametri te određeni stabilni izotopi

vode ($\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$) i stabilni izotopi nitrata ($\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$). Za obradu podataka korištene su razne geokemijske i statističke metode. U okviru geokemijskih metoda napravljena je analiza stabilnih izotopa vode i nitrata, analiza molarnih omjera, utvrđeni su hidrogeokemijski facijesi te je određena pozadinska i granična koncentracija nitrata na istraživanom području. U okviru statističkih metoda korištene su korelacijske analize i multivarijatne statističke analize (višestruka linearna regresija, faktorska i klaster analiza). Za analizu trendova koncentracija nitrata korištena je jednostavna linearna regresija.

Dobiveni rezultati omogućili su definiranje podrijetla nitrata i glavnih geokemijskih procesa o kojima ovise koncentracije nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika. Određivanje podrijetla nitrata na ovom području nikad prije nije provedeno te predstavlja temelj za definiranje mjera zaštite zagrebačkoga vodonosnika od onečišćenja nitratima i izradu preporuka za buduća izotopna istraživanja vezana uz podrijetlo nitrata na istraživanom području.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Važnost dušika kao nutrijenta koji omogućuje rast usjeva, odnosno nutrijenta koji se koristi za ishranu bilja, prepoznata je u velikom broju istraživanja (Stevenson, 1982; Delgado, 2001; Malhi et al., 2001; Delgado & Shaffer, 2002; Follett & Delgado, 2002; Mengel et al., 2006; Peña-Haro, 2009; Peña-Haro et al., 2009; Filipović, 2012; Filipović et al., 2013). Iako je njegovo korištenje veoma korisno u proizvodnji hrane, prevelike koncentracije u vodi za piće mogu uzrokovati razne bolesti kao što su *methemoglobinemia* i rak želuca (Addiscott et al., 1991; Lee et al., 1992; Hall et al., 2001; Wolfe & Patz, 2002). Također, višak nitrata u ekosustavima može dovesti do ozbiljnih okolišnih posljedica kao što su eutrifikacija površinskih vodnih tijela, odnosno cvjetanje algi i pomor riba (*„Svjetska zdravstvena organizacija" – engl. World Health Organization* - WHO, 1999; Mason, 2002). Od ukupnog dušika dodanog u tlo, dio uzima biljka, dio se veže u tlu, dok se ostatak gubi putem raznih procesa kao što su denitrifikacija i ispiranje. Filipović (2012) navodi da su najznačajniji procesi u ciklusu dušika nitrifikacija i denitrifikacija, ukoliko se razmatra utjecaj na koncentraciju nitrata u tlu i vodi. Hooda et al. (2000) navode kako se oko 98% dušika u podzemnu vodu ispire u obliku nitrata.

Onečišćenje podzemne vode nitratima prepoznato je kao jedno od najvećih svjetskih okolišnih problema (Goodchild, 1998; Joosten et al., 1998; Birkinshaw & Ewen, 2000; Saãdi & Maslouhi, 2003; Kyllmar et al., 2004; Liu et al., 2005; Almasri, 2007; Peña-Haro, 2009; Peña-Haro et al., 2009). Budući da ioni nitrata nemaju sposobnost adsorpcijskog vezanja na kompleks tla, oni su podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu (Wendland et al., 2005; Mkandawire, 2008). Mnogo studija pokazalo je povezanost između poljoprivredne aktivnosti i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (Spalding & Exner, 1993; Hallberg & Keeney, 1993; Wylie et al., 1995; Ator & Ferrari, 1997; Ling & El-Kadi, 1998; Hudak, 2000; Harter et al., 2002; Shrestha & Ladha, 2002; Almasri, 2003; Almasri & Kaluarachchi, 2004a; Dunn et al., 2005; Liu et al., 2005), dok se intenzivno korištenje gnojiva već godinama smatra glavnim difuznim izvorom nitrata koji se procjeđuju do podzemne vode (Postma et al.,1991; Hubbard & Sheridan, 1994; Chowdary et al., 2005). U difuzne poljoprivredne izvore onečišćenja generalno pripadaju anorganska mineralna gnojiva i organski stajski gnoj (Hubbard & Sheridan, 1994; Nolan et al., 1997; Harter et al., 2002; *engl. European Environment Agency* – EEA, 2003; Almasri & Kaluarachchi, 2004a; Chowdary et al., 2005). Točkasti izvori dušika također pridonose povišenim koncentracijama nitrata u podzemnoj

vodi, ponajviše loše izvedene septičke jame (Cantor & Knox, 1984; Keeney & Olson, 1986; Arnade, 1999; MacQuarrie et al., 2001) i farme muznih krava (Erickson, 1992).

Uslijed velikih problema s koncentracijama nitrata, Europska Unija (EU) je donijela *„Direktivu vijeća od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla“* (91/676/EEC – Nitratna direktiva) koja zapravo predstavlja jedan od prvih dokumenata pomoću kojih se nalaže potreba za zaštitom vodnog resursa, ali i njegovim integriranim upravljanjem. U okviru Nitratne direktive definirana je granica od 50 mg/l NO_3^- za sve slatkovodne izvore podzemne vode, bez obzira na njenu upotrebu. EU i WHO su postavile maksimalno dopuštenu koncentraciju dušika u vodi za piće od 50 mg/l NO_3^- (*engl. Drinking Water Directive* 98/676/EC; WHO, 2004), a *„Okvirnom direktivom o vodama“* (2000/60/EC, ODV) tražilo se postizanje dobrog stanja tijela podzemne vode do 2015. godine. Ista maksimalno dopuštena koncentracija nitrata definirana je i u Republici Hrvatskoj *„Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju“* (NN 125/13, 141/13).

Za definiranje podrijetla nitrata uglavnom se koriste stabilni izotopi dušika i kisika u otopljenom nitratu iz podzemne vode. Mjerenje $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u podzemnoj vodi daje informacije o denitrifikaciji i potencijalnom izvoru onečišćenja nitratima (Wassenaar, 1995; Rodvang et al., 2004), dok se proučavanjem $\delta^{15}N\text{-}NH_4^+$ istražuje pojava nitrifikacije. Zajedničko proučavanje $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{15}N\text{-}NH_4^+$ može dati informacije o potencijalnoj pojavi anaerobne oksidacije amonijeva iona (NH_4^+) (Clark, 2015). Međutim, neke vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ karakteristične za različite izvore onečišćenja se preklapaju, primjerice za nitrate iz organskog otpada (životinjski i ljudski otpad), septičkih jama, kanalizacijske mreže i organskog stajskog gnojiva (Fenech et al., 2012; Minet et al., 2012). Vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ za mineralna gnojiva se uglavnom kreću između -5 do 5 ‰, dok su za organsko gnojivo i otpadne vode one uglavnom veće od 5 ‰. Vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u oborini imaju dosta veliki raspon, od -10 do 10 ‰ (Xue et al., 2009). Budući da uvijek postoji mogućnost modifikacije dušikovih spojeva putem raznih geokemijskih procesa, primjerice volatilizacije, nitrifikacije i denitrifikacije, mogući su potencijalni problemi u interpretaciji rezultata vezanih uz definiranje podrijetla nitrata (Aravena & Mayer, 2010).

S ciljem poboljšanja kvalitete interpretacije rezultata, te boljeg razumijevanja geokemijskih procesa, uz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ promatra se i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (Kaown et al., 2009; Baily et al., 2011; Di Lorenzo et al., 2012; Hosono et al., 2013; Pasten-Zapata et al., 2014; Stoewer et al., 2015). Razvoj metoda za određivanje $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ omogućilo je utvrđivanje stabilnih izotopa nitrata iz malih uzoraka vode te niskih koncentracija nitrata. To su *„Metoda ionske*

zamjene ili $AgNO_3^-$ metoda" (*engl. Ion-exchange or $AgNO_3^-$ method* – Chang et al., 1999; Silva et al., 2000), *„Bakterijska denitrifikacijska metoda"* (*engl. Bacterial denitrification method* – Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002; Rock & Ellert, 2007) i *„Metoda redukcije kadmija ili Azid metoda"* (*engl. Cadmium reduction method or Azide method* – McIlvin & Altabet, 2005). Uslijed smanjenja koncentracija nitrata tijekom denitrifikacije, vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ rastu (Böttcher et al., 1990; Wassenaar, 1995). Vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u anorganskim mineralnim gnojivima se većinom kreću između 18 do 22 ‰. Razlog tome je korištenje atmosferskog kisika u proizvodnom procesu mineralnog gnojiva, čija vrijednost iznosi oko 23,5 ‰ (Aravena et al., 1993). Za nitrate koji nastaju nitrifikacijom iz organskog dušika u tlu, amonij iona iz organskog stajskog gnojiva te životinjskog i ljudskog otpada, vrijednost $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ bi trebala biti niža zbog nitrifikacije amonijeva iona (Anderson & Hooper, 1983). Male vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, iako nesvojstvene anorganskim mineralnim gnojivima, mogu ukazivati na brzu imobilizaciju amonijevih i dušičnih mineralnih gnojiva u organski dušik i naknadnu nitrifikaciju (Kaown et al., 2009). Pasten-Zapata et al. (2014) zaključuju kako su vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ manje od 5,7 ‰ karakteristične za nitrifikaciju amonijeva iona iz organskih izvora onečišćenja. Zajedničko korištenje $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ daje preciznije informacije o podrijetlu nitrata, posebice na poljoprivrednim područjima gdje se koriste različite vrste gnojiva. Za definiranje podrijetla nitrata koji su posljedica korištenja stajskog gnojiva te procjeđivanja iz propusnih septičkih jama i kanalizacijske mreže, može se koristiti i izotop bora ($\delta^{11}B$) (Sacchi et al., 2013).

Osim izotopnih metoda, u istraživanjima podrijetla nitrata koriste se i molarni omjeri nitrata s drugim ionima u vodi koji mogu ukazati na poljoprivredne i urbane izvore onečišćenja nitratima. Istraživanja su pokazala da se vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i K^+, karakteristične za organski stajski gnoj, kreću između 10 i 12, dok su za anorganska mineralna gnojiva one manje, između 3 i 4. Također, vrijednosti molarnih omjera između NO_3^-/Cl^- i Cl^- u podzemnoj vodi bi trebale biti puno veće u poljoprivrednim područjima, nego u urbanim područjima (Li et al., 2010). Za procjenu podrijetla nitrata koriste se različite statističke metode. Pozitivna jaka statistička korelacija između NO_3^-, Cl^- i Na^+ ukazuje na organsko podrijetlo nitrata. Navedena korelacija može upućivati na: izvor onečišćenja povezan sa životinjskim otpadom (Vidal et al., 2000), procjeđivanje iz kanalizacijske mreže i odlagališta komunalnog otpada (Jeong, 2001), korištenje organskog stajskog gnojiva na poljoprivrednim tlima (Rodvang et al., 2004) ili infiltraciju vode iz sustava otpadnih voda (Moratalla et al., 2009). Pritom se uobičajeno koriste: analiza glavnih komponenata, hijerarhijska klaster analiza (Vidal et al., 2000), faktorska analiza (Jeong, 2001), analiza

varijance (Rodvang et al., 2004) ili Spearmanov koeficijent korelacije (Moratalla et al., 2009). Mingzhu et al. (2014) su korelirali koncentracije NO_3^- sa Cl^-, SO_4^{2-} Ca^{2+} i Mg^{2+} te došli do zaključka kako povišene koncentracije kalcija i magnezija, uz kloride i sulfate, mogu biti posljedica antropogenog onečišćenja mineralnim i organskim gnojivima.

Iqbal et al. (1997) su opazili korelaciju između povišenih koncentracija nitrata i negativnijih $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ vrijednosti kada glavni izvor onečišćenja predstavljaju mineralna gnojiva. Karr et al. (2001) su testirali odnose $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ s koncentracijama NO_3^-, K^+ i Cl^-. Došli su do zaključka da pozitivna korelacija između NO_3^-, K^+ i Cl^- može ukazati na organsko stajsko gnojivo kao glavni izvor onečišćenja. Min et al. (2002) i Choi et al. (2007) su utvrdili kako postoji korelacija između povišenih koncentracija NO_3^- i pozitivnijih $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ vrijednosti, kada glavni izvor onečišćenja predstavlja organsko gnojivo. Xue et al. (2009) navode kako korelacijske analize mogu biti korisne samo u situacijama kada postoji jedan izvor onečišćenja i kada nema frakcionacije. Mingzhu et al. (2014) su zaključili kako anaerobni uvjeti i visoke vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ mogu ukazati na to da denitrifikacija predstavlja dominantni proces koji se odvija u podzemnoj vodi. Shin et al. (2015) su proučavanjem osnovnog kemijskog sastava vode i stabilnih izotopa nitrata utvrdili kako su povišene koncentracije Ca^{2+}, Mg^{2+} i NO_3^- u rijekama dominantno posljedica onečišćenja povezanog s otpadnim vodama. Osim korištenja stabilnih izotopa nitrata, hidrogeokemijskih značajki vode te korelacijskih i multivarijatnih statističkih analiza, u novije vrijeme se za identifikaciju i kvantifikaciju izvora onečišćenja nitratima koriste modeli temeljeni na Bayesovoj statistici (Kim et al., 2014).

Malo je provedenih istraživanja izotopnoga sastava podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika, a u cijelosti nedostaju istraživanja vezana uz definiranje podrijetla nitrata korištenjem stabilnih izotopa dušika i kisika iz otopljenoga nitrata. Jedini zabilježeni podaci stabilnih izotopa nitrata povezani su s podrijetlom nitrata u varaždinskom vodonosniku (Marković, 2007), gdje su rezultati ukazali na postojanje nitrata iz anorganskog mineralnog i organskog stajskog gnojiva. Osim toga, Marković (2007) je koristila stabilne izotope vode ($\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$) i radioaktivni izotop vodika (^{3}H) za određivanje prihranjivanja vodonosnika. Pritom je zaključila kako se podzemne i površinske vode obnavljaju oborinama te da zdenci i piezometri prvog i drugog vodonosnog sloja imaju zajedničko područje prihranjivanja. Kapelj et al. (2009) su koristili stabilne izotope vode u procjeni vremena zadržavanja vode na području sliva Jadra i Žrnovnice te su ukazali na kratko-zadržavajuću i dugo-zadržavajuću komponentu podzemnoga toka. Dodatno, Kapelj et al. (2011) su došli do zaključka kako postoji velika sličnost sadržaja vodikovih i kisikovih izotopa vode između vode iz Jadra i

Žrnovnice te vode iz izvora Ruda i Grab, što upućuje na isto, prekogranično priljevno područje. Određivanje stabilnog izotopa kisika ($\delta^{18}O$) i vodika ($\delta^{2}H$) te radioaktivnog izotopa vodika (^{3}H) u oborini provedeno je na nekoliko meteoroloških postaja u Republici Hrvatskoj (Krajcar Bronić et al., 2003; Vreča et al., 2006). Istraživanja ^{3}H, ^{14}C te $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika provedena su s ciljem utvrđivanja razlika u izotopnom sastavu vode na različitim dubinama (Brkić et al., 2003). Također je istraživan i izotopni sastav ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$) jezera Bundek i podzemne vode iz tri obližnja piezometra, čiji su rezultati uspoređeni s izotopnim vrijednostima oborina i rijeke Save (Parlov et al., 2012). Najnovija istraživanja vezana su uz istraživanje hidrogeokemijskih značajki i izotopnog sastava ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$ i ^{3}H) podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika na desetak piezometara, koja su također uspoređena s izotopnim sastavom rijeke Save (Marković et al., 2013). Nakić et al. (2013) su korištenjem stabilnih izotopa vode došli do zaključka da postoji prostorna i vremenska varijabilnost u odnosu zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika i rijeke Save te da se miješanje površinske i podzemne vode odvija u samoj blizini rijeke, dok je zaključak većine prethodnih istraživanja da je izotopni sastav podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika i rijeke Save sličniji oborini iz Ljubljane nego onoj koja padne na području grada Zagreba. Glavni razlog su lokacije izvora rijeke Save koje su geografski bliže Ljubljani nego Zagrebu.

3. Ciklus dušika

Zastupljenost dušika na Zemlji iznosi 0,03 %, od čega se 97,76 % dušika nalazi u tlu i stijenama, 2,01 % u atmosferi, a ostatak u biosferi (Hübner, 1986; Kendall & McDonnell, 1998). U atmosferi se može javiti u obliku dušičnog oksida (NO_x) i u obliku amonijaka, ali u vrlo malim količinama (Filipović, 2012; Filipović et al., 2013). U atmosferi se nalazi otprilike 80 % N_2. Međutim, atmosferski N_2 zahtijeva transformaciju u mineralizirane ili fiksirane oblike kako bi bio asimiliran od strane bilo koje životne vrste. Tek kada se dušik iz atmosfere fiksira, on se može pojaviti u obliku različitih vrsta čije nastajanje uključuje razne anorganske i bakteriološke procese koji se događaju u aerobnim i anaerobnim uvjetima (Clark, 2015). Glavne vrste dušikovih spojeva, te njihovo redoks stanje, prikazano je u Tablici 3.1. U prirodi se javlja u obliku dva izotopa ^{14}N i ^{15}N, sa zastupljenošću od 99,62 %, odnosno 0,38 %.

Tablica 3.1. Glavne vrste dušika (modificirano prema Clark, 2015)

Vrsta	Formula	Redoks stanje	Napomena
Nitrat	NO_3^-	N^{+V}	Stabilni oksid dušika, vrlo topiv kao anion
Dušikov dioksid	NO_2	N^{+IV}	Nastaje iz udara munje i izgaranja
Nitrit	NO_2^-	N^{+III}	Prijelazna vrsta između NO_3^- i NH_4^+
Dušikov oksid	NO	N^{+II}	Nastaje iz udara munje i izgaranja
Dušikov oksid	N_2O	N^{+I}	Plin koji nastaje uslijed mikrobiološke aktivnosti
Dušik	N_2	N	Elementarni dušik
Hidroksilamin	NH_2OH	N^{-I}	Prijelazna vrsta kod oksidacije NH_4^+
Amonijak	NH_3	N^{-III}	Neionizirani plin amonijaka
Amonij ion	NH_4^+	N^{-III}	Ionizirani amonijak koji dominira kada je pH<9,23
Organski dušik	NH_2^-	N^{-III}	Reducirani dušik iz organskih spojeva uključujući proteine

Razmatranje onečišćenja nitratima, kao i njihovog podrijetla, podrazumijeva detaljno poznavanje ciklusa dušika. Pritom prvi korak predstavlja razvijanje konceptualnog modela u okviru kojeg je potrebno navesti i objasniti sve relevantne procese, odnosno one koji na bilo

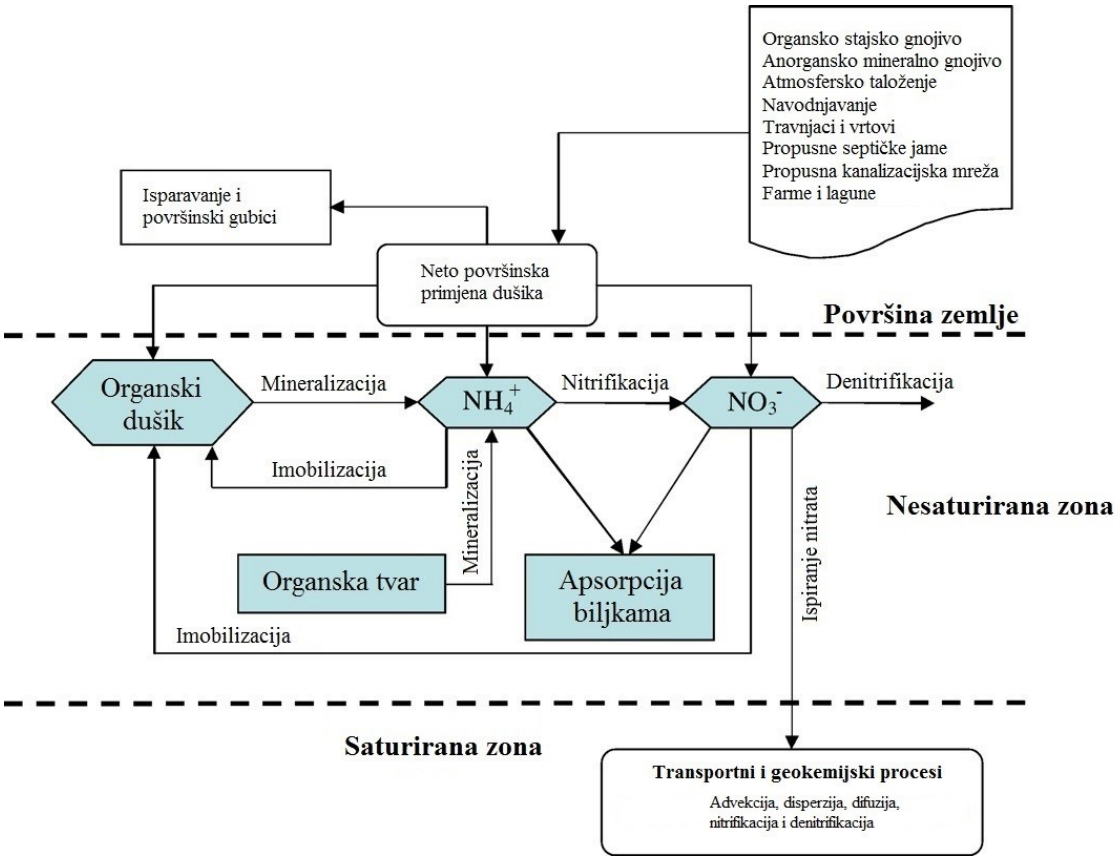
koji način mogu utjecati na njegovu transformaciju u druge dušikove spojeve. Konceptualni model, čiji cilj može biti određivanje podrijetla nitrata, definiranje izvora onečišćenja nitratima i/ili simulacija transporta dušika kroz nesaturiranu i saturiranu zonu, mora uključiti veliki broj podataka. Ti podaci moraju omogućiti detaljnu karakterizaciju kretanja dušika od trenutka njegove primjene na površinu promatranog područja, procjeđivanje kroz nesaturiranu zonu te njegovo kretanje u saturiranoj zoni. Iako postoji mnogo značajki koje mogu utjecati na ponašanje dušika u okolišu, uglavnom je u obzir potrebno uzeti (Refsgaard et al., 1999; Lasserre et al., 1999; Gusman & Mariño, 1999; Birkinshaw & Ewen, 2000; Nolan et al., 2002; Almasri & Kaluarachchi, 2004b; Ledoux et al., 2007; Almasri, 2007; Almasri & Kaluarachchi, 2007):

- hidrološke značajke sliva;
- način korištenja zemljišta;
- karakterizaciju izvora onečišćenja;
- definiranje dinamike dušika u nesaturiranoj zoni;
- procjenu količine nitrata koji se procjeđuje u podzemnu vodu;
- dinamiku toka podzemne vode;
- međudjelovanje između rijeke i vodonosnika te transformacijske procese dušika koji se odvijaju u površinskoj vodi;
- detaljnu karakterizaciju ponašanja i transporta nitrata u podzemnoj vodi.

U tom smislu konceptualni model se može opisati kroz tri dijela (Almasri, 2007):

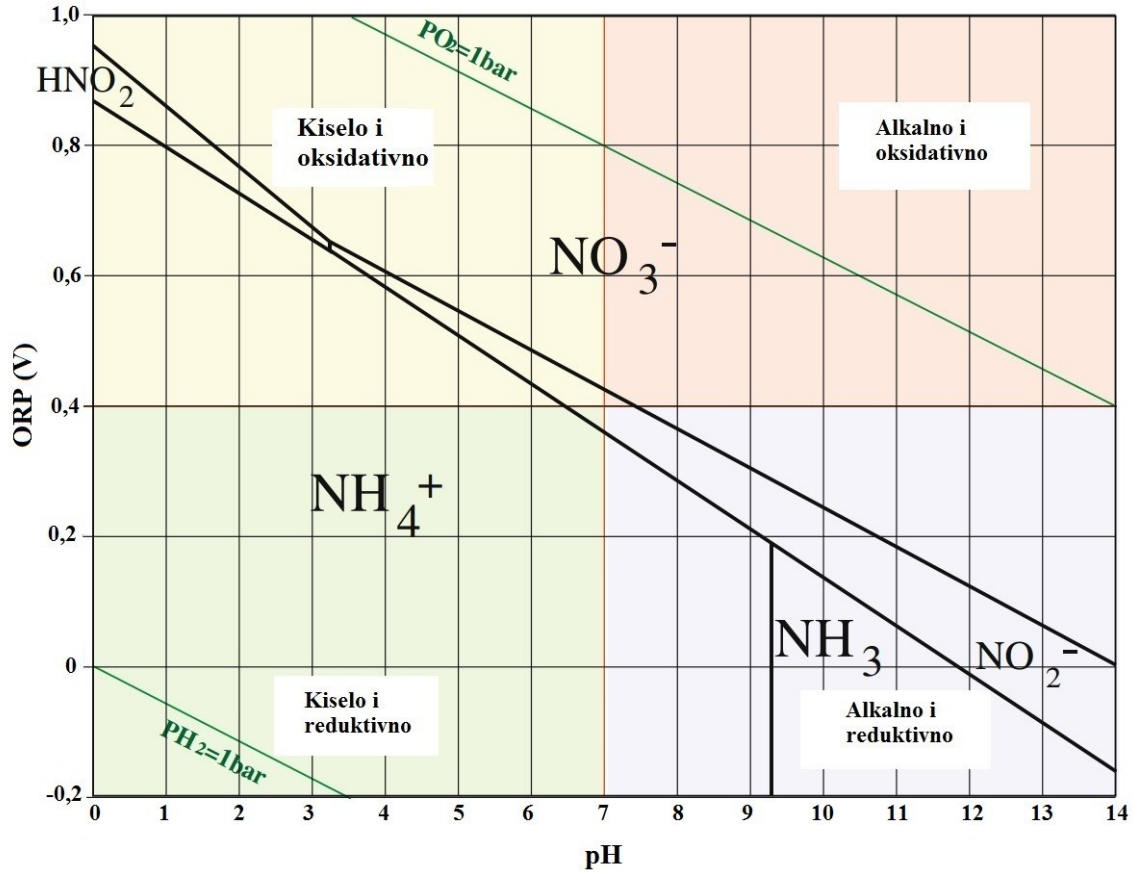
- *„površinsko opterećenje dušikom“ (engl. On-ground N loading model)*;
- *„dinamika dušika u tlu“ (engl. Soil nitrogen dynamics)*;
- *„ponašanje i transport u podzemnoj vodi“ (engl. Fate and transport in groundwater).*

Vidljivo je kako je kvantifikacija prostorne i vremenske primjene dušika vrlo bitna. Shodno tome, od izuzetne je važnosti što preciznije definirati sve izvore dušika, kao i procese koji utječu na površinske gubitke dušika. Određivanje dinamike dušika u tlu se dijelom odnosi i na nesaturiranu zonu. Glavni cilj je definiranje količine ispiranja, odnosno procjeđivanja nitrata u podzemnu vodu, što služi kao ulazni podatak za modeliranje ponašanja i transporta nitrata u podzemnoj vodi, odnosno saturiranoj zoni. Na Slici 3.1 prikazani su glavni procesi koji utječu na kretanje i transformaciju dušika. Svi procesi su detaljno objašnjeni u poglavlju 3.2.



Slika 3.1. Ciklus kretanja dušika od površine zemlje kroz nesaturiranu i saturiranu zonu (modificirano prema Almasri, 2007)

Također, bitno je napomenuti kako je ciklus dušika i dušikovih spojeva vezan uz oksidacijsko-redukcijski potencijal (ORP) i pH, kao dominantno prirodne značajke vodonosnoga sustava. ORP predstavlja potencijal reverzibilne oksidacijsko-redukcijske elektrode mjeren s obzirom na referentnu elektrodu te korigiran u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu u danom elektrolitu. ORP se prikazuje *Pourbaix* dijagramom (ORP-pH dijagram – Pourbaix, 1945). Na Slici 3.2 prikazan je ORP-pH dijagram dušika i dušikovih spojeva na kojemu je vidljivo kako je u oksidativnim uvjetima (ORP > 400 mV i pH 7) termodinamički stabilan oblik dušika NO_3^-, odnosno nitrat. S druge strane, u reduktivnim uvjetima ili srednje oksidativnim uvjetima (ORP < 400mV i pH 7) dominantni oblik dušika je NH_4^+, odnosno amonij ion (Husson, 2013). Iako primjerice koncentracije otopljenog kisika, željeza i mangana mogu biti pokazatelji oksidacijsko-redukcijskih uvjeta, bez mjerenja ORP-a ne može se sa sigurnošću zaključivati o uvjetima koji vladaju u promatranoj sredini.



Slika 3.2. Pourbaix (ORP-pH) dijagram dušikovih spojeva u 100 µM otopini na 25°C (modificirano prema Husson, 2013)

3.1. Površinsko opterećenje dušikom

Određivanje površinskog opterećenja dušikom podrazumijeva definiranje svih potencijalnih izvora dušika, kao i kvantifikaciju njihovog utjecaja. Hallberg & Keeney (1993) navode kako postoji mnogo antropogeno uzrokovanih izvora dušika koji mogu doprinijeti onečišćenju podzemne vode. Pritom je vrlo bitno u obzir uzeti vremensku i prostornu varijabilnost opterećenja dušikom. Naime, primjena mineralnih i organskih gnojiva je različita u vremenu. Također, niske koncentracije dušika mogu se pojaviti i u oborini, čija vrijednost varira u vremenu. U okviru određenoga tipa korištenja zemljišta može postojati nekoliko različitih točkastih i difuznih izvora onečišćenja, što može uvjetovati različito opterećenje dušikom u istim tipovima korištenja zemljišta.

Dušik u okoliš može ući u obliku raznih varijeteta organskog i anorganskog dušika. Mahimairaja et al. (1990) navode kako se organsko gnojivo sastoji uglavnom od amonijaka (16 %), organskog dušika (83 %) i nitrata (1 %). Peña-Haro (2009) navodi da se organski

dušik sastoji od aminokiselina, amina, proteina i humusnih spojeva s niskim sadržajem dušika, dok se anorganski dušik sastoji od amonijaka, nitrita i nitrata. Almasri (2003) sumarno prikazuje postotke različitih oblika dušikovih spojeva koji se nalaze u glavnim izvorima dušika (Tablica 3.2).

Tablica 3.2. Prosječni sastav glavnih oblika dušikovih spojeva u različitim izvorima dušika (Almasri, 2003)

Izvor	Nitrat (%)	Amonijak (%)	Organski dušik (%)
Otpadne vode iz septičkih jama	0	25	75
Travnjaci i vrtovi	3	42	0
Mineralna gnojiva	3	42	0
Lagune mlijeka	0	100	0
Mliječni gnoj	1	16	83
Mahunarke	100	0	0

Glavni izvori dušika su anorganska mineralna gnojiva, stajska organska gnojiva, farme krava muzara zajedno s lagunama mliječnog gnoja, propusne septičke jame, propusna kanalizacijska mreža, suho i mokro taloženje (atmosfersko taloženje), travnjaci i vrtovi, voda koja se koristi za navodnjavanje, mahunarke, odlagališta otpada i dr. (Almasri, 2003; Peña-Haro, 2009). Osim tih izvora, Bielek (1984) i Filipović (2012) navode i električno pražnjenje te organsku tvar u tlu. Meisinger & Randall (1991) i Peña-Haro (2009) dijele glavne poljoprivredne izvore dušika na *„primarne“* i *„sekundarne“*. Kao *„primarne“* poljoprivredne izvore dušika navode anorganska mineralna gnojiva, organska stajska gnojiva, simbiozno fiksirani atmosferski dušik, te dušik iz vode za navodnjavanje. *„Sekundarni“* izvori dušika su vezani uz dušik iz oborine, dušik iz suhoga taloženja, sjemena usjeva te ne-simbiotski dušik. Dušik iz poljoprivredne proizvodnje, ako se zanemari procjeđivanje u tlo, primarno izlazi iz tla u obliku ubranih usjeva, denitrifikacijom i isparavanjem amonijaka. Također, dušik može izaći iz tla prilikom erozije tla, uslijed površinskog otjecanja vode i sazrijevanja biljaka.

Nakon definiranja lokacija izvora dušika nužno je što detaljnije okarakterizirati svaki izvor, odnosno kvantificirati opterećenje dušikom iz svakog pojedinog izvora. Vukadinović & Vukadinović (2011) i Vukadinović & Bertić (2013) navode kako je gnojidba vrlo složen agrotehnički, ekofiziološki, agroekološki i agroekonomski problem. Učinkovitost gnojidbe ovisi o količini primijenjene aktivne tvari, potrebi usjeva te vremenu i načinu unošenja. Naime, povećanje količine aktivne tvari iznad stvarnih potreba usjeva može uzrokovati nisku učinkovitost gnojidbe i puno manji prinos. Drugim riječima, svaki usjev na nekom području

daje optimalni prinos uslijed optimalne primjene gnojiva. Osim o količini primijenjenog gnojiva, prinos ovisi i o količini korištene vode.

Za svaki usjev poznato je kolika se količina i koja vrsta mineralnog gnojiva preporuča, kao i vrijeme te način unošenja. Naravno, to ovisi i o pedološkim te hidrološkim uvjetima koji vladaju na istraživanom području. Nakon definiranja količine gnojiva koja se koristi za određene usjeve na istraživanom području, potrebno je definirati prostornu i vremensku rasprostranjenost tih usjeva. U Tablici 3.3 prikazane su preporučene vrijednosti dušika, fosfora i kalija koje je korištenjem mineralnih gnojiva tvrtke Petrokemija potrebno osigurati za dobivanje dobrih prinosa na tlima srednje plodnosti.

Tablica 3.3. Preporučene vrijednosti dušika, fosfora i kalija za različite vrste usjeva*

Usjev	N (kg/ha)	P_2O_5 (kg/ha)	K_2O (kg/ha)
Pšenica	140-200	70-130	80-140
Kukuruz	150-200	100-120	120-180
Ječam	80-110	80-90	100-120
Raž	80-120	60-80	30-60
Zob	60-100	60-80	70-110
Soja	30-150	60-120	60-170
Tritikal	45-50	50-60	40-50
Šećerna repa	140-160	80-130	200-300
Suncokret	80-120	120-140	160-180
Uljana repica	120-160	80-120	140-180
Duhan	20-80	80-160	130-240
Travnjaci i livade	150-300	80-100	80-100

*http://www.petrokemija.hr/Temeljnedjelatnosti/Mineralnagnojiva/Primjenagnojiva/Gnojidbakultura.aspx

Almasri (2003) procjenjuje godišnje korištenje mineralnih gnojiva na travnjacima i vrtovima na oko 150 kg/ha, dok Morton et al. (1988) procjenjuju godišnje korištenje mineralnih gnojiva na travnjacima od 123 do 291 kg/ha.

Organsko stajsko gnojivo predstavlja jedan od glavnih izvora onečišćenja nitratima. Naime, Almasri & Kaluarachchi (2004a) u rezultatima svojega istraživanja naglašavaju kako je smanjenje korištenja organskog stajskog gnojiva puno više utjecalo na smanjenje koncentracija nitrata, nego smanjenje korištenja anorganskih mineralnih gnojiva. Problem predstavlja kvantificiranje ovog opterećenja. U tom smislu vrlo bitno je definirati lokacije i broj farmi, kao i broj te vrstu stoke koja se nalazi na tim farmama. Almasri (2003) navodi da se organsko stajsko gnojivo uglavnom koristi na dva načina: nanošenjem po poljoprivrednom

području ili u obliku odlagališta otpada. Farme uglavnom skladište životinjski otpad i otpadnu vodu kroz zimske mjesece kada je unos nutrijenata putem vegetacije i usjeva mali, a potencijal za površinsko otjecanje i onečišćenje podzemne vode veliki (Erickson, 1992). Također, skladišti se i tekuće mliječno gnojivo u lagunama. Ukoliko lagune nisu dobro izolirane, veliki dio organskog gnojiva se može procijediti do podzemne vode. Godišnje korištenje laguna ovisi o veličini farme, broju i veličini laguna te o načinu upravljanja lagunama. Lagune su uglavnom prazne ljeti zato što su životinje na ispaši (Almasri, 2003). Cox & Kahle (1999) navode kako procjeđivanje vode iz laguna na području *„Sumas-Blaine"* vodonosnika (površina oko 520 km^2) iznosi između 0,1 i 5 mm/dan s prosječnom NH_4^+ koncentracijom od 840 mg/l. Kaluarachchi & Almasri (2003) procjenjuju godišnje opterećenje dušikom po kravi koja proizvodi mlijeko na 75 do 113 kg, po kravi koja ne proizvodi mlijeko na 54 do 82 kg, po junici na 27 do 41 kg i po teladi na 34 do 51 kg. Naravno, ako na istraživanom području postoje i određene količine peradi, u obzir se mora uzeti i opterećenje dušikom iz gnojiva peradi. Glavni ioni koji se pojavljuju u stajskom gnojivu su dušik, fosfor, kalij, kalcij, kloridi, magnezij i natrij (*American Society of Agricultural Engineers* - ASAE, 2000). Dantzman et al. (1983) su pronašli povišene koncentracije topljivih soli, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} i Fe^{2+} u prvih 1,5 m debljine tla na područjima gdje su se hranila goveda više od 15 godina.

Cox & Kahle (1999) su procijenili opterećenje dušikom iz septičkih jama na oko 4,5 kg po osobi na godinu, dok Brakebill et al. (2001) procjenjuju da navedeno opterećenje varira od 4 do 6 kg po osobi. Kako bi se definiralo ukupno opterećenje iz septičkih jama na istražnom području, potrebno je definirati broj i lokacije septičkih jama, ali i broj osoba koje žive u domaćinstvima koje koriste septičke jame. Pod pretpostavkom da su efluenti iz septičkih jama slični efluentima koji se odvode kanalizacijskom mrežom, ista metodologija se može primijeniti na definiranje opterećenja dušikom iz kanalizacijske mreže. Problem se javlja u točnom definiranju područja na kojima je kanalizacijska mreža propusna. Osim toga, ona se može klasificirati kao točkasti, linijski te plošni onečišćivač.

Schepers & Moiser (1991) navode da se atmosfersko taloženje nitrata odnosi na nitrate otopljene u oborinama i suho taloženje. Cox & Kahle (1999) navode kako prosječna koncentracija dušika u oborinama države Washington iznosi oko 0,26 mg/l, dok Belzer et al. (1997) navode prosjek od 0,84 mg/l dušika u oborinama jugozapadne Kanade. Suho taloženje uključuje gravitacijsko taloženje čestica i adsorpciju čestica i plinova na tlo i u vodu. Xiao & Liu (2002) su zaključili da je dominantni oblik dušika u oborini NH_4^+. Almasri & Kaluarachchi (2003) su utvrdili kako godišnje suho taloženje dušika za državu Washington

iznosi oko 1,2 kg/ha, dok su Cox & Kahle (1999) utvrdili da godišnje taloženje isparenog dušika iz stajskog gnoja iznosi oko 17 kg/ha.

Poznato je kako navodnjavanje u ljetnim mjesecima doprinosi procjeđivanju nitrata kroz nesaturiranu zonu. Meisinger & Randall (1991) su utvrdili kako koncentracije dušika u vodi za navodnjavanje mogu izrazito varirati te ih je vrlo teško procijeniti. Opterećenje dušikom iz vode za navodnjavanje ovisi o količini korištene vode i koncentraciji dušika u toj vodi. Kaluarachchi et al. (2002) su ovu vrstu opterećenja dušikom procijenili na otprilike 1,8 kg/ha na temelju prosječnih mjesečnih koncentracija različitih dušikovih spojeva u vodi koja se koristila za navodnjavanje.

Biljke mahunarke, kao što su grah, kikiriki, leća, grašak u svom korijenu sadrže bakterije koje mogu apsorbirati dušik iz slobodnog dušikovog plina (Almasri, 2003). Cox & Kahle (1999) su procijenili godišnje opterećenje vode nitratima iz mahunarki na oko 6 kg/ha.

Osim određivanja i kvantificiranja izvora dušika, potrebno je definirati površinske gubitke dušika. Primjerice, kako bi definirao površinske gubitke dušika, Almasri (2003) je kvantificirao gubitke uslijed površinskog otjecanja i isparavanja amonijaka. Također, Almasri (2003) navodi kako su gubici dušika uslijed površinskog otjecanja mali, a Meisinger & Randall (1991) procjenjuju ove vrste gubitaka na otprilike 10 % od ukupnog površinskog opterećenja dušikom. Pritom se ti gubici ne uzimaju u obzir kod kvantifikacije opterećenja dušikom iz septičkih jama i mliječnih laguna na farmama. Također, dušik se može pomoću isparavanja izgubiti iz anorganskog ili organskog gnojiva. Meisinger & Randall (1991) su procijenili gubitke dušika uslijed isparavanja na 5 do 30 % za anorganska mineralna gnojiva, te 20 do 45 % za organska gnojiva. Sve glavne biogeokemijske reakcije vezane uz ciklus dušika u okolišu navedene su i objašnjene u poglavlju 3.2.

3.2. Dinamika dušika u tlu

Razumijevanje dinamike dušika u tlu je vrlo važno za kvantificiranje procjeđivanja nitrata u podzemnu vodu i stvaranje učinkovitih mjera zaštite (Ling & El-Kadi, 1998; Almasri, 2003). Za kvantificiranje procjeđivanja nitrata u podzemnu vodu potrebno je izraditi detaljne hidrološke i transformacijske modele dušika, pri čemu se misli na modeliranje dinamike dušika u tlu, kao dijela nesaturirane zone (Peña-Haro; 2009). Nesaturirana zona zapravo predstavlja medij koji povezuje ulazne podatke vezane uz korištenje određenih količina dušika, s površine i u tlu, i izlazne podatke, koji su vidljivi u obliku određenih

koncentracija, uglavnom nitrata, u podzemnoj vodi. U tu svrhu potrebno je definirati i objasniti glavne procese koji utječu na dinamiku dušika u nesaturiranoj i saturiranoj zoni. To su: fiksacija, mineralizacija, imobilizacija, degradacija organskog dušika, dekompozicija uree, aerobna i anaerobna nitrifikacija, denitrifikacija te ionizacija, isparavanje i sorpcija amonijaka (Almasri, 2003; Almasri & Kaluarachchi; 2007; Peña-Haro, 2009; Filipović, 2012; Filipović et al., 2013; Clark, 2015).

Fiksacija dušika predstavlja proces vezivanja atmosferskoga dušika u spojeve koje mogu koristiti biljke i mikroorganizmi. Postoje abiotička (prirodna i umjetna) i biotička (asocijativna, simbiozna i asimbiozna) fiksacija dušika. Abiotička fiksacija dušika podrazumijeva fiksaciju dušika bez prisutnosti mikroorganizama, dok biotička podrazumijeva proces u kojem mikroorganizmi vežu inertni atmosferski dušik i prevode ga u oblike koji su korisni za više biljke i mikroorganizme (Canter, 1997). Fiksacija dušika uključuje i fiksaciju NO_2 pomoću munja u atmosferi, gdje se putem jednog udara munje može oksidirati nekoliko kilograma N_2 (Clark, 2015). Oksidacija atmosferskog N_2 pomoću munja stvara NO i NO_2 koji se oksidiraju u nitrate pomoću atmosferskog ozona. Nitrati se zatim akumuliraju na površini te ispiru oborinama. Price et al. (1997) navode da se na ovaj način akumulira oko 12 milijuna tona nitrata godišnje u svijetu. Najčešća reakcija koja opisuje fiksaciju dušika je posredovana enzimom koji ovisi o molibdenu (Seefeldt et al., 2009), a koji je sličan cijanobakterijama. Reakcija se odvija više od 3 milijarde godina te kao produkti nastaju amonijak i vodik koji se sintetiziraju u proteine kao R-NH_2. U reakciji sudjeluju *„adenozin trifosfat“* (*engl. Adenosine TriPhospate* - ATP) i *„adenozin difosfat“* (*engl. Adenosine DiPhospate* – ADP) te ju opisuje sljedeća jednadžba:

$$N_2 + 8H^+ + 16MgATP + 8e^- \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16MgADP + 16P \qquad (3.1)$$

Mineralizacija je proces koji se odnosi na biološku razgradnju organskih materijala u tlu i njihovu transformaciju u NH_4^+ i NO_3^-. Za provođenje ovog procesa potrebna je prisutnost mikroorganizama te njihov izvor energije, primjerice ostaci biljaka ili organska tvar (Schepers & Mosier, 1991). U okviru aerobne i anaerobne degradacije takvih spojeva ugljika dolazi do otpuštanja reduciranog dušika u obliku amonijaka. Ukoliko se ova reakcija događa u nesaturiranoj zoni, ili primjerice u organskom gnojivu, može doći do isparavanja amonijaka ili njegova otapanja u vodi (Clark, 2015). Reakcija je opisana sljedećom jednadžbom:

$$NH_2^- + H^+ \rightarrow NH_3 \qquad (3.2)$$

Suprotan proces od mineralizacije je imobilizacija. Imobilizacija predstavlja biološko pretvaranje NH_4^+ ili NO_3^- u mikrobiološko tkivo, čime dušik postaje nedostupan za neposredno korištenje od strane usjeva (Schepers & Mosier, 1991).

Vrlo bitna reakcija je i dekompozicija uree, koja se danas vrlo često koristi u obliku granula, tijekom koje se pomoću bakterioloških reakcija otpušta amonijak za biljke (Clark, 2015):

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (3.3)$$

Nitrifikacija predstavlja proces biološke oksidacije amonijaka, odnosno amonijevih iona. Proces se odvija u dva koraka. Prvo se amonijak ili amonij ion (NH_3 ili NH_4^+) pretvara u nitrite, nakon čega se nitriti pretvaraju u nitrate (Hallberg & Keeney, 1993; Almasri, 2003; Peña-Haro, 2009; Filipović, 2012; Filipović et al., 2013; Clark, 2015). Mora se naglasiti kako je za odvijanje ovog procesa potreban otopljeni kisik, kao i postojanje kemoautotrofnih bakterija (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter, Nitrosospira*) koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika te pospješuju sljedeće reakcije:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \quad (3.4)$$

$$NH_3 + 1{,}5O_2 + \textit{Nitrosomonas} \rightarrow NO_2^- + H_2O + H^+ \quad (3.5)$$

$$NO_2^- + 0{,}5O_2 + \textit{Nitrobacter} \rightarrow NO_3^- \quad (3.6)$$

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NO_2^- + 3H^+ + 2e^- \quad (3.7)$$

$$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad (3.8)$$

Zbog potrebe za otopljenim kisikom, ove reakcije su karakteristične za plitke vodonosnike i tlo, ali i za primjerice odlagališta organskog gnojiva. Bakterija *Nitrosomonas* je vrlo česti oksidans NH_4^+, dok je bakterija *Nitrobacter* vrlo česti oksidans NO_2^- (Addiscott et al., 1991). Canter (1997), Filipović (2012) i Filipović et al. (2013) tvrde da na taj način nastaju nitrati koji su pristupačni biljci i koji utječu na njen rast. Također, oni mogu biti i reducirani procesom denitrifikacije. Almasri (2003) navodi da je nitrifikacija biološki proces koji se brzo odvija u toplim, vlažnim i dobro ozračenim tlima, ali i da se jako usporava kada tlo postaje gotovo potpuno saturirano. Sve do sada navedene informacije vezane su uz aerobnu oksidaciju dušikovih spojeva.

U novije vrijeme otkrivena je oksidacija amonijevog iona (engl. *anammox* – Jetten, 2001) koja se odvija u anaerobnim uvjetima gdje postoje ioni amonija i nitrita. U okviru te

reakcije bakterija *Anammox* koristi NH_4^+ kao elektron donor i NO_2^- kao elektron akceptor te obje vrste pretvara u elementarni dušik. NO_2^- u ovom slučaju predstavlja rezultat parcijalne redukcije NO_3^- iona ili parcijalne oksidacije amonijevog iona. Ova reakcija predstavlja jedinu poznatu biološki uzrokovanu reakciju u okviru koje se NH_4^+ pretvara u N_2 (Clark, 2015). Reakcija je opisana sljedećom jednadžbom:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (3.9)$$

Denitrifikacija je proces u kojem se nitrati reduciraju u plinovite oblike (N_2O i N_2) (Paul & Zebarth, 1997; Almasri, 2003; Peña-Haro, 2009; Filipović, 2012; Filipović et al., 2013; Clark, 2015) te je opisana sljedećim jednadžbama:

$$5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O \quad (3.10)$$

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO + N_2O \rightarrow N_2\,(g) \quad (3.11)$$

Denitrifikatori su anaerobi koji provode proces anaerobnog disanja tako što koriste nitrate ili srodne spojeve umjesto kisika kao glavnoga elektron akceptora. Primjerice, *Pseudomonas denitrificans* reducira NO_3^- u N_2 korištenjem fiksiranog ugljika iz biomase kao izvora energije. S druge strane, *Thiobacillus denitrificans* koristi H_2S ili pirit za denitrifikaciju (Clark, 2015). Denitrifikacija se uglavnom odvija u tlima koja imaju pH iznad 5 i u kojima je temperatura iznad 10 °C (Meisinger & Randall, 1991; Almasri, 2003). Proces denitrifikacije pospješuju heterotrofne bakterije kojima je potreban organski ugljik kao izvor energije (Filipović, 2012; Filipović et al., 2013). Seitzinger et al. (2006) navode da se denitrifikacija odvija u specifičnim uvjetima u kontinentalnim i obalnim područjima. Pritom se uglavnom misli na uvjete s malom prisutnosti kisika. Canter (1997) navodi kako se denitrifikacija odvija u anaerobnim okolišnim uvjetima, gdje potrošnja kisika premašuje dostupne količine kisika i gdje su na raspolaganju dovoljne količine nitrata. Scaglia et al. (1985) i Beauchamp et al. (1989) naglašavaju kako prethodno navedeni uvjeti mogu nastati i u tlima, dok Korom (1992) naglašava kako takvi uvjeti mogu nastati i u podzemnoj vodi. Filipović (2012) i Filipović et al. (2013) navode da je nastanak takvih uvjeta moguć u močvarnim područjima te u riječnim i morskim sedimentima. U trenutku kada aplicirane količine anorganskog mineralnog gnojiva premaše potražnju biljaka, kao i kapacitet tla za denitrifikacijom, dušik se procjeđuje u podzemnu vodu u obliku nitrata te postaje izrazito mobilan, s vrlo malim kapacitetom za sorpciju (Peña-Haro, 2009).

Ionizacija amonijaka može biti vrlo značajna reakcija u vodama s neutralnim pH. Pri toj reakciji amonijak prelazi u jako topljivi amonij ion. Clark (2015) naglašava kako obje vrste imaju istu koncentraciju kod pH 9,23 te kako se kod većine analiza dobije jedna vrijednost koja predstavlja ukupnu količinu ioniziranog i neioniziranog amonijaka. Reakcija je opisana sljedećom jednadžbom:

$$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+ \quad (3.12)$$

Gubici dušika kroz plinovite emisije mogu se odvijati izravno iz biljaka ili iz tla. Uglavnom se očituju u obliku NH_3 i to nakon cvijetanja biljaka (Peña-Haro, 2009). Jones (2006) naglašava kako je isparavanje prisutno kod svih dušičnih gnojiva na bazi amonijaka, i NPK (dušik-fosfor-kalij) gnojiva, dok Schepers & Moiser (1991) navode da su gubici dušika iz dušičnih gnojiva i tla u zoni korijena rezultat mikrobioloških reakcija te izravnog isparavanja amonijaka. Clark (2015) naglašava kako je isparavanje amonijaka ispod vodne plohe gotovo beznačajno zbog vrlo male brzine difuzije. Proces je opisan sljedećom reakcijom:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O \quad (3.13)$$

Filipović (2012) i Filipović et al. (2013) naglašavaju da gubici dušika iz tla značajno variraju i ovise o mnogim okolišnim čimbenicima. Ferguson et al. (1984) i Meisinger & Jokela (2000) navode kako kiselost tla utječe na proces isparavanja, dok Fillery et al. (1984) i Sommer & Ersboll (1996) zaključuju kako veće brzine vjetra mogu uvjetovati veće gubitke NH_3 kroz povećanje prijenosa mase i razmjene zraka između površine tla i atmosfere, što izravno utječe na brzinu samog isparavanja. Isparavanje ovisi i o sadržaju vode u tlu te količini oborina. Sadržaj vode u tlu utječe na kretanje i razgradnju uree u tlu, na proces hidrolize, što znači i da posljedično utječe na kretanje produkata hidrolize (Ferguson & Kissel, 1986). Mugasha & Pluth (1995) naglašavaju da se većina gubitaka NH_3 javlja u prvih nekoliko dana nakon primjene uree.

Vrlo bitan proces može biti i sorpcija amonijevih iona na minerale glina u tlu i vodonosniku. Ukoliko je ona značajna, transport NH_4^+ iona u vodonosnicima može biti zanemariv. Erozija takvih tala može biti jedan od glavnih izvora onečišćenja amonijevim ionima u površinskoj vodi (Clark, 2015). Reakcija je opisana sljedećom jednadžbom:

$$\text{Na-glina} + NH_4^+ \rightarrow NH_4\text{-glina} + Na^+ \quad (3.14)$$

Vidljivo je kako postoji vrlo mnogo procesa koji mogu utjecati na koncentracije dušikovih spojeva u nesaturiranoj i saturiranoj zoni. Poznavanje ovih procesa omogućuje realniju i kvalitetniju procjenu mogućnosti infiltracije određenih dušikovih spojeva u podzemnu vodu.

3.3. Transport nitrata u podzemnoj vodi

Transport tvari u podzemnoj vodi odvija se pomoću advekcije i hidrodinamičke disperzije. Advekcija predstavlja transport mase podzemnom vodom u kojoj je masa otopljena, dok je brzina advektivnoga transporta opisana Darcyevim zakonom (Bačani & Posavec, 2011). Kada advekcija predstavlja dominantni transportni proces, znanje o toku podzemne vode predstavlja ključ za predviđanje kretanja onečišćivala. Količina otopljene tvari, odnosno onečišćivala, koja se kreće zbog procesa advekcije je funkcija koncentracije otopljene tvari i brzine podzemne vode. Hidrodinamička disperzija je proces širenja otopljene tvari u podzemnoj vodi u smjeru njezina gibanja i okomito na taj smjer. Razlog su mehanizmi difuzije i fizičko miješanje vode s vodom koja ima niže koncentracije otopljene tvari (Wilson & Moore, 1998; Bačani & Posavec, 2011). To znači da je hidrodinamička disperzija posljedica mehaničke disperzije i molekularne difuzije. Molekularna difuzija predstavlja gibanje čestica uslijed razlike u koncentraciji tvari te se odvija sve dok postoji gradijent koncentracije, čak i u situaciji kada se fluid ne kreće. Koeficijent molekularne difuzije u poroznom mediju koji je saturiran vodom se razlikuje od koeficijenta difuzije za fluid u slobodnom prostoru. Razlog je vidljiv u dužini puta, jer u fluidu čestica prevaljuje najkraći put u smjeru gradijenta koncentracije (Zheng & Bennett, 1995; Zheng & Bennet, 2002; Peña-Haro, 2009). Važno je napomenuti kako mehanička disperzija predstavlja advektivni, a ne kemijski proces, odnosno ona je posljedica advekcijskog miješanja. Koeficijent hidrodinamičke disperzije se uglavnom sastoji od koeficijenta longitudinalne i transverzalne disperzije, gdje longitudinalna disperzija predstavlja širenje tvari u smjeru toka, a transverzalna okomito na smjer toka. Veličina molekularne difuzije je uglavnom mala te se zanemaruje (Bačani & Posavec, 2011). To je opravdano samo u situacijama gdje su brzine toka podzemne vode izrazito velike. Primjerice, Chapman & Parker (2005) te Sale et al. (2008) su temeljem pokusa s bojom, zaključili kako većina kloriranih otapala može biti

zadržana u zonama slabe propusnosti, iz kojih se pomoću difuzije polako otpuštaju te uzrokuju povišenje koncentracija onečišćivala. To upućuje da isključivanje procesa difuzije ne bi smjelo ovisiti samo o brzini toka vode, nego i o vrsti onečišćivala. Ukoliko se molekularna difuzija zanemari, onda je koeficijent disperzije jednak umnošku disperzivnosti i brzine toka, gdje disperzivnost predstavlja dužinu puta na kojoj se odvija disperzija. Mora se napomenuti kako kod otvorenih vodonosnika koji su u izravnom kontaktu s rijekom (primjerice zagrebački vodonosnik koji je u kontaktu s rijekom Savom), transport onečišćivala ovisi i o vodostajima rijeke te njihovom trajanju i intenzitetu. Rijeka u tom slučaju može predstavljati glavni granični uvjet o kojem ovisi kretanje razina podzemne vode (RPV), te posljedično smjerovi tečenja podzemne vode i onečišćivala.

Transport u podzemnoj vodi se uglavnom definira advektivno-disperzivnom jednadžbom transporta koja uključuje sorpciju i ireverzibilne reakcije prvog reda (Zheng & Bennett, 1995; Zheng & Bennett, 2002):

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(D_{ij}\frac{\partial C}{\partial x_j}\right) - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(v_i C\right) + \frac{q_s}{\theta}C_s - \lambda\left(C + \frac{\rho_b}{\theta}\overline{C}\right) \qquad (3.15)$$

gdje C predstavlja koncentraciju tvari u podzemnoj vodi (g/cm^3), $\overline{C}$ sorbiranu koncentraciju tvari (g/cm^3), t vrijeme (dan), v_i brzinu podzemne vode (m/dan), q_s protok po jedinici volumena vodonosnika (dan^{-1}), C_s koncentraciju izvora otopljene tvari ili fluksa ponora otopljene tvari (g/cm^3), λ konstantu brzine reakcije (dan^{-1}), ρ_b gustoću poroznog medija (g/cm^3), θ ukupnu poroznost i R faktor retardacije.

Bitno je naglasiti da nitrati imaju malu sposobnost adsorpcijskog vezanja na kompleks tla, zbog čega su podložni ispiranju u podzemnu vodu (Wendland et al., 2005; Mkandawire, 2008). Peña-Haro (2009) naglašava da je procjena količine ispiranja nitrata vrlo zahtjevna zbog složene interakcije između načina korištenja zemljišta, površinske primjene dušika, napajanja vodonosnika, dinamike dušika u tlu i značajki tla. Appelo & Postma (2005) navode kako se nitrati iz podzemne vode mogu ukloniti samo procesima redukcije, dok su Pauwels et al. (2000) utvrdili kako na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi utječu procesi denitrifikacije i razrjeđenja. Također, Pauwels et al. (2000) zaključuju da se s povećanjem oborina povećava koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. S druge strane, Schmalz et al. (2009) navode kako kod ekstremnih oborina dolazi do smanjenja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. Hallberg (1987) i Macpherson (1998) su utvrdili kako varijabilnost nitrata u

podzemnoj vodi ovisi o poljoprivrednim aktivnostima, rasporedu i intenzitetu oborina, napajanju vodonosnika, navodnjavanju, količini korištenog dušika, vrsti usjeva i dr.

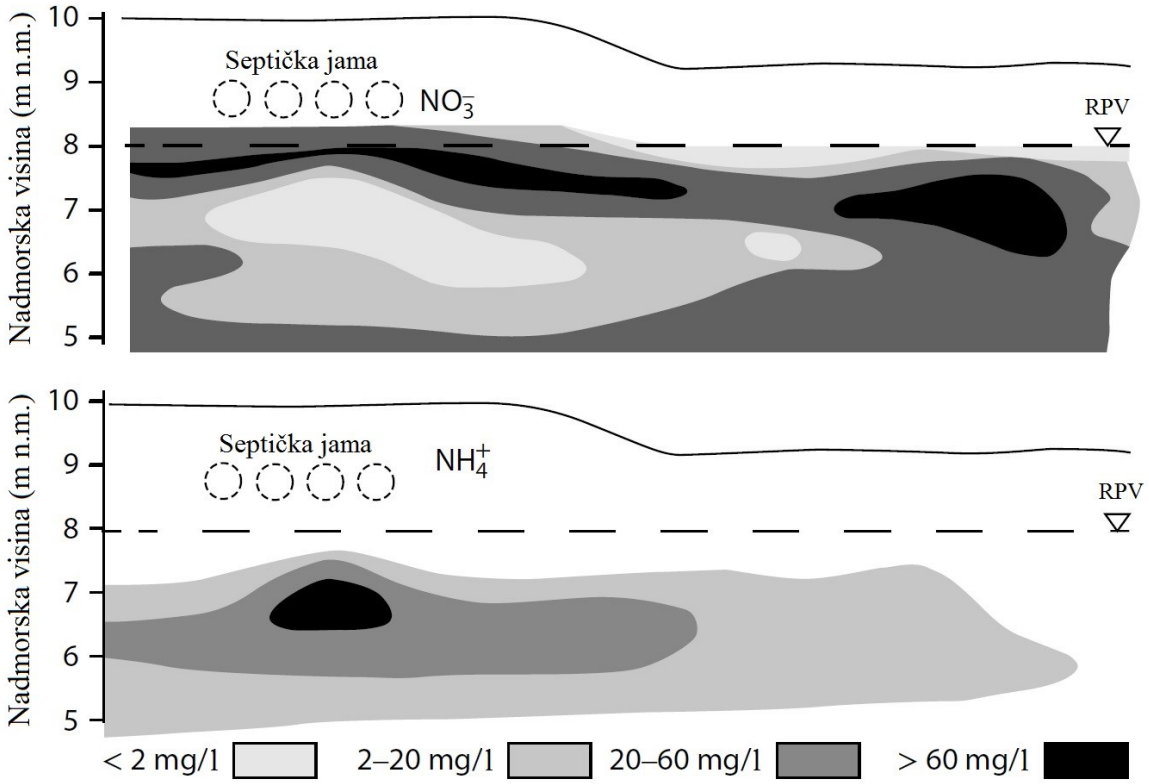
Aller et al. (1987) su definirali sedam važnih hidrogeoloških parametara koji kontroliraju onečišćenje podzemne vode. To su: dubina do vodonosnika, napajanje vodonosnika, vrsta vodonosnika, tip tla, topografija, utjecaj nesaturirane zone i hidraulička vodljivost vodonosnika. Gemitzi et al. (2006) su proučavali dvanaest parametara s ciljem utvrđivanja ranjivosti podzemne vode na regionalnoj razini. U obzir su uzeli: hidrauličku vodljivost, dubinu do podzemne vode, tip vodonosnika, površinsko otjecanje, način korištenja zemljišta, točkaste izvore onečišćenja, blizinu rijeka, blizinu autocesta, blizinu urbanih područja, prisutnost okolišno zaštićenih područja, prisutnost geotermalnih izvora i prisutnost prodora slane morske vode. Gemitzi et al. (2009) su koristili neuronske mreže za procjenu prostorne raspodjele onečišćenja nitratima u podzemnoj vodi. Pritom su kao ulazne podatke koristili vrijednosti dubine do vodonosnika, hidrauličku vodljivost vodonosnika, propusnost tla, utjecaj nesaturirane zone i način korištenja zemljišta. Provodili su i analize osjetljivosti rezultata te zaključili kako na rezultate najviše utječu promjene u načinu korištenja zemljišta i propusnosti tla, a najmanje promjena debljine i litološkog sastava nesaturirane zone.

Najčešći dušikovi spojevi koji se nalaze u podzemnoj vodi su: N_2, NH_4^+, NO_3^- i N_2O (Clark, 2015). Razumijevanje ponašanja nitrata u podzemnoj vodi nužno je za razvoj i provođenje različitih mjera zaštite podzemne vode i smanjenja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (Almasri, 2003; Peña-Haro, 2009). Hooda et al. (2000) navode kako se oko 98 % dušika u podzemnu vodu ispire u obliku nitrata. Nitrati su vrlo mobilni te mogu prelaziti velike udaljenosti bez ikakve transformacije, ukoliko postoji vrlo propusna sredina koja sadrži otopljeni kisik. U slučaju da dođe do smanjenja oksidacijsko-redukcijskog potencijala podzemne vode i smanjenja koncentracije otopljenog kisika, može doći do denitrifikacije (Tesoriero et al., 2000; Peña-Haro, 2009; Peña-Haro et al., 2009). Budući da je za reakciju denitrifikacije potreban organski ugljik, za očekivati je da se ona neće događati u vodonosnicima u kojima postoje dovoljne količine otopljenog kisika. U tom slučaju će aerobne bakterije nadjačati denitrifikatore u zauzimanju dostupnih organskih supstrata. S druge strane, u anaerobnim vodonosnicima, gdje su ograničene vrijednosti nitratnog iona, denitrifikacija u N_2 ne mora biti potpuna. U tom slučaju ona će rezultirati pojavom plina N_2O (Clark, 2015). S ovog aspekta, vidljivo je kako je vrlo važno definirati kakvi uvjeti vladaju na promatranom području. Mnogi autori naglasili su kako denitrifikacija predstavlja jedini dominantni kemijski proces koji utječe na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u

reduktivnim uvjetima (Frind et al., 1990; Hantush & Marino, 2001; Shamrukh et al., 2001; Almasri, 2003).

Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi načelno opadaju s dubinom. Najčešći razlog su razrjeđivanje i denitrifikacija. Rudolph et al. (1998) su dokazali kako koncentracije nitrata mogu biti 3 do 4 puta više u najplićim dijelovima vodonosnika (< 2 m dubine) nego što je to slučaj na 8 m dubine. S koncentracijama NH_4^+ iona situacija je nešto drugačija. Naime, uslijed nitrifikacije i sorpcije dolazi do njihovog vezanja na matriks tla i vodonosnika. Najbolji prikaz transformacije amonij iona u nitrate vidljiv je kroz promatranje procesa koji se događaju uslijed procjeđivanja efluenata iz septičkih jama za koje Robertson et al. (2012) tvrde da mogu biti značajan izvor onečišćenja nitratima. Shematski prikaz oblaka onečišćenja nitrata i amonij iona prikazan je na Slici 3.3. Pritom se događaju tri glavna procesa u tri razine oblaka onečišćenja. Na vrhu oblaka onečišćenja dolazi do nitrifikacije NH_4^+ u NO_3^-. U središnjem dijelu oblaka dolazi do anaerobne oksidacije NH_4^+ gdje se stvara N_2 uz korištenje NO_3^-. Na dnu oblaka onečišćenja dolazi do denitrifikacije NO_3^- u N_2 (Robertson et al., 2012; Clark, 2015). Vidljivo je kako su nitrati puno mobilniji nego što je to slučaj kod amonij iona, koji se u visokim koncentracijama većinom pojavljuje u užoj okolici septičke jame.

Iz svega navedenoga može se zamijetiti kako su denitrifikacija i razrjeđivanje glavni procesi koji utječu na smanjenje koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. S druge strane, nitrifikacija amonij iona predstavlja proces koji omogućuje njihovu transformaciju u nitrate, a prisutnost otopljenoga kisika, odnosno aerobne sredine, uvjetuje stabilnost nitrata i mogućnost njihova transporta u podzemnoj vodi. Procesi denitrifikacije i razrjeđivanja mogu se razaznati proučavanjem koncentracija nitrata i stabilnih izotopa nitrata, dok se nitrifikacija potvrđuje proučavanjem koncentracija amonij iona i stabilnog izotopa dušika iz amonij iona. Ovi odnosi detaljnije su objašnjeni u poglavlju 4.1.1.1.2.



Slika 3.3. Prikaz NO_3^- i NH_4^+ oblaka onečišćenja ispod septičke jame (modificirano prema Robertson et al., 2012; Clark, 2015)

4. Metodologija istraživanja

4.1. Određivanje podrijetla nitrata

Učinkovitost provođenja mjera zaštite i sanacije podzemne vode uslijed onečišćenja najviše ovisi o identificiranju izvora onečišćenja. Točnije, najvažnije je definirati, kao prvi korak, jesu li zabilježene koncentracije, u ovom slučaju nitrata u podzemnoj vodi, anorganskog ili organskog podrijetla, te jesu li posljedica jednog ili više izvora onečišćenja. Iako se poljoprivreda navodi kao glavni izvor onečišćenja nitratima, ona nije jedini izvor, pogotovo u velikim urbanim sredinama koje imaju razgranatu kanalizacijsku mrežu, ali i veliki broj septičkih jama. Rezultati određivanja podrijetla nitrata u podzemnoj vodi mogu se izravno koristiti u donošenju i provođenju određenih mjera zaštite. Primjerice, zašto ograničavati korištenje mineralnih gnojiva ako je na području istraživanja određeno isključivo organsko podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi. Hosono et al. (2013) navode kako je razumijevanje izvora onečišćenja nitratima i povezanih prirodnih procesa razrjeđenja vrlo važno u upravljanju vodnim resursima.

Podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi može se procijeniti pomoću geokemijskih i statističkih metoda. Geokemijske metode korištene u okviru ove disertacije temeljene su na izotopnim istraživanjima, koja uključuju korištenje stabilnih izotopa vode i stabilnih izotopa nitrata, i proučavanju koncentracija omjera nitrata i drugih iona. U okviru statističkih metoda korištene su korelacijske i multivarijatne statističke analize.

4.1.1. Geokemijske metode

Prethodno je navedeno kako se nitrati uglavnom pojavljuju samo u oksidativnim uvjetima. To znači da se u slučaju promatranja podrijetla nitrata treba koncentrirati na područja vodonosnika u kojima prevladavaju oksidativni uvjeti. To su reakcije u kojima tvar koja se oksidira otpušta elektrone, a tvar koja se reducira prima elektrone, pri čemu je kisik glavni elektron koji sudjeluje u redoks reakciji. Rodvang et al. (2004) navode kako je granica između oksidativnih i reduktivnih uvjeta u vodonosnoj sredini na otprilike 2 mg/l otopljenog kisika. Dimkić et al. (2008) tvrde kako ne postoje vodonosnici koji su zasićeni kisikom, kao ni oni bez kisika. Shodno tome dijele vodonosnike u srednje aerobne, odnosno srednje anaerobne. Srednje aerobni vodonosnici su oni vodonosnici u kojima aerobne bakterije koriste

slobodni otopljeni kisik u vodi za odvijanje biokemijskih oksidacijskih procesa. Srednje anaerobni vodonosnici su vodonosnici u kojima anaerobne bakterije koriste dominantno vezani kisik (primjerice kisik iz nitrata i sulfata). Srednje anaerobni vodonosnici mogu se nazvati i anoksični vodonosnici iz razloga što anoksični uvjeti podrazumijevaju sredinu u kojima ne postoji slobodni, ali postoji vezani kisik. Granična koncentracija otopljenog kisika između dominantno aerobnih i anaerobnih uvjeta iznosi oko 1 mg/l. Glavni pokazatelji aerobnih uvjeta su (Dimkić et al., 2008):

- visoki ORP (> 200 mV);
- odsutnost amonijaka;
- odsutnost sulfida;
- odsutnost povišenih koncentracija željeza (Fe < 1 mg/l);
- značajna prisutnost kisika u podzemnoj vodi;
- značajna prisutnost aerobnih bakterija.

Glavni pokazatelji anaerobnih uvjeta su (Dimkić et al., 2008):

- niski ORP (< 150 mV);
- prisutnost amonijaka;
- prisutnost sulfida;
- prisutnost dvovalentnog otopljenog željeza u povišenim koncentracijama;
- značajna prisutnost mangana;
- mala prisutnost kisika;
- značajna prisutnost anaerobnih bakterija.

Vidljivo je da ORP predstavlja jedan od najvažnijih pokazatelja pomoću kojeg se definiraju uvjeti u vodonosniku. Ponekad, zbog velike varijacije indikatora aerobnih i anaerobih uvjeta, čiji uzrok je dominantno prirodan, ali može biti i antropogen, nije jednostavno zaključiti koji uvjeti prevladavaju na određenom području. Međutim, ukoliko se redovito mjere koncentracije otopljenog kisika u vodi, moguće je na temelju prosječnih višegodišnjih koncentracija otopljenog kisika procijeniti prevladavaju li na određenom dijelu vodonosnika dominantno aerobni ili dominantno anaerobni uvjeti. Shodno tome, pri procjeni podrijetla nitrata i značajnosti procesa denitrifikacije potrebno je znati zahvaćaju li piezometri dio vodonosnika u kojem su zabilježeni dominantno aerobni, odnosno anaerobni uvjeti.

4.1.1.1. Izotopne metode

Izotopi su atomi istog kemijskog elementa koji imaju isti broj protona i elektrona, a različit broj neutrona. Oni imaju ista kemijska svojstva, ali različiti maseni broj. Teže molekule imaju manju mobilnost i veću energiju vezivanja. Drugim riječima, lakše molekule brže reagiraju. Izotopi ne mijenjaju prirodu kemijske reakcije. Primjerice, kisik s dva dodatna neutrona se kemijski ponaša isto kao obični kisik. Međutim, tijekom fizikalnih i geokemijskih reakcija, sama brzina reakcije je drugačija. Mala razlika u masi utječe na jačinu veze. Zbog toga dolazi do izdvajanja teških i lakih izotopa na različitim stranama reakcije, tj. izotopne frakcionacije. Sve to omogućuje njihovo korištenje kao prirodnih trasera vode i otopina. U tom smislu bitno je poznavati i njihovu prosječnu prirodnu pojavnost. Primjerice, ^{18}O je izotop O_2, ali njegova pojavnost iznosi samo oko 0,2 % u elementarnom kisiku (Clark, 2015). Postoje stabilni i nestabilni, odnosno radioaktivni izotopi (radionuklidi). Nestabilni izotopi teže stabilnosti, što postižu radioaktivnim raspadom (količina se smanjuje s vremenom). Promatranje ^{18}O i deuterija, odnosno teškog vodika (^{2}H ili D), kao i radioaktivnog izotopa ^{3}H (tricij), je vrlo bitno u proučavanju hidroloških procesa, primjerice dotjecanja vode u vodonosnik te određivanju njezine starosti.

Izotopni odnosi se prikazuju pomoću znaka *„delta“* (δ – izražava se u ‰) koji predstavlja odstupanje izotopnog odnosa u promilima u određenom uzorku, u odnosu na *„standard referentnog materijala“* (*engl. standard reference material* - SRM). Primjerice, za kisik se izražava kao:

$$\delta^{18}O_{uzorka} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{uzorka} - (^{18}O/^{16}O)_{SRM}}{(^{18}O/^{16}O)_{SRM}} \qquad (4.1)$$

Ukoliko δ predstavlja pozitivnu vrijednost znači da je uzorak obogaćen u odnosu na standardni uzorak i obrnuto. U Tablici 4.1 prikazani su standardi glavnih stabilnih izotopa, njihova pojavnost i odnos pojavljivanja u prirodi.

Tablica 4.1. Standardni referentni materijal i pojavnost određenih stabilnih izotopa (modificirano prema Clark, 2015)

Izotop	***Odnos***	***Pojavnost (%)***	***SRM i vrijednost izotopnog odnosa (engl. Abundance Ratio)***	***Tipičan uzorak***
D ili ^{2}H	D/H	0,015	VSMOW (*engl. Vienna Standard Mean Ocean Water*) - $1{,}5575 \cdot 10^{-4}$	voda, CH_4, gline
^{13}C	$^{13}C/^{12}C$	1,11	VPDB (*engl. Vienna Pee Dee Belemnite*; fosilni karbonat) - $1{,}1237 \cdot 10^{-2}$	CO_2, $CaCO_3$, CH_4, organski ugljik
^{15}N	$^{15}N/^{14}N$	0,366	AIR N_2 – $3{,}677 \cdot 10^{-3}$	NO_3^-, NH_4^+, N_2, N_2O
^{18}O	$^{18}O/^{16}O$	0,204	VSMOW – $2{,}00525 \cdot 10^{-3}$	voda, NO_3^-, SO_4^{2-}, O_2, minerali
^{34}S	$^{34}S/^{32}S$	4,21	CDT (*engl. Canon Diablo Troilite*; FeS iz meteorita) – $4{,}5005 \cdot 10^{-2}$	SO_4^{2-}, H_2S, gips, sulfidni minerali
^{3}He	$^{3}He/^{4}He$	0,000138	AIR – $1{,}38 \cdot 10^{-6}$	podzemna voda, minerali
^{6}Li	$^{6}Li/^{7}Li$	7,6	LSVEC (*engl. Lithium carbonate standard*; Flesch et al., 1973; Coplen, 2011) – 0,08215	voda, rasoli, minerali
^{11}B	$^{11}B/^{10}B$	80,1	NBS 951 (*engl. Boric acid standard*) – 4,044	voda, rasoli, minerali
^{37}Cl	$^{37}Cl/^{35}Cl$	24,23	SMOC (*engl. Standard Mean Ocean Chloride*) – 0,324	voda, rasoli, otapala
^{87}Sr	$^{87}Sr/^{86}Sr$	7,0 i 9,8	Izravno mjerenje	voda, rasoli, minerali

Bitno je naglasiti kako promil ne predstavlja jedinicu koja pripada međunarodnom sustavu mjernih jedinica. U novije vrijeme koristi se jedinica *mili-Urey* (*mUr*) koja je odobrena od strane IUPAC-a (*engl. International Union of Pure and Applied Chemistry*). Jedan promil jednak je jednom *mUr*. Također, izotopni odnosi se uglavnom ne prikazuju u apsolutnim koncentracijama. Razlog leži u korištenju vrlo sofisticiranih instrumenata koji nisu prikladni za prikazivanje apsolutnih izotopnih odnosa. Osim toga, izotopni odnosi većinom rezultiraju brojevima s pet ili šest decimala te apsolutni odnosi predstavljaju manje značajne brojke ukoliko ih se usporedi s promjenama koje se događaju tijekom prijelaza između određenih faza i/ili molekula. Također, izuzetno je bitno i da rezultati budu međunarodno usporedljivi i prepoznatljivi.

Varijacija u sastavu stabilnih izotopa uzrokovana različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima naziva se izotopna frakcionacija. Faktor frakcionacije (*engl. fractionation factor* – $\alpha_{p\text{-}r}$) predstavlja ekvivalent konstanti ravnoteže (K) koja se odvija u geokemijskim reakcijama, odnosno $\alpha_{p\text{-}r}$ prikazuje izotopni odnos u komponentama koje sudjeluju u reakcijama izotopnih promjena. Pritom se vrijednost $\alpha_{p\text{-}r}$ kreće uglavnom oko 1 iz razloga što su promjene u izotopnom sastavu vrlo malene, a izražen je sljedećom jednadžbom:

$$\alpha_{p-r} = \frac{R_p}{R_r} \tag{4.2}$$

gdje R_p predstavlja izotopni odnos u produktu, odnosno R_r u reaktantu (primjerice $^{18}O/^{16}O$). Osim faktora frakcionacije nužno je spomenuti i *„faktor obogaćenja“* (*engl. enrichment factor* – ε) koji služi za usporedbu izotopne frakcionacije s izmjerenim δ vrijednostima u promilima:

$$\varepsilon = (\alpha_{p-r} - 1) \cdot 1000 \tag{4.3}$$

Izotopna frakcionacija je posljedica dvije vrste pojava:

1. kinetičkih procesa koji su uglavnom ireverzibilne reakcije – kinetička izotopna frakcionacija ili neravnotežna izotopna frakcionacija;
2. reakcija ravnotežnih izotopnih promjena koje su uglavnom reverzibilne reakcije – ravnotežna izotopna frakcionacija.

Ukoliko u određenom sustavu ne postoji kemijska i izotopna ravnoteža, reakcija može ići u samo jednom smjeru, pogotovo ako produkti reakcije postanu izolirani od svojih reaktanata. Te reakcije ovise o odnosima masa izotopa i njihovim energijama vezivanja, zbog čega se nazivaju kinetičke izotopne frakcionacije. One su uglavnom puno snažnije i brže od ravnotežne izotopne frakcionacije u okolišu s niskom temperaturom. Kod kinetičke frakcionacije veze između lakših izotopa puno lakše pucaju nego kod težih, što rezultira puno bržom reakcijom lakših izotopa i njihovom koncentracijom u produktu reakcije, ali i obogaćenju rezidualnih reaktanata teškim izotopima (Kendall & McDonell, 1998). Kinetičke reakcije mogu biti uzrokovane difuzijom (lakše molekule brže podliježu difuziji), evaporacijom (lakše molekule radije isparavaju), ali i kinetičkim (prekid veze) te metabolitičkim (fotosinteza) efektima.

Ravnotežne reakcije podrazumijevaju postojanje dvije ili više faza istog elementa gdje izotopni odnosi tog elementa mogu varirati unutar nekoliko različitih stanja (primjerice tekuća voda u odnosu na vodenu paru). Kod reverzibilnih ravnotežnih reakcija postoji mogućnost nastanka teških ili lakših produkata u odnosu na originalne reaktante (Kendall & McDonell, 1998). Clark (2015) navodi kako se ravnotežna frakcionacija odvija u ravnotežnim uvjetima gdje je raspodjela izotopa kontrolirana termodinamičkom ravnotežom s jednakim iznosima reakcije u oba smjera. U većini slučajeva frakcionacija izotopa je posljedica međusobne interakcije fizikalnih i kemijskih reakcija te destilacije (*engl. distillation*) izotopa. Destilacija izotopa opisana je Rayleigh-ovom jednadžbom te u ovom slučaju predstavlja eksponencijalni odnos razmjene izotopa između dva sustava kada se jedan od njih počne smanjivati. U tom smislu moraju biti zadovoljena sljedeća tri slučaja (Kendall & McDonell, 1998):

- materijal kontinuirano nestaje iz mješovitog sustava sadržavajući molekule dvije ili više izotopnih vrsta (primjerice voda s ^{18}O i ^{16}O);
- frakcionacija je opisana frakcionacijskim faktorom $\alpha_{p\text{-}r}$;
- $\alpha_{p\text{-}r}$ se ne mijenja tijekom procesa.

Ukoliko su zadovoljena ova tri uvjeta evolucija izotopnog sastava u rezidualnom materijalu (reaktantu) prikazana je sljedećom jednadžbom:

$$\left(R_r / R_0\right) = \left(X_1 / X_{1^0}\right)^{\alpha_{p-r}-1} \tag{4.4}$$

gdje R_r predstavlja odnos izotopa (primjerice $^{18}O/^{16}O$) u reaktantu, R_0 početni izotopni odnos, X_1 koncentraciju lakšeg (češćeg) izotopa, a X_{1^0} početnu koncentraciju. Ako se X_1/ X_{1^0} zamijeni s f (frakcija preostalog materijala), onda izraz glasi:

$$R_r = R_0 f^{\alpha_{p-r}-1} \tag{4.5}$$

Uglavnom se ova terminologija koristi samo onda kada postoje kemijski otvoreni sustavi gdje su izotopne vrste u svakom trenutku bile u termodinamičkoj i izotopnoj ravnoteži s onim izotopima koji su ostali u sustavu u trenutku prijelaza. Clark & Fritz (1997) navode kako se idealna Rayleigh-ova destilacija događa tamo gdje je rezervoar reaktanata beskonačan i dobro izmiješan, te ne reagira ponovo s produktom. Primjena ove jednadžbe može se koristiti kod različitih procesa kao što su redukcija sulfata, nitrifikacija i volatilizacija amonijaka. Glavni primjer frakcionacijskih procesa je evaporacija vode koja je objašnjena i

prikazana u sljedećem potpoglavlju. Budući da frakcionacija predstavlja termodinamički proces razvidno je kako ona ovisi o temperaturi. Kod visokih temperatura $\alpha_{p\text{-}r}$ je blizu 1. Kako se temperatura reakcije smanjuje, odstupanje od 1 raste. Najveći frakcionacijski faktori karakteristični su za reakcije koje se odvijaju u podzemnim i površinskim vodama (Clark, 2015).

Kendall & McDonell (1998) navode da izotopna istraživanja mogu uvelike pridonijeti razumijevanju kemije vode. Međutim, rezultati se ponekad mogu vrlo teško uspješno interpretirati ukoliko ne postoje drugi kemijski i hidrološki podaci. U tom smislu svakako pomaže poznavanje koncentracija osnovnih iona u vodi, koji mogu biti prirodno ili antropogeno uvjetovani, te promatranje hidrogeokemijskih značajki vodonosnika. Isto tako bitno je razmotriti i utjecaj prirodno uvjetovanih varijabli u vodonosniku. Primjerice, pH i ORP mogu imati veliku ulogu u frakcionaciji budući da reguliraju stabilnost određenih spojeva te na taj način zapravo sudjeluju u razdvajanju izotopa istovrsnog elementa. Osim toga, kod promatranja dušikovih spojeva i geokemijskih reakcija koji utječu na njihovu stabilnost možda je najbitnije poznavati koncentracije otopljenog kisika. Isto tako, temperatura vode može utjecati na brzinu kemijske reakcije, samim time i na potencijalnu izotopnu frakcionaciju te eventualnu nitrifikaciju.

Primjena stabilnih izotopa u hidrologiji je raznolika, od definiranja dotjecanja, dinamike, onečišćenja i starosti podzemne vode, zaslanjenja priobalnih vodonosnika, razvoja geotermalnih vodonosnika pa sve do definiranja utjecaja korištenja zemljišta na klimatske promjene, procjeđivanja iz brana i sedimentacije, kao i proučavanja ekosustava i održivog razvoja.

Prethodno je napomenuto kako se podrijetlo nitrata može procijeniti pomoću molarnih omjera nitrata i drugih iona. Ipak, puno detaljniji i točniji rezultati se mogu dobiti istraživanjem stabilnih izotopa. Mjerenje izotopa kisika (^{18}O) i vodika (^{2}H) u vodi, kao i njihovih odnosa, može dati puno informacija o podrijetlu vode, ali s aspekta proučavanja podrijetla nitrata, najvažnije je odrediti i pratiti vrijednosti izotopa kisika (^{18}O) i dušika (^{15}N) u nitratima koji se nalaze u podzemnoj vodi.

4.1.1.1.1. Stabilni izotopi vode

Stabilni izotopi vode danas se koriste kao jedan od glavnih alata za definiranje područja izviranja i dotjecanja vode. Budući da ^{18}O i ^{2}H predstavljaju komponente molekule vode, oni su i njezin idealni traser. Prva i temeljna mjerenja $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ iz prirodnih voda

napravio je Craig 1961. godine. Njegovo istraživanje dovelo je do dva temeljna principa izotopne hidrologije:

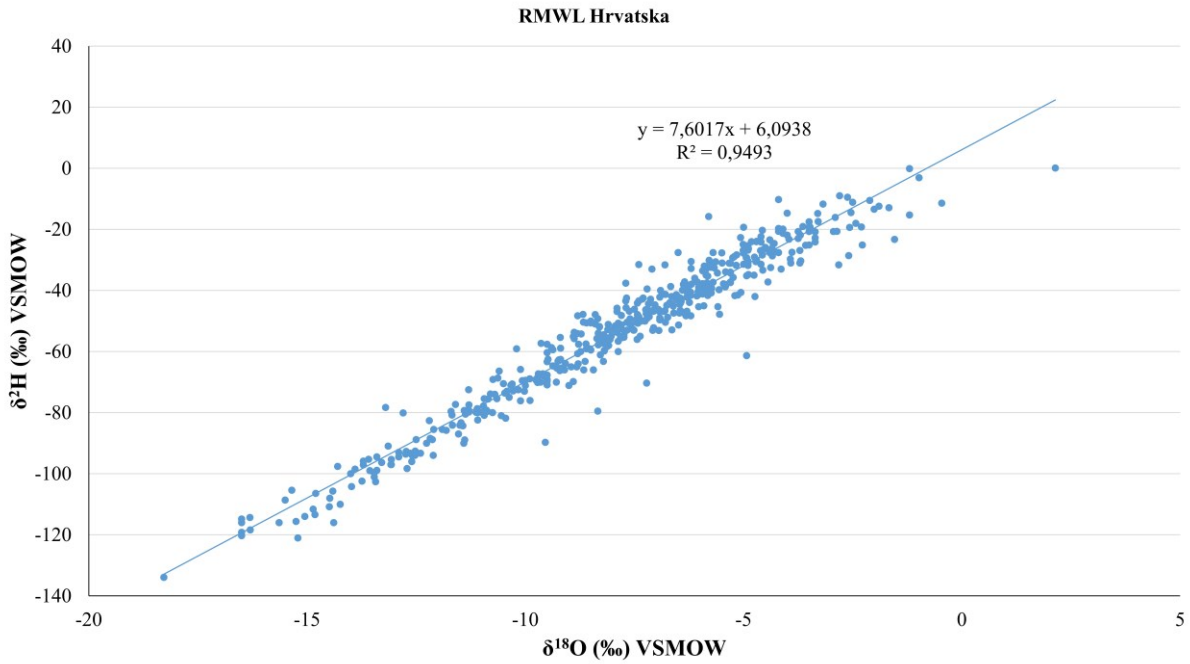
a) ^{18}O i D u prirodnoj vodi su obogaćeni u toplim regijama te osiromašeni u hladnim regijama, s rasponom varijacije od 40 ‰ za $\delta^{18}O$ i preko 300 ‰ za $\delta^{2}H$;
b) postoji snažna linearna veza između $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ u meteorskoj vodi gdje koeficijent smjera iznosi 8, a odsječak na osi y iznosi 10 ‰ (za $\delta^{2}H$). Taj odnos poslužio je za definiranje *„globalne meteorske vodne linije“* (*engl. Global Meteoric Water Line* – GMWL) u odnosu na SMOW standard (*engl. Standard Mean Ocean Water*).

Navedena načela potvrđena su kroz godine istraživanja s tim da je maksimalni raspon varijacije stabilnih izotopa modificiran, kao i opća jednadžba linearne regresije. Budući da je u međuvremenu uspostavljena globalna mreža praćenja stabilnih izotopa u oborini (*engl. Global Network of Isotopes in Precipitation* – GNIP) i rijekama (*engl. Global Network of Isotopes in Rivers* – GNIR) od strane Međunarodne agencije za atomsku energiju (*engl. International Atomic Energy Agency* - IAEA), veliki broj država ima definiran raspon, kao i karakterističnu jednadžbu, standardiziranu za njihovo regionalno područje. To znači da je ponekad puno bolje koristiti *„regionalnu meteorsku vodnu liniju“* (*engl. Regional Meteoric Water Line* - RMWL) ili još bolje, stvoriti lokalnu (*engl. Local Meteoric Water Line* - LMWL). Nagibi MWL uglavnom variraju oko osam, dok u izrazito suhim područjima mogu biti manji od sedam. *„Meteorska vodna linija“* (*engl. Meteoric Water Line* - MWL) predstavlja osnovnu granicu u odnosu na koju se uspoređuje sastav stabilnih izotopa u oborini te površinskim i podzemnim vodama. Drugi parametar koji definira meteorsku vodnu liniju je *„višak deuterija“* (*d)*. Odsječak na osi *y* za GMWL iznosi 10, dok za lokalna područja može biti manji od 10 ‰, ali i veći od 20 ‰. Višak deuterija izražen je pomoću sljedeće jednadžbe:

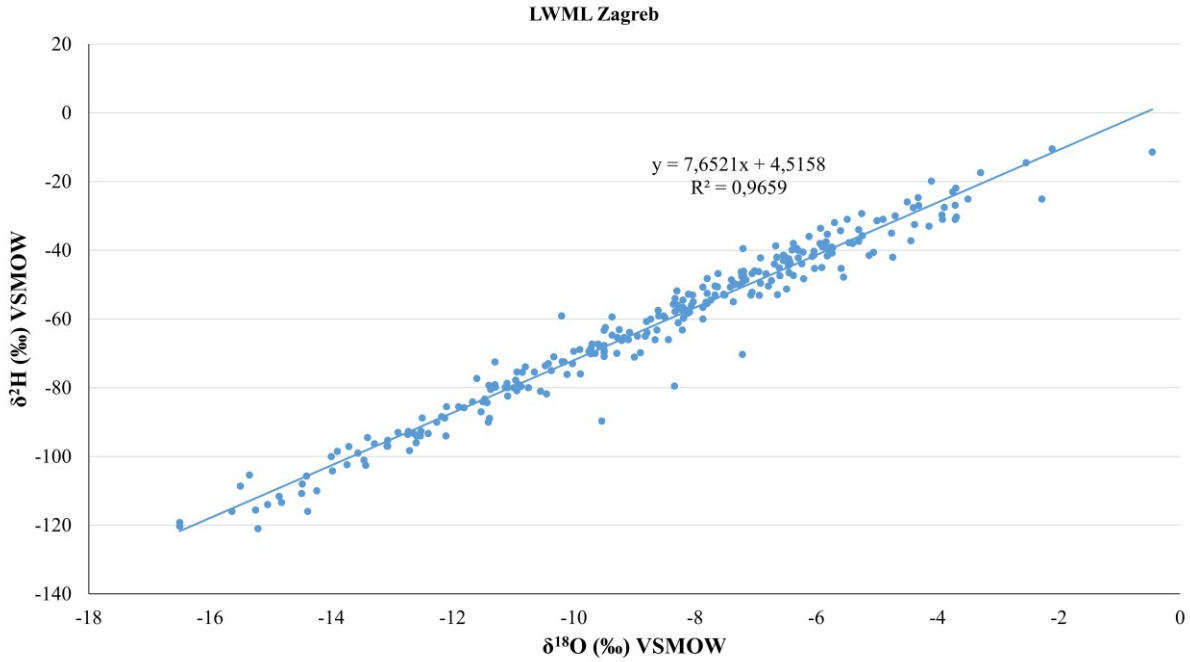
$$d = \delta^{2}H - 8\delta^{18}O \tag{4.6}$$

Na Slikama 4.1 i 4.2 prikazana je RWML za Republiku Hrvatsku i LWML za Zagreb zajedno s njihovim regresijskim jednadžbama. Za konstrukciju RWML poslužili su podaci s 11 postaja (Dubrovnik, Malinska, Zadar, Komiža, Plitvice, Zagreb, Zagreb-Grič, Zavižan, Dugopolje, Gospić i Ličko Lešće), dok su za konstrukciju LWML poslužili podaci s dvije postaje (Zagreb i Zagreb-Grič). Vidljivo je kako se regresijske jednadžbe malo razlikuju od GWML. Razlika između regionalne i lokalne regresijske jednadžbe je minimalna. Podaci su

preuzeti iz GNIP-a koji se nalazi u okviru WISER baze podataka (*engl. Water Isotope System for Data Analysis, Visualization and Electronic Retrieval*; IAEA/WMO, 2017).

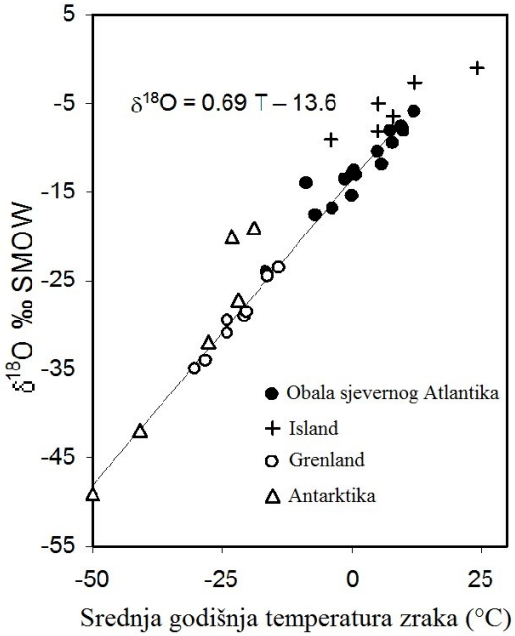


Slika 4.1. Prikaz $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ za GNIP Hrvatska (https://nucleus.iaea.org/wiser/gnip.php?ll_latlon=&ur_latlon=&country=Croatia&wmo_region=&date_start=1953&date_end=2016&iso_o18=on&iso_h2=on&action=Search)



Slika 4.2. Prikaz $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ za GNIP Zagreb (https://nucleus.iaea.org/wiser/gnip.php?ll_latlon=&ur_latlon=&country=Croatia&wmo_region=&date_start=1953&date_end=2016&iso_o18=on&iso_h2=on&action=Search)

Dansgaard (1964) je učio jaku pozitivnu korelaciju između $\delta^{18}O$ iz vode i srednje godišnje temperature zraka (Slika 4.3).



Slika 4.3. Prikaz korelacije između $\delta^{18}O$ i srednje godišnje temperature zraka (Dansgaard, 1964)

To saznanje potaknulo je istraživanje i definiranje glavnih efekata koji utječu na izotopni sastav vode. Pritom su temperaturni efekt, kontinentalni efekt, količinski efekt, sezonski efekt i efekt nadmorske visine izdvojeni kao najbitniji (Dansgaard, 1964; Kendall & McDonnell, 1998; Mazor, 2004; Leibundgut et al., 2009; Clark, 2015).

Sastav oborine ovisi o temperaturi na kojoj oceanska voda isparava u zrak, ali i o temperaturi kondenzacije pri kojoj se formiraju oblaci koji daju oborinu. Temperaturni efekt je vrlo dobro izražen i vidljiv u oborinama tijekom hladnih i toplih razdoblja te predstavlja jedan od glavnih razloga varijacije izotopnog sastava podzemne vode. Vrijednosti $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ uglavnom opadaju s padom temperature.

Opaženo je kako prosječni izotopni sastav oborine pada s udaljavanjem od obalne linije. Krećući prema unutrašnjosti kontinenta sastav oborine se postepeno mijenja kondenzacijom. Pritom je puno učinkovitija kondenzacija molekula vode koje sadrže teže izotope. Zapravo se odvija suprotan proces od evaporacije. Posljedica toga je vidljiva u rezidualnoj vlazi koja postepeno postaje lakšeg izotopnog sastava formirajući oborinu u kojoj su dominantni lakši izotopi. Što više oblaci putuju prema kontinentu i više oborina na tom putu padne, to će oborina imati manje težih, a više lakših izotopa.

Veća količina oborine podrazumijeva negativnije vrijednosti $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$. Količinski efekt objašnjen je time što niže temperature uglavnom uzrokuju stvaranje oblaka s dominantno lakšim izotopnim sastavom, ali i uzrokuju oborine težeg izotopnog sastava. Isto tako, kada oborina počne padati, ona podliježe evaporaciji pri čemu se obogaćuje težim izotopnim sastavom. Rezultati ovog efekta izravna su posljedica temperaturnog efekta.

Sezonski efekt je uglavnom posljedica temperaturnog efekta i slijedi temperaturni režim što znači da se snižavanjem temperature vrijednosti $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ smanjuju. U obalnim područjima je puno manje naglašen, a ovisi o temperaturi područja u kojoj se stvara atmosferska vlaga zbog toga što ona uzrokuje frakcionaciju uslijed evaporacije. Također, cirkulacija zračnih masa i procesi transporta mogu uzrokovati advekciju i miješanje vlage s različitih područja te na taj način mijenjati izvorni izotopni sastav. Osim toga, treba imati na umu kako se uvjeti tijekom oborina mogu mijenjati, što znači da sezonski efekt može ovisiti o promjenama temperature, vlazi, prijelazu kiše u snijeg i dr. Ono što je bitno naglasiti jest da poznata sezonska varijacija izotopnog sastava, kao i poznavanje osnovnih hidrogeoloških značajki sustava može omogućiti definiranje srednjeg vremena zadržavanja vode u sustavu, kao i primjerice procjenu obnavljanja zaliha podzemne vode određenoga vodonosnika.

Poznato je kako se vrijednost temperature smanjuje s povećanjem nadmorske visine. Kako se oblaci podižu uz planine, vrijednosti težih izotopa se smanjuju, a preostala oborina postaje izotopno lakša. Ovaj efekt je izuzetno bitan kod proučavanja zaliha podzemne vode. Također, bitno je napomenuti da je ravnotežna frakcionacija jače izražena kod nižih temperatura, što znači da je puno učinkovitija na visokim nadmorskim visinama. Postoji jako puno podataka o promjenama izotopnog sastava uslijed promjene nadmorske visine, a one se uglavnom kreću od 0,2 do 0,5 ‰ za $\delta^{18}O$ te od 1 do 4 ‰ za $\delta^{2}H$ na svakih 100 m.

Clark (2015) navodi pet glavnih hidroloških procesa koji utječu na raspodjelu izotopa u hidrološkom ciklusu:

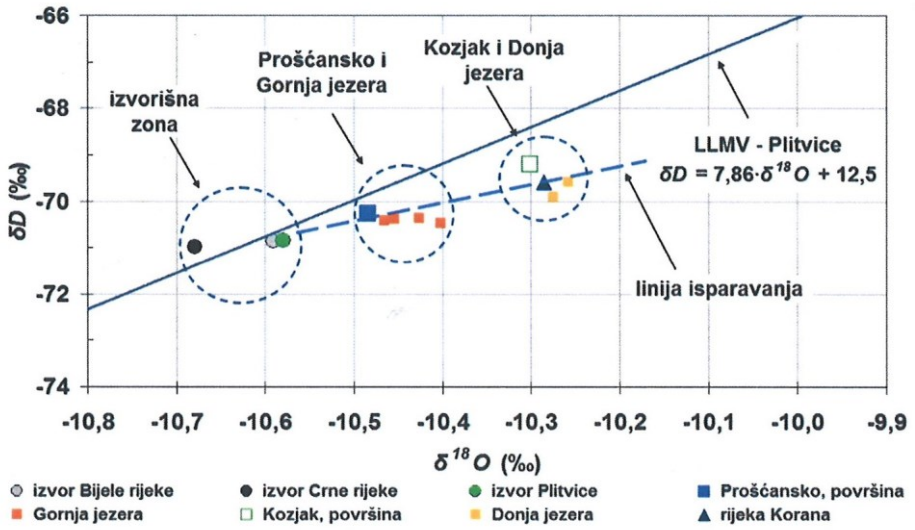
1. evaporacija i povezano formiranje atmosferske pare;
2. kondenzacija vlažnog zraka sa snižavanjem temperature;
3. isparavanje iz tala i površinskih voda;
4. miješanje vode uslijed tečenja podzemne vode;
5. izotopna promjena uslijed reakcija između različitih agregatnih stanja (primjerice voda-plin ili mineral-voda), vrlo rijedak proces.

U većini slučajeva se izotopni sastav podzemne vode može poistovjetiti s izotopnim sastavom oborine (iznimka su primjerice geotermalne vode i procjedne vode iz odlagališta otpada). Međutim, upravo evaporacija predstavlja glavni proces koji utječe na njegovu

promjenu. Ta promjena se događa tijekom trajanja oborina, površinskog otjecanja prije infiltracije i dr. Primjerice, evaporacija iz rijeke može utjecati na izotopni sastav podzemne vode ukoliko su podzemne i površinske vode u izravnom kontaktu, što je slučaj s rijekom Savom i zagrebačkim vodonosnikom. Isto se može dogoditi i u nesaturiranoj zoni, pa čak i na samoj vodnoj plohi. Bitno je napomenuti kako transpiracija biljaka ne utječe na frakcionaciju $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ (Clark, 2015). Evaporacija favorizira lakše izotope te predstavlja neravnotežni proces zato što puno brže napreduje u jednom smjeru, odnosno uvijek će voda prije biti podložna evaporaciji nego kondenzaciji. Posljedica evaporacije jest izotopno obogaćenje preostalog dijela vode. To znači da se pojavljuju uzorci koji se mogu opisati pravcem koji ima manji nagib od onoga karakterističnoga za GMWL. Na Slici 4.4 prikazan je primjer *„lokalne linije evaporacije“* (*engl. Local Evaporation Line* - LEL) na glavnim izvorima i jezerima u slivu Plitvičkih jezera. Leibundgut et al. (2009) navode kako se nagib evaporacije uglavnom kreće između 4 i 5,5, te načelno raste s povećanjem vlažnosti, i obrnuto. Gonfiantini (1986) navodi kako nagib uslijed evaporacije s otvorene površinske vode najviše ovisi o atmosferskim uvjetima.

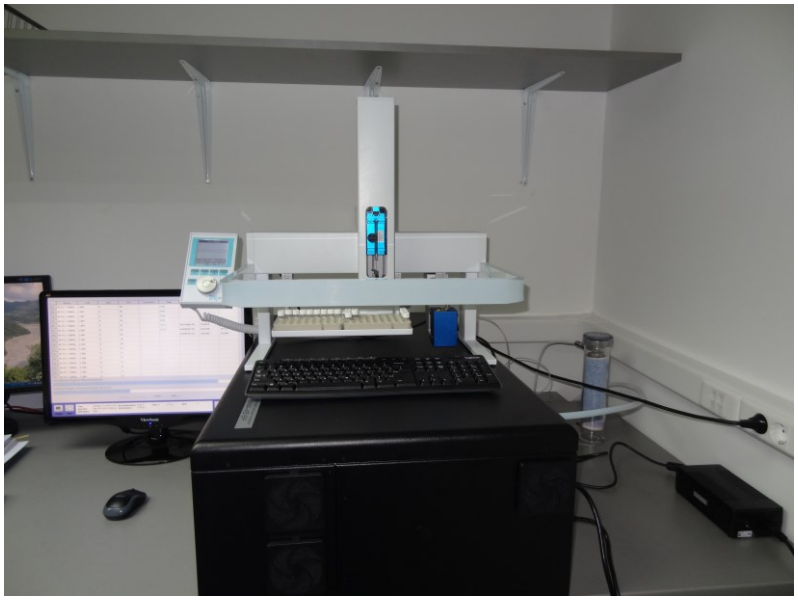
Osim evaporacije, vrlo bitno je spomenuti utjecaj hidrodinamičke disperzije, odnosno disperzivnosti na promjenu izotopnog sastava u podzemnoj vodi. U otvorenim vodonosnicima starost vode može varirati od nekoliko mjeseci pa sve do nekoliko godina. U zatvorenim vodonosnicima to mogu biti desetljeća. Shodno tome, varira i vrijednost stabilnih izotopa vode. Upravo miješanje vode različite starosti može oslabiti sezonske varijacije vrijednosti stabilnih izotopa vode koji mogu biti izuzetno vrijedan alat za definiranje osjetljivosti vodonosnika na učestalost obnavljanja zaliha podzemne vode i sušu. Vrijednosti $\delta^{18}O$ oko vodne plohe variraju od 1 do 2 ‰. Tamo gdje varijacija ne postoji, podzemna voda uglavnom pripada dubljim sustavima. Ukoliko se želi promatrati promjenjivost obnavljanja zaliha podzemne vode, onda se vrijednosti $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ moraju promatrati prostorno (Clark, 2015).

Stabilni izotopi vode korišteni su zbog dva cilja. Htjelo se utvrditi je li podzemna voda sličnija oborini iz Ljubljane, Zagreba ili rijeci Savi. Kao karakteristični izotopni sastav rijeke Save korišten je onaj s postaje *„Jesenice na dolenjskem“* iz razdoblja od 2004. do 2010. godine, dostupan u oviru GNIR baze podataka (IAEA/WMO, 2017). Za izotopni sastav oborine iz Ljubljane korišteni su podaci iz GNIP baze podataka (IAEA/WMO, 2017) od 1981. do 2010. godine. Također, $\delta^{18}O$ korišten je za proračun okvirnih granica karakterističnih za nitrifikaciju organskih spojeva na način kako je to opisano u poglavlju 4.1.1.1.2.



Slika 4.4. Prikaz linije isparavanja na glavnim izvorima i jezerima u slivu Plitvičkih jezera (Meaški, 2011)

Stabilni izotopi vode određeni su za svih 149 uzoraka pomoću laserske apsorpcijske spektroskopije (*engl. Laser Absorption Spectroscopy* – LAS) u Laboratoriju za spektroskopiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. Pritom je korišten uređaj LWIA-45-EP od tvrtke *„Los Gatos Research"* (LGR) pomoću kojeg se mogu izračunati stabilni izotopi vode, odnosno $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ (Slika 4.5). Za pripremu, obradu i interpretaciju podataka korišten je informacijski sustav za upravljanje laboratorijskim podacima LIMS (*engl. Laboratory information management system;* Coplen & Wassenaar, 2015). Kao standardi su korišteni radni standardi od tvrtke LGR prikazani u Tablici 4.2.



Slika 4.5. Uređaj za mjerenje stabilnih izotopa vode LWIA-45-EP

Tablica 4.2. LGR radni standardi

Standard	$\delta^{18}O$ (‰ VSMOW)	$\delta^{2}H$ (‰ VSMOW)
LGR 1C	-19,49 ± 0,15	-154 ± 0,5
LGR 2C	-16,24 ± 0,15	-123,7 ± 0,5
LGR 3C	-13,39 ± 0,15	-97,3 ± 0,5
LGR 4C	-7,94 ± 0,15	51,6 ± 0,5
LGR 5C	-2,69 ± 0,15	-9,2 ± 0,5

4.1.1.1.2. Stabilni izotopi nitrata

Prethodno je navedeno kako postoje dva stabilna izotopa dušika: ^{14}N i ^{15}N. Junk & Svec (1958) navode kako je prosječna vrijednost ^{15}N u zraku konstantna s omjerom $^{15}N/^{14}N=272$. Odnosi dušikovih izotopa se uglavnom prikazuju u promilima u odnosu na N_2 iz atmosferskoga zraka korištenjem sljedeće jednadžbe (Kendall & McDonnell, 1998):

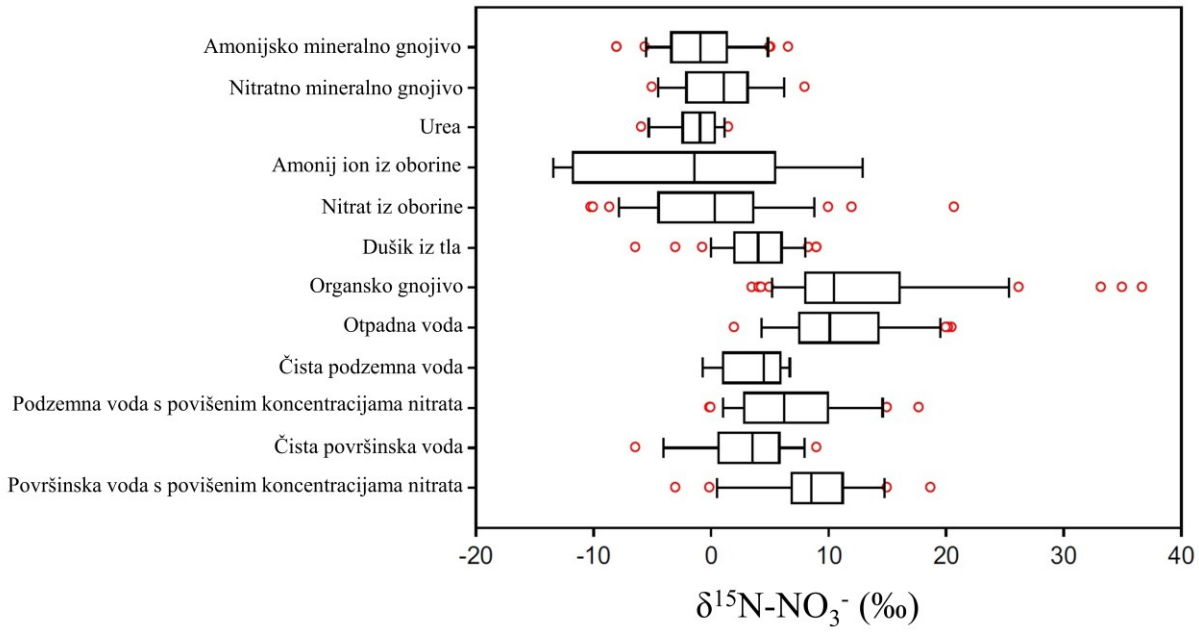
$$\delta^{15}N = \left[\frac{\left(\frac{^{15}N}{^{14}N}\right)_x}{\left(\frac{^{15}N}{^{14}N}\right)_{AIR}} - 1 \right] \cdot 1000 \qquad (4.7)$$

gdje *x* predstavlja uzorak, a *AIR* standard referentnog plina.

Mjerenje $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ iz podzemne vode može dati informacije o denitrifikaciji i izvoru onečišćenja nitratima (Kreitler, 1979; Kaplan & Magaritz, 1986; Mariotti et al., 1988; Wassenaar, 1995; Rodvang et al., 2004), ali i o anaerobnoj oksidaciji amonijeva iona (Clark, 2015). Karakteristične vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u raznim izvorima onečišćenja nitratima prikazane su na Slici 4.6 i u Tablici 4.3. Vidljivo je kako su određene vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ karakteristične za različite izvore onečišćenja. S druge strane, vidljivo je i da se neke vrijednosti izotopnih odnosa preklapaju, primjerice za nitrate iz organskog otpada (životinjski i ljudski otpad), septičkih jama (kanalizacijske mreže) i organskog stajskog gnojiva (Xue et al., 2009; Eppich et al., 2012; Fenech et al., 2012; Minet et al., 2012).

Također, izotopni odnosi mogu biti modificirani volatilizacijom, nitrifikacijom i denitrifikacijom, što može dovesti do različitih zaključaka povezanih s identifikacijom izvora onečišćenja (Clark & Fritz, 1997; Kendall et al., 2007; Aravena & Mayer, 2010). Organska gnojiva i otpadne vode su obogaćene vrijednostima $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na druge izvore. Razlog je volatilizacija amonijaka koja uzrokuje obogaćenje u rezidualnom amonij ionu koji

se naknadno pretvara u nitrate (Xue et al., 2009). Amonijska i nitratna mineralna gnojiva, kao i urea, se proizvode fiksacijom atmosferskog dušika te pokazuju manju varijaciju vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. Mala varijacija vrijednosti je posljedica slabe frakcionacije koja se događa uslijed fiksacije dušika (Flipse & Bonner, 1985). Tipične vrijednosti $\delta^{15}N$ atmosferskoga dušika su posljedica složenih kemijskih reakcija u atmosferi i raznih antropogeno uvjetovanih izvora kao što je primjerice izgaranje fosilnih goriva (Hübner, 1986; Kendall, 1998). Vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u tlu su povezane s brzinom procesa mineralizacije i nitrifikacije. Na vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u tlu mogu utjecati i razni drugi faktori kao što su debljina tla, vegetacija, klima i dr. (Kendall, 1998; Mayer et al., 2001).



Slika 4.6. Dijagram pravokutnika koji prikazuje $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ za različite izvore onečišćenja (Xue et al., 2009)

Postoji dosta istraživanja u kojima su se koristile vrijednosti stabilnih izotopa dušika iz nitrata u kombinaciji s osnovnim anionima i kationima. Primjerice, Kendall (1998) i Li et al. (2010) navode kako odnosi $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ s koncentracijama NO_3^-, $1/NO_3^-$ i $\ln NO_3^-$ mogu ukazati na procese miješanja nitrata iz različitih izvora onečišćenja i potencijalnu denitrifikaciju unutar hidrogeološkog sustava. Nepostojanje korelacije između navedenih parametara upućuje na postojanje velikog broja faktora koji utječu na ponašanje nitrata u podzemnoj vodi, kao što su primjerice nitrifikacija i istovremeno miješanje nitrata iz različitih izvora onečišćenja. Min et al. (2002) i Choi et al. (2007) su opazili kako postoji korelacija između povišenih koncentracija NO_3^- i pozitivnijih vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, kada glavni izvor

onečišćenja predstavlja organsko gnojivo. S druge strane, Iqbal et al. (1997) su opazili korelaciju između povišenih koncentracija nitrata i negativnijih vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ kada glavni izvor onečišćenja predstavljaju mineralna gnojiva. Xue et al. (2009) navode kako takve korelacije mogu biti korisne samo u situacijama kada postoji jedan izvor onečišćenja i kada nema frakcionacije. Min et al. (2002) su povezali osnovni kemijski sastav vode s vrijednostima $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. Pritom su kao glavne izvore onečišćenja identificirali mineralno i organsko gnojivo te ljudski otpad. Došli su do zaključka da promjena hidrogeokemijskog facijesa može ukazati na utjecaj onečišćenja uslijed procjeđivanja iz propusnih septičkih jama i korištenja organskog gnojiva. Karr et al. (2001) su testirali odnose $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ s koncentracijama nitrata, kalija i klorida. Došli su do zaključka da pozitivna korelacija između nitrata, kalija i klorida može ukazati na organsko stajsko gnojivo kao glavni izvor onečišćenja.

Tablica 4.3. Karakteristične vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u raznim izvorima onečišćenja

Izvor onečišćenja nitratima	**$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)**	**Referenca**
Anorganska mineralna gnojiva	-2 do 4	Freyer & Aly, 1974; Kreitler, 1979; Gormly & Spalding, 1979
	-4 do 4	Wassenaar, 1995; Vitoria et al., 2004; Motzer, 2006
	-7,6 do 3,6	Aravena & Mayer, 2010
	-3 do 2	Rolston et al., 1996
	-1 do 2	Kendall, 1998
Organski dušik iz tla	3 do 8	Freyer & Aly, 1974; Kreitler, 1979; Gormly & Spalding, 1979
	4 do 9	Wassenaar, 1995; Motzer, 2006
	2 do 8	Rolston et al., 1996; Kendall, 1998
Životinjski i ljudski otpad	10 do 20	Freyer & Aly, 1974; Kreitler, 1979; Gormly & Spalding, 1979
	> 10	Wassenaar, 1995; Motzer, 2006
	9 do 25	Rolston et al., 1996
	7 ± 3,2	Liu et al., 2006
Septičke jame	6 do 25	Rolston et al., 1996
Stajsko gnojivo	8 do 20	Heaton, 1986; Kendall, 1998
	7 do 30	Baily et al., 2011
Oborine	-12 do -3	Xiao & Liu, 2002; Motzer, 2006

Kako bi se omogućilo preciznije definiranje izvora onečišćenja povezanih s povišenim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi, kao i bolje razumijevanje geokemijskih procesa, početkom 1990-ih godina, u kombinaciji s $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, počeo se koristiti i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (Böttcher et al., 1990; Wassenaar, 1995; Aravena & Robertson, 1998; Fukada et al., 2003; Umezawa et

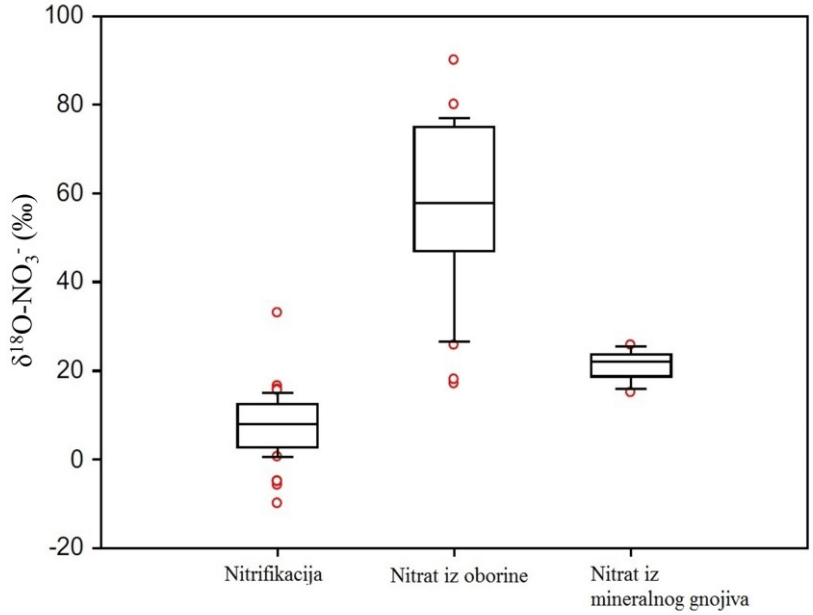
al., 2008; Otero et al., 2009; Hosono et al., 2011; Hosono et al., 2013). Durka et al. (1994) su pokazali kako se $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ može vrlo kvalitetno koristiti za razlikovanje atmosferskoga nitrata (od 52,5 ‰ do 60,9 ‰) i mikrobiološki proizvedenog nitrata u tlu (od 0,8 ‰ do 5,8 ‰). Također, $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ se može vrlo dobro koristiti pri razlikovanju nitrata iz mineralnog gnojiva od ostalih izvora nitrata. Xue et al. (2009) u pregledu rezultata različitih istraživanja dokazuju kako se $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ može vrlo dobro koristiti u razlikovanju nitrata nastalog putem nitrifikacije, nitrata iz mineralnog gnojiva i nitrata iz oborine (Slika 4.7).

Mikrobiološki proizveden nitrat je posljedica spajanja dva atoma kisika iz vode i jednog atoma kisika iz atmosfere (Anderson & Hooper, 1983; Hollocher, 1984; Böhlke et al., 1997; Durka et al., 1994; Wassenaar, 1995; Kendall, 1998; Mayer et al., 2001). Obzirom da vrijednosti $\delta^{18}O$ u okolišnoj vodi uglavnom variraju između -25 ‰ i 4 ‰, a $\delta^{18}O$ u atmosferskom kisiku iznosi 23,5 ‰ (Hollocher, 1984; Amberger & Schmidt, 1987; Aravena et al., 1993; Durka et al., 1994; Kendall, 1998), nitrat nastao uslijed nitrifikacije bi trebao imati vrijednosti $\delta^{18}O$ između -10 ‰ i 10 ‰. Međutim, ta razlika je nešto veća, odnosno ide do 15 ‰ (Aravena et al., 1993; Kendall, 1998; Mayer et al., 2001), a glavni razlozi su (Aravena et al., 1993; Wassenaar, 1995; Böhlke et al., 1997; Kendall, 1998; Mayer et al., 2001):

1. obogaćenje vode uslijed evaporacije;
2. vrijednosti $\delta^{18}O$ u kisiku iz tla su veće nego kod atmosferskoga kisika što je posljedica izotopne frakcionacije nastale uslijed disanja;
3. postoji značajna frakcionacija uslijed integracije atoma kisika u novoformirane nitrate;
4. odnos kisika iz vode i zraka nije 2:1;
5. različiti bakterijski procesi su dominantniji od reakcije nitrifikacije što uzrokuje integraciju veće količine atmosferskoga kisika u okolišu sa sniženim pH vrijednostima.

Vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u mineralnim gnojivima se kreću između 17 ‰ do 25 ‰. Razlog tome je korištenje atmosferskog kisika u njihovoj proizvodnji. Vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ iz oborine ovise o različitim procesima, ponajprije o izotopnoj frakcionaciji uslijed stvaranja nitrata putem grmljavina te izotopnog sastava kisika koji sudjeluje u stvaranju nitrata (Kendall, 1998). Kaown et al. (2009) navode da male vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, iako nesvojstvene mineralnom gnojivu, mogu ukazivati na brzu imobilizaciju amonijevih i dušičnih mineralnih gnojiva u organski dušik i naknadnu nitrifikaciju. Pasten-Zapata et al. (2014) zapažaju kako su vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ manje od 5,7 ‰ karakteristične za nitrifikaciju

amonij iona iz organskog i mineralnog gnojiva, septičkih jama ili mineralizaciju organskog dušika. Za većinu nitratnih mineralnih gnojiva te vrijednosti se uglavnom kreću oko 19,5 ‰. Iako koncentracije otopljenog kisika manje od 1 mg/l ukazuju na nemogućnost pojave nitrifikacije, Aravena & Mayer (2010) naglašavaju kako se nitrifikacija odvija izuzetno brzo, čak i onda kada se koncentracija otopljenog kisika kreće oko 0,3 mg/l. Sacchi et al. (2013) navode da se tijekom nitrifikacije vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ mogu smanjiti zato što se kisik iz nitrata izmjenjuje s kisikom iz podzemne vode. Pritom nitrificirana mineralna gnojiva mogu poprimiti vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ između -5 i 15 ‰.



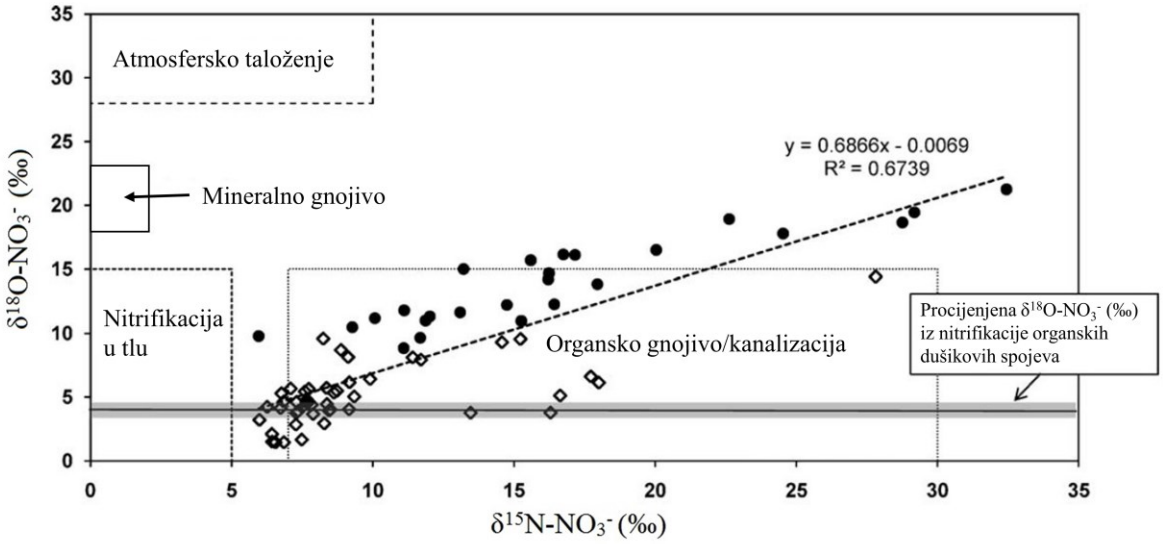
Slika 4.7. Dijagram pravokutnika koji prikazuje $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ nastalog putem nitrifikacije, iz oborina i iz mineralnog gnojiva (Xue et al., 2009)

Na Slici 4.8 prikazan je odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ te izvori onečišćenja na području vodonosnika u Wexfordu, Irska. Na Slici 4.9 je prikazan karakterističan odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ za pojedine izvore onečišćenja. Izvori nitrata mogu biti eksplozivi i pirotehnička sredstva te prirodni izvori u pustinjama (Motzer, 2006). Walvoord et al. (2003) navode kako su velike zalihe biodostupnog dušika u obliku nitrata (do 10000 kg/ha) previđene u globalnoj raspodjeli dušika. Pritom je pretpostavljeno da su ove količine dušika akumulirane u dubljoj zoni tala u aridnim područjima tijekom holocena. S obzirom na sve dostupne podatke o vrijednostima $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ karakteristične za pojedine izvore onečišćenja, konstruiran je dijagram koji je poslužio za prikaz izotopnog sastava nitrata koji se pojavljuju u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika (Slika 4.10).

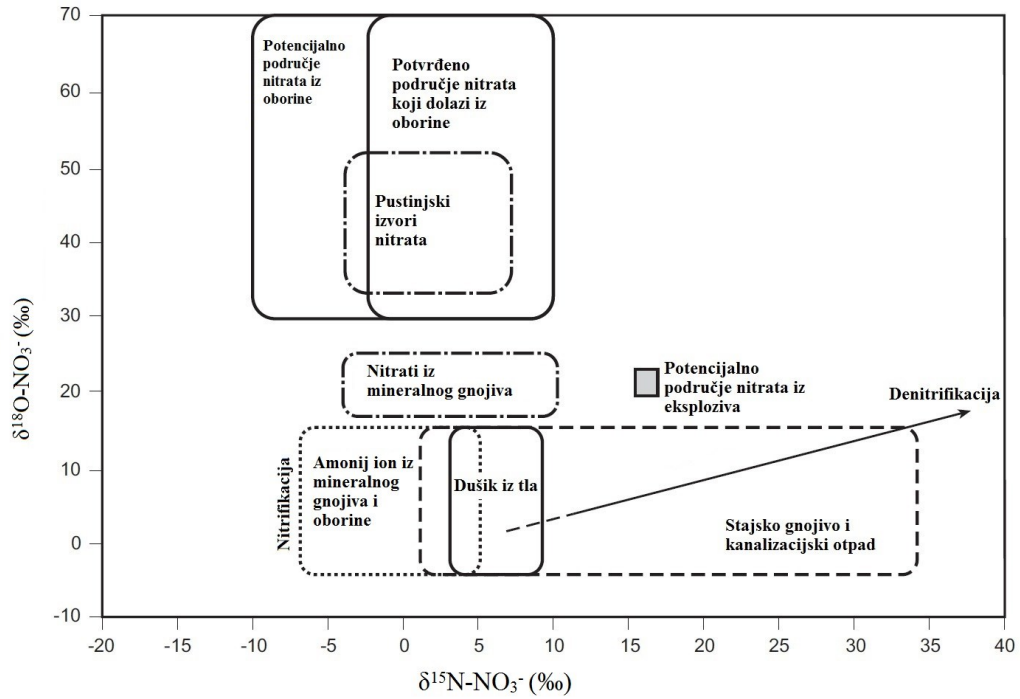
Na Slici 4.8 vidljivo je da se može procijeniti vrijednost $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ karakteristična za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva na pojedinom području. Pritom se koristi sljedeća jednadžba (Hollocher, 1984; Baily et al., 2011):

$$\delta^{18}O - NO_3^- = \frac{1}{3}\delta^{18}O_{O_2} + \frac{2}{3}\delta^{18}O_{H_2O} \tag{4.8}$$

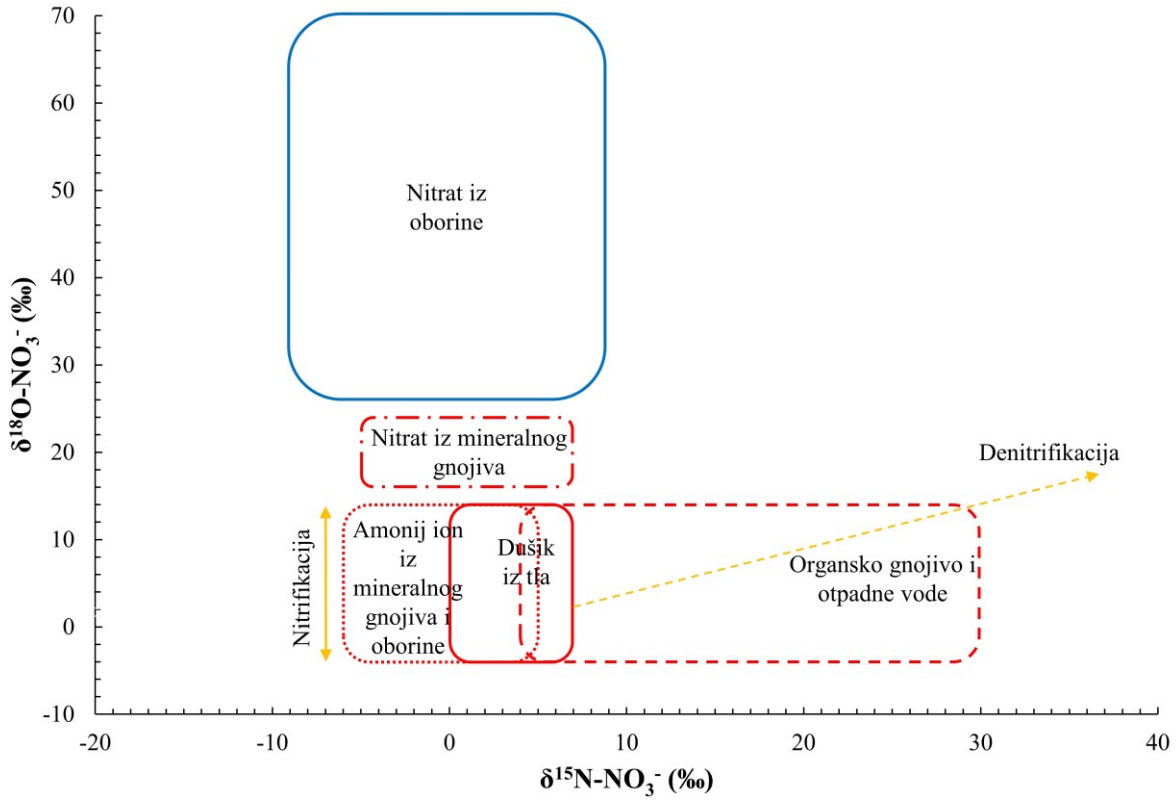
gdje $\delta^{18}O_{O_2}$ predstavlja vrijednost atmosferskoga kisika, a $\delta^{18}O_{H_2O}$ vrijednost kisika koji se pojavljuje u podzemnoj vodi promatranoga vodonosnika. Za $\delta^{18}O_{O_2}$ se uglavnom uzima vrijednost od 23,5 ‰, dok se za $\delta^{18}O_{H_2O}$ koriste vrijednosti izmjerene u podzemnoj vodi istraživanoga područja.



Slika 4.8. Prikaz odnosa $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ vrijednosti za dvije grupe piezometara u vodonosniku u Wexfordu, Irska (Kendall, 1998; Baily et al., 2011)

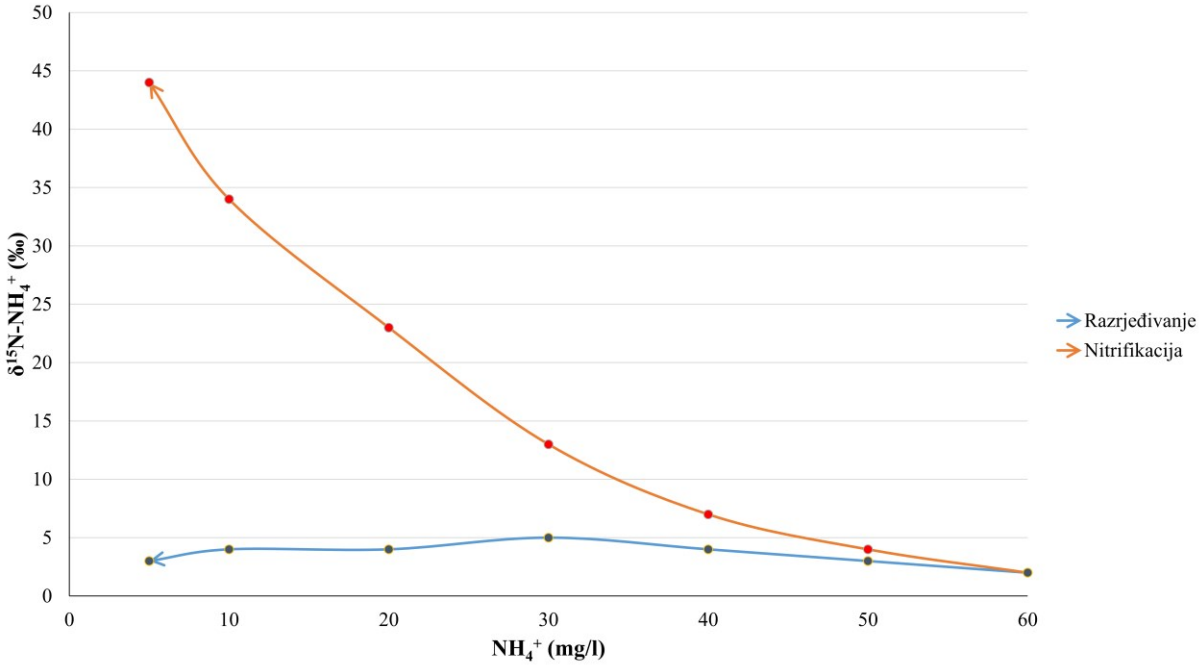


Slika 4.9. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ odnosa u karakterističnim izvorima onečišćenja (Motzer, 2006)



Slika 4.10. Odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ vrijednosti korišten za prikaz izotopnog sastava nitrata na području zagrebačkoga vodonosnika

Nitrifikacija se može utvrditi proučavanjem koncentracija NH_4^+ iona i vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NH_4^+$ (Slika 4.11 – Clark, 2015). Naime, pri oksidaciji amonij iona u nitrate više sudjeluje ^{14}N, što rezultira obogaćenjem rezidualnog amonij iona s ^{15}N.



Slika 4.11. Identifikacija nitrifikacije iz odnosa koncentracija amonij iona i $\delta^{15}N\text{-}NH_4^+$ (modificirano prema Clark, 2015)

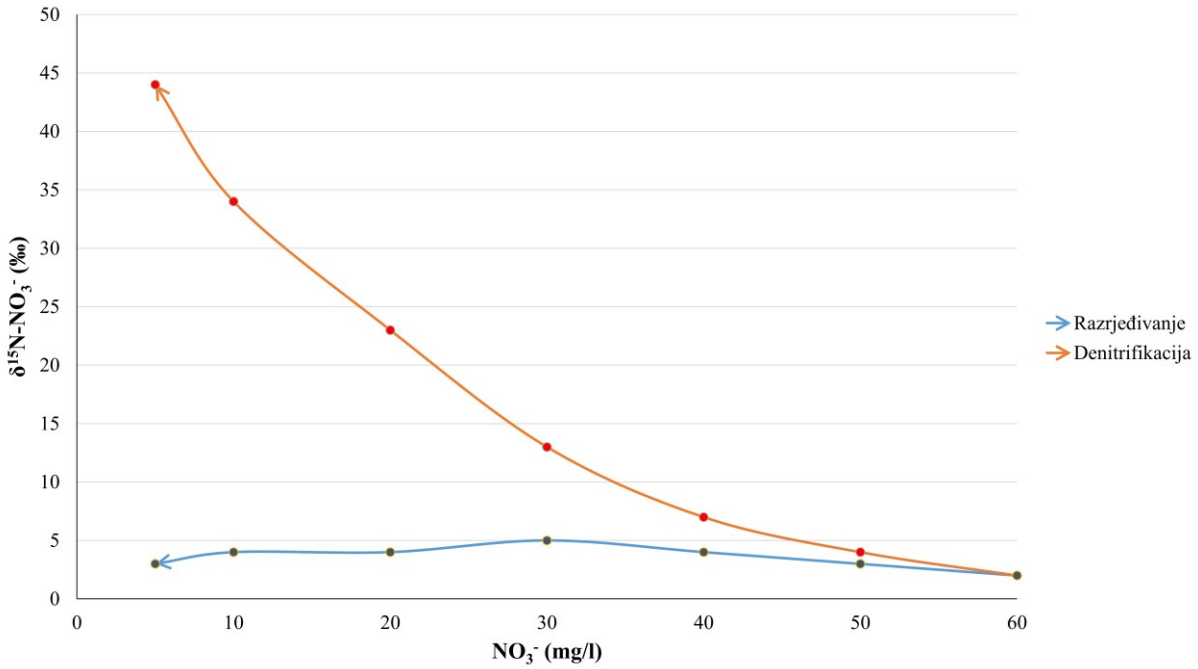
Analogno procesu nitrifikacije i rasta vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NH_4^+$, može se promatrati proces denitrifikacije NO_3^- i pridruženih $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ vrijednosti (Slika 4.12 – Clark, 2015). Böttcher et al. (1990) i Wassenaar (1995) navode da uslijed smanjenja koncentracija nitrata tijekom denitrifikacije vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ rastu. Također, Pasten-Zapata et al. (2014) navode da u slučaju kada uzorci vode s visokim i niskim koncentracijama nitrata imaju slične $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ vrijednosti, onda denitrifikacija ne predstavlja dominantni proces u promatranoj sredini. S druge strane, ako se izotopni odnosi između dušika i kisika povećaju otprilike do omjera 2:1, moguće je da dolazi do denitrifikacije. Aravena & Robertson (1998), Mengis et al. (1999), Böttcher et al. (1990) i Fukada et al. (2003) navode da se tijekom denitrifikacije frakcionacijski omjeri između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ kreću u granicama od 1,3-2,1:1. Hosono et al. (2013) naglašavaju da ti omjeri tijekom denitrifikacije mogu imati puno širi raspon. Li et al. (2010) navode da visoka vrijednost $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, u slučaju da su na uzorku izmjerene niske koncentracije nitrata, može upućivati na pojavu slabe denitrifikacije.

Korom (1992) navodi kako za pojavu denitrifikacije moraju biti ispunjena sljedeća četiri uvjeta:

- prisutan elektron akceptor;
- prisutan elektron donor;
- prisutna mikrobiološka populacija koja ima metaboličku sposobnost;
- moraju prevladavati reduktivni i anaerobni uvjeti.

Denitrifikacija se može izraziti kao kinetička reakcija prvog reda s koeficijentom raspadanja prvog reda (Frind et al., 1990; Shamrukh et al., 2001). Frind et al. (1990) navode kako se vrijeme poluraspada ($t_{1/2}$) nitrata kreće od 1 do 2,3 godine. Koeficijent raspadanja prvog reda λ vezan je uz vrijeme poluraspada prema sljedećoj jednadžbi:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \tag{4.9}$$



Slika 4.12. Identifikacija denitrifikacije iz odnosa koncentracija nitrata i $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (modificirano prema Clark, 2015)

Postojanje denitrifikacije se može potvrditi na temelju podataka o (Kendall, 1998):

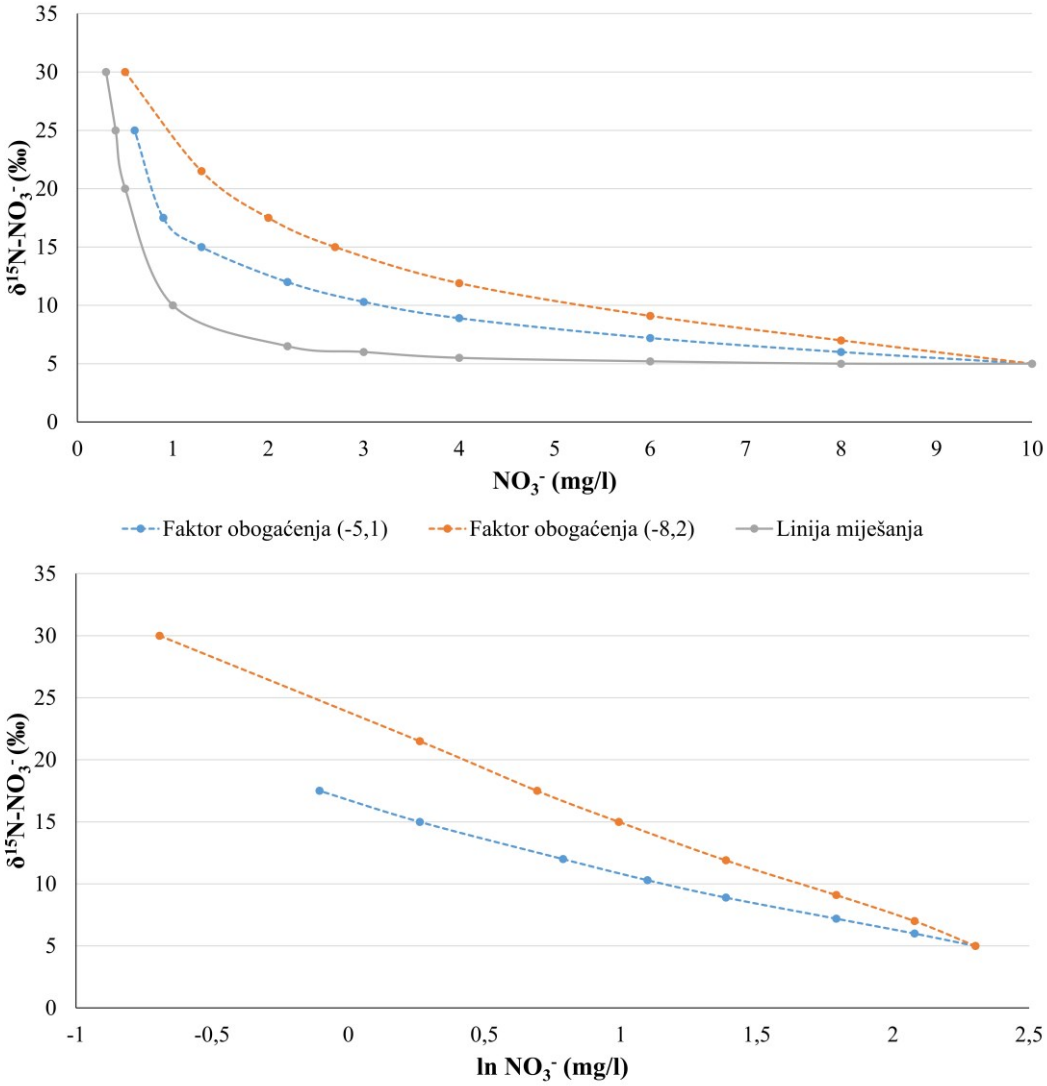
a) geokemijskim uvjetima;
b) obogaćenju $\delta^{15}N$ vrijednosti rezidualnog nitrata;
c) koncentracijama N_2, koji dominantno nastaje kao produkt denitrifikacije.

Kada se govori o geokemijskim uvjetima, onda se uglavnom misli na postojanje određenih oksidacijsko-redukcijskih uvjeta i polja stabilnosti određenih dušikovih spojeva. Pojavu denitrifikacije prati smanjenje količine otopljenog kisika te povišenje koncentracije željeza i mangana. Kendall (1998) navodi kako je denitrifikacija, kao i drugi redukcijski procesi, u podzemnoj vodi povezana s povišenjem alkaliteta (uglavnom bikarbonatnog iona) koji je posljedica oksidacije organske tvari. Na ovaj način denitrifikacija uzrokuje porast vrijednosti $\delta^{13}C$ na otprilike -23 ‰ u odnosu na uobičajene vrijednosti hidrogenkarbonata čije vrijednosti se kreću oko -12 ‰ (Aravena & Robertson, 1998).

Rast $\delta^{15}N$ rezidualnog nitrata tijekom denitrifikacije proporcionalan je prirodnom logaritmu rezidualne frakcije nitrata, što se može opisati Rayleighovom jednadžbom čija aproksimacija glasi (Mariotti et al., 1981):

$$\delta R_r = \delta R_0 + \varepsilon \ln C / C_0 \qquad (4.10)$$

gdje δR_r predstavlja vrijednost $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u vremenu t, δR_0 početnu vrijednost $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, C koncentraciju nitrata u vremenu t, C_0 početnu koncentraciju nitrata, a ε faktor obogaćenja. Na Slici 4.13 vidljiv je prikaz denitrifikacije koja je posljedica dva različita faktora obogaćenja, i krivulja koja predstavlja izmiješanu vodu s različitim vrijednostima $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. Budući da krivulje uzrokovane denitrifikacijom ili miješanjem mogu biti identične, nužno je $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ vrijednosti usporediti s $1/NO_3^-$ vrijednostima (pojava linearne ovisnosti ukoliko postoji miješanje nitrata iz dva izvora) ili s prirodnim logaritmom koncentracija NO_3^- (pojava linearne ovisnosti ukoliko postoji proces, primjerice denitrifikacija, koji se može opisati Rayleighovom jednadžbom; Kendall, 1998).



Slika 4.13. Prikaz odnosa $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ s koncentracijama NO_3^- (mg/l) i ln NO_3^- (mg/l) koji mogu ukazati na denitrifikaciju i miješanje nitrata iz različitih izvora (modificirano prema Mariotti et al., 1988; Kendall, 1998)

Faktori obogaćenja karakteristični za pojavu denitrifikacije su raznoliki, i uglavnom se kreću od -40 do -5 ‰ (Delwiche & Steyn, 1970; Mariotti et al., 1981; Hübner, 1986). Međutim, Mariotti et al. (1988) navode kako se faktori obogaćenja u podzemnoj vodi uslijed denitrifikacije uglavnom kreću između -5 i -8 ‰. Pritom ovu pojavu objašnjavaju na dva načina. Jedno od objašnjenja tiče se slabo propusnih vodonosnika koji mogu predstavljati ponor za koncentracije nitrata u kojem se učinkovito smanjuje faktor obogaćenja. To se događa u slučajevima kada stijena sadrži puno slabo povezanih pora u kojima gradijent koncentracije uzrokuje molekularnu difuziju kojom dolazi do smanjenja koncentracije nitrata. Drugo objašnjenje je vezano uz pretpostavku da denitrifikacija predstavlja glavni faktor koji kontrolira vrijednosti faktora obogaćenja. Denitrifikacija zapravo predstavlja reakciju prvog

reda gdje spora reakcija uzrokovana niskim temperaturama ili malim količinama elektron donora rezultira većom frakcionacijom (Mariotti et al., 1981). To znači da male vrijednosti faktora obogaćenja (oko -5 ‰) upućuju na brzu, a velike vrijednosti (-30±6 ‰) upućuju na sporu denitrifikaciju. Višak N_2 može također ukazati na pojavu denitrifikacije budući da N_2 predstavlja glavni produkt denitrifikacije. Većina međuprodukata (NO_2, N_2O i NO) pojavljuje se u vrlo rijetkim slučajevima i u niskim koncentracijama. Otopljeni N_2 koji se nalazi u podzemnoj vodi pritom sadrži atmosferski N_2, dobiven uslijed napajanja vodonosnika, i višak N_2 koji je posljedica denitrifikacije.

Kod proučavanja izotopa dušika i kisika u nitratu iz podzemne vode najveći problem predstavlja definiranje razlike između podrijetla nitrata iz organskog gnojiva i raznih oblika otpadne vode. U tom smislu najrealniju procjenu može dati usporedba izotopa dušika iz nitrata s izotopom bora (^{11}B) (Widory et al., 2005; Sacchi et al., 2013). Uzorci koji imaju visoke koncentracije nitrata i vrijednosti $\delta^{11}B$ veće od 20 ‰ dolaze dominantno iz organskog gnojiva (Eppich et al., 2012). Clark (2015) navodi kako se bor u podzemnoj vodi pojavljuje u jako niskim koncentracijama. Međutim, njegova koncentracija u organskom gnojivu i efluentu iz septičkih jama je puno veća. U Tablici 4.4 prikazani su rasponi vrijednosti $\delta^{11}B$ u odnosu na karakteristične izvore onečišćenja. Budući da ne postoje nikakve informacije o koncentracijama bora na istraživanom području, kao i zbog visokih cijena tih analiza, one se u ovom istraživanju nisu koristile.

Tablica 4.4. Prikaz raspona vrijednosti $\delta^{11}B$ u odnosu na karakteristične izvore onečišćenja (Widory et al., 2004; 2012; Klopmann et al., 2009; Eppich et al., 2012; Clark, 2015)

Izvor bora	**Minimalna vrijednost $\delta^{11}B$ (‰)**	**Maksimalna vrijednost $\delta^{11}B$ (‰)**
Mineralno gnojivo	-3	25
Otpadna voda	-8	-2
Kravlje gnojivo	10	30
Gnojivo peradi	15	29
Svinjsko gnojivo	7	42

Intenzivnije korištenje izotopnog sastava nitrata u određivanju podrijetla nitrata, tj. determinaciji izvora onečišćenja nitratima omogućeno je razvojem metoda pomoću kojih je pojednostavljeno određivanje stabilnih izotopa dušika i kisika u otopljenom nitratu u malim uzorcima vode s niskim koncentracijama nitrata:

1. *„metoda ionske zamjene ili $AgNO_3^-$ metoda“* (*engl. Ion-exchange or $AgNO_3^-$ method* – Chang et al., 1999; Silva et al., 2000);
2. *„bakterijska denitrifikacijska metoda“* (*engl. Bacterial denitrification method* – Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002; Rock & Ellert, 2007);
3. *„metoda redukcije kadmija ili Azid metoda“* (*engl. Cadmium reduction method or Azide method* – McIlvin & Altabet, 2005).

Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, ali su rezultati određeni pomoću njih vrlo pouzdani. Sve analize stabilnih izotopa nitrata u okviru ove doktorske disertacije napravljene su pomoću bakterijske denitrifikacijske metode korištenjem masenog spektrometra (DeltaV + PreCon) u izotopnom laboratoriju Sveučilišta u Calgary-u. Korišteni standardi prikazani su u Tablici 4.5. Za pripremu, obradu i analizu podataka korišten je LIMS.

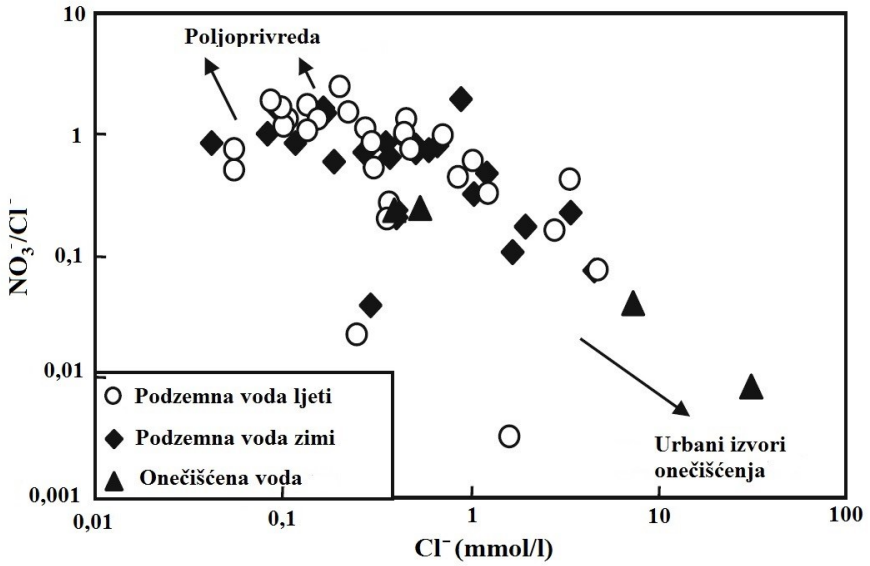
Tablica 4.5. Standardi korišteni za analizu stabilnih izotopa nitrata

Standard	**$\delta^{15}N$ (‰ AIR N_2)**	**$\delta^{18}O$ (‰ VSMOW)**
IAEA N1	0,4 ± 0,2	-
IAEA N2	20,3 ± 0,2	-
IAEA NO3	4,7 ± 0,2	25,6 ± 0,4
USGS 32	180 ± 1,0	25,7 ± 0,4
USGS 34	-1,8 ± 0,2	-27,9 ± 0,6
USGS 35	2,7 ± 0,2	57,5 ± 0,6

4.1.1.2. Molarni omjeri nitrata i iona

Promatranje omjera nitrata i klorida, te nitrata i kalija može ukazati na podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi, odnosno na glavne izvore onečišćenja nitratima.

Li et al. (2010) su u svojim istraživanjima zaključili kako je kemijsko ponašanje klorida u vodi, u odnosu na ostale glavne ione, veoma konzervativno. Izvori klorida mogu biti prirodni, primjerice otapanje minerala. Međutim, koncentracije klorida u podzemnoj vodi mogu biti posljedica poljoprivredne proizvodnje, propusnih septičkih jama, životinjskog otpada, korištenja soli za odleđivanje cesta uslijed zimskih uvjeta i dr. Promatranjem koncentracija klorida, kao i njihovog omjera s koncentracijama nitrata, može se dobiti opća slika o odnosu poljoprivrednih i urbanih izvora onečišćenja na istraživanom području (Slika 4.14). Međutim, ako koncentracije klorida koje dolaze iz različitih izvora onečišćenja vremenski variraju, omjeri koncentracija nitrata i klorida su raznoliki te kao takvi ne mogu biti dobar pokazatelj miješanja vode ili denitrifikacije na istraživanom području.



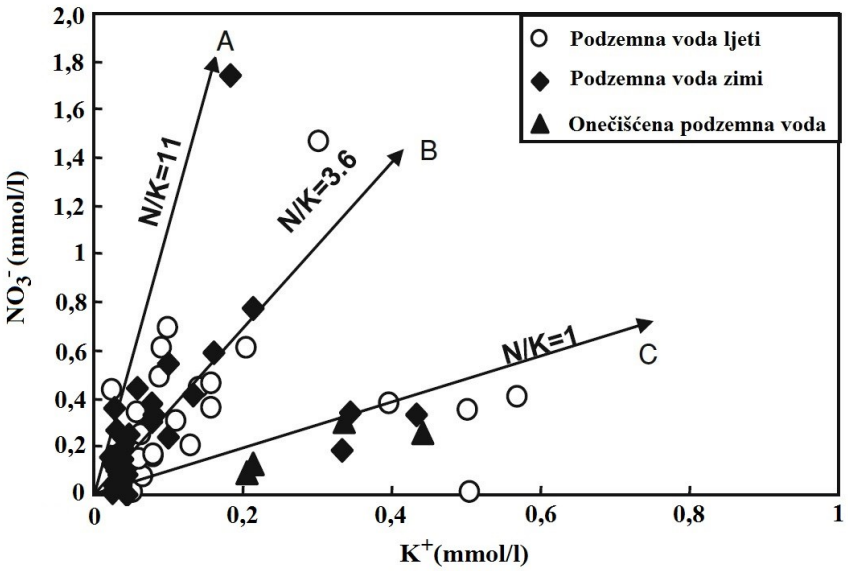
Slika 4.14. Prikaz molarnih odnosa NO_3^-/Cl^- u usporedbi s koncentracijama Cl^- na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li et al., 2010)

Hem (1985) i Li et al. (2010) navode kako je sadržaj kalija u vodi mali zbog stabilnosti kalijevih alumosilikatnih minerala i adsorpcije, ali i zbog asimilacije putem biljaka. Izvor kalija mogu biti i razna gnojiva. Zeng & Sun (1999) te Chen (2001) utvrdili su kako su molarni omjeri dušika i kalija u pokrajini Guizhou u organskom gnojivu, u razdoblju između 1950. i 1996. godine, bili između 10 i 12. S druge strane, tijekom 1990-ih, isti molarni odnosi u mineralnim gnojivima su se kretali između 3 i 4, što su potvrdili Li et al. (2010) proučavanjem podzemne vode Zunyi vodonosnika (Slika 4.15). Razlika u molarnim omjerima nitrata i kalija u mineralnim i organskim gnojivima upućuje na to da bi se proučavanje molarnih omjera moglo koristiti u definiranju izvora onečišćenja nitratima. Također, vrlo mali molarni odnos (oko 1), zajedno s povišenim koncentracijama kalija, može upućivati na izvore onečišćenja poput propusne kanalizacijske mreže ili septičkih jama (Li et al., 2010). Naravno, što je različitiji taj omjer, to je i veća mogućnost da je podrijetlo nitrata istovremeno vezano uz više izvora onečišćenja. Datta et al. (1997) su utvrdili kako se koncentracije kalija i nitrata mogu razrijediti putem disperzijskog miješanja, difuzije i adsorpcije koja se događa u smjeru tečenja podzemne vode. U slučaju dominantno šljunkovitoga aluvijalnoga vodonosnika procesi difuzije i adsorpcije su vjerojatno zanemarivi, dok određena količina disperzijskog miješanja sigurno postoji.

Navedeni molarni omjeri izračunati su za sve dostupne analize, kako na temelju povijesnih analiza kvalitete podzemne vode, tako i na kemijskim podacima izmjerenim na uzorkovanoj vodi. Osim njih, dodatno su izračunati i molarni omjeri nitrata i natrija. Budući

da na istraživanom području ne postoje značajni prirodni izvori natrijevog klorida, primjerice more i slana jezera, za pretpostaviti je kako su povišene koncentracije natrija i klorida u promatranom vodonosniku posljedica organskog izvora onečišćenja, a ne anorganskog, tj. mineralnih gnojiva. Naime, natrijev klorid se koristi kao sirovina u raznim granama industrije, primjerice u kemijskoj, tekstilnoj i prehrambenoj. Također, predstavlja i neizostavan začin jela, kako u ljudskoj, tako i u životinjskoj prehrani. Služi i kao sredstvo za sprječavanje stvaranja leda na prometnicama zimi, kao konzervans i dr.

Prosječni, minimalni i maksimalni molarni omjeri prikazani su tablično, dok su svi molarni omjeri prikazani grafički. Kako bi interpretacija molarnih omjera bila korisnija te kako bi se lakše uvidjela razlika između molarnih omjera različitih područja, podaci su dodatno opisani linearnim funkcijama čiji je odsječak na osi *y* nula. Na taj način dobiveni su nagibi pravaca molarnih omjera karakteristični za određena područja.



Slika 4.15. Prikaz molarnih omjera između NO_3^- i K^+ na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li et al., 2010)

4.1.1.3. Određivanje osnovnih fizikalno-kemijskih i kemijskih parametara

U okviru ovog poglavlja prikazane su metode korištene pri određivanju osnovnih fizikalno-kemijskih i kemijskih parametara pri čemu se misli na određivanje koncentracija osnovnih aniona i kationa, temperature, pH, električne vodljivosti i ORP-a.

Određivanje osnovnih aniona i kationa

Osnovni anioni i kationi su određeni pomoću ionske kromatografije koja predstavlja metodu fizikalno-kemijskog odjeljivanja u kojoj se sastojci raspodjeljuju između dviju faza. Pritom je jedna faza nepokretna, dok je druga pokretna i kreće se u određenom smjeru (Ettre, 1993; Cerjan-Stefanović et al., 1999).

Za određivanje koncentracija osnovnih aniona i kationa korišten je Dionexov sustav ICS-90 (*engl. Ion Chromatography System 90*). ICS-90 sustav analiziranja se sastoji od četiri glavne faze (Dionex, 2006 – Slika 4.16):

1. dodavanje eluata;
2. separacija;
3. detekcija;
4. analiza podataka.

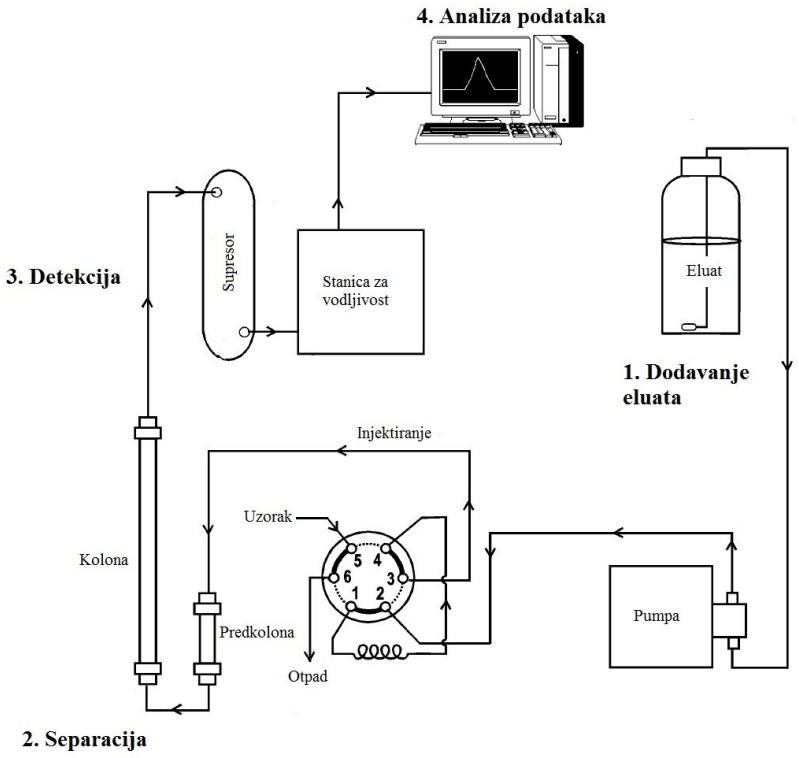
Eluat je tekućina koja pomaže kod razdvajanja iona uzorka te zapravo nosi uzorak kroz cijeli sustav. ICS predstavlja izokratski sustav što znači da su sastav i koncentracija eluata konstantni za cijelo vrijeme analize uzorka. Uzorak se može injektirati ručno ili pomoću automatskog pribora za injektiranje uzorka. Za potrebe ovog istraživanja svi uzorci su injektirani ručno. U okviru ovog sustava pumpa tjera eluat i uzorak kroz kolonu. Kolona predstavlja kemijski inertnu cijev koja je izgrađena od polimerne smole.

Kako uzorak i eluat prolaze kroz kolonu dolazi do separacije iona. Separacija predstavlja ionsku izmjenu. Bazira se na pretpostavci da različiti ioni prolaze kroz kolonu različitim brzinama, ovisno o njihovoj interakciji s različitim mjestima ionske izmjene.

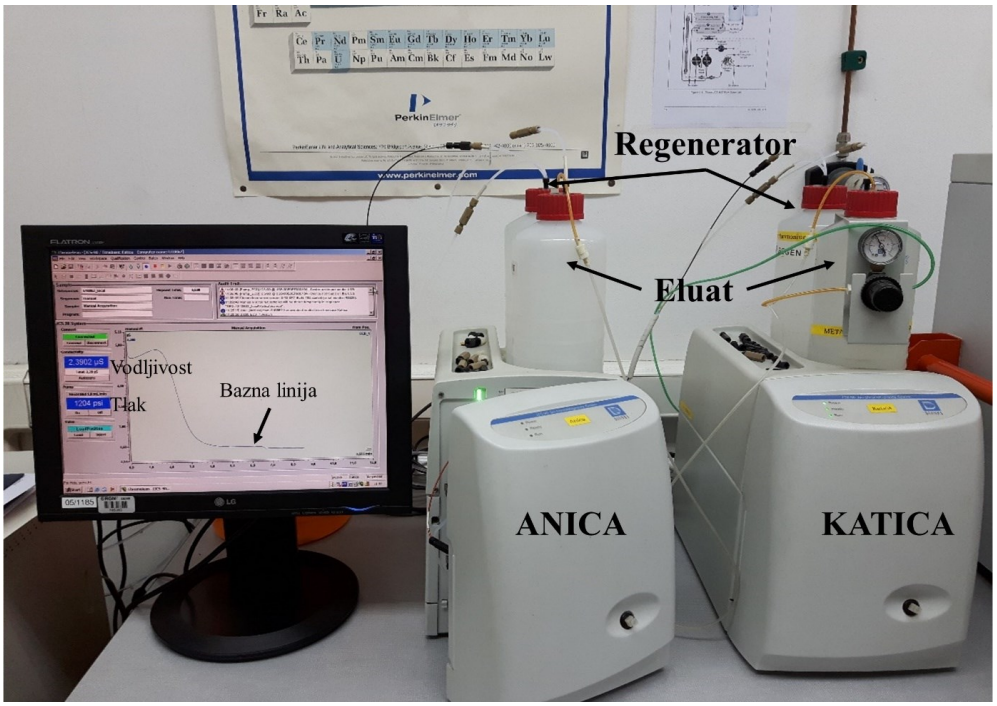
Nakon što eluat i uzorak prođu kroz kolonu, prolaze kroz supresor koji selektivno pojačava detekciju iona uzorka te istovremeno potiskuje vodljivost eluata. Pritom stanica za vodljivost mjeri električnu vodljivost iona kako oni izlaze iz supresora te proizvodi signale na temelju kemijskog ili fizikalnog svojstva uzorka.

Stanica za vodljivost prosljeđuje signal na računalo na kojem se nalazi instaliran kromatografski softver (u ovom slučaju *Chromeleon, verzija 6.4*). Softverom se podaci analiziraju na način da se uspoređuju pikovi u kromatogramu u odnosu na vrijednosti iz standardnih otopina. Kromatogram predstavlja zapis analitičkoga signala u ovisnosti o vremenu razvijanja ili obujmu eluata (Horvat, 2013). Softver zapravo identificira ione na temelju njihovih retencijskih vremena nailazaka te kvantificira koncentraciju na temelju integracije područja ispod signala ili visine signala.

Bitno je napomenuti kako se ICS-90 sastoji od dva pojedinačna uređaja spojena u jedan sustav (Slika 4.17). Pritom se pomoću jednog uređaja mjere koncentracije aniona (*Anica*), a pomoću drugog koncentracije kationa (*Katica*). Analize se mogu provoditi istovremeno. To znači i da postoje dva različita eluata. Za anione se koristi karbonatni eluat, a za katione metasulfonska kiselina. Kako bi se obnavljala mogućnost supresora za potiskivanje vodljivosti, on se obnavlja pomoću regeneratora. Kao regenerator za analize aniona koristi se razrijeđena sumporna kiselina, dok se kao regenerator za analize kationa koristi tetrabutil amonij hidroksid. Mjerenje počinje tek onda kada se postigne bazna linija. Kalibracija se radi kada dođe do promjene eluata i regeneratora ili nekog drugog dijela sustava. Kalibracija se radila na minimalno tri točke (Slika 4.18). Koncentracije su prikazane u Tablici 4.6. Vidljivo je kako se pomoću ovog sustava može izmjeriti koncentracija sedam aniona (F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-} i SO_4^{2-}) i šest kationa (Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} i Ca^{2+}). Uglavnom se koristila linearna prilagodba za kalibraciju. Na Slici 4.18 prikazan je primjer linearne kalibracije za kloride (četiri točke) i kalcij (tri točke) na uzorku ZG-91. Na Slikama 4.19 i 4.20 prikazana je analiza vrhova svih zabilježenih aniona i kationa na uzorku ZG-91. Rjeđe je korištena linearna kalibracija s pomakom, dok je za određivanje koncentracije amonij iona i litija korištena kvadratična prilagodba za kalibraciju. Pomoću ICS-90 sustava nije moguće odrediti koncentracije hidrogenkarbonatnog iona (HCO_3^-). Shodno tome, one su određene titracijom.



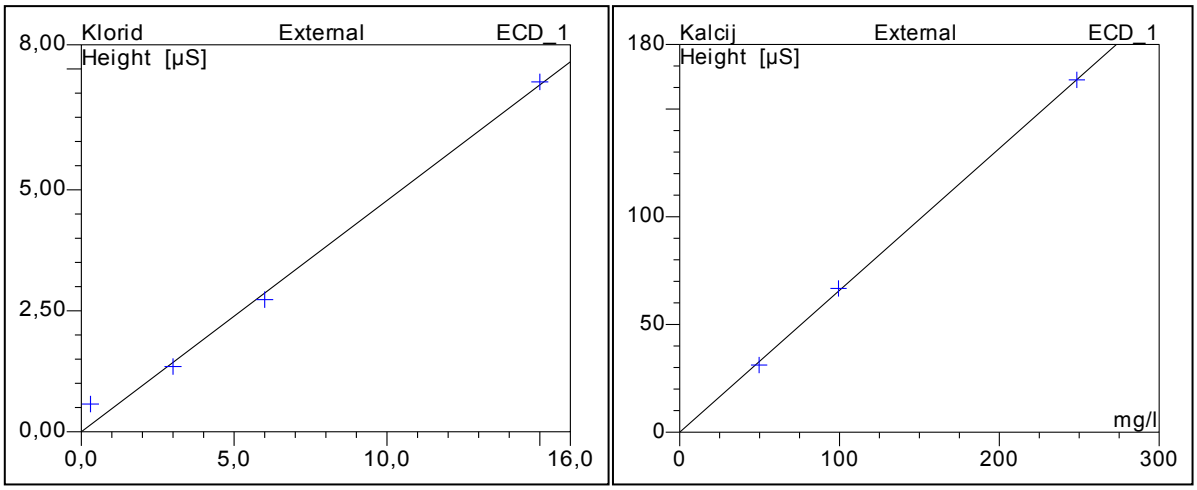
Slika 4.16. Shematski prikaz Dionexovog ICS-90 sustava (Dionex, 2006)



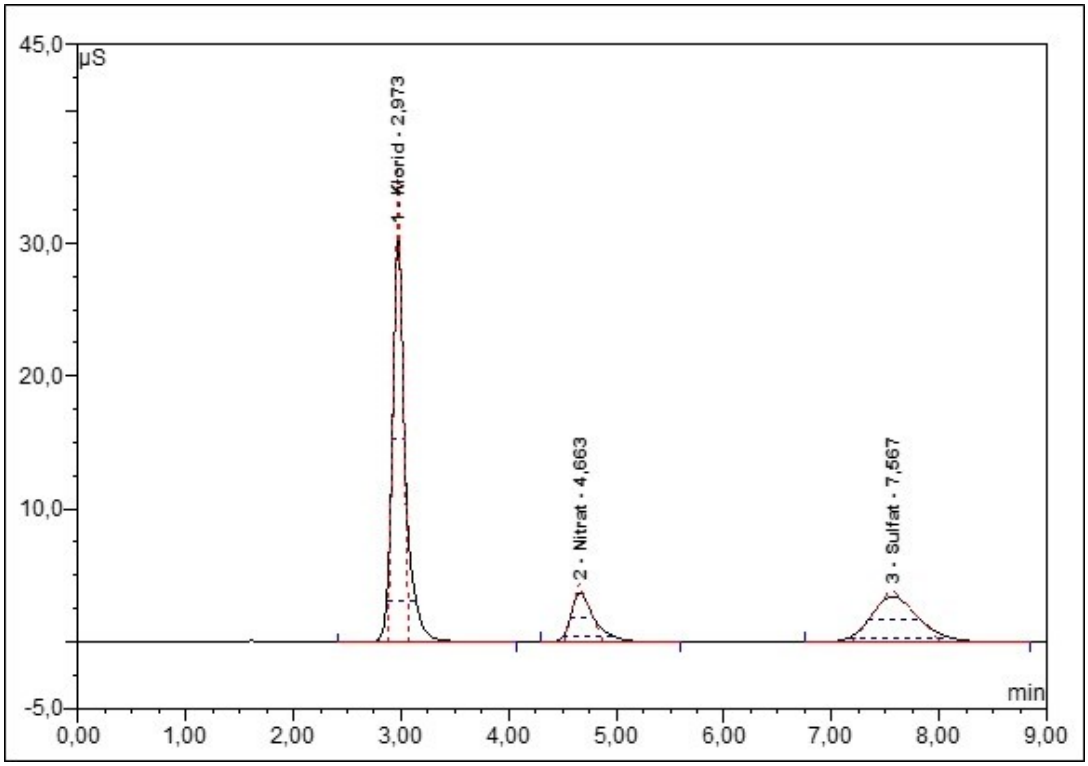
Slika 4.17. Prikaz Dionexovog ICS-90 sustava

Tablica 4.6. Prikaz razrjeđenja standarda za kalibraciju

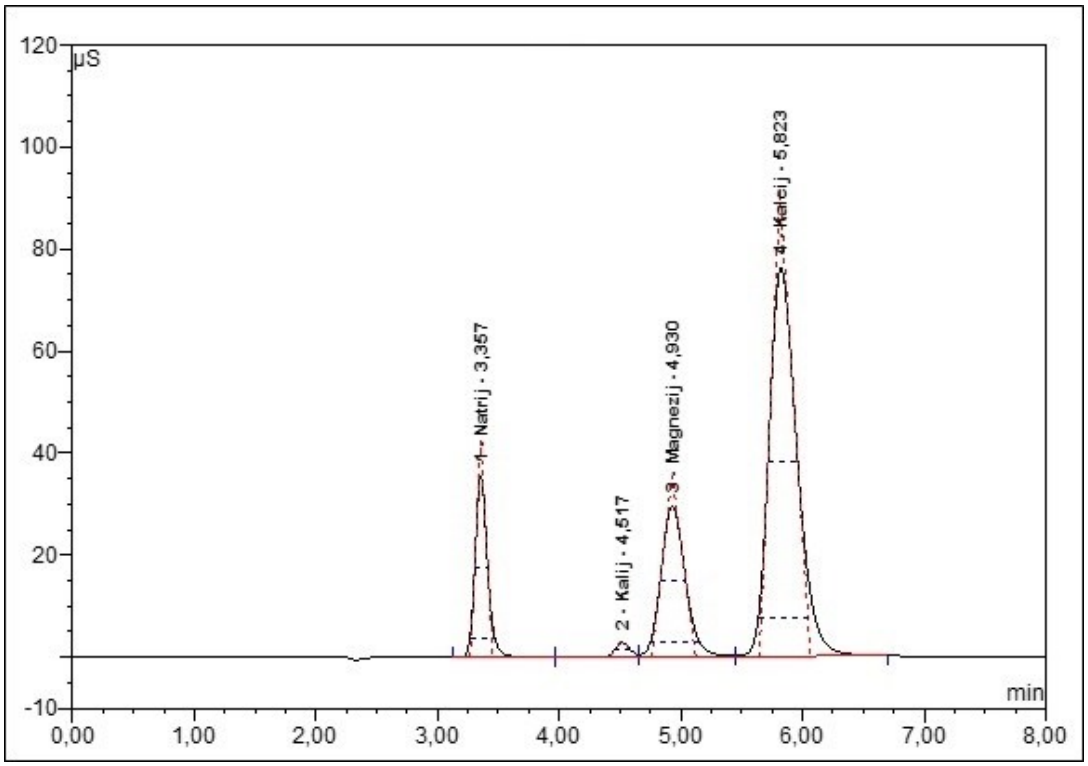
Ion	**Originalna koncentracija 100%-tne otopine (mg/l)**	**Koncentracija 50%-tne otopine (mg/l)**	**Koncentracija 20%-tne otopine (mg/l)**	**Koncentracija 10%-tne otopine (mg/l)**	**Koncentracija 1%-tne otopine (mg/l)**
F^-	20	10	4	2	0,2
Cl^-	30	15	6	3	0,3
NO_2^-	100	50	20	10	1
Br^-	100	50	20	10	1
NO_3^-	100	50	20	10	1
PO_4^{3-}	150	75	30	15	1,5
SO_4^{2-}	150	75	30	15	1,5
Li^+	50,10	25,05	10,02	5,01	0,501
Na^+	199	99,50	39,80	19,90	1,99
NH_4^+	250	125	50	25	2,5
K^+	498	249	99,60	49,80	4,98
Mg^{2+}	250	125	50	25	2,5
Ca^{2+}	497	248,5	99,40	49,70	4,97



Slika 4.18. Linearna kalibracija klorida i kalcija s četiri, odnosno tri točke za uzorak ZG-91



Slika 4.19. Kromatogram aniona na uzorku ZG-91



Slika 4.20. Kromatogram kationa na uzorku ZG-91

Određivanje alkaliteta titracijom

Alkalitet vode ovisi o koncentraciji hidroksida, karbonata te hidrogenkarbonata alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, uglavnom kalija, natrija, kalcija i magnezija. Alkalitet predstavlja kvantitativnu sposobnost medija za reakciju s vodikovim ionima. Postoje dvije vrste alkaliteta (HRN EN ISO 9963-1:1998):

1. alkalitet prema fenolftaleinu ili djelomični alkalitet (A_P) – pH prijelaz od 8,0 do 9,8;
2. alkalitet prema metiloranžu ili ukupni alkalitet (A_T) – pH prijelaz od 3,0 do 4,4.

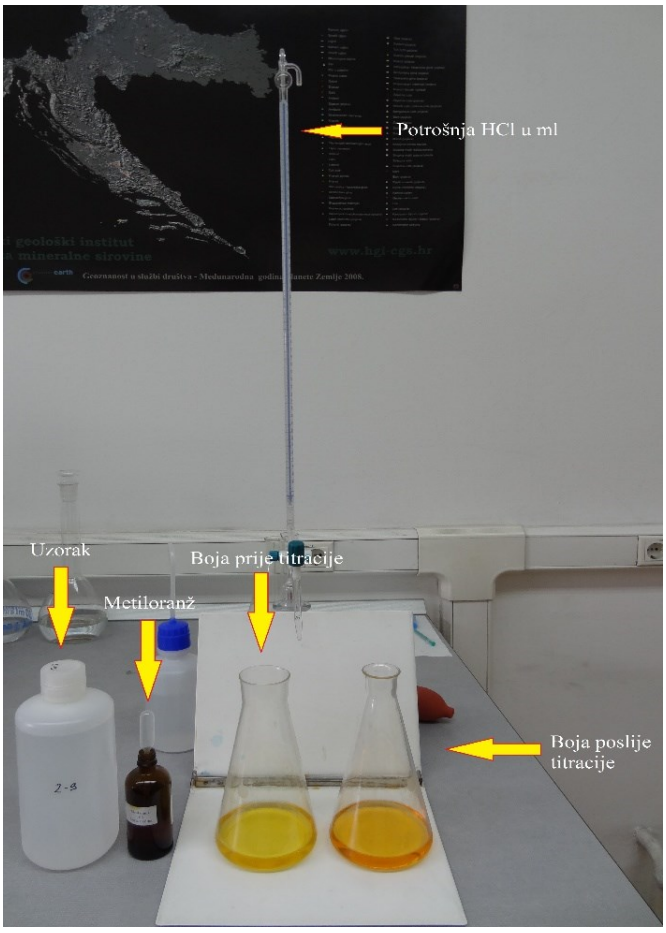
Djelomični alkalitet je posljedica prisutnosti hidroksida, karbonata ili njihove smjese u vodi, dok je ukupni alkalitet posljedica prisutnosti karbonata, hidrogenkarbonata, hidroksida, smjese hidroksida i karbonata ili smjese karbonata i hidrogenkarbonata u vodi. Vidljivo je kako ne postoji mogućnost istovremene prisutnosti hidrogenkarbonata i hidroksida u uzorku, što prikazuje sljedeća jednadžba:

$$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (4.11)$$

Alkalitet vode se određuje pomoću titracije vode s kloridnom kiselinom. Ukoliko uzorci vode imaju pH manji od 8,3 smatra se da je djelomični alkalitet 0. Budući da su svi skupljeni uzorci imali pH manji od 8,3, određivan je samo alkalitet prema metiloranžu, odnosno ukupni alkalitet. Volumen utrošene kiseline uslijed određivanja ukupnog alkaliteta označava se s m_a, dok se volumen utrošene kiseline kod određivanja djelomičnog alkaliteta označava s p_a. Potrošnja kiseline izračunata titracijom pomoću metiloranža, u slučaju da p_a iznosi 0, predstavlja volumen koji je potreban za neutralizaciju hidrogenkarbonata. Shodno tome, količina hidrogenkarbonata se može izračunati pomoću sljedeće jednadžbe:

$$m_{HCO_3^-} = \frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot M_{HCO_3^-}}{V_{uzorka}} \cdot 1000 \qquad (4.12)$$

gdje $m_{HCO_3^-}$ predstavlja koncentraciju hidrogenkarbonatnog iona u mg/l, V_{HCl} potrošeni volumen HCl (Slika 4.21), c_{HCl} koncentraciju HCl-a, $M_{HCO_3^-}$ molarnu masu, a V_{uzorka} volumen uzorka.



Slika 4.21. Primjer titracije na uzorku

Određivanje temperature, pH, ORP i EC

Većina mjerenja temperature, pH i ORP (108 od 149 uzorka) izmjerena je *in-situ* pomoću mjerača tvrtke *„Hanna instruments“* (Slika 4.22). ORP je mjeren pomoću srebro/srebrov klorid elektrode te je standardiziran u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (+0,21 V) za temperaturu od 10 do 15 °C budući da je većina uzorkovane vode imala temperaturu u tim granicama. Za prvih 37 uzoraka temperatura vode je također izmjerena *in-situ*, ali su mjerenja obavljena od strane djelatnika *„Nastavnog zavoda za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar“* i *„Vodoopskrbe i odvodnje d.o.o“*. Vrijednosti pH za prvih 37 uzoraka su izmjerene u laboratoriju pomoću pH metra *„pH 315i“* tvrtke WTW. Sve vrijednosti električne vodljivosti (*engl. electrical conductivity* – EC) izmjerene su u laboratoriju pomoću uređaja za mjerenje električne vodljivosti *„Cond 3110“* tvrtke WTW (Slika 4.23).

Slika 4.22. Mjerenje pH prije uzorkovanja na piezometru Mm-325

Slika 4.23. Mjerenje električne vodljivosti na uzorku ZG-14

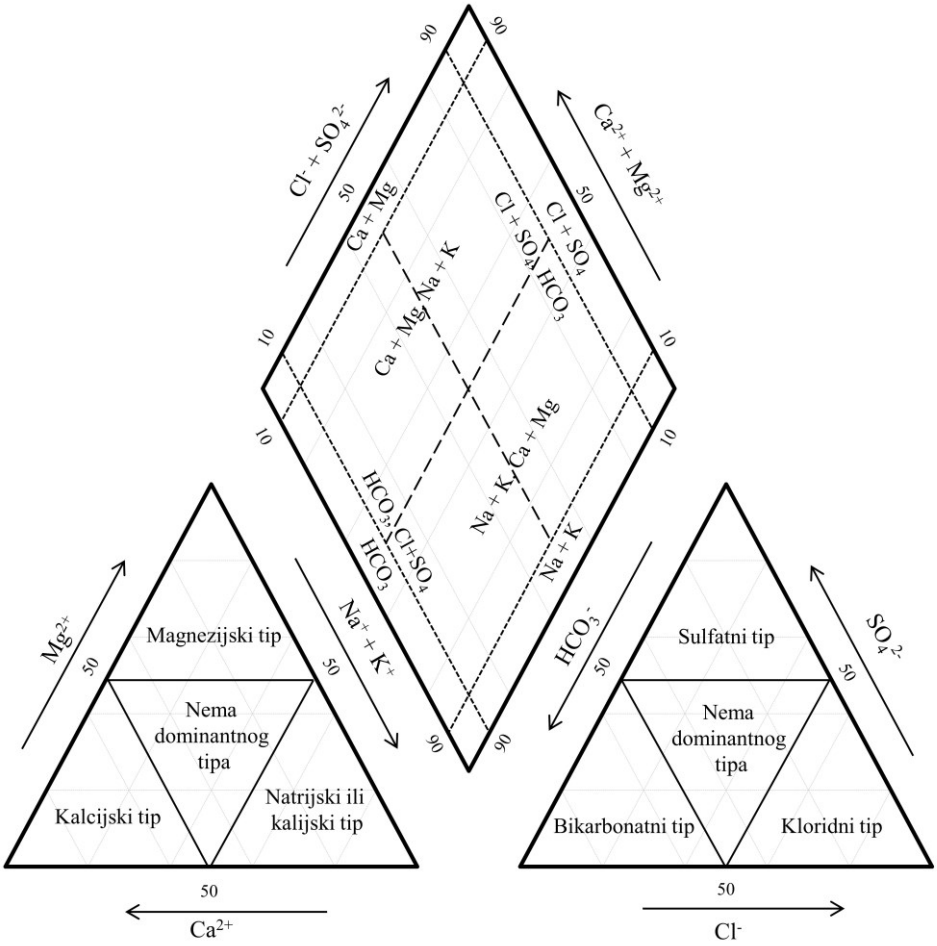
4.1.1.4. Određivanje hidrogeokemijskog facijesa vode i pozadinske vrijednosti nitrata

Hidrogeokemijski facijes vode

Kemijski sastav može se prikazati pomoću različitih grafičkih prikaza. To su primjerice: Stiffov dijagram, radijalni vektorski dijagram, Durov dijagram, Schoellerovi dijagrami, Piperov dijagram i dr. U okviru ovog istraživanja korišten je Piperov dijagram (Piper, 1953). Na ovaj način određen je hidrogeokemijski facijes i njegova promjena u pojedinim područjima zagrebačkoga vodonosnika. Piperovi dijagrami napravljeni su korištenjem Visual Basic[a] makroa integriranog u okviru Microsoft© Excel programa. Piperov dijagram predstavlja trokutni dijagram koji se sastoji od četverostranog centralnog romba i dva istostranična trokuta u kojima se prikazuje relativna količina kationa i aniona u meq/l (Slika 4.24). Velika prednost ovakvog načina prikazivanja jest u tome što se mogu utvrditi geološke jedinice s kemijski sličnom vodom, napraviti klasifikacija voda, ali i prikazati eventualno miješanje voda iz različitih izvora (Bačani & Vlahović, 2012).

[a] https://nevada.usgs.gov/tech/excelforhydrology/WaterQualityTools/PiperPlot-QW.XLS

Sve dostupne analize ovlaštenih institucija za koje su postojale koncentracije osnovnih aniona i kationa, kao i koncentracije izmjerene na uzorkovanoj vodi koja je uzorkovana za potrebe ove disertacije, poslužile su za određivanje hidrogeokemijskog sastava podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika pomoću Piperovog dijagrama.



Slika 4.24. Piperov dijagram (modificirano prema Freeze, 1977)

Pozadinska vrijednost nitrata

Pozadinske vrijednosti odražavaju prirodne procese, koji nisu posljedica ljudskih aktivnosti, i potrebne su za razlikovanje između prirodnih i antropogeno uvjetovanih koncentracija neke tvari u podzemnoj vodi. Važnost određivanja pozadinskih vrijednosti prirodnih supstanci u svrhu određivanja graničnih koncentracija naglašena je u okviru *„Direktive o podzemnim vodama“* - (2006/118/EC; *engl. Groundwater Directive* – DPV; Balderacchi et al., 2013). Kelly & Panno (2008) navode kako prirodne pozadinske vrijednosti kemijskih tvari više ne postoje zbog ljudskog utjecaja na cijelom planetu. Ponekad su pozadinske vrijednosti određene na temelju povijesnih podataka iz područja koja su smatrana netaknutim od strane čovjeka (Jaquet et al., 1982; Kilchmann et al., 2004) ili iz dubokih vodonosnika u koje onečišćenje nije moglo prodrijeti (Hernández-García & Custodio, 2004). Reiman & Garrett (2005) uvode termin *„ambijentalna pozadinska vrijednost“* koja predstavlja pozadinsku vrijednost pod malo izmijenjenim, antropogeno uvjetovanim uvjetima. Pozadinske vrijednosti se često znaju određivati kao stalna vrijednost (srednja vrijednost ili medijan) karakteristična za određeni vodonosnik, dok Matschullat et al. (2000) navode kako u obzir treba uzeti i prirodnu varijabilnost određenog kemijskog parametra. Za određivanje pozadinskih i graničnih koncentracija uglavnom se koriste dvije vrste metoda:

- geokemijske metode (Peh et al., 2010);
- statističke metode (Matschullat et al., 2000; Kelly & Panno, 2008; Nakić et al., 2008; Nakić et al., 2010; Kovač et al., 2013; Urresti-Estala et al., 2013).

U novije vrijeme puno češće se koriste statističke metode iz razloga što se pomoću njih mogu odrediti pozadinske vrijednosti uzimajući u obzir prirodnu varijabilnost nekog elementa. Varijabilnost koncentracija određenog elementa može biti posljedica antropogenog utjecaja, heterogenosti geološkog materijala (Reimann & Garrett, 2005) te hidrodinamičkih i hidrogeokemijskih uvjeta u vodonosnoj sredini.

Danas se sve češće koriste tzv. „*objektivne metode temeljene na modelu“* (*engl. model-based objective methods*), koje se temelje na pristupu određivanja funkcije raspodjele vjerojatnosti na temelju realnih podataka. U osnovi, pristup određivanja funkcije raspodjele vjerojatnosti temelji se na podjeli cjelovitoga skupa podataka u 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 raspodjelom (Sinclair, 1991). U navedene metode pripadaju *iterativna 2σ tehnika* (IT) i *izračunata funkcija raspodjele* (IFR). Obje metode se temelje na određivanju skupa podataka koji se može aproksimirati s normalnom raspodjelom, a koja predstavlja koncentracijski raspon vrijednosti u kojem se nalazi pozadinska vrijednost populacije određenoga vodonosnoga sloja. Postupak određivanja normalne raspodjele kod obje metode svodi se na procesuiranje mjerenih podataka sve dok se ne postigne normalna raspodjela (Balderacchi et al., 2013).

IT je metoda kojom se normalna raspodjela aproksimira oko moda podataka iz statističkoga uzorka (Matschullat et al., 2000). Ona se uglavnom primjenjuje u situacijama gdje je potrebno odrediti donju i/ili gornju granicu koncentracijskoga raspona pozadinske vrijednosti populacije. Primjerice, donja granica koncentracijskoga raspona pozadinske vrijednosti je važna ukoliko se određuje pozadinska vrijednost za otopljeni kisik. U tom slučaju određuju se minimumi, odnosno ekstremne vrijednosti koncentracija otopljenoga kisika, ali ispod donje granice pozadinske vrijednosti. Te vrijednosti mogu ukazivati na to da u onečišćenom dijelu vodonosnika dolazi do promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta zbog onečišćenja s tvarima koje troše kisik u podzemnoj vodi.

IFR se primjenjuje u situacijama kada je potrebno odrediti gornju granicu koncentracijskoga raspona pozadinske vrijednosti populacije. Ona se većinom koristi ukoliko u statističkom uzorku postoje brojne ekstremne vrijednosti nekoga parametra (koje ukazuju na antropogeni utjecaj), koji se na grafu raspodjele podataka pokazuju kao pozitivne anomalije normalne raspodjele (Matschullat et al., 2000).

Najveća prednost obje metode je u tome što se mogu koristiti na manjem broju podataka. Glavna prednost ovih metoda u odnosu na druge metode (primjerice subjektivne metode temeljene na modelu) jest u tome što se njihovom primjenom određuje normalni skup podataka (populacijska pozadinska vrijednost nalazi se u rasponu $\bar{x} \pm 2\sigma$) s 95 % pouzdanosti (Balderacchi et al., 2013). Također, važno je naglasiti da su obje metode primjenjive u slučajevima unimodalne i asimetrične raspodjele podataka, pa čak i u slučajevima *„raštrkane“* (*engl. scattered*) raspodjele. IFR se može vrlo uspješno primijeniti u slučajevima kada neki statistički uzorak rezultira više modalnom raspodjelom podataka.

Obje metode integrirane su u okviru softvera *„Background“* (Nakić et al., 2007) u kojem se za aproksimaciju podataka normalnom raspodjelom koristi Lilliefors statistički test (Lilliefors, 1967) s 95%-tnom razinom pouzdanosti ($\alpha = 0,05$). Za proračun *„širine razreda“* (*engl. bin interval*), odnosno intervala klase korištena je sljedeća jednadžba (Scott, 1979):

$$bin = 3{,}5 \cdot \sigma \cdot N^{-1/3} \quad (4.13)$$

gdje σ predstavlja standardnu devijaciju, a N broj podataka.

Dosadašnja istraživanja su pokazala kako se granične koncentracije nitrata kreću od 7,6 (Nakić et al., 2010) do 14,9 mg/l (Kovač et al., 2013) na području samoborsko-zaprešićkoga vodonosnika, pa sve do 18,9 mg/l na području zagrebačkoga vodonosnika (Nakić et al., 2016). Za potrebe određivanja pozadinske vrijednosti nitrata na području zagrebačkoga vodonosnika korištene su najniže izmjerene vrijednosti koncentracija nitrata na svakom piezometru. Iako se hidrodinamički i hidrogeokemijski uvjeti mogu mijenjati uslijed utjecaja različitih faktora (primjerice niskih i visokih vodostaja, različite dubine vodonosnika i dr.), minimalne izmjerene koncentracije nitrata predstavljaju najreprezentativniji podatak, ako se promatraju uvjeti u vodonosniku koji nisu posljedica antropogenog utjecaja.

4.1.2. Statističke metode

4.1.2.1. Osnovni statistički pokazatelji

Promatranje osnovnih statističkih parametara na svakom piezometru dalo je uvid u varijaciju i asimetriju podataka. Također, utvrđeni su i podaci promatranih parametara koji su pogrešno upisani u korištenu bazu podataka. Pritom se koristila EGPV (Evidencija i gospodarenje podzemnim vodama; 1991.-2010.) baza podataka (zajednička baza Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta i Hrvatskih voda), čiji su se podaci usporedili s podacima dobivenim izravno od Hrvatskih voda za analize provedene u razdoblju od 2001. do 2015. godine. Bitno je napomenuti da uzorkovanje i analize kvalitete podzemne vode provode razni akreditirani laboratoriji (primjerice *Nastavni zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar*, *Vodoopskrba i odvodnja d.o.o.* i *Bioinstitut d.o.o.*) u okviru Nacionalnog monitoringa kvalitete podzemne vode financiranog od strane Hrvatskih voda.

Kao osnovni statistički parametri korišteni su prosječna, minimalna i maksimalna vrijednost, standardna devijacija, koeficijent asimetrije i varijacije te broj dostupnih analiza. Svi parametri izračunati su pomoću funkcija u Microsoft© Excelu za svaki kemijski parametar i piezometar. Većina statističkih analiza provedena je pomoću softvera *Statistica 64* (*verzija 13.1*). Sve koncentracije prikazane su u mg/l, dok su za potrebe analize molarnih omjera koncentracije pretvorene u mmol/l, odnosno za izradu Piperovih dijagrama u meq/l.

Mjerama asimetrije definira se način rasporeda podataka prema određenoj srednjoj vrijednosti, odnosno osi simetrije. Raspodjela podataka se može podijeliti u pozitivno asimetričnu, simetričnu i negativno asimetričnu. Pozitivno asimetrična raspodjela predstavlja raspodjelu kod koje je mjera asimetrije veća od nule, simetrična raspodjela predstavlja raspodjelu kod koje je mjera asimetrije otprilike jednaka nuli, dok negativno asimetrična predstavlja onu koja je manja od nule. Uglavnom se koriste tri mjere:

1. koeficijent asimetrije;
2. Pearsonova mjera asimetrije;
3. Bowlyjeva mjera asimetrije.

Koeficijent asimetrije predstavlja standardiziranu mjeru smjera i veličine asimetrije, odnosno potpunu mjeru asimetrije. Vrijednosti koeficijenta asimetrije mogu biti pozitivne i negativne. Pearsonova mjera asimetrije temelji se na odnosima aritmetičke sredine, medijana i moda, dok se Bowlyeva temelji na odnosu kvartila i medijana. U ovom radu korišten je koeficijent asimetrije pomoću kojeg se dobio uvid u asimetričnost raspodjele podataka. Pritom je koeficijent asimetrije veći od ±1 uzet za karakterizaciju izrazite asimetrije, od ±0,5 do ±1 za karakterizaciju umjerene asimetrije, te od 0 do ±0,5 za karakterizaciju približno simetrične raspodjele. Mora se naglasiti kako ne postoji jednoznačna klasifikacija koeficijenta asimetrije. Postoje klasifikacije u kojima koeficijenti asimetrije veći od ±0,5 ukazuju na veliku asimetriju (primjerice Vranić, 1971).

Koeficijent varijacije predstavlja omjer standardne devijacije i aritmetičke sredine. Može se izražavati i u postocima te predstavlja relativnu mjeru disperzije podataka. Koeficijentom varijacije se izražava stupanj varijabilnosti u odnosu na srednju vrijednost populacije. Veći koeficijent varijacije pokazuje veću raspršenost podataka. On može biti veći od 1, odnosno 100 %, kada se radi o vrlo heterogenom nizu podataka. Koeficijent varijacije je pogodniji za uspoređivanje od standardne devijacije zato što standardna devijacija ovisi o srednjoj vrijednosti, a koeficijent varijacije predstavlja bezdimenzijsku veličinu.

4.1.2.2. Jednostavna linearna regresija i višestruka linearna regresija

Regresijska analiza koristi se za opisivanje linearne ovisnosti zavisne varijable o jednoj ili više nezavisnih varijabli. Ukoliko se želi promatrati linearna veza između jedne zavisne (y) i jedne nezavisne (x) varijable (prediktora) onda se koristi model jednostavne linearne regresije. Matematički se jednostavna linearna regresija definira kao:

$$y = a + bx \tag{4.14}$$

gdje se parametri *a* i *b* uglavnom određuju metodom koja minimizira vrijednosti kvadrata udaljenosti između opaženih podataka i najbolje prilagođenog regresijskog pravca, poznata kao i metoda najmanjih kvadrata. Koeficijent *a* se još naziva i odsječak na osi *y*, dok *b* predstavlja koeficijent smjera odnosno regresijski koeficijent. Eterović & Kardum (2010) navode kako ova metoda ima dvije glavne prednosti pred drugima:

1. ukoliko su *x* i *y* varijable normalno raspodijeljene, onda se pomoću metode najmanjih kvadrata određuje pravac koji predstavlja najbolju procjenu pravog populacijskog pravca;
2. metoda rezultira vrlo jednostavnim izrazima za koeficijent *a* i *b*.

Bezdimenzionalna veličina koja opisuje stupanj linearne povezanosti između varijabli naziva se koeficijent linearne korelacije ili Pearsonov koeficijent korelacije koji je detaljnije opisan u poglavlju 4.1.2.3.1.

Višestruka regresija pripada u multivarijatne statističke analize, ali je prikazana u ovom poglavlju zbog sličnosti s jednostavnom linearnom regresijom. Ona se koristi onda kada se želi identificirati i kvantificirati zajednički utjecaj više nezavisnih varijabli na jednu zavisnu varijablu. Matematički je opisana kao:

$$y = a_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + ... + b_N x_N \tag{4.15}$$

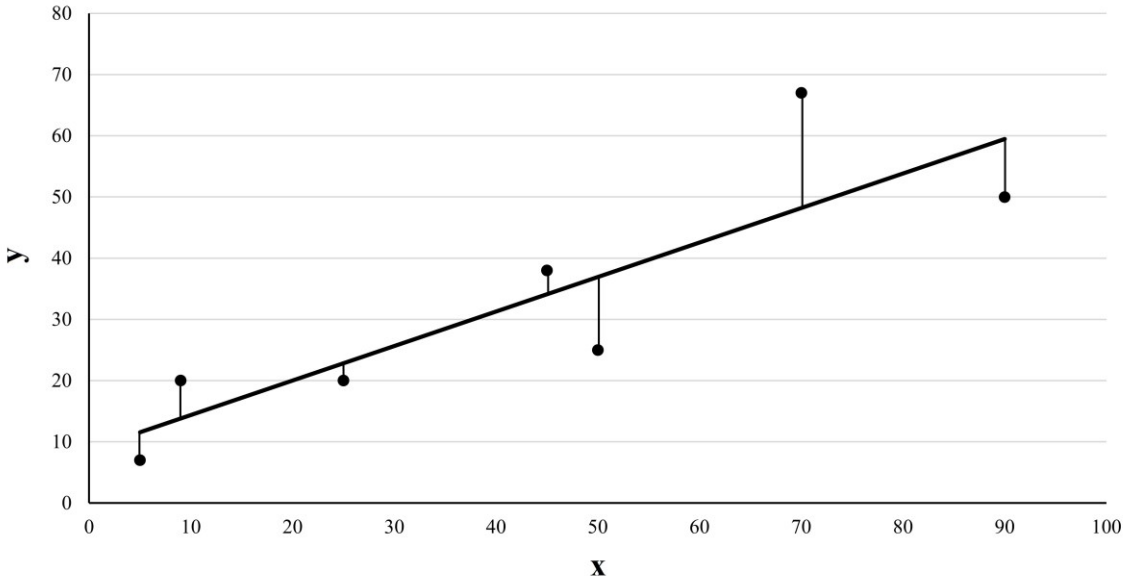
gdje se parametri $a_0, b_1, b_2, ... b_N$ mogu također izračunati iz podataka zavisne i nezavisnih varijabli. U tom slučaju a_0 je konstantni član koji označava prosječnu vrijednost zavisne varijable ako su vrijednosti svih regresorskih varijabli jednake nuli, dok $b_1, b_2, ..., b_N$ predstavljaju procjenu regresijskog parametra uz određenu regresijsku varijablu. Na taj način se prati promjena regresijske vrijednosti zavisne varijable za jedinično povećanje vrijednosti određene nezavisne varijable, uz uvjet da vrijednosti ostalih regresorskih varijabli ostanu nepromijenjene. Također, kod višestruke regresije se računa koeficijent višestruke korelacije koji predstavlja neposredno poopćenje Pearsonovog koeficijenta korelacije. Pritom koeficijent višestruke korelacije mora uvijek biti pozitivan zato što je nemoguće pridružiti jedan smjer korelaciji koja uključuje više od jednog para varijabli. Regresijski koeficijenti time postaju koeficijenti parcijalne regresije (Eterović & Kardum, 2010).

Iako postoje razne teoretske pretpostavke u korištenju regresijske analize, četiri su osnovne (Hair Jr. et al., 2010):

- linearnost veze između promatranih varijabli;
- nepromjenjivost varijance pogreške;
- nezavisnost pogreške;
- normalna raspodjela pogreške.

Linearna veza između zavisne i nezavisnih varijabli testirana je korištenjem Pearsonovog koeficijenta korelacije, dok je normalna i log-normalna raspodjela varijabli testirana pomoću *Kolmogorov-Smirnovljevog testa* (Kolmogorov, 1933; Smirnov, 1948). Sumarni rezultati višestruke regresije opisani su kroz koeficijent višestruke korelacije R, koeficijent višestruke determinacije R^2, prilagođeni koeficijent višestruke determinacije i standardnu pogrešku procjene. Višestruki koeficijent korelacije predstavlja korelaciju između stvarnih i predviđenih vrijednosti zavisne varijable. Višestruki koeficijent determinacije opisuje koliki je udio varijacija u zavisnoj varijabli posljedica objašnjenih varijacija zbog nezavisnih varijabli. Drugim riječima, koeficijent višestruke determinacije definira preciznost regresijskog modela pri procjeni vrijednosti zavisne varijable. Međutim, R^2 uvijek raste ako se u model dodavaju varijable, čak i ako te varijable ne znače ništa za promatrani regresijski model. Zato je uveden prilagođeni koeficijent višestruke determinacije. Kod izračuna prilagođenog koeficijenta višestruke determinacije u obzir se uzima broj stupnjeva slobode, koji za fiksni broj podataka ovisi o broju nezavisnih varijabli u modelu. Standardna pogreška procjene predstavlja mjeru raspršenja predviđenih rezultata u odnosu na projicirani regresijski pravac. Statistička značajnost svih regresorskih varijabli testirana je pomoću *F-testa* koji je detaljnije opisan u poglavlju 4.1.2.3.6. Kako bi se usporedio doprinos svake pojedine nezavisne varijable u procjeni zavisne, promatrani su standardizirani koeficijenti regresije (b*) i koeficijenti regresije (b), te *„parcijalne“* (*engl. partial*) i *„polu-parcijalne“* (*engl. semipartial*) korelacije. Standardizirani koeficijent regresije odražava promjenu zavisne varijable u odnosu na svaku promjenu u nezavisnoj varijabli te na taj način usporedba koeficijenata regresije predstavlja procjenu važnosti svake varijable u regresijskom modelu zasebno. Parcijalna korelacija predstavlja korelaciju između nezavisne i zavisne varijable, uz neutraliziran utjecaj svih ostalih nezavisnih varijabli. Drugim riječima, to je korelacija između reziduala. Reziduali, tj. pogreške koje nastaju kada predviđamo y u zavisnosti od x, predstavljaju onaj dio varijabilnosti koji nije moguće objasniti regresijskim modelom (Slika 4.25). Bitno je naglasiti kako se vrijednost parcijalnog koeficijenta korelacije može

razlikovati od obične korelacije po veličini i predznaku. Polu-parcijalna korelacija je slična kao parcijalna, samo se kod nje koristi neprilagođena zavisna varijabla. Polu-parcijalne korelacije su uvijek manje, ali odražavaju jedinstveni učinak koji se pripisuje svakoj nezavisnoj varijabli zasebno. Uz koeficijente regresije i parcijalnu korelaciju, provjerena je i razina tolerancije svake pojedine varijable. Razina tolerancije predstavlja dio varijance varijable koja nije povezana s ostalim varijablama u regresijskom modelu, odnosno ona služi kao pokazatelj višestruke kolinearnosti. Velika razina tolerancije znači da promatrana varijabla pokazuje slabu korelaciju s ostalima, dok manje vrijednosti ukazuju na veliku višestruku kolinearnost i mali utjecaj te varijable u objašnjavanju zavisne varijable u sklopu regresijskog modela. To znači da male vrijednosti razine tolerancije ukazuju na smanjenu pouzdanost regresijskog modela u procjeni regresijskih koeficijenata. Postoje različite preporuke u definiranju minimalnih prihvatljivih vrijednosti razina tolerancije. Huber & Stephens (1993) predlažu 0,25, Menard (1995) predlaže 0,2, dok Tabachnick & Fidell (2001) i Hair Jr. et al. (2010) kao minimum predlažu 0,1. Opće pravilo vezano uz odnos nezavisnih varijabli i broja podataka u višestrukoj linearnoj regresiji jest da se za uključivanje u regresijski model još jedne nezavisne varijable, broj slučajeva mora povisiti za otprilike 15 do 20, s tim da je omjer 1:5 između varijabli i slučajeva minimum koji bi uvijek trebalo postići (Hair Jr. et al., 2010).

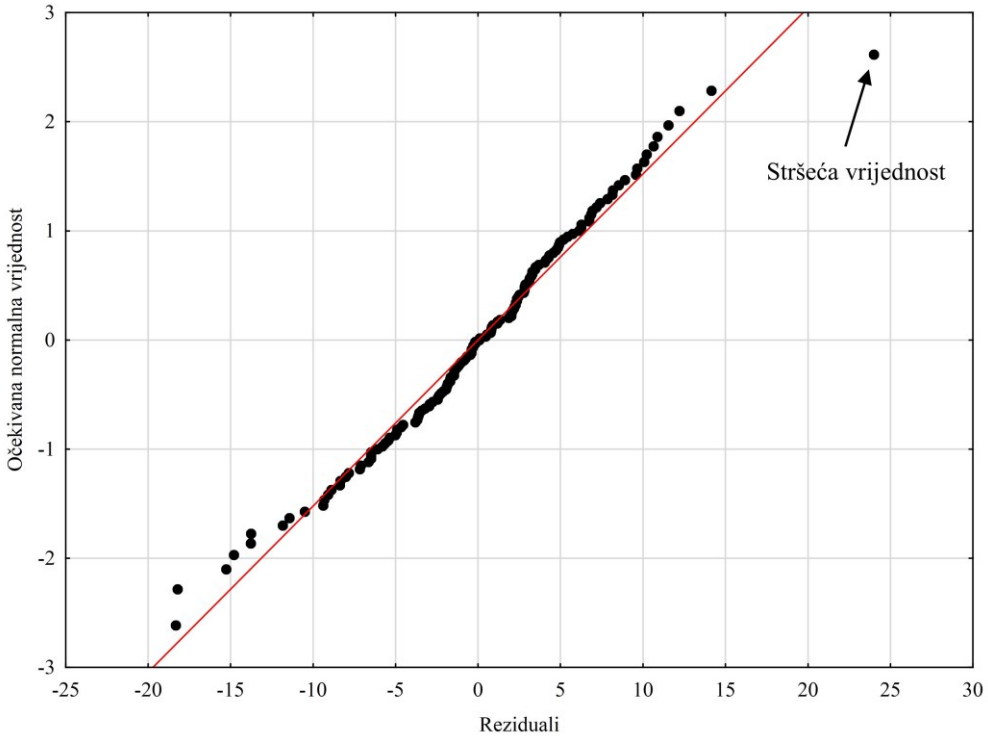


Slika 4.25. Prikaz reziduala u regresiji

Identificiranje i testiranje učinka stršećih vrijednosti na rezultate modela testirano je pomoću odnosa *„izbrisanih reziduala“* (*engl. deleted residual*) i reziduala. Naime, ukoliko postoji određena stršeća vrijednost, onda postoji i težnja regresijske linije prema toj stršećoj

vrijednosti, što za posljedicu ima proračun nepreciznih koeficijenata regresije i nepreciznog regresijskog pravca. Također, pomoću ovog odnosa može se vidjeti koliko je varijance pogreške zavisne varijable nepromjenjivo. Ako se izbrisani rezidual razlikuje od reziduala, onda se mora razmotriti utjecaj određenog slučaja na cijeli regresijski model. Također, valjanost dobivenog regresijskog modela provjerena je i pomoću *„grafa vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala“* (*engl. the normal probability plot of residuals*). Na ovaj način se uspoređuju standardizirane vrijednosti reziduala iz normalne raspodjele sa izračunatim vrijednostima reziduala. Ukoliko izračunati reziduali previše odstupaju od linije, može se pretpostaviti kako nemaju normalnu raspodjelu te se preporuča transformacija varijabli. Proučavanjem ovakvog odnosa reziduala mogu se uočiti stršeće vrijednosti (Hair Jr. et al., 2010; Slika 4.26). Osim toga, prikazan je odnos izmjerenih vrijednosti s onima koje su predviđene pomoću regresijskog modela.

U okviru ovog istraživanja jednostavna linearna regresija korištena je pri procjeni trendova koncentracija nitrata, dok se višestruka linearna regresija koristila za testiranje grupnog utjecaja različitih varijabli na koncentracije nitrata, ali i njihovih odnosa unutar dobivenog regresijskog modela. Kako bi se što više podataka uključilo u provedbu višestruke regresije korišteno je *„par po par“* (*engl. pairwise deletion*) brisanje podataka. Alternativa je *„slučaj po slučaj“* (*engl. casewise deletion*) brisanje podataka u kojem se brišu svi slučajevi u kojima ne postoje podaci o svim promatranim varijablama.



Slika 4.26. Prikaz grafa vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala

4.1.2.3. Korelacija i statistički testovi

Korelacija predstavlja statistički postupak pomoću kojeg se opisuje stupanj povezanosti dvije varijable. Vrijednost korelacije iskazuje se koeficijentom korelacije, dok se značajnost koeficijenta korelacije iskazuje pomoću *p-vrijednosti*. Kada se promatra veza između dvije varijable razlikuje se nezavisna i zavisna varijabla. Zavisna varijabla bi trebala biti predmet istraživanja (u ovom slučaju nitrati), dok se nezavisnom objašnjavaju promjene zavisne varijable. Razlika između korelacije i regresije je u tome što korelacijska analiza definira postojanje veze između određenih pojava, njenu jačinu i predznak, dok regresijska analiza utvrđuje analitički oblik veze između zavisne i nezavisne varijable. Korelacija ne ulazi u definiranje uzročno-posljedične veze.

Postoje parametarski i neparametarski koeficijenti korelacije. Parametarska korelacija opisuje stupanj linearne povezanosti dvije varijable, čije raspodjele se mogu opisati normalnom raspodjelom podataka, dok neparametarska korelacija predstavlja korelaciju varijabli koje nemaju normalnu raspodjelu podataka. Koeficijent korelacije poprima vrijednost između -1 i 1. Pozitivna vrijednost koeficijenta korelacije ukazuje na proporcionalnost varijabli *x* i *y*, odnosno označava rast vrijednosti obje varijable. Negativan koeficijent korelacije ukazuje na rast vrijednosti jedne, a pad druge varijable. Što je vrijednost koeficijenta korelacije bliže 0, to je povezanost slabija, a što je bliže 1, bilo pozitivne ili negativne, to je povezanost jača. Vrijednosti koeficijenta korelacije od 0 do ±0,25 upućuju da nema povezanosti između varijabli, vrijednosti od ±0,25 do ±0,5 upućuju na slabu povezanost između varijabli, vrijednosti ±0,5 do ±0,75 upućuju na umjerenu do dobru povezanost, dok vrijednosti od ±0,75 do ±1 upućuju na vrlo dobru do izvrsnu povezanost (Udovičić et al., 2007). Pauše (1993) navodi kako su podaci slabo korelirani ako je koeficijent korelacije < 0,5, odnosno da je korelacija značajna ako je koeficijent korelacije ≥ 0,5. S tim se slažu Eterović & Kardum (2010) koji navode kako apsolutna vrijednost koeficijenta korelacije od 0,5 definira granicu između slabe i jake povezanosti između dviju varijabli. Zou et al. (2003) napominju kako se korelacija u istraživanjima ponajprije treba koristiti za postavljanje hipoteza, a ne za njihovo testiranje. Udovičić et al. (2007) navode da nakon što se utvrdi povezanost između određenih varijabli, uzročno posljedična veza se dokazuje znanstvenim eksperimentom.

Koeficijenti korelacije u ovom istraživanju korišteni su za testiranje veze između koncentracija NO_3^- i Cl^-, NO_3^- i Na^+ te NO_3^- i K^+ na svakom pojedinom piezometru. Korelacija između ovih parametara odabrana je na temelju rezultata sličnih istraživanja u

svijetu, u kojima je dokazana poveznica između korelacije promatranih iona i organskog onečišćenja nitratima. Također, korelacija je provedena između svih promatranih varijabli, kako na srednjim vrijednostima izračunatim iz povijesnih analiza kvalitete vode, tako i na podacima izmjerenima na uzorkovanoj vodi.

4.1.2.3.1. Pearsonov koeficijent korelacije

Pearsonov koeficijent korelacije (r) prikazuje linearnu povezanost između varijabli. To je parametarski koeficijent korelacije. Pearsonov koeficijent korelacije koristi se za varijable na intervalnoj ili omjernoj ljestvici koje su u linearnom odnosu (Udovičić et al., 2007). Najjednostavniji prikaz tog odnosa je konstrukcija točkastog dijagrama. Na njemu je vidljivo koliko točke slijede, odnosno koliko se rasipaju oko pravca. Ukoliko nije zadovoljen uvjet linearnosti, ovaj koeficijent korelacije se ne preporuča koristiti. Općenito, prvi korak u primjeni koeficijenta korelacije jest definiranje uvjeta za korištenje određenog koeficijenta korelacije, kao i provjera zadovoljenja uvjeta. Udovičić et al. (2007) navode kako postoje četiri glavna uvjeta koja moraju biti zadovoljena kako bi se koristio Pearsonov koeficijent korelacije:

- ispitivane varijable moraju slijediti intervalnu ili omjernu ljestvicu;
- podaci barem jedne varijable moraju biti normalno raspodijeljeni;
- ispitivani uzorak mora biti velik ($N > 35$);
- povezanost između varijabli mora biti linearna.

Izračun Pearsonovog koeficijenta korelacije temelji se na srednjoj vrijednosti i standardnoj devijaciji. Pritom se pretpostavlja da podaci slijede normalnu raspodjelu. Takva pretpostavka isključuje korištenje ovog koeficijenta korelacije kada su podaci jako varijabilni, odnosno kada postoji velika disperzija podataka. Iskrivljena raspodjela podataka često ukazuje na postojanje pogreški i povišenu varijabilnost podataka tako da korištenje Pearsonovog koeficijenta korelacije može biti ograničeno kod opisivanja povezanosti između netransformiranih hidroloških varijabli (Helsel & Hirsch, 2002). Udovičić et al. (2007) navode da koeficijent korelacije nije mjera jačine povezanosti. Jačina linearne povezanosti izražava se koeficijentom determinacije, odnosno kvadriranjem Pearsonovog koeficijenta korelacije i označava se s r^2. Pearsonov koeficijent korelacije izračunava se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)\left(y_i - \bar{y}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2 \sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \bar{y}\right)^2}} \tag{4.16}$$

gdje *x* predstavlja nezavisnu, a *y* zavisnu varijablu. Svaka varijabla ima *N* podataka od x_1 do x_N, odnosno y_1 do y_N, dok $\bar{x}$ predstavlja srednju vrijednost od *x*, a $\bar{y}$ srednju vrijednost od *y*.

Ova jednadžba integrirana je u okviru mnogih statističkih softverskih paketa (primjerice *Statistica 64, verzija 13.1*), kao i u okviru Microsoft© Excela programa u obliku funkcije *CORREL* i unutar regresijske obrade podataka. U slučajevima kada se ne preporuča korištenje Pearsonovog koeficijenta korelacije, koristi se Spearmanov koeficijent korelacije.

4.1.2.3.2. Spearmanov koeficijent korelacije

Spearmanov koeficijent korelacije (ρ) predstavlja neparametarski koeficijent korelacije, odnosno neparametarski ekvivalent Pearsonovom koeficijentu korelacije, te služi za ispitivanje povezanosti varijabli zapisanih u obliku modaliteta ranga varijable. Podatke ordinalne varijable moguće je poredati po određenom intenzitetu svojstva, gdje se promatraju jedino razlike u rangu, a ne originalne razlike u pojedinim vrijednostima (Horvat & Mijoč, 2012). Korelacija ranga se izračunava onda kada jedan od skupova podataka slijedi ordinalnu ljestvicu, kada raspodjela podataka odstupa od normalne i kada postoje značajne greške u mjerenim podacima (Udovičić et al., 2007). Ovaj koeficijent korelacije ne podrazumijeva linearnu povezanost te se može koristiti na manjim uzorcima. Prvi korak kod izračunavanja Spearmanovog koeficijenta korelacije je kreiranje vrijednosti varijable ranga. Pritom se najvećoj vrijednosti pridružuje rang 1, drugoj najvećoj rang 2 i tako redom, ovisno o tome koliko ima podataka. Naravno, varijable se mogu rangirati i tako da rang 1 bude dodijeljen najmanjoj vrijednosti. Najvažnije je varijable rangirati na isti način. Također, ponekad se mogu pojaviti dva ili više jednaka podatka. Kako bi se ti podaci mogli jednako tretirati, računa se aritmetička sredina dva ili više mjesta ranga koja se dodjeljuje svim rangovima koji su sudjelovali u izračunu aritmetičke sredine. Rangiranje se najjednostavnije provodi pomoću funkcije *RANK* u programu Microsoft© Excel. Nakon rangiranja pristupa se proračunu Spearmanovog koeficijenta korelacije. Ono se može provesti na nekoliko načina. Može se koristiti prethodno navedena naredba *CORREL*, ali na izračunatim rangovima ili se može koristiti sljedeća jednadžba:

$$\rho = 1 - \frac{6\sum_{i=1}^{N} G_i^2}{N^3 - N} \tag{4.17}$$

gdje *G* predstavlja razliku rangova vrijednosti varijabli *x* i *y*, a *N* broj promatranih parova. Također, izračun Spearmanovog koeficijenta korelacije integriran je u većini statističkih softverskih paketa (primjerice *Statistica 64, verzija 13.1*).

4.1.2.3.3. Određivanje statističke značajnosti koeficijenta korelacije

Vrijednost koeficijenta korelacije može se u pravilu tumačiti tek kada je on statistički značajan. Statistička značajnost daje odgovor na pitanje je li utjecaj uvjeta koji se istražuju izazvao promjene u promatranom svojstvu ili je do tih promjena došlo slučajno. Ocjena statističke značajnosti donosi se na temelju određene pretpostavke, odnosno *„nulte hipoteze"* (*engl. null hypothesis – H_0*). Nulta hipoteza pretpostavlja da za neko svojstvo nema razlike između skupina podvrgnutih različitom utjecaju, odnosno pomoću nje se pretpostavlja da se populacije ne razlikuju u ispitivanom obilježju, tj. da su opažene razlike slučajne. *„Alternativna hipoteza"* (*engl. alternative hypothesis – H_1*) može, ali ne mora, vrijediti onda kada nulta hipoteza nije istinita. Uglavnom se odnosi na teorijsku pretpostavku koja se želi istražiti. Nulta hipoteza se može odbaciti ili ne odbaciti. Da li se ona odbacuje ili ne odbacuje, odlučuje se na temelju rezultata provođenja statističkoga testa u okviru kojeg se računa *p-vrijednost*. Svaki statistički test definiran je *test-statistikom* kroz određenu jednadžbu. Uvrštavanjem dobivenih vrijednosti u jednadžbu dobiva se vrijednost *test-statistike*. Eterović & Kardum (2010) navode da je *p-vrijednost* vjerojatnost dobivanja uočene ili veće razlike na slučajnim uzorcima iste veličine iz populacija koje se u istraživanom obilježju ne razlikuju, tj. pod pretpostavkom da je nulta hipoteza točna. Što je *p-vrijednost* manja, to je manje vjerojatno da je nulta hipoteza točna, i obrnuto. $1 - p$ odgovara vjerojatnosti da nulta hipoteza nije točna, odnosno da stvarna razlika postoji i naziva se razina pouzdanosti. Manja *p-vrijednost* znači da je razina značajnosti veća. Pomoću *p-vrijednosti* se određuje postoji li dovoljno dokaza za odbacivanje nulte hipoteze. Ukoliko je *p-vrijednost* mala, to znači da postoji mala vjerojatnost da promatrani podaci potvrđuju nultu hipotezu kao istinitu, te se u tom slučaju nulta hipoteza odbacuje. Ako je *p-vrijednost* velika onda postoji velika vjerojatnost da su promatrani podaci sukladni s pretpostavkama nulte hipoteze, te se u tom slučaju nulta hipoteza ne odbacuje. Pritom je vrlo bitno definirati graničnu razinu značajnosti.

Granična razina značajnosti je ona razina iznad koje se prihvaća da su uočene razlike stvarne. Uglavnom se koristi 95 % razina pouzdanosti, odnosno granična *p-vrijednost* je jednaka 5 % ($\alpha = 0,05$). U tom slučaju, ukoliko je *p-vrijednost* manja od 0,05, nulta hipoteza se odbacuje i rezultat je statistički značajan. Suprotno, ako je *p-vrijednost* veća od 0,05, nulta hipoteza se ne odbacuje i rezultat nije statistički značajan uz razinu značajnosti α.

Statistička značajnost se testira pomoću parametarskih i neparametarskih statističkih testova. Parametarski testovi postavljaju uvjete vezane uz raspodjelu izvornih podataka, dok neparametarski testovi ne postavljaju. Neparametarski testovi se koriste onda kada postoji malo podataka, kada je nemoguće odrediti raspodjelu podataka ili kada je primijenjena kategorijska skala mjerenja (Ivanković et al., 1989). Eterović & Kardum (2010) navode da se neparametarska statistika za dva nezavisna uzorka koristi onda kada:

- raspodjela malog broja podataka značajno odstupa od normalne;
- su podaci izraženi na nominalnim ili ordinalnim mjernim ljestvicama.

Eterović & Kardum (2010) također naglašavaju kako je snaga neparametarskih testova puno manja od parametarskih, tj. ako stvarno postoji razlika između dvije populacije, veća je vjerojatnost da će se ona otkriti parametarskim statističkim testom.

Statistički test može se provesti kao *„jednosmjerni“* (*engl. one-tailed test*) ili *„dvosmjerni“* (*engl. two-tailed test*). Jednosmjerni test predstavlja test na jednu granicu te se primjenjuje onda kada je smjer razlike specificiran u alternativnoj hipotezi. Ukoliko se ne može unaprijed definirati smjer neke razlike, onda se primjenjuje dvosmjerni test, koji se puno češće koristi. Biljan-August et al. (2009) i Pfaff (2012) naglašavaju kako su kod testiranja hipoteze moguće dvije vrste pogrešaka:

- pogreška tipa I – ovaj tip pogreške nastaje onda kada se osnovna hipoteza odbaci, a zapravo je istinita. Vjerojatnost ove pogreške označava se s α_p;
- pogreška tipa II – ovaj tip pogreške nastaje ukoliko se osnovna hipoteza ne odbaci, a nije istinita. Vjerojatnost ove pogreške se označava s β. Veličina $1-\beta$ predstavlja jakost testa.

Ivanković et al. (1989) navode da odabir statističkoga testa ovisi o dizajnu istraživanja, tipu varijable i raspodjeli koju slijede istraživani podaci. Primjerice, *studentov* ili *t-test* se koristi onda kada se želi usporediti dva uzorka koji su uzeti iz iste populacije. Eterović & Kardum (2010) navode da postoje sljedeće varijante *t-testa*:

- *t-test* za velike nezavisne uzorke;
- *t-test* za male nezavisne uzorke;

- *t-test* za velike zavisne uzorke;
- *t-test* za male zavisne uzorke.

Također, testiranje statističke značajnosti Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije može se provesti i korištenjem tablica s kritičnim vrijednostima Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije. Princip određivanja se temelji na usporedbi izračunatih koeficijenata korelacije s kritičnim vrijednostima za određenu razinu značajnosti i ovisno o broju uspoređenih parova. Kako bi rezultat bio statistički značajan, vrijednost izračunatog koeficijenta korelacije mora biti jednak ili veći od kritične vrijednosti. Ove tablice preporučljivo je koristiti kod manjih uzoraka, kada postoji veća vjerojatnost za nemogućnost provjere normalne raspodjele u promatranom uzorku, ali i kada se *t-testom* ne mogu dobiti pouzdane *p-vrijednosti*.

Budući da se u okviru softvera *Statistica 64 (13.1) t-test* koristi za testiranje statističke značajnosti Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije, u poglavlju 4.1.2.3.4. ukratko su prikazane glavne značajke navedenog testa. Osim *t-testa*, ukratko je objašnjen i *Kolmogorov-Smirnov test* koji je korišten za testiranje normalne i log normalne raspodjele varijabli (poglavlje 4.1.2.3.5) te *F-test* koji je korišten za testiranje sumarne statističke značajnosti svih regresijskih varijabli u regresijskim modelima (poglavlje 4.1.2.3.6).

4.1.2.3.4. Studentov t-test

Kod testiranja statističke značajnosti koeficijenta korelacije nulta hipoteza je uglavnom izražena kao $H_0 : r = 0$, odnosno nulta hipoteza izražava nepostojanje korelacije. Alternativna hipoteza u tom slučaju glasi $H_1 : r \neq 0$. Najjednostavniji, najbrži i najčešće korišteni način izračuna statističke značajnosti Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije, jest pomoću *studentovog t-testa* koji se temelji na *studentovoj t-razdiobi*, te ovisi o *„broju stupnjeva slobode“* (*engl. degrees of freedom* - *df*) i razini značajnosti. Ovaj test objavio je William Gosset 1908. godine (pseudonim *„Student“* - Doob, 1996; Evans et al., 2000). U tom smislu *studentov t-test* predstavlja parametarski test, za kojeg se smatra da nije prikladan za testiranje statističke značajnosti Spearmanovog neparametarskog koeficijenta korelacije. Prethodno je navedeno kako se Spearmanov koeficijent korelacije računa na temelju rangova varijabli. Budući da se izvode rangovi na temelju izvornih podataka, ti rangovi većinom ne mogu tvoriti normalnu raspodjelu koja često predstavlja glavni preduvjet za korištenje parametarskih testova. Neki autori navode kako se *t-test* može koristiti i za

testiranje Spearmanovog koeficijenta korelacije, uz zadovoljenje određenih uvjeta, odnosno onda kada postoji dovoljan broj podataka i kada raspodjela teži normalnoj. Primjerice, Bhattacharyya & Johnson (1977) te Helsel & Hirsch (2002) navode kako se statistički test za Spearmanov koeficijent korelacije može najjednostavnije provesti pomoću *t-testa*, ali samo onda kada postoji više od 20 podataka. Za manje od 20 podataka dobije se približna *p-vrijednost* koja uglavnom nije jednaka stvarnoj *p-vrijednosti*. Tu tvrdnju na određeni način potvrđuje McDonald (2014) koji navodi kako se *t-test* može koristiti za određivanje statističke značajnosti Spearmanovog koeficijenta korelacije onda kada postoji 11 i više opaženih podataka. Za 10 i manje podataka dobivena *p-vrijednost* testa je neprecizna. U tom slučaju mora se iščitati kritična *p-vrijednost* Spearmanovog koeficijenta korelacije i usporediti je s izračunatom vrijednosti navedenog koeficijenta. Pfaff (2012) navodi da ako je uzorak dovoljno velik, *t-test* se može provoditi bez obzira na raspodjelu slučajne varijable. Eterović & Kardum (2010) navode da za primjenu *t-testa* moraju biti ispunjena dva preduvjeta:

- obje varijable moraju biti metričke, odnosno kvantitativne;
- broj mjerenja svake varijable mora biti zadovoljavajući, većinom veći od 20, pogotovo ako su raspodjele rezultata značajno asimetrične.

Studentov t-test temelji se na *studentovoj t-raspodjeli*. *Studentova t-raspodjela* predstavlja vjerojatnosnu raspodjelu koja se koristi kod procjene srednje vrijednosti normalno raspodijeljene populacije malog uzorka. *Studentova t-raspodjela* predstavlja raspodjelu neprekidne slučajne varijable iz područja vrijednosti skupa realnih brojeva te neprekidnom funkcijom gustoće koja je jednoznačno određena samo jednim parametrom, brojem stupnjeva slobode (*df*). Graf funkcije gustoće ovisi o *df*, ali je za sve *df* simetričan s obzirom na os ordinatu i ima zvonast oblik sličan grafu funkcije gustoće standardne normalne raspodjele, samo malo spljošteniji. Kada *df* teži u beskonačno, *t-raspodjela* teži prema standardnoj normalnoj raspodjeli te se za $df > 30$ *t-raspodjela* aproksimira normalnom raspodjelom. Za vrijednosti $df < 30$ postoji tablica u kojoj su prikazane kritične *t-vrijednosti* (t_α) za određene razine značajnosti i stupnjeve slobode (Pfaff, 2012). *T-vrijednost t-testa* zapravo pokazuje koliko je puta izračunata razlika između dvije aritmetičke sredine veća od svoje standardne pogreške. Drugim riječima, *t-test* za nezavisne uzorke se zasniva na postupku oduzimanja dviju aritmetičkih sredina koje se onda podijele sa standardnom pogreškom njihove razlike (Eterović & Kardum, 2010), što je prikazano sljedećom jednadžbom:

$$t = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{SE_{1-2}} \tag{4.18}$$

gdje $\overline{x}_{1,2}$ predstavljaju aritmetičke sredine, a SE *„standardnu pogrešku“* (*engl. standard error*). Kod proračuna statističke značajnosti Pearsonovog koeficijenta korelacije *t-vrijednost* se računa pomoću sljedeće jednadžbe (Helsel & Hirsch, 2002):

$$t = \frac{r\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \tag{4.19}$$

gdje N predstavlja broj uspoređenih parova, a r vrijednost Pearsonovog koeficijenta korelacije. Također, mora se odrediti i broj stupnjeva slobode koji se računa prema sljedećoj jednadžbi:

$$df = N - 2 \tag{4.20}$$

Nakon definiranja *t-vrijednosti* i broja stupnjeva slobode, mora se odrediti i granična razina značajnosti α. Ukoliko je izračunata *t-vrijednost* veća od *granične t-vrijednosti* t_α, za određenu razinu značajnosti α, odbacuje se nulta hipoteza te se zaključuje da je rezultat statistički značajan s razinom pouzdanosti od 95 %, odnosno da korelacija postoji. Ovaj način izračuna se ne mora provoditi ručno zato što se točne *t* i *p-vrijednosti* mogu dobiti pomoću funkcija *TINV* (vraća inverziju *Studentove t-raspodjele*, odnosno daje kritičnu vrijednost *t-testa*) i *TDIST* (vraća *Studentovu t-raspodjelu*, odnosno daje *p-vrijednost*) u Microsoft© Excelu, ali i pomoću regresijske analize u navedenom softveru. Također, *t-test* je implementiran i u okviru raznih statističkih softvera, primjerice *Statistica 64* (*verzija 13.1*), koja je korištena u okviru ove disertacije.

4.1.2.3.5. Kolmogorov-Smirnovljev test

Kolmogorov-Smirnovljev test (K-S test) predstavlja test koji se uglavnom koristi u testiranju normalne raspodjele podataka na način da se uspoređuje kumulativna raspodjela podataka s očekivanom kumulativnom normalnom raspodjelom. Pritom nulta hipoteza kaže

da podaci slijede normalnu raspodjelu, a alternativna hipoteza da podaci ne slijede normalnu raspodjelu. Može se koristiti za testiranje različitih raspodjela podataka. Kod ovog testa vrijednost statističkog testa se izražava preko *D vrijednosti* koja se uspoređuje s kritičnom vrijednosti D_0 koja ovisi o razini značajnosti i broju podataka. Vrijednost testne statistike *D* predstavlja mjeru odstupanja ulaznih podataka od teorijske raspodjele kroz definiranje najveće razlike između empirijske i teorijske raspodjele (Žugaj, 2015). Za $N < 50$ postoje tablične vrijednosti D_0, dok se za veći broj podataka D_0 ($\alpha = 0{,}05$) računa preko sljedeće jednadžbe:

$$D_0 = \frac{1{,}36}{\sqrt{N}} \tag{4.21}$$

gdje *N* predstavlja broj podataka, a D_0 kritičnu vrijednost statističkoga testa. Ukoliko raspodjela odgovara testiranoj raspodjeli, kritična vrijednost K-S testa je veća od izračunate.

4.1.2.3.6. F-test

U višestrukoj regresiji *t-test* se koristi za testiranje značajnosti jedne regresorske varijable, dok se *F-test* koristi za testiranje svih regresorskih varijabli. Pritom se u nultoj hipotezi pretpostavlja da niti jedna regresorska varijabla nema utjecaja na varijaciju zavisne varijable, dok se alternativnom hipotezom pretpostavlja da je barem jedna od regresorskih varijabli značajna u regresijskom modelu. *F-test* predstavlja statistički test u kojem, ako su ispunjene polazne pretpostavke o modelu i ako je nulta hipoteza istinita, testna veličina *F* pripada *F-raspodjeli* s *k* stupnjeva slobode u brojniku, i *n-(k+1)* stupnjeva slobode u nazivniku ($F_{\alpha}^{[k;n-(k+1)]}$), odnosno nulta hipoteza se odbacuje ako je $F > F_{\alpha}^{[k;n-(k+1)]}$. Drugim riječima, ako je *p-vrijednost F-testa*, pomoću kojeg se testira ukupna statistička značajnost regresijskog modela, manja od razine značajnosti, može se odbaciti nulta hipoteza i zaključiti kako postoji barem jedna regresorska varijabla koja ima utjecaja na zavisnu varijablu.

4.1.2.4. Multivarijatne statističke analize

Multivarijatna statistička analiza je grana statistike koja analizira višestruke izmjere većeg broja varijabli na jednom ili više uzoraka jedinki (Cooley & Lohnes, 1971). Swan & Sandilands (1995) navode kako multivarijatne analize dopuštaju simultanu analizu velikog broja varijabli. Korištenje multivarijatnih statističkih analiza zabilježeno je u velikom broju prirodnih i tehničkih disciplina, pa tako i u proučavanju kvalitete podzemne vode (Vidal et al., 2000; Jeong, 2001; Nakić, 2003).

Višestruka regresija je objašnjena u poglavlju 4.1.2.2 kako bi se prikazale sličnosti i različitosti u odnosu na jednostavnu linearnu regresiju.

Glavna podjela multivarijatnih statističkih analiza je na (Hair Jr. et al., 2010):

1. Zavisne analize – one analize u kojima postoji jedna ili više zavisnih varijabli koje mogu biti predviđene ili objašnjene pomoću nezavisnih varijabli (primjerice višestruka regresija);
2. Međuovisne analize – one analize u kojima ne postoji jedna ili više varijabli koje su definirane kao zavisne ili nezavisne varijable (primjerice faktorska i klaster analiza).

Najčešće korištene multivarijatne statističke analize su: faktorska analiza, klaster analiza, višestruka regresija, diskriminantna analiza, kanonička korelacija, multidimenzionalno skaliranje i dr. U okviru ovog istraživanja korištene su višestruka regresija, faktorska analiza i klaster analiza.

4.1.2.4.1. Faktorska analiza

Faktorska analiza (FA) predstavlja multivarijatnu statističku analizu u kojoj se struktura međusobnih odnosa varijabli opisuje pomoću skupa zajedničkih skrivenih dimenzija, odnosno faktora. Osnovni cilj ove analize je da se skup od određenog broja varijabli i slučajeva definira i objasni pomoću manjeg broja faktora. Brown (1998) navodi kako je cilj FA objasniti međupovezanosti između mjerenih varijabli. Kako bi razumijevanje faktorske analize bilo jednostavnije, potrebno je objasniti nekoliko osnovnih pojmova.

„Zajednički“ (*engl. common*) faktor predstavlja nevidljivu, hipotetsku varijablu koja pridonosi varijanci (prosječna suma kvadrata odstupanja vrijednosti obilježja od aritmetičke sredine) iz minimalno dvije izvorne varijable. Uglavnom se riječ faktor odnosi na termin

zajednički faktor. Glavna pretpostavka je da zajednički faktori nisu linearne kombinacije izvornih varijabli.

„Jedinstveni“ (*engl. unique*) faktor predstavlja nevidljivu, hipotetsku varijablu koja pridonosi varijanci samo jedne izvorne varijable. Pecina (2006) navodi kako postoje dvije osnovne pretpostavke vezane uz jedinstvene faktore:

a. jedinstveni faktori su nekorelirani između sebe;
b. jedinstveni faktori su nekorelirani sa zajedničkim faktorima.

„Faktorska opterećenja“ (*engl. factor loadings*) predstavljaju jednostavne korelacije između izvorne varijable i faktora koje predstavljaju osnovicu za razumijevanje prirode samog faktora.

„Komunalitet“ (*engl. communality*) je kvadrat faktorskih opterećenja koji predstavlja dio varijance određene izvorne varijable u ukupnoj varijanci koji je objašnjen uvrštenim faktorom. Onaj dio varijance koji nije objašnjen faktorima jedinstven je za svaku pojedinačnu varijablu. U okviru FA se procjenjuju komunaliteti za svaku varijablu.

„Svojstvena vrijednost“ (*engl. eigenvalue*) je dio varijance objašnjen pojedinim faktorom. Naziva se još i latentni korijen.

Postoje dvije glavne metode faktorske analize (Hair Jr. et al., 2010):

1. *„obična“* (*engl. common*) faktorska analiza – koristi se onda kada se želi identificirati faktore pomoću kojih se definira ono što je varijablama zajedničko;
2. *„analiza glavnih komponenata“* (*engl. principal component analysis - PCA*) – koristi se kada se želi sumirati većina originalnih podataka u minimalni broj glavnih komponenata za potrebe predviđanja.

Iako se PCA može promatrati kao zasebna analiza, u ovom poglavlju će se promatrati kao dio faktorske analize. PCA predstavlja najosnovniju metodu ekstrakcije faktora te je u okviru softverskog paketa *Statistica 64 (verzija 13.1)* integrirana unutar FA. Glavna razlika u odnosu na FA je u tome što se kod PCA promatra ukupna varijanca i određuju glavne komponente (faktori) koje sadrže određeni udio jedinstvene varijance i eventualnu grešku varijance. Njeno korištenje služi za smanjenje broja varijabli na nekoliko novih glavnih komponenti, pri čemu svaka komponenta tvori novu varijablu pomoću koje se objašnjava maksimalni iznos ukupne varijance u podacima. U običnoj faktorskoj analizi promatra se dijeljena varijanca, gdje jedinstveni dio varijance i greška varijance nisu predmet promatranja u definiranju strukture varijabli. Cilj je identifikacija faktora koji mogu objasniti interkorelacije originalnih varijabli i na temelju toga odrediti strukturu varijabilnosti (Pecina,

2006; Hair Jr. et al., 2010). Conway & Huffcutt (2003) navode kako se PCA koristi onda kada se želi reducirati broj varijabli, ali istovremeno očuvati što više originalne varijance. PCA zapravo predstavlja metodu u kojoj faktori (glavne komponente) predstavljaju ortogonalne linearne kombinacije koje maksimiziraju ukupnu varijancu. Kod FA faktori predstavljaju linearne kombinacije koje maksimiziraju dijeljenu varijancu.

Kod korištenja faktorske analize bitno je postojanje normalne raspodjele podataka (Nakić, 2003). Ta pretpostavka je vrlo rijetko zadovoljena kod varijabli koje opisuju kemizam podzemne vode. Reimann & Filzmoser (2000) navode da u većini slučajeva niti transformacija kemijskih podataka podzemne vode u logaritamsko mjerilo ne dovodi do zadovoljenja kriterija normalne raspodjele. Hair Jr. et al. (2010) navode da su odstupanja od normalne raspodjele, homogenosti varijance i linearnosti važna ako utječu na smanjenje uočenih korelacija, dok je pojava normalne raspodjele nužna samo ako se planiraju koristiti statistički testovi za procjenu statističke značajnosti dobivenih faktora, što je vrlo rijetko. Također, Hair Jr. et al. (2010) smatraju kako normalna raspodjela može imati veliki utjecaj na rezultate onda kada postoji malo uzoraka (< 50), dok se kod velikih uzoraka taj utjecaj značajno smanjuje (> 200). Pecina (2006) navodi kako PCA nije osjetljiva na probleme normalnosti, linearnosti i homogenosti varijance. Pretpostavke u korištenju PCA su više konceptualne nego statističke budući da PCA nije bazirana na statističkom modelu.

S obzirom na navedeno, testirana je raspodjela podataka na normalnu i log-normalnu raspodjelu, čiji rezultati su prikazani u poglavlju 6. Kod uzorkovane vode gotovo sve varijable imale su normalno raspodijeljene podatke, dok je većina varijabli temeljenih na srednjim vrijednostima povijesnih analiza imala log-normalnu raspodjelu. Budući da je u okviru ove disertacije glavni cilj faktorske analize bila redukcija broja varijabli, odnosno uvid u varijable koje se mogu povezati s nitratima i ukazati na antropogeni utjecaj, te činjenice da ne postoji normalna raspodjela svih varijabli, za ekstrakciju faktora u okviru faktorske analize korištena je PCA te su glavne komponente u daljnjem tekstu poistovjećene faktorima. S obzirom na sve navedeno, nije korištena transformacija s ciljem postizanja normalne raspodjele, ali je korištena standardizacija podataka zbog različitih mjernih jedinica promatranih varijabli.

Nadalje, varijable bi trebale biti donekle međusobno korelirane kako bi se dobili što reprezentativniji faktori, odnosno kako bi se opravdalo korištenje faktorske analize. Drugim riječima, određena količina višestruke kolinearnosti je poželjna. Prikladnost korištenja FA može se testirati na nekoliko različitih načina (Hair Jr. et al., 2010):

- izradom korelacijske matrice – trebale bi postojati korelacije veće od 0,3;

- izradom *„anti image correlation matrix“* (AICM) – prikazuje negativnu vrijednost parcijalne korelacije;
- korištenjem Bartlettovog testa sferičnosti – služi za testiranje prisutnosti korelacije između varijabli;
- određivanjem *„mjere adekvatnosti uzorka“* (*engl. measure of sampling adequacy* – MSA) – mjeri količinu varijance između varijabli koja bi mogla pripadati zajedničkoj varijanci.

FA se uglavnom koristi kao istraživačka metoda, međutim može se koristiti i kao potvrdna metoda. Ukoliko se koristi kao potvrdna metoda, to uglavnom znači da se koristi za testiranje određenih hipoteza, odnosno nekih hipotetskih primjera. Jedna od bitnijih stvari kod provođenja faktorske analize jest definiranje određenog broja faktora. Većinom se koriste sljedeći kriteriji (Hair Jr. et al., 2010):

- *„kriterij skrivenog korijena“* (*engl. latent root criterion*) – u obzir se uzimaju samo faktori čija je svojstvena vrijednost veća od 1;
- *„apriorni kriterij“* (*engl. a priori criterion*) – kada istraživač unaprijed zadaje broj faktora, prije korištenja faktorske analize;
- *„kriterij postotka varijance“* (*engl. percentage of variance criterion*) – kada se zadaje minimalni postotak varijance koji određeni faktor mora zadovoljiti (pritom ne postoji neka fiksna minimalna granica, već ona ovisi o vrsti istraživanja koja se provodi);
- *„kriterij scree testa“* (*engl. scree test criterion*) – svi faktori sadrže određeni udio jedinstvene varijance te se taj udio povećava s povećanjem broja faktora (optimizira se broj faktora na način da se izdvajaju faktori u kojima je zajednički dio varijance veći od jedinstvenog dijela varijance (Cattell, 1966)).

Interpretacija faktorske analize može biti vrlo složena. Interpretacija predstavlja subjektivan proces koji se bazira na objašnjavanju vrijednosti faktorskog opterećenja i komunaliteta. Interpretacija faktora predstavlja pridruživanje imena svakom faktoru na način da ono odražava važnost faktora u predviđanju svake izvorne varijable (Pecina, 2006). Interpretacija se uglavnom odvija kroz tri faze. Prvo se dobije nerotirana matrica faktora. Ona sadrži vrijednosti faktorskih opterećenja za svaku varijablu u svakom faktoru. Ta opterećenja predstavljaju stupanj povezanosti varijable i faktora. Ova faza većinom omogućuje smanjenje količine podataka, ali i probleme s jednoznačnom interpretacijom faktora. Druga faza podrazumijeva rotaciju faktora koja omogućuje jednostavniju i teoretski značajniju

interpretaciju faktora. Većinom se koriste ortogonalne (primjerice *varimax, biquartimax, quartimax i equamax*) i kose rotacije (primjerice *promax*). U okviru *Statistice 64* (*verzija 13.1*) integrirane su ortogonalne rotacije. Treća faza podrazumijeva interpretaciju faktora.

Osim navedenog, uvijek se postavlja pitanje standardizacije podataka te minimalni broj varijabli i slučajeva. Preporuča se da svakako bude više slučajeva nego varijabli, pri čemu je minimalni omjer 5:1, dok se omjer 10:1 smatra prihvatljivim. Također, minimalni broj slučajeva ne bi trebao biti manji od 50 (Hair Jr. et al., 2010). Što se tiče identificiranja graničnih faktorskih opterećenja (opterećenja na temelju kojih se izdvajaju statistički značajne varijable u određenim faktorima), oni ovise o broju slučajeva i razini značajnosti. Faktorska opterećenja u odnosu na broj slučajeva i $\alpha = 0{,}05$ prikazani su u Tablici 4.7. Budući da se broj slučajeva uglavnom kretao između 100 i 150, kao granično faktorsko opterećenje korištena je vrijednost 0,6. Za interpretaciju faktora korišteni su faktori izračunati korištenjem ortogonalne varimax rotacije, prvenstveno zbog njene široke upotrebe (Hair Jr. et al., 2010). Glavni cilj rotacije faktora je pojednostavljenje redaka i stupaca matrice faktora. Rotacija faktora se koristi nakon izvorne ekstrakcije faktora kako bi se maksimizirale visoke korelacije i minimizirale niske. Kod varimax rotacije se maksimizira varijanca opterećenja faktora povišenjem visokih vrijednosti opterećenja i snižavanjem niskih opterećenja. Potencijalno isključivanje varijabli iz daljnjeg proračuna testirano je pomoću vrijednosti komunaliteta varijable (< 0,5). Izdvojeni su samo oni faktori sa svojstvenim vrijednostima većim od 1.

Tablica 4.7. Prikaz odabira faktorskih opterećenja u odnosu na broj slučajeva (Hair Jr. et al., 2010)

Faktorsko opterećenje	N (broj podataka)
0,3	350
0,35	250
0,4	200
0,45	150
0,5	120
0,55	100
0,6	85
0,65	70
0,7	60
0,75	50

4.1.2.4.2. Klaster analiza

Klaster analiza predstavlja grupu multivarijatnih statističkih analiza čiji cilj je grupiranje objekata na temelju njihovih značajki. Njeno korištenje rezultira nastankom klastera koji su homogeni u odnosu na određene varijable.

Klaster analiza može imati važnu ulogu u razvoju koncepta istraživanja na sljedeći način (Hair Jr. et al., 2010):

- smanjenje podataka – u okviru određenog istraživanja mogu postojati razne količine i vrste podataka koje mogu biti beskorisne osim ako se ne klasificiraju u određene klastere;
- stvaranje i testiranje hipoteza.

Klaster analiza predstavlja objektivnu metodu klasificiranja baziranu na matematičkoj podlozi. Iz toga proizlazi da za njeno korištenje ne moraju biti zadovoljene pretpostavke o normalnosti, linearnosti i homogenosti varijance. S druge strane, ona je osjetljiva na izbor varijabli i stršećih vrijednosti. Glavni cilj je interpretacija klastera, odnosno definiranje njegovog sadržaja, opisa ili određivanje njegovog imena (Pecina, 2006; Hair Jr. et al., 2010).

Postoje dvije osnovne metode klaster analize (Pecina, 2006; Hair Jr. et al., 2010):

1. hijerarhijska klaster analiza;
2. nehijerarhijska klaster analiza.

Glavna razlika je u tome što hijerarhijska klaster analiza radi na principu algoritma koji stvara klastere po hijerarhiji. Hijerarhijskom klaster analizom se prvo izdvajaju najsličniji slučajevi ili varijable u 1. klaster, drugi najsličniji u 2. klaster, itd. Pritom je u svakoj sljedećoj razini broj klastera manji za jedan, a spajanje traje sve dok se svi slučajevi ne spoje u jedan klaster. Rezultat ove metode se najčešće prikazuje dendogramom.

Postoji pet glavnih metoda hijerarhijske klaster analize (Pecina, 2006; Hair Jr. et al., 2010):

1. metoda *„pojedinačne povezanosti“* (*engl. Single-Linkage*) – sličnost dva klastera predstavljena je putem minimalne udaljenosti od objekta u jednom klasteru do objekta u drugom klasteru;
2. metoda *„potpune povezanosti“* (*engl. Complete Linkage*) – sličnost klastera predstavljena je putem maksimalne udaljenosti između opažanih podataka u svakom klasteru;

3. metoda *„prosječne povezanosti“* (*engl. Average Linkage*) – sličnost bilo koja dva klastera predstavljena je pomoću prosječne udaljenosti između svih podataka u jednom i drugom klasteru;
4. metoda *„centroida“* (*engl. Centroid*) – sličnost klastera predstavljena je pomoću udaljenosti između centroida dva klastera;
5. *Wardova* metoda – pristupa problemu klasteriranja koristeći analizu varijance, odnosno u svakom koraku se novi klaster bira tako da suma kvadrata pogrešaka bude što manja, tj. da udio objašnjene varijance bude što veći. Kada je suma kvadrata pogrešaka mala, to upućuje da podaci ne odstupaju znatno od aritmetičke sredine klastera, što znači da se u klasteru nalaze slične veličine.

Vrlo teško je prognozirati koja metoda će dati najbolje rezultate. Međutim, vrlo bitno je napomenuti kako su metode centroida i prosječne povezanosti najmanje osjetljive na stršeće vrijednosti.

Kod nehijerarhijske analize broj klastera (*k*) i njihovih centroida moraju biti poznati prije analize. Početni klasteri se formiraju uklapanjem svih preostalih opaženih podataka najbliskijem centroidu. Najčešće korišteni algoritmi za pridodavanje opaženih podataka klasterima su (Pecina, 2006; Hair Jr. et al., 2010):

1. *„postupni“* (*engl. sequential*) – određuje se jedan početni klaster koji uključuje sve objekte unutar prethodno definirane udaljenosti;
2. *„paralelni“* (*engl. parallel*) – određuje se nekoliko početnih klastera;
3. *„optimizacijski“* (*engl. optimization*) – moguće je preurediti sadržaj klastera nastalih tijekom analize. Najčešće se koristi algoritam *„K-means“*. Pomoću tog algoritma se podaci dijele u određen broj klastera te se iterativnim postupkom preraspodjeljuju dok se ne postigne određeni kriterij.

Osim odabira metode, jedno od glavnih pitanja koje se postavlja jest i standardizacija podataka. To se najčešće radi onda kada postoje varijable s velikom disperzijom podataka, ili onda kada postoje varijable s različitim mjernim jedinicama ili su prikazane u različitom mjerilu. Također, vrlo je bitno odabrati i metodu za izračun mjere udaljenosti. Postoje različite metode za izračun mjera udaljenosti:

1. *„euklidska udaljenost“* (*engl. Euclidean distance*) – najmanji razmak između dvije točke u nekom prostoru;
2. *„kvadrirana euklidska udaljenost“* (*engl. squared Euclidean distance*) – udaljenost se računa kao suma kvadriranih razlika za svaku varijablu;

3. *„manhattan udaljenost“* (*engl. Manhattan distance*) – udaljenost između dva objekta izražena je kao suma apsolutnih razlika vrijednosti za sve varijable;
4. *„mahalanobis udaljenost“* (*engl. Mahalanobis distance*) – udaljenost se računa na temelju korelacije između svih varijabli;
5. *„Chebychev udaljenost“* (*engl. Chebychev distance*) – udaljenost je izražena kao maksimalna apsolutna razlika između dvije vrijednosti u bilo kojoj od varijabli;
6. *Pearsonova korelacija* – koeficijent korelacije koristi se kao mjera sličnosti između dva objekta;
7. *„Minkowski udaljenost“* (*engl. Minkowski distance*) – udaljenost se računa kao *j*-ti korijen sume apsolutnih razlika između svih parova vrijednosti, potenciranih na *j*-tu potenciju;
8. *„power udaljenost“* (*engl. Power distance*) – udaljenost predstavlja *n*-ti korijen iz sume apsolutnih razlika između svih parova vrijednosti potenciranih, na *j*-tu potenciju.

Većina navedenih metoda klaster analize, kao i metoda izračuna udaljenosti integrirana je u okviru softverskog paketa *Statistica 64* (*verzija 13.1*). Klaster analiza korištena je za identificiranje varijabli koje su najviše povezane s koncentracijama nitrata, identificiranje klastera u kojima se nalaze na određeni način povezane varijable, te za grupiranje piezometara s istim podrijetlom nitrata. Analize su napravljene na povijesnim analizama kvalitete podzemne vode, ali i na podacima izmjerenim na uzorkovanoj vodi. U okviru klaster analize korištene su metode pojedinačne i potpune povezanosti, te Wardova metoda. Za izračun udaljenosti korištena je euklidska i kvadrirana euklidska udaljenost. Za interpretaciju i prikaz rezultata izabrani su rezultati dobiveni pomoću Wardove metode korištenjem kvadrirane euklidske udaljenosti. Klaster analiza, kao i faktorska analiza, korištena je na standardiziranim podacima zbog različitih mjernih jedinica promatranih varijabli. Pritom se radila standardizacija podataka na razinu *z vrijednosti*:

$$z = \frac{x - \bar{x}}{\sigma} \tag{4.22}$$

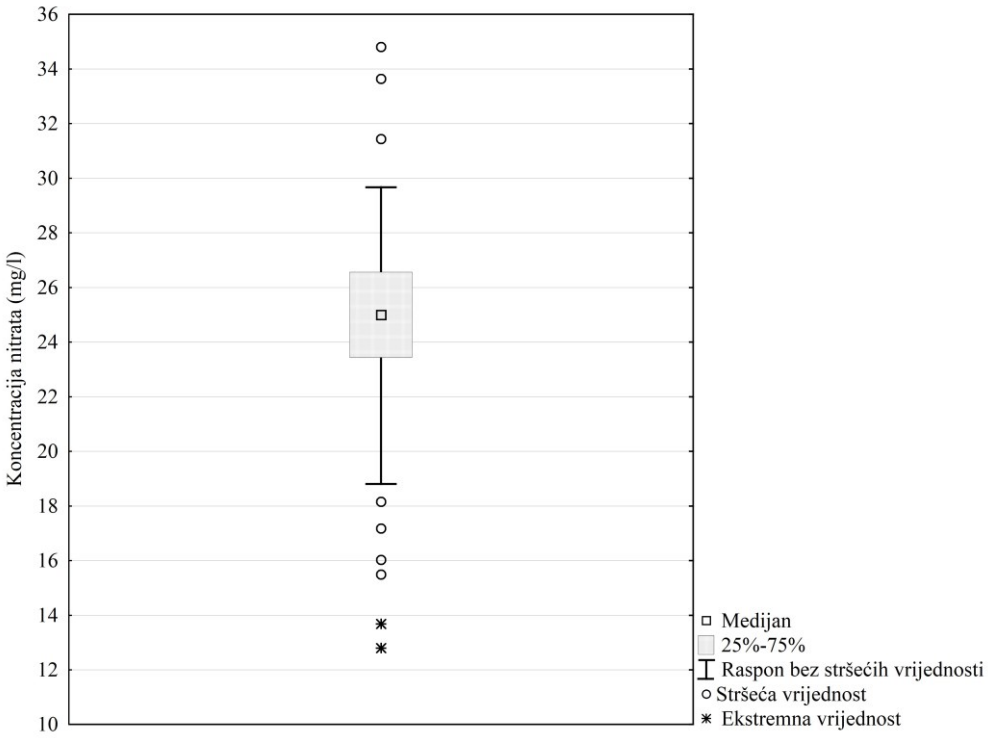
gdje x predstavlja izračunatu vrijednost, $\bar{x}$ srednju vrijednost, a σ standardnu devijaciju.

4.1.2.5. Dijagram pravokutnika

„Dijagram pravokutnika“ (*engl. box plot*) predstavlja često korišten prikaz numeričkih podataka. Pritom se uglavnom misli na prikaz medijana, gornjih i donjih kvartila te stršećih i ekstremnih vrijednosti. Dijagram pravokutnika se sastoji od pravokutnika koji prikazuje podatke od donjeg do gornjeg kvartila. Točka unutar pravokutnika predstavlja medijan. Donji dio okvira predstavlja 25-i percentil, dok gornji dio okvira predstavlja 75-i percentil. To znači da 25 % podataka ima manje vrijednosti od 25-og percentila, a 75 % podataka ima vrijednosti veće od 75-og percentila. Razlika između 75-og i 25-og percentila predstavlja *„interkvartilni raspon“* (*engl. interquartile range* – IQR). Najveća i najmanja horizontalna linija predstavljaju *whiskere*. Oni se mogu različito definirati, ali uglavnom prikazuju najmanji i najveći podatak koji se nalazi unutar 1,5 puta interkvartilnog raspona uzimajući u obzir donji, odnosno gornji kvartil (Slika 4.24). U okviru softvera *Statistica 64* (*verzija 13.1*) vrijednosti koje se nalaze izvan 1,5 IQR predstavljaju stršeće vrijednosti, odnosno ekstremne vrijednosti ako se nalaze izvan 3 IQR.

Dijagrami pravokutnika su korišteni za provjeru podataka kod izrade trendova koncentracije nitrata. Glavni razlog je bilo testiranje podataka na stršeće i ekstremne vrijednosti te njihova eliminacija iz daljnjeg proračuna trenda zbog eventualnog smanjenja utjecaja sezonalnosti i nasumičnih podataka na procjenu trenda. Iako se na ovaj način smanjio utjecaj sezonalnosti na procjenu trenda, upitno je bi li se stvarno izmjerene vrijednosti trebale promatrati kao stršeće, odnosno ekstremne vrijednosti pri procjeni podrijetla nitrata. Na piezometru Sk-16 (Slika 4.27) vidljivo je kako koncentracije nitrata variraju od otprilike 12 do 35 mg/l. Vrijednosti manje od 19, i veće od 30 mg/l, su definirane kao stršeće, odnosno ekstremne vrijednosti. Međutim, pojava, kako niskih, pa tako i visokih koncentracija na tom dijelu vodonosnika je svakako moguća i realna. Postupak je proveden za svaki piezometar zasebno. Većina stršećih i ekstremnih vrijednosti nije izbačena iz proračuna u okviru drugih statističkih metoda koje su korištene pri procjeni podrijetla nitrata. Naime, promatranje ovih vrijednosti može ponekad ukazati na određeni izvor onečišćenja. Primjerice, korelacija između nitrata, klorida i natrija može izostati sve do njihovog istovremenog rasta, nakon toga i pada. Upravo istovremeni rast koncentracija može ukazati na to da se radi o organskom izvoru onečišćenja nitratima, primjerice otpadnoj vodi. S druge strane, podaci koji potencijalno ukazuju na podrijetlo nitrata mogu istovremeno biti klasificirani kao stršeće ili ekstremne vrijednosti. Shodno tome, iz proračuna su izbačene samo one vrijednosti za koje se

moglo s velikom sigurnošću utvrditi da predstavljaju grešku pri upisu u bazu podataka. Detaljnija analiza podataka prikazana je u poglavlju 4.1.4.

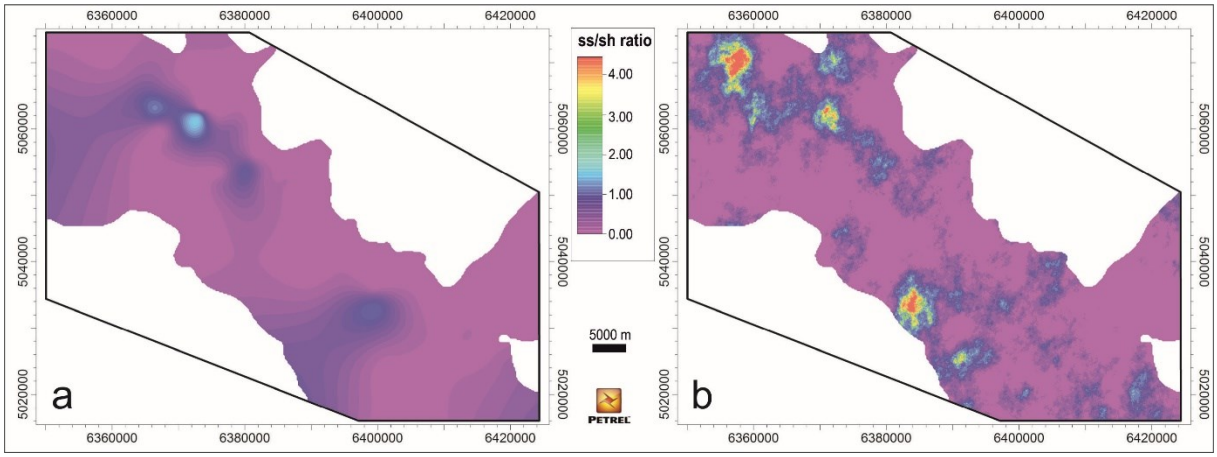


Slika 4.27. Primjer dijagrama pravokutnika za nitrate na piezometru Sk-16

4.1.2.6. Gaussova simulacija

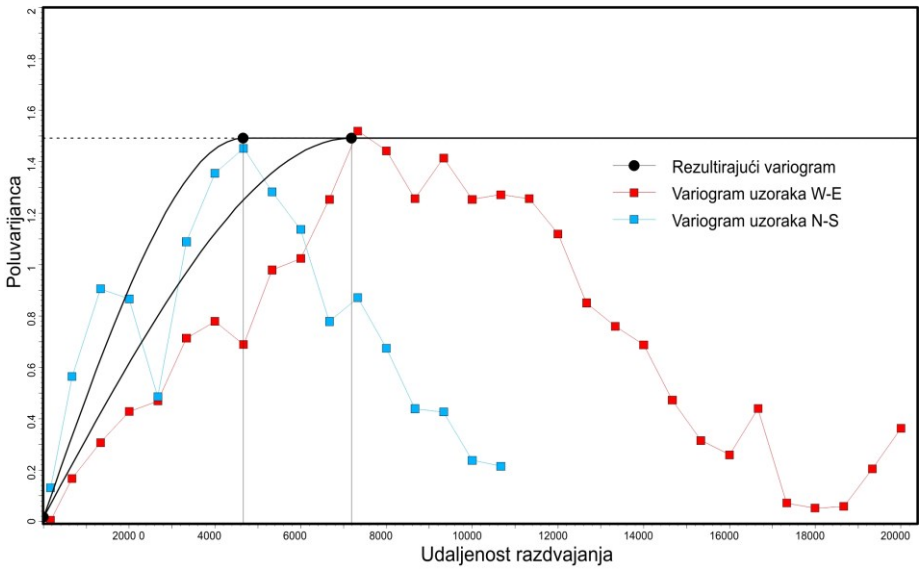
Gaussove simulacije predstavljaju često korištenu metodu za opisivanje prostorne raspodjele različitih varijabli (Hand et al., 1994; Sahin & Al-Salem, 2001), a posebno se često koriste u istraživanjima ugljikovodika za utvrđivanje litoloških i petrofizikalnih svojstava u podzemlju (Novak Zelenika et al., 2013; Cvetković, 2016). Za razliku od konvencionalnih determinističkih metoda (svaka realizacija daje uvijek istovjetno rješenje), Gaussove simulacije spadaju u stohastičke metode gdje pojedina realizacija (izrada karte) daje drugačije, no jednako vrijedno rješenje, tj. realizaciju. Karte dobivene ovom metodom su međusobno nalik, no nisu istovjetne. Vrijednost koja se pridružuje ćelijama u interpoliranom i ekstrapoliranom prostoru kod Gaussovih simulacija ovisi o dvije stvari. Prvo je svojstvo variograma koji opisuje prostornu međuovisnost podataka dok su drugo vrijednosti definirane ulaznim podacima (bušotine, mjesta uzorkovanja i slično). Vrijednosti za svaku ćeliju utvrđuju se neovisno od ćelija u njenoj okolini. Kod klasične metode krigiranja (deterministička metoda) vrijednost koja se procjenjuje u točki ovisi o parametrima

variograma i o ulaznim vrijednostima prethodno predviđene točke, te su karte koje se dobivaju na taj način zaglađene s postepenim prijelazima (Slika 4.28). Prva ćelija u kojoj se procjenjuje vrijednost kod Gaussovih simulacija odabrana je slučajno te se odabire iz intervala ±3σ, ponovno slučajnim odabirom bilo koje vrijednosti iz tog intervala (Malvić, 2008). Na taj način se postupak ponavlja za sve točke u kojima nije bilo mjerenih podataka.



Slika 4.28. Karta raspodjele omjera litofacijesa u hrvatskom dijelu panonskog bazena (Savska depresija) načinjena metodom konvergentne interpolacije, tj. deterministčkom metodom (lijevo) i Gaussovom simulacijom, tj. stohastičkom metodom (desno) (Cvetković, 2016)

Eksperimentalni variogram je u ovom slučaju napravljen na temelju svih analiziranih podataka iz razdoblja od 2010. do 2015. godine. Korišteni su podaci s 93 piezometra i dvije lokacije na kojima se uzorkuje rijeka Sava. Koncentracije nitrata varirale su od 3,52 do 35,59 mg/l. Najreprezentativniji variogram je bio sferični, s orijentacijom zapad-istok, gdje je doseg glavnih osi bio 7100 m (zapad-istok) i 4600 m (sjever-jug) s *„nugget efektom"* (*engl. nugget effect*) od 0,017 (Slika 4.29). Drugim riječima, točke na kojima postoje podaci imale su utjecaja na ćelije koje su maksimalno udaljene 7100 m u smjeru istok-zapad, odnosno 4600 m u smjeru sjever-jug. Na orijentaciju variograma utjecalo je postojanje međuodnosa rijeke Save i vodonosnika budući da rijeka Sava ima izravan utjecaj na smjerove tečenja podzemne vode i potencijalnog onečišćivala, u ovom slučaju nitrata. Za topografsku podlogu korišteni su podaci s web stranice OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/), dok je kao lokacijska karta korišten digitalni model reljefa Europe (http://www.eea.europa.eu/). Rezolucija karte iznosi 50 x 50 m. Karta je napravljena u softveru Petrel (Schlumberger), dok su topografska podloga i digitalni model reljefa obrađeni u ArcMap 10.1. Za konačno uređivanje karte korišten je Corel Draw X6.



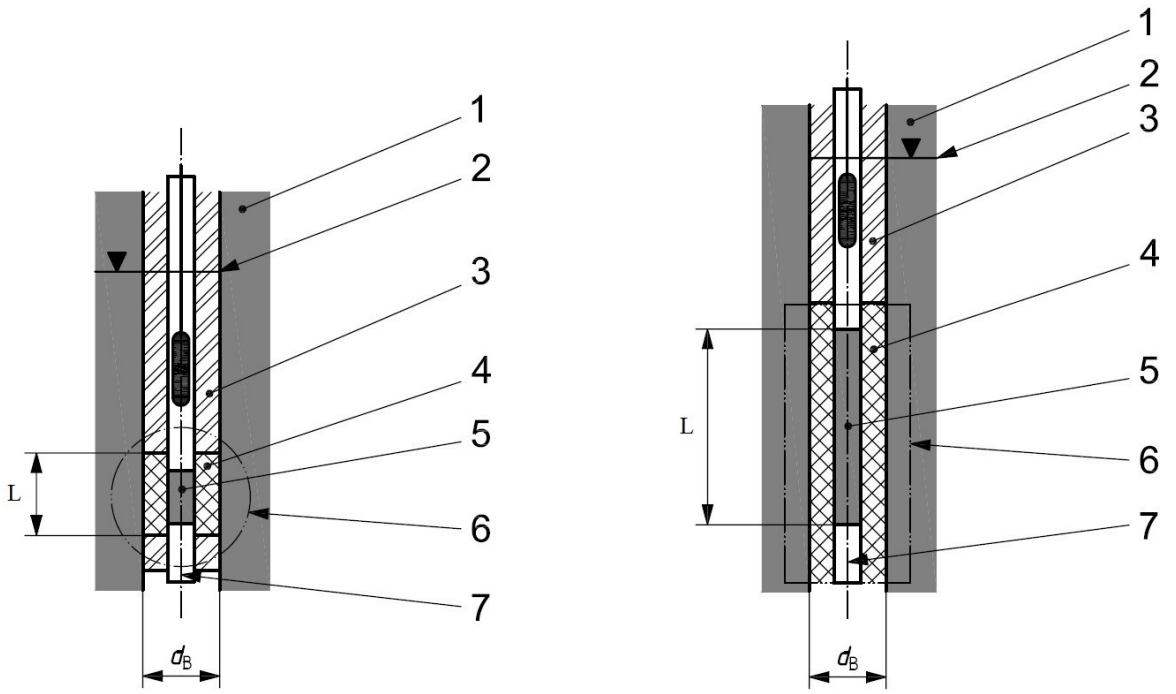
Slika 4.29. Eksperimentalni variogram za zagrebački vodonosnik

4.1.3. Uzorkovanje podzemne vode

Uzorkovanje podzemne vode mora omogućiti dobivanje reprezentativnog uzorka. Kod uzorkovanja potrebno je slijediti norme za uzorkovanje podzemne vode, primjerice HRN ISO 5667-11, a koja detaljno opisuje uzorkovanje podzemne vode iz nesaturirane i saturirane zone, učestalosti uzorkovanja, odabir parametara, opreme i dr. Jedna od najbitnijih stavki je čišćenje bušotine prije uzimanja uzorka vode. Također, u normi se navodi kako bi se tijekom čišćenja trebali pratiti određeni parametri *in-situ*, primjerice električna vodljivost, pH, otopljeni kisik, temperatura vode, ORP i dr. Kao minimum se navodi praćenje bar jednog parametra, od kojih je električna vodljivost predložena kao najreprezentativnija. Minimalno trajanje čišćenja piezometra mora se odvijati dok se koncentracije navedenih parametara ne stabiliziraju. U normi je navedeno kako se preporuča crpljenje vode u količini od najmanje tri volumena bušotine. Međutim, proračun volumena uglavnom ovisi o dužini filtra (Slika 4.30):

$$V_p = 3(\pi/4)d_B^2 L \tag{4.23}$$

gdje je V_p količina iscrpljenog volumena vode, d_B promjer piezometra, a L duljina zone iz koje bi se trebala crpiti voda.



Slika 4.30. Određivanje volumena vode za čišćenje bušotine prije uzorkovanja (lijevo – manji filter; desno – veći filter; HRN ISO 5667-11)
(1 - vodonosnik, 2 - razina podzemne vode, 3 - brtveni materijal, 4 - šljunčani/pjeskoviti zasip, 5 - filter, 6 - zona čišćenja, 7 - piezometar, d_B - promjer piezometra, L - duljina zone iz koje bi se trebala crpiti voda)

Kada je uzorke potrebno stabilizirati, odnosno smanjiti mogućnost za odvijanje kemijskih reakcija, djelovanja mikroorganizama i izmjene plinova, onda se preporuča filtriranje uzoraka. Pritom se preporučuju filtri s veličinom pora od 0,4 μm do 0,5 μm. Clark (2015) navodi da se na taj način odstranjuje većina bakterija, suspendiranih čestica gline te većina željeznih i manganskih oksihidroksida. U normi se navodi i da, zbog mjera sigurnosti, uvijek minimalno dvije osobe moraju provoditi uzorkovanje. Isto tako, u normi je dan i predložak izvješća za uzorkovanje podzemne vode. U normi se navodi kako je od izuzetne važnosti način na koji se rukuje uzorcima prije provedbe samih analiza. U tom smislu detaljne informacije opisane su u sljedeće tri norme:

- HRN ISO 5667–1 (Smjernice za osmišljavanje programa uzorkovanja i tehnike uzorkovanja);
- HRN ISO 5667-3 (Čuvanje i rukovanje uzorcima vode);
- HRN ISO 5667-11 (Upute za uzorkovanje podzemnih voda).

Budući da na istraživanom području ne postoje potpune informacije o dubinama bušotina i duljinama filtera (Prilog 1), predlaže se crpljenje minimalno tri ukupna volumena vode iz bušotine i uzorkovanje podzemne vode tek kada se mjerene vrijednosti *in-situ*

parametara stabiliziraju. U Prilogu 1, koji je izrađen na temelju podataka iz EGPV baze podataka (1991.-2010.) i podataka ustupljenih od strane *Vodoopskrbe i odvodnje d.o.o. Zagreb*, prikazane su poznate informacije o korištenim bušotinama. Također, uočeno je kako se na pojedinim piezometrima preklapaju vrijednosti o kotama nule i površine terena. Osim toga, vidljivo je i da većina bušotina zahvaća samo aluvijalni dio zagrebačkoga vodonosnika, a one bušotine koje zahvaćaju dublji dio vodonosnika imaju filtere i u plićem dijelu. S obzirom da norma za uzorkovanje navodi kako se pumpe pri uzorkovanju moraju spustiti 1 do 2 m ispod razine podzemne vode, te podatke koji upućuju na to da svi piezometri o kojima su bili dostupni podaci zahvaćaju aluvijalni dio vodonosnika, može se pretpostaviti da su gotovo sve analize kvalitete podzemne vode kroz povijest karakteristične za aluvijalni dio zagrebačkoga vodonosnika.

U okviru istraživanja htjelo se dobiti što više reprezentativnih uzoraka podzemne vode. Shodno tome, većina podzemne vode je uzorkovana u okviru nacionalnog monitoringa Hrvatskih voda. U 2015. i 2016. godini na istraživanom području uzorkovanje su provodili djelatnici *Nastavnog zavoda za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar* i *djelatnici Vodoopskrbe i odvodnje d.o.o. Zagreb*. Na uzorkovanju su za većinu uzoraka praćeni sljedeći parametri (*in-situ*): temperatura vode, pH i ORP.

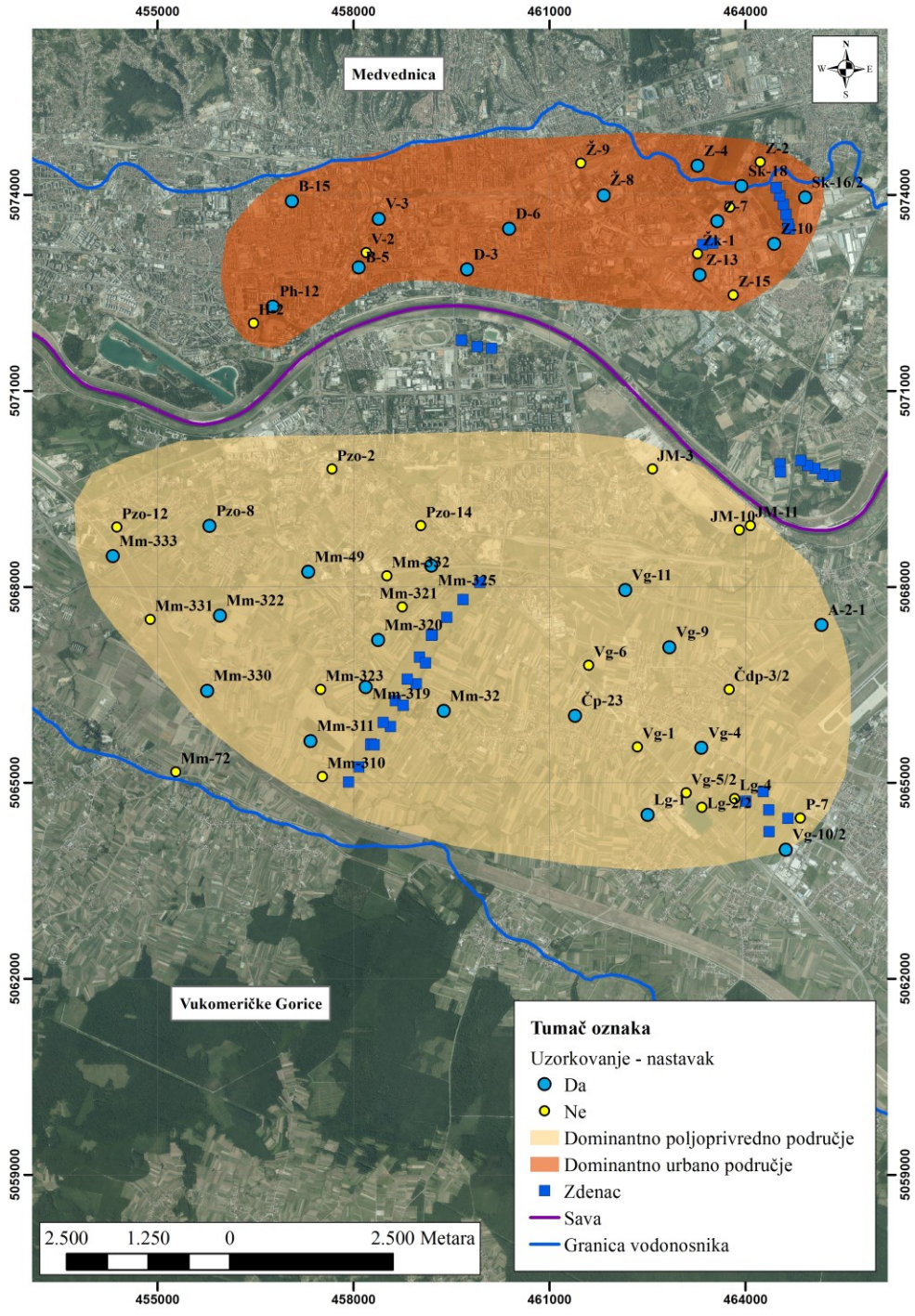
Uzorci predviđeni za određivanje koncentracija osnovnih aniona i kationa spremani su u boce od polietilena visoke gustoće (*engl. high-density polyethylene – HDPE nalgene*) volumena 1l, dok su uzorci za izotopne analize punjeni u obične *HDPE* boce od 100 ml i *HDPE nalgene* boce volumena 60 ml koje su preporučili djelatnici Sveučilišta u Calgary-u, kod kojih su provedene analize stabilnih izotopa nitrata. Svi uzorci koji su predviđeni za izotopne analize nitrata filtrirani su na terenu pomoću poliamid (najlon) filtera s veličinom pora od 0,45 μm (Slika 4.31). Za analize stabilnih izotopa nitrata preporuča se filtriranje uzorka na terenu i/ili njegovo smrzavanje (Clark, 2015), ovisno o dogovoru, metodi i instrumentu koji koristi laboratorij u kojem se provode analize.

Slika 4.31. Filtriranje uzorka na piezometru Ž-8

Većina laboratorija traži da se uz uzorak podzemne vode prilože izmjerene koncentracije nitrata. To znači da su na istraživanom području za uzorkovanje podzemne vode u obzir došli samo oni piezometri u kojima je kroz povijest utvrđena prisutnost nitrata, a to su uglavnom oni piezometri koji se nalaze u dijelu vodonosnika u kojem prevladaju aerobni uvjeti. Piezometri koji zahvaćaju anaerobne uvjete su vrlo rizični budući da se povećava vjerojatnost pojavljivanja drugih dušikovih spojeva, ponajprije amonij iona. Osim toga, pri odabiru piezometara za uzorkovanje potrebno je voditi računa o tome nalaze li se odabrani piezometri u različitim sredinama (urbanim, poljoprivrednim i dr.). Također, vrlo je bitno odabrati piezometre u kojima uzorci pokazuju različite vrijednosti molarnih odnosa, kao i izračunatih koeficijenata korelacije. Razvidno je kako je odabir piezometara za uzorkovanje podzemne vode vrlo složen. Između ostaloga, on ovisi i o odabiru piezometara koji su se uzorkovali u promatranom razdoblju u okviru nacionalnog monitoringa Hrvatskih voda, kao i o dostupnim financijskim sredstvima. S obzirom da na istraživanom području do sada nije provedeno nikakvo slično istraživanje, prvotno je provedeno uzorkovanje na većem broju bušotina, koje se onda modificiralo, odnosno broj bušotina se smanjio kako bi se omogućilo praćenje izotopnog sastava nitrata u vremenu.

Na temelju povijesnih analiza izdvojena su dva pilot područja, od kojih se jedno nalazi u dominantno urbanom, a drugo u dominantno poljoprivrednom području zagrebačkoga vodonosnika. U dominantno urbanom dijelu zagrebačkoga vodonosnika izdvojeno je 20 piezometara za preliminarno uzorkovanje, dok je na dominantno poljoprivrednom području

izdvojeno 36 piezometara (Slika 4.32). Preliminarno uzorkovanje provedeno je na ukupno 56 piezometara na prijelazu iz 2015. u 2016. godinu. Nakon prvih rezultata izdvojeno je 30 piezometara (17 u desnom zaobalju rijeke Save i 13 u lijevom) na kojima se još 2-3 puta provelo uzorkovanje u 2016. godini. Osim toga, u razdoblju uzorkovanja, tri uzorka iz rijeke Save uzorkovali su i ustupili djelatnici Instituta Ruđer Bošković.



Slika 4.32. Pilot područja i piezometri na kojima je provedeno uzorkovanje

4.1.4. Analiza kvalitete i priprema podataka

U okviru ovog poglavlja prikazani su svi izvori podataka koji su korišteni za potrebe izrade ove disertacije, s tim da je naglasak stavljen na analizu kvalitete povijesnih kemijskih analiza, kao i parametara izmjerenih na uzorkovanoj vodi. Za potrebe izrade karata korišten je softverski paket ArcGIS 10.1, dok je kao podloga korištena digitalna ortofoto karta Republike Hrvatske dostupna u okviru wms servisa Državne geodetske uprave.

Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) ustupio je podatke o vodostajima i razinama podzemne vode (od početka mjerenja do 2013. godine), podatke o količini oborina i temperaturi zraka (od početka mjerenja do 2015. godine) te podatke o kvaliteti oborina (od 1991. do 2015. godine). *Institut za elektroprivredu i energetiku d.d.* je ustupio podatke (od 1998. do 2013. godine) o vodostajima na profilima koji se nalaze u neposrednoj blizini termoelektrane-toplane (TE-TO) Zagreb. Hrvatske vode su ustupile podatke o kvaliteti podzemne vode na piezometrima (od 1991. do 2015. godine) te podatke o kvaliteti vode rijeke Save (od 1991. do 2015. godine). *Vodoopskrba i odvodnja d.o.o. Zagreb* je ustupila podatke o bušotinama na kojima je uzorkovana podzemna voda, kao i podatke o vodoopskrbnom i kanalizacijskom sustavu. *Vodoopskrba i odvodnja d.o.o. Zagreb* i *VG Vodoopskrba d.o.o.* su ustupili podatke o količinama crpljenja od 2000. do 2014. godine, odnosno 2007. do 2014. godine. ZGOS d.o.o. je ustupio podatke o kvaliteti podzemne vode (od 2002. do 2015. godine) na užem području odlagališta otpada Jakuševec. Hrvatska poljoprivredna agencija je ustupila podatke o lokacijama farmi.

Analizom povijesnih podataka kvalitete podzemne vode na području zagrebačkoga vodonosnika obuhvaćeno je razdoblje od 1991. do 2015. godine. U prvotnoj obradi korišteno je 167 piezometara. Iz proračuna su izbačeni svi oni piezometri na kojima je tijekom povijesti zabilježeno manje od 10 analiza, odnosno izbačeno je 14 piezometara. Razlog je uključivanje i isključivanje piezometara iz opažačke mreže, njihovo uništenje te prekidi i različiti intervali uzorkovanja podzemne vode na piezometrima. Drugim riječima, analiza kvalitete podataka provedena je na približno 16000 analiza sa 153 piezometra, od kojih se u lijevom zaobalju Save nalazi 65, a u desnom zaobalju 88 piezometara.

U obradu podataka uključeni su sljedeći parametri:

1. temperatura vode (°C);
2. pH vrijednost;
3. ORP (mV);
4. otopljeni kisik (O_2 mg/l);

5. nitrati (NO_3^- mg/l);
6. kalcij (Ca^{2+} mg/l);
7. magnezij (Mg^{2+} mg/l);
8. natrij (Na^+ mg/l);
9. kalij (K^+ mg/l);
10. kloridi (Cl^- mg/l);
11. sulfati (SO_4^{2-} mg/l);
12. hidrogenkarbonat (HCO_3^- mg/l);
13. EC (μS/cm).

Kako bi se što jednostavnije uočile i iz proračuna izbacile pogreške u podacima korišteni su sljedeći statistički pokazatelji:

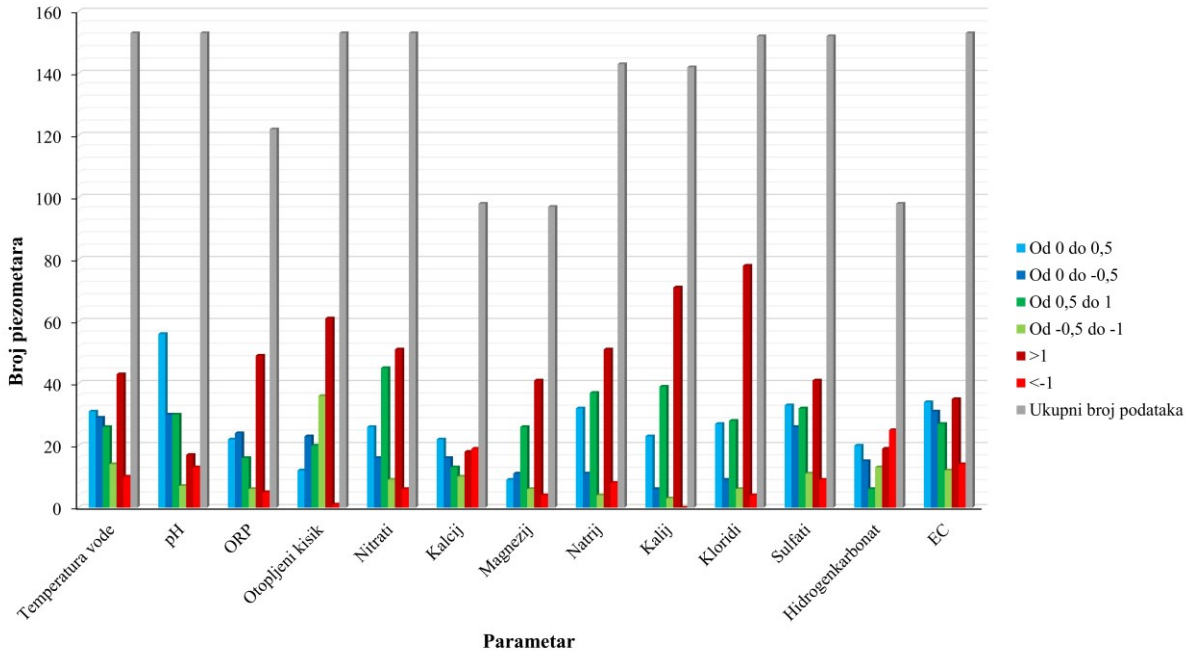
1. prosječna vrijednost;
2. minimalna vrijednost;
3. maksimalna vrijednost;
4. standardna devijacija;
5. koeficijent varijacije;
6. koeficijent asimetrije.

Ovi statistički pokazatelji omogućili su uvid u strukturu podataka na vrlo jednostavan, učinkovit i brz način. Podaci se ne mogu analizirati u Microsoft© Excelu ukoliko zapis podataka nije numerički. To znači da su prvo identificirane ćelije u koje su brojke upisivane kao tekstualni zapis i brojke koje su krivo upisane, odnosno kao krivi parametar. Bitno je napomenuti kako su sve brojke upisane kao 0, ili u obliku teksta <*od*, isključene iz daljnjeg proračuna (osim za otopljeni kisik). Takvih situacija je općenito bilo vrlo malo, a najviše kod nitrata. Što se tiče krivo upisanih podataka, zabilježeno je njih 359, pri čemu se većina odnosi na podatke kalcija i magnezija, s početka 1990-ih godina, kada su izmjerene koncentracije nekoliko puta niže nego one izmjerene nakon njih. Pretpostavka je da su navedene koncentracije izračunate korištenjem druge analitičke metode koja je dala značajno drugačije koncentracije. Osim toga, na ovaj način dobio se i uvid u simetričnost varijabli. Također, bitno je napomenuti kako su se uglavnom koristile jedinice u mg/l, dok su se za prikaz molarnih omjera koristile mmol/l, a za provjeru analiza i izradu Piperovih dijagrama meq/l.

U Prilogu 2 prikazane su prosječne, minimalne i maksimalne vrijednosti, kao i standardna devijacija, koeficijent asimetrije i varijacije te ukupan broj podataka po piezometru. Rezultati svih izmjerenih koncentracija parametara vode uzorkovane za potrebe ove disertacije prikazani su u Prilogu 3.

Osim navedenih parametara, obrađeni su podaci vezani uz koncentracije amonij iona (NH_4^+) i nitrita (NO_2^-). Budući da su koncentracije ovih dušikovih spojeva zabilježene na vrlo malo piezometara i analiza, oni su isključeni iz daljnjih razmatranja. Piezometri na kojima su se pojavljivale koncentracije NH_4^+ i NO_2^- prikazani su u Prilogu 4.

Na Slici 4.33 prikazani su rasponi koeficijenata asimetrije za sve promatrane varijable gdje ukupni broj podataka predstavlja ukupni promatrani broj piezometara. Vidljivo je kako simetričnost varijabli jako varira. Pritom temperatura vode, pH, sulfati i EC predstavljaju najsimetričnije varijable budući da se za te varijable vrijednosti koeficijenta asimetrije između -0,5 i 0,5 pojavljuju na najvećem broju piezometara. S obzirom da se koeficijenti asimetrije manji od -1 i veći od 1 najčešće pojavljuju za koncentracije klorida i kalija, može se pretpostaviti kako one predstavljaju varijable koje su najviše podložne antropogenom utjecaju.

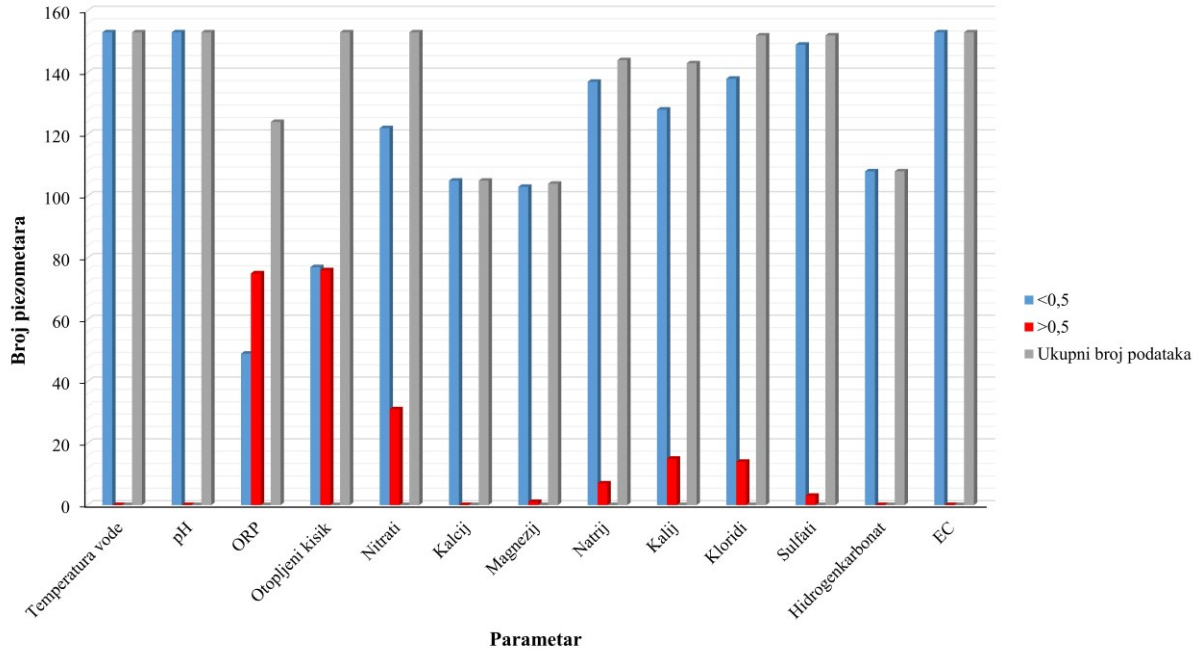


Slika 4.33. Vrijednosti koeficijenta asimetrije za sve promatrane varijable

Na Slici 4.34 prikazani su rasponi koeficijenata varijacije za svaku promatranu varijablu. Opće pravilo vezano uz interpretaciju koeficijenta varijacije jest da je niz homogen ako je koeficijent varijacije manji od 0,3. U ovom radu korištena je vrijednost koeficijenta varijacije 0,5 kao granična. Na ovaj način su sa sigurnošću izdvojene varijable za koje je zabilježeno najviše heterogenih nizova podataka. Vidljivo je kako ORP, otopljeni kisik, NO_3^-, Na^+, K^+, Cl^- i SO_4^{2-} predstavljaju varijable s najvećom raspršenosti podataka. Raspršenost

ORP-a i otopljenog kisika je vjerojatno posljedica postojanja različitih aerobnih/anaerobnih odnosno oksidativnih/reduktivnih uvjeta u vodonosniku, dok je raspršenost ostalih varijabli vjerojatno posljedica antropogenog utjecaja. Ovakvi rezultati upućuju na to da bi se koncentracije nitrata, natrija, kalija, klorida i sulfata trebale koristiti kao pokazatelji antropogenog utjecaja.

Simetričnost i varijabilnost vrijednosti pojedinih varijabli izuzetno se razlikuje po pojedinim piezometrima, te je korištenje fizikalno-kemijskih parametara vode, u tom smislu, vrlo zahtjevno i osjetljivo. Koeficijenti varijacije su ukazali na varijable koje potencijalno mogu biti glavni pokazatelji antropogenog utjecaja, što se u određivanju podrijetla nitrata pokazalo vrlo korisno.

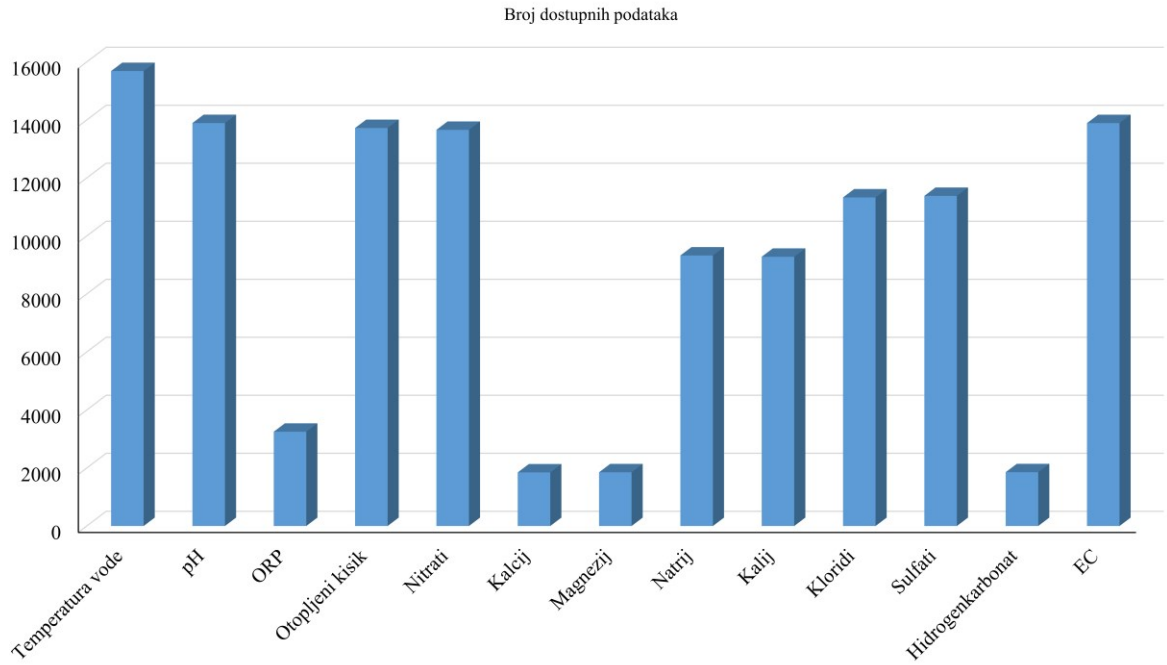


Slika 4.34. Vrijednosti koeficijenta varijacije za sve promatrane varijable

Da bi se provjerila kvaliteta kemijske analize, nužno je poznavanje koncentracija svih glavnih aniona i kationa, a time i hidrogenkarbonatnog iona. U postojećoj bazi podataka nije zabilježeno polje s tim nazivom, ali je koncentracija hidrogenkarbonatnog iona u određenim slučajevima zabilježena kao bikarbonatna tvrdoća ili kao alkalitet *m-vrijednost*. Osim toga, za proračun navedenog iona korištena su i polja u kojima je zabilježena potrošnja HCl u mmol/l ili mval/l (jednadžba 4.12).

Budući da su se tijekom vremena vršile razne analize, čiji su rezultati interpretirani u različite svrhe, uočeno je veliko odstupanje broja podataka određenih parametara od ukupnog

broja analiza, što znači da se nisu mjerile koncentracije svih osnovnih iona u svim analizama. Na Slici 4.35 je prikazan broj podataka vezan uz svaki od promatranih parametara. Vidljivo je kako je zabilježeno najmanje vrijednosti ORP-a, kalcija, magnezija i hidrogenkarbonata. Posljedica toga je nemogućnost provjere kvalitete većine kemijskih analiza.



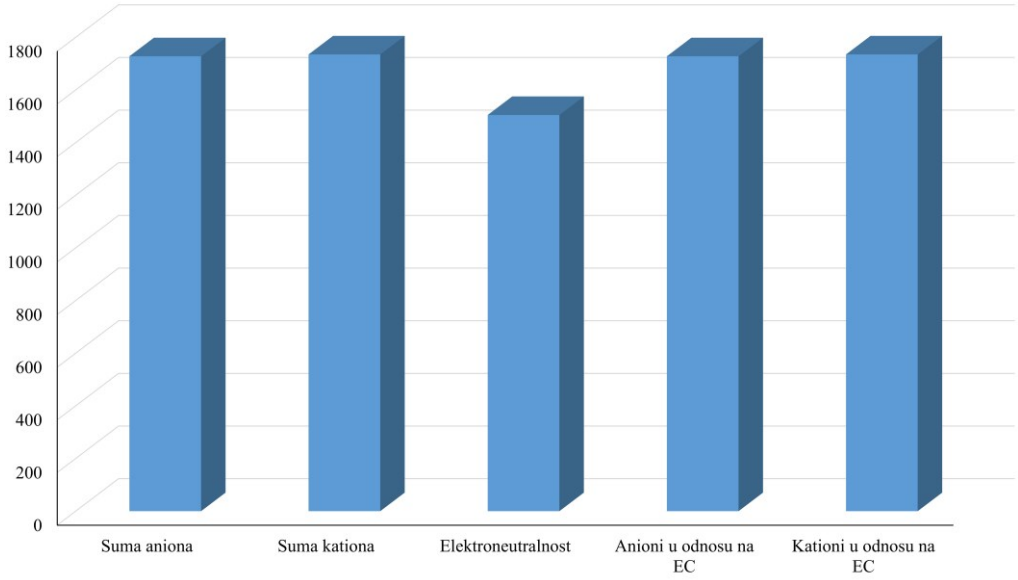
Slika 4.35. Broj dostupnih podataka sa svih analiza za pojedine parametre

Kvaliteta kemijske analize može se provjeriti na nekoliko načina (Halle, 2004):

- kontrolom ekvivalencije aniona i kationa, odnosno elektro-neutralnosti;
- omjerom određene električne vodljivosti i zbroja aniona ili kationa;
- omjerom izračunate i određene otopljene krute tvari;
- omjerom izračunate i određene električne vodljivosti;
- omjerom izračunate ukupno otopljene krute tvari i električne vodljivosti;
- omjerom određene ukupno otopljene krute tvari i električne vodljivosti.

Kvaliteta kemijskih analiza provjerena je kontrolom ekvivalencije koncentracija osnovnih aniona (HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} i NO_3^-) i kationa (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ i K^+) te njihovom usporedbom s vrijednostima električne vodljivosti. Broj analiza korištenih za provjeru podataka prikazan je na Slici 4.36. Razvidno je kako postoji vrlo mali broj analiza čija kvaliteta se može provjeriti, oko 10 %. Shodno tome, kvaliteta, odnosno odstupanje u postocima, kemijskih analiza prikazana je u Tablici 4.8. Vidljivo je kako više od 90 % analiza, ako se promatra elektro-neutralnost, ima grešku manju od 10 %, što je vrlo

prihvatljivo. Isto vrijedi i kada se promatra suma aniona ili suma kationa u odnosu na električnu vodljivost, ali u tom slučaju većina analiza ima grešku od ±5-10 %. Većina analiza koja ima veće greške od 15 % povezana je s analizama koje su rađene na području odlagališta otpada Jakuševec. Najvjerojatnije su te greške posljedica ozbiljnijih onečišćenja koja su na tom području zabilježena kroz povijest. Većina analiza podzemne vode, koja je uzorkovana za potrebe ove disertacije, provedena je unutar 24 do 48 sati od uzorkovanja. Uzorci su bili transportirani u prijenosnom hladnjaku i skladišteni u hladnjaku na otprilike 5°C. U Prilogu 3 je vidljivo kako su samo četiri uzorka imala veću pogrešku u kemijskoj ravnoteži od ±10 % (maksimalna greška je -11,01 %). Svi ostali uzorci imaju grešku manju od ±10%. Ako se promatra greška u odnosu na EC onda se pojavljuju greške od 0,44 do 15,15 % za anione te od -2,77 do 9 % za katione. Načelno, izmjerene koncentracije promatranih parametara su vrlo zadovoljavajuće.



Slika 4.36. Broj analiza dostupnih za provjeru kvalitete podataka

Tablica 4.8. Prikaz analize kvalitete kemijskih analiza

Elektroneutralnost			***EC u odnosu na anione***			***EC u odnosu na katione***		
Broj kemijskih analiza	**Postotak analiza (%)**	**Pogreška (%)**	**Broj kemijskih analiza**	**Postotak analiza (%)**	**Pogreška (%)**	**Broj kemijskih analiza**	**Postotak analiza (%)**	**Pogreška (%)**
1135	75,42	<5	837	48,44	<5	571	32,91	<5
267	17,74	5-10	841	48,67	5-10	937	54,01	5-10
72	4,78	10-15	48	2,77	10-15	181	10,43	10-15
31	2,06	>15	2	0,12	>15	46	2,65	>15

4.1.5. Proračun evapotranspiracije i konstrukcija karata ekvipotencijala

Srednja godišnja stvarna evapotranspiracija izračunata je po Turcovoj formuli (Turc, 1953; Bačani, 2006):

$$E_T = \frac{P}{\sqrt{0{,}9 + \frac{P^2}{L^2}}} \tag{4.24}$$

$$L_E = 300 + 25T + 0{,}05T^3 \tag{4.25}$$

gdje je E_T evapotranspiracija, P ukupna godišnja oborina, a T srednja godišnja temperatura zraka.

Karte ekvipotencijala su napravljene za niske (14.8.2003.) i visoke (5.11.2012.) vode. Pri određivanju datuma za niske i visoke vode vodilo se računa o broju dostupnih podataka za određeni datum te težilo tome da karte ekvipotencijala prikazuju što ekstremnije uvjete, odnosno što veću razliku između smjerova tečenja podzemne vode u različitim hidrološkim uvjetima. To znači da su karte rađene s ciljem definiranja priljevnih područja svakog piezometra na kojem je provedeno uzorkovanje. Za potrebe izrade karata ekvipotencijala izračunate su vrijednosti imaginarnih vodostaja rijeke Save na svakih 1000 m. Vodostaj između početne točke (uzvodna postaja) i završne točke (nizvodna postaja) linearno je interpoliran pomoću sljedeće jednadžbe:

$$x_i = x_{poč} + \frac{\left(x_{zav} - x_{poč}\right)}{l} \times l_i \tag{4.26}$$

gdje x_i predstavlja vodostaj na *i-toj* virtualnoj postaji (m n.m.), $x_{poč}$ vodostaj na početnoj stvarnoj postaji (m n.m.), x_{zav} vodostaj na završnoj stvarnoj postaji (m n.m.), l udaljenost između početne i završne stvarne postaje (m) i l_i udaljenost između početne stvarne postaje i *i-te* virtualne postaje (m). Kao podloga za izradu karata ekvipotencijala korišteni su rezultati interpolacijskih metoda koje su integrirane u okviru ArcMap 10.1 softvera. To su:

1. inverse distance weighted;
2. kriging;
3. natural neighbour;
4. spline.

4.2. Analiza trendova koncentracija nitrata

Analiza trendova koncentracija nitrata rađena je kako bi se izdvojila područja na kojima postoje statistički značajni uzlazni trendovi. Također, cilj je bio utvrditi jesu li koncentracije nitrata niže u odnosu na one koje su se pojavljivale u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika na kraju prošlog tisućljeća. Osim toga, razvijena je metodologija koja omogućuje zaključivanje o postojanju trendova na različitim razinama promatranja te na taj način ukazuje na razlike u zaključcima koje mogu nastati ukoliko se analiza trendova promatra na razini pojedinačnog piezometra ili primjerice cijelog vodonosnika. U ovoj disertaciji pri izradi metodologije za analizu trendova u obzir su uzete smjernice koje opisuju statističke aspekte identifikacije trendova onečišćivala podzemne vode (Grath et al., 2001), kao i smjernice za izradu trendova definirane na razini panonskog dijela Republike Hrvatske (Nakić et al., 2016). Metodologija za izradu trendova koncentracija nitrata korištena u okviru ove disertacije prikazana je u nastavku:

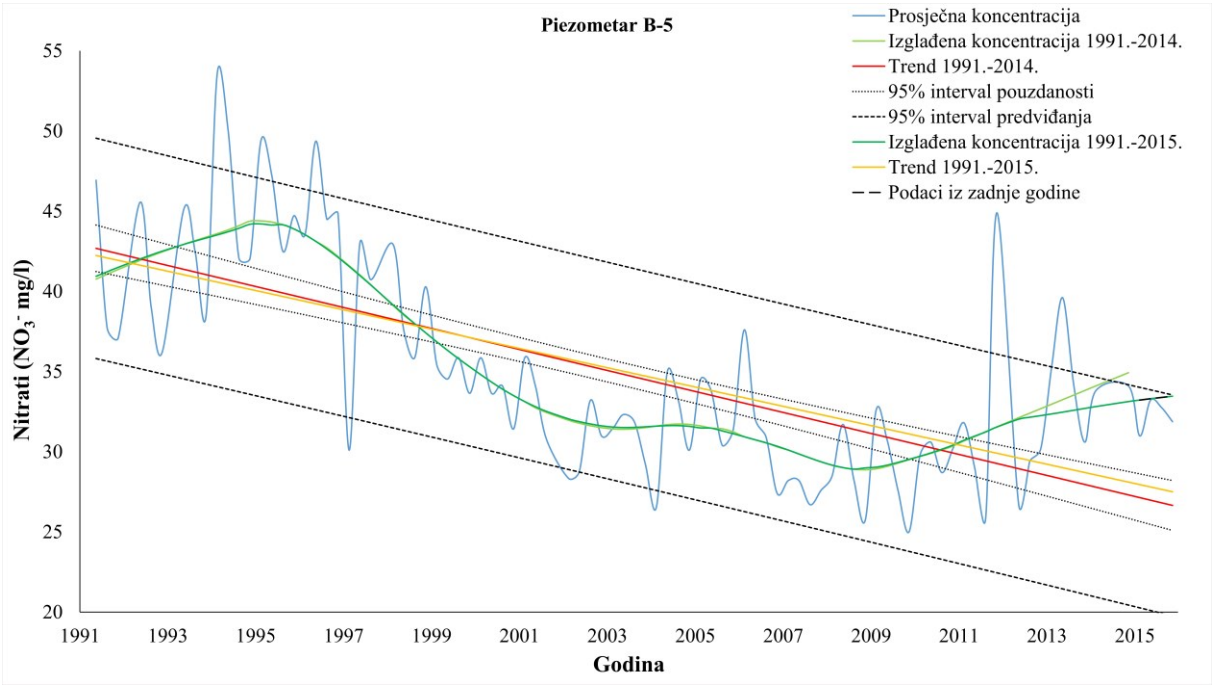
1. Ova metodologija prvenstveno je namijenjena za izradu trendova koncentracija nitrata. Može se koristiti i za izradu trendova koncentracija drugih osnovnih aniona i kationa jer se pretpostavlja da je većina izmjerenih koncentracija osnovnih iona izvršena metodom ionske kromatografije.
2. Kod izrade ove metodologije također je pretpostavljeno da ne postoje velike razlike u koncentracijama pojedinog kemijskog elementa na lokaciji jednog piezometra u slučaju korištenja koncentracija izmjerenih pomoću različitih analitičkih metoda.
3. Zbog nedostatka informacija o *„granicama kvantifikacije“* (*engl. limit of quantification* - LOQ) i *„granicama detekcije“* (*engl. limit of detection* - LOD), pretpostavljeno je da je LOQ = LOD. Granica kvantifikacije je najmanja količina analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću preciznost i točnost, dok je granica detekcije najmanja količina analita u uzorku koja se može detektirati, ali ne i kvantificirati.
4. Izrada trendova i agregacija podataka provedena je:
    a. na razini pojedinačnog piezometra;
    b. na razini grupiranih područja koja se uglavnom podudaraju s priljevnim područjima crpilišta;
    c. na razini lijevog i desnog zaobalja Save;
    d. na razini cijelog vodonosnika.

5. Prije izrade trendova razmotreni su svi dostupni podaci s piezometara, ponajprije iz nacionalnog monitoringa Hrvatskih voda (za razdoblje od 1991.-2015. godine).
6. Analiza ekstremnih i stršećih vrijednosti provedena je pomoću dijagrama pravokutnika na izvornim podacima svakog piezometra zasebno. Ekstremne i stršeće vrijednosti izbačene su iz daljnjeg proračuna u analizi trendova koncentracija nitrata.
7. Agregiranje podataka provedeno je na razini kvartalnog perioda gdje je:
    a. prvi kvartal – siječanj, veljača i ožujak;
    b. drugi kvartal – travanj, svibanj i lipanj;
    c. treći kvartal – srpanj, kolovoz i rujan;
    d. četvrti kvartal – listopad, studeni i prosinac.
8. Za agregiranje podataka korišteno je aritmetičko usrednjavanje.
9. Svi podaci upisani kao 0 ili kao LOQ vrijednost nisu korišteni u izradi trendova, ali je za svaki piezometar zabilježen postotak takvih zapisa mjerenja.
10. Uvjeti za izradu trendova na razini pojedinačnog piezometra su:
    a. ukoliko je na pojedinom piezometru zabilježeno više od 30 % podataka u obliku 0 ili LOQ vrijednosti, piezometar nije korišten u daljnjem proračunu;
    b. za proračun trenda mora postojati niz od minimalno 16 uzastopnih kvartala;
    c. za proračun trenda smiju postojati maksimalno 2 uzastopna kvartala u kojem nisu dostupni podaci mjerenja;
    d. u cjelokupnom odabranom nizu smije nedostajati maksimalno 30 % kvartala u kojima nisu dostupni podaci mjerenja.
11. Svi piezometri koji nisu zadovoljili uvjete za provedbu trenda na razini pojedinačnog piezometra nisu korišteni niti u izradi trendova na ostalim razinama.
12. Trendovi su se na razini pojedinačnog piezometra računali za najveći mogući niz definiran na temelju uvjeta prikazanih u točci 10.
13. Prije odabira vremenskog intervala i piezometara koji su korišteni za pojedino područje, odnosno pojedinu razinu izrade trenda, izrađena je tablica u kojoj su prikazane sve usrednjene vrijednosti po kvartalima za svaki pojedinačni piezometar. Na Slici 4.37 prikazan je primjer određivanja vremenskog razdoblja, kao i piezometara korištenih za izračun trenda na određenoj razini. Pritom se mora donijeti odluka o tome je li bolje koristiti veći broj piezometara ili duže vremensko razdoblje. Povećanjem broja piezometara koji sudjeluju u analizi očekuje se bolja procjena aritmetičke sredine parametra, ali i manja duljina preklapajućeg niza.

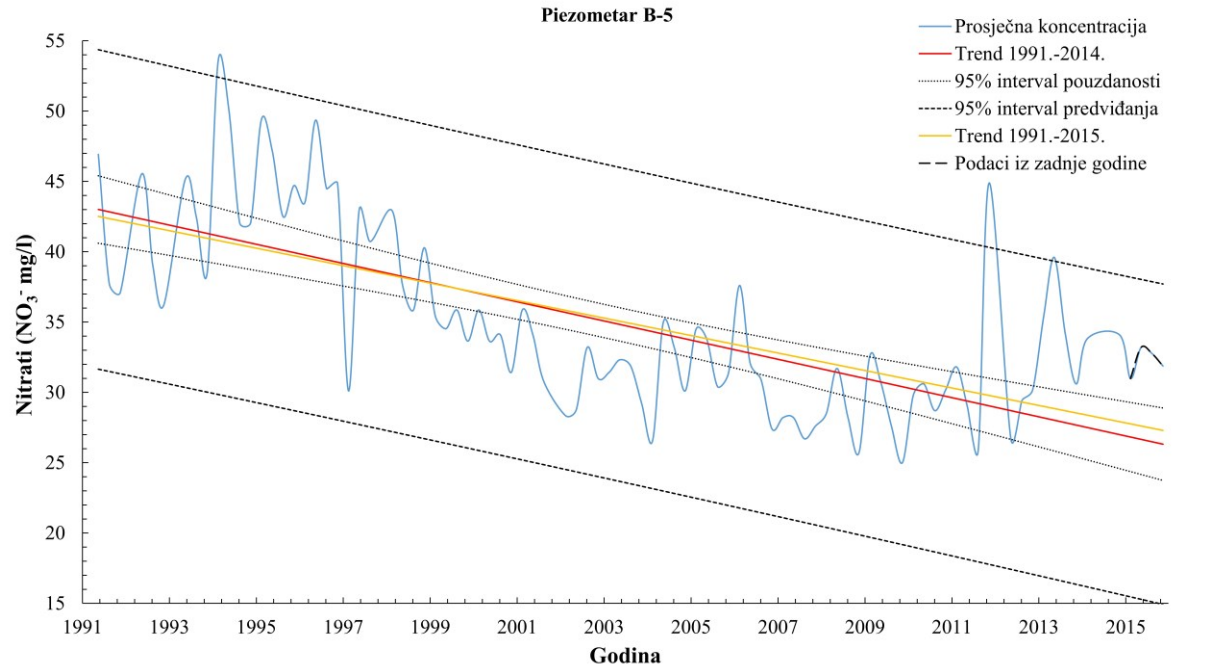
Slika 4.37. Odabir vremenskog razdoblja i broja piezometara za agregaciju podataka

14. Trend se može računati na dva načina: s izglađivanjem podataka (Slika 4.38) i bez izglađivanja podataka (Slika 4.39).
15. Kako bi se smanjio utjecaj odstupanja na proračun trenda, ponajprije potencijalne sezonalnosti i slučajnih podataka, za izglađivanje podataka korištena je *LOESS* (engl. *LOcal regrESSion;* originalno *LOWESS – engl. Locally Weighted Scatterplot Smoothing*; Cleveland, 1979) neparametarska regresija. LOESS metoda kombinira jednostavnost i pragmatičnost linearne regresije zajedno s fleksibilnošću nelinearne regresije. Pomoću nje se prilagođavaju polinomi prvog ili drugog stupnja na lokalne podskupove podataka koji se zatim spajaju u neprekidnu krivulju koja opisuje deterministička varijaciju podataka. LOESS funkcija integrirana je unutar Microsoft© Excela. Jedino što korisnik treba izabrati je vrijednost parametra izglađivanja (*engl. smoother span* – λ_s), koji se kreće između 0 i 1. Što je λ_s veći, to je i LOESS krivulja sličnija klasičnoj linearnoj regresiji. S druge strane, što je parametar λ_s manji, to se LOESS krivulja više lokalno prilagođava podacima. Na temelju empirijske provjere podataka odlučeno je da se koristi $\lambda_s = 0{,}3$.
16. Za procjenu trenda korištena je linearna regresija na izvornim kvartalnim podacima i na izglađenim podacima dobivenim pomoću LOESS funkcije. Linearna regresija implementirana je pomoću LINEST funkcije u Microsoft© Excelu. LINEST funkcija korištenjem metode najmanjih kvadrata izračunava statističke parametre za pravac koji najbolje opisuje promatrane podatke.

17. Dodatno, računati su i 95%-tni intervali pouzdanosti trenda te 95%-tni intervali predviđanja oko trenda za sve 4 razine proračuna trenda (Slika 4.38 i 4.39). Intervali pouzdanosti predstavljaju granice unutar kojih postoji 95%-tna vjerojatnost da dobiveni pravac linearne regresije najbolje opisuje promatrane podatke. Što su granice intervala pouzdanosti uže, preciznost procjene je veća. Intervali predviđanja oko trenda predstavljaju intervale u kojima se pojavljuje 95 % *y* vrijednosti za određeni *x*.



Slika 4.38. Procjena trenda na izglađenim podacima na piezometru B-5



Slika 4.39. Procjena trenda na piezometru B-5 bez izglađivanja podataka

18. Kako bi se provjerila svrha i važnost računanja intervala pouzdanosti i predviđanja, trendovi su računati na dva različita niza: u prvom su se koristili podaci bez zadnje izmjerene godine, dok su se u drugom koristili podaci i iz zadnje godine. Intervali pouzdanosti i predviđanja napravljeni su na temelju podataka bez zadnje godine. Navedeni intervali su produženi u zadnju godinu kako bi se mogla uočiti promjena trenda uzrokovana podacima iz zadnjih kvartala. Pritom se odredilo upada li trend napravljen na svim podacima u intervale pouzdanosti prethodno definiranog trenda te upadaju li agregirane srednje vrijednosti koncentracija iz zadnje izmjerene godine u intervale predviđanja oko trenda.
19. Trend se smatra statistički značajnim ukoliko je nagib procijenjenog pravca statistički značajno različit od nule. Zaključak o (ne)postojanju statistički značajnog trenda provedena je pomoću *t-testa* integriranog unutar regresijske analize u Microsoft© Excelu u okviru koje se dobila *p-vrijednost* koeficijenta regresijskog pravca:
    a. ako je $p < 0{,}05$, onda se, uz razinu pouzdanosti od 95 %, odbacuje nulta hipoteza o nepostojanju trenda te se zaključuje da je prisutan statistički značajan trend;
    b. ako je $p \geq 0{,}05$, ne odbacuje se nulta hipoteza o nepostojanju trenda.
20. Za proračun 95%-tnog intervala pouzdanosti i predviđanja trenda dodatno su korištene sljedeće funkcije u Microsoft© 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.
21. Intervali pouzdanosti trenda izračunati su pomoću sljedeće jednadžbe:

$$x = y \pm TINV \cdot STEYX \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\left(x - \bar{x}\right)^2}{DEVSQ}} \tag{4.27}$$

22. Intervali predviđanja oko trenda izračunati su pomoću sljedeće jednadžbe:

$$x = y \pm TINV \cdot STEYX \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{\left(x - \bar{x}\right)^2}{DEVSQ}} \tag{4.28}.$$

5. Područje istraživanja

Zagrebački vodonosnik se nalazi na širem području grada Zagreba, između Podsuseda na zapadu, Medvednice na sjeveru i Vukomeričkih Gorica na jugu (Slika 5.1). Prostire se duž rijeke Save, pravcem sjeverozapad–jugoistok, s površinom od otprilike 350 km^2. Vodonosnik čine dva vodonosna sloja povezana u jednu hidrauličku cjelinu. Na istraživanom području dominiraju šljunci, pijesci i prahovi/prahovite gline koji su većinom taloženi tijekom kvartara (Šimunić & Basch, 1975; Hernitz et al., 1981; Basch, 1983; Velić & Saftić, 1991; Velić & Durn, 1993).

5.1. Geološke i hidrogeološke značajke

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 (Nakić, 2003):

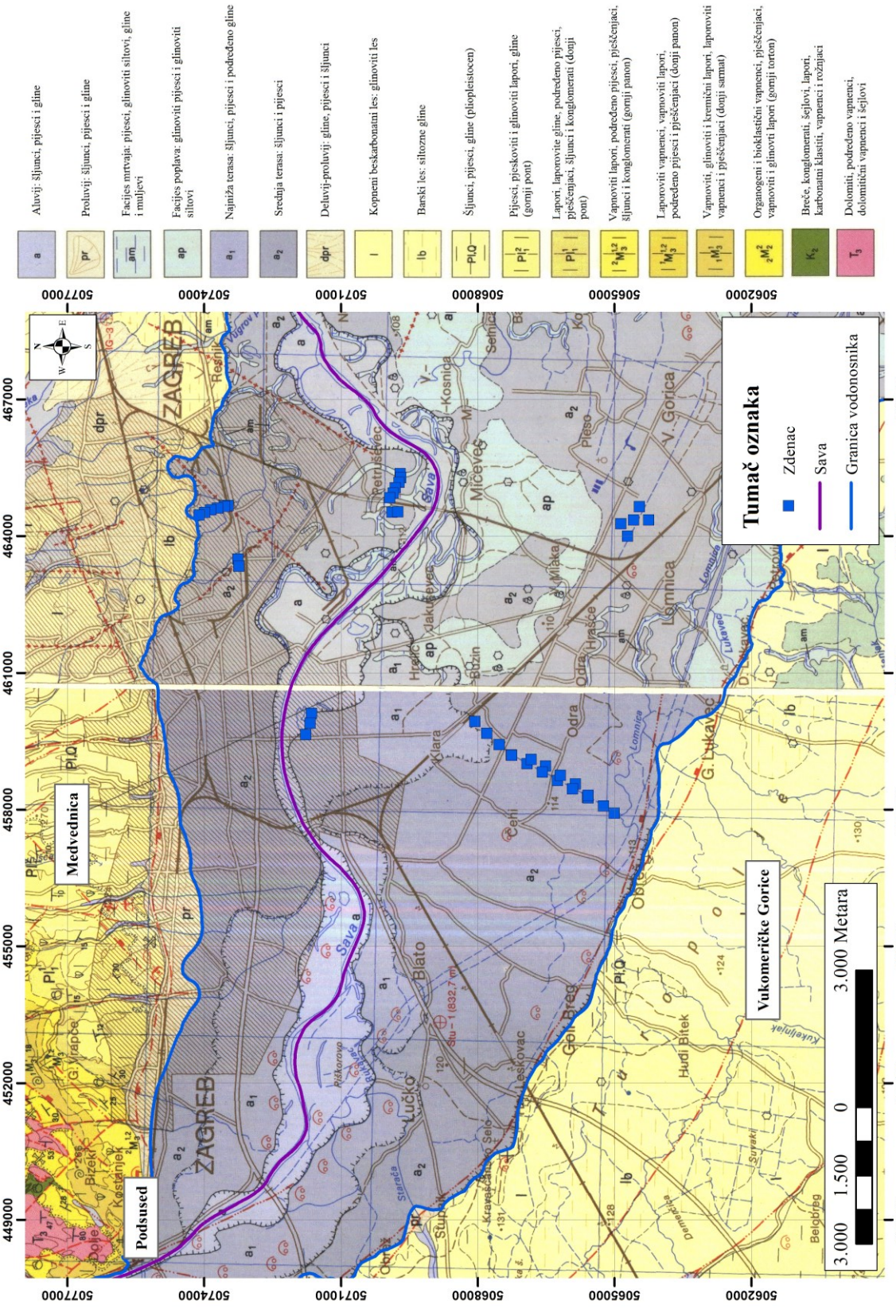
- krovina vodonosnika;
- plići holocenski vodonosni sloj;
- dublji pleistocenski sloj.

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. Ružičić et al. (2012) navode kako 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. Na istraživanom području prevladavaju tri tipa tala: aluvijalno tlo, močvarno-glejno tlo i eutrično tlo na holocenskim nanosima (Ružičić, 2013).

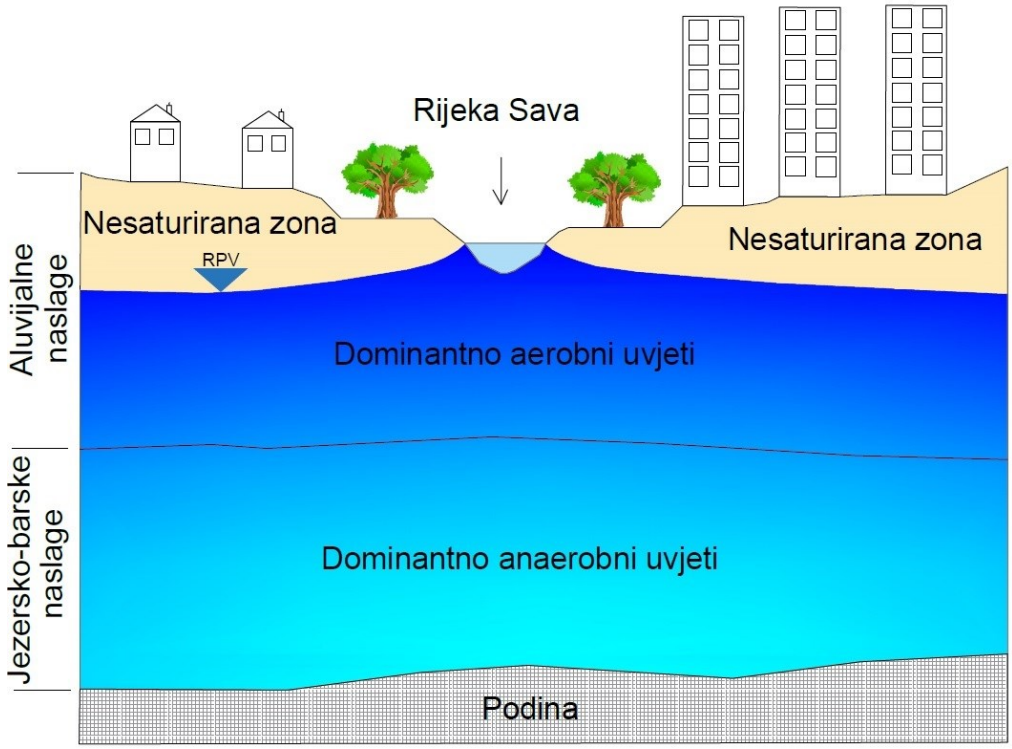
Gornji ili plići vodonosni sloj taložen je tijekom holocena. Tada su tektonski i klimatski procesi omogućili prodor rijeke Save čime je započeo transport i donos materijala s područja Alpa (Velić & Durn, 1993). Vodonosnik je izgrađen od aluvijalnih naslaga, uglavnom šljunaka i pijesaka. Zbog čestih klimatskih 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. Borčić et al. (1968) navode dvije glavne značajke holocenskih

naslaga: smanjenje debljine od rijeke Save prema rubovima, te povećanje debljine 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 (Nakić, 2003). Geomorfološki oblici savskih terasa posljedica su akumulacije i erozije vodnog toka u holocenu (Basch, 1983). Granica zagrebačkog vodonosnika na površini se uglavnom poklapa s granicom sedimenata druge savske terase (Slika 5.1). 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 okolici Lukavca i Otoka. Debljina kvartarnih naslaga procijenjena je na oko 800 do 1000 m (Šikić et al., 1979; Basch, 1983; Nakić, 2003). 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 & Posavec, 2009).

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 & 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. 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 & Posavec, 2009).


Aluvij: šljunci, pijesci i gline
Proluvij: šljunci, pijesci i gline
Facijes mrtvaje: pijesci, glinoviti siltovi, gline i muljevi
Facijes poplava: glinoviti pijesci i glinoviti siltovi
Najniža terasa: šljunci, pijesci i podređeno gline
Srednja terasa: šljunci i pijesci
Deluvij-proluvij: gline, pijesci i šljunci
Kopneni beskarbonatni les: glinoviti les
Barski les: siltozne gline
Šljunci, pijesci, gline (pliopleistocen)
Pijesci, pješkoviti i glinoviti lapori, gline (gornji pont)
Lapori, laporovite gline, podređeno pijesci, pješčenjaci, šljunci i konglomerati (donji pont)
Vapnoviti lapori, podređeno pijesci, pješčenjaci, šljunci i konglomerati (gornji panon)
Laporoviti vapnenci, vapnoviti lapori, podređeno pijesci i pješčenjaci (donji panon)
Vapnoviti, glinoviti i kremeni lapori, laporoviti vapnenci i pješčenjaci (donji sarmat)
Organogeni i bioklastični vapnenci, pješčenjaci, vapnoviti i glinoviti lapori (gornji tortон)
Breče, konglomerati, šejlovi, lapori, karbonatni klastiti, vapnenci i rožnjaci
Dolomiti, podređeno vapnenci, dolomitični vapnenci i šejlovi
Tumač oznaka
Zdenac
Sava
Granica vodonosnika
ZAGREB
Medvednica
Podsused
Vukomeričke Gorice
Sava
Odra
Lučko
Blato
Mičevec
Retkovec
Hrašće
Ivanja Selo
Kosnica
Ivanja Selo
Ivanja Selo
Ivanja Selo

Holocenski dio vodonosnika je u izravnoj vezi s rijekom Savom. Sava je svojim koritom usječena u aluvijalne naslage. Shematski profil vodonosnika prikazan je na Slici 5.2. Marković et al. (2013) su zapazili geokemijsku stratifikaciju vodonosnika po dubini, ali i njenu varijaciju u prostoru i vremenu. Uzorci podzemne vode većinom su CaMg-HCO_3 i 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 mogu očekivati dominantno anaerobni uvjeti (Kovač et al., 2017a).



Slika 5.2. Shematski profil zagrebačkoga vodonosnika

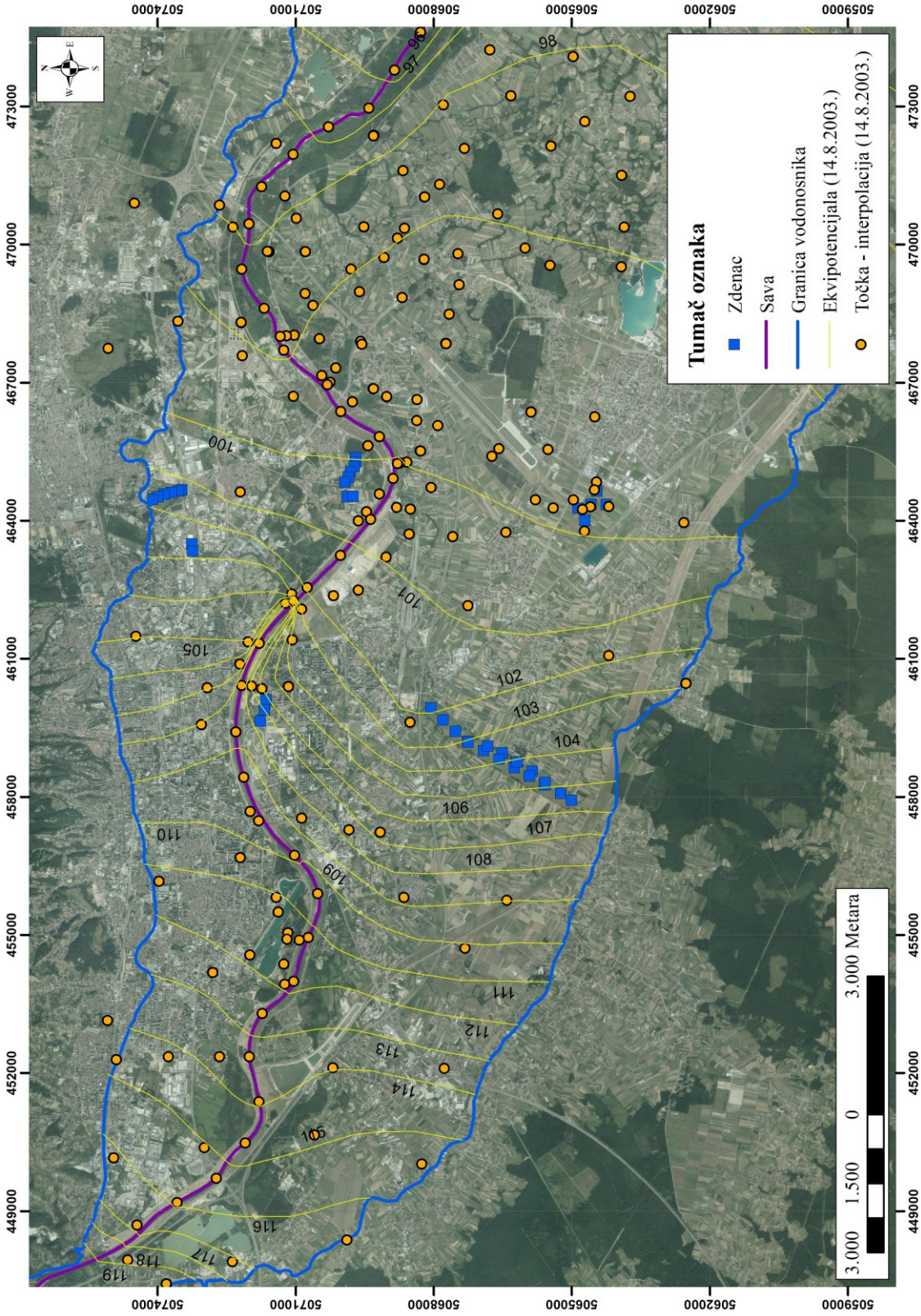
Rubne granice zagrebačkoga vodonosnika u hidrauličkom smislu čine granica dotjecanja na zapadu (kontakt sa samoborsko-zaprešićkim vodonosnikom), granica dotjecanja na jugu, granica otjecanja na istoku i uglavnom nepropusna granica na sjeveru (Posavec, 2006). Za potrebe analize toka podzemne vode i definiranja okvirnih priljevnih područja promatranih piezometara, konstruirane su karte ekvipotencijala za visoke (5.11.2012. – Slika 5.3) i niske vode (14.8.2003. – Slika 5.4). Analizom karata ekvipotencijala utvrđeno je da za vrijeme visokih voda rijeka Sava na određenim područjima napaja vodonosnik, dok za vrijeme niskih voda na pojedinim dijelovima dolazi i do dreniranja vodonosnika, što se slaže s rezultatima dosadašnjih istraživanjima odnosa rijeke Save i zagrebačkoga vodonosnika (Posavec, 2006; Bosanac, 2015). Takav režim nepovoljno utječe na dostupnost raspoloživih

količina podzemne vode. Napajanje vodonosnika se uglavnom ostvaruje infiltracijom iz rijeke Save, infiltracijom oborina, infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže, dotjecanjem iz samoborsko-zaprešićkog vodonosnika te dotjecanjem po južnoj granici s područja Vukomeričkih Gorica (Posavec, 2006; Bačani & Posavec, 2009). Temeljem vodne bilance za 1998. godinu Miletić & Bačani (1999) su zaključili kako doprinos Save u obnavljanju količina podzemne vode iznosi oko 73 %. Posavec (2005) navodi kako napajanje vodonosnika iz rijeke Save većinom ovisi o:

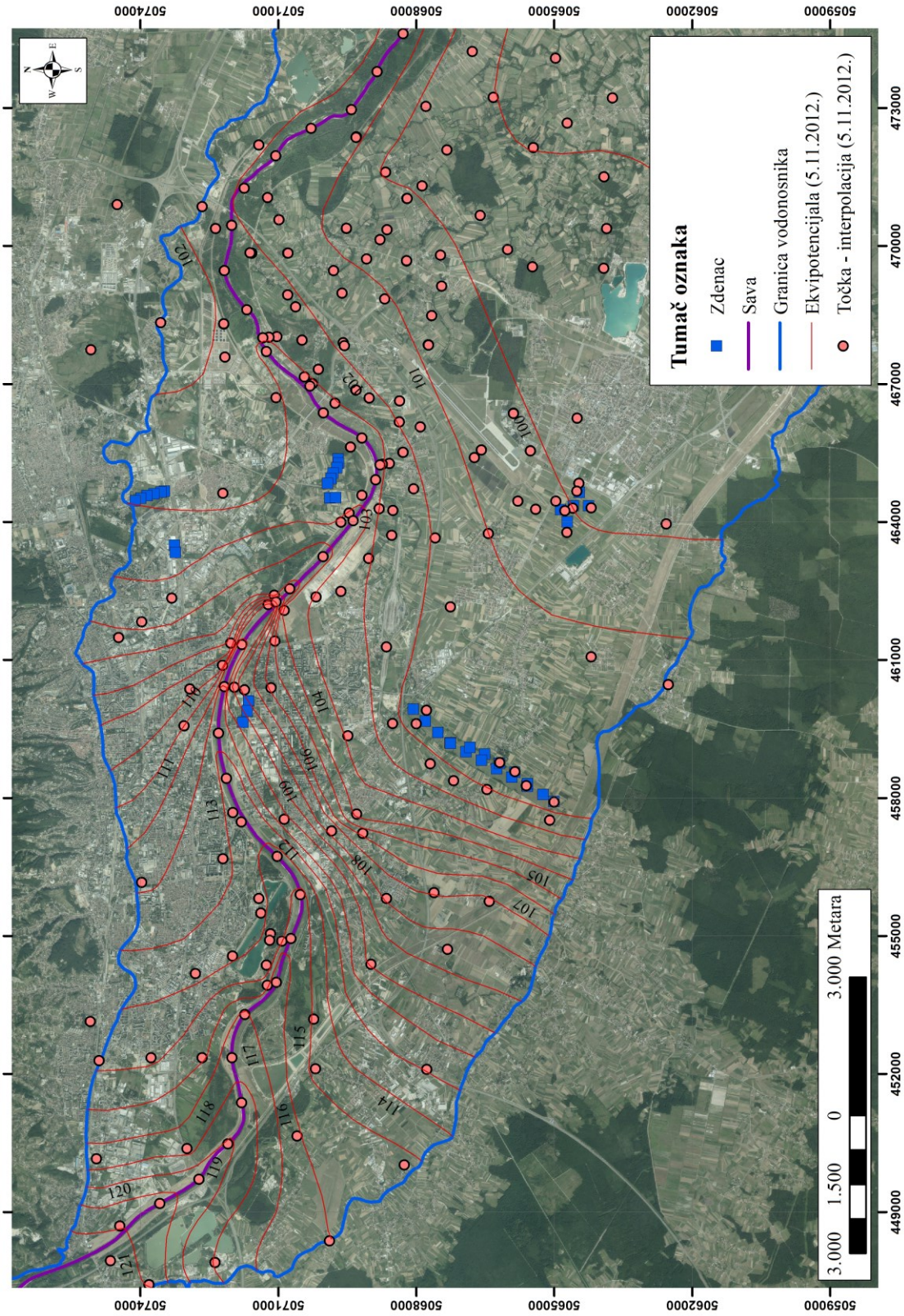
- riječnom toku, odnosno o protoku, brzini toka, trajanju i učestalosti vodostaja te temperaturi koja utječe na vrijednosti hidrauličke vodljivosti naslaga na dnu korita rijeke Save;
- koritu Save, odnosno o širini i debljini korita te njegovoj hidrauličkoj vodljivosti;
- vodonosnom sloju, odnosno o razinima podzemne vode i hidrogeološkim parametrima vodonosnika, ponajprije hidrauličkoj vodljivosti.

Vidljivo je kako je generalni smjer toka zapad/sjeverozapad-istok/jugoistok, što znači da se većina priljevnog područja promatranih piezometara na lijevom zaobalju Save nalazi u urbanom dijelu grada Zagreba. Na desnom zaobalju, većina priljevnih područja promatranih piezometara nalazi se u poljoprivrednom području.

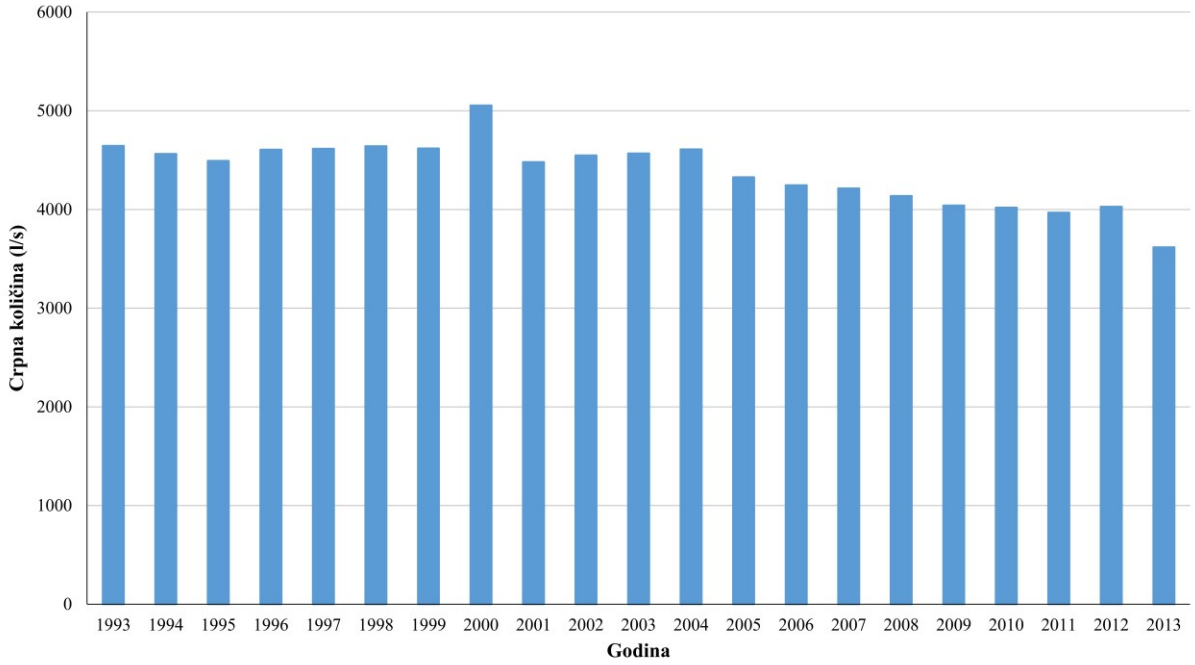
Analiza stanja vodonosnika promatra se s količinskog i kvalitativnog aspekta. Bačani & Posavec (2009) navode da je od 1950. do sredine 1993. godine RPV-e u prosjeku opadala 1-2 m svakih 10 godina. Trend je nakratko zaustavljen izgradnjom vodnih stuba na rijeci Savi kod termoelektrane-toplane (TE-TO) Zagreb, i to uzvodno od vodnih stuba. Glavni razlozi opadanja RPV-a su izgradnja nasipa za obranu od poplava (nemogućnost plavljenja zaobalnog područja i potencijalne infiltracije), snižavanje korita rijeke Save (uzrokovano izgradnjom akumulacija uzvodno na rijeci Savi) i eksploatacija podzemne vode za potrebe vodoopskrbe grada Zagreba. Podzemna voda se za potrebe vodoopskrbe grada Zagreba i dijela Zagrebačke županije crpi s pomoću zdenaca šest aktivnih crpilišta (Sašnjak, Žitnjak, Petruševec, Zapruđe, Mala Mlaka i Velika Gorica). Njihove ukupne crpne količine su u razdoblju od 1993. do 2013. godine uglavnom varirale između 4000 i 5000 l/s, s tim da se u zadnjim godinama crpna količina smanjila te je u 2011. i 2013. godini pala ispod 4000 l/s (Slika 5.5). Jedan od glavnih potencijalnih razloga smanjenja crpne količine jest smanjenje potreba za vodom u industriji, odnosno smanjenje potreba za tehnološkom vodom. Kolić (2008) navodi kako su se stalne zalihe podzemne vode u razdoblju od 1976. do 2006. godine smanjile za 4 %.



Slika 5.3. Karta ekvipotencijala za niske vode



Slika 5.4. Karta ekvipotencijala za visoke vode



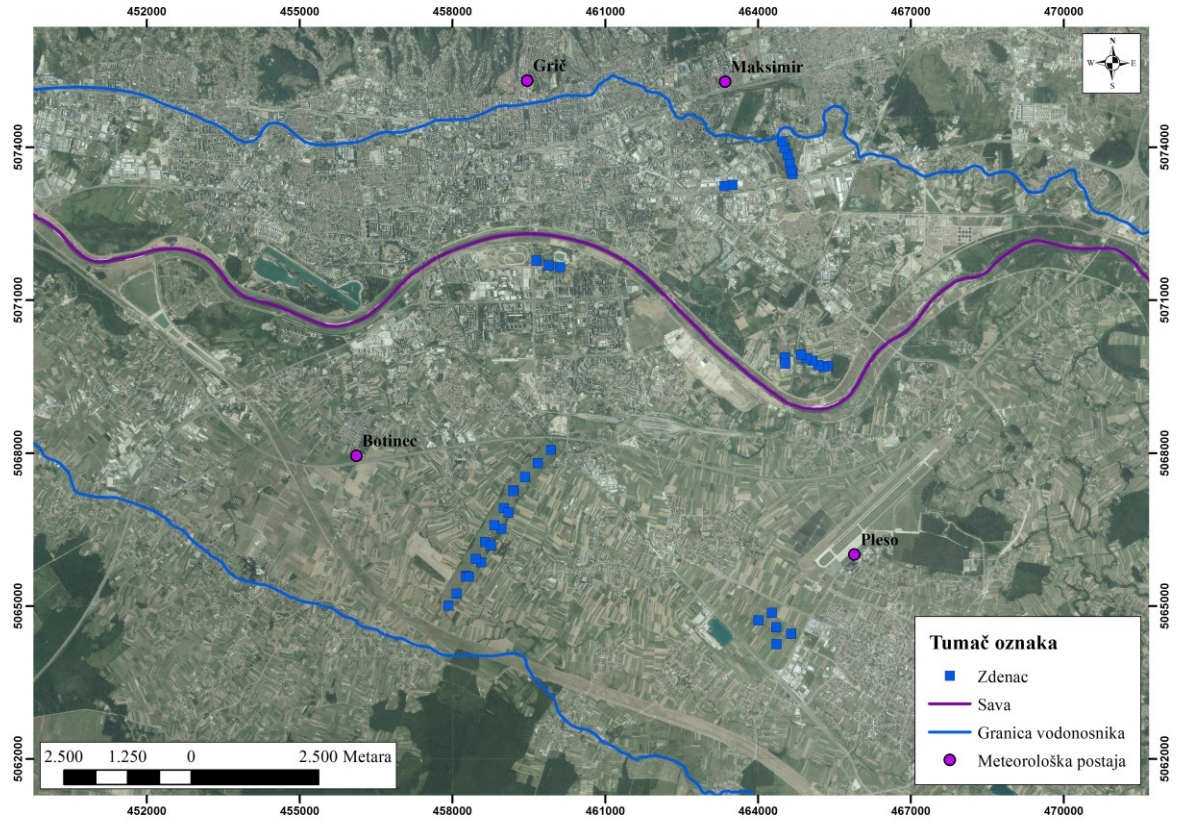
Slika 5.5. Prikaz kretanja ukupnih crpnih količina sa šest glavnih vodocrpilišta

Kvaliteta podzemne vode izravno je ugrožena zbog velikog broja potencijalnih onečišćivača na promatranom području. Veliko površinsko opterećenje uzrokovalo je povišene koncentracije raznih onečišćivala. Detaljni opis potencijalnih onečišćivača prikazan je u poglavlju 5.3. Nakić et al. (2013) izdvajaju pet glavnih skupina onečišćivala na području zagrebačkoga vodonosnika: pesticide, nitrate, potencijalno toksične metale, farmaceutske spojeve i klorirane alifatske ugljikovodike. Kao najkritičnija područja izdvojena su: priljevno područje crpilišta Mala Mlaka, područje oko odlagališta Jakuševec, ranžirnog kolodvora, i uže područje oko crpilišta Petruševec.

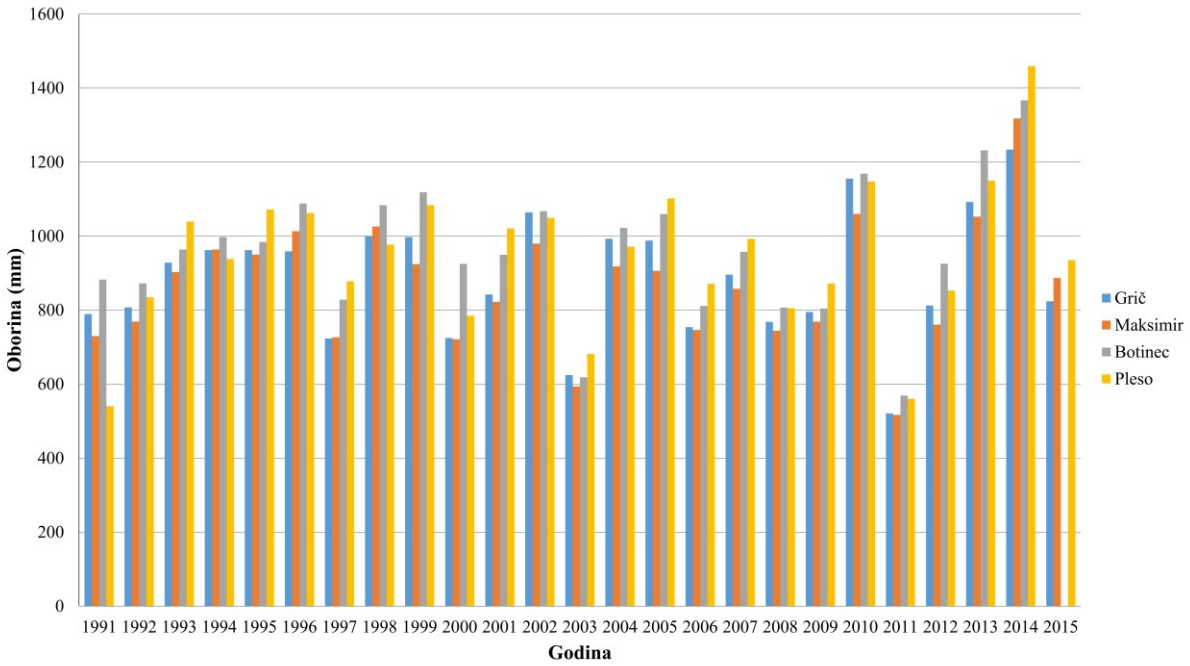
5.2. Meteorološke značajke

Vrijednosti dnevnih oborina i srednjih dnevnih temperatura obrađene su za četiri meteorološke postaje (Grič, Maksimir, Botinec i Pleso) koje se nalaze na širem području zagrebačkoga vodonosnika (Slika 5.6).

Za tri meteorološke postaje obrađeno je razdoblje od 1991. do 2015. godine, dok je za meteorološku postaju Botinec obrađeno razdoblje od 1991. do 2014. godine. Na Slici 5.7 prikazana je ukupna godišnja količina oborina za sve postaje.



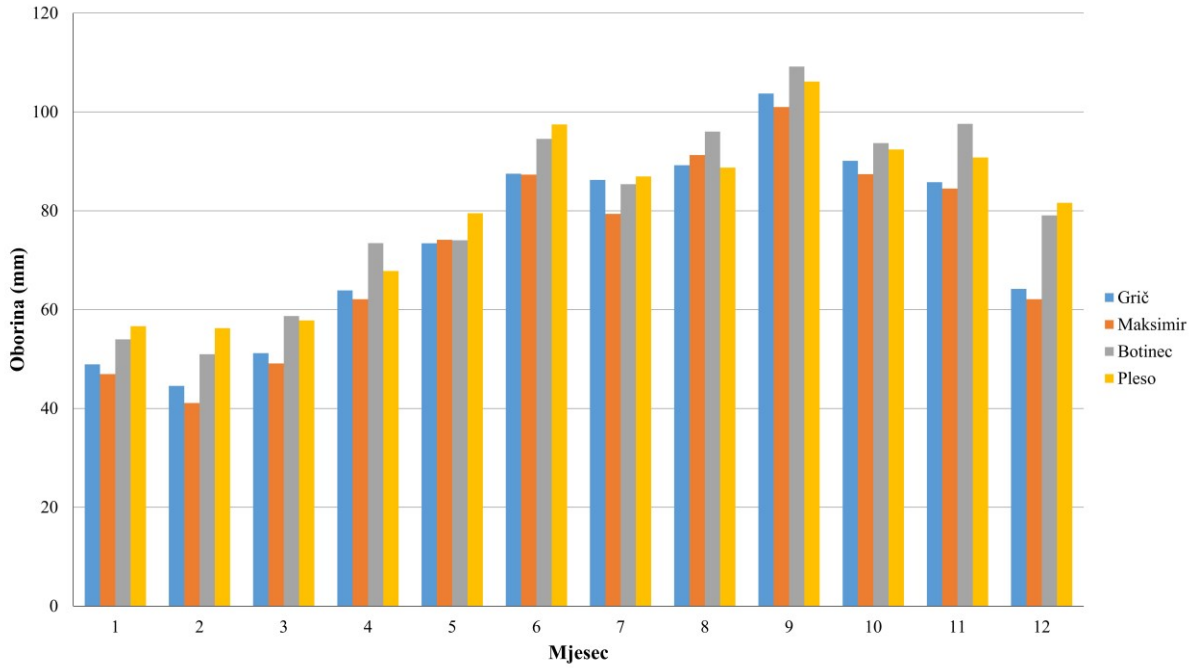
Slika 5.6. Obrađene meteorološke postaje na području zagrebačkoga vodonosnika



Slika 5.7. Ukupna godišnja količina oborina

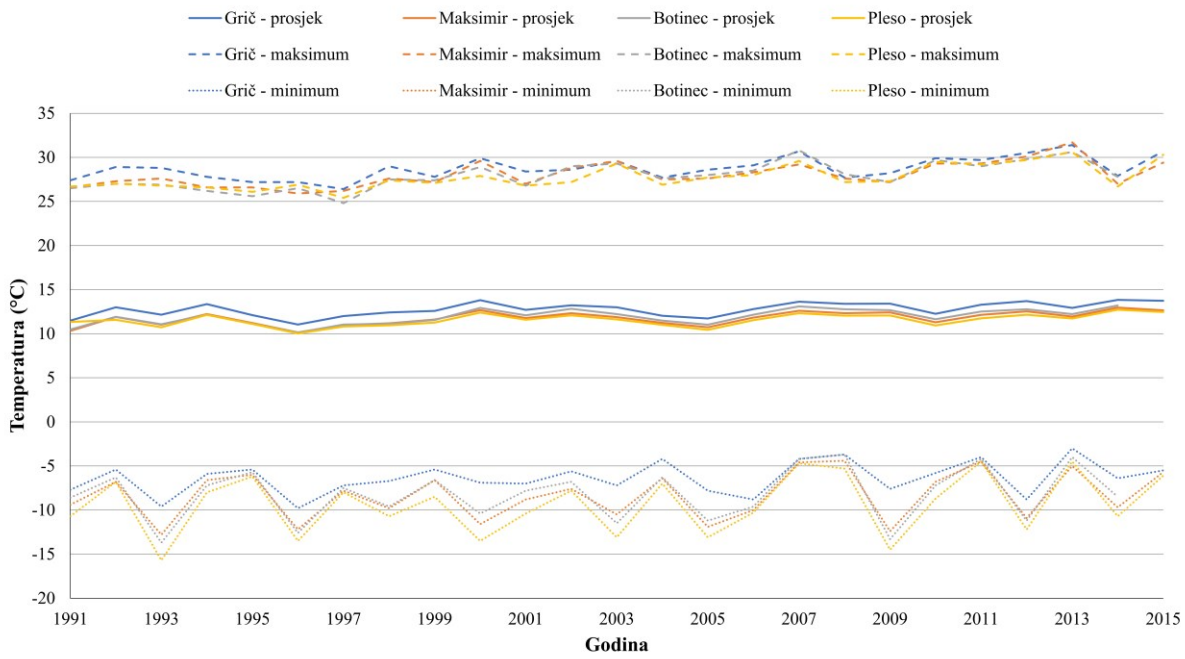
Vidljivo je kako godišnja količina oborina na području zagrebačkoga vodonosnika uglavnom varira između 600 i 1200 mm. 2011. godine je na svim postajama zabilježena

najmanja količina oborina, osim na postaji Pleso gdje je najmanja količina zabilježena 1991. godini. 2014. godine zabilježene su najveće oborine, koje su se većinom kretale između 1200 i 1400 mm. Osim toga, može se zapaziti kako su u zadnjim godinama zabilježene veće razlike, odnosno oscilacije, između minimalne i maksimalne vrijednosti oborine. Što se tiče prosječnih mjesečnih vrijednosti oborina, vidljivo je kako je rujan u prosjeku najkišovitiji mjesec, dok razdoblje od siječnja do ožujka predstavlja dio godine s najmanje oborina (Slika 5.8).

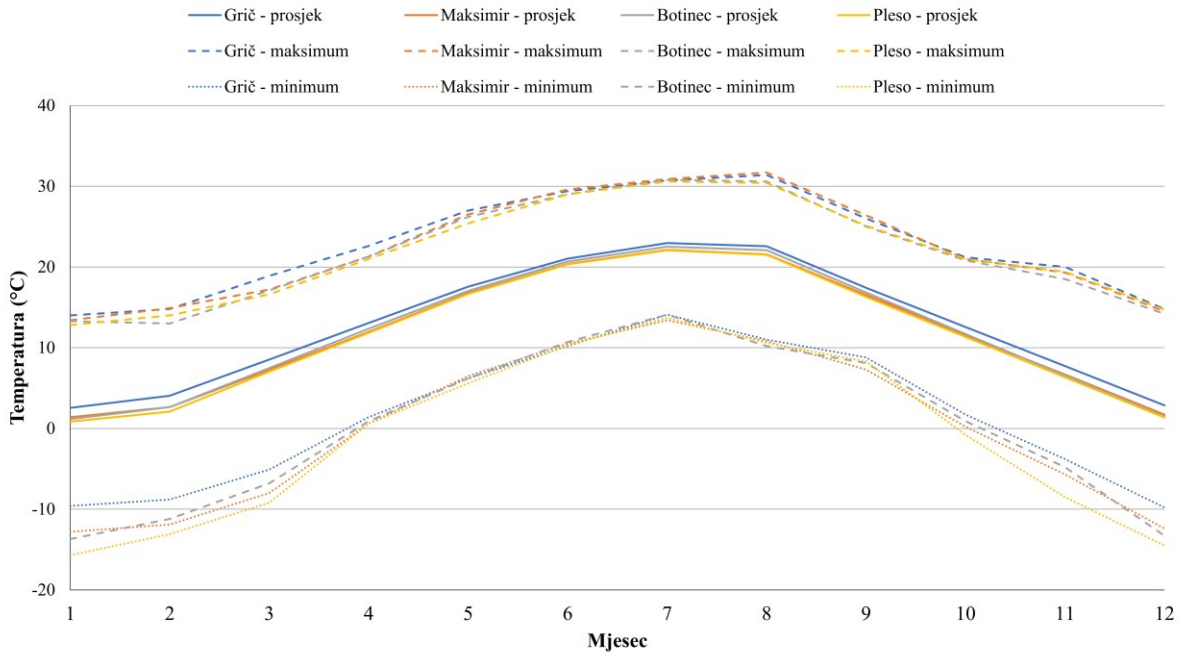


Slika 5.8. Prosječna mjesečna količina oborina

Prosječne, maksimalne i minimalne godišnje vrijednosti srednjih dnevnih temperatura zraka prikazane su na Slici 5.9. Prosječne vrijednosti temperatura variraju između 10 i 15 °C, maksimalne između 25 i 32 °C, a minimalne između -5 i -15 °C. Prosječne mjesečne vrijednosti srednjih dnevnih temperatura zraka variraju od otprilike 1-2 °C u zimskim mjesecima pa sve do 21-22 °C u ljetnim mjesecima. Minimalne mjesečne vrijednosti se kreću od -14 °C u zimskim, do preko 10 °C u ljetnim mjesecima. Maksimalne mjesečne vrijednosti variraju od otprilike 13 °C u zimskim, do preko 30 °C u ljetnim mjesecima (Slika 5.10).



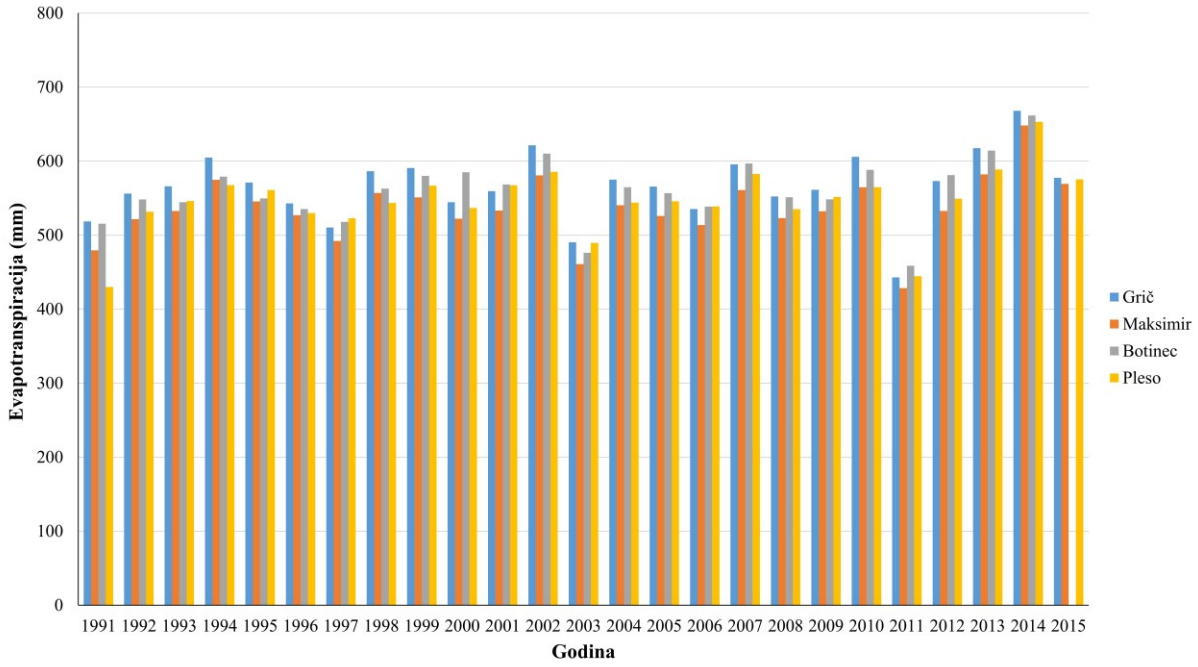
Slika 5.9. Prosječne, maksimalne i minimalne godišnje vrijednosti srednjih dnevnih temperatura zraka



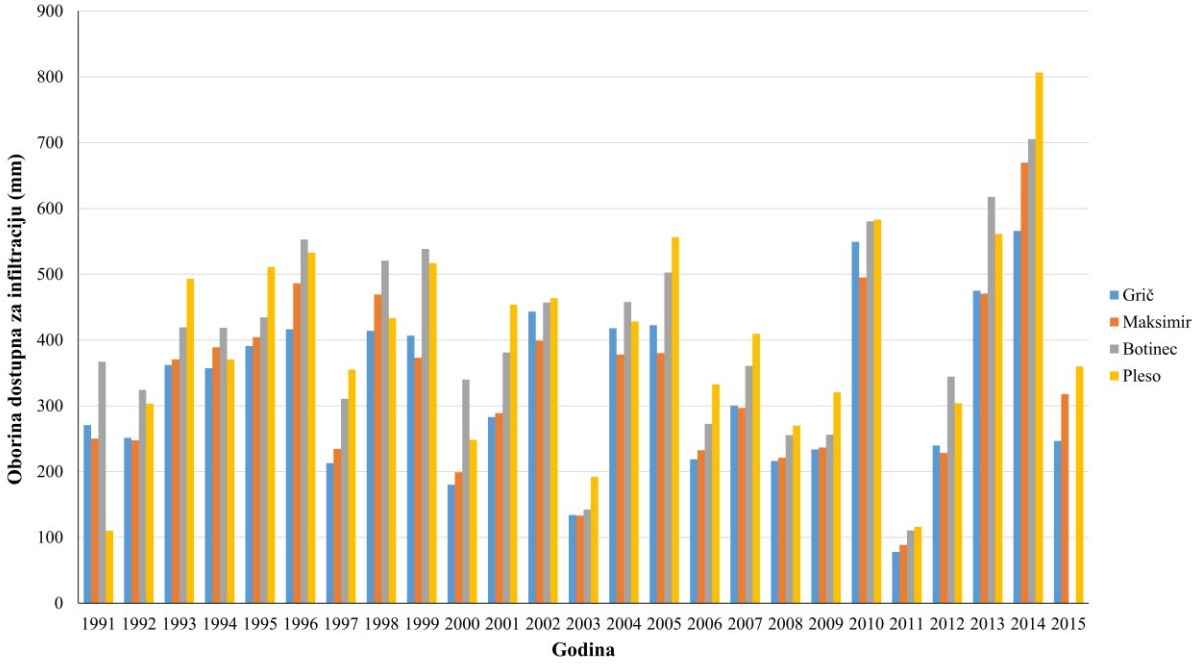
Slika 5.10. Prosječne, maksimalne i minimalne mjesečne vrijednosti srednjih dnevnih temperatura

Vrijednosti evapotranspiracije prikazane su na Slici 5.11. Ona varira između 400 i 700 mm. Ukoliko se vrijednosti evapotranspiracije oduzmu od ukupnih količina oborina, dobije se okvirna vrijednost maksimalne moguće vode dostupne za infiltraciju u vodonosnik. Te vrijednosti izuzetno osciliraju, od < 100 mm, pa sve do > 800 mm, što je vrlo bitno s aspekta

procjeđivanja, kako vode, tako i potencijalnog onečišćivala. Vidljivo je da u sušnim godinama postoji izuzetno malo oborine koja može sudjelovati u procjeđivanju, odnosno infiltraciji do vodnog lica (Slika 5.12).



Slika 5.11. Godišnja evapotranspiracija



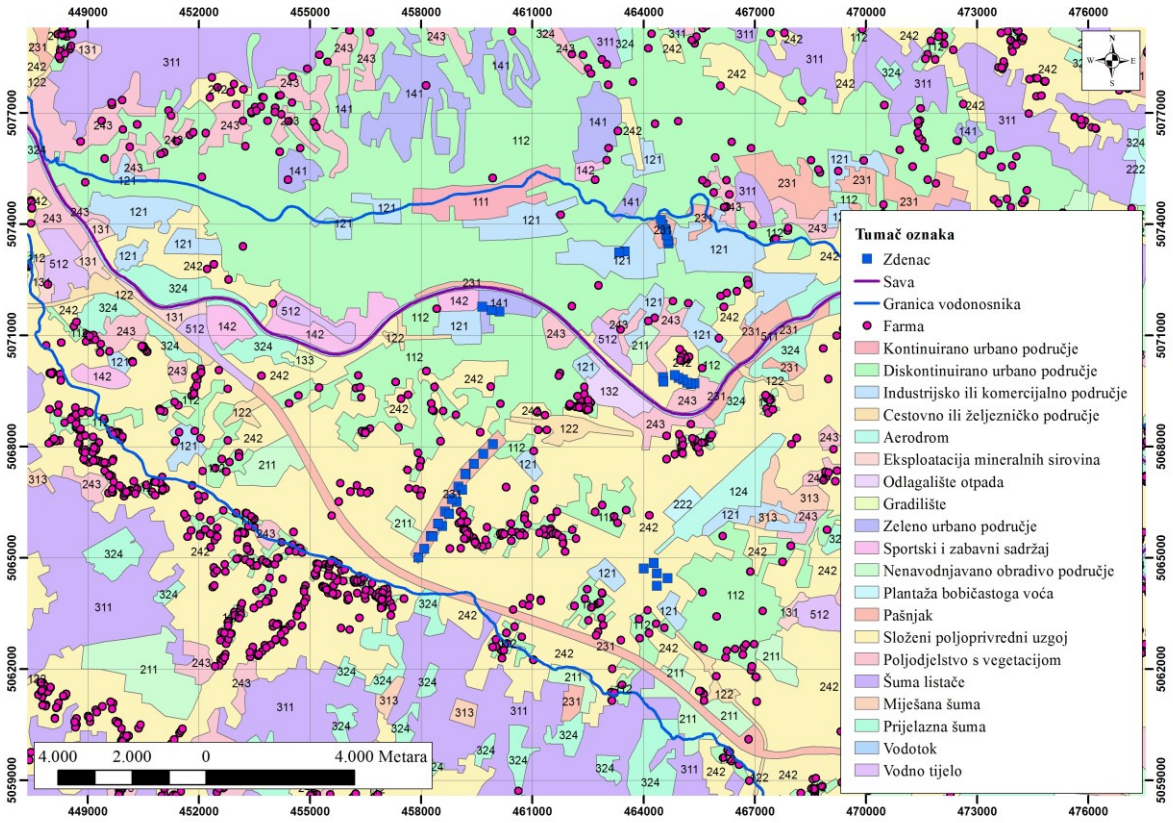
Slika 5.12. Maksimalna godišnja oborina dostupna za infiltraciju

5.3. Način korištenja zemljišta i potencijalni izvori nitrata

Značajan rast broja stanovnika te razvoj industrije i poljoprivrede na području grada Zagreba i Zagrebačke županije u zadnjih nekoliko desetljeća ima veliki utjecaj na kvalitetu podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika. Taj utjecaj se očituje u sve većem broju onečišćivala iz točkastih i difuznih izvora onečišćenja. Točkasti i difuzni izvori onečišćenja mogu se generalno podijeliti u aktivne (stalni i povremeni) i potencijalne izvore onečišćenja (Nakić et al., 2013).

U stalne aktivne izvore onečišćenja pripadaju: ispusti otpadnih voda, uređaji za pročišćavanje otpadnih voda, propusne septičke jame, propusna kanalizacijska mreža, ilegalna odlagališta komunalnog i industrijskog otpada, divlja odlagališta smeća te napuštene šljunčare zatrpane komunalnim i građevinskim otpadom. Povremeni aktivni izvori onečišćenja emitiraju onečišćivala u određenom dijelu promatranja, ovisno o hidrološkim uvjetima, a naročito u vrijeme intenzivnih i jakih oborina. U ove izvore onečišćenja ubrajaju se: lokacije istjecanja oborinskih voda, odlagalište jalovine u otvorenim površinskim kopovima, odlagalište stajskog gnojiva i ostalog otpadnog materijala s farmi, sustav odvodnje oborinskih otpadnih voda te poljoprivredna aktivnost. Potencijalni izvori onečišćenja u normalnim uvjetima ne emitiraju onečišćivala, već do njihove emisije može doći uslijed havarije, kvarova ili nepažnje. Na istraživanom području u ove vrste izvora onečišćenja spadaju obrtničke radionice te aktivne i napuštene šljunčare (Bačani et al., 2010).

Za prikaz načina korištenja zemljišta korištena je CORINE Land Cover (CLC) baza podataka iz 2012. godine (Agencija za zaštitu okoliša, 2013). Za prikaz se koristila razina 3 tumača CLC (Slika 5.13). Vidljivo je kako u lijevom zaobalju Save dominira urbano područje, dok se na desnom zaobalju u znatno većoj mjeri pojavljuju poljoprivredna područja. Na Slici 5.13 također su prikazane i lokacije farmi. Prema podacima Hrvatske poljoprivredne agencije iz 2016. godine, na području grada Zagreba i Zagrebačke županije zabilježeno je postojanje 13 921 farme, od kojih se 592 nalaze unutar granica vodonosnika. Međutim, na samim rubovima izvan granica vodonosnika, pogotovo u jugozapadnom dijelu, postoji veliki broj farmi koje također mogu utjecati na kvalitetu podzemne vode. Ukoliko se promatra samo granica vodonosnika, evidentno je kako na desnom zaobalju Save postoji puno više farmi nego što je to slučaj na lijevom zaobalju. Uzimajući u obzir lokacije uzorkovanih piezometara s lijevog zaobalja Save i njihova priljevna područja, može se pretpostaviti kako postoji vrlo mala ili nikakva vjerojatnost pojave nitrata koji su posljedica poljoprivredne aktivnosti.

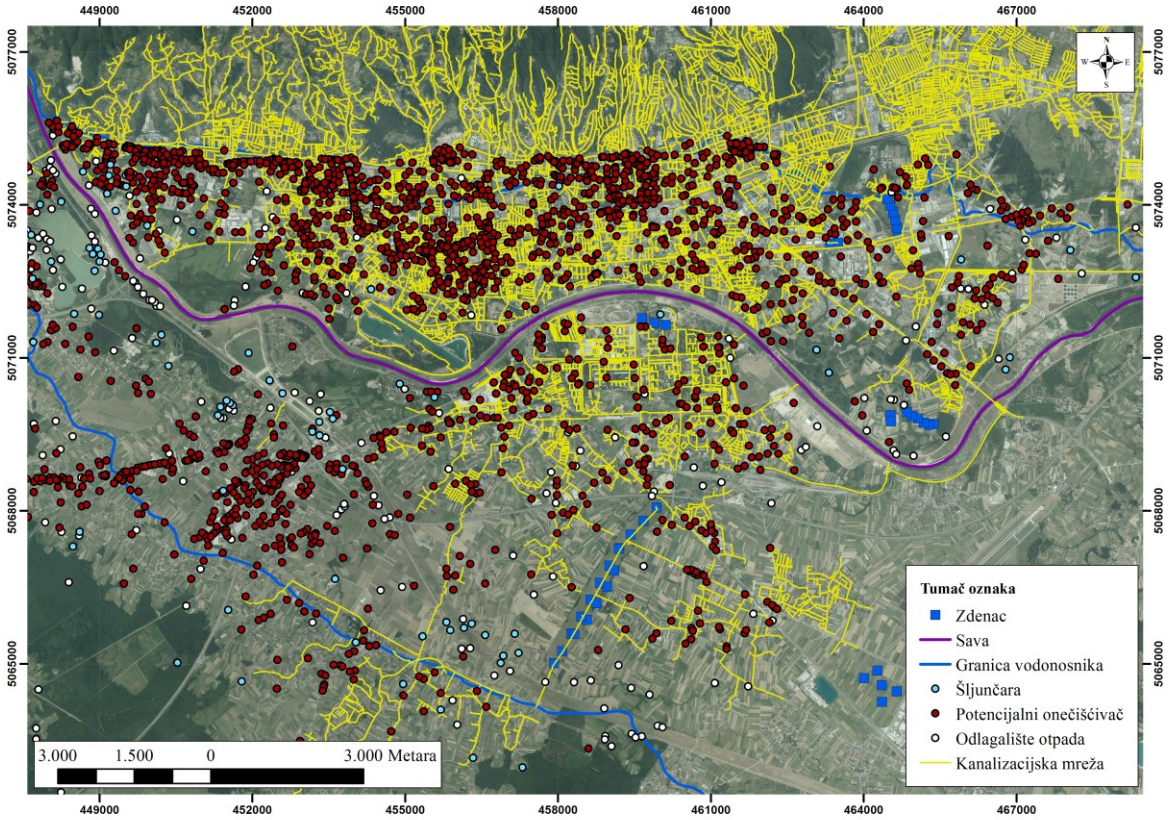


Slika 5.13. Način korištenja zemljišta i lokacije farmi

Osim toga, bitno je napomenuti kako na promatranom području postoji veliki broj potencijalnih onečišćivala, šljunčara i odlagališta otpada. Bačani et al. (2010) izdvajaju na području zona sanitarne zaštite zagrebačkih crpilišta 2365 potencijalnih onečišćivača (primjerice industrijska postrojenja, obrtničke radionice, skladišta i dr.), 324 odlagališta otpada i 91 šljunčaru (Slika 5.14). Glavni onečišćivači su zasigurno propusna kanalizacijska mreža i propusne septičke jame. Kanalizacijska mreža prikazana je na Slici 5.14. Vidljivo je kako u lijevom zaobalju Save ne postoji puno područja na kojima ne postoji kanalizacijska mreža. Na desnoj zaobalju situacija je obrnuta. Veliki dio priljevnog područja crpilišta Mala Mlaka i Velika Gorica nema izgrađenu kanalizacijsku mrežu. Na takvim područjima propusne septičke jame, uz poljoprivrednu djelatnost, zasigurno predstavljaju jedno od važnijih potencijalnih izvora onečišćenja.

Razvidno je kako postoji veliki pritisak na kvalitetu podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika. Kao glavni potencijalni izvori degradacije kvalitete podzemne vode nitratima svakako se izdvajaju anorganska mineralna gnojiva, organsko gnojivo te otpadne vode, odnosno propusna kanalizacijska mreža i septičke jame. Pritom se mora napomenuti kako ne postoje podaci o dionicama na kojima je kanalizacijska mreža propusna.

Romić et al. (2014) obrađuju upotrebu mineralnih i organskih gnojiva u cijeloj Republici Hrvatskoj za 2012. godinu. U Tablici 5.1 prikazani su samo rezultati procjene primijenjenih količina dušika u gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji. Razvidno je kako žitarice (uglavnom pšenica) i kukuruz predstavljaju najvažnije kulture koje se uzgajaju na području grada Zagreba i Zagrebačke županije. Također, evidentno je kako je potrošnja mineralnog gnojiva veća od organskog, 62 % u odnosu na 38 %. Također, Romić et al. (2014) zaključuju kako je u odnosu na 2000. godinu, procijenjena potrošnja dušika u 2012. godini pala za 2892 tone u slučaju mineralnih gnojiva, odnosno 3253 tone u slučaju organskih gnojiva. U prosjeku to predstavlja pad potrošnje gnojiva od otprilike 30 %.



Slika 5.14. Prikaz potencijalnih izvora onečišćenja, odlagališta otpada, šljunčara i kanalizacijske mreže

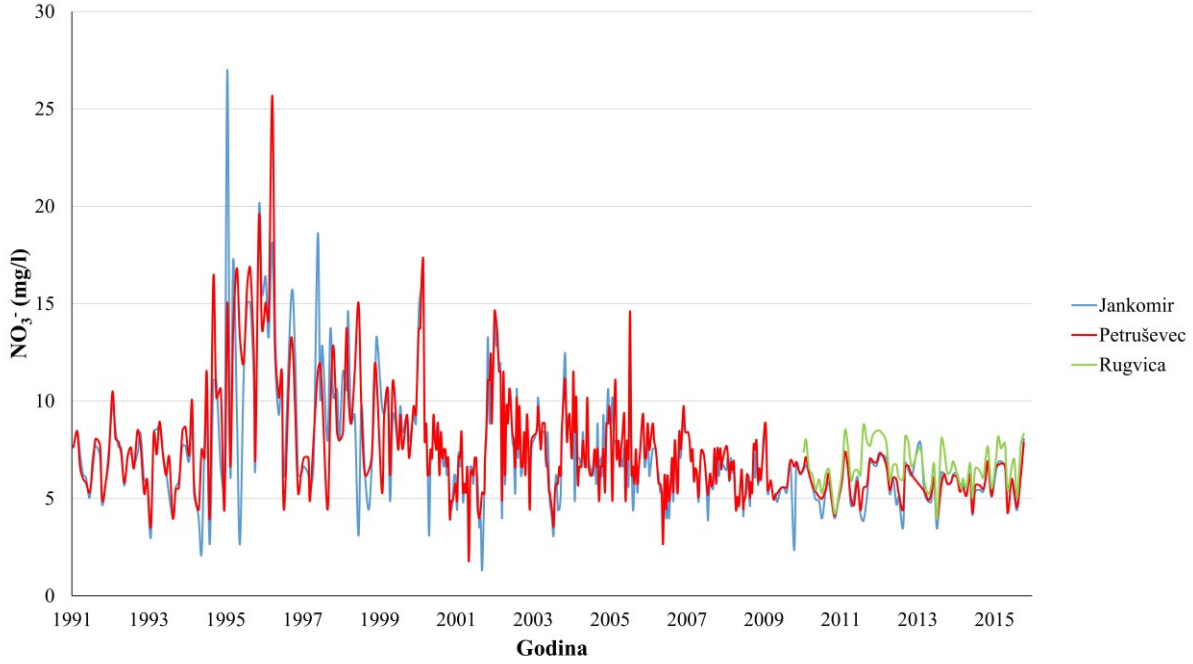
Tablica 5.1. Prikaz procjene korištenja N iz mineralnih i organskih gnojiva u 2012. godini (modificirano prema Romić et al., 2014)

Kultura	Županija	Mineralna gnojiva (tona N)	Organska gnojiva (tona N)	Ukupno (tona N)
Žitarice	Zagreb	390	-	390
	Zagrebačka	1169	-	1169
Kukuruz	Zagreb	917	201	1118
	Zagrebačka	2796	2740	5536
Krmne kulture	Zagreb	44	28	72
	Zagrebačka	310	456	766
Duhan	Zagreb	-	-	0
	Zagrebačka	-	-	0
Šećerna repa	Zagreb	-	-	0
	Zagrebačka	-	-	0
Soja	Zagreb	2	-	2
	Zagrebačka	64	-	64
Suncokret	Zagreb	-	-	0
	Zagrebačka	4	-	4
Uljarice	Zagreb	1	-	1
	Zagrebačka	56	-	56
Krumpir	Zagreb	3	3	6
	Zagrebačka	27	14	41
Kupus	Zagreb	6	3	9
	Zagrebačka	7	-	7
Povrće	Zagreb	41	22	63
	Zagrebačka	106	88	194
Vinogradi	Zagreb	12	11	23
	Zagrebačka	85	105	190
Voćnjaci	Zagreb	13	11	24
	Zagrebačka	84	105	189
Masline	Zagreb	-	-	0
	Zagrebačka	-	-	0
Ukupno (tona N)		6137	3787	9924

6. Rezultati istraživanja

6.1. Koncentracije nitrata

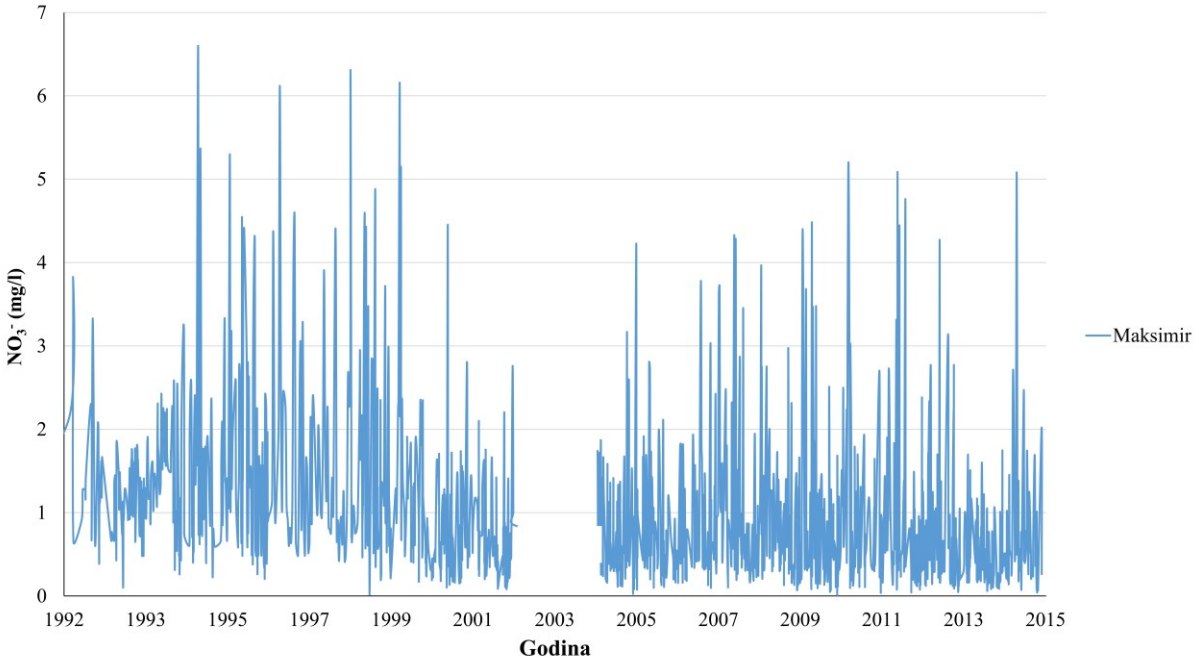
Koncentracije nitrata u rijeci Savi se kontinuirano prate na tri postaje na području zagrebačkoga vodonosnika (od 1991. godine na postajama Jankomir i Petruševec; od 2010. godine na postaji Rugvica). Koncentracije nitrata na navedenim postajama zadnjih godina uglavnom variraju između 5 i 10 mg/l (Slika 6.1). Sredinom 1990-ih zabilježene su povišene koncentracije nitrata, čak i preko 25 mg/l. Vrlo teško je utvrditi jesu li koncentracije nitrata u rijeci Savi posljedica onečišćenja vodonosnika ili obrnuto, s obzirom na njihov međusobni odnos. Međutim, treba uvijek imati na umu kako se nitrati mogu transportirati putem rijeke Save iz uzvodnih dijelova u nizvodne, te kako rijeka Sava u pojedinim situacijama može predstavljati izvor onečišćenja nitratima, ali i istovremeno biti njihov prijemnik.



Slika 6.1. Koncentracije nitrata u rijeci Savi

Koncentracije nitrata u oborini se prate na meteorološkoj postaji Maksimir (Slika 6.2). Prosječna vrijednost zabilježena u razdoblju od 1991. do 2015. godine iznosi 0,94 mg/l NO_3^-, dok je maksimalna izmjerena koncentracija iznosila 6,6 mg/l. Zbog niskih koncentracija nitrata u oborini, za pretpostaviti je kako nitrati iz oborine imaju vrlo mali utjecaj na koncentracije nitrata u vodonosniku. U prilog tome idu dosadašnji rezultati istraživanja stabilnih izotopa vode u kojima je zaključeno kako je izotopni sastav podzemne vode

zagrebačkoga vodonosnika sličniji oborini iz Ljubljane nego oborini koja padne na istraživanom području (Brkić et al., 2003; Parlov et al., 2012; Marković et al., 2013; Nakić et al., 2013).



Slika 6.2. Koncentracije nitrata u oborini

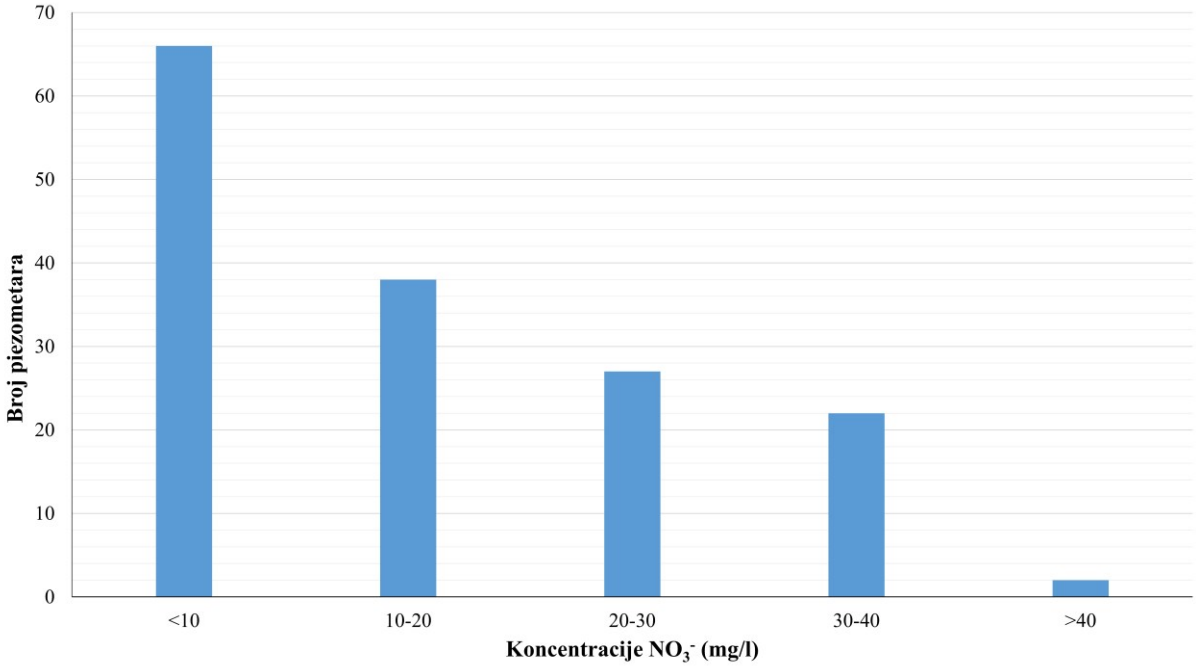
Koncentracije nitrata u zagrebačkom vodonosniku su raznolike. Kako bi prikaz bio što reprezentativniji, koncentracije nitrata (NO_3^-) podijeljene su u nekoliko kategorija:

1. vrlo niske koncentracije (< 10,00 mg/l);
2. niske koncentracije (10,01 – 20,00 mg/l);
3. srednje koncentracije (20,01 – 30,00 mg/l);
4. visoke koncentracije (30,01 – 40,00 mg/l);
5. izrazito visoke koncentracije (> 40,00 mg/l).

Na Slici 6.3 prikazana je učestalost raspodjele piezometara s prosječnim koncentracijama nitrata. Razvidno je kako velika većina piezometara ima koncentracije niže od 20 mg/l. Međutim, postoji i preko 20 piezometara u kojima su te koncentracije u prosjeku više od 30 mg/l.

U Prilogu 4 prikazani su piezometri na kojima su izmjerene koncentracije iona NH_4^+ i NO_2^- u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika. Iako se radi o relativno velikom broju piezometara (86), na većini piezometara su se navedene koncentracije pojavile jedan ili dva

puta u razdoblju od 1991. do 2015. godine, što je zanemarivo. Sve zajedno, radi se o ukupno 616 analiza od ukupno 16010, odnosno manje od 4 % od ukupnog broja uzoraka.

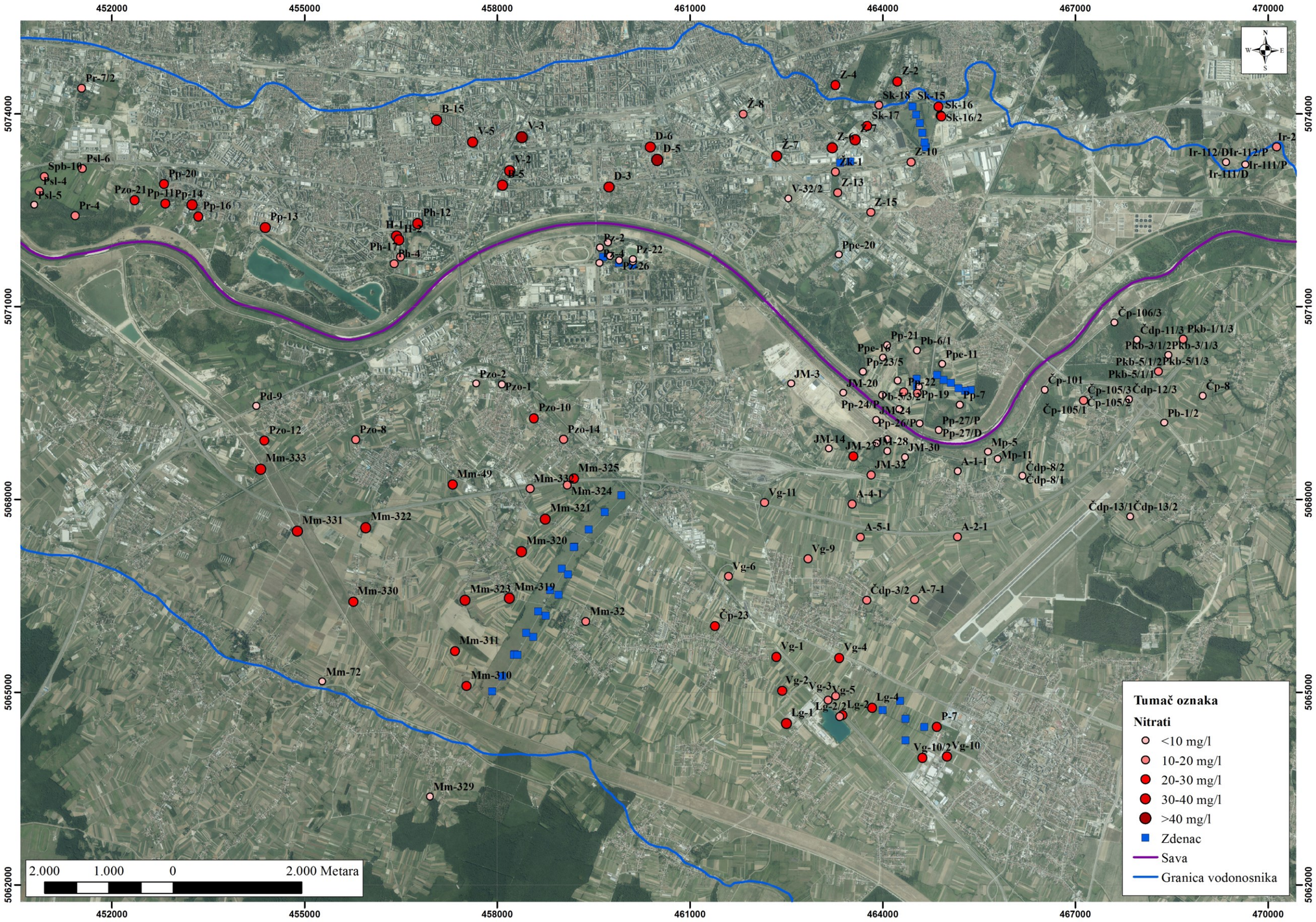


Slika 6.3. Broj piezometara s prosječnim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika

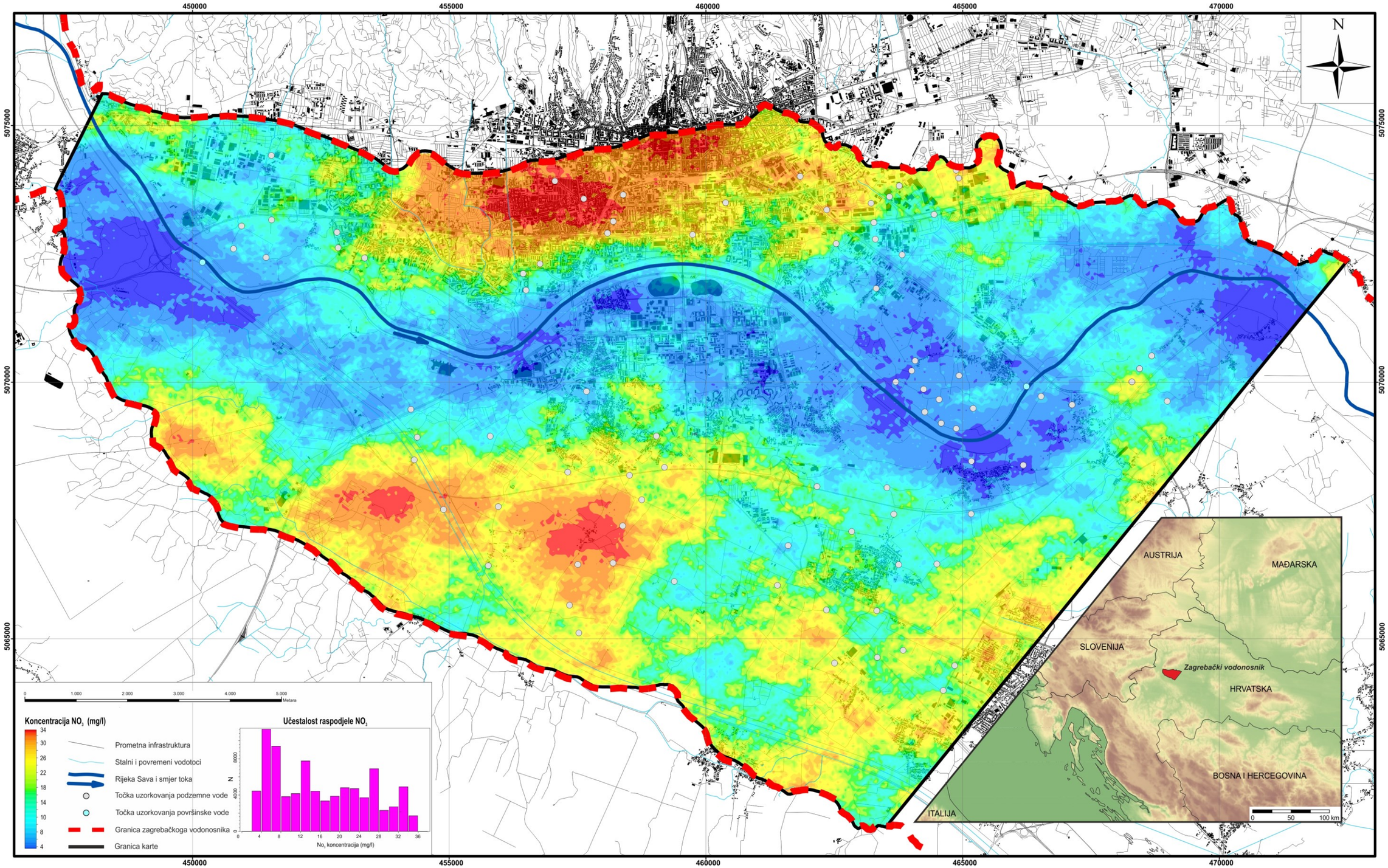
Slika 6.4 prikazuje prosječne koncentracije nitrata sa svih obrađenih piezometara unutar cjelokupnog razdoblja promatranja, dok je na Slici 6.5 prikazana Gaussova simulacija raspodjele koncentracije nitrata na temelju podataka iz 93 piezometra i dvije postaje na kojoj se prati kvaliteta vode rijeke Save (od 2010. do 2015. godine; Kovač et al., 2017b). Vidljivo je kako se na promatranom području mogu izdvojiti dva područja s povišenim vrijednostima koncentracija nitrata, jedan u lijevom zaobalju, i drugi u desnom zaobalju rijeke Save. Uglavnom se radi o priljevnim područjima crpilišta Sašnjak i Žitnjak, te Mala Mlaka i Velika Gorica. Na Slikama 6.4 i 6.5 može se vidjeti i kako su koncentracije nitrata na piezometrima uz rijeku Savu većinom slične onima koje se pojavljuju u rijeci Savi.

Rezultati kemijskih analiza uzorkovane podzemne vode i rijeke Save (Prilog 3) pokazali su kako su se koncentracije klorida za vrijeme uzorkovanja pojavljivale u koncentracijama od 7,4 do 161,38 mg/l, koncentracije nitrata od 0,93 do 45,24 mg/l, koncentracije sulfata od 9,48 do 85,93 mg/l, koncentracije hidrogenkarbonata od 233,65 do 576,12 mg/l, koncentracije natrija od 2,31 do 65,28 mg/l, koncentracije kalija od 1,08 do 9,53 mg/l, koncentracije magnezija od 12,78 do 39,70 mg/l i koncentracije kalcija od 54,02 do

158,30 mg/l. Temperatura vode se kretala od 12,3 do 19,8 °C pri čemu je zapažena oko 2 °C viša temperatura u urbanim dijelovima grada Zagreba. ORP se kretao između 131 i 487 mV, pH od 6,87 do 7,89, dok se EC kretala od 382 do 1217 μS/cm. Koncentracije nitrita izmjerene su na uzorcima ZG-134 (2,38 mg/l) i ZG-135 (1,34 mg/l), koncentracije fosfata (1,86 mg/l) na uzorku ZG-6, a koncentracije amonij iona na uzorcima ZG-54 (2,34 mg/l), ZG-95 (0,46 mg/l) i ZG-96 (3,46 mg/l). Koncentracije ovih parametara nisu prikazane u Prilogu 3, ali su korištene u proračunu ionske ravnoteže. Vidljivo je kako su gotovo sve izmjerene koncentracije promatranih parametara, osim dvije koncentracije amonij iona, niže od MDK-a definiranih u okviru *Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (NN 125/13, 141/13).



Slika 6.4. Prosječne koncentracije nitrata u zagrebačkom vodonosniku u razdoblju od 1991. do 2015. godine (modificirano prema Kovač et al., 2017a)



Slika 6.5. Gaussova simulacija raspodjele koncentracije nitrata u razdoblju od 2010. do 2015. godine (modificirano prema Kovač et al., 2017b)

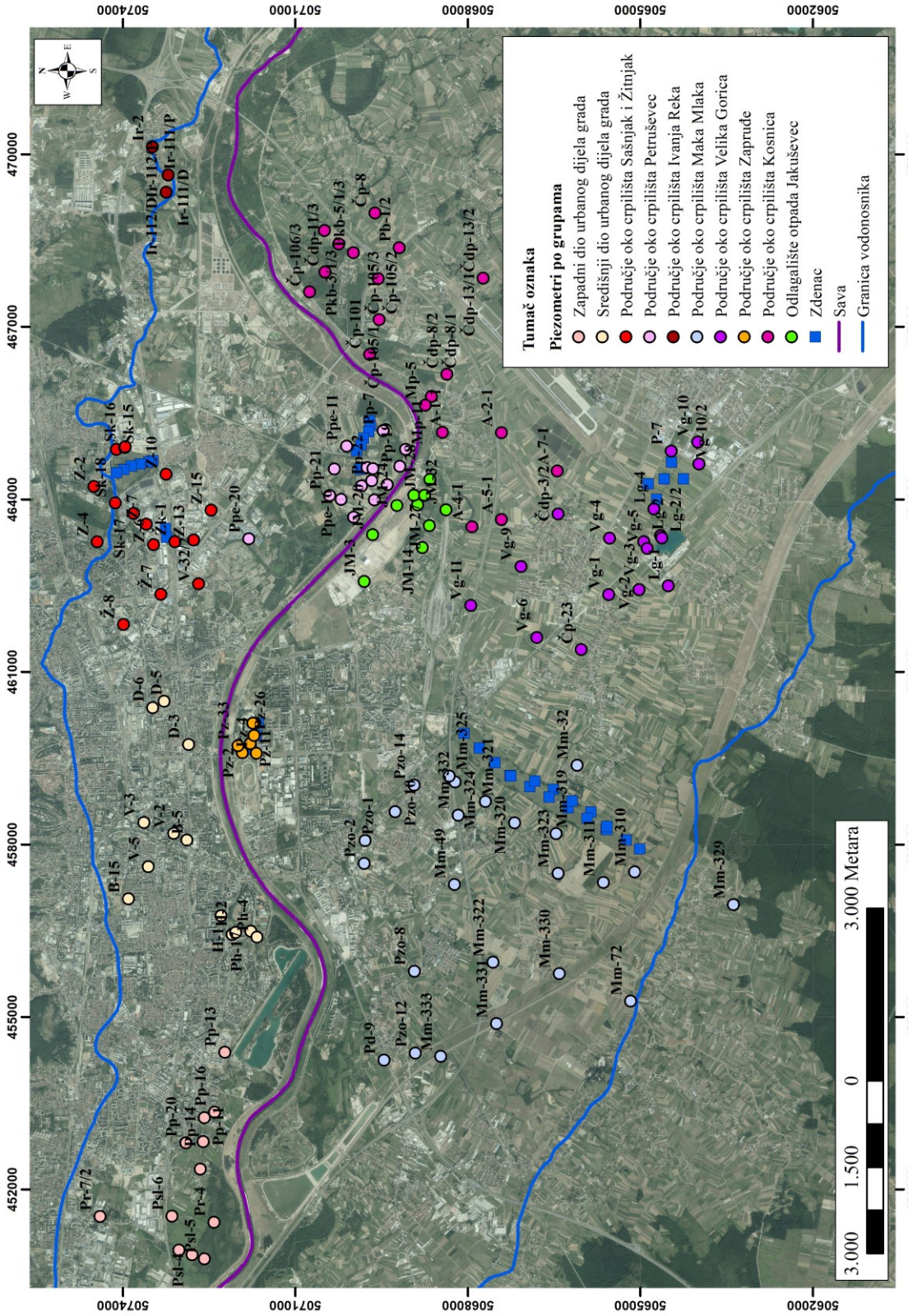
6.2. Podrijetlo nitrata

Svi rezultati prikazani su kroz analizu povijesnih podataka kvalitete podzemne vode provedenih od strane ovlaštenih institucija te kroz analizu izmjerenih fizikalno-kemijskih parametara podzemne vode uzorkovane za potrebe ove disertacije. Razmatranje i analiza većine rezultata, gdje god je to bilo moguće, provedeno je na razini:

1. vodonosnika;
2. lijevog i desnog zaobalja Save;
3. grupe piezometara, uglavnom definirane prema rasporedu piezometara u prostoru, što se u većini slučajeva može poistovjetiti s priljevnim područjima glavnih crpilišta;
4. svakog piezometra.

Pritom su korištene sljedeće grupe piezometara (Slika 6.6):

1. zapadni dio urbanog dijela grada – područje Stare Loze i Prečkog (lijevo zaobalje Save, 12 piezometara);
2. središnji dio urbanog dijela grada – područje centra grada Zagreba i Horvata (lijevo zaobalje Save, 13 piezometara);
3. područje oko crpilišta Sašnjak i Žitnjak (lijevo zaobalje Save, 16 piezometara);
4. područje oko crpilišta Petruševec (lijevo zaobalje Save, 19 piezometara);
5. područje oko crpilišta Ivanja Reka (lijevo zaobalje Save, 5 piezometara);
6. područje oko crpilišta Mala Mlaka (desno zaobalje Save, 24 piezometra);
7. područje oko crpilišta Velika Gorica (desno zaobalje Save, 17 piezometara);
8. područje oko crpilišta Zaprađe (desno zaobalje Save, 7 piezometara);
9. područje oko budućeg crpilišta Kosnica (desno zaobalje Save, 30 piezometara);
10. odlagalište otpada Jakuševec (desno zaobalje Save, 10 piezometara).



Slika 6.6. Grupe piezometara korištene pri analizi rezultata

6.2.1. Geokemijske metode

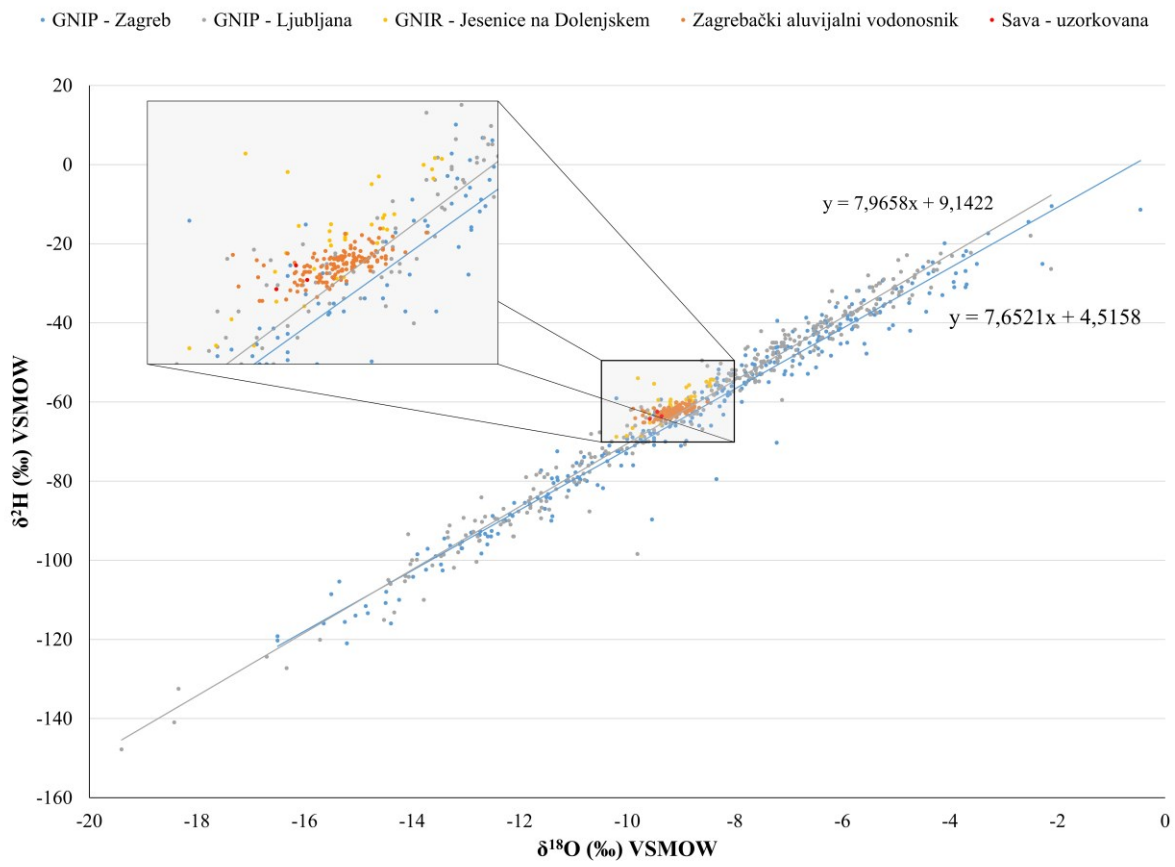
6.2.1.1. Analiza stabilnih izotopa

Analiza stabilnih izotopa podijeljena je na analizu stabilnih izotopa vode i stabilnih izotopa nitrata. Za potrebe određivanja podrijetla nitrata, uzorkovanje vode je provedeno u razdoblju od studenoga 2015. pa sve do listopada 2016. godine. Analize stabilnih izotopa vode napravljene su za svih 146 uzoraka podzemne vode i tri uzorka rijeke Save, dok su analize stabilnih izotopa nitrata napravljene za 143 uzorka podzemne vode i tri uzorka rijeke Save.

6.2.1.1.1. Analiza stabilnih izotopa vode

Izotopni sastav podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika većinom se kreće od -8 do -10 ‰ za $\delta^{18}O$ te od -60 do -65 ‰ za $\delta^{2}H$. Izotopni sastav vode iz rijeke Save također se nalazi u tim granicama, ali od -9,36 do -9,58 ‰ za $\delta^{18}O$ te od -62,5 do -64,3 ‰ za $\delta^{2}H$ (Prilog 3). Izotopni sastav uzorka ZG-35 (Lg-2/2) odstupa najviše od svih ostalih mjerenja te vjerojatno predstavlja sastav površinske vode jezera, u čijoj blizini se nalazi. Shodno tome, taj uzorak nije korišten u proračunu kakrakterističnih vrijednosti stabilnih izotopa podzemne vode promatranoga područja. Usporedbom izračunatih podataka stabilnih izotopa vode iz aluvijalnog dijela zagrebačkoga vodonosnika s izotopnim sastavom oborine iz Zagreba, Ljubljane te rijeke Save, uzorkovane na postaji Jesenice na Dolenjskem (Slika 6.7), razvidno je kako je izotopni sastav podzemne vode sličniji izotopnom sastavu vode iz rijeke Save i oborini iz Ljubljane nego oborini koja padne na području grada Zagreba, što se uglavnom slaže s rezultatima dosadašnjih istraživanja. Vrlo sličan izotopni sastav vode iz rijeke Save i podzemne vode iz zagrebačkoga vodonosnika potvrđuje postojanje njihovog međuodnosa.

Za izračun intervala vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ karakterističnog za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva u zagrebačkom aluvijalnom vodonosniku korištene su najmanja (-9,89 ‰) i najveća (-8,51 ‰) izmjerena vrijednost $\delta^{18}O$, što je detaljnije prikazano u sljedećem poglavlju.

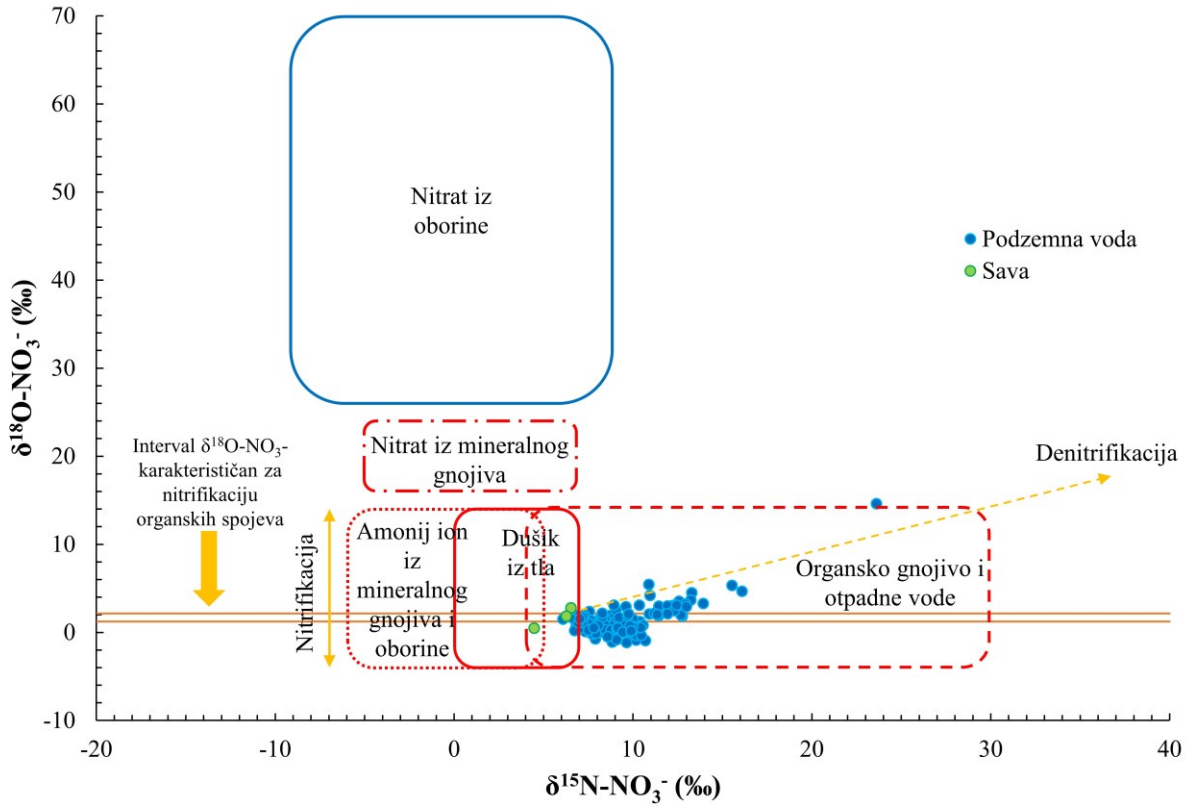


Slika 6.7. Usporedba izotopnog sastava podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika s izotopnim sastavom rijeke Save te izotopnim sastavom oborine iz Zagreba i Ljubljane

6.2.1.1.2. Analiza stabilnih izotopa nitrata

Sve vrijednosti δ^{15}N-NO_3^- i δ^{18}O-NO_3^- prikazane su na Slici 6.8. Iako se izotopni sastav nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika vrlo malo razlikuje, svi podaci upućuju na utjecaj dva glavna izvora onečišćenja: organsko gnojivo i otpadne vode, odnosno propusnu kanalizacijsku mrežu i/ili propusne septičke jame. Osim navedenih izvora, kao treći potencijalni izvor izdvaja se mineralizacija organskog dušika iz tla, koja može biti prirodno i/ili antropogeno uvjetovana. Pojava mineralizacije organskog dušika vjerojatnija je u podzemnoj vodi na desnom zaobalju Save gdje postoji puno više poljoprivrednih područja. Za proračun vrijednosti δ^{18}O-NO_3^-, karakteristične za nitrifikaciju dušikovih spojeva u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika (jednadžba 4.8) korištena je $\delta^{18}O_{O_2}$ od 23,5 ‰ te minimalna i maksimalna vrijednost $\delta^{18}O_{H_2O}$ (-9,89 i -8,51 ‰). Iz navedenih podataka proizlazi kako se interval vrijednosti δ^{18}O-NO_3^-, karakterističan za

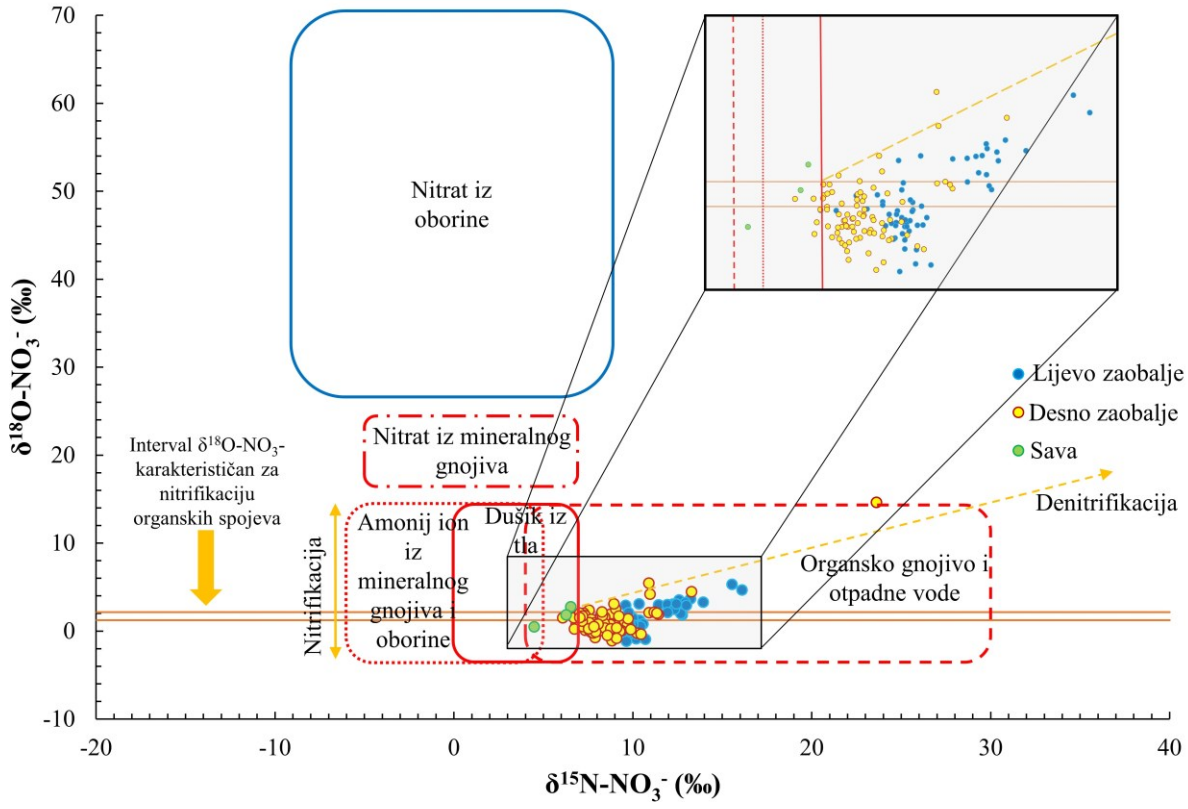
pojavu nitrifikacije organskih dušikovih spojeva u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika, kreće od 1,23 do 2,14 ‰. Baily et al. (2011) su na isti način proračunali da u njihovom području istraživanja, koje se nalazi u Irskoj, karakteristična vrijednost δ^{18}O-NO_3^- za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva iznosi oko 4 ‰. Osim toga, rezultati na Slici 6.8 upućuju na to kako denitrifikacija predstavlja zanemariv proces na području zagrebačkoga vodonosnika. Također, svi rezultati upućuju na to da je uzorkovana podzemna voda onečišćena nitratima budući da su vrijednosti δ^{15}N-NO_3^- više od 6 ‰ (Tablica 6.1, Xue et al., 2009). Vrijednosti δ^{15}N-NO_3^- iz rijeke Save su nešto niže nego kod podzemne vode, što je bilo i očekivano te se podudaraju s rezultatima drugih istraživanja u svijetu (Xue et al., 2009; Hosono et al., 2013). Važno je naglasiti da nitrati iz rijeke Save nemaju izotopni sastav koji bi se mogao poistovjetiti s izotopnim sastavom nitrata iz oborine (Slika 6.8). Izotopni sastav nitrata iz rijeke Save je vrlo sličan onome u podzemnoj vodi, što predstavlja još jedan dokaz interakcije rijeke Save i zagrebačkoga vodonosnika te se podudara s rezultatima stabilnih izotopa vode.



Slika 6.8. Prikaz δ^{15}N-NO_3^- i δ^{18}O-NO_3^- u svim uzorcima

Ukoliko se vrijednosti stabilnih izotopa nitrata razmatraju posebno na lijevom i desnom zaobalju rijeke Save vidljivo je kako su uzorci na lijevom zaobalju više obogaćeni s

$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (Slika 6.9). Prosječne, minimalne i maksimalne vrijednosti stabilnih izotopa nitrata, kao i izračunate vrijednosti standardne devijacije, koeficijenta varijacije, koeficijenta asimetrije te broj analiza prikazani su u Tablici 6.1. U desnom zaobalju Save zapažena su nešto veća odstupanja, varijacija i asimetrija podataka, kao i apsolutne razlike između minimalnih i maksimalnih vrijednosti, što upućuje na potencijalno postojanje nekoliko izvora onečišćenja (primjerice otpadne vode i organsko gnojivo) sličnog izotopnog sastava. Izotopni sastav nitrata iz rijeke Save je sličniji uzorcima podzemne vode iz desnog zaobalja Save.



Slika 6.9. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u podzemnoj vodi lijevog i desnog zaobalja rijeke Save

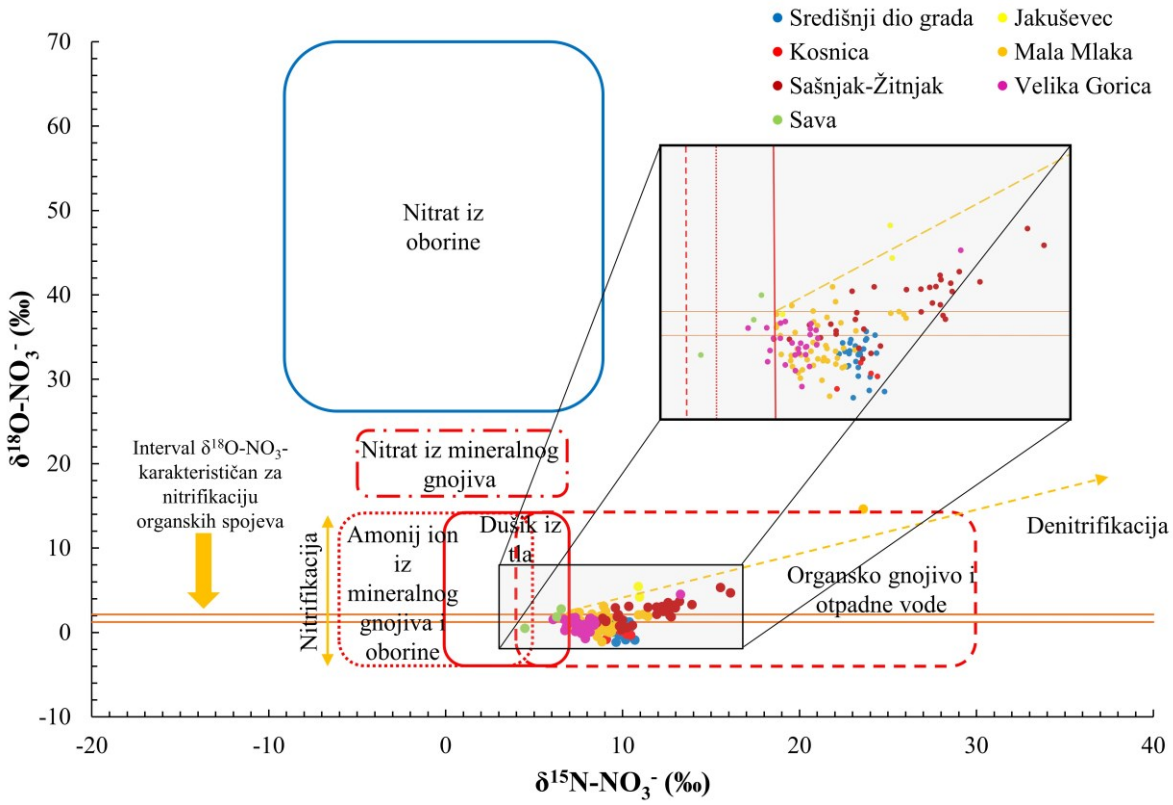
Tablica 6.1. Prikaz statističkih parametara stabilnih izotopa nitrata u podzemnoj vodi lijevog i desnog zaobalja rijeke Save

Parametar	Svi uzorci		Lijevo zaobalje		Desno zaobalje	
	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)
Prosječna vrijednost	9,42	1,28	10,57	1,47	8,61	1,15
Minimalna vrijednost	6,08	-1,16	6,95	-1,16	6,08	-1,10
Maksimalna vrijednost	23,61	14,62	16,10	5,32	23,61	14,62
Standardna devijacija	2,18	1,67	1,77	1,37	2,07	1,85
Koeficijent varijacije	0,23	1,31	0,17	0,94	0,24	1,61
Koeficijent asimetrije	2,52	3,94	0,99	0,55	4,86	4,97
Broj analiza	143	143	59	59	84	84

Što se tiče raspodjele izotopnog sastava nitrata po područjima (Slika 6.10, Tablica 6.2), vidljivo je kako su vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ na području središnjeg dijela grada Zagreba gotovo nepromjenjive, a njihova prosječna vrijednost iznosi 9,82 ‰. Kreću se između 9,16 i 10,70 ‰. Slična situacija vrijedi i za $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, čije se vrijednosti kreću od -1,16 do 1,38 ‰, dok prosječna vrijednost iznosi 0,4 ‰. U lijevom zaobalju Save uzorkovanje je obuhvatilo priljevno područje crpilišta Sašnjak i Žitnjak u kojem su vrijednosti izotopnog sastava nitrata slične onima iz središnjeg dijela grada Zagreba, ali i različite po nekim stavkama. Prosječne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ su nešto više nego u središnjem dijelu grada Zagreba, i iznose 11,16 ‰, odnosno 2,31 ‰. Vidljiva je i veća razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti, od 6,96 do 16,10 ‰ za $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ odnosno od 0,33 do 5,32 ‰ za $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$. Iako razlike načelno nisu velike, ovakvi rezultati upućuju na mogućnost pojave slabe denitrifikacije na nekim piezometrima (primjerice Sk-18 i Ž-8) zbog pojave nešto viših vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$.

U desnom zaobalju Save izotopni sastav nitrata je malo drugačiji. U priljevnom području crpilišta Mala Mlaka vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ se kreću između 7,03 i 11,43 ‰ (u analizi rezultata nisu korišteni podaci stabilnih izotopa nitrata s piezometra Mm-72), odnosno od -1,1 do 3,09 ‰. Prosječne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ iznose 8,57 ‰, odnosno 0,9 ‰. I na ovom području su vrijednosti izotopnog sastava gotovo nepromjenjive te su najsličnije onima iz središnjeg dijela grada Zagreba. Na širem području Velike Gorice vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ se kreću od 6,08 do 8,44 ‰ te od -0,73 do 1,76 ‰, dok prosječne vrijednosti iznose 7,64 i 0,87 ‰. Vidljivo je kako se na području Velike Gorice pojavljuju najniže vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, koje mogu upućivati i na potencijalnu mineralizaciju dušika iz tla. Isti izvor nitrata moguć je i na području Male Mlake. S obzirom na dosta povišene koncentracije nitrata na tim područjima, vjerojatnost pojave koncentracije nitrata

kao posljedice prirodne mineralizacije dušika iz tla je minimalna. Nekoliko uzoraka uzeto je i s odlagališta otpada Jakuševec te piezometra A-2-1, koji se nalazi u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica, i koji je praćen dodatno u vremenu. Izotopni sastav nitrata iz podzemne vode na području odlagališta otpada Jakuševec najsličniji je izotopnom sastavu nitrata na lijevom zaobalju Save, odnosno nitratima koji se pojavljuju u podzemnoj vodi u središnjem dijelu grada Zagreba te širem području crpilišta Sašnjak i Žitnjak. Na širem području odlagališta otpada Jakuševec vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u prosjeku iznose 3,89 ‰, što predstavlja najvišu prosječnu vrijednost $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ u cijelom promatranom području. Vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ se na području Jakuševca kreću od 2,04 do 5,44 ‰. To znači da su gotovo sve vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ veće od intervala karakterističnog za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva na istraživanom području. Izotopni sastav nitrata na piezometru A-2-1, koji se nalazi nizvodno od Jakuševca, između Velike Gorice i Kosnice, najsličniji je onima s područja središnjeg dijela grada Zagreba. Međutim, na njemu su zabilježene najniže prosječne i maksimalne vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, što upućuje na to da denitrifikacija ne predstavlja značajan geokemijski proces na tom području.



Slika 6.10. Prikaz $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ po područjima na lijevom i desnom zaobalju rijeke Save

Tablica 6.2. Prikaz statističkih parametara stabilnih izotopa nitrata grupiranih po priljevnim područjima crpilišta

Područje		Prosječna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije	Koeficijent asimetrije	Broj analiza
Središnji dio grada	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	9,82	9,16	10,70	0,38	0,04	0,44	26
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	0,40	-1,16	1,38	0,68	1,70	-0,87	26
Sašnjak-Žitnjak	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	11,16	6,95	16,10	2,18	0,20	0,16	33
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	2,31	0,33	5,32	1,18	0,51	0,44	33
Jakuševec	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	9,70	7,25	10,96	2,12	0,22	-1,73	3
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	3,89	2,04	5,44	1,72	0,44	-0,76	3
Kosnica	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	9,92	9,09	10,46	0,60	0,06	-1,17	4
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	-0,30	-0,82	0,18	0,41	-1,99	-0,25	4
Mala Mlaka	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	8,57	7,03	11,43	1,07	0,13	1,02	48
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	0,90	-1,10	3,09	0,91	1,01	0,31	48
Velika Gorica	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	7,64	6,08	8,44	0,60	0,08	-0,79	27
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	0,87	-0,73	1,76	0,61	0,71	-0,64	27
Sava	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	5,76	4,48	6,53	1,12	0,19	-1,63	3
	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	1,69	0,48	2,77	1,15	0,68	-0,53	3

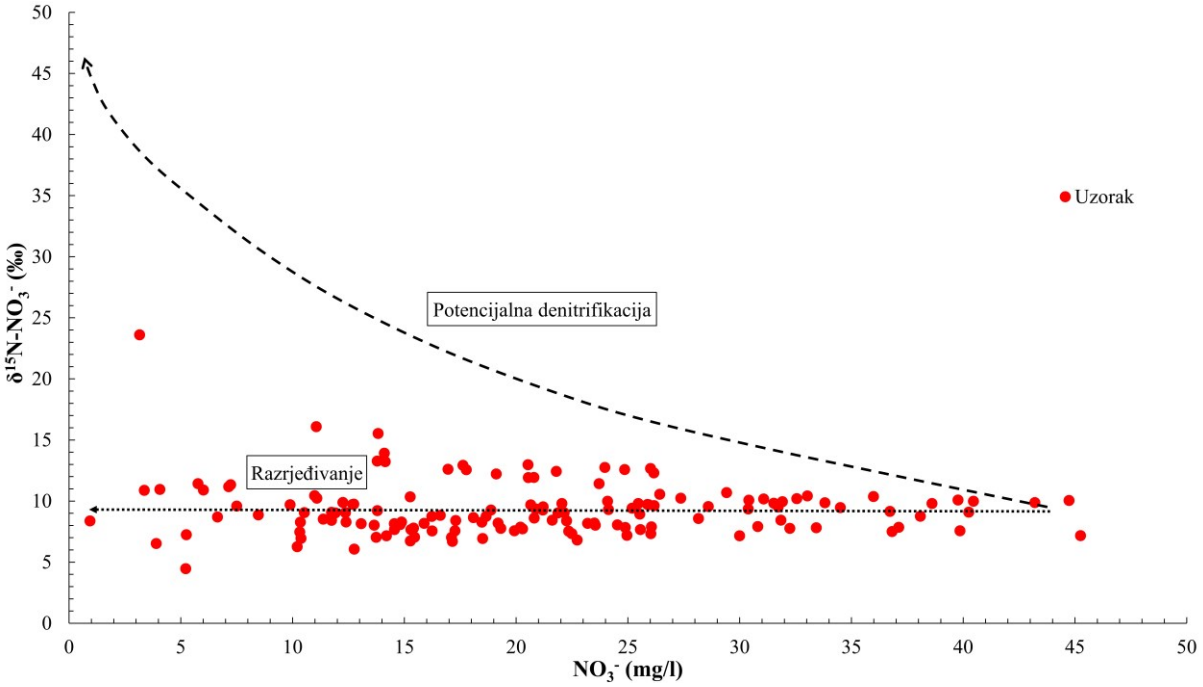
U Tablici 6.3 prikazane su prosječne, maksimalne i minimalne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ na svim piezometrima na kojima su praćeni stabilni izotopi u vremenu. I u ovom slučaju vidljivo je kako se niže prosječne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (7 do 10 ‰) pojavljuju u uzorcima podzemne vode iz piezometara koji se nalaze u desnom zaobalju rijeke Save. Prosječne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u podzemnoj vodi iz uzoraka uzetih na piezometrima s lijevog zaobalja Save se kreću od otprilike 8 do 15 ‰. Prosječne vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ puno manje variraju te se većinom kreću između 0 i 4 ‰. Najniže prosječne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, uz uzorke vode iz rijeke Save, zabilježene su na piezometrima Mm-32, Mm-320, Mm-322, Čp-23, Lg-1, Vg-10/2 i Vg-11. Najviše prosječne vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ su zabilježene u podzemnoj vodi na piezometrima Sk-16/2, Sk-18, Z-4, Z-7 i Ž-8. Najniže prosječne vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ zabilježene su u piezometrima Mm-319, Mm-320, Mm-322, Mm-325, Mm-333, Mm-49, Čp-23, Vg-11, Vg-9, B-15, B-5, D-3, D-6, V-3 i Ph-12. Najviše prosječne vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ zabilježene su na piezometrima Mm-311, Mm-330, Pzo-8, Sk-16/2, Sk-18, Z-4 i Ž-8. Najviše vrijednosti stabilnih izotopa nitrata, izmjerene u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak, upućuju na postojanje vrlo slabe ili zanemarive denitrifikacije u tom dijelu vodonosnika. Ukoliko se prostorno razmotre lokacije navedenih piezometara (Slika 6.4 i 6.6), vidljivo je kako se oni nalaze blizu sjeverne granice zagrebačkoga vodonosnika.

Najniže vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ zabilježene su na uzorcima vode iz rijeke Save i piezometrima Lg-1 i Vg-10/2 koji predstavljaju piezometre najudaljenije od rijeke Save. Najniže vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ zabilježene su u podzemnoj vodi na piezometrima Mm-320, Mm-322, Mm-325, Mm-333, Mm-49, B-5, D-3, D-6, V-3 i Ph-12.

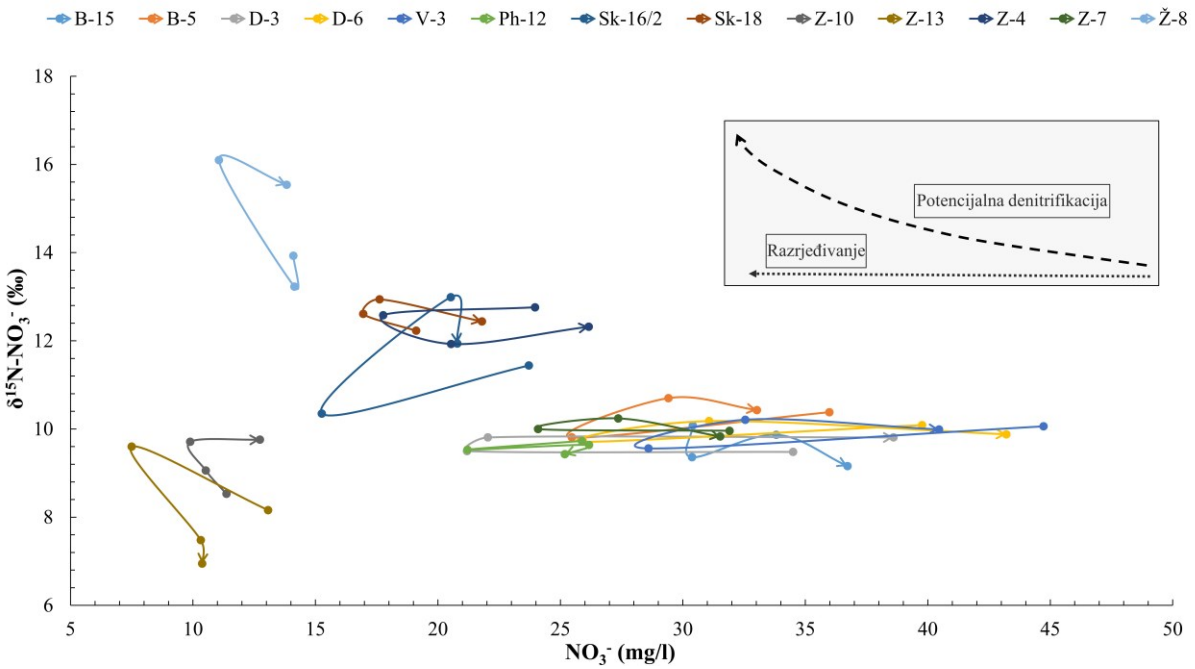
Tablica 6.3. Prikaz prosječne, maksimalne i minimalne vrijednosti stabilnih izotopa nitrata na svakom piezometru

Piezometar	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)			$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)		
	Prosječna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Minimalna vrijednost	Prosječna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Minimalna vrijednost
A-2-1	9,92	10,46	9,09	-0,30	0,18	-0,82
Mm-311	8,35	9,22	7,56	2,13	3,09	1,34
Mm-319	9,02	9,36	8,62	0,32	0,74	0,04
Mm-32	7,08	7,17	7,03	1,61	2,04	1,22
Mm-320	7,66	7,78	7,52	0,20	0,71	-0,20
Mm-322	7,60	7,85	7,20	0,27	0,51	-0,41
Mm-325	8,28	8,84	7,92	-0,20	0,30	-1,10
Mm-330	8,51	9,04	8,28	2,01	2,52	1,60
Mm-333	8,48	9,04	7,87	0,24	0,62	-0,49
Mm-49	9,04	9,27	8,75	0,30	0,73	-0,01
Pzo-8	11,22	11,43	10,91	2,04	2,14	1,89
Čp-23	7,70	7,90	7,34	0,10	0,93	-0,73
Lg-1	7,39	8,21	6,82	1,45	1,76	0,65
Vg-10/2	7,10	7,57	6,71	1,18	1,52	0,94
Vg-11	7,91	8,03	7,67	0,58	0,78	0,48
Vg-4	8,09	8,40	7,57	1,14	1,48	0,87
Vg-9	8,01	8,16	7,80	0,46	0,80	0,04
B-15	9,62	10,08	9,16	0,78	1,38	0,52
B-5	10,33	10,70	9,81	0,34	1,24	-0,92
D-3	9,65	9,81	9,48	0,07	0,53	-0,33
D-6	9,97	10,18	9,71	0,38	1,10	-0,88
V-3	9,96	10,21	9,56	0,62	1,07	-0,36
Ph-12	9,58	9,73	9,43	0,01	0,94	-1,16
Sk-16/2	11,68	12,99	10,35	2,78	3,09	2,13
Sk-18	12,56	12,94	12,23	3,19	3,36	3,07
Z-10	9,27	9,76	8,53	1,59	2,10	1,14
Z-13	8,05	9,60	6,95	1,68	2,92	1,08
Z-4	12,40	12,76	11,93	2,71	3,53	1,85
Z-7	10,01	10,24	9,83	0,77	1,47	0,33
Ž-8	14,70	16,10	13,23	4,24	5,32	3,28
Sava	5,76	6,53	4,48	1,69	2,77	0,48

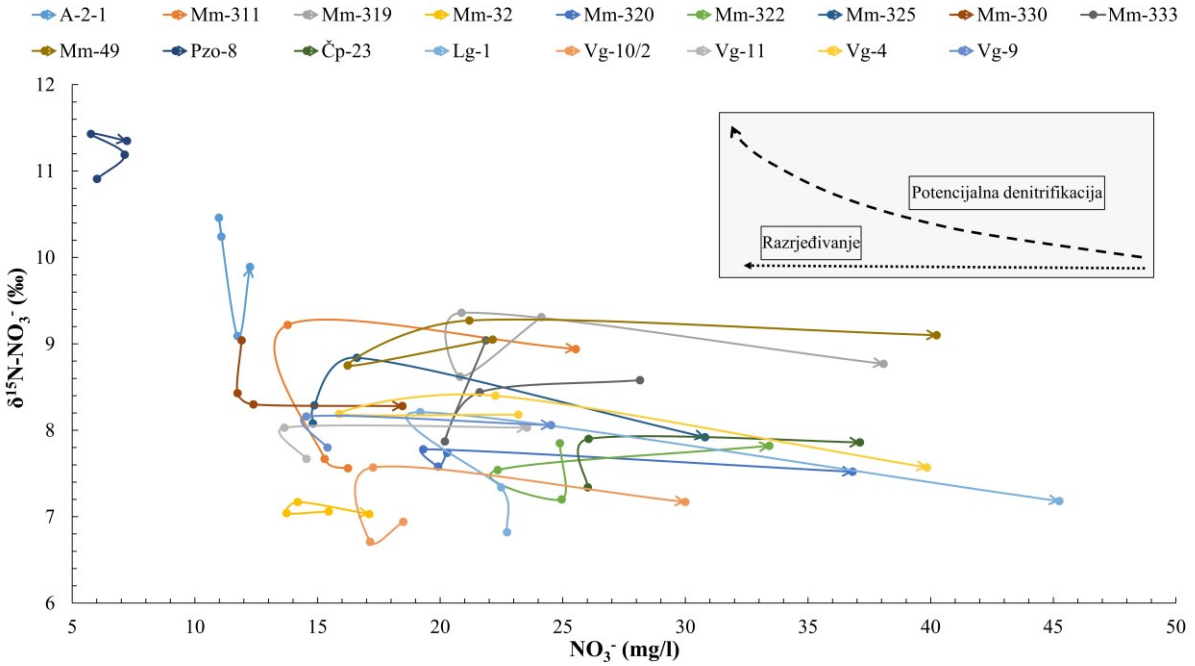
Kako bi se sa sigurnošću utvrdilo postoji li značajna denitrifikacija ili se koncentracije nitrata djelomično prirodno razrjeđuju u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika, izrađeni su dijagrami na kojima se prikazuju odnosi između koncentracija nitrata u podzemnoj vodi i $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. Na Slici 6.11 je prikazan odnos koncentracija nitrata i $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ iz svih uzoraka, dok su na Slikama 6.12 i 6.13 prikazani odnosi po piezometrima i promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata. Rezultati upućuju na to da denitrifikacija predstavlja zanemariv proces u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika te da se koncentracije nitrata mijenjaju u vremenu uslijed razrjeđivanja, odnosno miješanja vode različitog kemijskog sastava.



Slika 6.11. Promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata iz podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika



Slika 6.12. Promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata iz podzemne vode na lijevom zaobalju Save

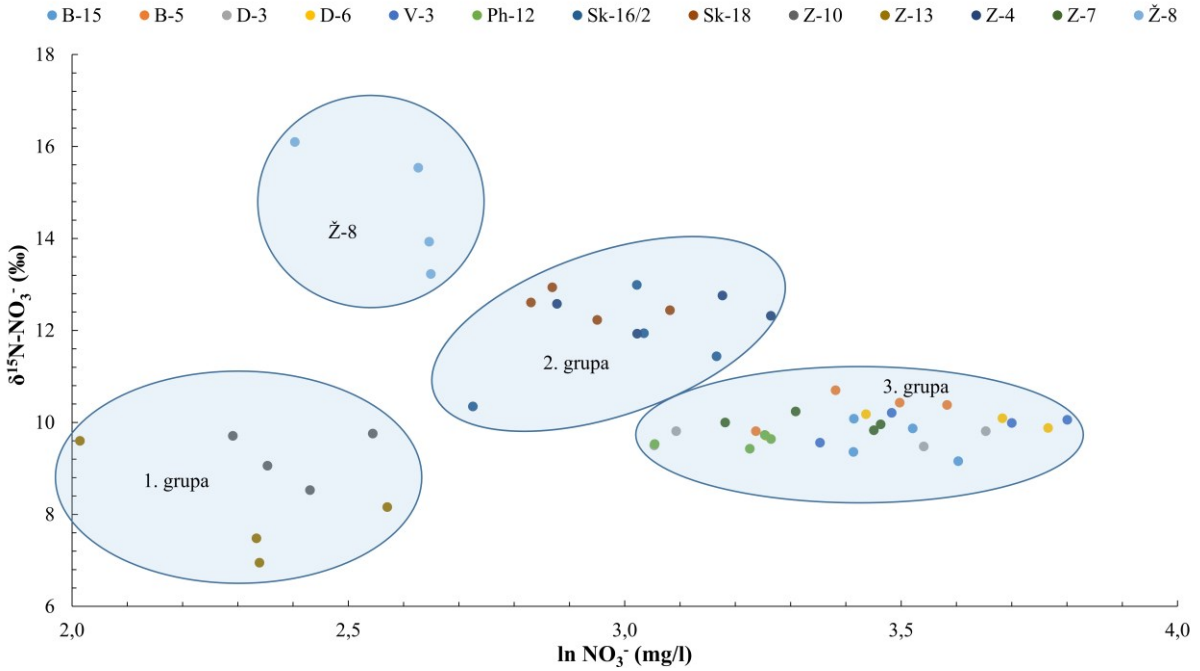


Slika 6.13. Promjena vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u odnosu na koncentracije nitrata iz podzemne vode na desnom zaobalju Save

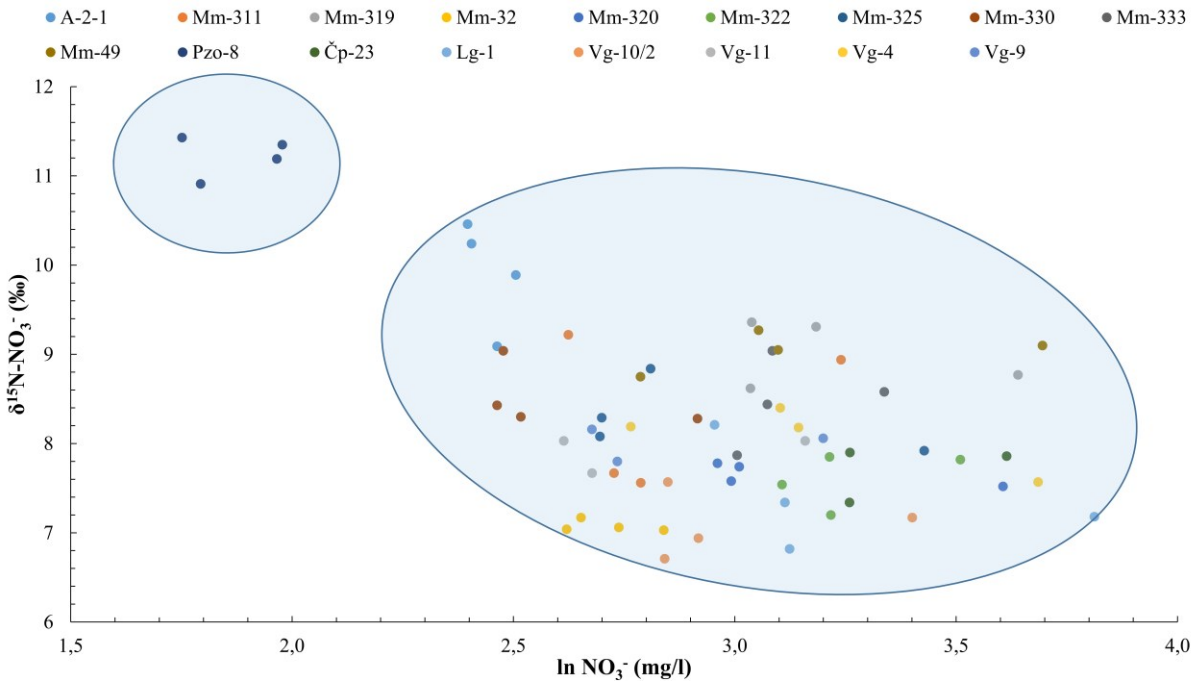
Također, izrađeni su i prikazi odnosa te korelacijske analize između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l). Na Slikama 6.14 i 6.15 prikazane su vrijednosti po piezometrima na kojima se izotopni sastav nitrata pratio u vremenu. Bitno je zapaziti kako se na temelju ovakvog načina

prikaza u lijevom zaobalju Save uočava nekoliko skupina piezometara. U prvu pripadaju piezometri Z-10 i Z-13 koji su prostorno vrlo malo udaljeni. Isto vrijedi i za drugu grupu piezometara, u koju pripadaju piezometri Z-4, Sk-18 i Sk-16/2. U treću grupu pripadaju svi ostali piezometri, osim piezometra Ž-8 koji je prostorno izdvojen od ostalih piezometara. U desnom zaobalju Save situacija je drugačija, jer se izdvaja samo piezometar Pzo-8 i moguće piezometar A-2-1, dok svi ostali pripadaju jednoj grupi. Iako mala, razlika u odnosu između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- na lijevom i desnom zaobalju Save upućuje na postojanje različitih faktora koji utječu na njihovo ponašanje u pojedinim dijelovima vodonosnika.

Na slične zaključke upućuju i koeficijenti korelacije (statistički značajne vrijednosti prikazane su crveno) izračunati na razini područja, osim Pearsonovog koeficijenta korelacije za područje Male Mlake koji pokazuje statistički značajnu negativnu dobru do umjerenu korelaciju između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (Tablica 6.4). Nepostojanje statistički značajne korelacije između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- upućuje na to da u uzorkovanom dijelu zagrebačkoga vodonosnika postoji veliki broj faktora koji utječu na ponašanje nitrata u podzemnoj vodi, primjerice nitrifikacija i miješanje nitrata iz različitih izvora onečišćenja (Kendall, 1998; Li et al., 2010). S druge strane, korelacija između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- na području Male Mlake upućuje na potencijalnu mogućnost pojave denitrifikacije u podzemnoj vodi tog područja. Korelacijska analiza nije provedena za područje Jakuševca i Kosnice zbog premalog broja podataka.



Slika 6.14. Odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l) iz podzemne vode s lijevog zaobalja Save



Slika 6.15. Odnos $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l) iz podzemne vode s desnog zaobalja Save

Tablica 6.4. Prikaz korelacijske analize između $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i ln NO_3^- (mg/l)

Područje	Pearson *r*	*t-test*	*p-vrijednost*	Spearman *ρ*	*t-test*	*p-vrijednost*
Cijeli vodonosnik	-0,19	-2,29	$2{,}34\cdot10^{-2}$	0,01	0,08	$9{,}37\cdot10^{-1}$
Lijevo zaobalje Save	-0,05	-0,37	$7{,}15\cdot10^{-1}$	0,06	0,44	$6{,}60\cdot10^{-1}$
Desno zaobalje Save	-0,47	-4,80	$7{,}00\cdot10^{-6}$	-0,34	-3,34	$1{,}27\cdot10^{-3}$
Središnji dio grada	0,38	0,15	2,04	0,43	2,32	$2{,}92\cdot10^{-2}$
Sašnjak-Žitnjak	0,30	1,78	$8{,}52\cdot10^{-2}$	0,36	2,12	$4{,}17\cdot10^{-2}$
Mala Mlaka	-0,62	-5,40	$2\cdot10^{-6}$	-0,23	-1,60	$1{,}17\cdot10^{-1}$
Velika Gorica	-0,15	-0,77	$4{,}45\cdot10^{-1}$	-0,09	-0,49	$6{,}31\cdot10^{-1}$

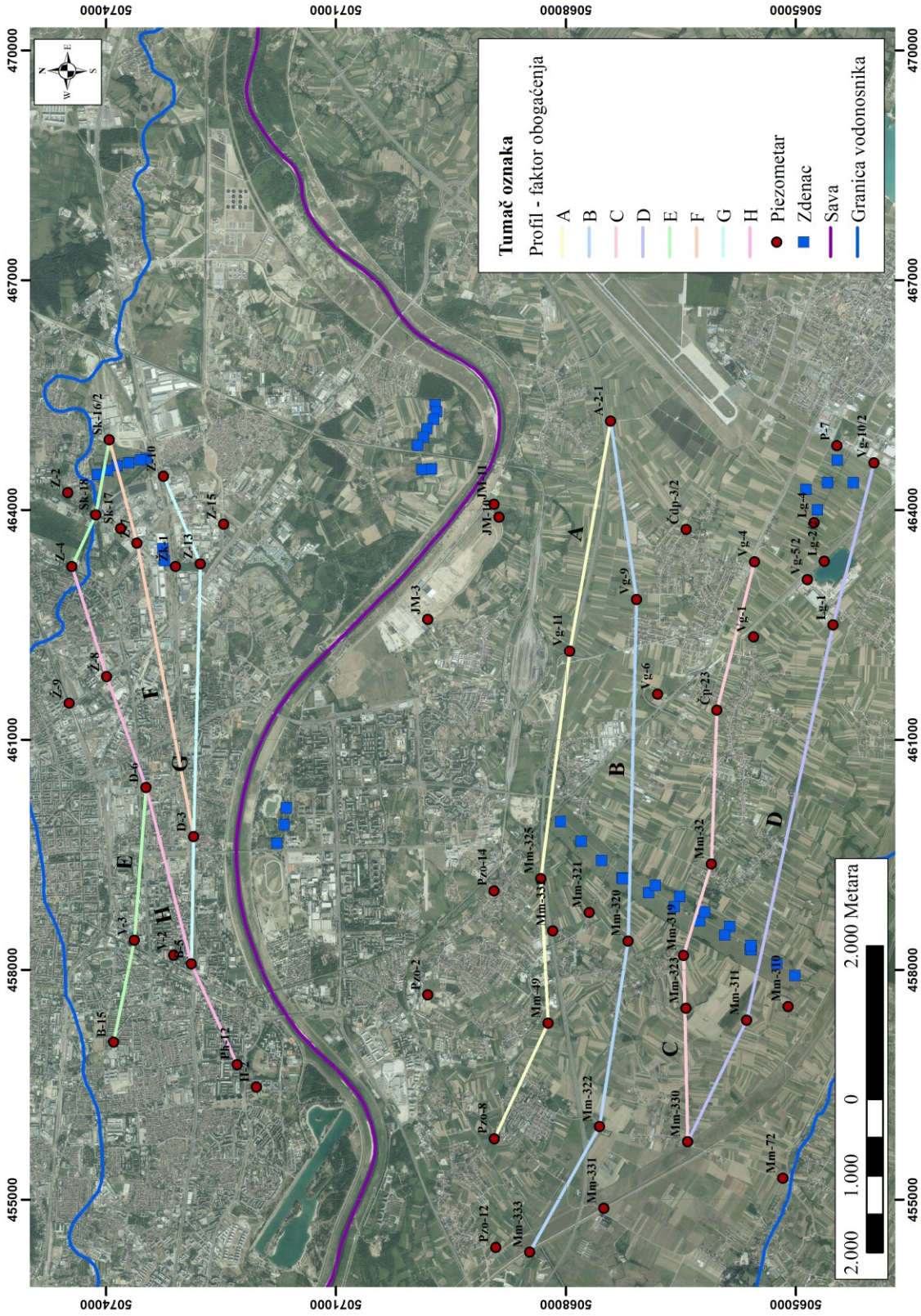
Važnost denitrifikacije promatrana je i utvrđivanjem vrijednosti faktora obogaćenja $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ na svim piezometrima na kojima je praćen izotopni sastav u vremenu (Tablica 6.5). U Tablici 6.5 faktor obogaćenja je u prvom koraku izračunat na temelju podataka izmjerenih u prva dva uzorkovanja, u drugom koraku na temelju podataka iz drugog i trećeg uzorkovanja, te u trećem koraku na temelju podataka iz trećeg i četvrtog uzorkovanja. Razvidno je kako u Tablici 6.5 postoji 39 pozitivnih i 48 negativnih vrijednosti. Od 48 negativnih vrijednosti, samo sedam (označeni crvenom bojom) se nalazi u rasponu karakterističnom za pojavu brze denitrifikacije, odnosno od -5 do -8 ‰. Navedene vrijednosti

faktora obogaćenja pojavljuju se na piezometrima u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak te Velika Gorica. U rasponu karakterističnom za pojavu spore denitrifikacije (od -25 do -35 ‰), ne pojavljuje se niti jedna brojka. Generalno, vrijednosti faktora obogaćenja također upućuju na to da je denitrifikacija većinom zanemariv proces u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika.

Kako bi se u obzir uzela i prostorna komponenta, napravljen je i proračun faktora obogaćenja kroz osam profila u smjeru generalnog toka podzemne vode (profili A-H, Slika 6.16). Naime, koncentracije nitrata, kao i njihov izotopni sastav, mogu biti posljedica istovremenog utjecaja različitih izvora onečišćenja. Obzirom na utjecajna područja piezometara, nitrati s jednog piezometra mogu doći do drugog u nekom određenom vremenskom intervalu. Taj interval, kao i kretanje nitrata u zagrebačkom aluvijalnom vodonosniku, je vrlo teško procijeniti. Iako su poznate razlike između tečenja podzemne vode kod visokih i niskih voda, veliki broj potencijalnih izvora onečišćenja, heterogenost vodonosnika i stalna promjena smjera tečenja podzemne vode otežavaju jasno definiranje pronosa nitrata. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 6.6. Utvrđivanje faktora obogaćenja po profilima rezultiralo je pojavom 13 pozitivnih i 15 negativnih vrijednosti faktora obogaćenja. Od 15 negativnih vrijednosti, 10 (označeni crvenom bojom) ih se pojavljuje u rasponu od -4 do -7 ‰, koji se može uzeti kao karakterističan za pojavu brze denitrifikacije u vodonosniku. Ovakvi rezultati se mogu povezati i s činjenicom da koncentracije nitrata i otopljenog kisika opadaju prema istoku te potencijalno omogućuju odvijanje denitrifikacije u malo većoj mjeri. Međutim, unos nitrata u podzemnu vodu zagrebačkoga vodonosnika vjerojatno je puno veći od utjecaja denitrifikacije na koncentracije nitrata. Na taj način, čak i ako se denitrifikacija pojavljuje u određenoj mjeri, ona ne utječe značajno na smanjenje koncentracija nitrata.

Tablica 6.5. Prikaz faktora obogaćenja $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ za piezometre promatrane u vremenu i za rijeku Savu

Piezometar	ε (‰) (1. korak)	ε (‰) (2. korak)	ε (‰) (3. korak)
A-2-1	-24,81	-20,54	18,96
Mm-311	-1,83	-14,98	-0,45
Mm-319	4,66	243,62	-0,98
Mm-32	0,17	3,98	-0,75
Mm-320	8,82	-6,44	-0,40
Mm-322	-219,71	-3,08	0,70
Mm-325	50,35	4,98	-1,49
Mm-330	43,04	-2,41	-0,05
Mm-333	14,69	8,37	0,53
Mm-49	0,96	1,95	-0,27
Pzo-8	1,63	-1,12	-0,35
Čp-23	502,62	-0,11	-
Lg-1	-48,89	-5,48	-1,20
Vg-10/2	3,03	122,59	-0,72
Vg-11	-5,63	0,00	-
Vg-4	-0,03	0,62	-1,42
Vg-9	-6,27	-0,19	-
B-15	798,58	4,76	-8,60
B-5	1,65	6,17	-2,33
D-3	-0,04	7,81	0,00
D-6	0,89	2,60	-0,91
V-3	1,12	5,02	-1,01
Ph-12	1,00	0,52	5,47
Sk-16/2	2,47	8,91	-81,38
Sk-18	-3,17	8,53	-2,35
Z-10	-6,89	-10,36	0,20
Z-13	-2,59	-6,64	-99,71
Z-4	0,60	-4,48	1,61
Z-7	-0,14	1,88	-2,90
Ž-8	-233,37	-11,66	-2,51
Sava	-7,05	-0,27	-



Slika 6.16. Profili A do H na kojima se pratila promjena faktora obogaćenja

Tablica 6.6. Prikaz faktora obogaćenja $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ po profilima A do H

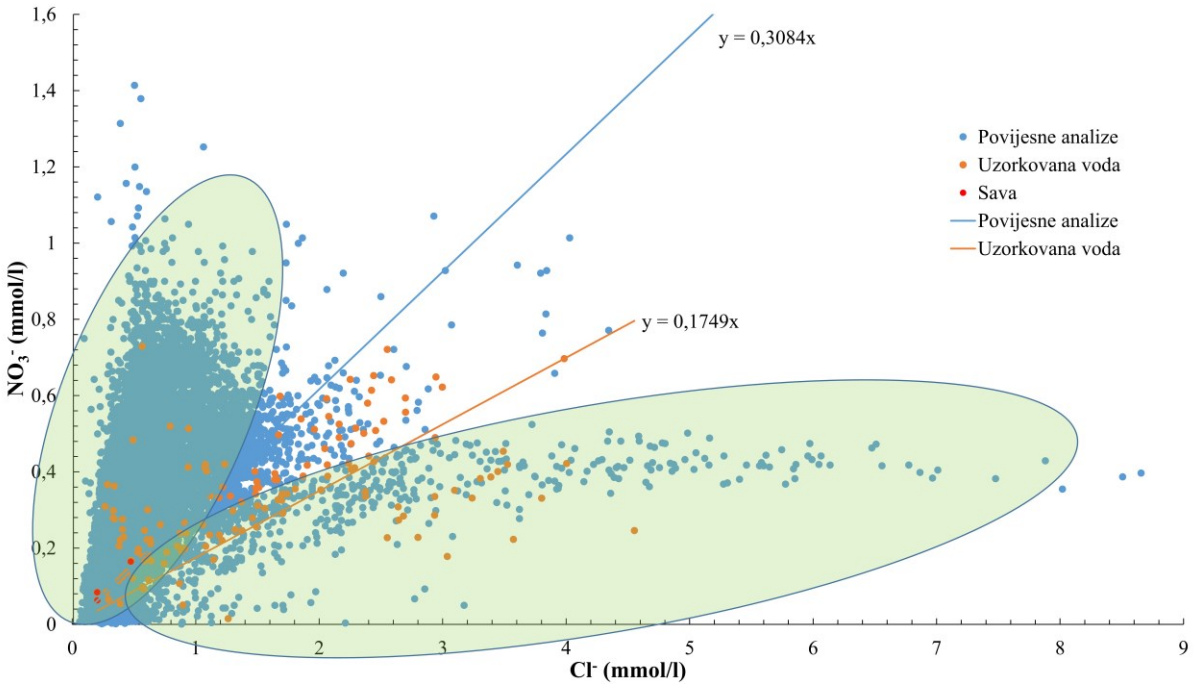
Profil	Piezometar	Datum	NO_3^- (mg/l)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	ε (‰)
A	**Pzo-8**	10.12.2015.	6,01	10,91	-
	Mm-49	31.3.2016.	16,23	8,75	-2,17
	Mm-325	23.6.2016.	16,61	8,84	3,91
	Vg-11	22.7.2016.	23,54	8,03	-2,32
	A-2-1	29.9.2016.	12,25	9,89	-2,85
B	**Mm-333**	25.11.2015.	21,86	9,04	-
	Mm-322	31.3.2016.	24,95	7,20	-13,93
	Mm-320	23.6.2016.	19,31	7,78	-2,26
	Vg-9	22.7.2016.	24,52	8,06	1,17
	A-2-1	29.9.2016.	12,25	9,89	-2,64
C	**Mm-330**	9.12.2015.	11,91	9,04	-
	Mm-319	23.3.2016.	20,81	8,62	-0,75
	Mm-32	31.3.2016.	13,74	7,04	3,80
	Čp-23	22.7.2016.	37,11	7,86	0,82
	Vg-4	27.7.2016.	39,85	7,57	-4,08
D	**Mm-330**	9.12.2015.	11,91	9,04	-
	Mm-311	23.3.2016.	15,29	7,67	-5,48
	Lg-1	12.5.2016.	19,19	8,21	2,38
	Vg-10/2	27.7.2016.	29,99	7,17	-2,33
E	**B-15**	11.11.2015.	30,40	10,08	-
	V-3	17.2.2016.	28,59	9,56	8,47
	D-6	24.5.2016.	31,07	10,18	7,46
	Ž-8	28.6.2016.	11,06	16,10	-5,73
	Z-4	11.7.2016.	20,54	11,93	-6,73
	Sk-18	12.9.2016.	21,80	12,44	8,59
	Sk-16/2	13.9.2016.	20,79	11,94	10,61
F	**Ph-12**	7.12.2015.	25,88	9,73	-
	B-5	17.2.2016.	25,46	9,81	-4,96
	D-3	24.5.2016.	22,04	9,81	0,00
	Z-7	11.7.2016.	27,36	10,24	1,99
	Sk-16/2	13.9.2016.	20,79	11,94	-6,19
G	**Ph-12**	7.12.2015.	25,88	9,73	-
	B-5	17.2.2016.	25,46	9,81	-4,96
	D-3	24.5.2016.	22,04	9,81	0,00
	Z-13	12.7.2016.	10,32	7,48	3,07
	Z-10	13.9.2016.	12,73	9,76	10,84
H	**Ph-12**	7.12.2015.	25,88	9,73	-
	B-5	17.2.2016.	25,46	9,81	-4,96
	D-6	24.5.2016.	31,07	10,18	1,86
	Ž-8	28.6.2016.	11,06	16,10	-5,73
	Z-4	12.9.2016.	26,16	12,32	-4,39

6.2.1.2. Analiza molarnih omjera nitrata i iona

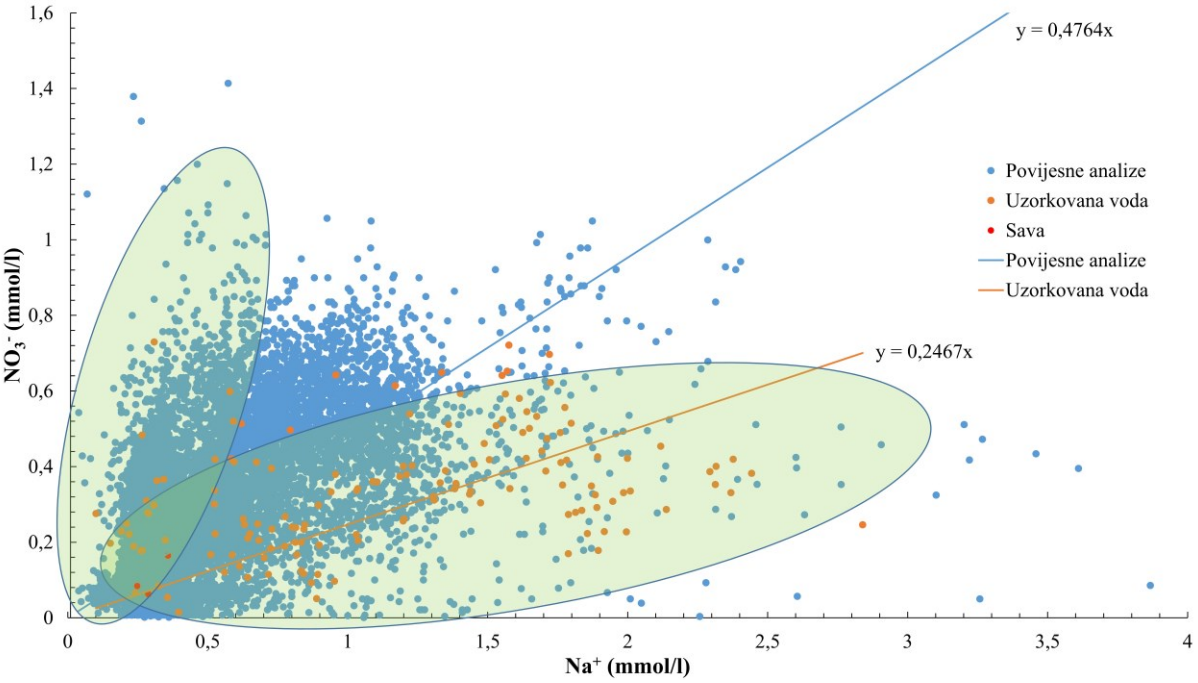
U ovom poglavlju prikazani su rezultati analize molarnih omjera NO_3^- i Cl^-, NO_3^- i Na^+, NO_3^- i K^+ te NO_3^-/Cl^- i Cl^-.

Na Slici 6.17 prikazani su molarni omjeri NO_3^- i Cl^- iz svih dostupnih povijesnih analiza kvalitete podzemne vode te uzorkovane vode i rijeke Save. Na temelju analize molarnih omjera iz povijesnih analiza kvalitete podzemne vode vidljivo je kako se vrlo teško može procijeniti jesu li koncentracije nitrata povezane s urbanim ili poljoprivrednim izvorima onečišćenja. Međutim, razvidno je kako su za područje zagrebačkoga vodonosnika uočene dvije skupine analiza: one s dominantno višim koncentracijama klorida te one s dominantno višim koncentracijama nitrata. Također, kod uzorkovane vode vidljiv je porast koncentracija klorida u odnosu na koncentracije nitrata u usporedbi s povijesnim analizama. To pokazuju i vrijednosti nagiba pravaca, iz kojih je razvidno kako je nagib pravca, koji proizlazi iz povijesnih analiza kvalitete podzemne vode, veći od onoga koji proizlazi iz rezultata analiza uzorkovane vode. Međutim, postoji i veliki broj molarnih omjera koji pripadaju prijelaznoj zoni, a koji su vrlo vjerojatno posljedica istovremenog utjecaja različitih izvora onečišćenja.

Na Slici 6.18 prikazani su molarni omjeri NO_3^- i Na^+ iz svih dostupnih povijesnih analiza kvalitete podzemne vode te uzorkovane podzemne vode i rijeke Save. Rezultati su slični molarnim omjerima između NO_3^- i Cl^-, ponajprije interpretaciji molarnih omjera izmjerenih na uzorkovanoj vodi. Vidljiv je porast koncentracija natrija na uzorkovanoj vodi u odnosu na koncentracije natrija iz povijesnih analiza. Također, razvidno je i kako se u ovom slučaju mogu izdvojiti različite skupine analiza, jedne s povišenim koncentracijama nitrata, i druge s povišenim koncentracijama natrija. Osim toga, uočava se i kako se dosta molarnih omjera nalazi u prijelaznom području. Nagibi pravaca također upućuju na više koncentracije natrija izmjerene na uzorkovanoj vodi nego što je to slučaj kod povijesnih analiza kvalitete podzemne vode.



Slika 6.17. Molarni omjeri NO_3^- i Cl^- na razini vodonosnika



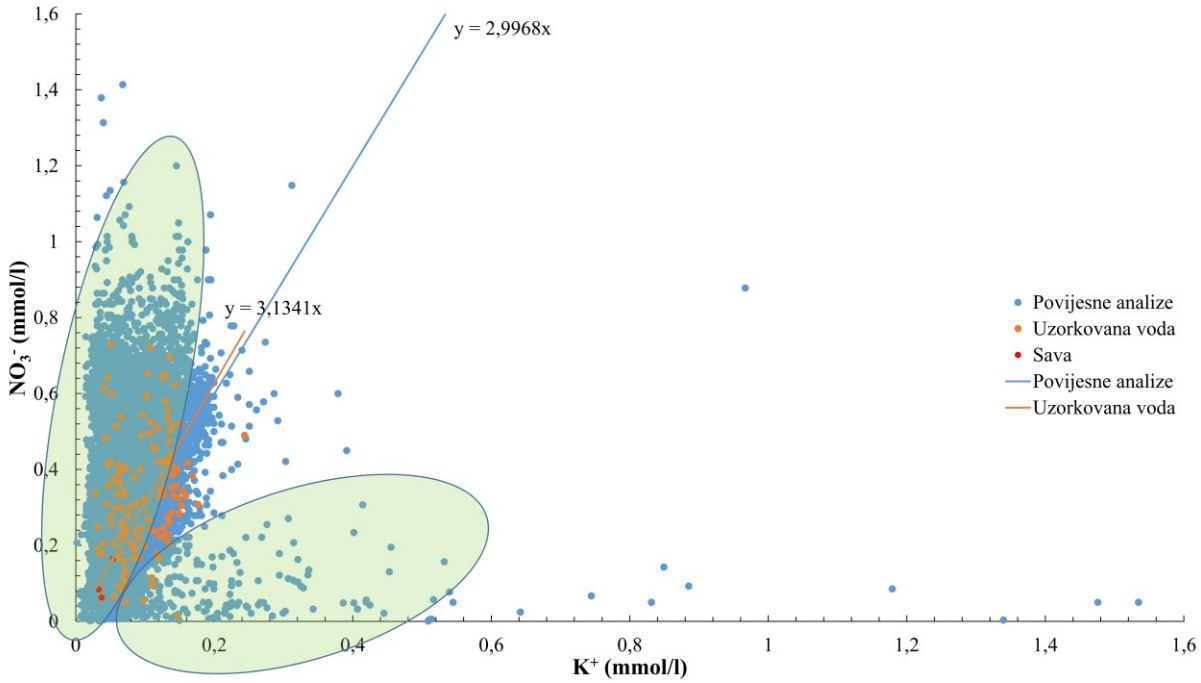
Slika 6.18. Molarni omjeri NO_3^- i Na^+ na razini vodonosnika

Što se tiče molarnih omjera NO_3^- i K^+ (Slika 6.19), situacija je nešto drugačija. Nagibi pravaca molarnih omjera dobivenih u sklopu analize povijesnih podataka kvalitete podzemne vode te analiza uzorkovane vode su gotovo identični te se kreću oko 3. Međutim, grafički prikaz rezultata upućuje na postojanje nekoliko glavnih grupa onečišćenja. Pritom se izdvajaju skupine analiza s vrijednostima molarnih omjera dosta većim od 3 (puno veći broj

analiza), kao i one s manjim od 3. Ukoliko se ovi rezultati usporede s rezultatima drugih svjetskih istraživanja (primjerice Li et al., 2010), za pretpostaviti je kako viši molarni omjeri odgovaraju organskom gnojivu, a niži otpadnoj vodi, ponajprije propusnoj kanalizacijskoj mreži te propusnim septičkim jamama.

Molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i koncentracije Cl^- (Slika 6.20) upućuju na to da su koncentracije nitrata uglavnom posljedica istovremenog utjecaja različitih izvora onečišćenja. Navedeni omjeri izračunati iz analiza uzorkovane vode više teže molarnim omjerima karakterističnim za urbane izvore onečišćenja.

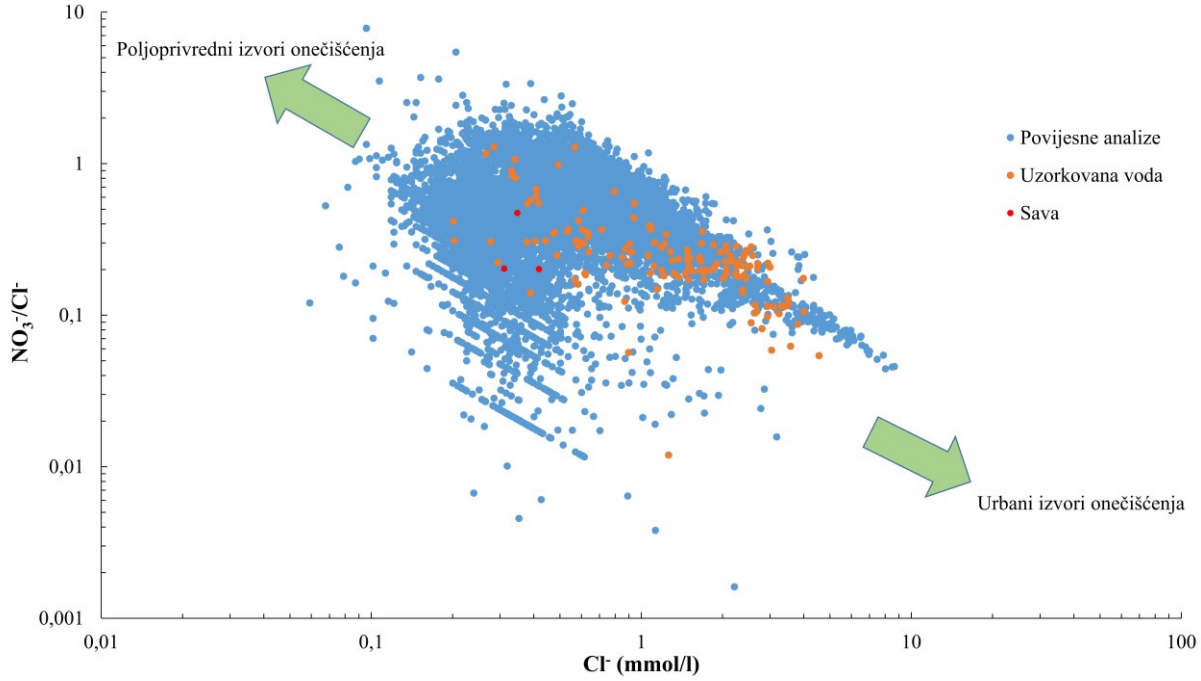
Ukoliko se isti molarni omjeri razmatraju na razini lijevog i desnog zaobalja Save, dolazi se do sličnih zaključaka. Na Slici 6.21 prikazani su molarni omjeri NO_3^- i Cl^- iz kojih je vidljivo postojanje većeg broj analiza s povišenim koncentracijama klorida, u odnosu na koncentracije nitrata, u lijevom zaobalju Save, nego što je to slučaj u desnom zaobalju Save. Također, nagibi pravaca upućuju na to kako su koncentracije klorida u uzorkovanoj vodi, u oba zaobalja, uglavnom više nego što je to slučaj kod povijesnih analiza.



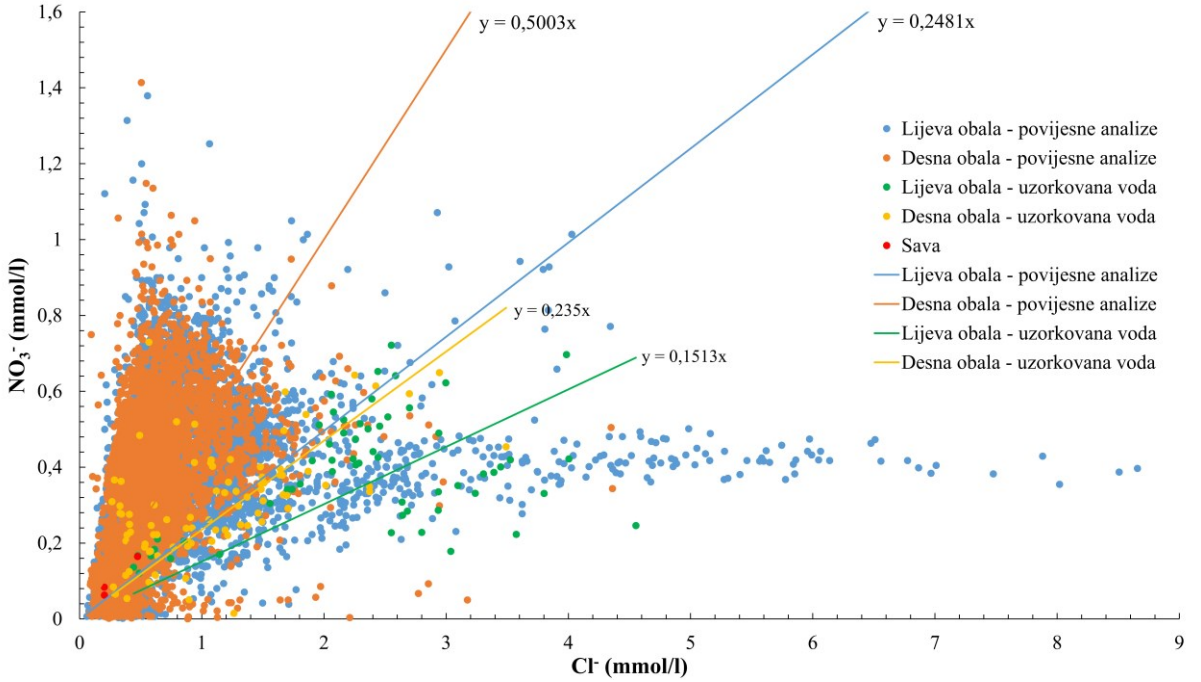
Slika 6.19. Molarni omjeri NO_3^- i K^+ na razini vodonosnika

Molarni omjeri između NO_3^- i Na^+ (Slika 6.22) na razini lijevog i desnog zaobalja Save također ukazuju na više koncentracije natrija u odnosu na nitrate u razdoblju uzorkovanja. Također, iz nagiba pravaca je vidljivo kako su koncentracije natrija u odnosu na

koncentracije nitrata više u piezometrima s lijevog zaobalja Save, kako na temelju podataka iz povijesnih kemijskih analiza, tako i na temelju onih izmjerenih na uzorkovanoj vodi.



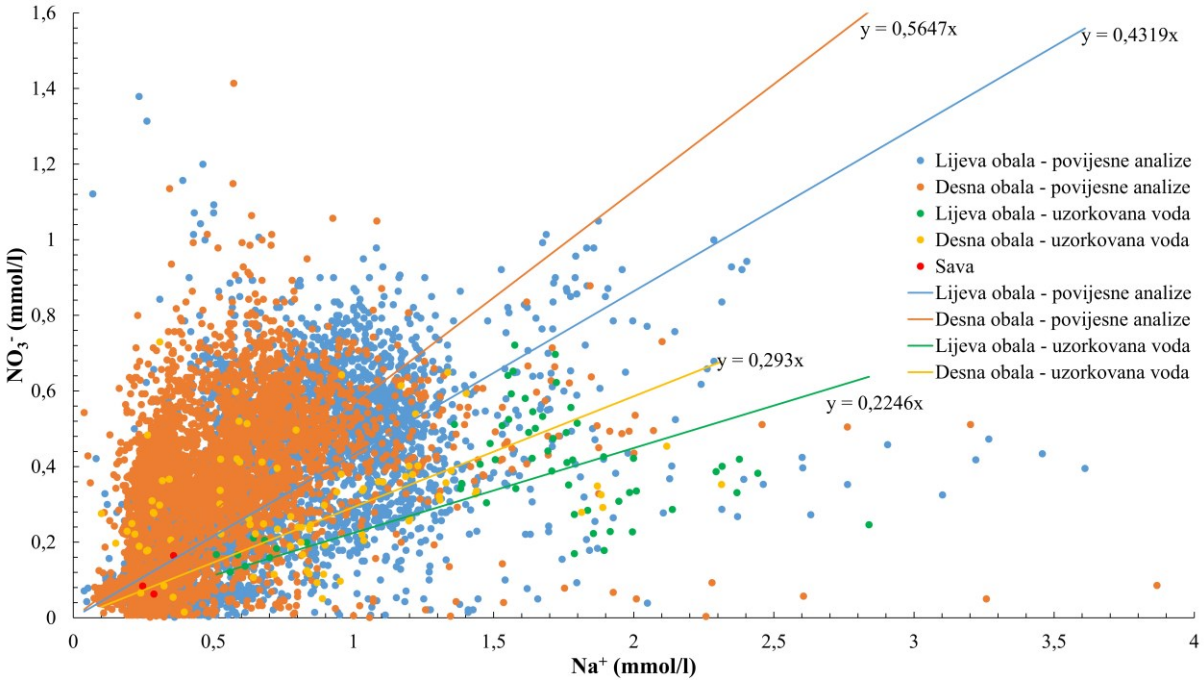
Slika 6.20. Molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- na razini vodonosnika



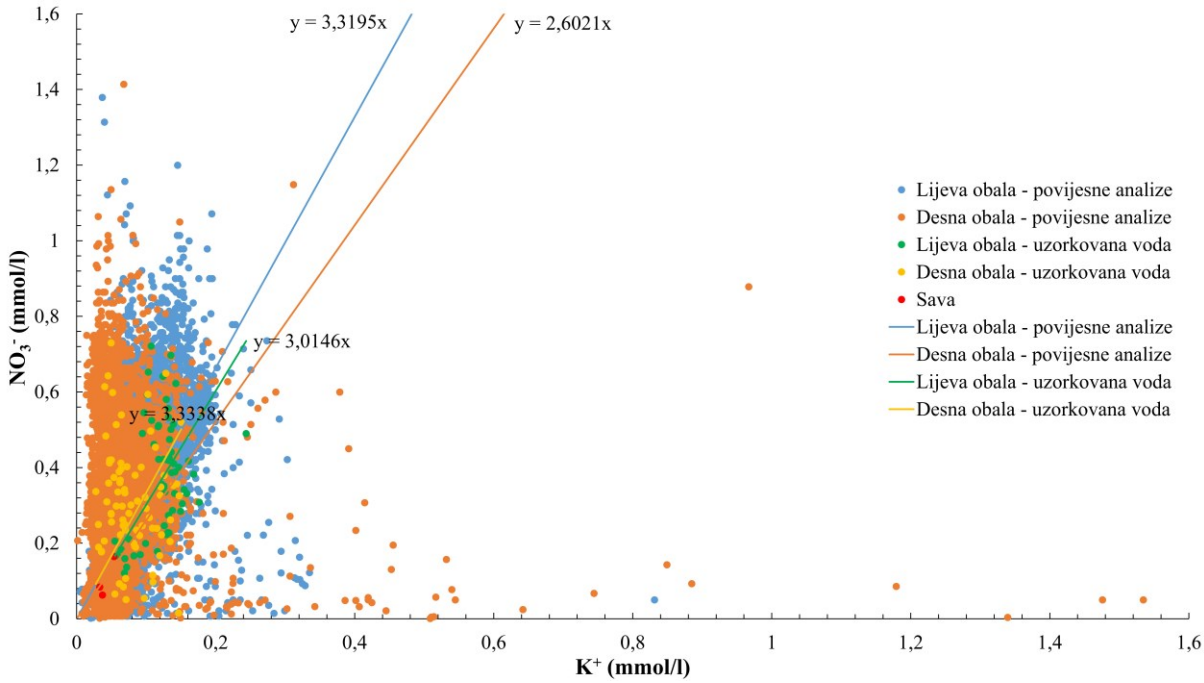
Slika 6.21. Molarni omjeri NO_3^- i Cl^- na razini lijevog i desnog zaobalja Save

Na Slici 6.23 prikazani su molarni omjeri NO_3^- i K^+. Oni upućuju na sličan zaključak kao i kod promatranja navedenih molarnih omjera na razini cijelog vodonosnika. Načelno, izračunati nagibi pravaca se uglavnom kreću između 2,5 i 3,3, ali se ponovo javljaju molarni

omjeri koji upućuju na različite izvore onečišćenja nitratima. Međutim, vidljivo je kako većina molarnih omjera iz povijesnih analiza ima više vrijednosti u desnom zaobalju Save, dok su kod uzorkovane vode molarni omjeri vrlo slični na lijevom i desnom zaobalju Save.



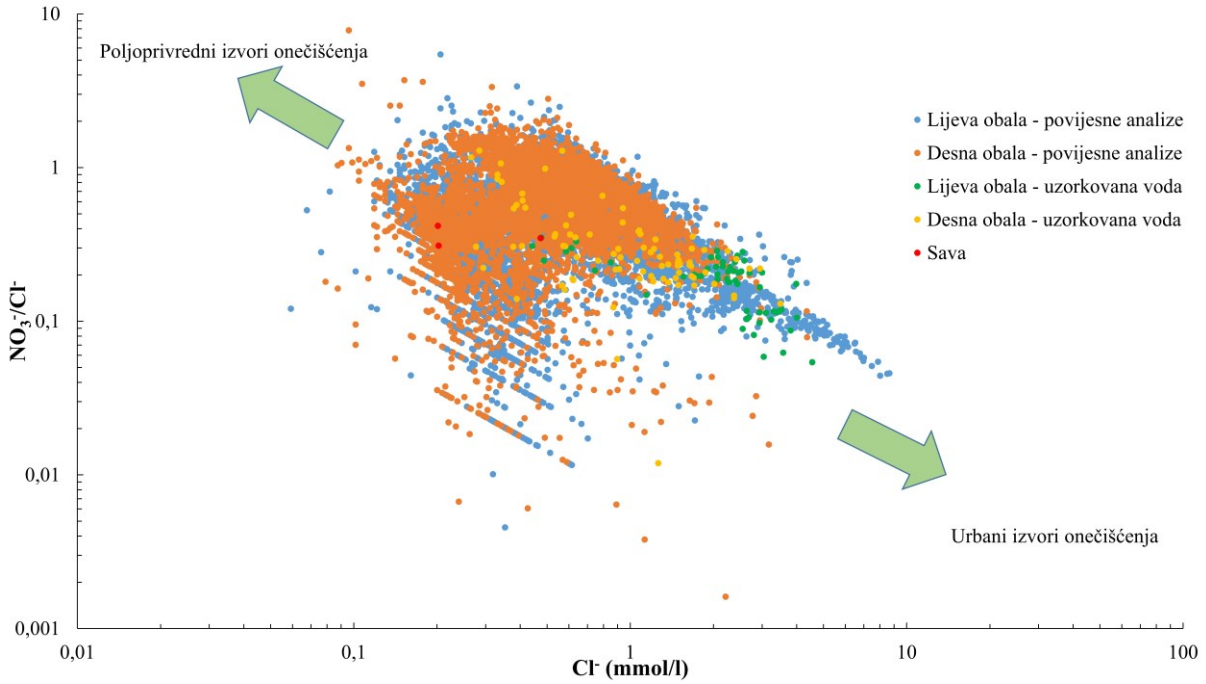
Slika 6.22. Molarni omjeri NO_3^- i Na^+ na razini lijevog i desnog zaobalja Save



Slika 6.23. Molarni omjeri NO_3^- i K^+ na razini lijevog i desnog zaobalja Save

Molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i koncentracija Cl^- (Slika 6.24) na razini lijevog i desnog zaobalja Save upućuju na istovremeni utjecaj različitih izvora onečišćenja nitratima. Većina molarnih omjera se nalazi između vrijednosti karakterističnih za poljoprivredne, odnosno urbane izvore onečišćenja. Međutim, vidljivo je kako molarni omjeri izmjereni na uzorkovanoj vodi više teže vrijednostima karakterističnima za urbane izvore onečišćenja, što je naglašenije na piezometrima s lijevog zaobalja Save.

Detaljnija analiza molarnih omjera pokazala je vrlo zanimljive rezultate. U Tablici 6.7 prikazani su prosječni molarni omjeri iz povijesnih analiza kvalitete podzemne vode svih promatranih piezometara određeni prema prethodno definiranim grupama piezometara. Razvidno je kako se mogu izdvojiti dvije glavne grupe piezometara. Prva grupa ima više molarne omjere svih promatranih parametara ($NO_3^-/Cl^- > 0,5$; $NO_3^-/Na^+ > 0,5$; $NO_3^-/K^+ > 4$), te se u njoj nalaze piezometri s područja zapadnog i središnjeg dijela grada Zagreba te piezometri s područja Male Mlake i Velike Gorice (crvena boja). Drugu grupu čine piezometri s manjim vrijednostima molarnih omjera ($NO_3^-/Cl^- \leq 0,5$; $NO_3^-/Na^+ \leq 0,5$; $NO_3^-/K^+ \leq 4$), a u nju pripadaju piezometri s područja Ivanje Reke, Jakuševca, Kosnice, Petruševca, Zapruđa te Sašnjaka i Žitnjaka (zelena boja). Ako se izuzmu piezometri s područja Sašnjaka i Žitnjaka, druga grupa sadrži piezometre koji se većinom nalaze u samoj blizini rijeke Save, što upućuje na potencijalno miješanje površinske i podzemne vode te posljedično niže koncentracije nitrata.



Slika 6.24. Molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- na razini lijevog i desnog zaobalja Save

Tablica 6.7. Prikaz prosječnih molarnih omjera u grupama piezometara

Područje	NO_3^-/Cl^-	NO_3^-/Na^+	NO_3^-/K^+
Središnji dio grada	0,62	0,59	4,39
Ivanja Reka	0,17	0,15	2,09
Jakuševec	0,31	0,37	2,19
Kosnica	0,42	0,50	3,38
Mala Mlaka	0,72	0,81	8,01
Petruševec	0,37	0,32	2,05
Zapadni dio grada	0,62	0,61	4,11
Velika Gorica	0,70	1,01	8,28
Zaprađe	0,34	0,29	2,01
Sašnjak-Žitnjak	0,35	0,40	3,61

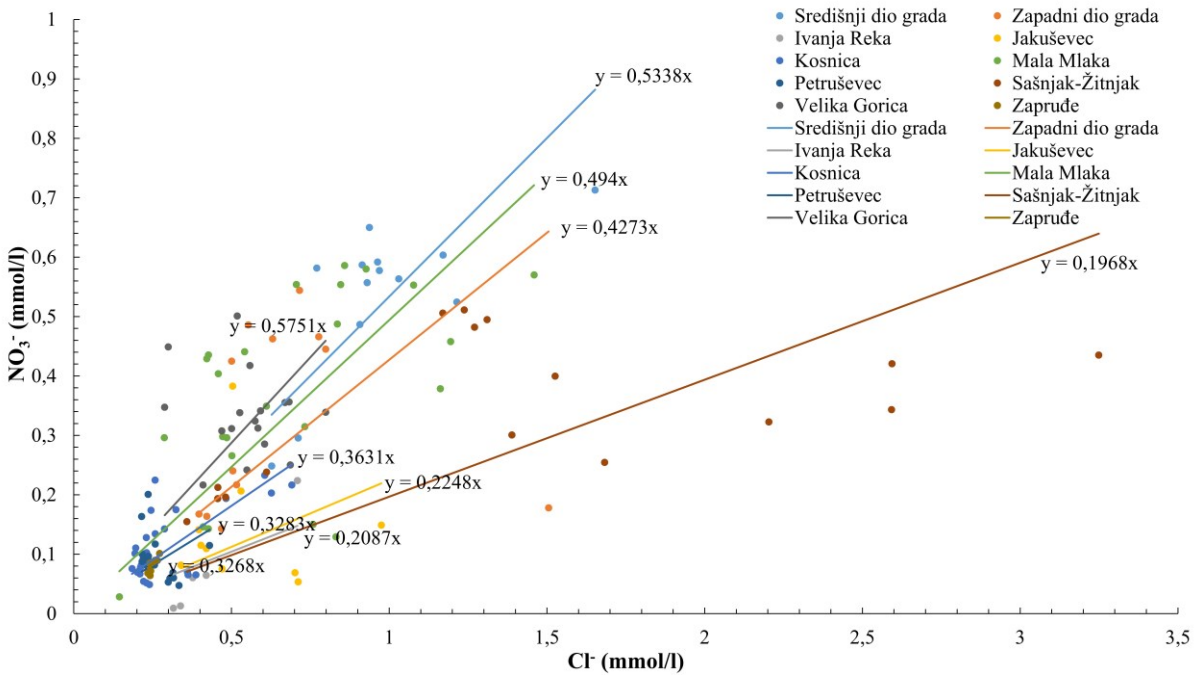
Srednje vrijednosti molarnih omjera u piezometrima izračunate na temelju podataka iz povijesnih analiza kvalitete podzemne vode prikazane su na Slikama 6.25 do 6.28. Redoslijed prikazivanja je isti kao i u dosadašnjem dijelu rada.

Na Slici 6.25 prikazane su prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Cl^- po piezometrima prema prethodno definiranim grupama. Evidentno je kako se iz ovakvog prikaza mogu izdvojiti minimalno dvije grupe piezometara. Prva grupa ima nagibe pravaca oko 0,2 i druga oko 0,3, a treća između 0,4 i 0,6. U prvu grupu pripadaju piezometri s područja Sašnjaka i Žitnjaka, Jakuševca i Ivanje Reke, u drugu piezometri s Kosnice, Petruševca i Zapruđa, dok u treću pripadaju piezometri sa zapadnog i središnjeg dijela grada Zagreba te piezometri s područja Male Mlake i Velike Gorice.

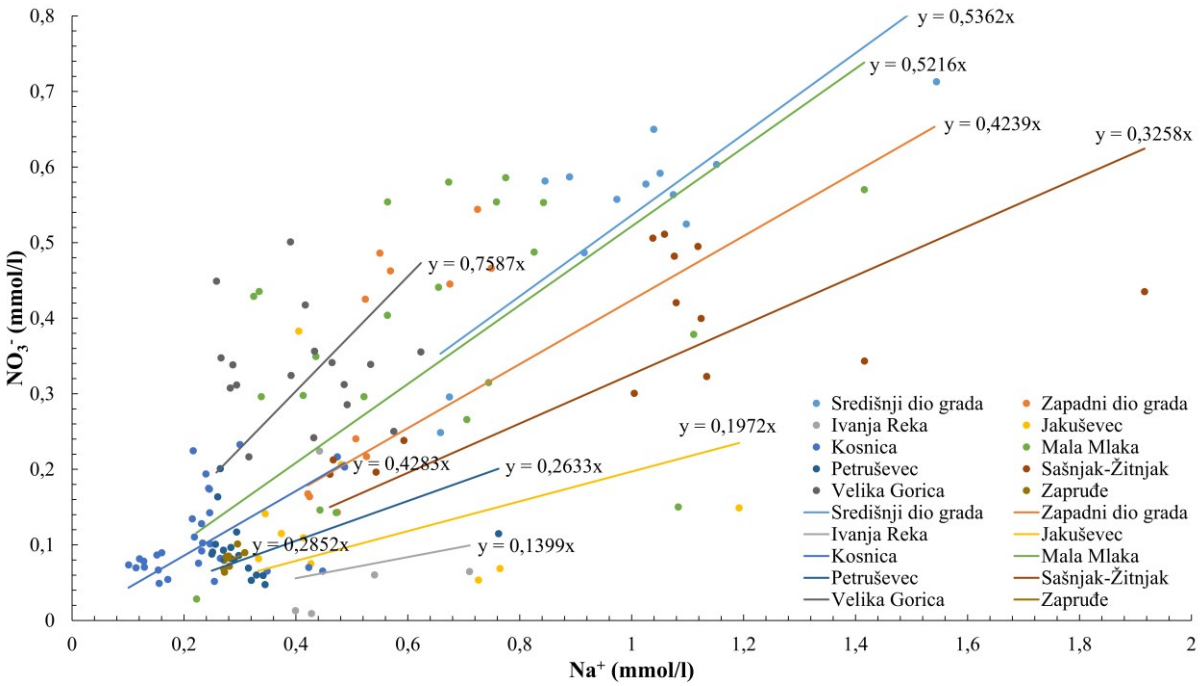
Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Na^+ prikazane su na Slici 6.26. Vrijednosti nagiba pravaca su slične kao i na Slici 6.25, te je podjela po grupama piezometara slična, ako ne i ista kao u prethodnom slučaju.

Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i K^+ prikazane su na Slici 6.27. Izdvajaju se vrijednosti molarnih omjera s područja Jakuševca, što znači da se na području odlagališta otpada mogu očekivati puno niže koncentracije nitrata općenito, ali i u odnosu na koncentracije kalija. Takvi rezultati su očekivani budući da su na užem području odlagališta otpada Jakuševec dominantnije forme dušika amonij ion i/ili nitriti. Bitno je napomenuti kako su kod svih promatranih molarnih omjera zabilježene najveće vrijednosti nagiba pravca dobivene na temelju podataka s piezometara iz područja Velike Gorice, piezometara iz

područja Male Mlake te zapadnog dijela grada Zagreba. Takvi rezultati upućuju na vrlo sličan izvor onečišćenja nitratima u navedenim područjima.



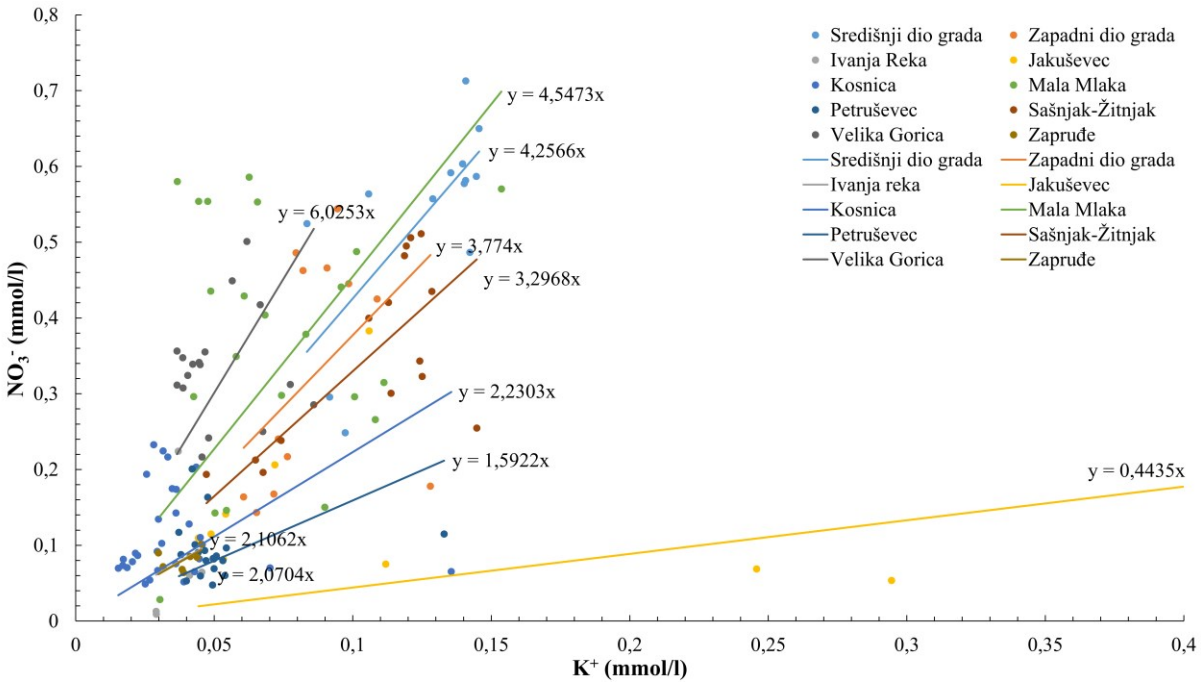
Slika 6.25. Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Cl^- po grupama piezometara



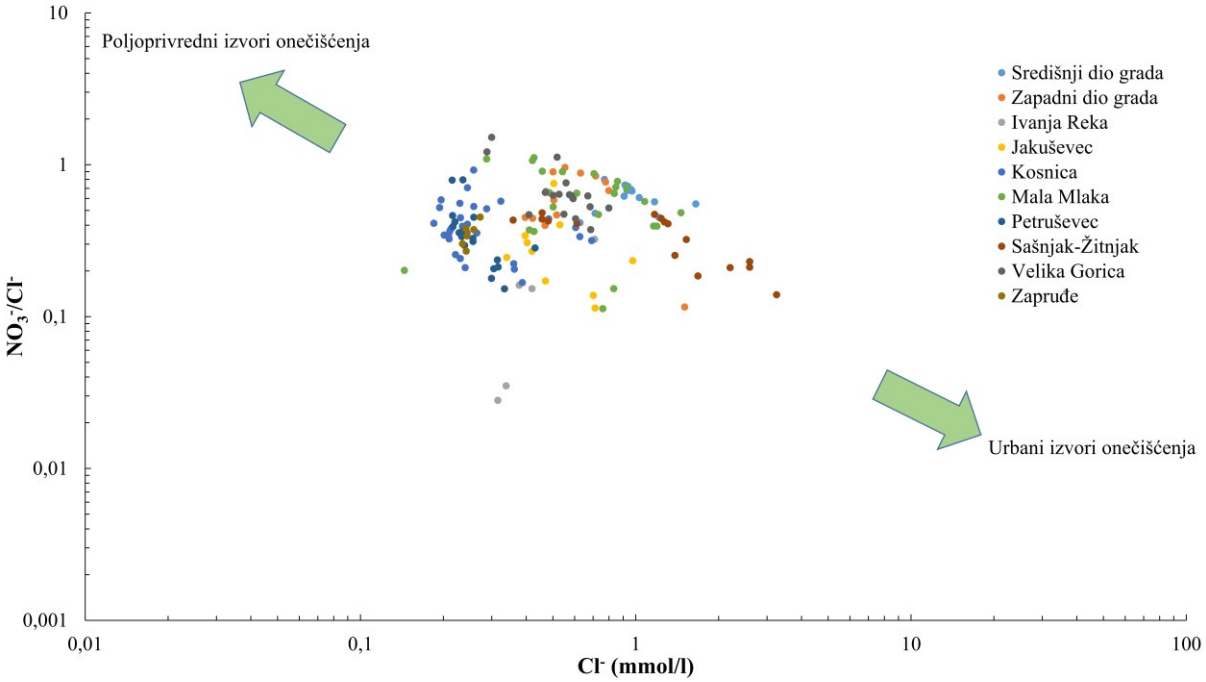
Slika 6.26. Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Na^+ po grupama piezometara

Na Slici 6.28 prikazani su prosječni molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- po piezometrima. Piezometri s područja Sašnjaka i Žitnjaka najviše teže u područje karakteristično za urbane

izvore onečišćenja, dok se svi ostali uglavnom nalaze u prijelaznoj zoni za koju je karakterističan utjecaj različitih izvora onečišćenja. Ipak, i u ovom slučaju se izdvajaju piezometri iz zapadnog i središnjeg dijela grada Zagreba te Male Mlake i Velike Gorice, ali zajedno s piezometrima s područja Jakuševca.

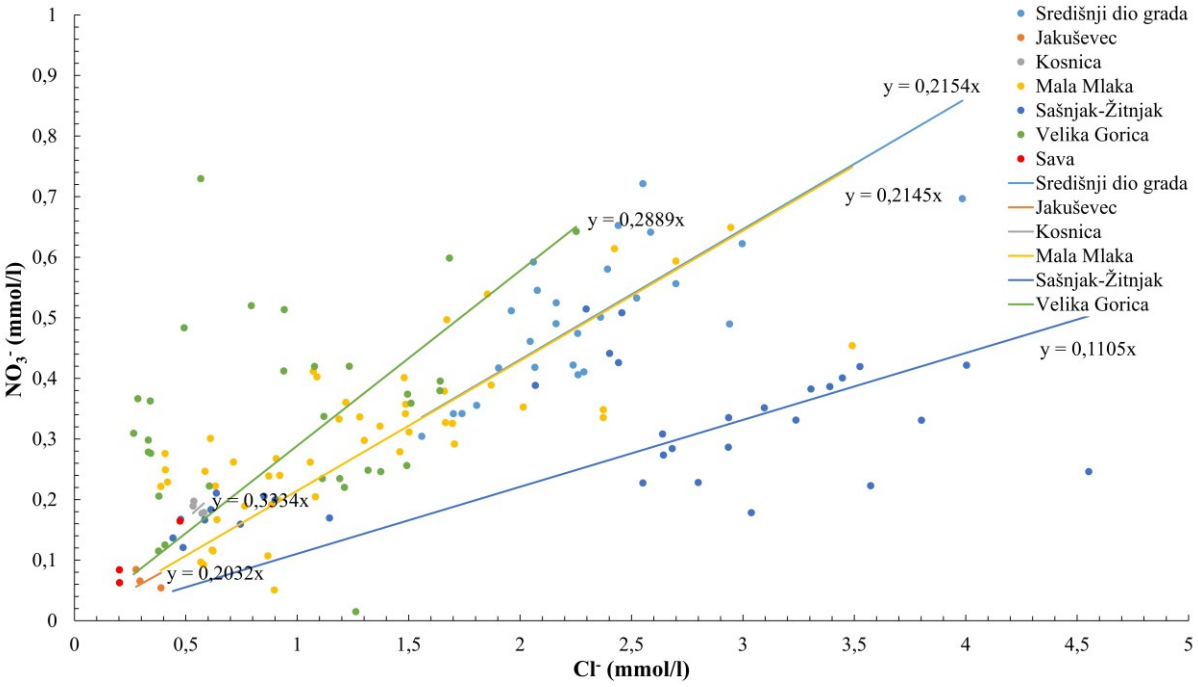


Slika 6.27. Prosječne vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i K^+ po grupama piezometara



Slika 6.28. Prosječni molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- po grupama piezometara

Na Slici 6.29 prikazane su vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Cl^- uzorkovane vode. Iz ovih rezultata vidljivo je kako su gotovo sve vrijednosti nagiba pravaca niže u odnosu na one dobivene na temelju povijesnih analiza kvalitete podzemne vode. Također, vidljivo je kako su nagibi pravaca za podzemnu vodu s područja Male Mlake i središnjeg dijela grada Zagreba identični. Iako manji u odnosu na povijesne analize, ponovo se pojavljuju najveće vrijednosti nagiba pravaca za područje Velike Gorice, s izuzetkom piezometra A-2-1 (područje Kosnice), te najmanje za vrijednosti na području Sašnjaka i Žitnjaka. Osim toga, određeni broj analiza sa Sašnjaka i Žitnjaka te Velike Gorice dao je slične molarne omjere onima koji se pojavljuju na području Male Mlake i središnjeg dijela grada Zagreba. Pritom je najveća disperzija molarnih omjera primijećena na uzorcima iz Velike Gorice.

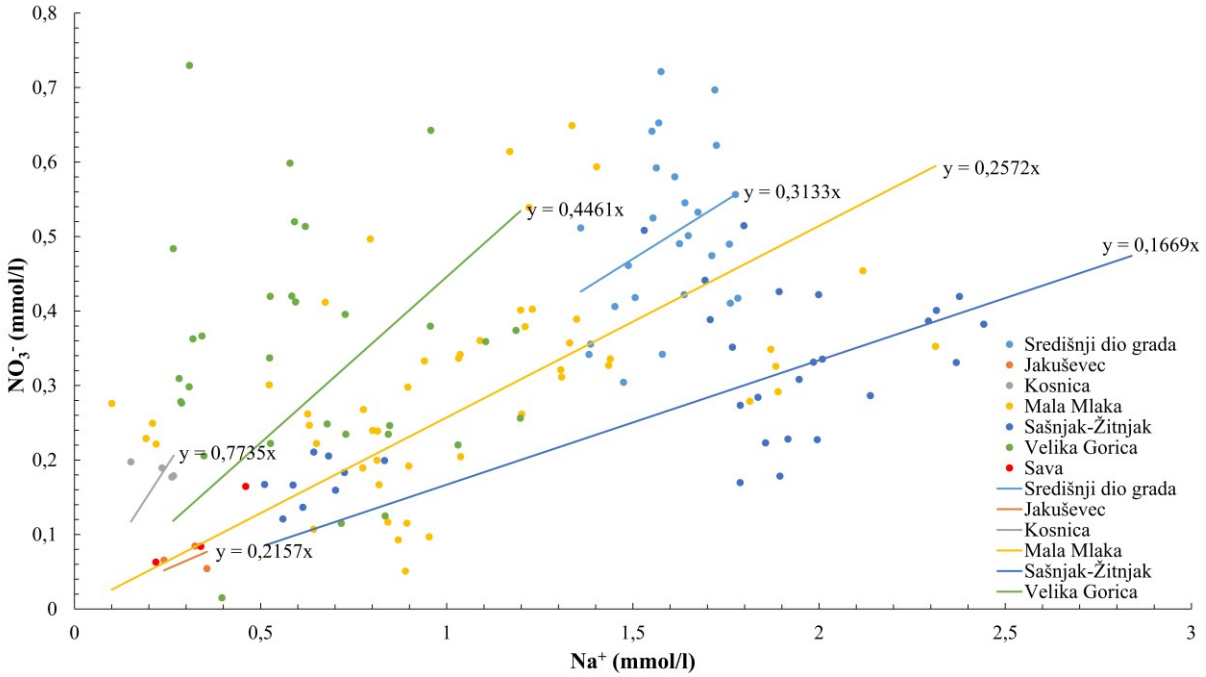


Slika 6.29. Vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Cl^- na uzorkovanoj vodi

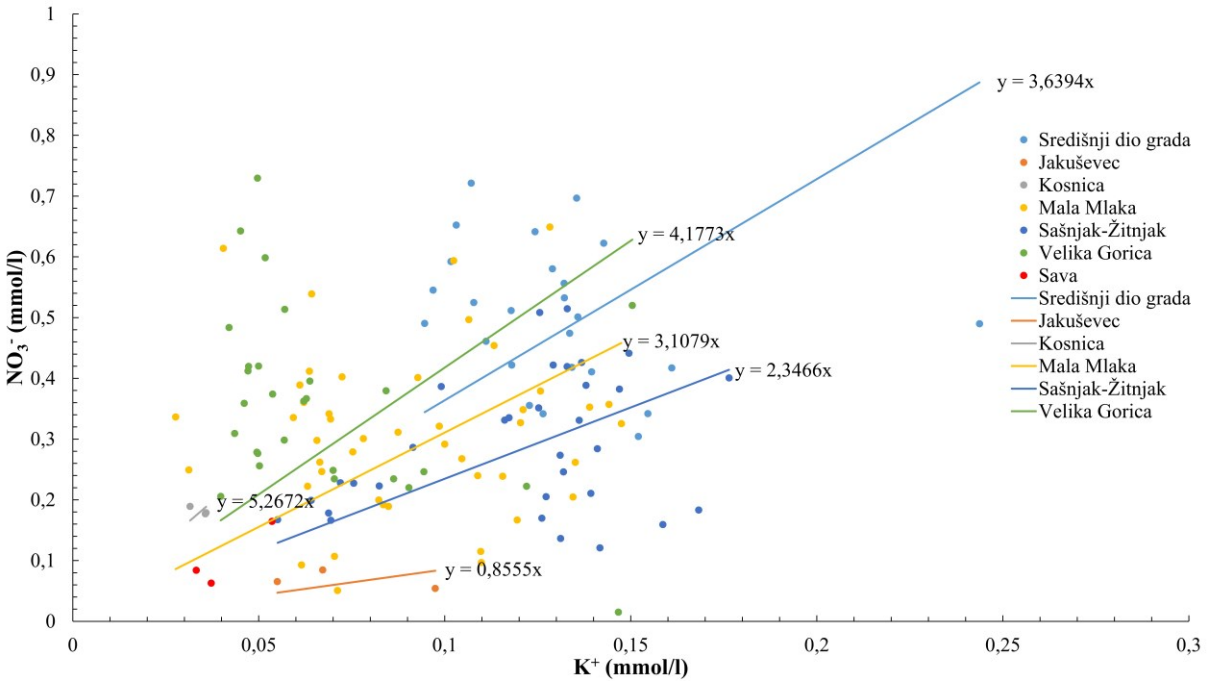
Slična situacija vidljiva je i kod prikaza molarnih omjera NO_3^- i Na^+ (Slika 6.30). Najsličnije vrijednosti nagiba pravaca su također one projicirane na temelju uzoraka s područja Male Mlake i središnjeg dijela grada Zagreba. Kao i u prethodnom slučaju, najmanje vrijednosti nagiba pravaca se pojavljuju na području Sašnjaka i Žitnjaka, a najveće s piezometara na području Velike Gorice i piezometra A-2-1 s Kosnice. Također, razvidno je kako postoji puno veća disperzija molarnih omjera u gotovo svim područjima.

Na Slici 6.31 prikazani su molarni omjeri NO_3^- i K^+. Odnosi nagiba pravaca su gotovo isti, osim za uzorke s područja Jakuševca. Najveća disperzija podataka vidljiva je na

piezometrima s područja Velike Gorice i Male Mlake, što upućuje na različite izvore onečišćenja nitratima. S obzirom na veliku disperziju molarnih omjera na pojedinim područjima upitno je koliko je promatranje molarnih omjera na ovaj način reprezentativno.

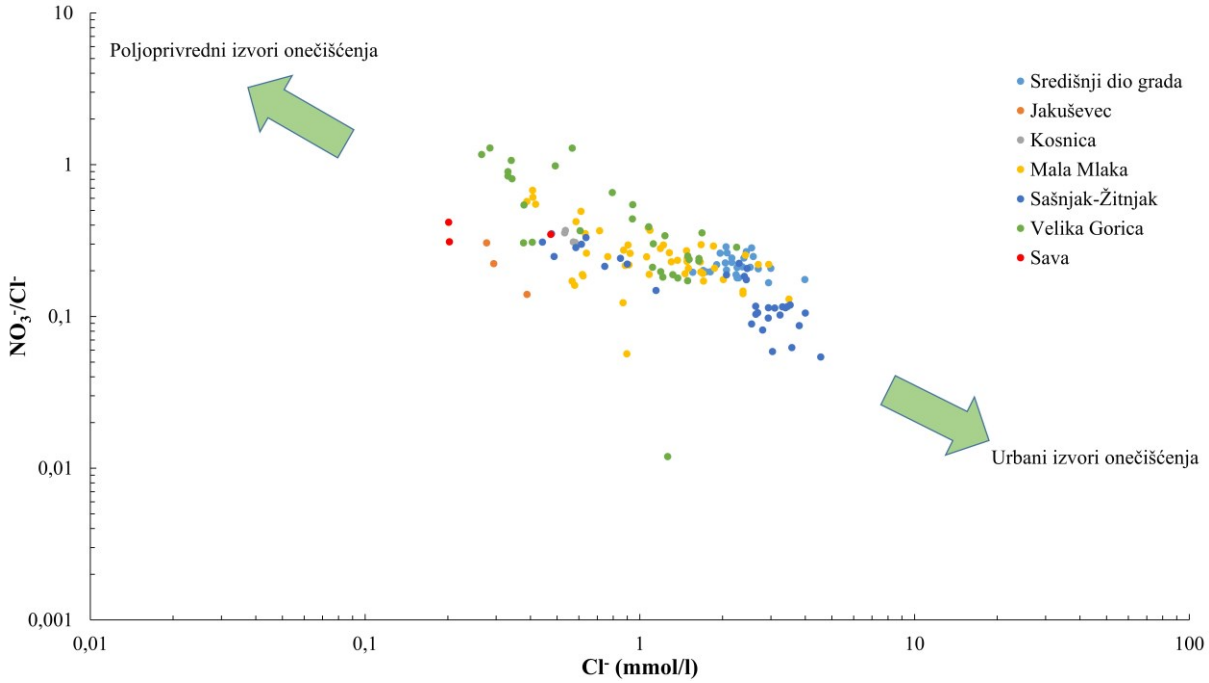


Slika 6.30. Vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i Na^+ na uzorkovanoj vodi



Slika 6.31. Vrijednosti molarnih omjera NO_3^- i K^+ na uzorkovanoj vodi

Na Slici 6.32 prikazani su molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^-. Ovakav prikaz molarnih omjera također upućuje na postojanje različitih izvora onečišćenja na području Sašnjaka i Žitnjaka, te Male Mlake i Velike Gorice. Jedino molarni omjeri iz središnjeg dijela grada ne pokazuju veliku disperziju podataka, što upućuje na jedan izvor onečišćenja nitratima. Što se tiče uzoraka iz rijeke Save, izgleda kako su molarni omjeri najsličniji onima s područja Jakuševca, što svakako ima smisla obzirom na lokaciju odlagališta i izravnu vezu vodonosnika s rijekom Savom.



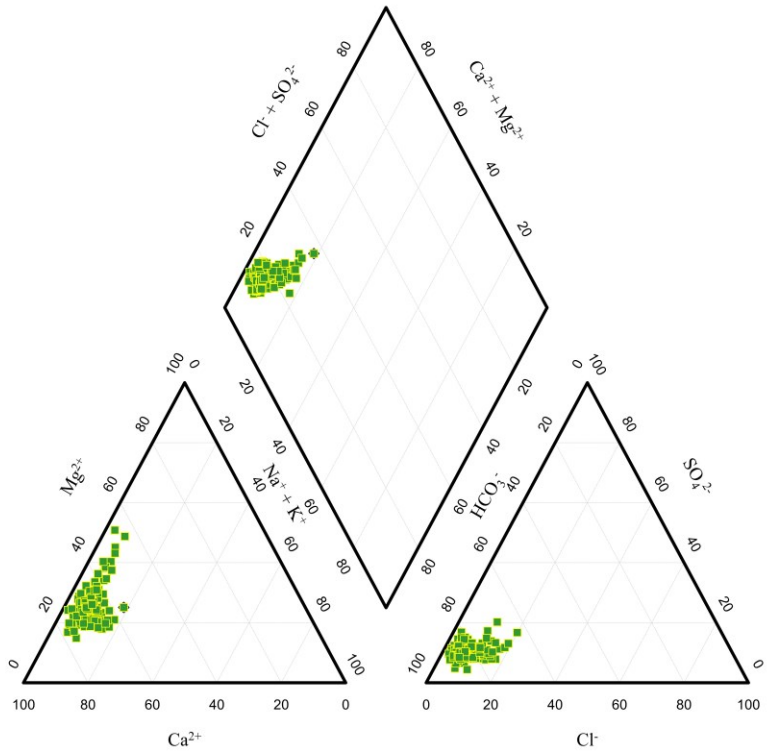
Slika 6.32. Prosječni molarni omjeri NO_3^-/Cl^- i Cl^- po grupama piezometara na uzorkovanoj vodi

Razvidno je kako se u zagrebačkome vodonosniku pojavljuju različite vrijednosti molarnih omjera koje su vrlo vjerojatno posljedica različitih izvora onečišćenja, ali i prirodne varijabilnosti koncentracija promatranih iona. Analiza molarnih omjera pokazala je kako se molarni omjeri ne mogu koristiti kao zasebna metoda u interpretaciji podrijetla nitrata. Nadalje, na nekim područjima postoji vrlo velika disperzija podataka što može ukazivati na istovremeni antropogeni i prirodni utjecaj. Međutim, molarni omjeri svakako mogu pomoći u interpretaciji podrijetla nitrata ukoliko ih se usporedi s vrijednostima stabilnih izotopa nitrata. Stabilni izotopi nitrata su načelno pokazali da je podrijetlo nitrata u razdoblju uzorkovanja bilo organsko gdje su kao glavni izvori onečišćenja utvrđeni organsko gnojivo i otpadne vode. Iz molarnih omjera vidljivo je kako su koncentracije klorida i natrija, u odnosu na

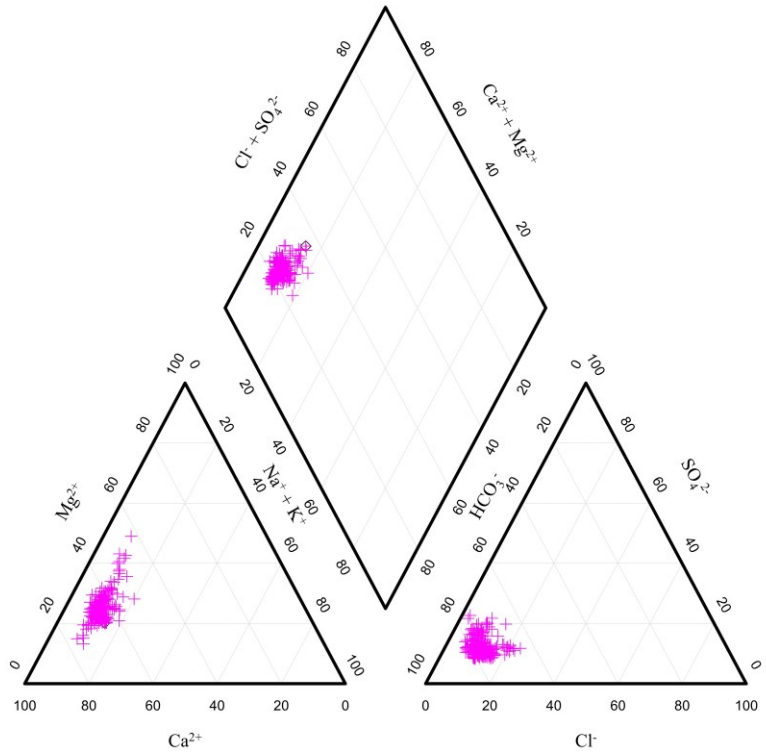
koncentracije nitrata, puno više u lijevom zaobalju Save, odnosno u urbanom dijelu grada Zagreba. Također, utvrđeno je i kako je većina prosječnih molarnih omjera iz priljevnog područja Maka Mlaka i Velika Gorica slična onima iz zapadnog i središnjeg dijela grada Zagreba. Drugim riječima, takvi rezultati upućuju na postojanje sličnog izvora onečišćenja nitratima na lijevom i desnom zaobalju Save. Budući da su se na desnom zaobalju Save pojavile nešto više koncentracije nitrata u odnosu na koncentracije klorida i natrija, za očekivati je kako se radi o nekoj drugoj vrsti onečišćenja nitratima. Ukoliko se razmotre omjeri nitrata i kalija vidljivo je kako su koncentracije kalija u odnosu na koncentracije nitrata više u urbanim dijelovima zagrebačkoga vodonosnika, primjerice u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak. Ukoliko se rezultati usporede s drugim svjetskim istraživanjima (primjerice Li et al., 2010), može se pretpostaviti da viši molarni omjeri nitrata i kalija upućuju na nitrate poljoprivrednog podrijetla, pogotovo zato jer su zabilježeni u priljevnim područjima crpilišta na kojima postoji određena poljoprivredna aktivnost. S druge strane, niži molarni omjeri nitrata i svih ostalih iona utvrđeni su na lijevom zaobalju Save, u urbanom dijelu zagrebačkoga vodonosnika, ali i u pojedinim piezometrima koji se nalaze na desnom zaobalju Save. Uzimajući u obzir stabilne izotope nitrata može se pretpostaviti kako glavni izvor onečišćenja na lijevom zaobalju Save predstavljaju otpadne vode, dok su na desnom zaobalju Save koncentracije nitrata posljedica miješanja iz minimalno dva izvora onečišćenja: otpadne vode i organskog gnojiva.

6.2.1.3. Prikaz hidrogeokemijskog facijesa, Pourbaixovog dijagrama i geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata

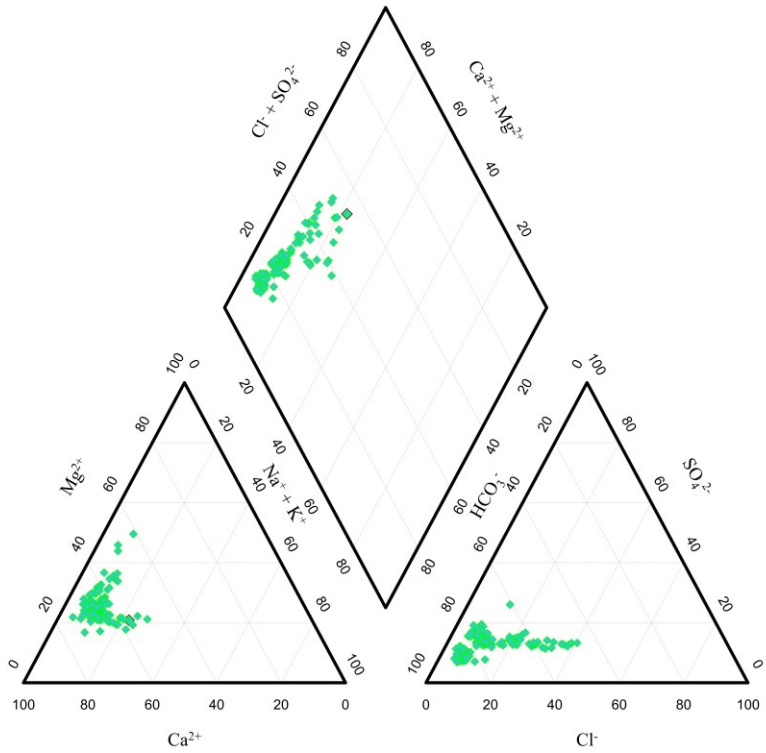
Hidrogeokemijski facijes prikazan je za sve analize za koje su bile dostupne informacije o koncentracijama osnovnih aniona i kationa, kako za povijesne analize tako i za analize uzorkovane vode. Na Slikama 6.33 do 6.37 prikazani su hidrogeokemijski facijesi na temelju podataka iz povijesnih analiza s piezometara u lijevom zaobalju Save, odnosno na području zapadnog dijela grada Zagreba, središnjeg dijela grada Zagreba, Sašnjaka i Žitnjaka, Petruševca i Ivanje Reke. Na navedenim slikama vidljivo je kako u lijevom zaobalju Save prevladava $CaMgHCO_3$ hidrogeokemijski facijes. Izuzetak su određene analize s područja Sašnjaka i Žitnjaka gdje je zabilježen i $CaMgHCO_3Cl$ hidrogeokemijski facijes. Promjena facijesa predstavlja još jedan dokaz onečišćenja. U ovom slučaju promjena facijesa može biti posljedica procjeđivanja otpadne vode iz propusne kanalizacijske mreže i/ili utjecaja posipanja prometnica solju.



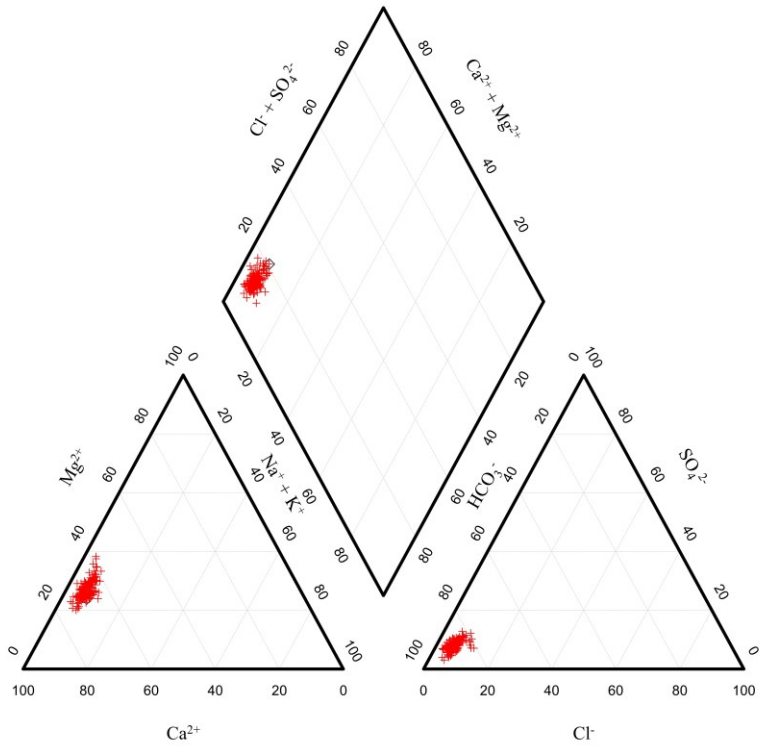
Slika 6.33. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u području zapadnoga dijela grada Zagreba



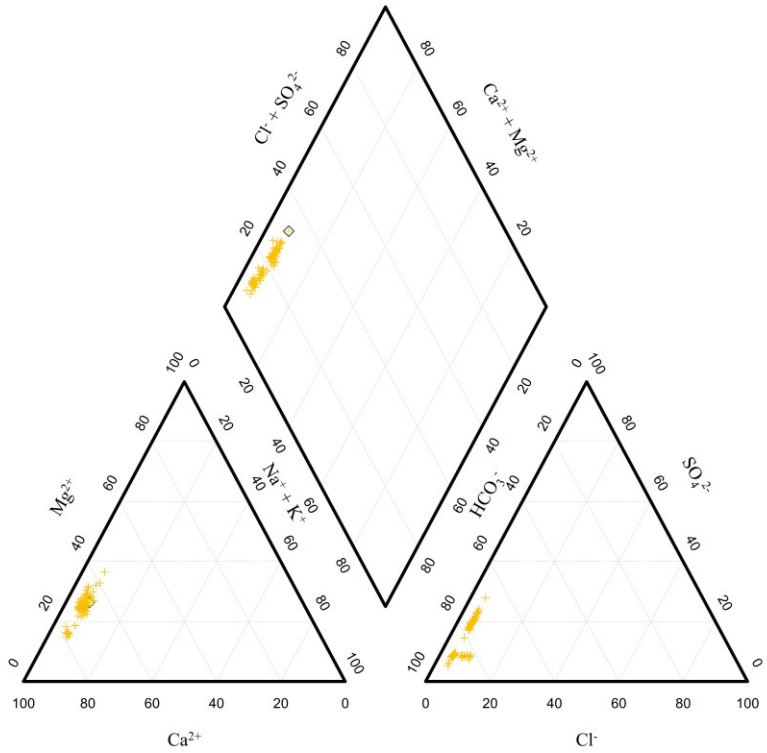
Slika 6.34. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u području središnjeg dijela grada Zagreba



Slika 6.35. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak

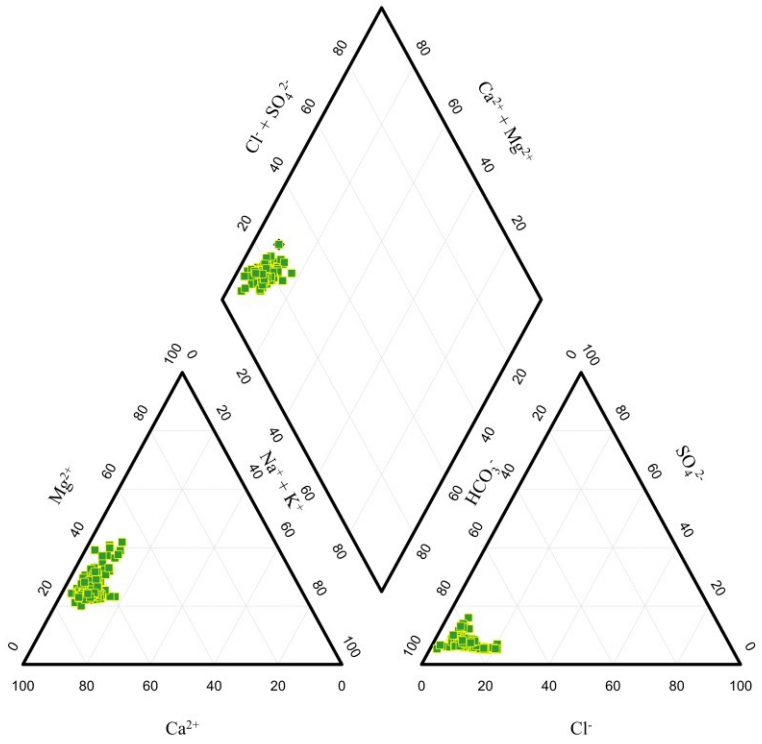


Slika 6.36. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Petruševec

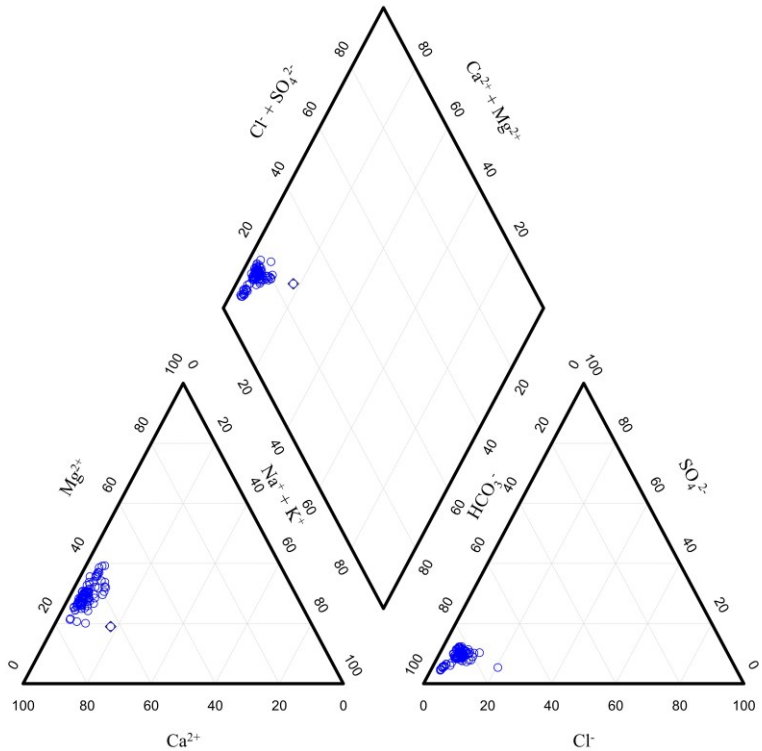


Slika 6.37. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Ivanja Reka

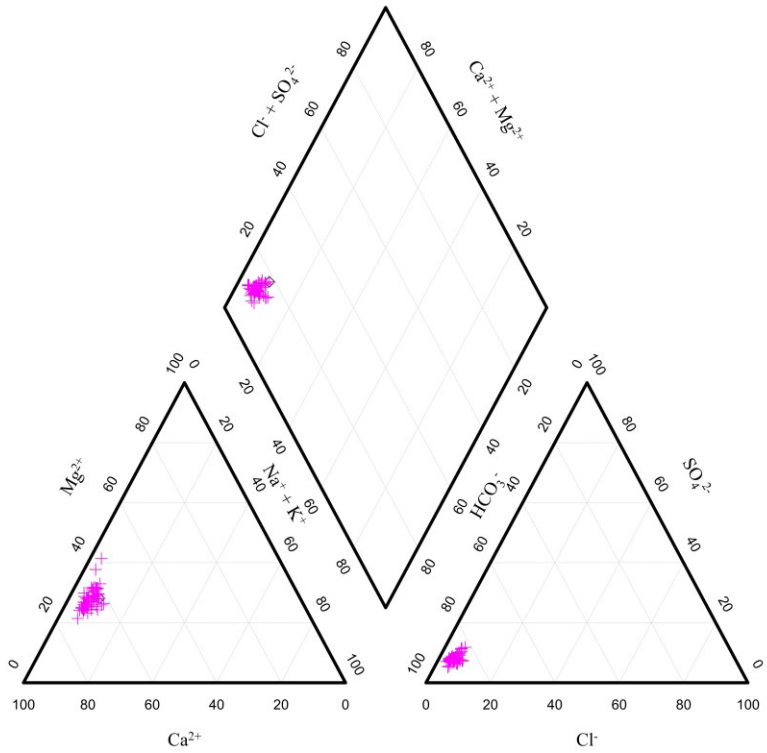
Hidrogeokemijski facijesi utvrđeni na temelju podataka iz povijesnih analiza podzemne vode s piezometara koji se nalaze u desnom zaobalju Save prikazani su na Slikama 6.38 do 6.42. Vidljivo je kako u desnom zaobalju rijeke Save također prevladava $CaMgHCO_3$ hidrogeokemijski facijes, osim na nekoliko analiza s područja odlagališta otpada Jakuševec, gdje se u hidrogeokemijskom facijesu mogu dodatno pojavljivati koncentracije natrija i kalija. Povišene koncentracije natrija i kalija u podzemnoj vodi ispod odlagališta otpada Jakuševec također upućuju na pojavu onečišćenja. Ovakvi rezultati upućuju na to da se natrij i kalij mogu koristiti kao pokazatelji antropogenoga utjecaja na kvalitetu podzemne vode.



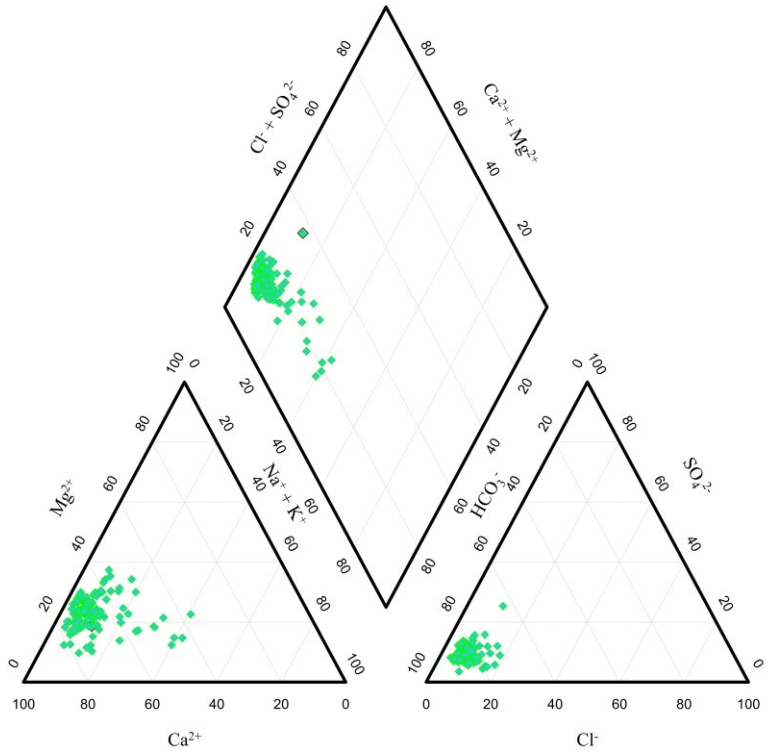
Slika 6.38. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka



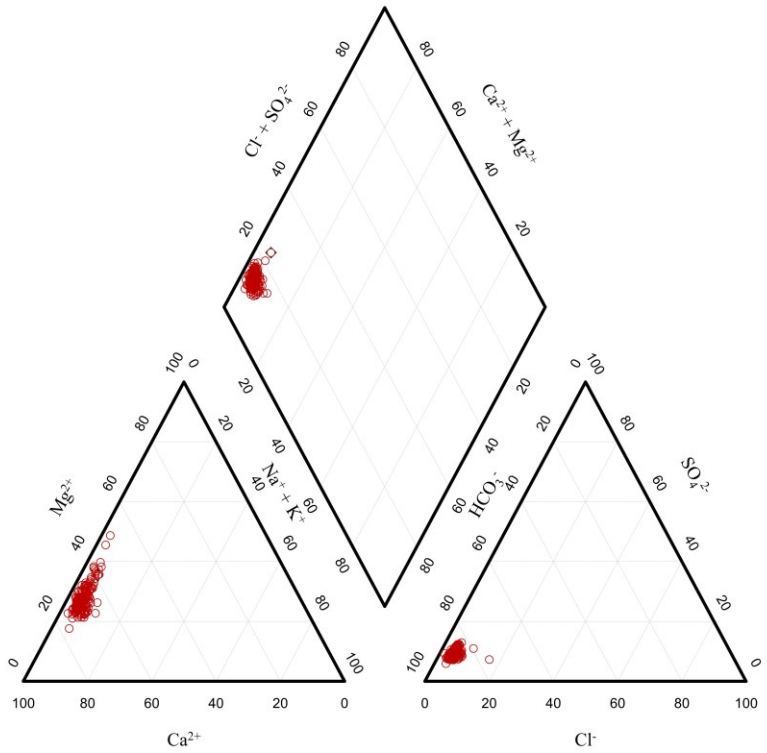
Slika 6.39. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području crpilišta Velika Gorica



Slika 6.40. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u području crpilišta Zaprađe

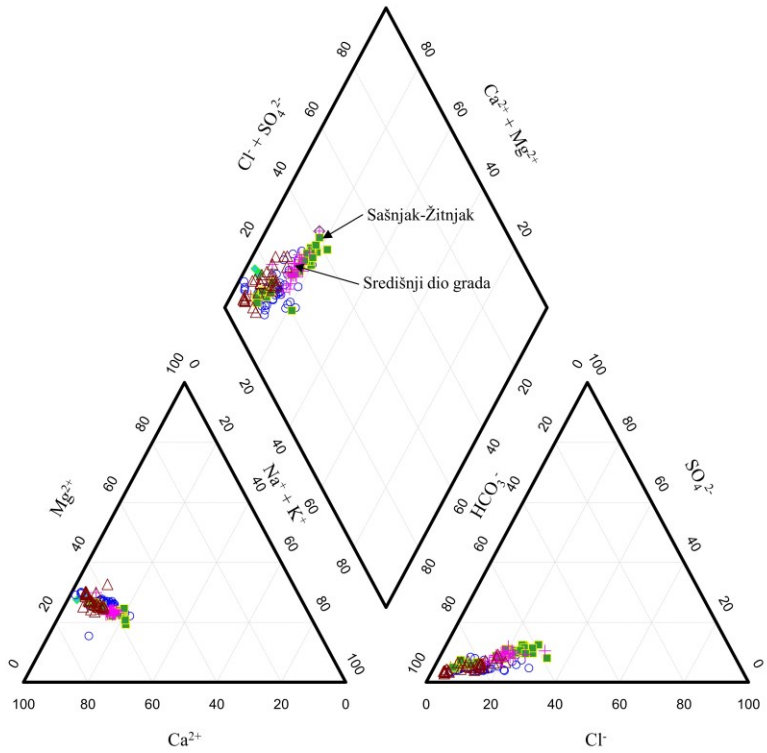


Slika 6.41. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode ispod odlagališta otpada Jakuševec



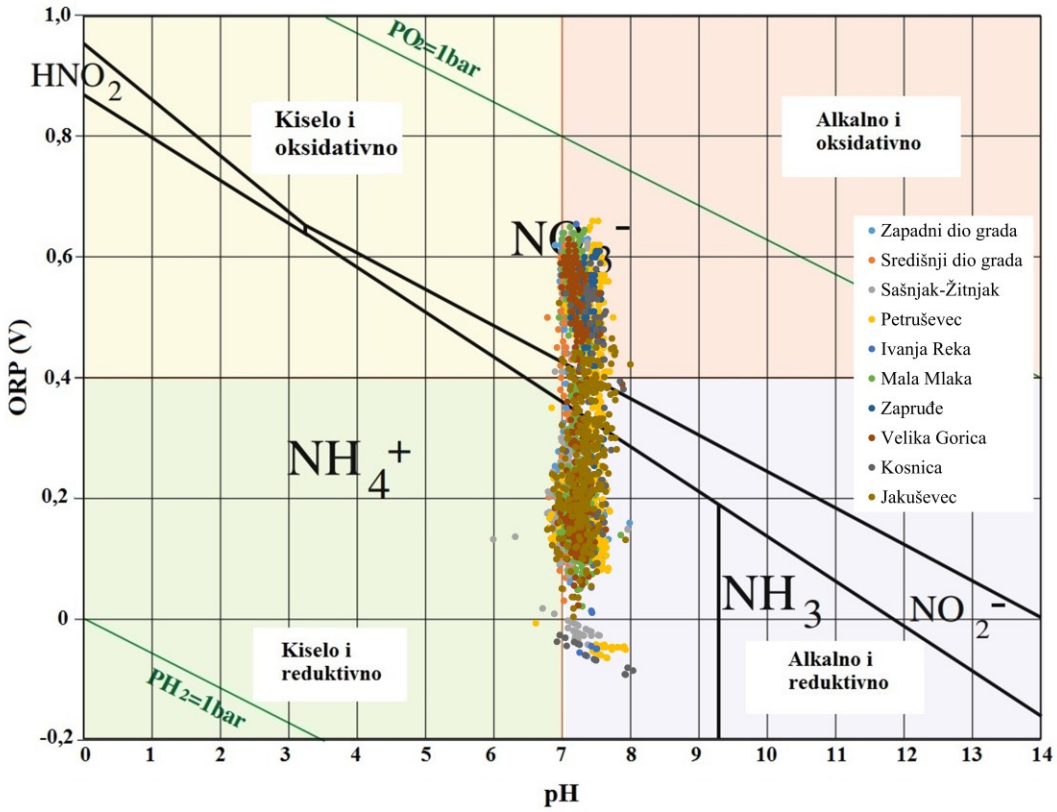
Slika 6.42. Hidrogeokemijski facijes podzemne vode u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica

Rezultati određivanja hidrogeokemijskog facijesa na uzorkovanoj vodi su gotovo identični, odnosno većina analiza je pokazala kako podzemna voda pripada $CaMgHCO_3$ hidrogeokemijskom facijesu. Povišene koncentracije klorida, odnosno približavanje $CaMgHCO_3Cl$ hidrogeokemijskom facijesu najizraženije su u uzorcima podzemne vode s piezometara u središnjem dijelu grada Zagreba i na području Sašnjaka i Žitnjaka (Slika 6.43).

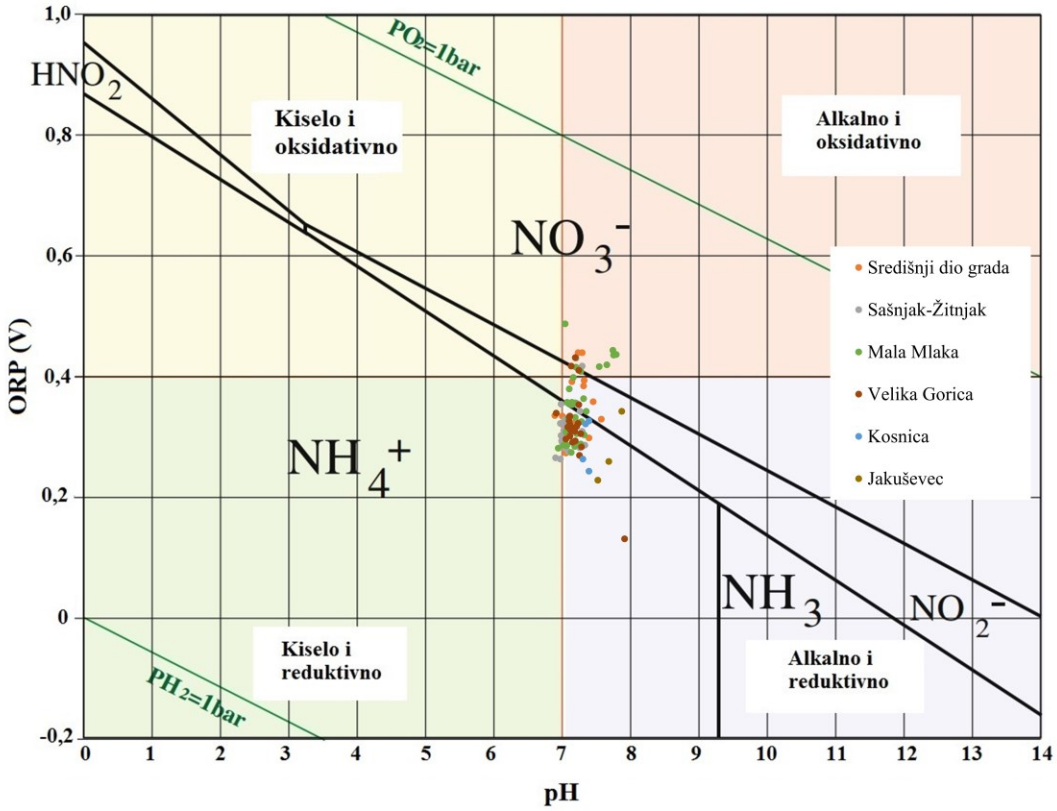


Slika 6.43. Hidrogeokemijski facijes na uzorkovanoj vodi

Pourbaixovi dijagrami su konstruirani za sve povijesne analize i uzorkovanu podzemnu vodu u kojoj je izmjeren pH i ORP (Slika 6.44 i 6.45). Odnosi na Pourbaixovim dijagramima ukazuju na vrlo aktivnu geokemijsku sredinu u kojoj su mogući oksidativni i reduktivni uvjeti. Vidljivo je kako u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika postoje geokemijski uvjeti u kojima sve glavne forme dušikovih spojeva mogu biti stabilne. Budući da povijesni podaci kvalitete podzemne vode upućuju na vrlo rijetko pojavljivanje amonij iona, i to samo na izdvojenim područjima, vrlo vjerojatno je kako je dominantni geokemijski proces vezan za stabilnost dušikovih spojeva nitrifikacija. Također, očito je i da ona na promatranom području predstavlja vrlo brzi proces, budući da su koncentracije nitrita također vrlo rijetko zabilježene. Ovi rezultati upućuju na to da zagrebački vodonosnik predstavlja sredinu u kojoj se koncentracije amonij iona i nitrita mogu pretvarati u nitrate, čak i u dominantno anaerobnim uvjetima, kod vrlo niskih koncentracija otopljenoga kisika.



Slika 6.44. Pourbaixov dijagram konstruiran na temelju povijesnih analiza kvalitete podzemne vode

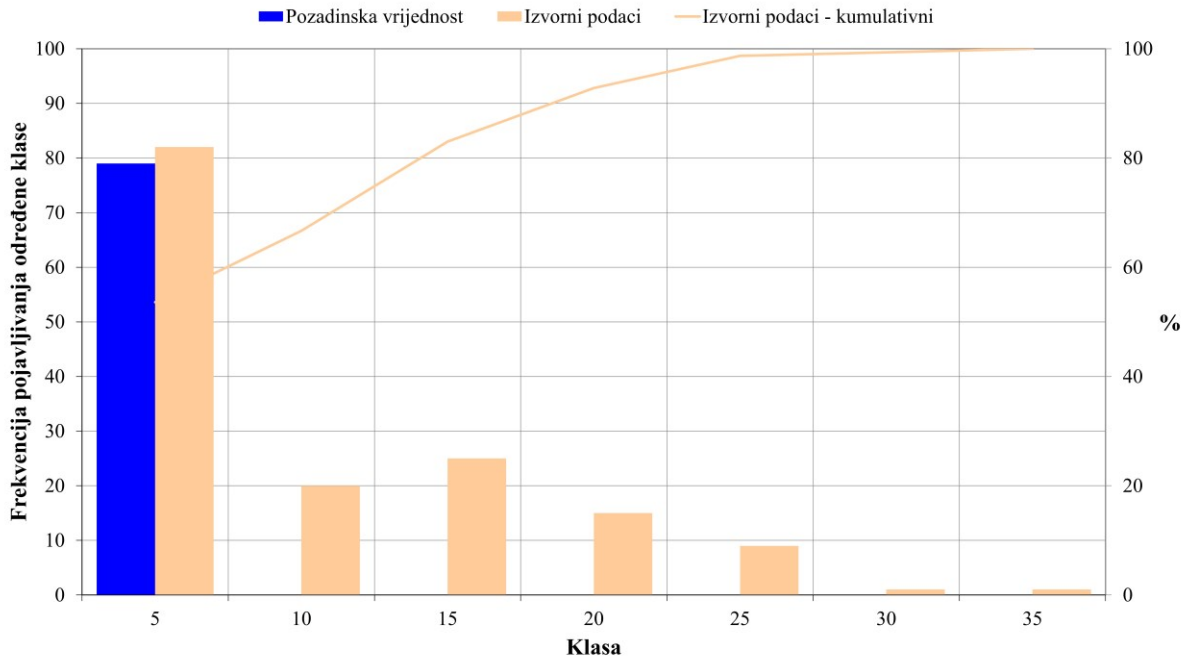


Slika 6.45. Pourbaixov dijagram konstruiran na temelju analiza uzorkovane vode

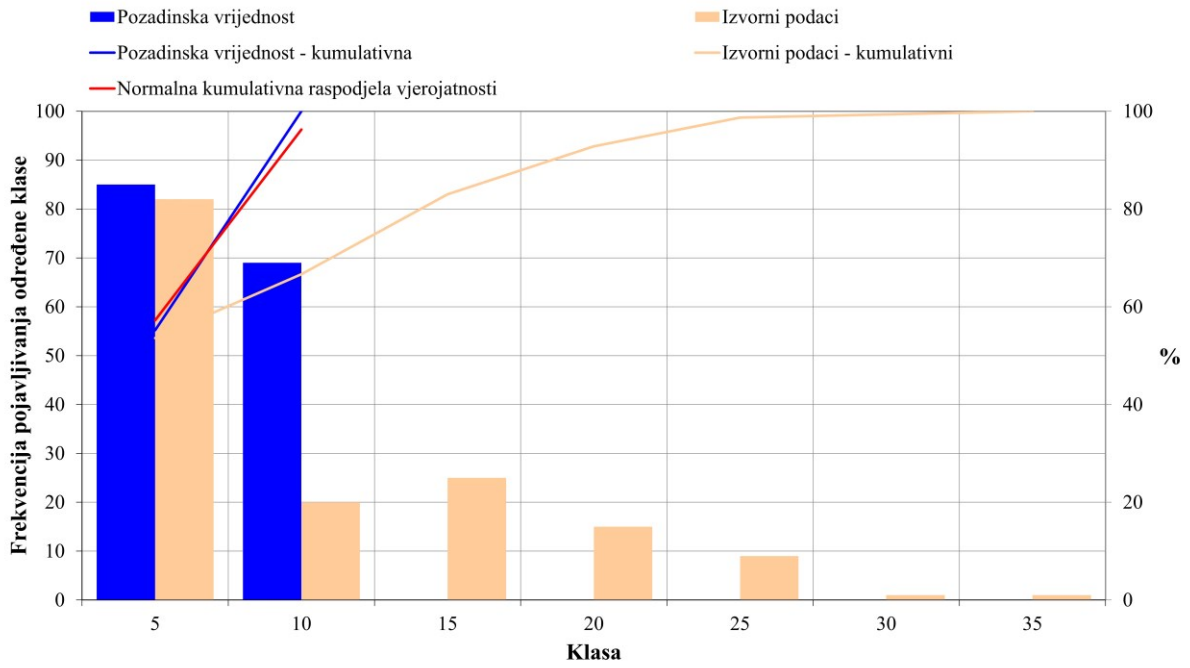
Ambijentalne geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata izračunate su korištenjem najnižih koncentracija koje su se pojavile na promatranim piezometrima. Budući da bi ambijentalna pozadinska koncentracija trebala predstavljati vrijednost koja je najsličnija prirodnoj, za pretpostaviti je kako će korištenje minimalnih izmjerenih koncentracija rezultirati najrealnijom procjenom pozadinske koncentracije. Rezultati analize pozadinskih vrijednosti upućuju na to da se pozadinske vrijednosti nitrata na području zagrebačkoga vodonosnika kreću između 0 i 10,7 mg/l. Budući da je IT metodom određena granična koncentracija od 4,5 mg/l, a IFR metodom granična koncentracija 10,7 mg/l (Tablica 6.8, Slika 6.46 i Slika 6.47), s velikom sigurnošću se može pretpostaviti kako koncentracije nitrata više od 10 mg/l većinom predstavljaju antropogeno uvjetovane koncentracije.

Tablica 6.8. Prikaz pozadinskih i graničnih koncentracija nitrata

Parametar	**Broj podataka**	**Širina razreda**	**IT – raspon pozadinske koncentracije**	***t***	$t_{kritični}$	**IFR – raspon pozadinske koncentracije**	***t***	$t_{kritični}$
Nitrati	153	5	0,0-4,5	0,01	0,1	0,0-10,7	0,038	0,071



Slika 6.46. Procjena geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata pomoću IT metode



Slika 6.47. Procjena geokemijske pozadinske vrijednosti nitrata pomoću IFR metode

6.2.2. Statističke metode

Za analizu i definiranje odnosa različitih parametara s koncentracijama nitrata korištena je statistička korelacija, višestruka regresija te faktorska i klaster analiza. Za potrebe ovih analiza korišteni su svi dostupni povijesni podaci o kvaliteti podzemne vode, kao i oni izmjereni na uzorkovanoj podzemnoj vodi. U okviru analize na povijesnim podacima korištene su izračunate srednje vrijednosti korištenih parametara po piezometrima. Osim toga, definirani su parametri koji su pod najvećim antropogenim utjecajem te su zajedno s koncentracijama nitrata korišteni u završnoj klaster analizi u okviru koje se odredilo podrijetlo nitrata na promatranim piezometrima. Također, testirana je mogućnost korištenja korelacije i antropogeno uvjetovanih, povišenih koncentracija pojedinih parametara u procjeni podrijetla nitrata.

6.2.2.1. Korelacija

U okviru istraživanja provedena je korelacija između NO_3^- i Na^+, NO_3^- i Cl^- te NO_3^- i K^+ na razini svakog piezometra zasebno. Na srednjim vrijednostima provedena je korelacija između svih promatranih parametara. Korelacija se koristila iz razloga što u određenim slučajevima može ukazati na okvirno podrijetlo nitrata, odnosno definirati dolaze li nitrati

dominantno iz urbanih ili poljoprivrednih izvora onečišćenja. U okviru korelacijske analize korišteni su Pearsonov i Spearmanov koeficijent korelacije. Pritom se htjelo testirati jesu li rezultati dobiveni pomoću koeficijenata korelacije različiti, budući da je za korištenje Pearsonovog koeficijenta korelacije u teorijskim pretpostavkama potrebno postojanje normalne raspodjele i linearne veze između varijabli. Za procjenu statističke značajnosti koeficijenta korelacije korišten je *t-test*. Osim toga, korelacija je poslužila i za identificiranje varijabli koje nisu u dobroj korelaciji s drugim varijablama. Za te varijable razmotreno je izbacivanje iz daljnjeg korištenja u multivarijatnim statističkim analizama.

6.2.2.1.1. Korelacija na razini piezometra

Svi koeficijenti korelacije zajedno s *p-vrijednostima* i vrijednostima *t-testa* prikazani su u Prilogu 5. Pritom su statistički značajni koeficijenti korelacije označeni crveno.

Statistički značajan Pearsonov koeficijent korelacije (r) između koncentracija NO_3^- i Na^+ utvrđen je na 46 piezometara, dok je Spearmanov koeficijent korelacije (ρ) utvrđen na 50 piezometara. Pritom je korištenjem Pearsonovog koeficijenta korelacije uočena pozitivna korelacija na 32 piezometra, odnosno negativna na 14 piezometara. Ukoliko se razmotre samo pozitivne vrijednosti Pearsonovog koeficijenta korelacije većeg od 0,5, onda se dolazi do sveukupno 14 piezometara (Tablica 6.9). Pomoću Spearmanovog koeficijenta korelacije uočena je pozitivna korelacija na 33 piezometra, odnosno negativna na 17. Pritom je zamijećeno 13 vrijednosti većih od 0,5 (Tablica 6.9).

Statistički značajna korelacija između NO_3^- i Cl^- uočena je na 77 piezometara korištenjem Pearsonovog koeficijenta korelacije, odnosno na 87 piezometara korištenjem Spearmanovog koeficijenta korelacije. Pomoću Pearsonovog koeficijenta zabilježena je 61 pozitivna korelacija, te 16 negativnih. Korištenjem Spearmanovog koeficijenta korelacije zabilježeno je 66 pozitivnih i 21 negativna korelacija. U Tablici 6.9 prikazani su svi piezometri u kojima je zabilježen koeficijent korelacije veći od 0,5 (36 izračunato pomoću Pearsonovog koeficijenta, odnosno 31 korištenjem Spearmanovog koeficijenta korelacije).

Statistički značajna korelacija između NO_3^- i K^+ uočena je na 53 piezometra korištenjem Pearsonovog, odnosno 63 piezometra korištenjem Spearmanovog koeficijenta korelacije. Od toga su pomoću Pearsonovog koeficijenta korelacije zabilježene 24 pozitivne i 29 negativnih vrijednosti koeficijenata korelacije, te pomoću Spearmanovog koeficijenta korelacije 30 pozitivnih, odnosno 33 negativne vrijednosti. Što se tiče vrijednosti većih od 0,5, primijećena je pojava na samo četiri, odnosno osam piezometara (Tablica 6.9).

Ukupno se radi o 45 piezometara, za koje se može pretpostaviti, ukoliko se rezultati usporede s drugim svjetskim istraživanjima (primjerice Jeong, 2001; Moratalla et al., 2009), da su koncentracije nitrata posljedica dominantno organskog onečišćenja kroz povijest. Također, vidljivo je kako kloridi predstavljaju parametar koji se najviše puta korelirao s nitratima, što ga vjerojatno čini najreprezentativnijim pokazateljem (od promatranih iona) organskog onečišćenja nitratima. S druge strane, značajnija korelacija kalija i nitrata zamijećena je na samo nekoliko piezometara. Razlog je vjerojatno vezan uz postojanje različitih izvora kalija, prirodnih i antropogenih, koji mogu biti organski, ali i anorganski.

Tablica 6.9. Popis piezometara na kojima je uočena statistički značajna korelacija (> 0,5) između NO_3^- i Na^+, NO_3^- i Cl^- te NO_3^- i K^+

Na^+		**Cl^-**				**K^+**	
r	***ρ***	***r***	***ρ***	***r***	***ρ***	***r***	***ρ***
B-15	B-15	B-15	B-15	Pp-19	-	Ir-112/P	B-15
Čdp-13/1	Čdp-13/1	Ir-112/P	Ir-112/P	Pp-24/D	-	-	Pzo-21
Čdp-13/2	Čdp-13/2	Čdp-11/3	Čdp-11/3	Pp-25/D	-	-	Ir-112/P
Pkb-3/1/3	-	Čdp-12/2	Čdp-12/2	Žk-1	-	Mm-32	Mm-32
Pkb-5/1/2	-	Čdp-12/3	Čdp-12/3	Z-2	-	Ž-8	-
Mm-32	Mm-32	Čp-8	Čp-8	Z-4	Z-4	Žk-1	Žk-1
Žk-1	Žk-1	Pkb-1/1/2	Pkb-1/1/2	-	Z-10	-	Lg-1
Z-2	-	Pkb-1/1/1	Pkb-1/1/1	Z-15	Z-15	-	JM-14
Z-4	Z-4	Pkb-3/1/2	Pkb-3/1/2	V-32/2	V-32/2	-	JM-24
Z-10	Z-10	Pkb-3/1/1	-	Pr-7/2	-		
Z-15	Z-15	Pkb-5/1/2	-	Čdp-3/2	Čdp-3/2		
-	Pr-7/2	Pkb-5/1/1	-	Lg-1	Lg-1		
Čdp-3/2	-	A-2-1	A-2-1	P-7	P-7		
-	Lg-4	A-4-1	A-4-1	Vg-3	Vg-3		
-	-	A-5-1	A-5-1	Vg-5	Vg-5		
P-7	P-7	Mm-32	Mm-32	-	Vg-10		
JM-3	-	Pzo-8	Pzo-8	Vg-11	Vg-11		
-	Vg-3	Mm-49	-	Vg-9	Vg-9		
-	Vg-11	-	Pp-24/D	JM-3	-		
		-	Pp-25/D	JM-14	JM-14		
		-	Žk-1				
		-	Z-2				

Ukoliko se rezultati iz Tablice 6.9 razmotre prostorno, onda je vidljivo kako se većina ovih piezometara nalazi u priljevnim područjima crpilišta Sašnjak i Žitnjak (sivo), Kosnica (žuto) i Velika Gorica (plavo). Međutim, na većini piezometara nije uočena korelacija koja bi mogla ukazati na dominantno organsko onečišćenje nitratima. To je vrlo vjerojatno posljedica

istovremenog utjecaja različitih izvora onečišćenja kroz povijest. Drugim riječima, korelacija koncentracija klorida i natrija s koncentracijama nitrata može biti pokazatelj organskih izvora onečišćenja nitratima samo onda kada se u utjecajnom području opažanog piezometra pojavljuje isti izvor onečišćenja, što je za područje zagrebačkoga vodonosnika malo vjerojatno. Budući da je zapažena statistički značajna pozitivna korelacija na velikom broju piezometara koji se nalaze nizvodno od odlagališta otpada Jakuševec, u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica, može se pretpostaviti kako je odlagalište otpada imalo utjecaja na kvalitetu podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika.

6.2.2.1.2. Korelacija na razini srednjih vrijednosti parametara

Korelirane su srednje vrijednosti 13 promatranih parametara (temperatura vode, pH, ORP, O_2, NO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- i EC). U Tablicama 6.10 i 6.11 prikazane su korelacije između svih parametara izračunate pomoću oba koeficijenta korelacije. Vrijednosti proračunate pomoću oba koeficijenta korelacije su vrlo slične te su u većini slučajeva uvjetovale iste zaključke. Većina izračunatih koeficijenata korelacije predstavlja statistički značajne koeficijente korelacije (označeni crveno). Ćelije u kojima su zabilježeni koeficijenti korelacije veći od ±0,5 osjenčane su plavo. Vidljivo je kako temperatura vode i ORP predstavljaju parametre koje pokazuju najslabiju korelaciju s ostalim parametrima. Sve varijable, osim ORP, pokazuju negativnu korelaciju s pH, što ima smisla budući da povišenje količine otopljenih tvari uslijed antropogenog utjecaja najvjerojatnije uzrokuje stvaranje kiselije sredine. Većina korelacija između svih promatranih parametara rezultirala je uglavnom statistički značajnom pozitivnom korelacijom. Takvi rezultati su očekivani budući da se porastom koncentracije aniona očekuje porast koncentracije kationa, i obratno, što se podudara i sa smanjenjem, odnosno povišenjem električne vodljivosti. Otopljeni kisik pokazuje pozitivnu korelaciju s većinom promatranih parametara, pri čemu je najveći koeficijent zabilježen kod korelacije s nitratima. Takva korelacija upućuje na to da su koncentracije nitrata najviše ovisne o promjenama aerobne, odnosno anaerobne sredine. Osim toga, zapažena je vrlo dobra korelacija nitrata s kloridima, što predstavlja još jedan dokaz dominantno organskog onečišćenja na razini cijelog vodonosnika, te ulogu klorida kao jednog od glavnih pokazatelja u određivanju izvora onečišćenja nitratima.

Tablica 6.10. Prikaz matrice Pearsonovog koeficijenta korelacije između 13 promatranih parametara

Parametar	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Temperatura vode (°C)	1,00												
pH	-0,21	1,00											
ORP (mV)	-0,15	0,24	1,00										
O_2 (mg/l)	-0,19	-0,64	-0,05	1,00									
NO_3^- (mg/l)	0,11	-0,77	-0,13	0,75	1,00								
Ca^{2+} (mg/l)	0,13	-0,90	-0,23	0,55	0,77	1,00							
Mg^{2+} (mg/l)	0,09	-0,77	-0,21	0,48	0,74	0,85	1,00						
Na^+ (mg/l)	0,49	-0,79	-0,25	0,33	0,64	0,78	0,63	1,00					
K^+ (mg/l)	0,46	-0,54	-0,17	0,17	0,35	0,37	0,25	0,66	1,00				
Cl^- (mg/l)	0,40	-0,69	-0,20	0,30	0,59	0,75	0,61	0,90	0,49	1,00			
SO_4^{2-} (mg/l)	0,37	-0,77	-0,23	0,22	0,58	0,80	0,74	0,80	0,51	0,74	1,00		
HCO_3^- (mg/l)	0,12	-0,91	-0,23	0,56	0,70	0,93	0,80	0,69	0,49	0,65	0,75	1,00	
EC (µS/cm)	0,26	-0,95	-0,28	0,57	0,79	0,94	0,81	0,88	0,56	0,84	0,85	0,92	1,00

Tablica 6.11. Prikaz matrice Spearmanovog koeficijenta korelacije između 13 promatranih parametara

Parametar	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Temperatura vode (°C)	1,00												
pH	-0,21	1,00											
ORP (mV)	-0,15	0,24	1,00										
O_2 (mg/l)	-0,19	-0,64	-0,02	1,00									
NO_3^- (mg/l)	0,02	-0,78	-0,07	0,78	1,00								
Ca^{2+} (mg/l)	0,12	-0,91	-0,22	0,56	0,76	1,00							
Mg^{2+} (mg/l)	0,02	-0,79	-0,24	0,50	0,73	0,86	1,00						
Na^+ (mg/l)	0,44	-0,87	-0,31	0,50	0,65	0,81	0,64	1,00					
K^+ (mg/l)	0,47	-0,76	-0,16	0,40	0,55	0,60	0,48	0,83	1,00				
Cl^- (mg/l)	0,35	-0,87	-0,25	0,62	0,76	0,83	0,67	0,93	0,73	1,00			
SO_4^{2-} (mg/l)	0,23	-0,86	-0,24	0,44	0,63	0,84	0,72	0,79	0,69	0,80	1,00		
HCO_3^- (mg/l)	0,12	-0,92	-0,21	0,54	0,69	0,94	0,80	0,77	0,62	0,79	0,84	1,00	
EC (µS/cm)	0,22	-0,97	-0,27	0,62	0,80	0,94	0,80	0,89	0,73	0,92	0,89	0,93	1,00

6.2.2.1.3. Korelacija na uzorkovanoj vodi

Na temelju podataka dobivenih iz analiza uzorkovane vode također je napravljena korelacija pomoću Pearsonovog (Tablica 6.12) i Spearmanovog (Tablica 6.13) koeficijenta korelacije. Vidljivo je kako su i u ovom slučaju vrijednosti dobivene pomoću oba koeficijenta korelacije slične. Statistički značajne vrijednosti označene su crveno, dok su vrijednosti veće od ±0,5 osjenčane plavo. Vrijednost pH uglavnom pokazuje negativnu korelaciju sa svim parametrima, dok je kod ORP-a uočena najslabija korelacija sa svim ostalim parametrima.

Kod korelacije između svih ostalih parametara prevladava dobra do vrlo dobra pozitivna korelacija, što se slaže s vrijednostima korelacije dobivenim u okviru korelacijske analize provedene na povijesnim podacima kvalitete podzemne vode. Kod korelacije nitrata sa svim ostalim promatranim parametrima može se zapaziti kako su najveće vrijednosti koeficijenta korelacije izračunate za korelaciju s kloridima i magnezijom. U ovom slučaju može se zapaziti statistički značajna, ali puno viša, korelacija temperature vode s većinom parametara.

Tablica 6.12. Prikaz matrice Pearsonovog koeficijenta korelacije između 12 promatranih parametara

Parametar	pH	Temperatura vode (°C)	ORP (mV)	EC (µS/cm)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)
pH	1,00											
Temperatura vode (°C)	-0,23	1,00										
ORP (mV)	0,15	-0,13	1,00									
EC (µS/cm)	-0,52	0,55	0,11	1,00								
Cl^- (mg/l)	-0,48	0,59	-0,05	0,90	1,00							
NO_3^- (mg/l)	-0,40	0,34	-0,03	0,54	0,55	1,00						
SO_4^{2-} (mg/l)	-0,36	0,68	-0,15	0,84	0,86	0,46	1,00					
HCO_3^- (mg/l)	-0,30	0,27	0,36	0,84	0,62	0,47	0,58	1,00				
Na^+ (mg/l)	-0,41	0,57	0,13	0,91	0,90	0,40	0,77	0,70	1,00			
K^+ (mg/l)	-0,11	0,57	0,12	0,69	0,65	0,24	0,64	0,56	0,73	1,00		
Mg^{2+} (mg/l)	-0,42	0,36	0,18	0,88	0,74	0,57	0,68	0,85	0,73	0,55	1,00	
Ca^{2+} (mg/l)	-0,48	0,47	0,17	0,96	0,82	0,53	0,78	0,87	0,83	0,65	0,91	1,00

Tablica 6.13. Prikaz matrice Spearmanovog koeficijenta korelacije između 12 promatranih parametara

Parametar	pH	Temperatura vode (°C)	ORP (mV)	EC (µS/cm)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)
pH	1,00											
Temperatura vode (°C)	-0,26	1,00										
ORP (mV)	0,23	-0,17	1,00									
EC (µS/cm)	-0,52	0,61	0,07	1,00								
Cl^- (mg/l)	-0,53	0,64	-0,08	0,92	1,00							
NO_3^- (mg/l)	-0,37	0,34	-0,05	0,59	0,61	1,00						
SO_4^{2-} (mg/l)	-0,40	0,70	-0,22	0,83	0,88	0,54	1,00					
HCO_3^- (mg/l)	-0,22	0,35	0,33	0,84	0,68	0,49	0,63	1,00				
Na^+ (mg/l)	-0,43	0,63	0,07	0,91	0,90	0,43	0,78	0,72	1,00			
K^+ (mg/l)	-0,16	0,59	0,12	0,69	0,67	0,25	0,66	0,55	0,75	1,00		
Mg^{2+} (mg/l)	-0,42	0,40	0,07	0,88	0,79	0,60	0,72	0,81	0,75	0,55	1,00	
Ca^{2+} (mg/l)	-0,46	0,55	0,12	0,96	0,86	0,58	0,81	0,84	0,84	0,67	0,93	1,00

6.2.2.2. Multivarijatne statističke analize

Multivarijatne statističke analize provedene su korištenjem 11 parametara iz povijesnih analiza kvalitete podzemne vode, odnosno 10 parametara (bez otopljenoga kisika) iz analiza uzorkovane vode. Otopljeni kisik nije mjeren u okviru ovog istraživanja zbog kvara uređaja, dok su ORP i pH isključeni iz daljnjeg proračuna. Naime, pH može biti pokazatelj promjene kvalitete podzemne vode, ali samo u ekstremnim uvjetima. Budući da pH vrijednosti vrlo malo variraju te se antropogeni utjecaj kroz promjenu pH vrlo teško može kvantificirati, za očekivati je da je njen doprinos u procjeni podrijetla nitrata zanemariv. S druge strane, oksidacijsko-redukcijski procesi u podzemnim vodama svakako imaju utjecaja na mogućnost odvijanja geokemijskih procesa koji utječu na raspodjelu otopljenih tvari u vodi te stabilnost određenih formi, u ovom slučaju, dušika. Međutim, upitno je može li čovjek, i u kojoj mjeri, utjecati na oksidacijsko-redukcijski potencijal zagrebačkoga vodonosnika. Također, Pourbaixov dijagram pokazao je kako se mnogo podataka nalazi u području stabilnosti amonij iona, ali se amonij ion, kao i nitriti, vrlo rijetko pojavljuje u vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika. Sve to upućuje na postojanje sredine u kojoj je moguća stalna promjena oksidacijsko-redukcijskih uvjeta. Promjena oksidacijsko-redukcijskih uvjeta moguća je uslijed promjene hidroloških uvjeta. Naime, debljina nesaturirane zone varira na području zagrebačkoga vodonosnika te uslijed niskih voda može imati debljinu veću od 15 m koja može utjecati na smanjenje koncentracija otopljenog kisika te posljedično stvaranje dominantno anaerobnih zona u kojima može doći do promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta. Dodatno, korelacijom je uočeno kako se ORP ne korelira s drugim varijablama, dok pH predstavlja jedinu varijablu kod koje je uočena negativna korelacija s ostalim varijablama. S obzirom na sve navedeno, pH i ORP nisu korišteni kao nezavisne varijable u višestrukoj regresiji te faktorskoj i klaster analizi. Za višestruku regresiju korišteni su mjereni podaci, dok su za potrebe faktorske i klaster analize podaci standardizirani. Kod višestruke regresije su korišteni mjereni podaci jer su na taj način generirane stvarne vrijednosti standardne pogreške procjene regresijskog modela.

6.2.2.2.1. Višestruka regresija

Analize na povijesnim podacima

Višestruka regresija korištena je kako bi se dobio uvid u strukturu zajedničkog utjecaja promatranih varijabli na koncentracije nitrata koje su u ovom slučaju postavljene kao zavisna varijabla. Pearsonov koeficijent korelacije pokazao je kako postoji određena jačina linearne veze između većine varijabli. Iako je određena jakost linearne veze poželjna, vrlo teško je procijeniti koje su vrijednosti korelacije prevelike, odnosno koje su to granične vrijednosti koje mogu ukazati na preveliku višestruku kolinearnost između varijabli. Rezultati Kolmogorov-Smirnovljevog testa pokazali su kako samo četiri varijable (pH, Mg^{2+}, HCO_3^- i EC) zadovoljavaju kriterij normalne raspodjele (Tablica 6.14). Međutim, log-normalnu raspodjelu zadovoljavaju svi parametri osim otopljenog kisika. S obzirom na navedeno, rezultati dobiveni višestrukom regresijom na povijesnim podacima kvalitete podzemne vode razmatrani su s oprezom.

Sumarni podaci višestruke regresije prikazani su u Tablici 6.15, dok su u Tablici 6.16 prikazani sumarni podaci regresijske analize za svaki pojedini parametar, odnosno svaku nezavisnu varijablu. U Tablici 6.15 vidljivo je kako koeficijent višestruke korelacije R iznosi 0,92, koeficijent višestruke determinacije R^2 0,85, a prilagođeni R^2 0,83. Budući da je *p-vrijednost F-testa* manja od 0,05 može se zaključiti kako su dobiveni rezultati statistički značajni, tj. da dobiveni model bolje predviđa zavisnu varijablu nego srednja vrijednost zavisne varijable. Načelno, podaci upućuju na to da se promatranjem navedenih nezavisnih varijabli mogu predvidjeti koncentracije nitrata. Možda najbitnija brojka je ona koja se odnosi na standardnu pogrešku procjene. Ona iznosi 4,58 mg/l te zapravo predstavlja procjenu mjere raspršenja predviđenih rezultata u odnosu na projicirani regresijski pravac, što je u istraživanjima kvalitete vode vrlo zadovoljavajuće.

Tablica 6.14. Rezultati Kolmogorov-Smirnovljevog testa

Parametar	N	D	D_0	Normalna raspodjela	D	Log-normalna raspodjela
Temperatura vode (°C)	153	0,134	0,110	Ne	0,082	Da
pH	153	0,083	0,110	Da	0,061	Da
ORP (mV)	126	0,200	0,121	Ne	0,104	Da
O_2 (mg/l)	153	0,116	0,110	Ne	0,139	Ne
NO_3^- (mg/l)	153	0,133	0,110	Ne	0,077	Da
Ca^{2+} (mg/l)	125	0,122	0,121	Ne	0,097	Da
Mg^{2+} (mg/l)	125	0,116	0,121	Da	0,094	Da
Na^+ (mg/l)	150	0,162	0,111	Ne	0,045	Da
K^+ (mg/l)	150	0,169	0,111	Ne	0,103	Da
Cl^- (mg/l)	153	0,187	0,110	Ne	0,071	Da
SO_4^{2-} (mg/l)	153	0,194	0,110	Ne	0,105	Da
HCO_3^- (mg/l)	126	0,097	0,121	Da	0,083	Da
EC (µS/cm)	153	0,107	0,110	Da	0,089	Da

Tablica 6.15. Sumarni rezultati višestruke regresije na povijesnim analizama

Statistički pokazatelj	Vrijednost
R	0,92
R^2	0,85
Prilagođeni R^2	0,83
F (10, 104)	56,87
p-vrijednost	$1{,}32 \cdot 10^{-37}$
Standardna pogreška procjene (mg/l)	4,58

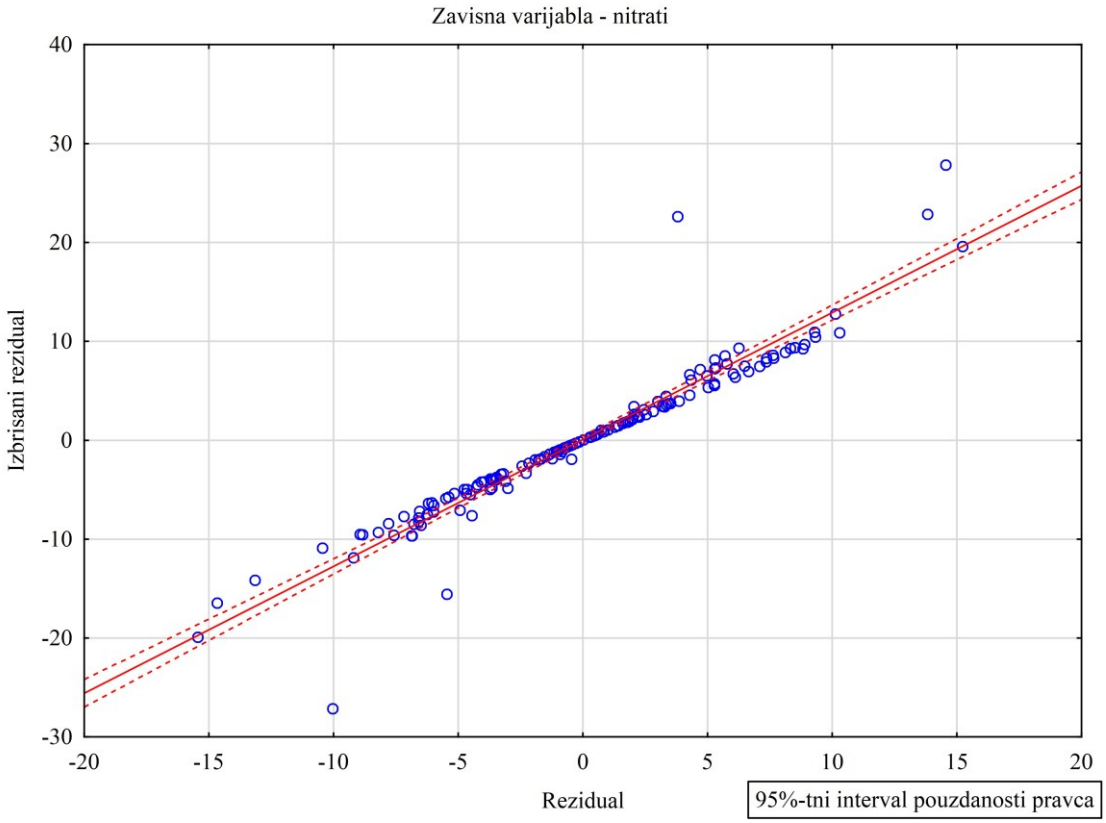
Najveći koeficijenti regresije zabilježeni su za EC, HCO_3^- i Ca^{2+} (Tablica 6.16), s tim da je najveća parcijalna korelacija zabilježena za O_2 i HCO_3^-. Kao najmanje značajne varijable, tj. statistički neznačajne varijable, dobivene su koncentracije Na^+, Cl^- i SO_4^{2-}, što se većinom podudara i s vrijednostima njihovih parcijalnih i polu-parcijalnih korelacija. Razine tolerancije su izravni pokazatelj višestruke kolinearnosti unutar regresijskog modela. S obzirom da su za Ca^{2+}, Na^+, HCO_3^- i EC zabilježene vrijednosti razine tolerancije manje od 0,1, doprinos ovih varijabli za procjenu nitrata unutar regresijskog modela je upitan. Odnos izbrisanih reziduala i reziduala prikazan je na Slici 6.48, dok je graf vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala nitrata prikazan na Slici 6.49. Analizom reziduala utvrđeno je 13 stršećih vrijednosti nitrata ($> 2\sigma$), što potvrđuju i odnosi reziduala. Vidljivo je da većina projiciranih reziduala nitrata dolazi iz normalne raspodjele, što upućuje na to da je većina glavnih teoretskih pretpostavki u modelu regresije zadovoljena. Međutim, budući da postoje varijable (Ca^{2+}, Na^+, HCO_3^- i EC) čije su vrijednosti razine tolerancije manje od 0,1, postoji mogućnost da su rezultati ovog modela pod prevelikim utjecajem višestruke kolinearnosti. Ukoliko se rezultati razmatraju s aspekta statistički značajnih i neznačajnih koeficijenata regresije, onda

se mora zamijetiti kako statistički značajne koeficijente regresije imaju varijable koje su dominantno pod utjecajem prirodnih uvjeta (ponajprije Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^- i EC).

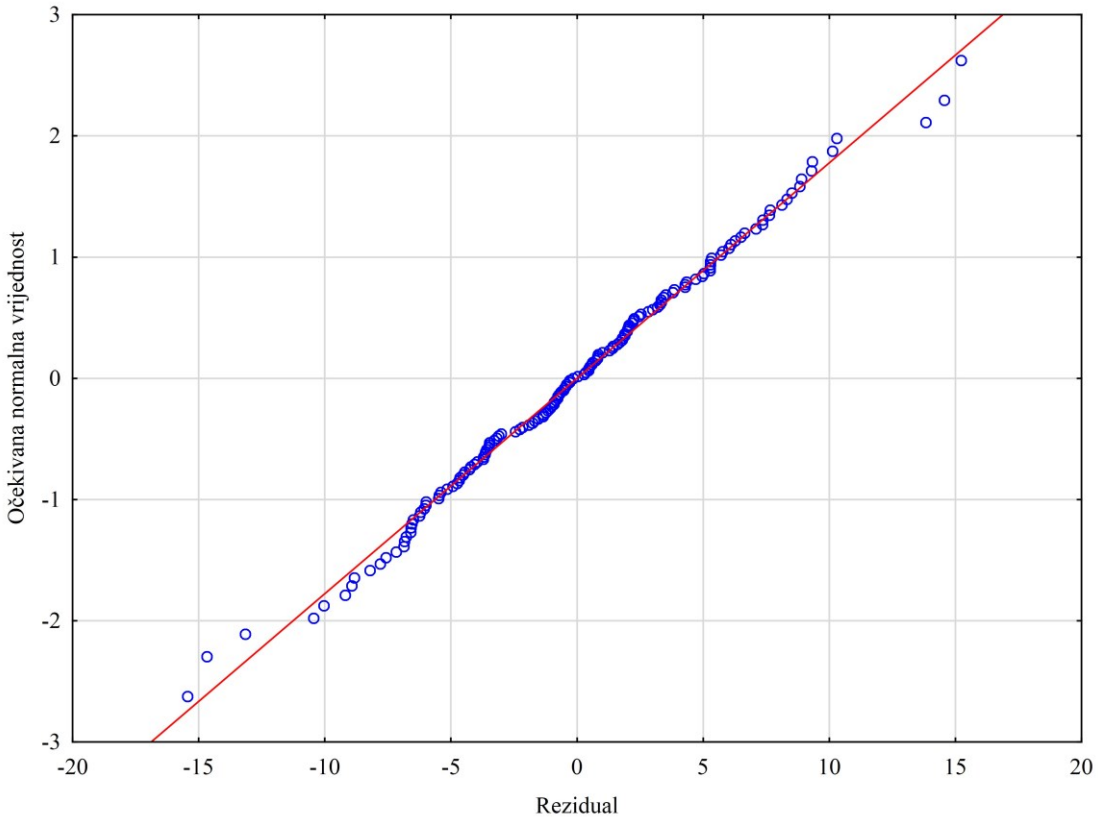
Tablica 6.16. Sumarni rezultati višestruke regresije pojedinačnih parametara

Parametar	b*	Standardna pogreška od b*	b	Standardna pogreška od b	t-test	p-vrijednost	Parcijalna korelacija	Polu-parcijalna korelacija	Razina tolerancije	R^2	N
Odsječak na osi y			-27,41	8,90	-3,08	$2{,}65 \cdot 10^{-3}$					
Temperatura vode (°C)	0,11	0,05	1,21	0,60	1,99	$4{,}87 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,08	0,54	0,46	153
O_2 (mg/l)	0,38	0,08	2,10	0,41	5,09	$1{,}62 \cdot 10^{-6}$	0,45	0,20	0,26	0,74	153
Ca^{2+} (mg/l)	0,62	0,20	0,24	0,08	3,10	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,12	0,04	0,96	125
Mg^{2+} (mg/l)	0,35	0,08	0,52	0,12	4,40	$2{,}66 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,17	0,24	0,76	125
Na^+ (mg/l)	-0,23	0,16	-0,32	0,22	-1,45	$1{,}51 \cdot 10^{-1}$	-0,14	-0,06	0,06	0,94	150
K^+ (mg/l)	0,18	0,08	0,90	0,42	2,17	$3{,}23 \cdot 10^{-2}$	0,21	0,08	0,22	0,78	150
Cl^- (mg/l)	-0,22	0,11	-0,14	0,07	-1,95	$5{,}38 \cdot 10^{-2}$	-0,19	-0,08	0,12	0,88	153
SO_4^{2-} (mg/l)	-0,17	0,10	-0,10	0,06	-1,65	$1{,}02 \cdot 10^{-1}$	-0,16	-0,06	0,14	0,86	153
HCO_3^- (mg/l)	-0,95	0,19	-0,13	0,03	-5,14	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	-0,45	-0,20	0,04	0,96	126
EC (µS/cm)	0,99	0,32	0,06	0,02	3,11	$2{,}41 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,12	0,01	0,99	153

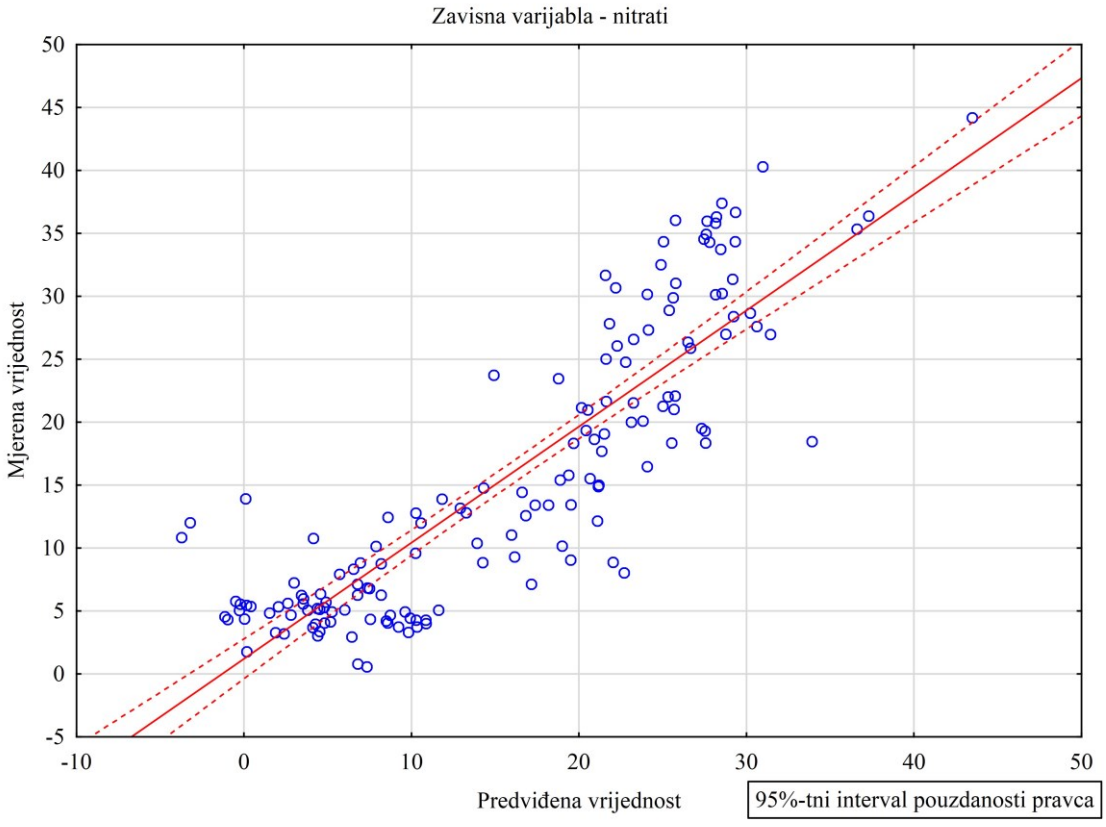
Na Slici 6.50 prikazan je odnos izmjerenih i predviđenih vrijednosti regresijskog modela. Vidljivo je da podaci dosta odstupaju od regresijskog pravca te zapravo ukazuju na puno veću grešku nego što je to bilo uočljivo kod promatranja raspodjele i odnosa reziduala.



Slika 6.48. Odnos izbrisanih reziduala i reziduala nitrata kod povijesnih analiza



Slika 6.49. Dijagram vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala nitrata kod povijesnih analiza



Slika 6.50. Odnos mjerenih i predviđenih vrijednosti nitrata kod povijesnih analiza

Analiza na podacima uzorkovane vode

Rezultati testiranja normalne i log-normalne raspodjele prikazani su u Tablici 6.17. Korištene su sve iste varijable kao i kod podataka vezanih za kvalitetu povijesnih analiza podzemne vode, osim što u ovom slučaju nisu bile dostupne koncentracije otopljenoga kisika. Vidljivo je kako gotovo svi parametri zadovoljavaju normalnu i log-normalnu raspodjelu. Normalnu raspodjelu ne zadovoljavaju temperatura vode i sulfati, dok log-normalnu raspodjelu ne zadovoljava natrij.

U Tablici 6.18 prikazani su sumarni rezultati višestruke regresije. Rezultati pojedinačnih parametara prikazani su u Tablici 6.19. Koeficijent višestruke korelacije iznosi 0,71, koeficijent višestruke determinacije 0,50, a prilagođeni 0,46. Standardna pogreška procjene je nešto veća nego u slučaju povijesnih analiza i iznosi 7,07 mg/l. Mora se napomenuti kako je ova pogreška procjene realno puno bolja zato što se ovaj regresijski model temelji na stvarnim izmjerenim koncentracijama, a ne na srednjim vrijednostima.

Tablica 6.17. Rezultati Kolmogorov-Smirnovljevog testa na uzorkovanoj vodi

Parametar	N	D	D_0	Normalna raspodjela	D	Log-normalna raspodjela
pH	145	0,077	0,113	Da	0,074	Da
Temperatura vode (°C)	144	0,115	0,113	Ne	0,103	Da
ORP (mV)	108	0,064	0,131	Da	0,044	Da
EC (µS/cm)	149	0,044	0,111	Da	0,045	Da
Cl^- (mg/l)	149	0,085	0,111	Da	0,079	Da
NO_3^- (mg/l)	149	0,038	0,111	Da	0,087	Da
SO_4^{2-} (mg/l)	149	0,163	0,111	Ne	0,089	Da
HCO_3^- (mg/l)	149	0,060	0,111	Da	0,094	Da
Na^+ (mg/l)	149	0,088	0,111	Da	0,116	Ne
K^+ mg/l)	140	0,087	0,115	Da	0,101	Da
Mg^{2+} (mg/l)	149	0,069	0,111	Da	0,089	Da
Ca^{2+} (mg/l)	149	0,024	0,111	Da	0,051	Da

U ovom regresijskom modelu jedini statistički značajni koeficijenti regresije su oni povezani s koncentracijama temperature vode, Cl^-, Na^+ i Mg^{2+}, što potvrđuju i vrijednosti parcijalne korelacije. Najveće vrijednosti koeficijenata regresije dobivene su za koncentracije Cl^- i Na^+, što može upućivati na povezanost uzoraka s određenim organskim podrijetlom, primjerice otpadnim vodama. Razine tolerancije su dosta raznolike. Vidljivo je da su one manje od 0,1 za određene statistički značajne koeficijente regresije, što također upućuje na

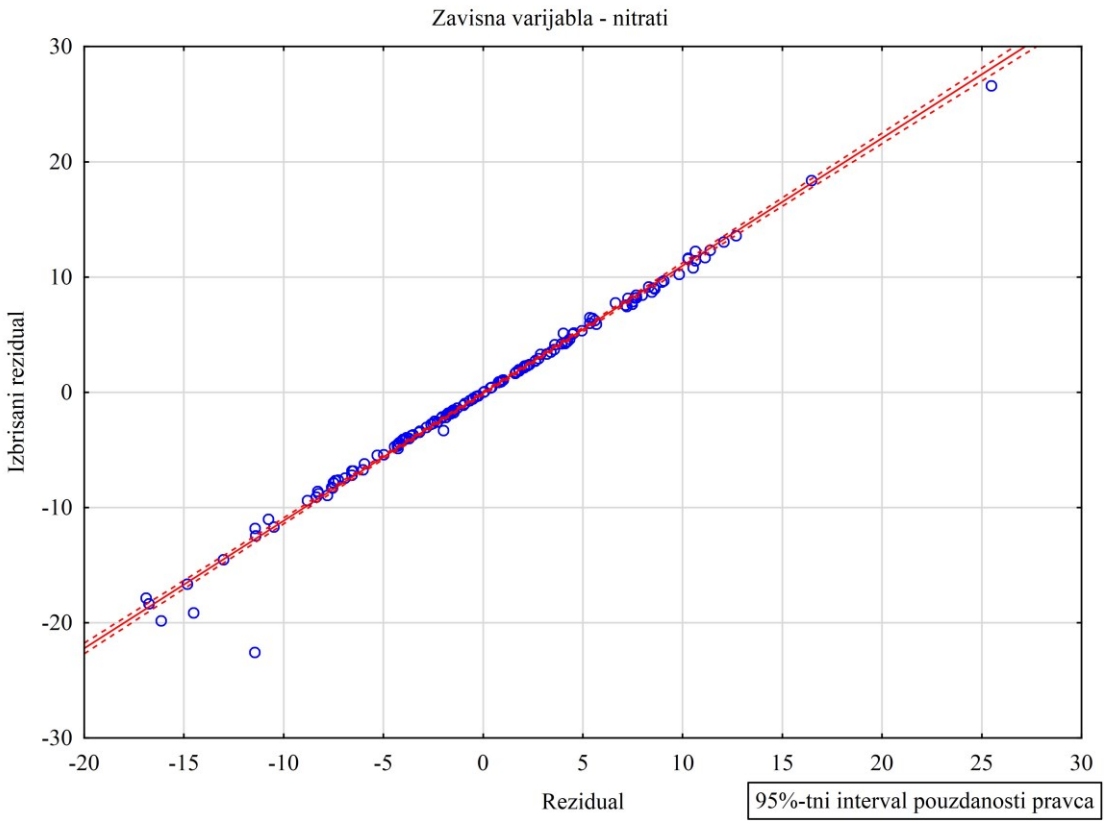
potencijalno preveliku višestruku kolinearnost između nezavisnih varijabli. Odnosi reziduala prikazani su na Slici 6.51, a dijagram normalne raspodjele reziduala nitrata na Slici 6.52. Vidljivo je kako reziduali nitrata vrlo malo odstupaju od projicirane linije. Dijagram normalne raspodjele reziduala također pokazuje vrlo mala odstupanja. Analizom reziduala utvrđeno je 7 stršećih vrijednosti nitrata (> 2σ), što potvrđuju i odnosi reziduala. Usporedbom izmjerenih i predviđenih vrijednosti vidljivo je kako su odstupanja od regresijske linije nešto veća nego što je to bio slučaj kod povijesnih analiza.

Tablica 6.18. Sumarni rezultati višestruke regresije na uzorkovanoj vodi

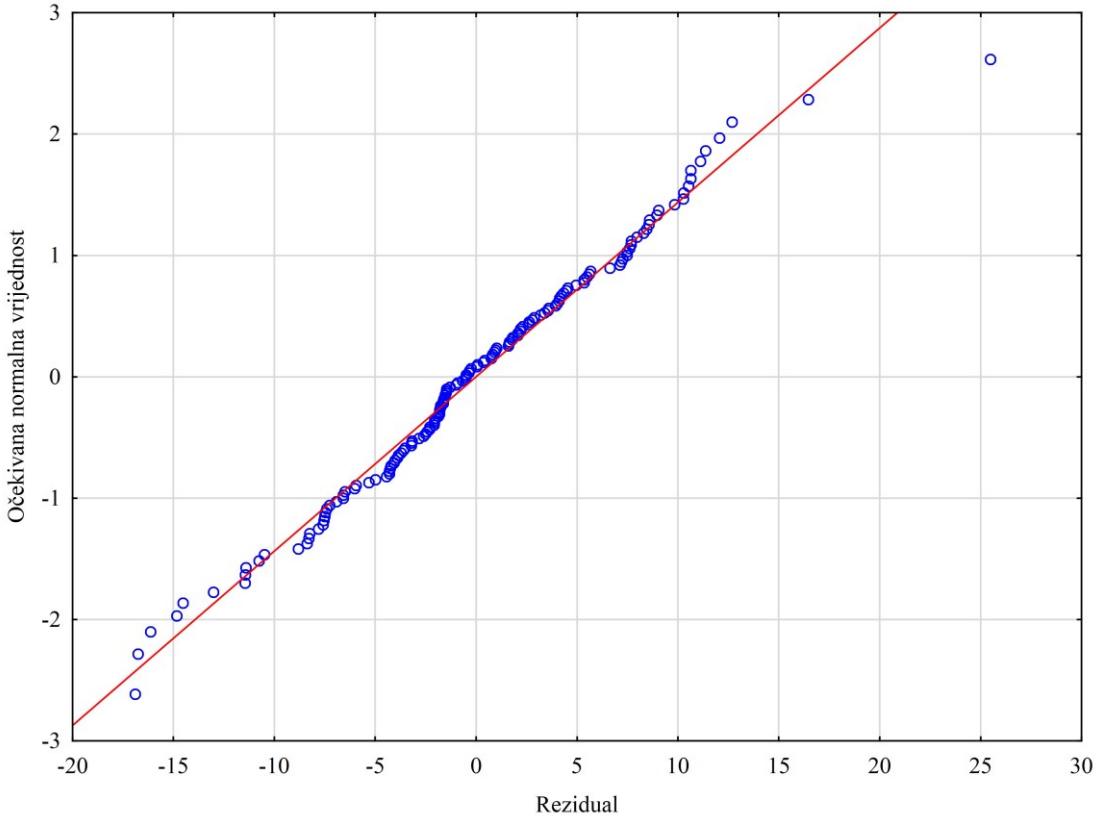
Statistički pokazatelj	Vrijednost
R	0,71
R^2	0,50
Prilagođeni R^2	0,46
F (9, 125)	13,75
p-vrijednost	$3{,}61 \cdot 10^{-15}$
Standardna pogreška procjene (mg/l)	7,07

Tablica 6.19. Sumarni rezultati višestruke regresije pojedinačnih parametara na uzorkovanoj vodi

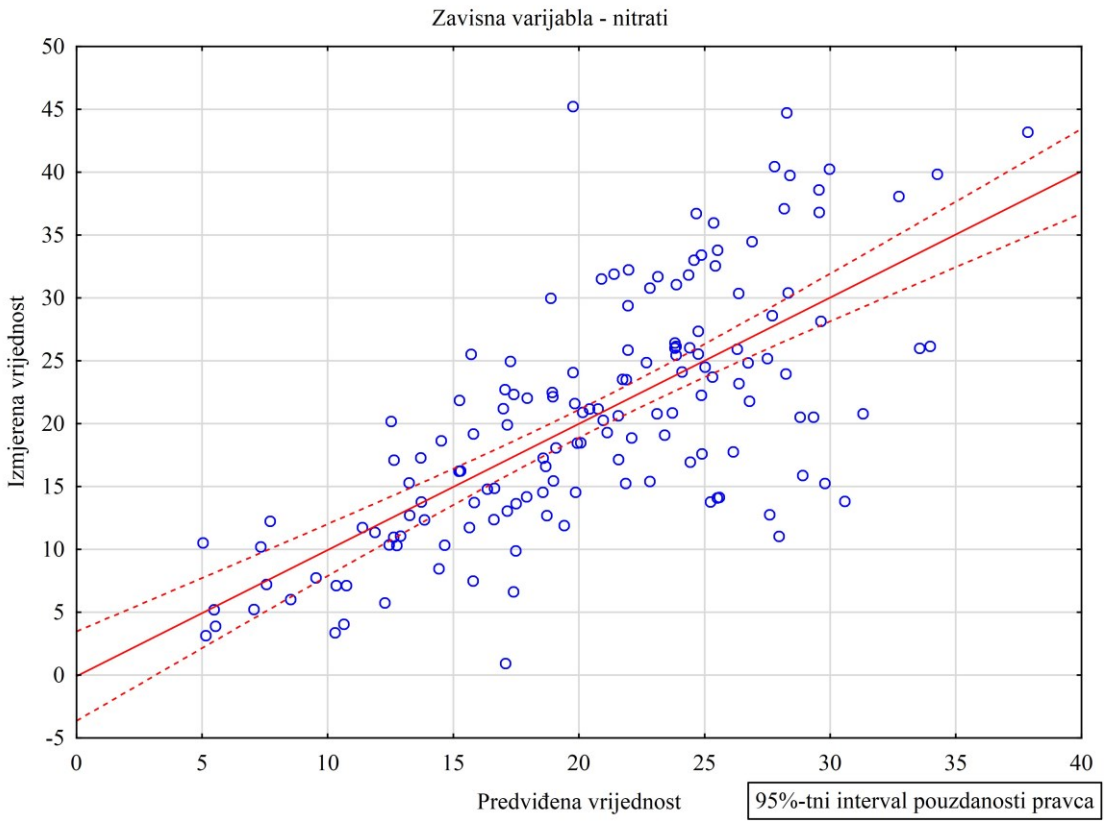
Parametar	b*	Standardna pogreška od b*	b	Standardna pogreška od b	t-test	p-vrijednost	Parcijalna korelacija	Polu-parcijalna korelacija	Razina tolerancije	R^2	N
Odsječak na osi y			-42,58	12,08	-3,53	$5{,}91 \cdot 10^{-4}$					
Temperatura vode (°C)	0,31	0,10	2,41	0,77	3,13	$2{,}21 \cdot 10^{-3}$	0,27	0,20	0,42	0,58	144
EC (µS/cm)	-0,22	0,43	-0,01	0,02	-0,53	$5{,}99 \cdot 10^{-1}$	-0,05	-0,03	0,02	0,98	149
Cl^- (mg/l)	1,04	0,22	0,28	0,06	4,84	$3{,}81 \cdot 10^{-6}$	0,40	0,31	0,09	0,91	149
SO_4^{2-} (mg/l)	-0,30	0,15	-0,15	0,08	-1,98	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	-0,17	-0,13	0,18	0,82	149
HCO_3^- (mg/l)	0,32	0,17	0,04	0,02	1,91	$5{,}84 \cdot 10^{-2}$	0,17	0,12	0,14	0,86	149
Na^+ (mg/l)	-0,71	0,20	-0,47	0,13	-3,58	$4{,}97 \cdot 10^{-4}$	-0,30	-0,23	0,10	0,90	149
K^+ (mg/l)	-0,20	0,10	-1,23	0,63	-1,95	$5{,}32 \cdot 10^{-2}$	-0,17	-0,12	0,40	0,60	140
Mg^{2+} (mg/l)	0,35	0,17	0,67	0,33	2,05	$4{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,13	0,14	0,86	149
Ca^{2+} (mg/l)	0,10	0,29	0,04	0,13	0,35	$7{,}25 \cdot 10^{-1}$	0,03	0,02	0,05	0,95	149



Slika 6.51. Odnos izbrisanih reziduala i reziduala na uzorkovanoj vodi



Slika 6.52. Dijagram vjerojatnosti normalne raspodjele reziduala nitrata uzorkovane vode



Slika 6.53. Odnos mjerenih i predviđenih vrijednosti nitrata kod uzorkovane vode

6.2.2.2.2. Faktorska analiza

Analiza na povijesnim podacima

Faktorskom analizom utvrđena su dva faktora s ukupno 79,7 % objašnjene varijance, s tim da je pomoću Faktora 1 objašnjeno 64,3 %, a pomoću Faktora 2 15,4 % varijance. Vrijednosti faktorskih opterećenja prikazani su u Tablici 6.20. Faktorska opterećenja veća od 0,6 prikazana su crvenom bojom.

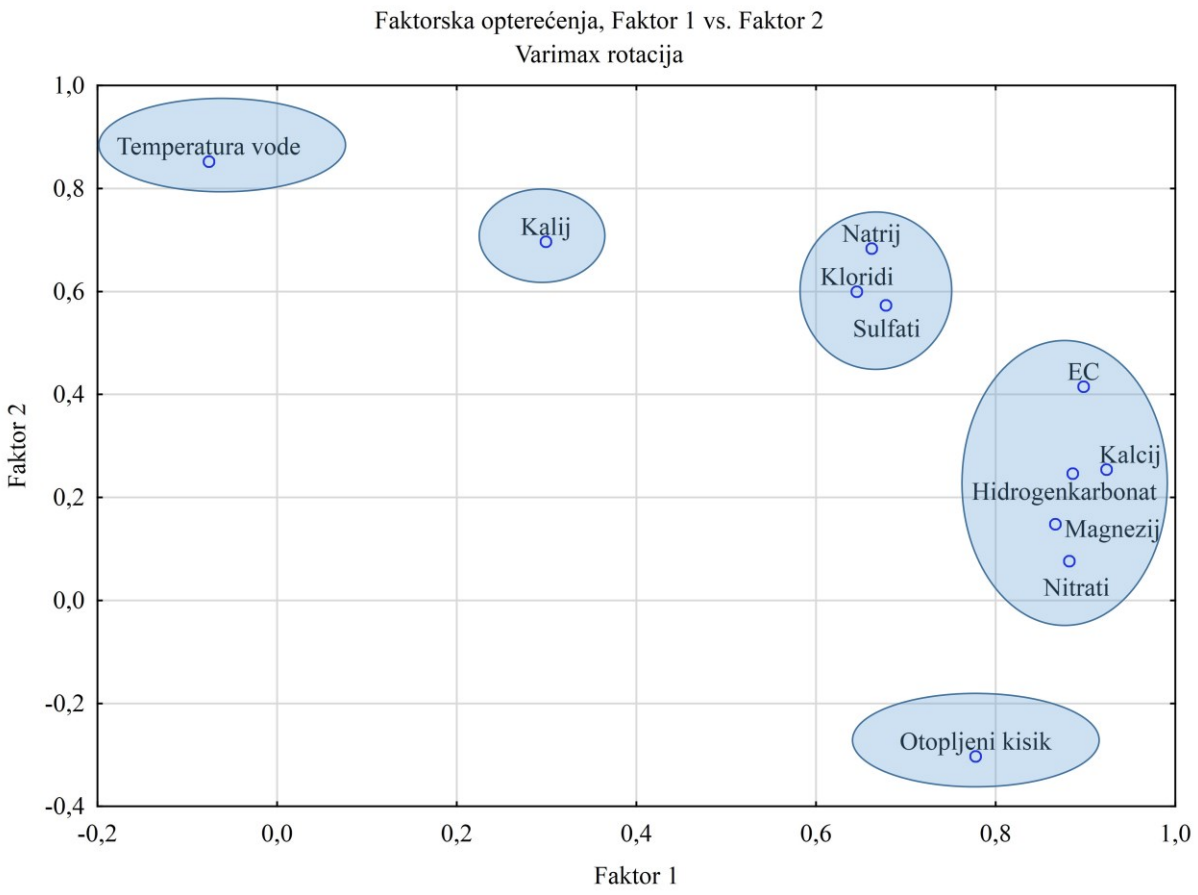
Za interpretaciju faktora korištena su rotirana faktorska opterećenja. Uslijed rotacije faktora otopljeni kisik se veže uz glavne ione, što se može povezati uz određene procese koji se odvijaju u vodonosniku, a za koje je potrebno prisustvo otopljenog kisika (primjerice nitrifikacija). Međutim, kod rotacije dolazi i do toga da faktorsko opterećenje natrija i klorida postaje značajno u oba faktora, što čini rezultate faktorske analize uslijed rotacije faktora vrlo teškim za interpretirati. Također, pojava kalcija, magnezija i hidrogenkarbonatnog iona u Faktoru 1 s ionima klorida, sulfata, natrija i nitrata svakako upućuje na to da su koncentracije ovih iona posljedica zajedničkog utjecaja prirodnih i antropogeno uvjetovanih procesa.

Budući da se u Faktoru 2 pojavljuju natrij, kalij, kloridi, temperatura vode i potencijalno sulfati, može se pretpostaviti kako oni predstavljaju parametre koji su više pod utjecajem antropogenih uvjeta. Antropogeni utjecaj na temperaturu vode može se objasniti kroz više vrijednosti u urbanim nego u poljoprivrednim dijelovima, što za posljedicu ima brže odvijanje kemijskih reakcija u urbanim područjima. Ovdje je potrebno naglasiti važnost kalija, koji, uz temperaturu vode, predstavlja parametar koji nema značajno faktorsko opterećenje u Faktoru 1. Drugim riječima, ovakvi rezultati upućuju na to da kalij potencijalno može poslužiti kao glavni pokazatelj u definiranju prirodnog odnosno antropogenog utjecaja na kvalitetu podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika.

Na Slici 6.54 prikazan je odnos rotiranih faktorskih opterećenja. Iz odnosa rotiranih faktorskih opterećenja može se uočiti pet grupa parametara. Prve tri grupe čine pojedinačni parametri, tj. temperatura vode, otopljeni kisik i kalij. U četvrtoj grupi nalaze se natrij, kloridi i sulfati, dok se u petoj grupi nalaze hidrogenkarbonat, kalcij, magnezij, nitrati i EC. Iz odnosa faktorskih opterećenja vidljivo je kako nitrati pripadaju grupi parametara koja je manje povezana s antropogenim utjecajem. Takvi rezultati upućuju na to da stabilnost koncentracija nitrata ovisi i o prirodnim procesima u vodonosniku, vrlo vjerojatno o koncentracijama otopljenoga kisika. U Tablici 6.21 prikazane su vrijednosti komunaliteta. Komunaliteti upućuju na to da se niti jedna varijabla ne bi trebala izbaciti iz daljnje analize budući da su sve vrijednosti komunaliteta veće od 0,5.

Tablica 6.20. Faktorska opterećenja

Parametar	**Nerotirana faktorska opterećenja**		**Rotirana faktorska opterećenja**	
	Faktor 1	**Faktor 2**	**Faktor 1**	**Faktor 2**
Temperatura vode (°C)	-0,32	-0,80	-0,08	0,85
O_2 (mg/l)	-0,56	0,62	0,78	-0,30
NO_3^- (mg/l)	-0,82	0,33	0,88	0,08
Ca^{2+} (mg/l)	-0,94	0,19	0,92	0,25
Mg^{2+} (mg/l)	-0,84	0,26	0,87	0,15
Na^+ (mg/l)	-0,90	-0,31	0,66	0,68
K^+ (mg/l)	-0,58	-0,49	0,30	0,70
Cl^- (mg/l)	-0,85	-0,25	0,65	0,60
SO_4^{2-} (mg/l)	-0,86	-0,21	0,68	0,57
HCO_3^- (mg/l)	-0,90	0,18	0,89	0,25
EC (µS/cm)	-0,99	0,03	0,90	0,42



Slika 6.54. Odnos faktorskih opterećenja s Varimax rotacijom faktora

Tablica 6.21. Komunaliteti

Parametar	Komunalitet - nerotirani faktori		Komunalitet - Varimax rotacija faktora	
	Iz jednog faktora	Iz dva faktora	Iz jednog faktora	Iz dva faktora
Temperatura vode (°C)	0,10	0,73	0,01	0,73
O_2 (mg/l)	0,31	0,70	0,60	0,70
NO_3^- (mg/l)	0,68	0,78	0,78	0,78
Ca^{2+} (mg/l)	0,88	0,92	0,85	0,92
Mg^{2+} (mg/l)	0,71	0,77	0,75	0,77
Na^+ (mg/l)	0,81	0,91	0,44	0,91
K^+ (mg/l)	0,34	0,58	0,09	0,58
Cl^- (mg/l)	0,72	0,78	0,42	0,78
SO_4^{2-} (mg/l)	0,75	0,79	0,46	0,79
HCO_3^- (mg/l)	0,81	0,85	0,78	0,85
EC (µS/cm)	0,98	0,98	0,81	0,98

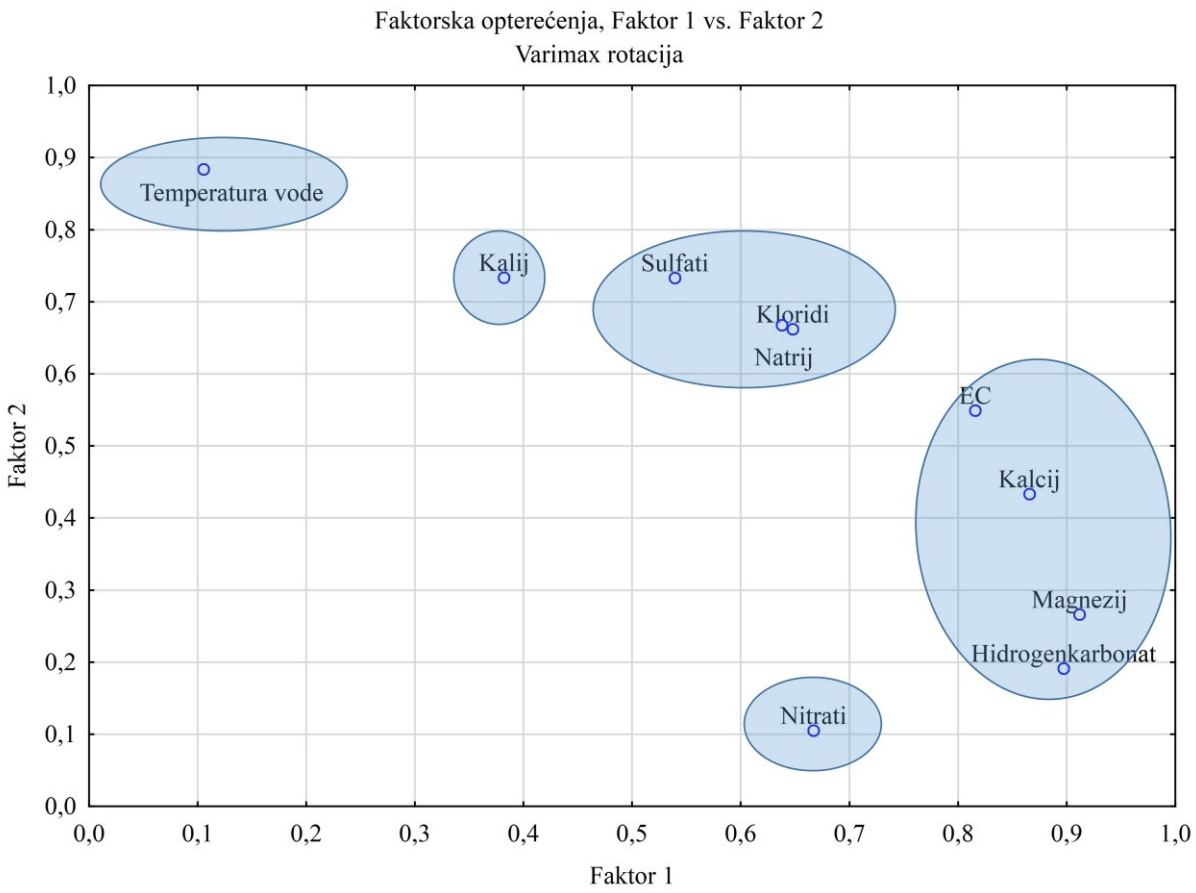
Analiza na podacima uzorkovane vode

Faktorska analiza provedena je s 10 parametara. Rezultati pokazuju dva faktora s ukupno 81,2 % objašnjene varijance. Faktor 1 objašnjava 70,77 %, a Faktor 2 10,43 % varijance. U Tablici 6.22 prikazana su faktorska opterećenja dobivena bez i s rotacijom faktora.

Za interpretaciju su korištena rotirana faktorska opterećenja. Uslijed rotacije faktora dolazi do pojave klorida i natrija u oba faktora, što ponovo upućuje na to da kloridi i natrij predstavljaju parametre koji ovise o prirodnim i antropogenim uvjetima. Vidljivo je da su faktorska opterećenja vrlo slična onima dobivenim u okviru faktorske analize provedene na povijesnim podacima. U Faktoru 1 se nalaze EC, kloridi, nitrati, hidrogenkarbonat, natrij, magnezij i kalcij. U Faktoru 2 se nalaze temperatura vode, kloridi, sulfati, natrij i kalij. Razvidno je kako se Faktor 1 može objasniti dominantno prirodnim, a Faktor 2 antropogenim utjecajem. Ovdje je potrebno naglasiti važnost kalija i sulfata, koji uz temperaturu vode, predstavljaju parametre koji nemaju značajno faktorsko opterećenje u prvom faktoru. Također, ovakvi rezultati upućuju na to da nitrati ne ovise dominantno o koncentracijama osnovnih aniona i kationa, već o nekom drugom parametru, što je vidljivo i iz odnosa faktorskih opterećenja (Slika 6.55). Rezultati ponovo upućuju na postojanje pet gotovo identičnih grupa parametara kao što je to bio slučaj i kod rezultata faktorske analize provedene na povijesnim analizama kvalitete podzemne vode. Komunaliteti su najmanji za koncentracije nitrata (Tablica 6.23), te se nalaze ispod granične vrijednosti 0,5. Ovakvi rezultati također upućuju na to da nitrati ne pripadaju u ovu skupinu parametara.

Tablica 6.22. Faktorska opterećenja na uzorkovanoj vodi

Parametar	Nerotirana faktorska opterećenja		Rotirana faktorska opterećenja	
	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 1	Faktor 2
Temperatura vode (°C)	-0,63	-0,63	0,11	0,88
EC (µS/cm)	-0,98	0,07	0,82	0,55
Cl^- (mg/l)	-0,92	-0,12	0,65	0,66
NO_3^- (mg/l)	-0,59	0,33	0,67	0,11
SO_4^{2-} (mg/l)	-0,88	-0,24	0,54	0,73
HCO_3^- (mg/l)	-0,82	0,40	0,90	0,19
Na^+ (mg/l)	-0,91	-0,13	0,64	0,67
K^+ mg/l)	-0,75	-0,34	0,38	0,73
Mg^{2+} (mg/l)	-0,88	0,35	0,91	0,27
Ca^{2+} (mg/l)	-0,95	0,19	0,87	0,43



Slika 6.55. Odnos faktorskih opterećenja na uzorkovanoj vodi između Faktora 1 i Faktora 2 s Varimax rotacijom faktora

Tablica 6.23. Komunaliteti na uzorkovanoj vodi

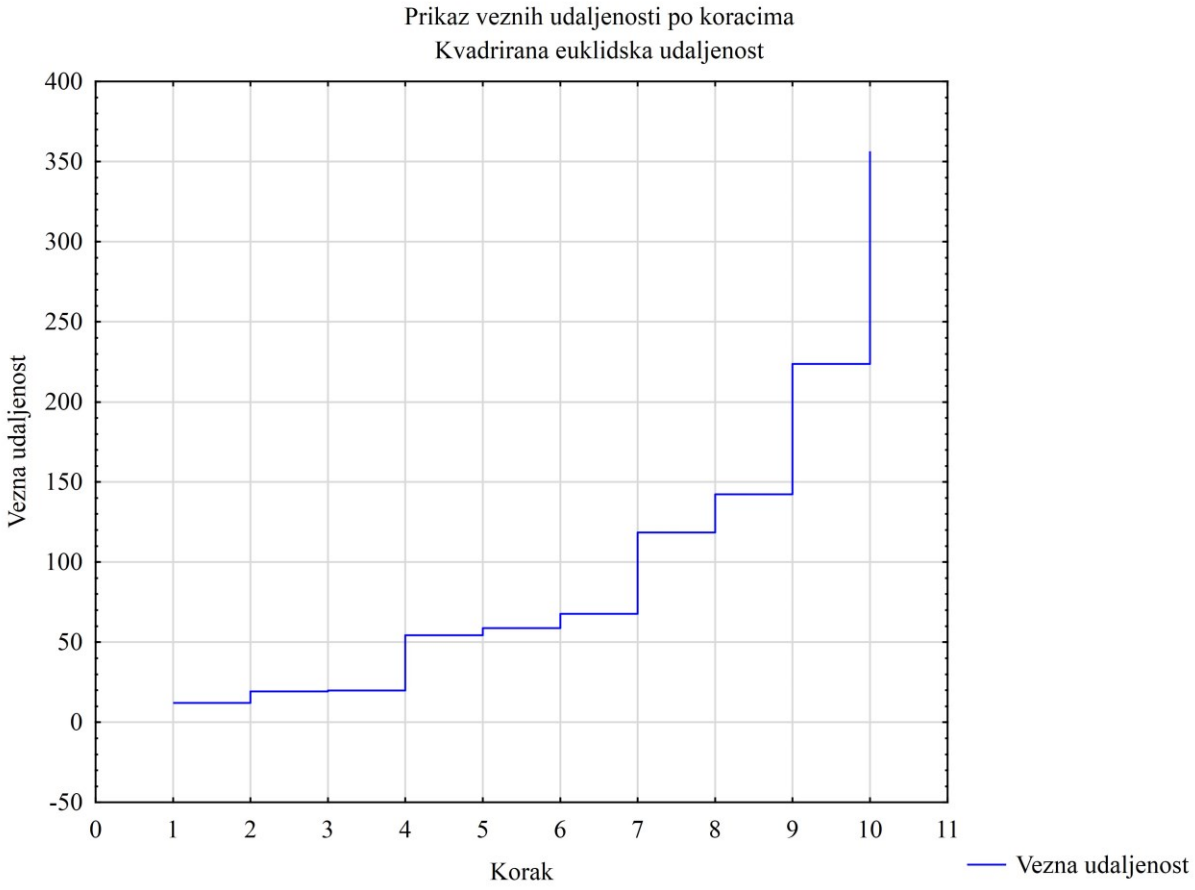
Parametar	**Komunalitet - nerotirani faktori**		**Komunalitet - Varimax rotacija faktora**	
	Iz jednog faktora	**Iz dva faktora**	**Iz jednog faktora**	**Iz dva faktora**
Temperatura vode (°C)	0,40	0,79	0,01	0,79
EC (µS/cm)	0,96	0,97	0,67	0,97
Cl^- (mg/l)	0,84	0,86	0,42	0,86
NO_3^- (mg/l)	0,35	0,46	0,44	0,46
SO_4^{2-} (mg/l)	0,77	0,83	0,29	0,83
HCO_3^- (mg/l)	0,68	0,84	0,80	0,84
Na^+ (mg/l)	0,84	0,85	0,41	0,85
K^+ mg/l)	0,57	0,68	0,15	0,68
Mg^{2+} (mg/l)	0,78	0,90	0,83	0,90
Ca^{2+} (mg/l)	0,90	0,94	0,75	0,94

6.2.2.2.3. Klaster analiza

Analiza na povijesnim podacima

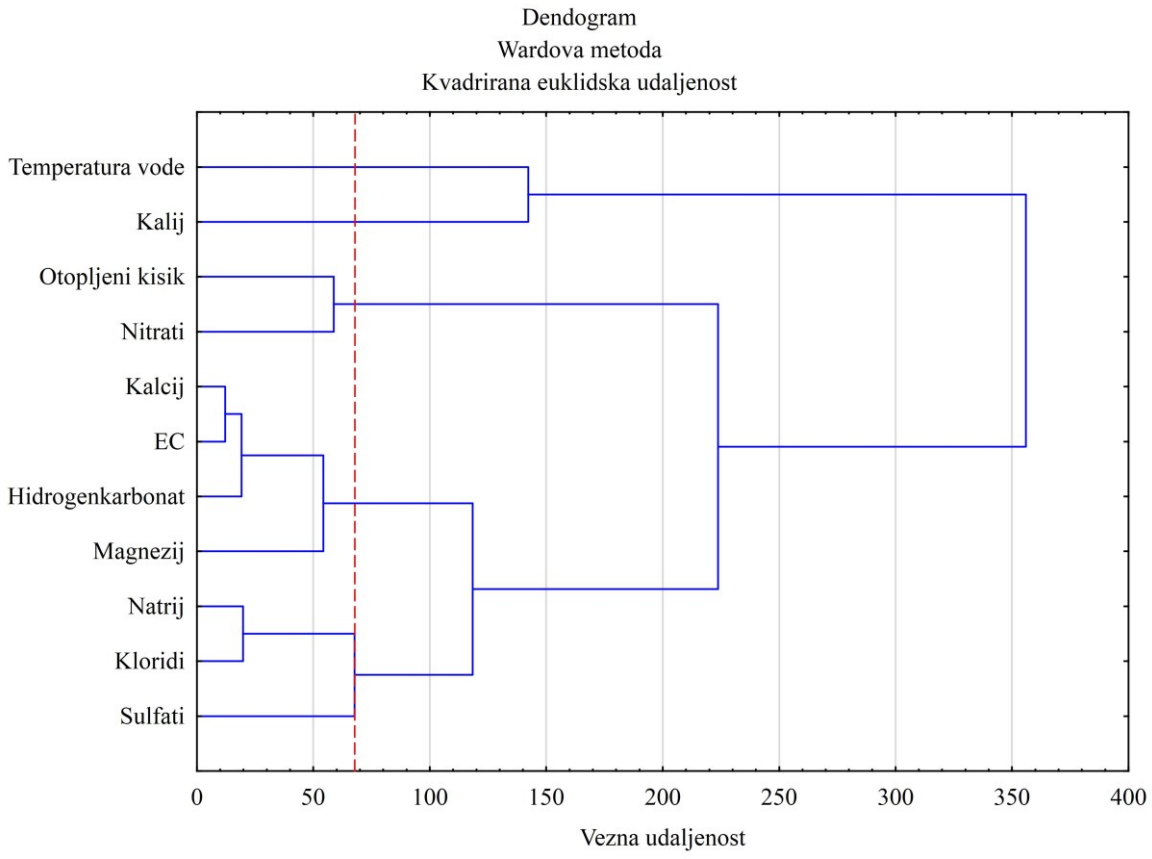
Klaster analiza provedena je na standardiziranim podacima na isti način kao i faktorska analiza. U okviru klaster analize korištene su metoda pojedinačne i potpune povezanosti te Wardova metoda. Za proračun mjera udaljenosti korištene su euklidska i kvadrirana euklidska udaljenost. Za interpretaciju klastera odabrani su rezultati dobiveni Wardovom metodom pomoću kvadrirane euklidske udaljenosti.

Prikaz veznih udaljenosti po koracima (Slika 6.56) poslužio je za definiranje veznih udaljenosti na kojima se izdvajaju klasteri. Vidljivo je da se klasteri u ovom slučaju mogu izdvojiti na četvrtom, sedmom ili devetom koraku. Budući da je na sedmom koraku zabilježena prva značajnija promjena vezne udaljenosti, ona je korištena za izdvajanje klastera. U tom koraku vezna udaljenost raste sa otprilike 68 na 119.



Slika 6.56. Prikaz promjene vezne udaljenosti po koracima izračunate pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na povijesnim analizama podzemne vode

Na Slici 6.57 prikazan je dendogram dobiven pomoću Wardove metode. Izdvojena su tri klastera i dva parametra. Pritom je vrlo bitno naglasiti kako su rezultati vrlo slični rezultatima faktorske analize. Klaster 1 čine sulfati, kloridi i natrij. Ovaj klaster predstavljen je parametrima čije su koncentracije dominantno posljedica antropogenoga utjecaja. Klaster 2 je predstavljen magnezijem, hidrogenkarbonatom, električnom vodljivosti i kalcijem. U ovom klasteru se nalaze parametri koji su dominantno pod prirodnim utjecajem. Klaster 3 čine otopljeni kisik i nitrati koji se prvo povezuju s parametrima iz Klastera 2. Takvi rezultati upućuju na to da je stabilnost nitrata u vodonosnom sustavu uglavnom povezana s dostupnošću otopljenog kisika i povezanom nitrifikacijom, odnosno denitrifikacijom. Izdvojeni parametri su temperatura vode i kalij. Može se pretpostaviti kako su koncentracije kalija i temperature vode parametri za koje se sa sigurnošću ne može utvrditi jesu li više posljedica prirodnog ili antropogenog utjecaja. Bitno je naglasiti kako su više vrijednosti temperature vode zabilježene u urbanom nego u ruralnom dijelu gradu i poljoprivrednim područjima. S druge strane, koncentracije kalija su na pojedinim piezometrima vrlo visoke (Jakuševac), dok su u većini vodonosnika uglavnom niske.



Slika 6.57. Dendogram izračunat pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na povijesnim analizama podzemne vode

Proučavanjem veznih udaljenosti nitrata u odnosu na druge parametre (Tablica 6.24), vidljivo je kako su nitrati bliže klasteru koji je opisan varijablama koje su dominantno uzrokovane prirodnim procesima.

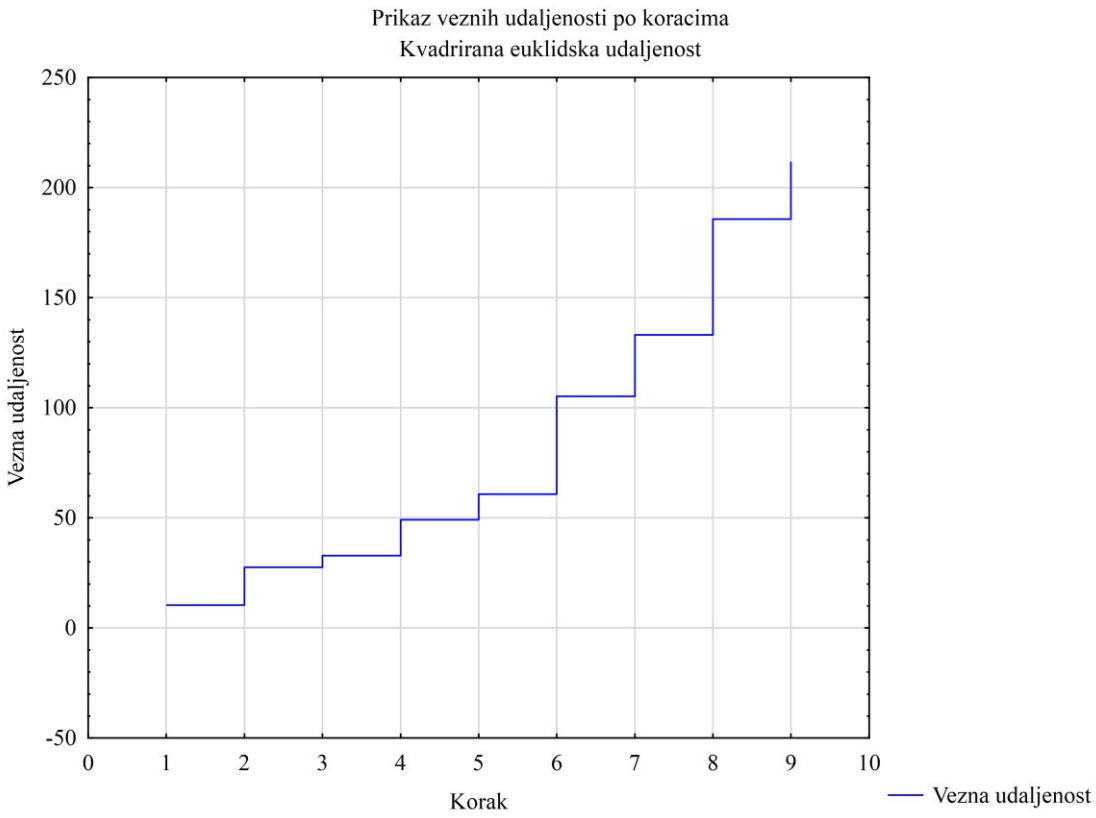
Tablica 6.24. Izračunate vezne udaljenosti za nitrate na povijesnim analizama

Parametar	Kvadrirana euklidska udaljenost
Temperatura vode (°C)	230
O_2 (mg/l)	59
Ca^{2+} (mg/l)	54
Mg^{2+} (mg/l)	60
Na^{+} (mg/l)	93
K^{+} (mg/l)	179
Cl^{-} (mg/l)	107
SO_4^{2-} (mg/l)	113
HCO_3^{-} (mg/l)	73
EC (µS/cm)	56

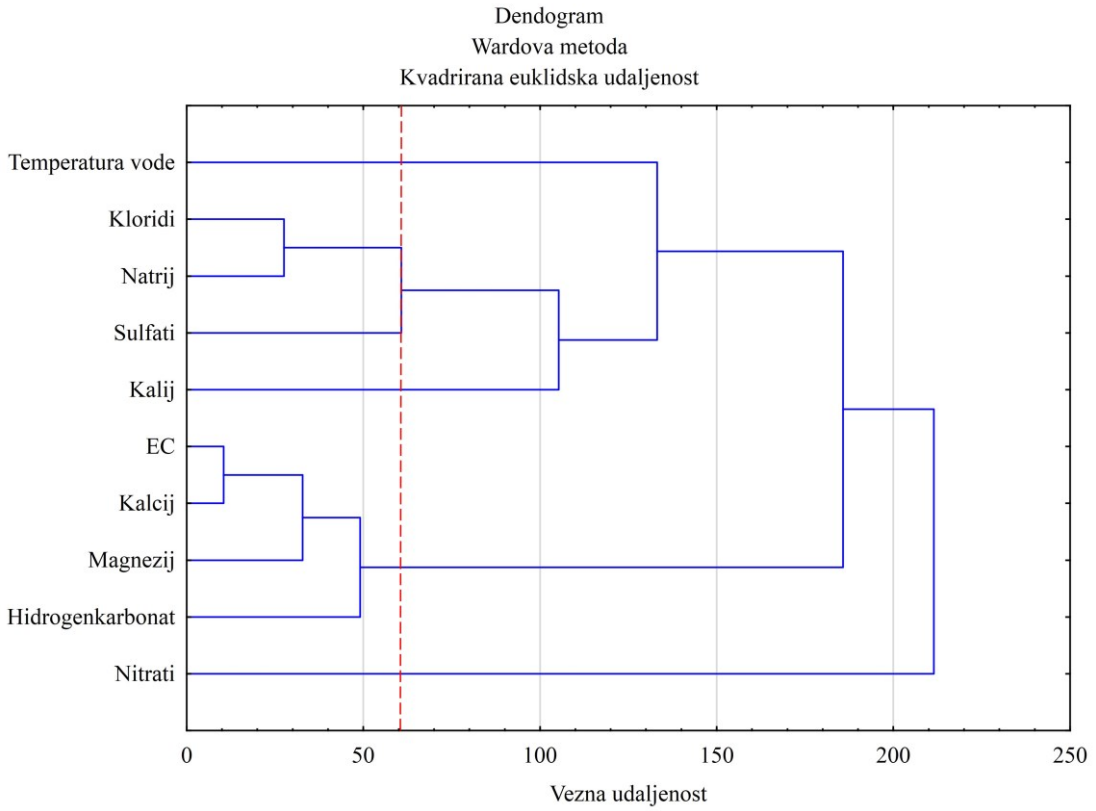
Analize na podacima uzorkovane vode

Rezultati klaster analize provedene na standardiziranim podacima uzorkovane vode generirali su vrlo slične rezultate kao i na podacima povijesnih kemijskih analiza. Kao i u prethodnom slučaju, uočena je dobra podudarnost s rezultatima faktorske analize. Za interpretaciju klastera također je izabrana Wardova metoda.

Promjena veznih udaljenosti prikazana je na Slici 6.58. Rezultati upućuju na to da bi se klasteri trebali raspoznavati na šestom ili osmom koraku. Budući da je prva značajna promjena vezne udaljenosti zabilježena na šestom koraku, ona je korištena za izdvajanje klastera. U tom koraku vezna udaljenost raste sa 61 na 105. Dendogram dobiven pomoću Wardove metode prikazan je na Slici 6.59. U Klaster 1 ponovo pripadaju električna vodljivost, kalcij, magnezij i hidrogenkarbonatni ion, dok Klaster 2 čine koncentracije natrija, klorida i sulfata. Ovakvi rezultati potvrđuju podjelu promatranih parametara u dominantno prirodno, i dominantno antropogeno, uvjetovane klastere. Nitrati se u ovom slučaju ne vežu niti na jedan drugi parametar, što se slaže s pretpostavkom da većinom ovise o koncentracijama otopljenoga kisika. Temperatura vode i kalij predstavljaju izdvojene parametre za koje je zabilježena najveća vezna udaljenost u odnosu na nitrate (Tablica 6.25).



Slika 6.58. Prikaz promjene vezne udaljenosti po koracima izračunate pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na uzorkovanoj vodi



Slika 6.59. Dendogram proračunat pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti na uzorkovanoj vodi

Tablica 6.25. Izračunate vezne udaljenosti za nitrate na uzorkovanoj vodi

Parametar	Kvadrirana euklidska udaljenost
Temperatura vode (°C)	180
EC (µS/cm)	129
Cl^- (mg/l)	129
SO_4^{2-} (mg/l)	154
HCO_3^- (mg/l)	142
Na^+ (mg/l)	167
K^+ (mg/l)	213
Mg^{2+} (mg/l)	116
Ca^{2+} (mg/l)	129

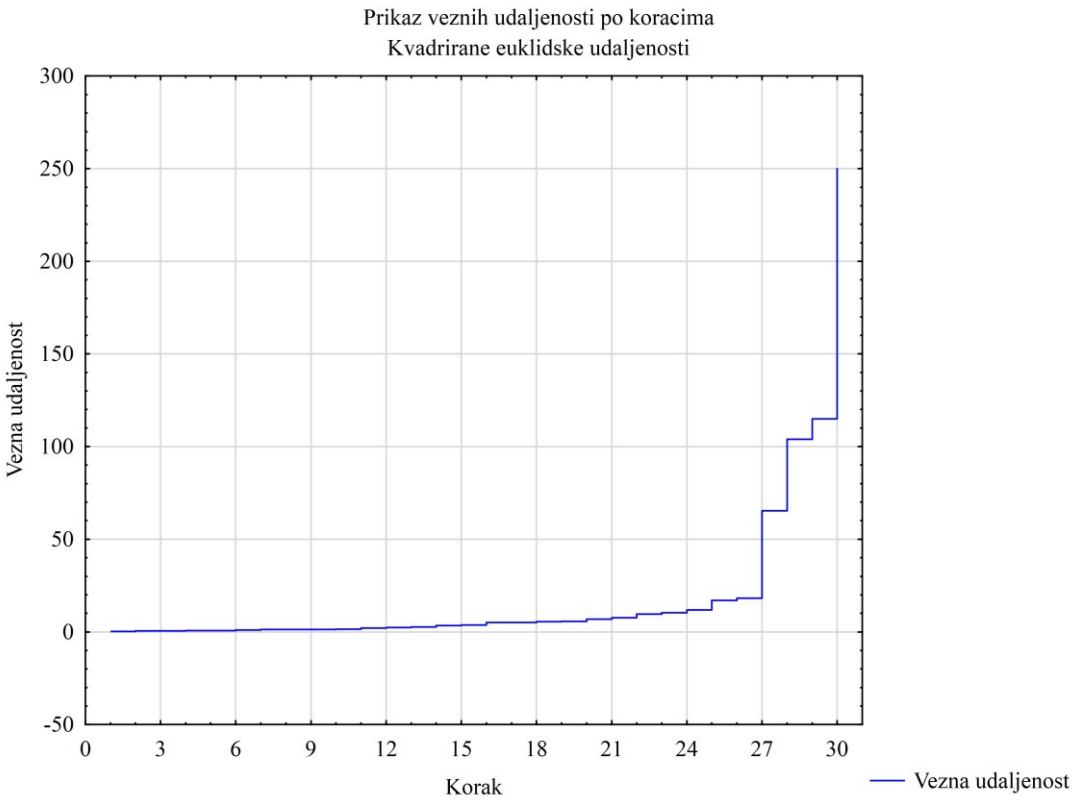
Određivanje podrijetla nitrata po piezometrima

Većina rezultata upućuje na to da koncentracije nitrata u zagrebačkom aluvijalnom vodonosniku većinom ovise o procesu nitrifikacije i dostupnim količinama otopljenog kisika, tj. o aerobnim odnosno anaerobnim uvjetima. Međutim, ukoliko se želi povezati antropogeni utjecaj, odnosno potencijalni izvori onečišćenja nitratima s koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi, onda se mora u obzir uzeti i antropogeno djelovanje. Rezultati stabilnih izotopa nitrata pokazali su kako je podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika u razdoblju uzorkovanja bilo organsko. Dokazano je kako dva glavna izvora onečišćenja predstavljaju otpadne vode i organsko gnojivo, dok je utjecaj mineralnih gnojiva, bar u razdoblju uzorkovanja, minimalan. Međutim, stabilni izotopi nitrata nisu definirali lokacije na kojima prevladava utjecaj pojedinih izvora onečišćenja. S ciljem određivanja podrijetla nitrata na svakom pojedinom piezometru napravljena je klaster analiza na prosječnim vrijednostima uzorkovane vode sljedećih parametara: NO_3^-, Cl^-, Na^+, K^+, SO_4^{2-}, $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, te molarnih omjera NO_3^-/Cl^-, NO_3^-/Na^+, NO_3^-/K^+ i NO_3^-/SO_4^{2-}. Sulfati su uključeni u analizu iz razloga što su u okviru faktorske i klaster analize izdvojeni kao parametar koji može ukazati na antropogeni utjecaj. Srednje vrijednosti prikazane su u Tablici 6.26. Svi podaci su standardizirani prije korištenja klaster analize koja je provedena na isti način kao i u prethodnom dijelu istraživanja, odnosno pomoću tri metode (metoda pojedinačne povezanosti, metoda potpune povezanosti i Wardova metoda) te pomoću dvije mjere za proračun udaljenosti (euklidska i kvadrirana euklidska udaljenost). Za interpretaciju klastera izabrana je Wardova metoda pomoću kvadrirane euklidske udaljenosti.

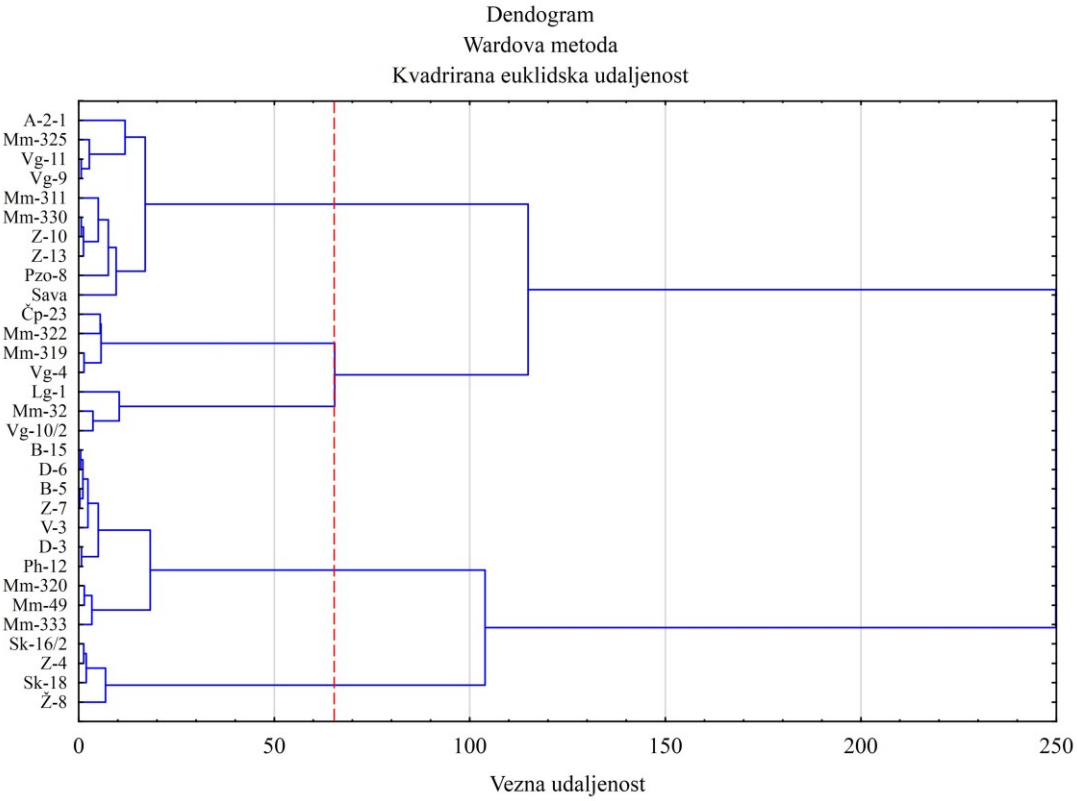
Tablica 6.26. Srednje vrijednosti parametara korištenih u klaster analizi kod određivanja podrijetla nitrata u razdoblju uzorkovanja

Piezometar	NO_3^- (mg/l)	Cl^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	NO_3^-/Cl	NO_3^-/Na^+	NO_3^-/K^+	NO_3^-/SO_4^{2-}
A-2-1	11,51	19,69	5,26	1,34	18,11	9,92	-0,30	0,34	0,86	5,32	0,99
B-15	32,83	81,88	37,86	5,25	52,55	9,62	0,78	0,24	0,32	4,66	0,97
B-5	30,97	83,84	38,86	5,22	49,98	10,33	0,34	0,21	0,30	3,76	0,96
Čp-23	27,52	45,32	12,72	1,94	22,77	7,70	0,10	0,35	0,80	9,62	1,87
D-3	29,08	81,56	36,02	5,12	41,32	9,65	0,07	0,20	0,29	3,54	1,08
D-6	34,99	97,47	36,93	5,18	52,42	9,97	0,38	0,21	0,35	4,28	1,03
Lg-1	27,41	12,92	7,19	2,13	15,97	7,39	1,45	1,20	1,42	8,37	2,60
Mm-311	17,71	26,63	14,84	2,54	19,68	8,35	2,13	0,38	0,44	4,41	1,38
Mm-319	25,97	70,44	28,67	1,84	24,99	9,02	0,32	0,22	0,34	9,84	1,60
Mm-32	15,12	14,36	4,15	1,22	12,39	7,08	1,61	0,60	1,53	7,98	1,89
Mm-320	24,08	64,14	31,33	3,99	22,16	7,66	0,20	0,21	0,28	3,83	1,66
Mm-322	26,40	49,99	27,24	2,85	19,52	7,60	0,27	0,31	0,36	6,02	2,10
Mm-325	19,27	38,74	18,31	4,26	24,41	8,28	-0,20	0,28	0,39	2,87	1,21
Mm-330	13,62	34,24	19,43	3,09	28,12	8,51	2,01	0,23	0,26	2,87	0,75
Mm-333	22,96	84,86	47,04	5,09	23,28	8,48	0,24	0,16	0,18	2,91	1,54
Mm-49	24,95	61,83	28,18	4,66	29,13	9,04	0,30	0,23	0,33	3,61	1,30
Ph-12	24,61	72,15	37,07	5,65	37,54	9,58	0,01	0,20	0,25	2,79	1,02
Pzo-8	6,53	21,14	20,45	3,66	16,24	11,22	2,04	0,18	0,12	1,15	0,62
Sava	6,44	10,37	6,85	1,62	12,89	5,76	1,69	0,36	0,34	2,43	0,76
Sk-16/2	20,07	129,35	55,52	5,67	61,94	11,68	2,78	0,09	0,14	2,24	0,50
Sk-18	18,87	98,03	42,17	5,70	66,93	12,56	3,19	0,11	0,17	2,13	0,44
V-3	36,58	81,53	35,55	4,19	57,92	9,96	0,62	0,25	0,38	5,52	0,98
Vg-10/2	20,72	13,27	6,59	1,94	17,62	7,10	1,18	0,88	1,18	6,99	1,81
Vg-11	14,87	39,42	21,06	3,40	25,36	7,91	0,58	0,23	0,26	3,22	0,91
Vg-4	25,29	59,81	25,55	1,91	26,53	8,09	1,14	0,24	0,38	8,53	1,44
Vg-9	15,40	39,43	16,39	2,66	27,03	8,01	0,46	0,24	0,35	4,36	0,87
Z-10	11,13	29,71	22,40	2,74	22,51	9,27	1,59	0,23	0,22	2,69	0,78
Z-13	10,31	19,38	13,22	2,79	21,42	8,05	1,68	0,30	0,29	2,35	0,74
Z-4	22,11	120,24	48,37	5,29	76,51	12,40	2,71	0,10	0,17	2,66	0,45
Z-7	28,72	81,75	38,68	5,22	48,95	10,01	0,77	0,20	0,28	3,50	0,91
Ž-8	13,28	106,01	44,04	4,98	66,40	14,70	4,24	0,07	0,11	1,68	0,31

Promjena veznih udaljenosti prikazana je na Slici 6.60. Vidljivo je kako se prve značajnije promjene veznih udaljenosti javljaju na 27., odnosno 28. koraku, gdje vezna udaljenost raste s 18 na 65, te nakon toga na 102. Na Slici 6.61 prikazan je dendogram dobiven pomoću Wardove metode. Rezultati upućuju na postojanje četiri ili pet klastera. Izdvajanje četiri klastera uvjetovalo je smisleniju interpretaciju klastera. Vidljivo je kako u Klaster 1 pripada devet piezometara (A-2-1, Mm-311, Mm-325, Mm-330, Pzo-8, Vg-11, Vg-9, Z-10, Z-13) i uzorci iz rijeke Save. U Klaster 2 pripada sedam piezometara (Čp-23, Mm-319, Mm-322, Vg-4, Lg-1, Mm-32 i Vg-10/2). U Klaster 3 pripada 10 piezometara (B-15, B-5, D-3, D-6, Mm-320, Mm-333, Mm-49, Ph-12, V-3 i Z-7), dok u Klaster 4 pripadaju četiri piezometra (Sk-16/2, Sk-18, Z-4 i Ž-8). Srednje vrijednosti i molarni omjeri svakog klastera prikazani su u Tablici 6.27.



Slika 6.60. Prikaz promjene vezne udaljenosti po koracima izračunata pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti



Slika 6.61. Dendogram proračunat pomoću Wardove metode i kvadrirane euklidske udaljenosti

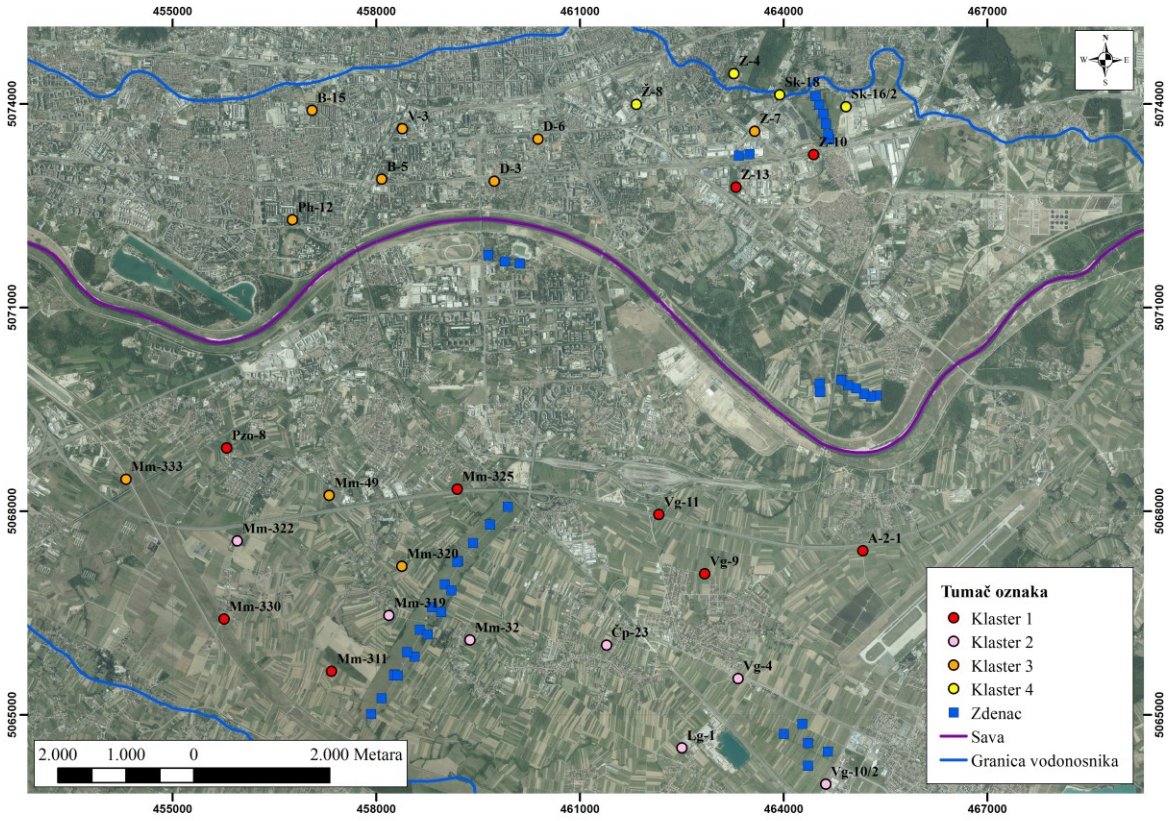
Tablica 6.27. Srednje vrijednosti parametara po klasterima izračunati pomoću Wardove metode

Klaster	NO_3^- (mg/l)	Cl^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	NO_3^-/Cl	NO_3^-/Na^+	NO_3^-/K^+	NO_3^-/SO_4^{2-}
1	12,68	27,88	15,82	2,81	21,58	8,53	1,17	0,28	0,35	3,17	0,90
2	24,06	38,02	16,02	1,98	19,97	7,71	0,87	0,54	0,86	8,19	1,90
3	28,98	79,10	36,75	4,96	41,52	9,43	0,37	0,21	0,30	3,84	1,14
4	18,58	113,41	47,52	5,41	67,94	12,83	3,23	0,10	0,15	2,18	0,42

Prostorna raspodjela piezometara po klasterima prikazana je na Slici 6.62. U Klaster 1 pripadaju piezometri čije su lokacije vrlo različite, odnosno dio njih se nalazi na lijevom zaobalju rijeke Save, u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak, dok se dio njih nalazi na desnom zaobalju rijeke Save, odnosno u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka i Velika Gorica. Ono što je vrlo bitno napomenuti jest da se u ovom klasteru nalaze i uzorci iz rijeke Save što upućuje na to da rijeka Sava ima utjecaj na neke od piezometara, ponajprije one koji se nalaze u njenoj blizini. U Klasteru 2 nalaze se piezometri s desnog zaobalja Save. Ono što je karakteristično za ove piezometre su najveće vrijednosti svih molarnih omjera i najmanje vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. U Klasteru 3 većinom se nalaze piezometri iz središnjeg dijela grada i nekoliko piezometara s područja Male Mlake. Vidljivo je kako je ovaj klaster okarakteriziran s najvećim vrijednostima nitrata te puno višim koncentracijama svih ostalih iona nego što je to slučaj u Klasteru 1 i 2. Također, zabilježene su i najmanje vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$. U Klasteru 4 nalaze se piezometri iz priljevnog područja crpilišta Sašnjak i Žitnjak, kod kojih je karakteristična pojava najviših koncentracija svih iona, osim nitrata, najviše vrijednosti stabilnih izotopa nitrata i najmanje vrijednosti svih molarnih omjera.

Evidentno je kako su posljedica povišenih koncentracije nitrata u Klasteru 3 i 4 otpadne vode, budući da se većina piezometara nalazi u urbanom dijelu grada Zagreba. Najvjerojatnije se radi o procjeđivanju iz propusne kanalizacijske mreže u urbanom dijelu grada, odnosno o propusnim septičkim jamama u dominantno poljoprivrednim i ruralnim područjima. Također, u Klasteru 4 vjerojatno se radi o pojačanom utjecaju otpadnih voda iz industrije, budući da se na tim piezometrima pojavljuju najviše koncentracije sulfata, klorida i natrija. Isto tako, najveće vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, istovremeno veće od gornje granice intervala karakterističnog za pojavu nitrifikacije dušikovih organskih spojeva, mogu ukazivati na pojavu slabe denitrifikacije u podzemnoj vodi koja se pojavljuje na ova četiri piezometra. Određena svjetska istraživanja pokazala su kako je molarni omjer nitrata i kalija puno veći u organskom gnojivu nego što je to slučaj kod otpadne vode i mineralnog gnojiva. Za pretpostaviti je kako najveći molarni omjeri u Klasteru 2, uzimajući u obzir izotopni sastav te lokacije i priljevna područja promatranih piezometara, upućuju na to da su koncentracije

nitrata posljedica korištenja organskog gnojiva. Molarni omjeri iz piezometara u Klasteru 1 slični su molarnim omjerima iz Klastera 3 i 4, ali su koncentracije puno niže. Takvi molarni omjeri upućuju na otpadne vode kao glavni izvor onečišćenja nitratima na piezometrima koji se nalaze u Klasteru 1.



Slika 6.62. Prostorna raspodjela piezometara pojedinog klastera

6.3. Trendovi nitrata

Prije izrade trendova nitrata, piezometri koji nisu zadovoljili početne kriterije za izračun trendova, koji su definirani u poglavlju 4.2, izbačeni su iz daljnje analize. Od 153 piezometra, za konačni izračun trendova korišten je 101 piezometar (Prilog 6). U Prilogu 6 prikazano je područje u kojem se nalazi piezometar, broj podataka zabilježenih u obliku manje od (< od) ili kao nula (0), broj stršećih vrijednosti, broj kvartala, broj uzastopnih kvartala, najveći uzastopni nedostatak kvartala, ukupni nedostatak kvartala te razdoblje mjerenja koje je korišteno u izradi trendova. U Prilogu 7 prikazani su dijagrami pravokutnika koncentracija nitrata. Trendovi nitrata napravljeni su na četiri razine (na razini pojedinačnog piezometra, na razini grupiranih područja, na razini lijevog i desnog zaobalja Save i na razini cijelog vodonosnika).

Na prvoj razini napravljeni su trendovi za svaki piezometar posebno. Detaljni rezultati svakog piezometra zasebno prikazani su u Prilogu 8, dok su sumarni rezultati trendova po piezometrima prikazani u Tablici 6.28. Trend 1 prikazuje procjenu trenda bez uzimanja u obzir podataka izmjerenih u zadnjoj godini. Na temelju tog trenda konstruirani su intervali pouzdanosti i predviđanja. Nakon toga konstruiran je trend 2 koji predstavlja trend u kojem su uključeni podaci iz zadnje godine. Na taj način testirano je utječu li podaci u zadnjoj godini na promjenu trenda, ostaje li trend u procijenjenim intervalima pouzdanosti te ostaju li srednje vrijednosti novih analiza unutar intervala predviđanja.

Tablica 6.28. Sumarni rezultati analize trendova

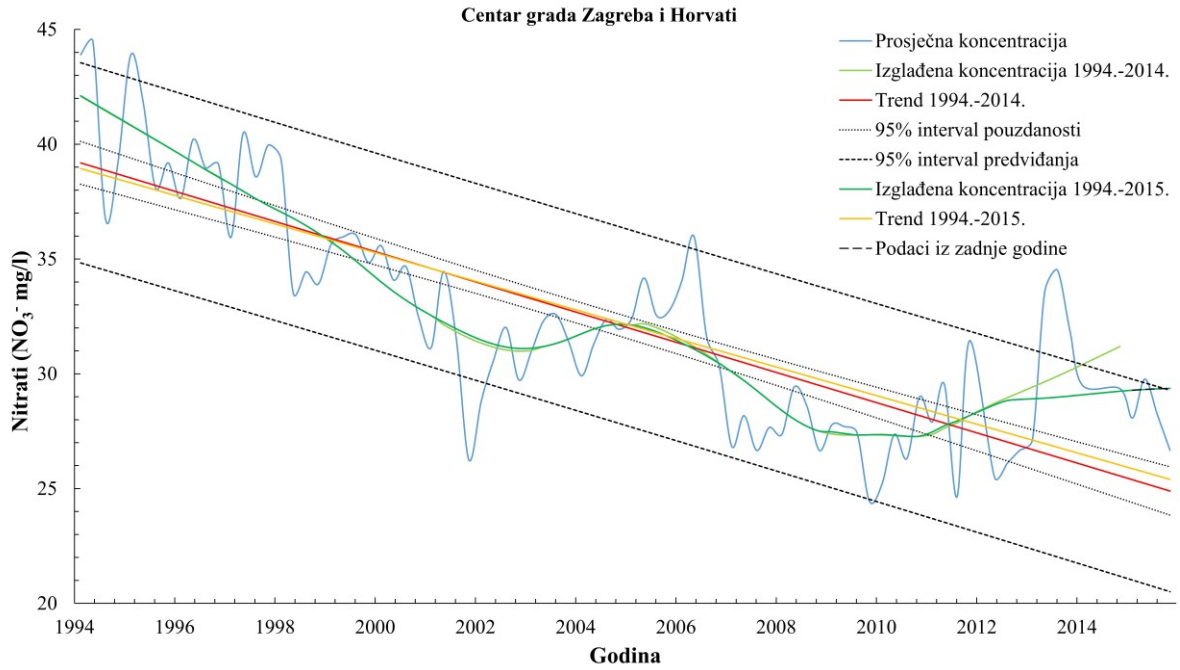
Podatak	Izglađeni podaci				Bez izglađivanja podataka			
	Trend 1	Trend 2	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja	Trend 1	Trend 2	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja
Statistički značajan	83	84	74	69	66	68	98	87
Silazni trend	52	49			44	43		
Uzlazni trend	31	35			22	25		
Nema trenda	18	17			35	33		

Rezultati pokazuju kako su u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika na većini lokacija na kojima su mjerene koncentracije nitrata utvrđeni silazni trendovi, ili ih uopće nema. Vidljivo je kako je izglađivanje podataka uvjetovalo nastanak više statistički značajnih trendova, što je bilo i očekivano. Međutim, podaci bez izglađivanja uvjetovali su nastanak širih intervala pouzdanosti i predviđanja, radi čega je na većini piezometara vrlo veliki postotak novih srednjih vrijednosti (kvartalne vrijednosti izračunate na temelju koncentracija iz zadnje dostupne godine promatranoga piezometra) ostao unutar procijenjenih intervala predviđanja (87 od 101 piezometar). Također, na većini piezometara (98 od 101) novi podaci nisu uvjetovali izlazak trenda iz procijenjenih granica pouzdanosti. Svi ti rezultati upućuju na to da izglađivanje rezultata uvjetuje više statistički značajnih trendova, dok analiza bez izglađivanja pokazuje šire, ali realnije intervale pouzdanosti i predviđanja. S obzirom na sve navedeno, rezultati analize trendova pomoću ove metodologije upućuju na to da se linearna regresija može koristiti u procjeni trendova koncentracija iona u podzemnoj vodi, te da u kombinaciji s promatranim intervalima pouzdanosti i predviđanja može poslužiti kao alat za procjenu kretanja koncentracija u bližoj budućnosti. Pritom, procjena trendova izvedena na ovaj način je realna i izvediva samo u slučaju kada se isključuje mogućnost pojave

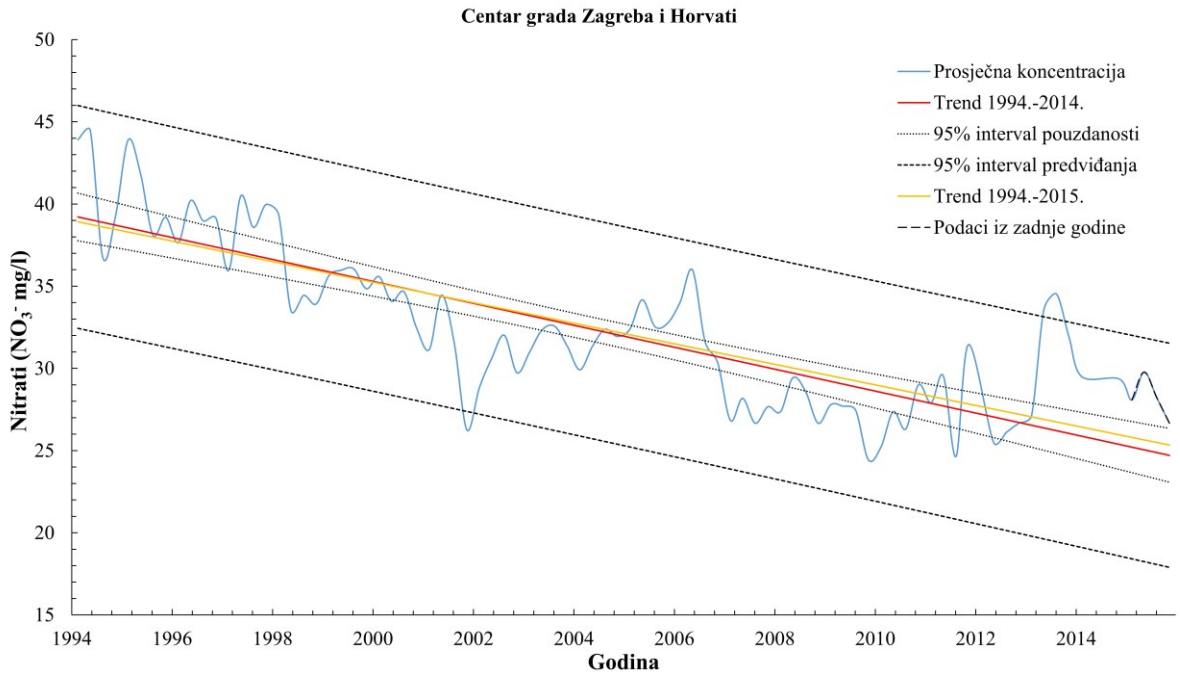
akcidentnih situacija koje puno ozbiljnije mogu ugroziti promjenu kvalitete podzemne vode. Također, bitno je naglasiti da se na većini piezometara kvaliteta podzemne vode ne prati na mjesečnoj razini, što znači da većina agregiranih srednjih vrijednosti predstavlja prosjek maksimalno dvije do tri vrijednosti, a u dosta slučajeva i samo jednu izmjerenu vrijednost.

Za potrebe analize trenda na drugoj razini podaci su agregirani na grupiranim piezometrima po priljevnim područjima crpilišta. Na Slikama 6.63 i 6.64 prikazani su trendovi dobiveni za područje centra grada Zagreba i Horvata. Trendovi su procijenjeni temeljem podataka s osam piezometara (B-5, D-6, V-2, V-3, V-5, H-1, Ph-12 i Ph-17), za razdoblje od 1994. do 2015. godine. U oba slučaja, za izglađene i neizglađene podatke, generiran je statistički značajan silazni trend. Podaci iz zadnje godine praćenja nisu uvjetovali veliku promjenu trenda, kao ni izlazak koncentracija izvan granica predviđanja.

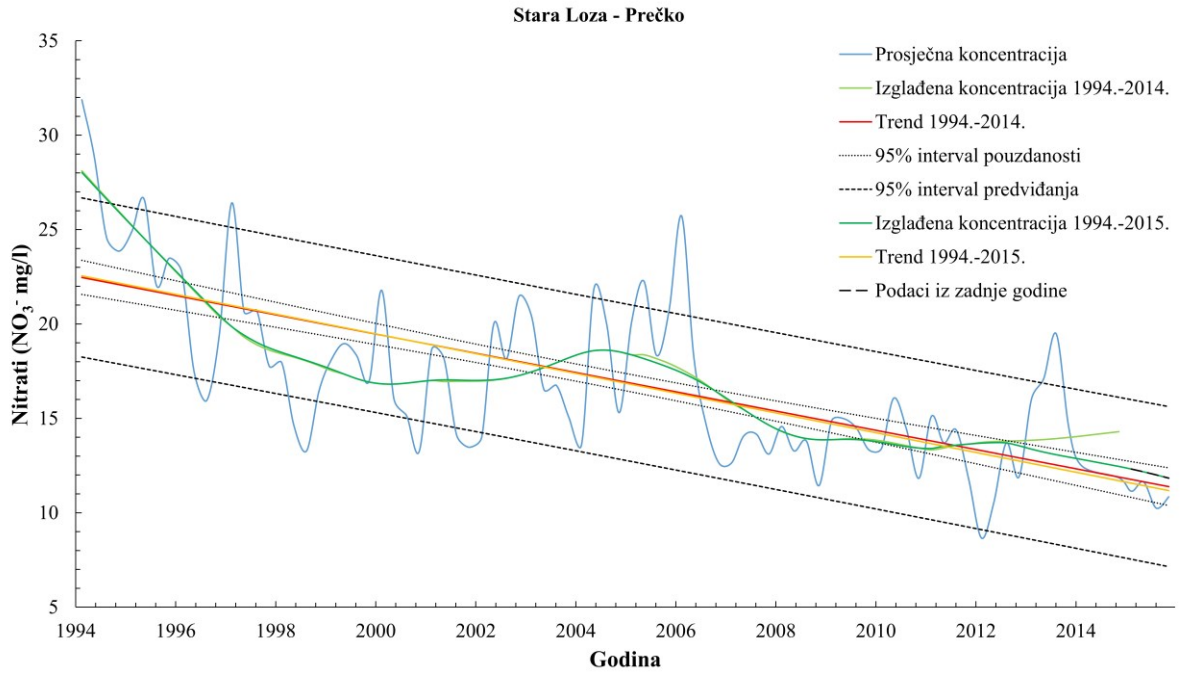
Na Slikama 6.65 i 6.66 prikazani su trendovi dobiveni za područje zapadnog dijela grada Zagreba, odnosno za područje Stare Loze i Prečkog. Trendovi su procijenjeni temeljem podataka sa sedam piezometara (Pp-11, Pp-16, Pp-20, Pr-4, Psl-5, Psl-6 i Spb-10), za razdoblje od 1994. do 2015. godine. U oba slučaja javljaju se statistički značajni silazni trendovi. Podaci iz zadnje godine praćenja nisu uvjetovali gotovo nikakvu promjenu trenda.



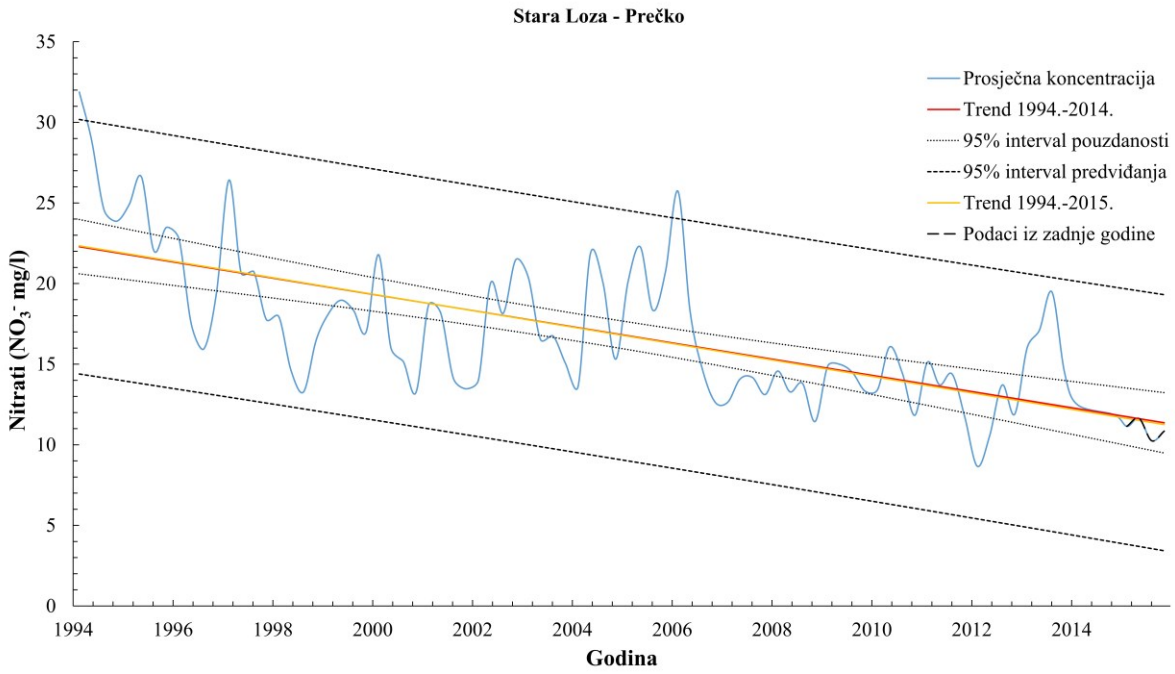
Slika 6.63. Procjena trenda nitrata u centru grada Zagreba i priljevnom području crpilišta Horvati na izglađenim podacima



Slika 6.64. Procjena trenda nitrata u centru grada Zagreba i priljevnom području crpilišta Horvati na neizglađenim podacima

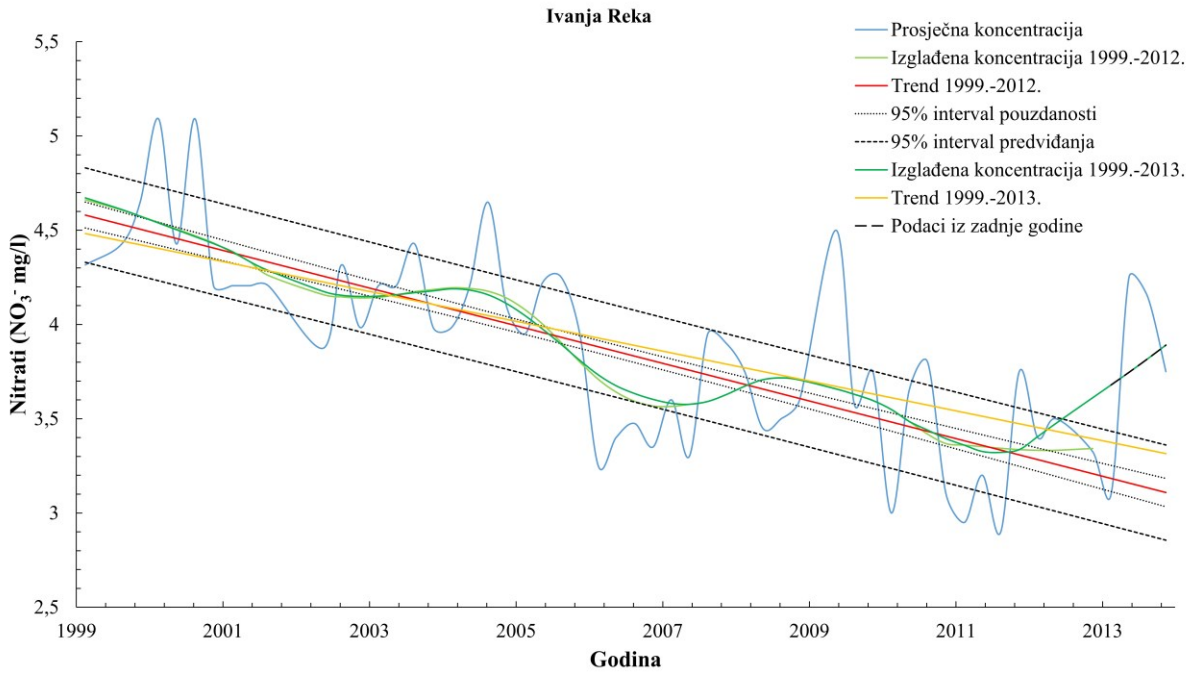


Slika 6.65. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Stara Loza i Prečko na izglađenim podacima

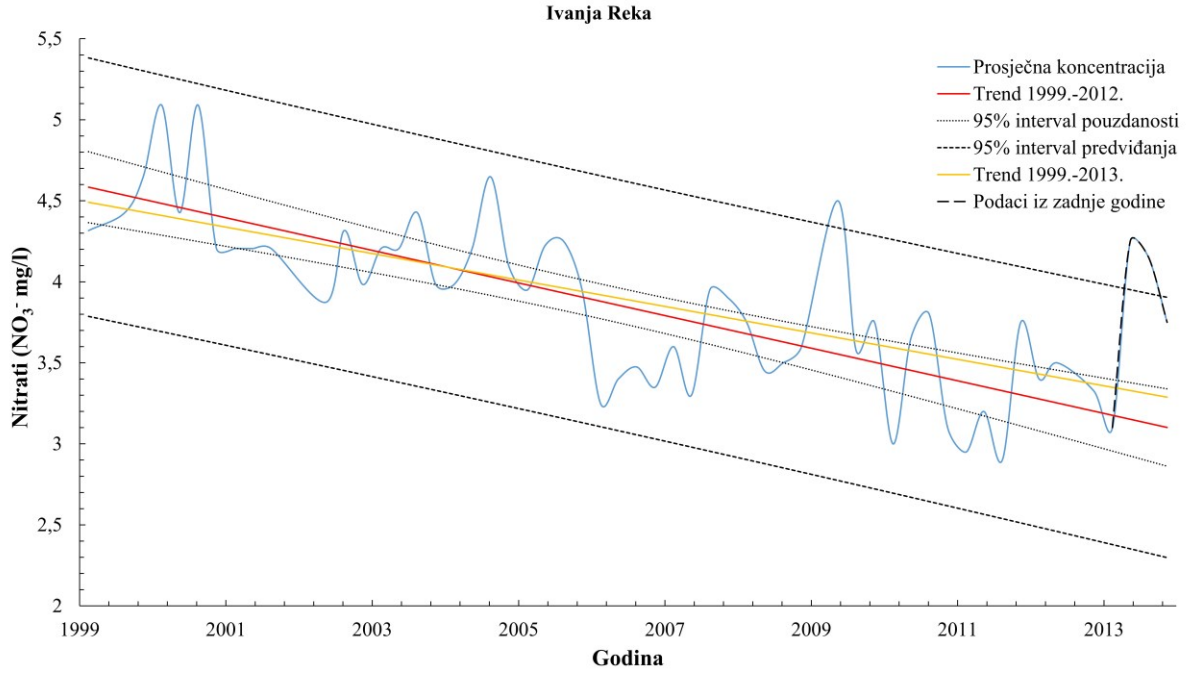


Slika 6.66. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Stara Loza i Prečko na neizglađenim podacima

Na Slikama 6.67 i 6.68 prikazani su trendovi s područja Ivanje Reke. Trendovi su utvrđeni na temelju dva piezometra (Ir-111/P, Ir-112/P), za razdoblje od 1999. do 2013. godine. Iako je u oba slučaja također zabilježen statistički značajan silazan trend, vidljivo je kako trend s novim podacima izlazi iz definiranih intervala pouzdanosti, ali i kako nove koncentracije nitrata izlaze iz projiciranih intervala predviđanja, što upućuje na značajniju promjenu koncentracija nitrata u navedenom području. Međutim, vidljivo je i kako su koncentracije nitrata vrlo niske na promatranom području, te kao takve možda predstavljaju prirodno uvjetovane koncentracije.



Slika 6.67. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Ivanja Reka na izglađenim podacima

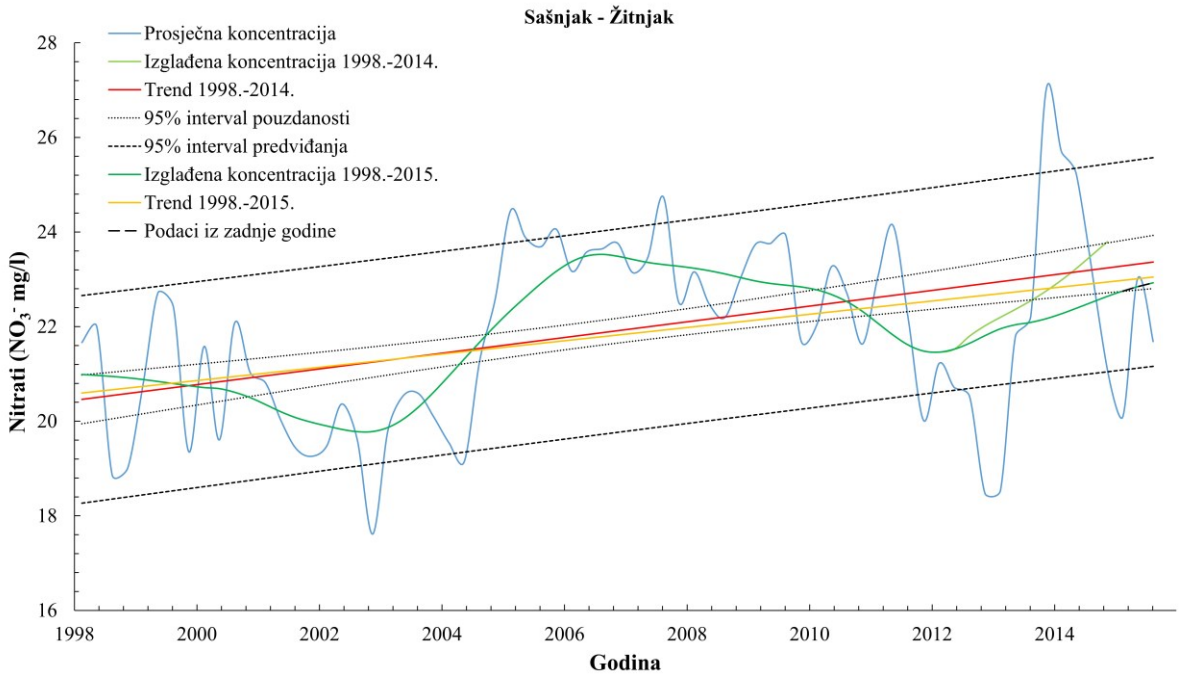


Slika 6.68. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Ivanja Reka na neizglađenim podacima

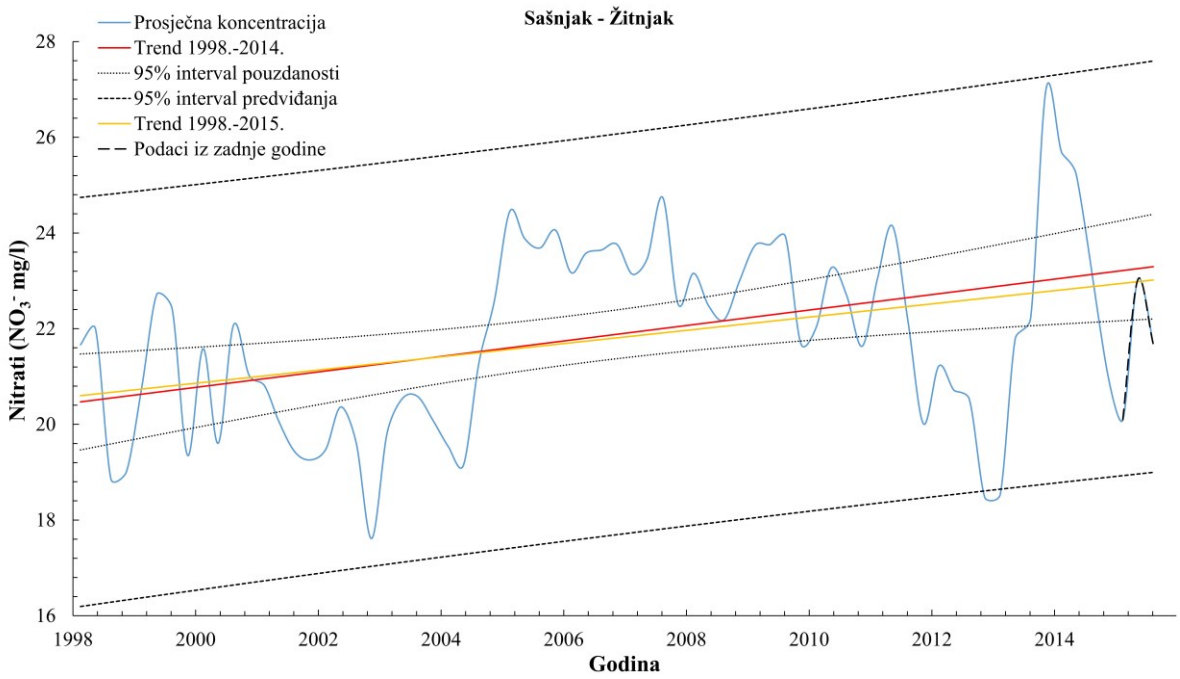
Na Slikama 6.69 i 6.70 prikazani su trendovi s piezometara na području Sašnjaka i Žitnjaka. Trendovi su napravljeni na temelju podataka s osam piezometara (Žk-1, Sk-17, Sk-18, Z-2, Z-4, Z-6, Z-7 i Z-10), za razdoblje od 1998. do 2015. godine. Na ovom području se

pojavljuju statistički značajni uzlazni trendovi. Vrijednosti koncentracija u zadnjoj godini nisu uzrokovale nikakvu značajnu promjenu trenda te su svi podaci upali u definirane intervale predviđanja. Iako se pojavljuju uzlazni trendovi, koncentracije nitrata ne dosežu MDK vrijednosti za pitku vodu, ali svakako upućuju na porast antropogenog utjecaja u zadnjih nekoliko godina na ovom području.

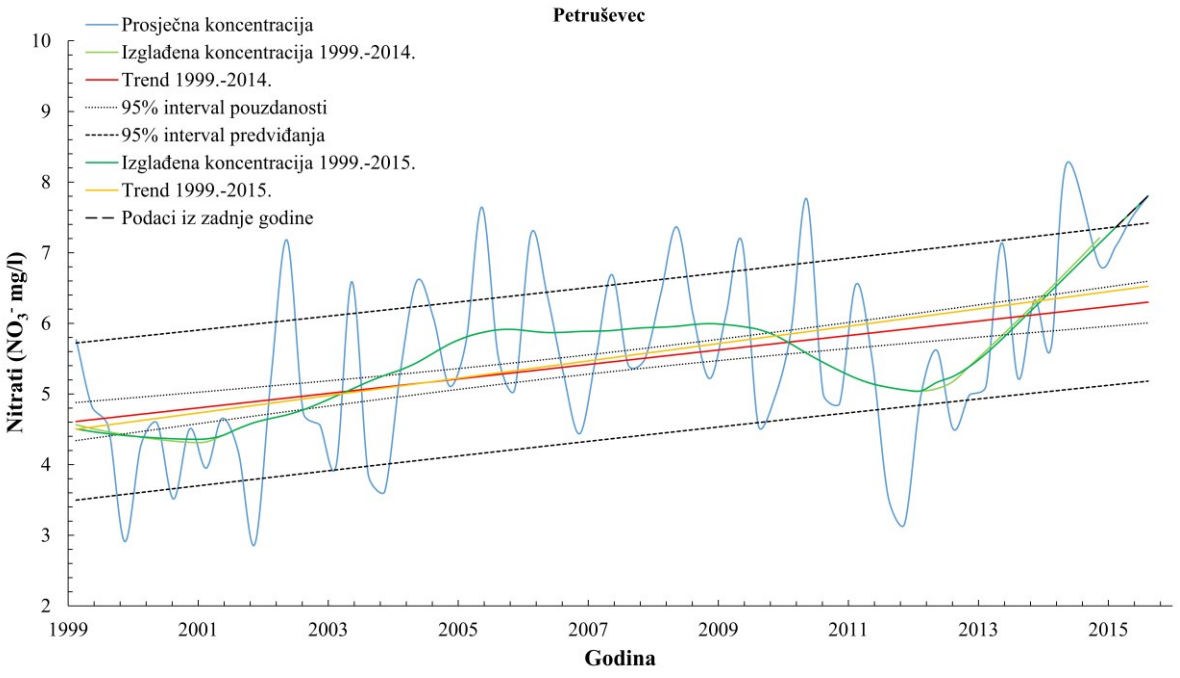
Na Slikama 6.71 i 6.72 prikazani su trendovi s područja Petruševca. Trendovi su napravljeni na temelju podataka s 13 piezometara (Ppe-11, Ppe-16, Pp-18/30, Pp-19, Pp-21, Pp-23/5, Pp-25/D, Pp-25/P, Pp-26/D, Pp-26/P, Pp-27/D, Pp-27/P, Pp-7), za razdoblje od 1999. do 2015. godine. Zabilježeni su statistički značajni uzlazni trendovi, ali su koncentracije vrlo niske. Koncentracije nitrata iz zadnje godine mjerenja nisu značajno utjecale na promjenu trenda, ali su kod izglađenih podataka srednje vrijednosti izašle izvan intervala predviđanja.



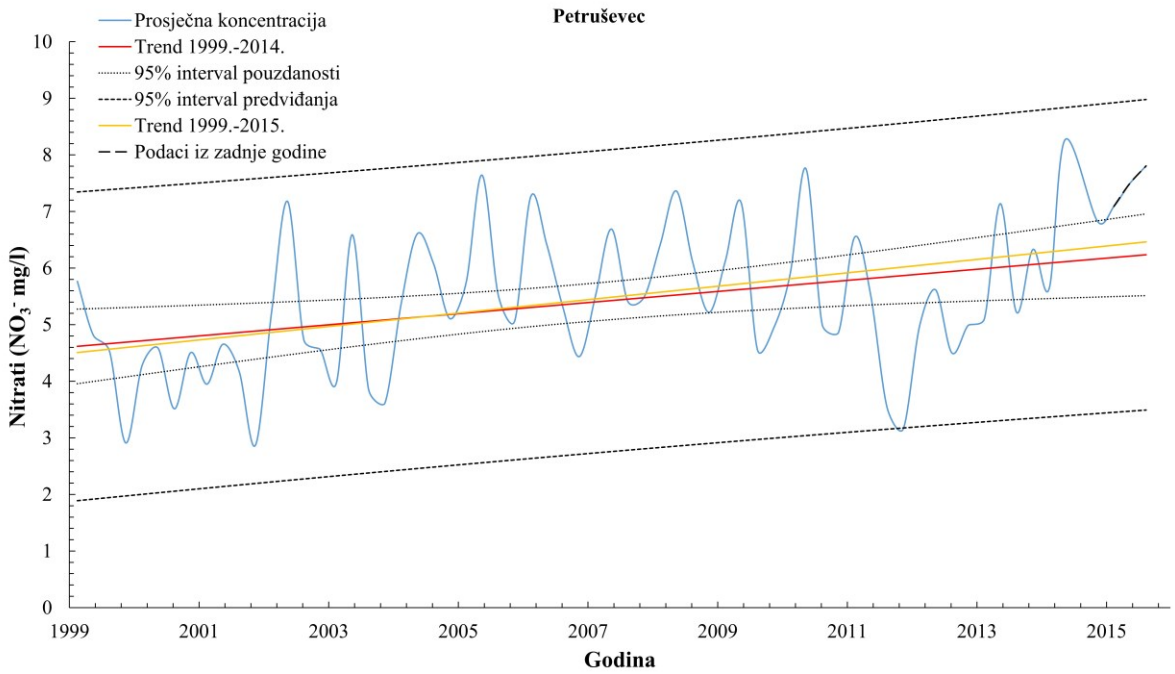
Slika 6.69. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak na izglađenim podacima



Slika 6.70. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak na neizglađenim podacima



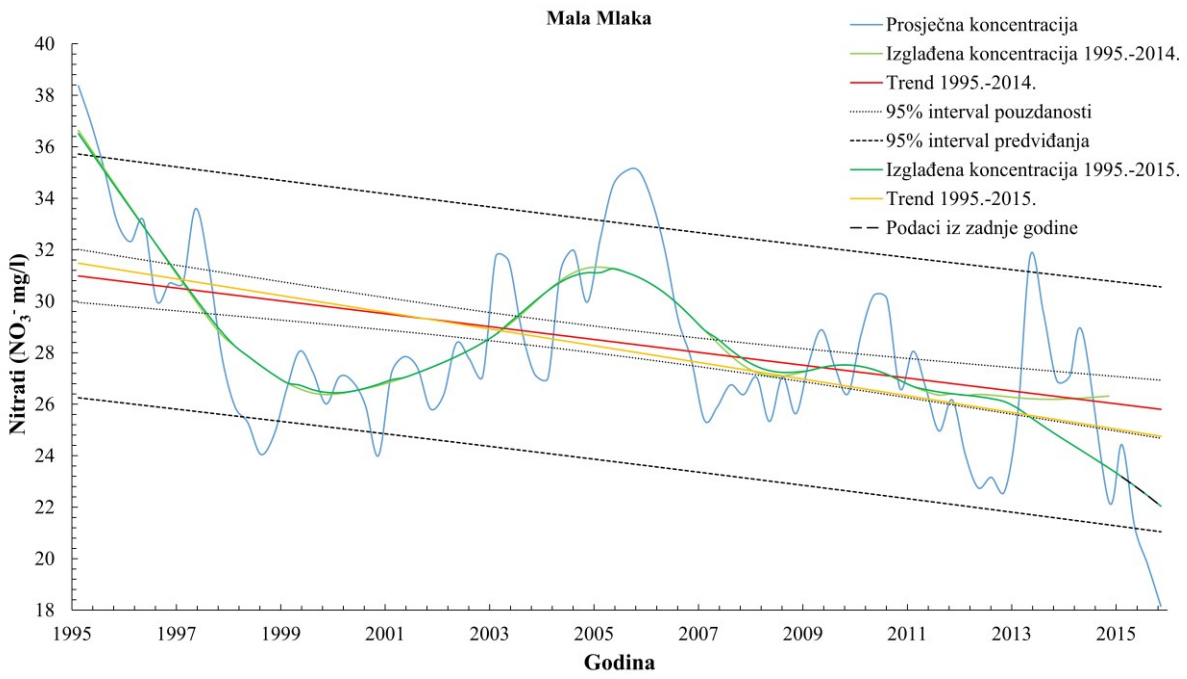
Slika 6.71. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Petruševec na izglađenim podacima



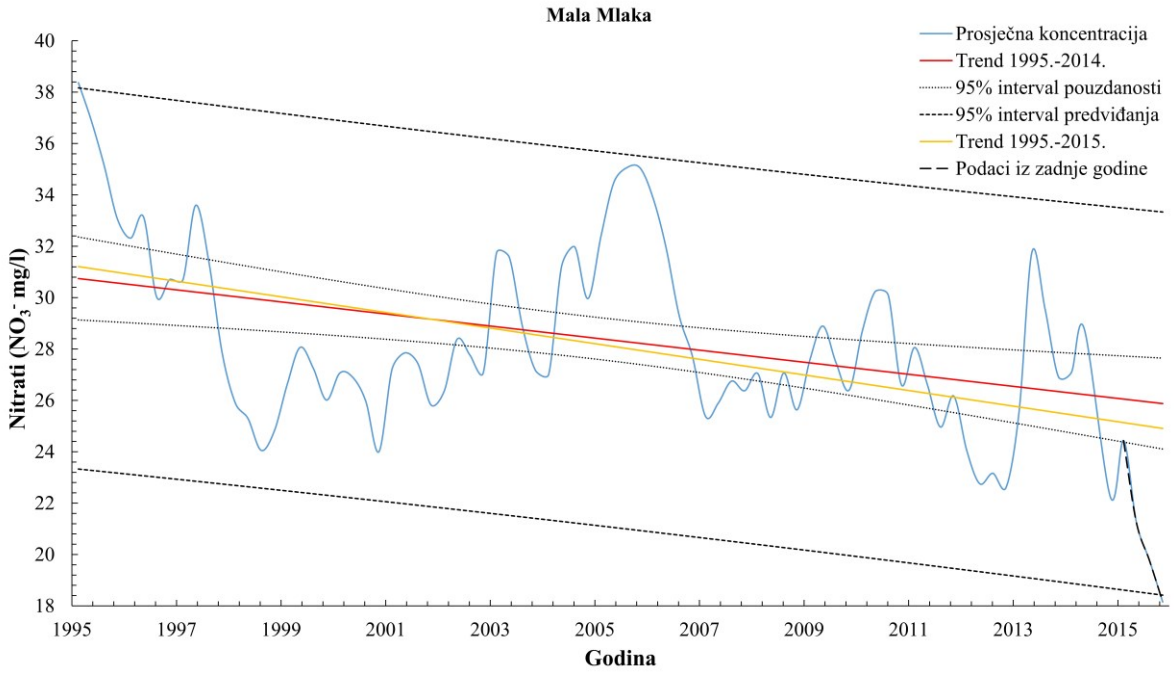
Slika 6.72. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Petruševec na neizglađenim podacima

Na Slikama 6.73 i 6.74 prikazani su trendovi s područja Male Mlake. Konstruirani su na temelju podataka s 11 piezometara (Mm-310, Mm-311, Mm-319, Mm-320, Mm-321, Mm-323, Mm-325, Mm-330, Mm-331, Mm-332, Pzo-12), za razdoblje od 1995. do 2015. godine. Zabilježeni su statistički značajni silazni trendovi. Iako su u ovom području na kraju 2015. godine zabilježene najniže koncentracije nitrata u zadnjih 10 godina, procjena trenda niti u jednom slučaju nije izašla van granica intervala pouzdanosti. S druge strane, podaci su izašli van intervala predviđanja.

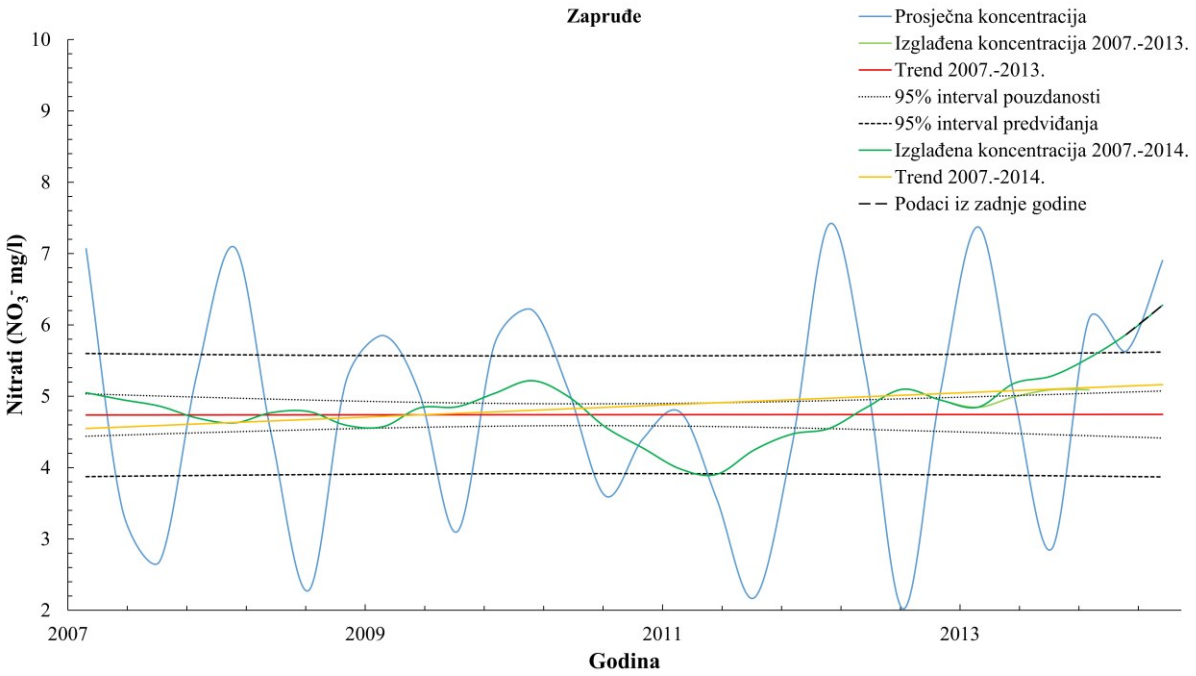
Na Slikama 6.75 i 6.76 prikazani su trendovi nitrata za područje Zapruđa. Trendovi su napravljeni na temelju podataka s pet piezometara (Pz-21, Pz-26, Pz-33, Pz-11, Pz-22), za razdoblje od 2007. do 2014. godine. U ovom području rast koncentracija, je u slučaju izglađivanja koncentracija, u zadnjoj godini uvjetovao nastanak statistički značajnog uzlaznog trenda te izlazak trenda iz intervala pouzdanosti, kao i podataka izvan granica intervala predviđanja. Na podacima koji nisu izglađivani vidljivo je kako trend ne postoji te su nove vrijednosti koncentracija nitrata vrlo malo utjecale na promjenu trenda.



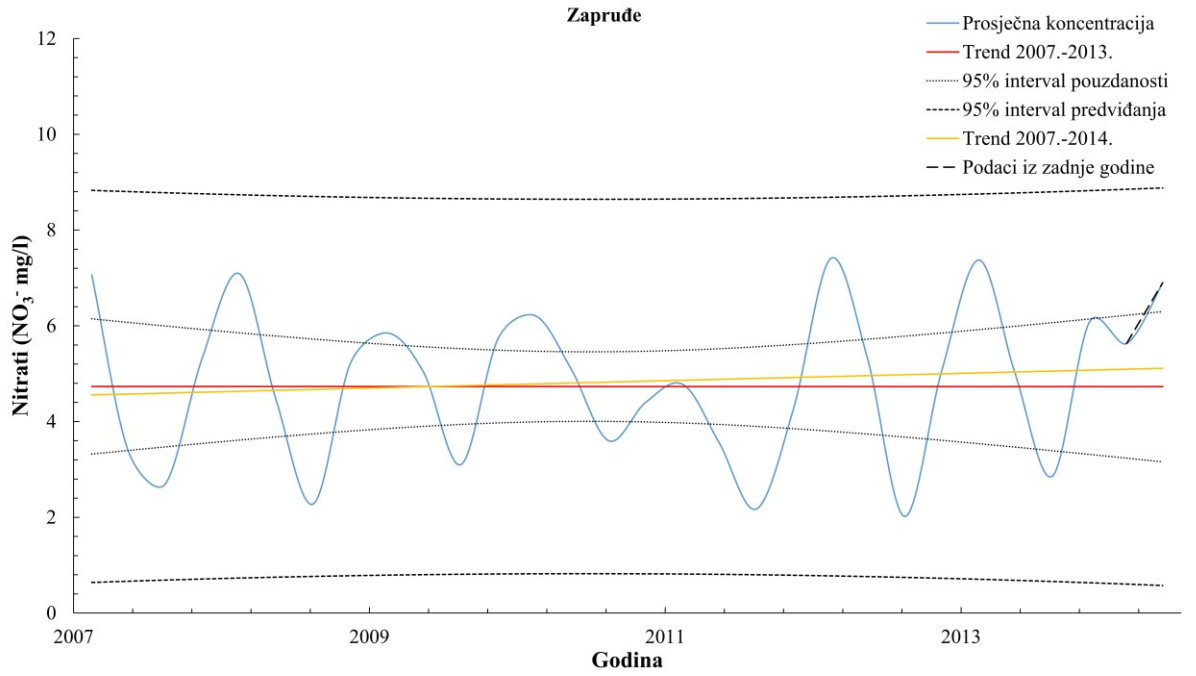
Slika 6.73. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka na izglađenim podacima



Slika 6.74. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka na neizglađenim podacima



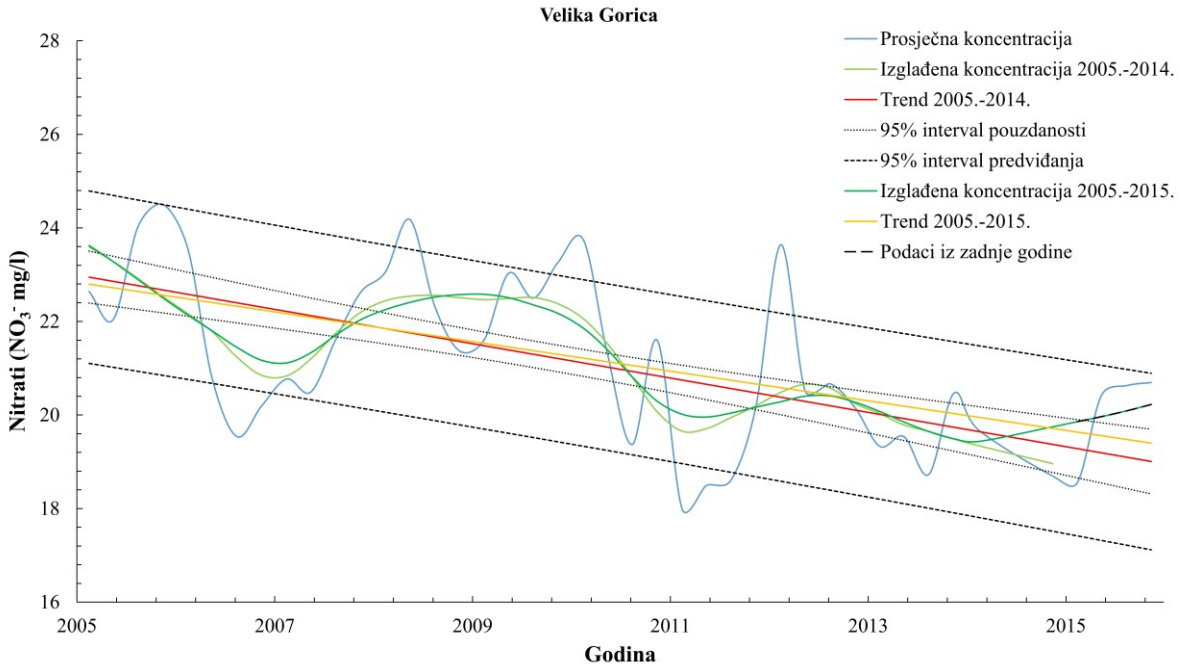
Slika 6.75. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Zapruđe na izglađenim podacima



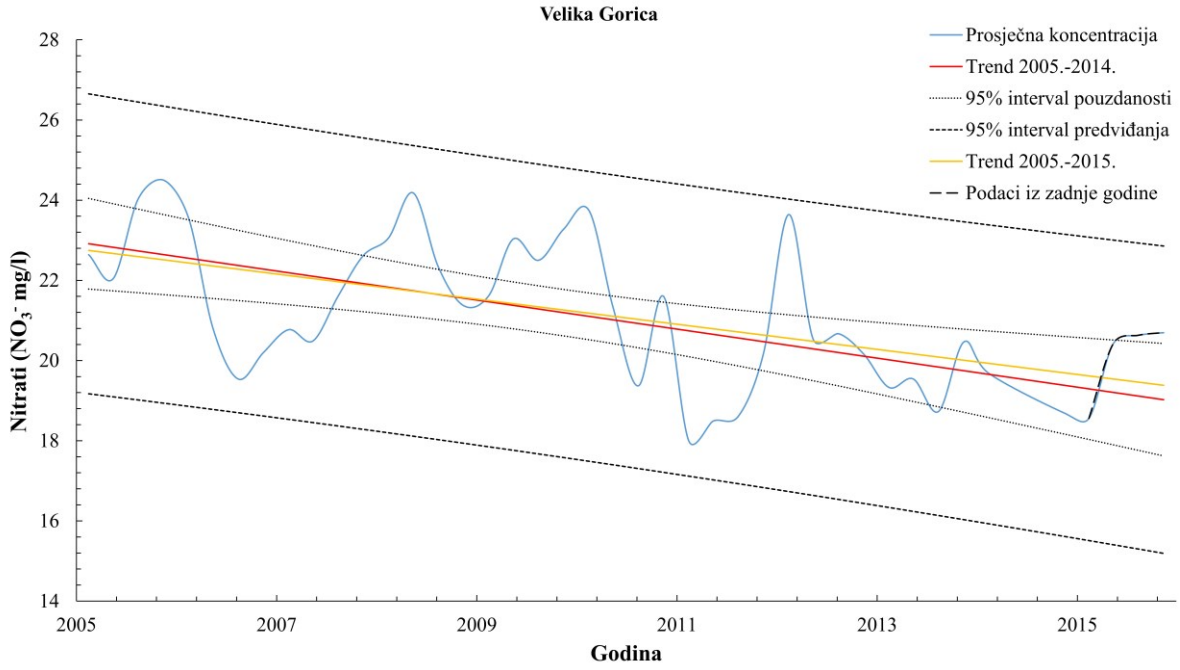
Slika 6.76. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Zapruđe na neizglađenim podacima

Na Slikama 6.77 i 6.78 prikazani su trendovi na području Velike Gorice. Za procjenu trenda korišteni su podaci s pet piezometara (Lg-1, P-7, Vg-1, Vg-4, Vg-6), za razdoblje od 2005. do 2015. godine. U oba slučaja zabilježeni su statistički značajni silazni trendovi.

Koncentracije nitrata u zadnjoj godini nisu uvjetovale izlazak trendova iz intervala pouzdanosti, kao ni izlazak novih podataka iz intervala predviđanja.

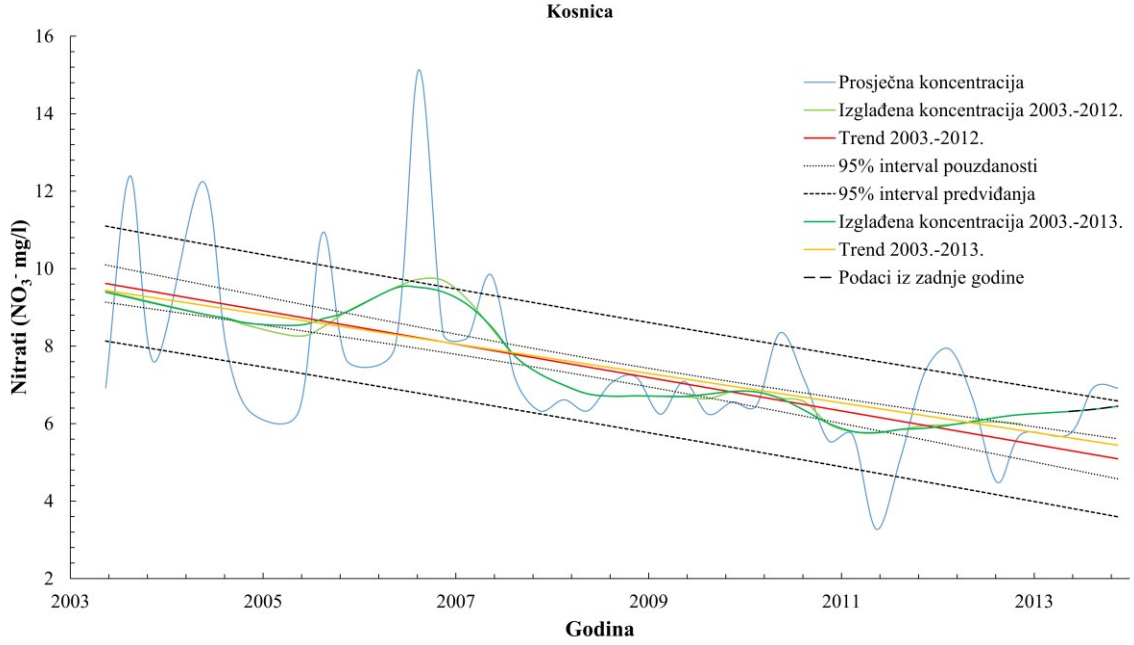


Slika 6.77. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Velika Gorica na izglađenim podacima

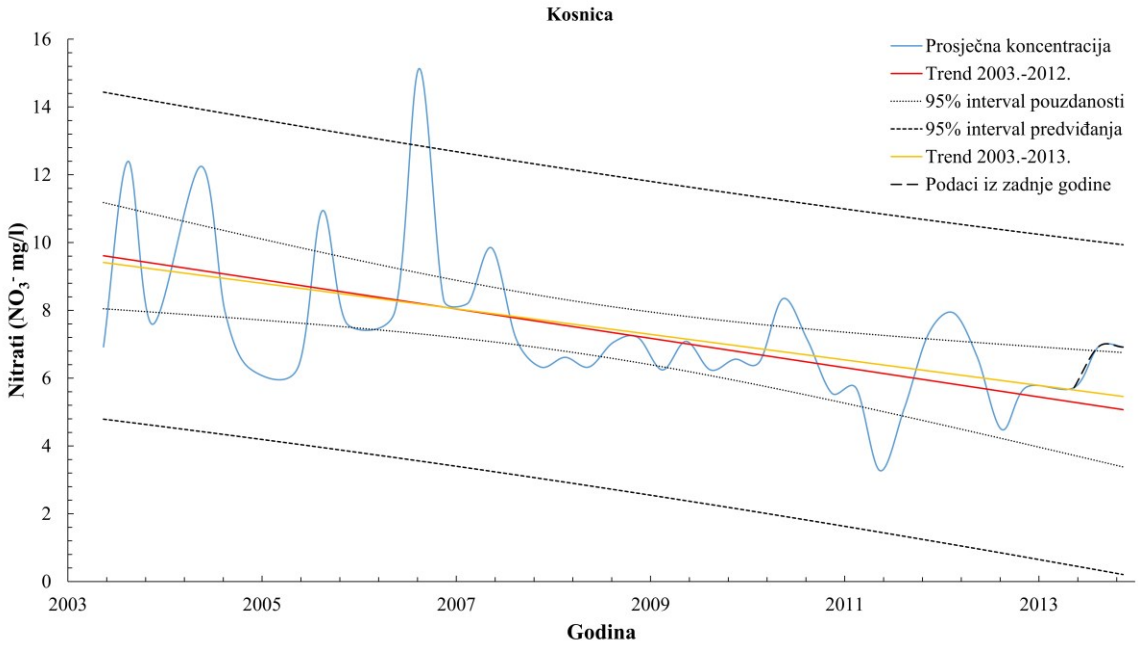


Slika 6.78. Procjena trenda nitrata u priljevnom području crpilišta Velika Gorica na neizglađenim podacima

Na Slikama 6.79 i 6.80 prikazani su trendovi s područja Kosnice. Konstruirani su na temelju podataka sa sedam piezometara (Čdp-13/1, Čdp-13/2, Čdp-8/1, Mp-5, Pkb-1/1/3, Pkb-3/1/3 i Pkb-5/1/3), za razdoblje od 2003. do 2013. godine. U ovom području također su zabilježeni statistički značajni silazni trendovi te je ustanovljen jako mali utjecaj koncentracija nitrata iz zadnje godine promatranja na promjenu trenda. Također, svi novi podaci ostali su unutar određenih intervala predviđanja.



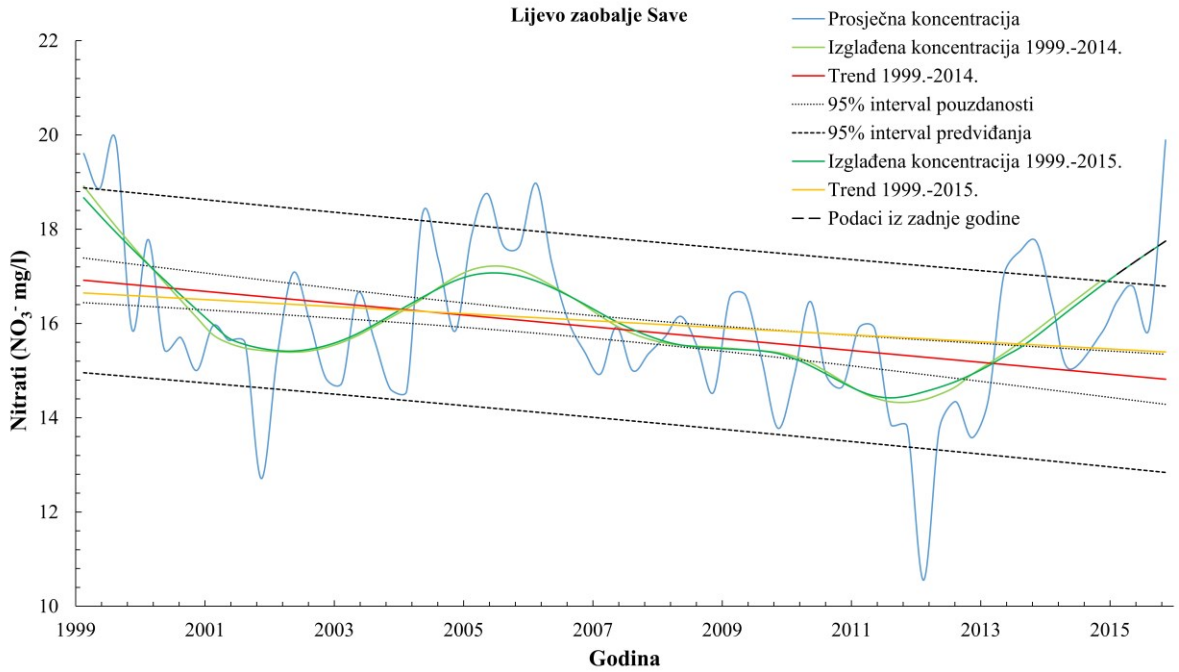
Slika 6.79. Procjena trenda nitrata u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica na izglađenim podacima



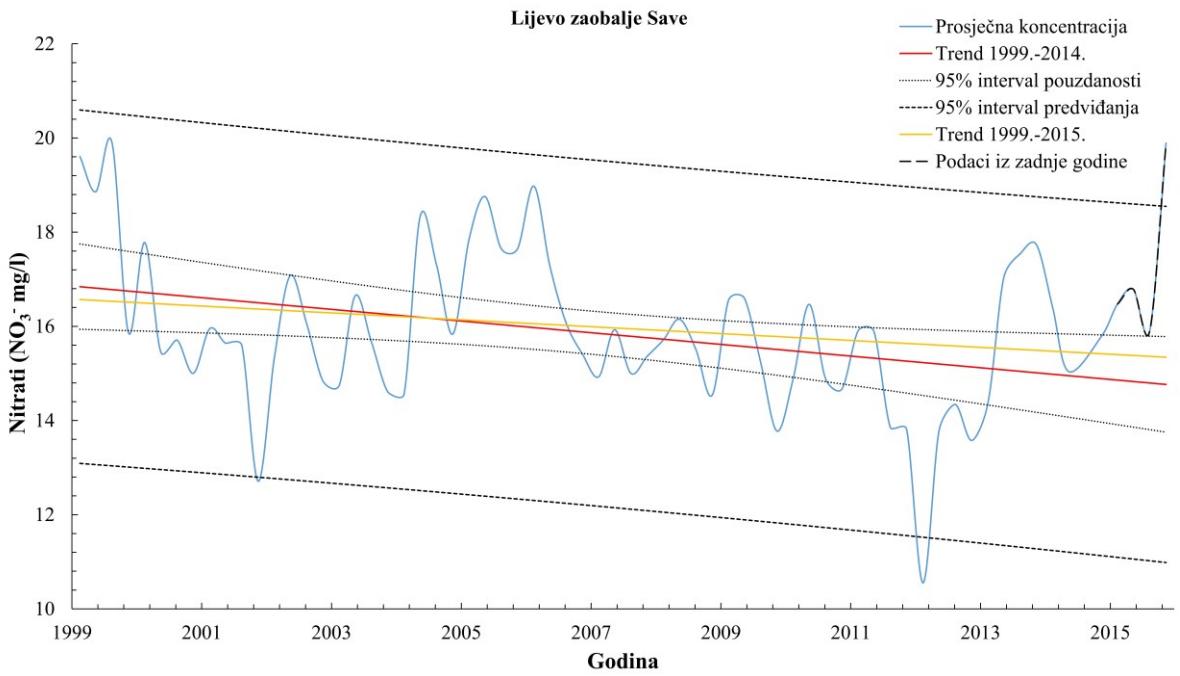
Slika 6.80. Procjena trenda nitrata u priljevnom području budućeg crpilišta Kosnica na neizglađenim podacima

Trendovi koncentracija nitrata treće razine podrazumijevaju trendove određene posebno za lijevo i desno zaobalje Save. Na Slikama 6.81 i 6.82 prikazani su trendovi napravljeni na temelju 38 piezometara s lijevog zaobalja Save, za razdoblje od 1999. do 2015. godine. Izglađeni podaci generirali su statistički značajne silazne trendove, ali je uočena velika promjena trenda nakon uključivanja podataka iz zadnje godine praćenja. Naime, koncentracije nitrata iz 2015. godine uvjetovale su izlazak trenda iz intervala pouzdanosti, kao i izlazak podataka izvan intervala predviđanja. Kod neizglađenih podataka došlo je do promjene, tj. statistički značajan silazni trend je nestao uslijed uključivanja novih podataka u analizu, te nije zabilježena pojava trenda. Pritom trend nije izašao izvan intervala pouzadnosti, ali podaci jesu izvan intervala predviđanja.

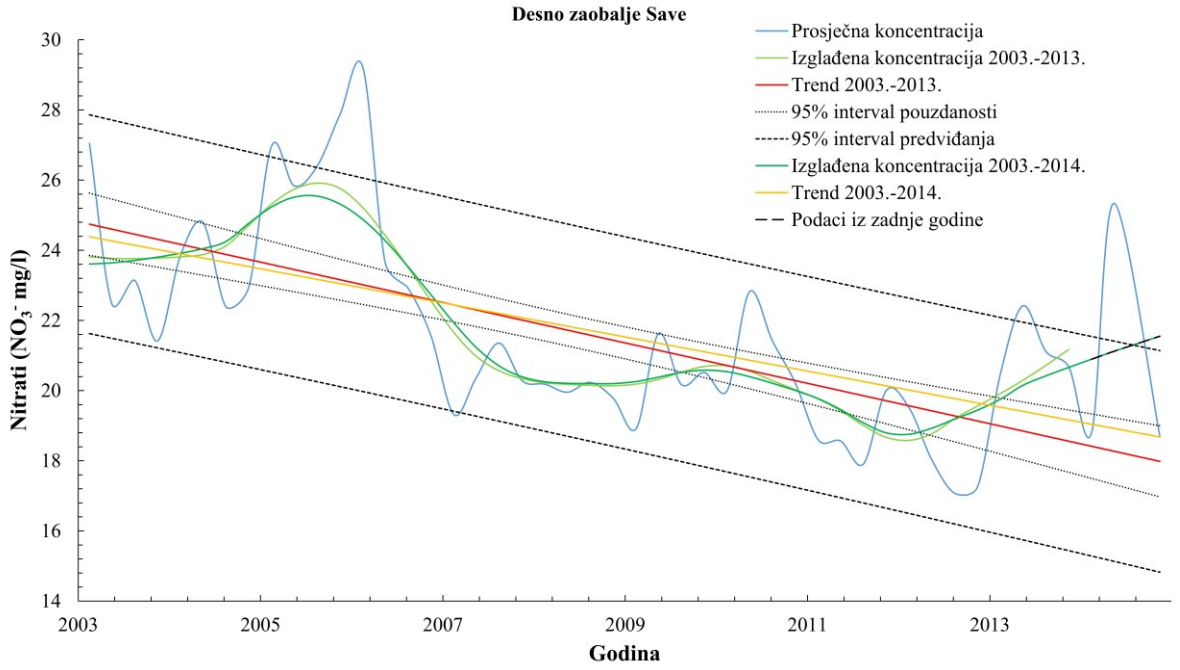
Na Slikama 6.83 i 6.84 prikazan je trend koncentracija nitrata konstruiran na temelju podataka s 22 piezometra koji se nalaze u desnom zaobalju Save, za razdoblje od 2003. do 2014. godine. U oba slučaja zapaženi su statistički značajni silazni trendovi. Podaci iz zadnje godine nisu uvjetovali izlazak trenda izvan intervala pouzdanosti, ali je zabilježen prelazak koncentracija nitrata u jednom kvartalu izvan intervala predviđanja, što je svakako posljedica antropogenog utjecaja.



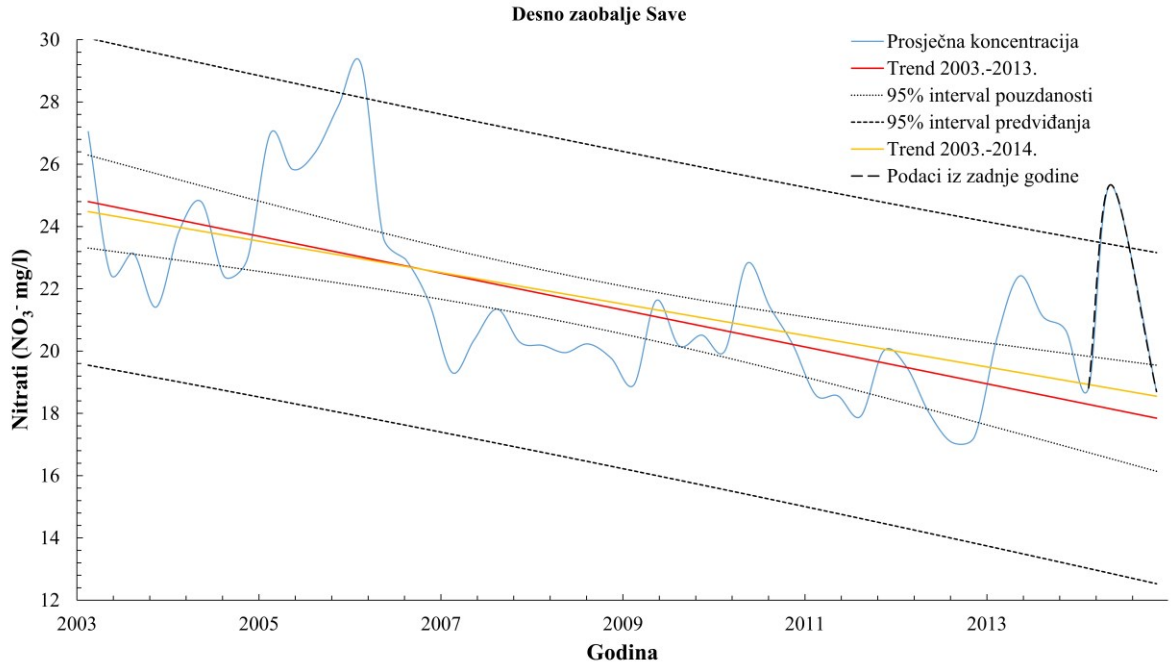
Slika 6.81. Procjena trenda nitrata u lijevom zaobalju Save na izglađenim podacima



Slika 6.82. Procjena trenda nitrata u lijevom zaobalju Save na neizglađenim podacima

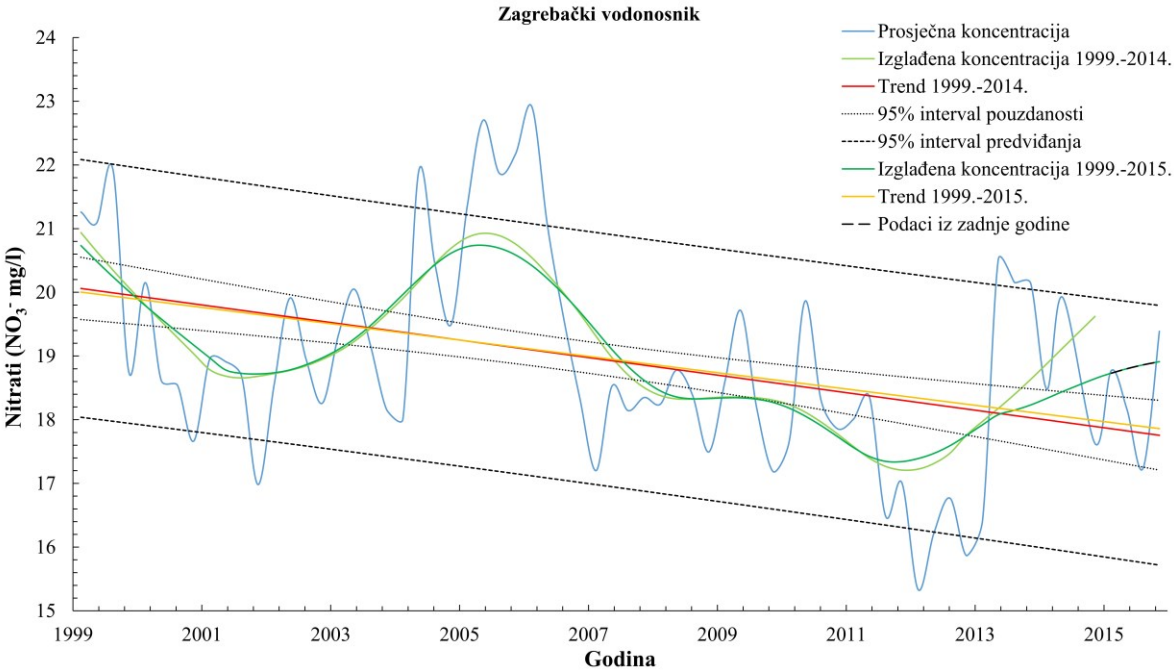


Slika 6.83. Procjena trenda nitrata u desnom zaobalju Save na izglađenim podacima

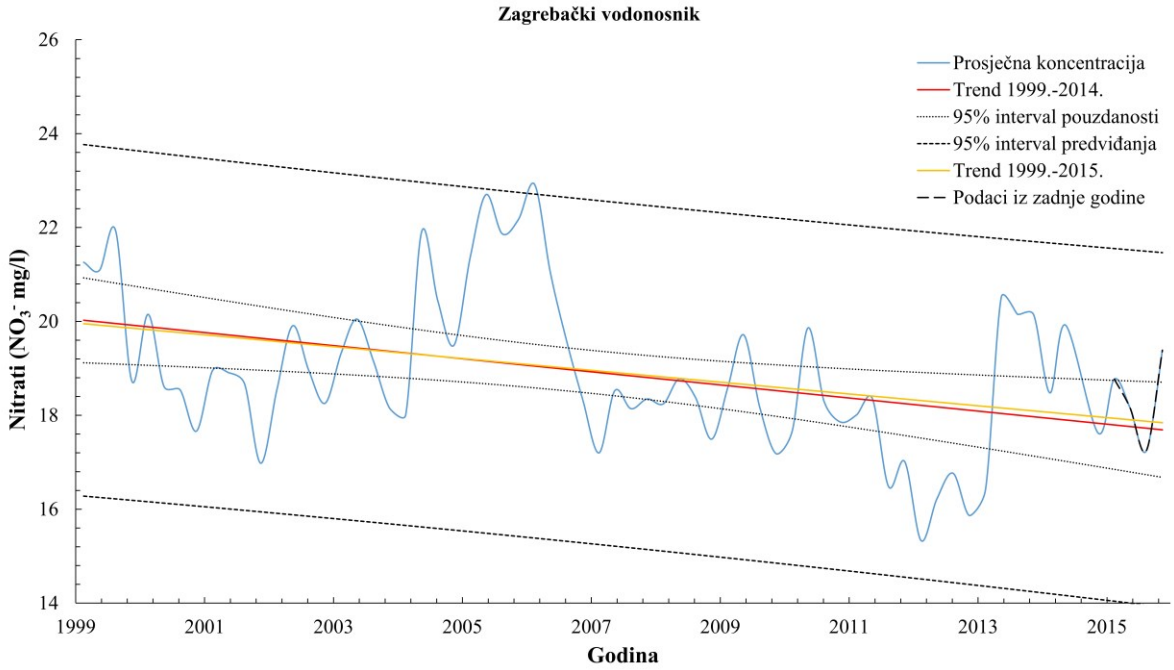


Slika 6.84. Procjena trenda nitrata u desnom zaobalju Save na neizglađenim podacima

Trendovi su izračunati i na razini vodonosnika (Slika 6.85 i Slika 6.86). Korišteni su podaci s 54 piezometra, za razdoblje od 1999. do 2015. godine. U oba slučaja su zabilježeni statistički značajni silazni trendovi, te nije zabilježen izlazak trenda uslijed novih koncentracija izvan intervala pouzdanosti, kao niti izlazak podataka izvan određenih intervala predviđanja.



Slika 6.85. Procjena trenda nitrata u cijelom zagrebačkom vodonosniku na izglađenim podacima



Slika 6.86. Procjena trenda nitrata u cijelom zagrebačkom vodonosniku na neizglađenim podacima

Trendovi su pokazali kako koncentracije nitrata u zagrebačkom vodonosniku uglavnom imaju silazni trend. Izdvajaju se područja Sašnjaka i Žitnjaka te Petruševca. Međutim, broj piezometara na tim područjima nije dovoljno velik kako bi značajnije utjecao na trend na razini vodonosnika, ali je dovoljno velik, ukoliko se trend promatra na razini pojedinog zaobalja rijeke Save. Intervali pouzdanosti i predviđanja svakako predstavljaju alat koji može biti vrlo koristan u procjeni i promatranju promjene trenda. Budući da je većina trendova i podataka ostala unutar projiciranih intervala pouzdanosti, može se razmotriti njihovo korištenje u okviru sustava za određivanje graničnih koncentracija koje bi upućivale na značajnije promjene trendova u kraćim vremenskim razdobljima, koje su uglavnom vezane uz antropogeni utjecaj. Sumarni statistički rezultati trendova od druge do četvrte razine prikazani su u Tablici 6.29 i 6.30.

Tablica 6.29. Rezultati trendova na izglađenim podacima

Područje	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p-vrijednost	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p-vrijednost
Centar grada Zagreba i Horvati	1994.-2014.	Da	Silazan	$9{,}10 \cdot 10^{-31}$	1994.-2015.	Da	Silazan	$1{,}73 \cdot 10^{-32}$
Stara Loza i Prečko	1994.-2014.	Da	Silazan	$2{,}91 \cdot 10^{-25}$	1994.-2015.	Da	Silazan	$1{,}26 \cdot 10^{-30}$
Ivanja Reka	1999.-2012.	Da	Silazan	$6{,}14 \cdot 10^{-31}$	1999.-2013.	Da	Silazan	$2{,}90 \cdot 10^{-19}$
Sašnjak i Žitnjak	1998.-2014.	Da	Uzlazan	$1{,}28 \cdot 10^{-9}$	1998.-2015.	Da	Uzlazan	$2{,}02 \cdot 10^{-8}$
Petruševec	1999.-2014.	Da	Uzlazan	$7{,}04 \cdot 10^{-11}$	1999.-2015.	Da	Uzlazan	$2{,}82 \cdot 10^{-13}$
Mala Mlaka	1995.-2014.	Da	Silazan	$1{,}98 \cdot 10^{-8}$	1995.-2015.	Da	Silazan	$4{,}35 \cdot 10^{-13}$
Zapruđe	2007.-2013.	Ne	-	$9{,}74 \cdot 10^{-1}$	2007.-2014.	Da	Silazan	$3{,}88 \cdot 10^{-2}$
Velika Gorica	2005.-2014.	Da	Silazan	$6{,}57 \cdot 10^{-10}$	2005.-2015.	Da	Silazan	$3{,}05 \cdot 10^{-12}$
Kosnica	2003.-2012.	Da	Silazan	$9{,}03 \cdot 10^{-14}$	2003.-2013.	Da	Silazan	$3{,}72 \cdot 10^{-14}$
Lijeva obala Save	1999.-2014.	Da	Silazan	$8{,}92 \cdot 10^{-7}$	1999.-2015.	Da	Silazan	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$
Desna obala Save	2003.-2014.	Da	Silazan	$6{,}56 \cdot 10^{-12}$	2003.-2015.	Da	Silazan	$4{,}38 \cdot 10^{-11}$
Cijeli vodonosnik	1999.-2014.	Da	Silazan	$2{,}31 \cdot 10^{-7}$	1999.-2015.	Da	Silazan	$7{,}65 \cdot 10^{-9}$

Tablica 6.30. Rezultati trendova na neizglađenim podacima

Područje	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p-vrijednost	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p-vrijednost
Centar grada Zagreba i Horvati	1994.-2014.	Da	Silazan	$6{,}72 \cdot 10^{-20}$	1994.-2015.	Da	Silazan	$1{,}54 \cdot 10^{-20}$
Stara Loza i Prečko	1994.-2014.	Da	Silazan	$8{,}74 \cdot 10^{-12}$	1994.-2015.	Da	Silazan	$7{,}13 \cdot 10^{-14}$
Ivanja Reka	1999.-2012.	Da	Silazan	$3{,}41 \cdot 10^{-11}$	1999.-2013.	Da	Silazan	$1{,}03 \cdot 10^{-8}$
Sašnjak i Žitnjak	1998.-2014.	Da	Uzlazan	$7{,}54 \cdot 10^{-4}$	1998.-2015.	Da	Uzlazan	$1{,}91 \cdot 10^{-3}$
Petruševec	1999.-2014.	Da	Uzlazan	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	1999.-2015.	Da	Uzlazan	$1{,}69 \cdot 10^{-4}$
Mala Mlaka	1995.-2014.	Da	Silazan	$3{,}32 \cdot 10^{-4}$	1995.-2015.	Da	Silazan	$2{,}58 \cdot 10^{-6}$
Zapruđe	2007.-2013.	Ne	-	$9{,}96 \cdot 10^{-1}$	2007.-2014.	Ne	-	$5{,}75 \cdot 10^{-1}$
Velika Gorica	2005.-2014.	Da	Silazan	$2{,}63 \cdot 10^{-4}$	2005.-2015.	Da	Silazan	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$
Kosnica	2003.-2012.	Da	Silazan	$7{,}52 \cdot 10^{-4}$	2003.-2013.	Da	Silazan	$6{,}54 \cdot 10^{-4}$
Lijeva obala Save	1999.-2014.	Da	Silazan	$6{,}36 \cdot 10^{-3}$	1999.-2015.	Ne	-	$8{,}63 \cdot 10^{-2}$
Desna obala Save	2003.-2014.	Da	Silazan	$8{,}94 \cdot 10^{-7}$	2003.-2015.	Da	Silazan	$7{,}75 \cdot 10^{-6}$
Cijeli vodonosnik	1999.-2014.	Da	Silazan	$2{,}31 \cdot 10^{-3}$	1999.-2015.	Da	Silazan	$1{,}94 \cdot 10^{-3}$

7. Rasprava

U okviru ove disertacije korišteno je više različitih geokemijskih i statističkih metoda za određivanje podrijetla nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika. Prije određivanja podrijetla nitrata, analizirani su dostupni podaci, ponajprije oni povezani s kvalitetom podzemne vode na istraživanom području.

Uočeno je kako se na povijesnim analizama kvalitete podzemne vode nisu određivali svi osnovni ioni potrebni za provjeru kvalitete podataka. Većina kemijskih analiza, čija se kvaliteta mogla provjeriti, pokazala je grešku manju od 10 % u kemijskoj ravnoteži, što je vrlo zadovoljavajuće. Također, one analize koje su imale nešto veću grešku većinom su bile vezane uz područje Jakuševca. Mora se napomenuti kako za kemijske analize nisu bile dostupne informacije o uređajima i metodama koje su korištene pri određivanju koncentracija promatranih parametara, kao i njihove granice detekcije, odnosno kvantifikacije. Također, gotovo sve analize uzorkovane vode su imale grešku manju od 10 % u kemijskoj ravnoteži.

Osim toga, zapaženo je i da ne postoje informacije o dubinama s kojih su uzorci crpljeni. U tom smislu jedino što se može pretpostaviti jest da su crpke prije uzorkovanja spuštene jedan do dva metra ispod razine podzemne vode sukladno normi za uzorkovanje (HRN ISO 5667-11). Utvrđeno je i da nedostaju osnovne informacije o bušotinama. Iz dostupnih podataka vidljivo je kako većina piezometara zahvaća plići dio vodonosnika, dok dublji piezometri uglavnom imaju filtere u plićem i dubljem dijelu vodonosnika. Uočeno je i kako se dosta postojećih podataka u promatranim bazama preklapa (primjerice kote nule i površine terena).

Temeljem rezultata svih analiza, razvidno je kako u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika postoje područja koja su više ili manje onečišćena nitratima. U 102 promatrana piezometra zabilježena je višegodišnja prosječna koncentracija nitrata niža od 20 mg/l, dok je u 51 piezometru zabilježena koncentracija viša od 20 mg/l. Najviše prosječne koncentracije se pojavljuju u urbanom dijelu grada Zagreba te u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka i Velika Gorica. Niske koncentracije zabilježene su u oborini i tek nešto više u rijeci Savi, što evidentno upućuje kako postoji antropogeni utjecaj na kvalitetu podzemne vode. Proračun pozadinskih i graničnih koncentracija upućuje na to da se nitrati prirodno mogu pojavljivati u koncentracijama do 10,7 mg/l, koje su nešto niže nego što je to definirano u dosadašnjim istraživanjima na području zagrebačkoga (Nakić et al., 2016) i samoborsko-zaprešićkoga (Nakić et al., 2010; Kovač et al., 2013) vodonosnika. Sve iznad tih koncentracija

je antropogeno uvjetovano. Shodno tome, koncentracija nitrata koja je registrirana na 87 piezometara, vrlo vjerojatno predstavlja izravan utjecaj čovjeka.

Stabilni izotopi vode pokazali su kako je izotopni sastav podzemne vode najsličniji onome iz rijeke Save, a nakon toga sastavu oborine iz Ljubljane. Izotopni sastav podzemne vode najmanje je sličan oborini koja padne na području grada Zagreba, što se slaže s rezultatima svih prethodnih istraživanja. Međutim, mora se napomenuti kako su razlike u izotopnom sastavu vrlo male. Detaljnije zaključivanje o sličnostima i razlikama izotopnog sastava podzemne i površinske vode te oborine, kao i o njihovoj interakciji, zahtjeva puno detaljnije praćenje i uspostavu kontinuiranog monitoringa izotopnog sastava.

Stabilni izotopi nitrata korišteni su za određivanje podrijetla nitrata te za definiranje procesa koji utječu na stabilnost i transformaciju dušikovih spojeva u podzemnoj vodi, ponajprije nitrifikaciju i denitrifikaciju. Svi rezultati stabilnih izotopa nitrata pokazali su kako su nitrati na području zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika pretežito organskog podrijetla, čime se potvrdila prva postavljena hipoteza: *„nitrati u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika su pretežito organskog podrijetla“*. Izotopni sastav nitrata potvrdio je kako nitrati uglavnom ne potječu iz mineralnog gnojiva. Shodno tome, otpadne vode i organsko gnojivo potvrđeni su kao glavni izvori onečišćenja. Vrijednosti stabilnih izotopa nitrata su vrlo malo varirale u razdoblju uzorkovanja. Vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ iz podzemne vode su se uglavnom kretale između 6 i 16 ‰, dok su se $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ većinom kretale između -1 i 5 ‰. Pritom su zabilježene više vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ u urbanom dijelu grada Zagreba, dok su vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, znatno manje od 16 ‰, pokazale kako mineralno gnojivo ne predstavlja glavni izvor onečišćenja nitratima na području zagrebačkoga vodonosnika. Usporedba koncentracija nitrata i $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ ukazala je na to da denitrifikacija predstavlja zanemariv proces na promatranom području, što je potvrdila i usporedba te korelacija između ln NO_3^- i $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. Budući da se samo sedam od 87 vrijednosti faktora obogaćenja pojavilo u rasponu karakterističnom za denitrifikaciju, razvidno je kako je njen utjecaj na koncentracije nitrata zanemariv. Također, raspon vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, karakterističan za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva (od 1,23 do 2,14 ‰), upućuje na to da je nitrifikacija puno važniji proces od denitrifikacije. Takvi rezultati se slažu i sa višegodišnjim izmjerenim koncentracijama otopljenoga kisika, koji upućuju na to da u aluvijalnom dijelu zagrebačkoga vodonosnika prevladavaju aerobni uvjeti. S obzirom na sve navedeno, jasno je kako denitrifikacija predstavlja zanemariv proces u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika, čime je potvrđena i druga hipoteza: *„utjecaj procesa denitrifikacije na sadržaj nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika jest zanemariv“*.

Pojedina istraživanja, primjerice Li et al. (2010), utvrdila su kako se promatranjem molarnih omjera mogu definirati različiti izvori onečišćenja nitratima, ili bar odrediti dolaze li nitrati iz urbanih ili poljoprivrednih izvora onečišćenja. Shodno tome, provedena je analiza molarnih omjera između NO_3^- i Cl^-, NO_3^- i Na^+, NO_3^- i K^+ te NO_3^-/Cl^- i Cl^-. Molarni omjeri razmatrani su na razini vodonosnika, na razini lijevog i desnog zaobalja Save te na razini grupe piezometara. Iako su analize molarnih omjera pokazale da postoji razlika između vrijednosti molarnih omjera na razini vodonosnika te lijevog i desnog zaobalja Save, najznačajnije rezultate je dala analiza molarnih omjera po piezometrima, odnosno grupama piezometara, kako na temelju povijesnih analiza kvalitete podzemne vode, tako i na temelju rezultata izračunatih na uzorkovanoj vodi. Povijesne analize su ukazale na sličnosti molarnih omjera u podzemnoj vodi koja je uzorkovana na piezometrima koji se nalaze u središnjem dijelu grada Zagreba i onih koji se nalaze na području Male Mlake. U odnosu na njih, na piezometrima koji se nalaze u zapadnom dijelu grada Zagreba, kao i u priljevnom području crpilišta Sašnjak i Žitnjak, utvrđene su nešto manje vrijednosti molarnih omjera, dok su na piezometrima s područja Velike Gorice utvrđene veće vrijednosti. Analiza molarnih omjera na uzorkovanoj vodi potvrdila je odnose molarnih omjera dobivenih iz povijesnih analiza, ali je ukazala i na veliku disperziju molarnih omjera u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka i Velika Gorica. Različitost u vrijednostima molarnih omjera nitrata u navedenim područjima upućuje na postojanje različitih izvora onečišćenja u razdoblju uzorkovanja, što se slaže s rezultatima analiza izotopnog sastava nitrata prema kojima su otpadne vode i organsko gnojivo definirani kao glavni izvori onečišćenja.

Razmatranjem hidrogeokemijskog facijesa utvrđeno je kako podzemna voda uglavnom pripada $CaMgHCO_3$ hidrogeokemijskom facijesu. Izuzeci su većinom vezani za područje Sašnjaka i Žitnjaka gdje se ponekad javljaju kloridi u hidrogeokemijskom facijesu, te na području Jakuševca, gdje se dodatno javljaju natrij i kalij u hidrogeokemijskom facijesu.

Pourbaixov dijagram je pokazao kako podzemna voda zagrebačkoga vodonosnika može predstavljati okoliš u kojem se mogu pojavljivati koncentracije amonij iona i nitrita. Dokazano je da ORP dosta varira, što upućuje na potencijalnu promjenu oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u vodonosniku. Ipak, s obzirom na sve vrijednosti otopljenog kisika i ORP-a, za očekivati je kako u zagrebačkom aluvijalnom vodonosniku prevladavaju aerobni i oksidativni uvjeti. Budući da se vodonosnik produbljuje prema istoku, pojava reduktivnijih uvjeta i dominantno anaerobne sredine je vjerojatnija na tom području. Iako je utvrđeno kako se koncentracije amonij iona i nitrita vrlo rijetko pojavljuju na lokacijama piezometara u kojima je praćena kvaliteta vode, ne smije se isključiti postojanje koncentracija amonij iona u

određenim dijelovima vodonosnika, ponajprije uz izvore onečišćenja. Većina rezultata upućuje na to da zagrebački vodonosnik predstavlja sredinu u kojoj je moguća vrlo brza nitrifikacija amonij iona i nitrita te njihova transformacija u nitrate. Potencijalna značajnija denitrifikacija je moguća u istočnom dijelu vodonosnika, na većim dubinama. Pritom se ne smije zaboraviti i na mogućnost pojave anaerobne oksidacije amonij iona, koja nije bila predmet istraživanja, ali svakako predstavlja proces koji bi se trebao istražiti u budućnosti.

Kako bi se preciznije odredilo podrijetlo nitrata, odnosno definirale grupe piezometara na kojima prevladava utjecaj određenog izvora onečišćenja, korištene su razne statističke analize. Korelacija i multivarijatne statističke analize korištene su za definiranje veze između koncentracija nitrata i drugih kemijskih parametara. Na taj način se dobio uvid u eventualne procese koji mogu utjecati na stabilnost i transformaciju nitrata u podzemnoj vodi. Također, definirani su parametri koji mogu doprinijeti određivanju izvora onečišćenja, shodno tome i podrijetla nitrata, i koje su kasnije korištene u klaster analizi. Rezultati korelacije nitrata s kloridima, natrijem i kalijem na pojedinom piezometru pokazali su najviše statistički značajne pozitivne korelacije nitrata s kloridima, nakon čega slijedi natrij i kalij. Takvi rezultati upućuju na postojanje organskog onečišćenja kroz povijest te izdvajaju kloride i natrij kao važne pokazatelje organskog onečišćenja u odnosu na kalij, što se slaže s povišenim koncentracijama natrija i klorida u urbanom dijelu zagrebačkoga vodonosnika. Naime, natrijev klorid se koristi u raznim granama industrije, ljudskoj i životinjskoj prehrani te za sprječavanje stvaranja poledice na prometnicama. Međutim, mora se naglasiti kako su koncentracije kalija vrlo niske u većem dijelu zagrebačkoga vodonosnika, što znači da je udio antropogenog utjecaja u koncentracijama puno manje vidljiv nego što je to slučaj kod natrija i klorida koji pokazuju puno veće razlike između minimalnih i maksimalnih koncentracija na razini cijelog vodonosnika.

Korelacijskom analizom utvrđeno je kako između većine promatranih parametara postoji umjerena, statistički značajna, pozitivna korelacija. Rezultati korelacije na povijesnim analizama pokazali su kako su ORP i pH jedine varijable koje pokazuju negativnu korelaciju s ostalim varijablama, dok među ostalim varijablama uglavnom prevladava statistički značajna pozitivna korelacija. Nitrati su najviše pozitivno korelirani s vrijednostima otopljenoga kisika i EC te negativno s pH, a najslabije s ORP-om. Nepostojanje korelacije s ORP-om podudara se s rezultatima prikazanim na Pourbaixovim dijagramima, na kojima je zapažena velika disperzija podataka, a što se slaže s rezultatima dosadašnjih istraživanja (Kovač et al., 2017a). Ovi rezultati upućuju na to da je puno važnije promatrati koncentracije otopljenoga kisika u odnosu na ORP, kada predmet istraživanja predstavljaju nitrati. Rezultati upućuju da nitrati

dominantno ovise o postojanju aerobne, odnosno anaerobne sredine, tj. o koncentracijama otopljenoga kisika koje omogućuju odvijanje nitrifikacije, odnosno denitrifikacije. Pritom je odvijanje nitrifikacije dominantno u aerobnim, a denitrifikacije u anaerobnim uvjetima.

Rezultati korelacije na uzorkovanoj vodi vrlo su slični onima dobivenim pomoću povijesnih analiza kvalitete podzemne vode. Međutim, postoje određene razlike. Korelacija pH s ostalim varijablama je ponovo većinom negativna, ali su vrijednosti puno niže. Također, ORP pokazuje statistički značajnu korelaciju samo s vrijednostima hidrogenkarbonatnog iona. Korelacija između ostalih varijabli je pozitivna i statistički značajna. Izdvaja se pozitivna statistička korelacija temperature vode s većinom promatranih parametara. Ovakva korelacija se može objasniti činjenicom da povišenje temperature vode može uzrokovati ubrzanje kemijskih reakcija. Budući da u urbanom dijelu uglavnom prevladavaju više vrijednosti temperature vode nego u poljoprivrednim i ruralnim područjima, za očekivati je kako će se potencijalne reakcije nitrifikacije i/ili denitrifikacije brže odvijati u lijevom zaobalju Save. Koncentracije nitrata iz uzorkovane vode su pokazale najjaču korelaciju s koncentracijama klorida i magnezija. Istovremeno, povišene koncentracije nitrata i klorida svakako ukazuju na dominantno organsko onečišćenje. Korelacija nitrata s magnezijom upućuje na to da dio magnezija dolazi iz istog izvora kao i nitrati, što upućuje na poljoprivredne izvore onečišćenja, odnosno organsko i mineralno gnojivo.

Prije korištenja multivarijatnih statističkih analiza provedeno je testiranje normalne i log-normalne raspodjele podataka. K-S test proveden na srednjim vrijednostima iz povijesnih analiza pokazao je kako većina promatranih parametara ne slijedi normalnu, ali slijedi log-normalnu raspodjelu podataka. Kod uzorkovane vode, većina parametara slijedi normalnu, odnosno log-normalnu raspodjelu podataka. S obzirom na nepostojanje normalne raspodjele podataka kod povijesnih analiza kvalitete podzemne vode, za očekivati je da su rezultati višestruke regresije provedeni na vrijednostima izmjerenim na uzorkovanoj vodi točniji. Međutim, mora se napomenuti kako su vrijednosti Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije vrlo slični, te u ovom slučaju, raspodjela podataka vjerojatno nije utjecala na rezultate korelacije.

ORP i pH nisu korišteni u multivarijatnim statističkim analizama. Naime, izuzetno velike varijacije ORP-a te nepostojanje korelacije s drugim parametrima bili su dovoljan razlog za njeno izbacivanje iz daljnjeg proračuna. Iako pH može biti pokazatelj promjene kvalitete vode, njegova promjena u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika je izuzetno mala. Također, velike vrijednosti koeficijenata korelacije pH, zabilježene kod povijesnih analiza, sa svim ostalim parametrima, kao i puno manje vrijednosti kod uzorkovane vode, bile

su dodatni razlog isključenja pH iz daljnje analize. Primjerice, kod višestruke regresije, pojava višestruke kolinearnosti, iako poželjna u određenoj mjeri, može utjecati na rezultat regresijskog modela (Hair Jr. et al., 2010).

U višestrukoj regresiji nitrati su predstavljali zavisnu varijablu. Kod povijesnih podataka, rezultati višestruke regresije su različiti od onih koji su dobiveni na uzorkovanoj vodi. Iako su sumarni rezultati jednog i drugog modela zadovoljavajući, zanimljivo je kako su kod povijesnih analiza statistički neznačajni koeficijenti regresije dobiveni za koncentracije natrija, klorida i sulfata. Najveći koeficijenti regresije dobiveni su za koncentracije hidrogenkarbonata, kalcija i električne vodljivosti. S jedne strane, to je objašnjivo, činjenicom da se koeficijenti regresije odnose na glavni kation i anion, čije smanjenje i povišenje koncentracije svakako mora imati utjecaja na koncentracije svih ostalih osnovih iona, samim time i na koncentracije nitrata. S druge strane, rezultati ovog regresijskog modela se nikako ne mogu povezati s određivanjem podrijetla nitrata, budući da su koeficijenti regresije glavnih pokazatelja onečišćenja zabilježeni kao neznačajni. Također, rezultati upućuju i na to da više prirodno uzrokovani parametri utječu na koncentracije nitrata u vodonosniku. Pritom se mora naglasiti kako je vrijednost parcijalne korelacije najveća za otopljeni kisik, što ponovo upućuje na važnost promatranja koncentracija otopljenog kisika pri razmatranju koncentracija nitrata. Osim toga, vrlo bitno je napomenuti kako su razine tolerancije vrlo male za neke parametre, što upućuje na potencijalno preveliku višestruku kolinearnost unutar regresijskog modela. Kod uzorkovane vode nisu bile dostupne koncentracije otopljenog kisika, ali su rezultati modela bitno različiti. U ovom slučaju značajni koeficijenti regresije dobiveni su za kloride, natrij, magnezij i temperaturu vode. Pritom se kao najveći izdvajaju koeficijenti regresije za kloride i natrij, što vrlo vjerojatno predstavlja utjecaj organskog onečišćenja u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika u razdoblju uzorkovanja, pogotovo ako se rezultati usporede s rezultatima stabilnih izotopa nitrata. Koeficijente regresije prate vrijednosti parcijalne korelacije, s tim da su i u ovom slučaju zabilježene dosta male vrijednosti razina tolerancije, što ukazuje na preveliku višestruku kolinearnost između parametara. Vrlo važan prikaz predstavlja i odnos izmjerenih i predviđenih koncentracija nitrata, koji, iako prikazuje određeni stupanj linearne veze, potvrđuje i dosta velika odstupanja u procjeni koncentracija nitrata, ponekad i veća od 10 mg/l. Razlika u rezultatima višestruke regresije između povijesnih analiza kvalitete podzemne vode i uzorkovane vode može biti zbog nepostojanja normalne raspodjele podataka kod srednjih vrijednosti izračunatih iz dostupnih povijesnih analiza kvalitete podzemne vode, i primjerice zbog izmjena i različitih utjecaja glavnih izvora onečišćenja u razdoblju od 1991. do 2015. godine. S obzirom da su

koncentracije nitrata prije dvadesetak godina bile više, razvidno je kako se broj izvora onečišćenja i/ili jačina njihovog utjecaja smanjila. Također, razine podzemne vode su nešto niže što posljedično može rezultirati imobilizacijom dijela onečišćenja u nesaturiranoj zoni.

Faktorska analiza provedena na povijesnim podacima i uzorkovanoj vodi projicirala je dva faktora s otprilike 80 % objašnjene varijance, što je vrlo zadovoljavajuće. Faktorska opterećenja natrija i klorida su značajna u oba faktora, dok je opterećenje sulfata značajno u Faktoru 1, ali i vrlo blizu granične vrijednosti u Faktoru 2. Kalij i temperatura vode predstavljaju parametre koji su značajni samo u Faktoru 2. Ukoliko faktori objašnjavaju prirodne, odnosno antropogene utjecaje, onda se može dogoditi da pojedini parametri budu istovremeno posljedica prirodnih i antropogenih utjecaja. Ako se detaljnije razmotre parametri u Faktoru 2, onda se može vidjeti kako u njega pripadaju natrij, kalij, kloridi, temperatura vode i vrlo vjerojatno sulfati. Povišene vrijednosti faktorskih opterećenja svih ovih parametara izravan su dokaz antropogenog utjecaja. Pritom se mora naglasiti kako je faktorsko opterećenje kalija najviše, ako se izuzme temperatura vode. Budući da su koncentracije kalija dosta niske, očito je kako postoje dijelovi vodonosnika u kojima su niske koncentracije kalija prirodno uvjetovane, što se može objasniti pomoću stabilnosti kalijevih alumosilikatnih minerala te adsorpcije i asimilacije kalija putem biljaka (Hem, 1985). Ostaje pitanje pojave, odnosno odsutnosti nitrata. Jedno od potencijalnih objašnjenja je da se nitrati dominantno ne unose u vodonosnik kao nitrati, nego kao primjerice amonij ion, što ima smisla ako glavni izvor onečišćenja predstavljaju otpadne vode ili organska gnojiva. Pritom aerobna sredina omogućuje njihovu transformaciju u nitrate putem nitrifikacije. Gotovo identična situacija dogodila se i kod faktorske analize primijenjene na vrijednosti uzorkovane vode. Kod nerotiranih faktorskih opterećenja jedina varijabla koja nema značajno faktorsko opterećenje su nitrati. Uslijed rotacije faktorskih opterećenja, ponovo se pojavljuju kloridi, natrij, kalij i temperatura vode, zajedno sa sulfatima, u Faktoru 2. Kloridi i natrij su dodatno značajni u Faktoru 1. Osim toga, uslijed rotacije nitrati su postali značajni u Faktoru 1. Iako je rotacija faktora omogućila značajnije faktorsko opterećenje nitrata, najmanje vrijednosti komunaliteta upućuju na vrlo malu povezanost nitrata s ostalim promatranim parametrima.

Klaster analiza provedena je na isti način kao i ostale multivarijatne statističke analize. Klaster analiza je dala rezultate vrlo slične faktorskoj analizi, a koji su istovremeno puno jednostavniji za interpretaciju. Razlog vjerojatno leži u tome što nije ovisna o normalnoj raspodjeli podataka te, u ovom slučaju, o odnosu između broja piezometara i broja kemijskih parametara. Pritom je izuzetno bitno obratiti pozornost na standardizaciju podataka, pogotovo ako su korišteni parametri s različitim mjernim jedinicama.

Wardova metoda je pokazala najbolje rezultate, vrlo vjerojatno zbog toga što se temelji na analizi varijance, odnosno spajanje klastera bazirano je na kriteriju sume kvadrata pogrešaka. Klaster analiza provedena na rezultatima povijesnih analiza kvalitete podzemne vode je ukazala na postojanje tri klastera i dva zasebna parametra. U Klaster 1 pripadaju sulfati, kloridi i natrij koji predstavljaju parametre čije su povišene koncentracije dominantno posljedica antropogenih uvjeta. U Klaster 2 pripadaju koncentracije kalcija, magnezija, hidrogenkarbonatnog iona i električne vodljivosti. Koncentracije ovih parametara dominantno su posljedica prirodnih uvjeta. Iako električna vodljivost može biti izravni pokazatelj antropogenih uvjeta, očito je u ovom slučaju njegova promjena više povezana s promjenom u koncentracijama glavnih kationa i aniona. U Klaster 3 pripadaju nitrati i otopljeni kisik. Takvi rezultati ponovo upućuju na to da stabilnost nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika najviše ovisi o dostupnosti otopljenog kisika, odnosno postojanju aerobne sredine. Temperatura vode i koncentracije kalija vjerojatno predstavljaju parametre za koje se ne može razlučiti koji je utjecaj dominantniji, antropogeni ili prirodni. Kada se razmotri klaster analiza uzorkovane vode, vidljivo je da nitrati nisu vezani uz niti jednu drugu varijablu. Pritom se ponovo izdvajaju klasteri s parametrima koji su dominantno prirodno uvjetovani (hidrogenkarbonat, kalcij, magnezij i električna vodljivost), dok su u antropogeno uvjetovani klaster ponovo pripale koncentracije klorida, sulfata i natrija. Shodno tome, ova tri parametra se mogu koristiti kao pokazatelji antropogenog utjecaja. Temperatura vode i kalij su ponovo izdvojeni kao zasebne varijable, za koje su utvrđene najveće vezne udaljenosti u odnosu na nitrate. Također, mora se napomenuti kako vrlo slični rezultati faktorske i klaster analize, provedeni na povijesnim analizama te analizama uzorkovane vode, upućuju na to da one nisu jako osjetljive na postojanje normalne raspodjele podataka.

U klaster analizi koja je provedena u svrhu određivanja podrijetla nitrata na pojedinim piezometrima korištene su koncentracije nitrata, stabilni izotopi nitrata, ioni koji su izdvojeni kao pokazatelji onečišćenja te molarni omjeri nitrata sa svim ostalim korištenim ionima. Pomoću Wardove metode izdvojena su četiri klastera. Dva klastera (Klaster 3 i 4), u koje pripada većina piezometara iz urbanog i industrijskog dijela grada Zagreba, okarakterizirani su najvišim koncentracijama klorida, natrija, kalija i sulfata. U Klaster 4 pripadaju samo četiri piezometra koji se nalaze na industrijskom području grada Zagreba, dok u Klaster 3 pripadaju svi ostali piezometri iz urbanog dijela grada i nekoliko piezometara s područja Male Mlake. Niže vrijednosti koncentracija nitrata te najviše vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ i $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ upućuju na potencijalno pojavljivanje vrlo slabe denitrifikacije na određenim piezometrima u Klasteru 4. U Klasteru 3 nalaze se piezometri koji imaju najviše koncentracije nitrata, dok u Klasteru 4 to

nije slučaj. Iz rezultata stabilnih izotopa nitrata, lokacija piezometara i zabilježenih potencijalnih izvora onečišćenja u njihovom utjecajnom području, evidentno je kako u Klaster 3 i 4 pripadaju piezometri na kojima su koncentracije nitrata posljedica procjeđivanja iz kanalizacijske mreže i/ili septičkih jama, odnosno otpadne vode. To znači da vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ karakteristične za otpadne vode s područja zagrebačkoga vodonosnika iznose otprilike od 8 do 14 ‰. Ako se pogledaju vrijednosti molarnih omjera, onda je razvidno kako se u ova dva klastera pojavljuju vrlo male, a ponekad i najmanje vrijednosti molarnih omjera. To znači da su koncentracije nitrata u odnosu na sve ostale promatrane koncentracije iona niže nego što je to slučaj u Klasteru 2. Naime, Klaster 2 okarakteriziran je vrlo visokim, ali ne najvišim koncentracijama nitrata, dok su ostale koncentracije iona puno niže, što znači da su molarni omjeri nitrata s ostalim promatranim ionima puno veći. Glavnu razliku čini molarni omjer nitrata i kalija. Budući da se u Klasteru 2 pojavljuju vrlo visoke koncentracije nitrata, razvidno je kako se radi o drugom bitnom izvoru onečišćenja nitratima, odnosno organskom gnojivu, čije se vrijednosti molarnih omjera, prvenstveno nitrata i kalija, značajno razlikuju od ostala tri klastera. U Klasteru 2 pojavljuju se najveći molarni omjeri te se svi piezometri nalaze u desnom zaobalju Save gdje im veći dio utjecajnog područja čine poljoprivredna područja. To znači da su karakteristične vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ za nitrate iz organskog gnojiva niže u odnosu na otpadne vode te se kreću uglavnom između 7 i 8 ‰. Klaster 1 ima najniže koncentracije nitrata, natrija i klorida, ali su molarni omjeri puno bliže onima karakterističnim za Klaster 3 i 4. Međutim, mora se naglasiti kako se u Klasteru 1 nalaze i uzorci iz rijeke Save. Budući da se nekoliko piezometara nalazi u samoj blizini rijeke Save, ne smije se zanemariti potencijalni utjecaj Save na kvalitetu podzemne vode u određenim piezometrima. Ako se razmotre $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ na piezometrima iz Klastera 1 može se zapaziti kako je većina njih viša od 8 ‰. Također, ukoliko se razmotre vrijednosti molarnih omjera, evidentno je kako je na većini ovih piezometara koncentracija nitrata također posljedica otpadnih voda. Pritom je u ovom klasteru utjecaj otpadnih voda puno manji nego na piezometrima koji se nalaze u Klasteru 3 i 4. S obzirom na sve dostupne rezultate može se zaključiti da stabilni izotopi nitrata nisu jednoznačno definirali podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi te da treća hipoteza: *„sadržaj stabilnih izotopa dušika i kisika u otopljenom nitratu jednoznačno definira podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika“*, nije potvrđena.

Analiza trendova pokazala je silazni trend nitrata u podzemnoj vodi na razini cijelog vodonosnika, kao i silazne trendove kada su posebno razmatrani na razini lijevog i desnog zaobalja Save. Međutim, da su se trendovi utvrđivali samo na razini lijevog i desnog zaobalja Save, ili na razini cijeloga vodonosnika, ne bi se uočio statistički značajan uzlazni trend na

području Sašnjaka i Žitnjaka te Petruševca. To znači da porast koncentracija nitrata na području Sašnjaka i Žitnjaka te Petruševca nije bio dovoljno značajan kako bi utjecao na sumarni rezultat trenda na razini vodonosnika ili lijevog i desnog zaobalja Save. Shodno tome, metodologija u kojoj se trendovi kvalitete podzemne vode promatraju na četiri različite razine svakako može doprinijeti detaljnijoj interpretaciji trendova i identifikaciji najugroženijih područja različitih vrsta onečišćivala. Nadalje, korištenje intervala pouzdanosti i predviđanja možda je i važnije od definiranja statistički značajnog trenda i izglađivanja podataka. Izglađivanjem podataka možda se smanjuje utjecaj sezonalnosti podataka i dobivaju više statistički značajni trendovi. Međutim, definiranje trendova i praćenje njihove promjene trebalo bi se koristiti u definiranju učinkovitosti provođenja različitih mjera zaštite, kao i u identifikaciji najugroženijih područja zahvaćenih različitim vrstama onečišćenja. Iako se danas kvaliteta podzemne vode promatra isključivo u odnosu na MDK za pitke vode, nužno je početi promatrati vodonosnik kao dio okoliša, što nalažu Okvirna Direktiva o vodama i Direktiva za podzemne vode. U tom smislu definiraju se pozadinske i granične koncentracije koje bi trebale, koliko god je to moguće u današnjim uvjetima, raščlaniti prirodni i antropogeni utjecaj na kvalitetu podzemne vode. Uslijed trenutnog značajnijeg onečišćenja može se puno manje učiniti nego u slučaju kontinuiranog i povremenog, ali istovremeno i dugoročnog onečišćenja. Upravo u tom slučaju intervali pouzdanosti i predviđanja se mogu koristiti kao određeni pokazatelji promjene kvalitete podzemne vode. Promjena nagiba trenda izvan procijenjenih intervala pouzdanosti trenda, kao i pojava novih koncentracija onečišćivala izvan granica predviđanja, svakako može ukazati na područja na kojima raste određeni utjecaj onečišćenja. U trenutku kada trend postane uzlazan i kada se intervali predviđanja počnu približavati graničnim ili maksimalno dopuštenim koncentracijama, nužno je provođenje brzih i učinkovitih mjera zaštite. Budući da je gornja granica intervala predviđanja na području Petruševca za nitrate manja od 10 mg/l, situacija trenutno nije zabrinjavajuća bez obzira na statistički značajan uzlazni trend. Međutim, gornja granica intervala predviđanja na području Sašnjaka i Žitnjaka se približava 30 mg/l. Iako ni ova situacija nije kritična, prvenstveno zbog pojave nižih koncentracija u zadnjoj godini promatranja, puno bitnije je, barem s aspekta pojave uzlaznih trendova, promatrati u kojim će se koncentracijama nitrati u području Sašnjaka i Žitnjaka pojavljivati u skoroj budućnosti. Pritom se ne smije zaboraviti i na druga ugrožena područja gdje postoje visoke koncentracije nitrata, bez obzira na njihove silazne trendove, što se posebno odnosi na urbane dijelove grada Zagreba te priljevna područja crpilišta Mala Mlaka i Velika Gorica.

Sadržaj i odnos stabilnih izotopa nitrata pokazali su kako su koncentracije nitrata dominantno organskog podrijetla te da mineralna gnojiva nisu predstavljala značajan izvor onečišćenja u razdoblju uzorkovanja. Također, svi rezultati upućuju na to da je proces denitrifikacije zanemariv na istraživanom području. Multivarijatne statističke metode, ponajprije faktorska i klaster analiza, izdvojile su kemijske parametre koji su predstavljeni kao pokazatelji onečišćenja u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika te povezale nitrate s koncentracijama otopljenog kisika, upućujući na to da nitrati dominantno ovise o aerobnim, odnosno anaerobnim uvjetima u vodonosniku. Klaster analiza koja se koristila za određivanje podrijetla nitrata po piezometrima pokazala je kako proučavanje molarnih omjera nitrata s koncentracijama natrija, klorida, sulfata i kalija može biti presudno u određivanju podrijetla nitrata. Također, s obzirom da su kao dva glavna izvora onečišćenja izdvojene otpadne vode i organsko gnojivo, može se pretpostaviti da se dušik u podzemnu vodu u dosta velikom udjelu unosi kao amonij ion nakon čega se procesom nitrifikacije pretvara u nitrate, na što ukazuju i vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$, karakteristične za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva (od 1,23 do 2,14 ‰). Bitno je naglasiti kako su trendovi nitrata dominantno silazni te kako je situacija u razdoblju uzorkovanja puno bolja nego što je to bio slučaj na kraju 20. stoljeća.

8. Zaključci

- Nitrati u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika su pretežito organskoga podrijetla. To je potvrđeno rezultatima izotopnog sastava nitrata. Većina analiza pokazala je izotopni sastav karakterističan za nitrate iz otpadnih voda i organskog gnojiva. Izotopni sastav nitrata isključio je mineralno gnojivo kao glavni izvor onečišćenja nitratima. Raspon vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ od 1,23 do 2,14 ‰ ukazuje na nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika. Većina vrijednosti $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ nalazi se vrlo blizu navedenog intervala, što upućuje na to da nitrifikacija predstavlja puno značajniji proces od denitrifikacije u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika. Također, vrijednosti stabilnih izotopa nitrata, usporedba koncentracija nitrata s $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$, te izračunate vrijednosti faktora obogaćenja, ukazale su na nepostojanje značajnije denitrifikacije. Korištenje stabilnih izotopa nitrata nije jednoznačno definiralo podrijetlo u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika. Naime, izotopni sastav nitrata nije uspio definirati razliku između otpadnih voda i organskog gnojiva za koje se utvrdilo da predstavljaju dva glavna izvora onečišćenja nitratima na istraživanom području. S obzirom na sve navedeno može se zaključiti kako:
  - je prva postavljena hipoteza: *„nitrati u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika su pretežito organskog podrijetla“*, potvrđena;
  - je druga postavljena hipoteza: *„utjecaj procesa denitrifikacije na sadržaj nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika jest zanemariv“*, povrđena;
  - treća postavljena hipoteza: *„sadržaj stabilnih izotopa dušika i kisika u otopljenom nitratu jednoznačno definira podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika“*, nije potvrđena.
- Stabilni izotopi vode pokazali su kako je izotopni sastav podzemne vode najsličniji onome iz rijeke Save, a nakon toga oborini iz Ljubljane. Najmanja podudarnost uočena je s oborinom koja padne na području grada Zagreba. Za preciznije određivanje odnosa rijeke Save i podzemne vode zagrebačkoga vodonosnika, kao i utjecaja oborine na obnavljanje zaliha podzemne vode, nužni su puno detaljniji podaci. Shodno tome, predlaže se uspostava detaljnog monitoringa izotopnoga sastava

podzemne vode, rijeke Save i oborine na području grada Zagreba i Zagrebačke županije.

- Na velikom broju piezometara na području zagrebačkoga vodonosnika ne prate se koncentracije osnovnih iona, ponajprije kationa i hidrogenkarbonatnog iona. Nedostupnost svih osnovnih aniona i kationa onemogućuje provjeru kvalitete kemijske analize. U konkretnom slučaju, provjera kvalitete podataka bila je moguća na samo 10 % podataka. Predlaže se uvođenje određivanja koncentracija osnovnih aniona i kationa u sve buduće analize kvalitete podzemne vode. Na taj način postojat će mogućnost korištenja hidrogeokemijskog facijesa kao pokazatelja promjene kvalitete vode, te molarnih omjera u svrhu određivanja podrijetla nitrata.
- Molarni omjeri nitrata i klorida, nitrata i natrija, nitrata i kalija te nitrata i sulfata pokazali su kako postoje razlike u molarnim omjerima na različitim područjima vodonosnika, što upućuje na postojanje različitih izvora onečišćenja nitratima. Proučavanje navedenih molarnih omjera zajedno s rezultatima stabilnih izotopa nitrata u okviru klaster analize dokazalo je kako se molarni omjeri mogu vrlo učinkovito promatrati u proučavanju podrijetla nitrata.
- Rezultati primjene statističkih metoda pokazali su kako stabilnost, mobilnost i transformacija koncentracija nitrata u podzemnoj vodi promatranoga vodonosnika pretežito ovisi o koncentracijama otopljenoga kisika, odnosno postojanju aerobne sredine. Također, njihova primjena omogućila je izdvajanje parametara koji predstavljaju pokazatelje onečišćenja u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika.
- Kao najvažnija multivarijatna statistička analiza izdvojena je klaster analiza uz korištenje Wardove metode. Rezultati faktorske analize uglavnom se podudaraju s rezultatima klaster analize. Pomoću klaster i faktorske analize, koncentracije klorida, sulfata, natrija i kalija, izdvojene su kao glavni pokazatelji onečišćenja u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika. S druge strane, primjena višestruke regresije na uzorkovanoj vodi izdvojila je koncentracije klorida i natrija kao glavne parametre u procjeni koncentracija nitrata, što u kombinaciji s rezultatima stabilnih izotopa nitrata, predstavlja dokaz dominantno organskog onečišćenja u razdoblju uzorkovanja.
- Klaster analiza omogućila je razlučivanje piezometara na kojima je glavni izvor onečišćenja nitratima otpadna voda od onih na kojima dominira organsko gnojivo. Izdvojena su četiri klastera. Na piezometrima iz Klastera 1, 3 i 4 uočen je vrlo sličan izotopni sastav nitrata te vrlo slične vrijednosti molarnih omjera nitrata s

koncentracijama klorida, sulfata, natrija i kalija. S obzirom na navedeno, može se zaključiti kako u piezometrima navedena tri klastera prevladava isti izvor onečišćenja. U ovom slučaju to je otpadna voda, budući da se većina piezometara nalazi u urbanom dijelu vodonosnika, gdje je poljoprivreda isključena kao izvor onečišćenja. U Klasteru 2 zabilježene su najveće vrijednosti svih molarnih omjera te najmanje vrijednosti $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$. Ovakvi rezultati upućuju na drugi izvor onečišćenja, odnosno na organsko gnojivo, ako se u obzir uzmu rezultati stabilnih izotopa nitrata i lokacije piezometara.

- Budući da su otpadne vode utvrđene kao glavni izvor nitrata, te da je većina analiza imala vrijednost $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ vrlo blizu intervala vrijednosti karakterističnog za nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva, za pretpostaviti je kako dušik u podzemnu vodu zagrebačkoga vodonosnika u velikom dijelu ulazi u formi amonij iona te se naknadno nitrifikacijom pretvara u nitrate. Ovu tvrdnju svakako je potrebno detaljnije testirati u budućim istraživanjima.
- Usporedba koncentracija nitrata s kloridima, natrijem i kalijem na svakom pojedinom piezometru pokazala je kako postoje piezometri u kojima je zabilježena statistički značajna, vrlo dobra pozitivna korelacija između ovih parametara. Pritom su se kao najbolji pokazatelj pokazali kloridi budući da je na najvećem broju piezometara zabilježena statistički značajna pozitivna korelacija nitrata s kloridima.
- Koncentracije nitrata su povišene u određenim dijelovima zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika. Kao dva glavna kritična područja izdvojeni su dominantno urbani dio grada Zagreba, od Prečkog do Sašnjaka i Žitnjaka, te dominantno poljoprivredni dio, od Male Mlake do Velike Gorice. Najviše koncentracije zabilježene su u urbanom dijelu grada Zagreba, od Trešnjevke do Trga Bana Josipa Jelačića.
- Trendovi koncentracija nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga vodonosnika su silazni, osim na užem području crpilišta Sašnjak, Žitnjak i Petruševec, gdje su uzlazni. Provedba analize trendova preporuča se na različitim razinama zato što se na taj način mogu izdvojiti područja ugrožena onečišćenjem. Također, može se zaključiti kako intervali pouzdanosti i predviđanja mogu doprinijeti detaljnijoj analizi trendova te poslužiti za definiranje kritičnih područja onečišćenja, kako nitrata, tako i drugih onečišćivala. Iako izglađivanje omogućuje statistički precizniju procjenu trenda, predlaže se korištenje neizglađenih podataka budući da se na taj način dobiva realnija procjena intervala predviđanja budućih podataka. S obzirom da je korištenje linearne regresije omogućilo procjenu intervala predviđanja unutar kojih se na većini (87 od

101) piezometara pojavila koncentracija nitrata unutar sljedeća četiri kvartala, može se zaključiti kako linearna regresija predstavlja zadovoljavajuću metodu u procjeni trendova koncentracija nitrata.

- S ciljem povećanja pouzdanosti interpretacije rezultata istraživanja kvalitete podzemne vode i identifikacije izvora onečišćenja nitratima predlaže se:
    - provjera starih i identifikacija novih informacija o bušotinama na kojima se provodi monitoring kvalitete podzemne vode. U tu svrhu predlaže se snimanje svih bušotina s ciljem određivanja točnih intervala filtera.
    - Izdvajanje mikrolokacija s različitim izvorima onečišćenja te vrlo detaljno, minimalno mjesečno, praćenje izotopnog sastava nitrata kako bi se puno detaljnije definirale značajke svakog pojedinog izvora onečišćenja zasebno. Pritom se ne smije zaboraviti na testiranje izotopnog sastava izvora onečišćenja te geokemijskih procesa koji utječu na stabilnost i mobilnost dušikovih spojeva u nesaturiranoj i saturiranoj zoni.
    - Korištenje multivarijatnih statističkih analiza u okviru istraživanja kvalitete podzemne vode i podrijetla nitrata.
- S obzirom na sve navedene rezultate predlažu se sljedeće prioritetne mjere zaštite zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika:
    - veće izdvajanje za izradu nove ili rekonstrukciju stare kanalizacijske mreže;
    - detaljnija provjera propusnosti septičkih jama, pogotovo u zaštitnim zonama zagrebačkih crpilišta;
    - poticanje kontroliranog korištenja anorganskog mineralnog gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji u odnosu na organsko gnojivo;
    - provođenje detaljnijih istraživanja vezanih uz identifikaciju i kvantifikaciju utjecaja poljoprivredne aktivnosti na kvalitetu podzemne vode.

U Zagrebu, 31. kolovoza 2017. Zoran Kovač, mag. ing. geol.

9. Literatura

1. Addiscott T.M., Whitmore A.P. & Powlson D.S. (1991): Farming, Fertilizers and the Nitrate Problem, CAB International, Wallingford.
2. Agencija za zaštitu okoliša (2013): Baza podataka CORINE Land Cover Hrvatska iz 2012. godine.
3. Aller L., Bennett T. & Lehr J.H. (1987): DRASTIC: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings. US Environmental Protection Agency Report EPA/600/2–87/035.
4. Almasri M.N. (2003): Optimal management of nitrate contamination of ground water. PhD Dissertation. Utah State University, Logan, Utah, 229 p.
5. Almasri M.N. (2007): Nitrate contamination of groundwater; A conceptual management framework. Environmental Impact Assessment Review 27 (3), 220-242. Doi: 10.1016/j.eiar.2006.11.002.
6. Almasri M.N. & Kaluarachchi J.J. (2003): Regional variability of on-ground nitrogen loading due to multiple land uses in agriculture dominated watersheds. Proceedings of the 7th International Conference on Diffuse Pollution and Basin Management. Dublin, Ireland.
7. Almasri M.N. & Kaluarachchi J.J. (2004a): Assessment and management of long-term nitrate pollution of ground water in agriculture dominated watersheds. Journal of Hydrology 295 (1-4), 225–245. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.03.013.
8. Almasri M.N. & Kaluarachchi J.J. (2004b): Implications of on-ground nitrogen loading and soil transformations on groundwater quality management. Journal of the American Water Resources Association (JAWRA) 40 (1), 165–186. Doi: 10.1111/j.1752-1688.2004.tb01017.x.
9. Almasri M.N. & Kaluarachchi J.J. (2007): Modeling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds. Journal of Hydrology 343 (3-4), 211–229. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2007.06.016.
10. Amberger A. & Schmidt H.L. (1987): Naturliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren fur dessen Herkunft. Geochimica et Cosmochimica Acts 51 (10), 2699-2705. Doi: 10.1016/0016-7037(87)90150-5.
11. American Society of Agricultural Engineers (2000): Manure production and characteristics. ASAE Standard D384.1.ASAE, St. Joseph, MI.

12. Anderson K.K. & Hooper A.B. (1983): O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2^- produced from NH_3 by Nitrosomas: ^{15}N-NMR evidence. FEBS-Letters 64 (2), 236-240. Doi: 10.1016/0014-5793(83)80292-0.
13. Appelo C.A.J. & Postma D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd ed. A. A. Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands.
14. Aravena R., Evans M.L. & Cherry J.A. (1993): Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic tanks. Ground Water 31 (2), 180–186. Doi: 10.1111/j.1745-6584.1993.tb01809.x.
15. Aravena R. & Robertson W.D. (1998): Use of Multiple Isotope Tracers to Evaluate Denitrification in Ground Water: Study of Nitrate from a Large-Flux Septic System Plume. Ground Water 36 (6), 975-982. Doi: 10.1111/j.1745-6584.1998.tb02104.x.
16. Aravena R. & Mayer B. (2010): Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles. In: Aelion CM, Höhener P, Hunkeler D, Aravena R, editors. Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation. Lewis Publishers; 203–246.
17. Arnade L.J. (1999): Seasonal correlation of well contamination and septic tank distance. Ground Water 37 (6), 920–923. Doi: 10.1111/j.1745-6584.1999.tb01191.x.
18. Ator S.W. & Ferrari M.J. (1997): Nitrate and selected pesticides in ground water of the Mid-Atlantic Region. US Geological Survey. Water-Resources Investigation Report 97-4139.
19. Bačani A. (2006): Hidrogeologija I. Sveučilišna skripta. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 198 str.
20. Bačani A. & Posavec K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
21. Bačani A. & Posavec K. (2011): Metode operacijskih istraživanja u hidrogeologiji. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 123 str.
22. Bačani A. & Vlahović T. (2012): Hidrogeologija – primjena u graditeljstvu. Sveučilišni udžbenik. Fakultet građevinarstva, arhitektur i geodezije, Sveučilište u Splitu, 335 str.
23. Bačani A., Posavec K., Nakić Z., Perković D., Miletić P., Heinrich-Miletić M., Parlov J. & Bazijanec M. (2007): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta grada Zagreba – I. faza. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
24. Bačani A., Posavec K., Parlov J., Žubčić M., Kovač Z., Pletikosić N., Bedenicki N., Klanfar M. & Dvorabić A. (2010): Prva faza izrade programa mjera za zaštitu i

sanaciju u zonama zaštite izvorišta. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

25. Baily A., Rock L., Watson C.J. & Fenton O. (2011): Spatial and temporal variations in groundwater nitrate at an intensive dairy farm in south-east Ireland: insights from stable isotope data. Agriculture, Ecosystems & Environment 144 (1), 308–318. Doi: 10.1016/j.agee.2011.09.007.
26. 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. Doi: 10.1080/10643389.2011.604259.
27. Basch O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ (1:100000). List Ivanić Grad. Savezni geološki zavod, Beograd.
28. Basch O. (1983): Tumač Osnovne geološke karte SFRJ (1:100000). List Ivanić Grad. Savezni geološki zavod, Beograd.
29. Beauchamp E.G., Trevors J.T. & Paul J.W. (1989): Carbon sources for bacterial denitrification. Advances in Soil Sciences 10, 113–142.
30. Belzer W., Evans C. & Poon A. (1997): Atmospheric nitrogen concentrations in the lower Frase Valley. Environment Canada, 52 p.
31. Bhattacharyya G.K. & Johnson R.A. (1977): Statistical Concepts and Methods. John Wiley, New York, 656 p.
32. Bielek P. (1984): Dusík v póde a jeho premeny 1. Príroda, Bratislava.
33. Biljan-August M., Pivac S. & Štambuk A. (2009): Statistička analiza u ekonomiji. Sveučilišni udžbenik, Ekonomski fakultet, Sveučilište u Rijeci, 239 str.
34. Birkinshaw S.J. & Ewen J. (2000): Nitrogen transformation component for SHETRAN catchment nitrate transport modelling. Journal of Hydrology 230 (1-2), 1–17. Doi: 10.1016/S0022-1694(00)00174-8.
35. Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S. & Schmidt H.L. (1990): Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. Journal of Hydrology 114 (3-4), 413–424. Doi: 10.1016/0022-1694(90)90068-9.
36. Böhlke J.K., Ericksen G.E. & Revesz K.M. (1997): Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and Southern California, USA. Chemical Geology 136 (1-2), 135-152. Doi: 10.1016/S0009-2541(96)00124-6.

37. Borčić D., Capar A., Čakarun A., Kostović K., Miletić P. & Tufekčić A. (1968): Prilog daljnjem poznavanju aluvijalnog vodonosnog horizontal na širem području Zagreba. Geološki Vjesnik 21, 303-309.
38. Bosanac V. (2015): Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkoga vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne vode. Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
39. Brakebill J.W., Preston S.D. & Martucci S.K. (2001): US Geological Survey. USGS Open-File Report 01-251, Baltimore, MD.
40. Brkić Ž., Kapelj S., Larva O., Marković T. & Vlahović T. (2003): Hydrogeology and hydrogeochemistry in the alluvial aquifer of the Zagreb area (Croatia). RMZ – Materials and Geoenvironment, 50 (1), 75-78.
41. Brown C.E. (1998): Applied Multivariate statistics in geohydrology and related sciences. Springer-Verlag, 249 p.
42. Canter L.W. (1997): Nitrates in groundwater. Norman, Oklahoma, Lewis publishers, Boca Raton, New York, Tokyo.
43. Cantor L. & Knox R.C. (1984): Evaluation of Septic Tank Effects on Ground-water Quality. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA-600/2-284-107, 259 p.
44. Casciotti K.L., Sigman D.M., Galanter Hastings M., Böhlke J.K. & Hilkert A. (2002): Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. Analytical Chemistry 74 (19), 4905-4912.
45. Cattell R.B. (1966): The Scree Test for the Number of Factors. Multivariate Behavioral Research 1, 245-276.
46. Cerjan-Stefanović Š., Drevenkar V., Jurišić B., Medić-Šarić M., Petrović M., Šegudović N., Švob V. & Turina S. (1999): Kromatografsko nazivlje: IUPAC preporuke 1993. i 1998, HINUS i Sekcija za kromatografiju HDKI, Zagreb.
47. Chang C.C.Y., Langston J., Riggs M., Campbell D.H., Silva S.R. & Kendall C. (1999): A method for nitrate collection for ^{15}N and ^{18}O analysis from waters with low nitrate concentrations. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 56 (10), 1856–1864.
48. Chapman S.W. & Parker B.L. (2005): Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid source removal or isolation. Water Resources Research 41 (12). Doi: 10.1029/2005WR004224.

49. Chen X.H. (2001): Variations of soil nutrient content and fertilization in Guizhou. Plant Nutrition and Fertilizer Science 7 (2), 121–128. Doi: 10.11674/zwyf.2001.0201.
50. Choi W.J., Han G.H., Lee S.M., Lee G.T., Yoon K.S., Choi S.M. & Ro H.M. (2007): Impact of land-use types on nitrate concentration and d15N in unconfined ground water in rural areas of Korea. Agriculture, Ecosystems & Environment 120 (2-4), 259–268. Doi: 10.1016/j.agee.2006.10.002.
51. Chowdary V.M., Rao N.H. & Sarma P.B.S. (2005): Decision support framework for assessment of non-point-source pollution of groundwater in large irrigation projects. Agricultural Water Management 75 (3), 194–225. Doi: 10.1016/j.agwat.2004.12.013.
52. Clark I. (2015): Groundwater geochemistry and isotopes. CRC Press, Taylor & Francis Group, 438 p.
53. Clark I. & Fritz P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, Boca Raton, 328 p.
54. Cleveland W.S. (1979): Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots. Journal of the American Statistical Association 74 (368), 829–836. Doi:10.2307/2286407.
55. Conway J.M. & Huffcutt A.I. (2003): A review and evaluation of exploratory factor analysis practices in organizational research. Organizational Research Methods 6 (2), 147-168. Doi:10.1177/1094428103251541.
56. Coplen T.B. & Wassenaar L.I. (2015): LIMS for Lasers 2015 for achieving long-term accuracy and precision of δ^2H, $\delta^{17}O$, and $\delta^{18}O$ of waters using laser absorption spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry 29 (22), 2122–2130. Doi: 10.1002/rcm.7372.
57. Cooley W.W. & Lohnes P.R. (1971): Multivariate data analysis. John Wiley and Sons Inc, New York.
58. Coplen T.B. (2011): Report of Stable Isotopic Composition, Reference Material LSVEC (Carbon and Lithium isotopes in Lithium Carbonate). United States Geological Survey, Reston Stable Isotope Laboratory, Reston Virginia 20192.
59. Cox S.E. & Kahle S.C. (1999): Hydrogeology, ground-water quality, and sources of nitrate in lowland glacial aquifer of Whatcom County, Washington, and British Columbia, Canada. USGS Water Resources Investigation Report 98-4195, Tacoma, Washington, 251 p.
60. Craig H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. Science 133 (3465), 1702-1703. Doi: 10.1126/science.133.3465.1702.

61. Cvetković M. (2016): Modelling of maturation, expulsion and accumulation of bacterial methane within Ravneš Member (Pliocene age), Croatia onshore. Open Geosciences 8 (2), 5-13. Doi: 10.1515/geo-2016-0002.
62. Dansgaard W. (1964): Stable isotopes in Precipitation. Tellus 16 (4), 436-468. Doi: 10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x.
63. Dantzman C.L., Richter M.F. & Martin F.G. (1983): Chemical elements in soils under cattle pens. Journal of Environmental Quality 12 (2), 164–168. Doi: 10.2134/jeq1983.00472425001200020002x.
64. Datta P.S., Deb D.L. & Tyagi S.K. (1997): Assessment of groundwater contamination from fertilizers in the Delhi area based on ^{18}O, NO_3^- and K^+ composition. Journal of Contaminant Hydrology 27 (3), 249–262. Doi: 10.1016/S0169-7722(96)00099-X.
65. Delgado J.A. (2001): Control of nitrogen transformations to increase nitrogen-use efficiency and protect environmental quality. Erosion Control 7 (5), 68–75.
66. Delgado J.A. & Shaffer M.J. (2002): Essentials of a national nitrate leaching index assessment tool. Journal of Soil and Water Conservation 57 (6), 327–335.
67. Delwiche C.C. & Steyn P.P. (1970): Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. Environmental Science & Technology 4 (11), 929-935. Doi: 10.1021/es60046a004.
68. Di Lorenzo T., Brilli M., Del Tosto D., Galassi D.M.P & Petitta M. (2012): Nitrate source and fate at the catchment scale of the Vibrata River and aquifer (central Italy): an analysis by integrating component approaches and nitrogen isotopes. Environmental Earth Sciences 67 (8), 2383–2398. Doi: 10.1007/s12665-012-1685-0.
69. Dimkić M.A., Brauch H.J. & Kavanaugh M. (2008): Groundwater management in large river basins. IWA Publishing, Alliance House, Biddles Ltd, Norfolk, UK, 728 p.
70. Dionex (2006): ICS-90 Ion Chromatography System Operator`s Manual. Revision 08. Dionex Corporation.
71. Direktiva vijeća od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla (91/676/EEC).
72. Direktiva o podzemnim vodama - (2006/118/EC).
73. Doob J.L. (1996): The Development of Rigor in Mathematical Probability (1900-1950). American Mathematical Monthly 103 (7), 586-595. Doi: 10.2307/2974673.
74. Drinking Water Directive (98/676/EC).

75. Dunn A.M., Silliman S.E., Dhamwichukron S. & Kulpa C.E. (2005): Demonstration of microbial transport into the capillary fringe via advection from below water table. Journal of Hydrology 306 (1-4), 50–58. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.08.035.
76. Durka W., Schulze E.D., Gebauer G. & Voerkelius S. (1994): Effect of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements. Nature 372, 765-767. Doi: 10.1038/372765a0.
77. EGPV (1991.-2010.): Evidencija i gospodarenje podzemnim vodama Hrvatske, Baze znanja. Fond dokumentacije Hrvatskih voda, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
78. European Environment Agency (2003): Europe's Water: An Indicator-based Assessment. EEA, Topic Rep. 1, Copenhagen, Denmark.
79. Eppich G.R., Singleton M.J., Roberts S.K., Wimpenny J.B., Derubeis E., Moran J.E., Esser B.K. & Yin Q. (2012): Source determination of anthropogenic NO_3 in groundwater by analysis of $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$, and $\delta^{11}B$: A case study from San Diego County, California. Groundwater Resources Association of California, Fresno.
80. Erickson D. (1992): Ground Water quality assessment, Whatcom County Dairy Lagoon #2, Lynden, Washington. Washington State Department of Ecology, Open-File Report, 26 p.
81. Eterović D. & Kardum G. (2010): Biostatistika za studente medicine. 5. izdanje, Medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu.
82. Ettre L.S. (1993): Nomenclature for chromatography (IUPAC recommendations 1993). Pure and Applied Chemistry 65 (4), 819-872.
83. Evans M., Hastings N. & Peacock B. (2000): Statistical Distributions, 3rd ed. New York: Wiley.
84. Fenech C., Rock L., Nolan K., Tobin J. & Morrissey A. (2012): The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: a review.Water Research 46 (7), 2023-2041. Doi: 10.1016/j.watres.2012.01.044.
85. Ferguson R.B., Kissel D.E., Koelliker J.K. & Basel W. (1984): Ammonia volatilization from surface-applied urea - effect of hydrogen-ion buffering capacity. Soil Science Society of America Journal 48 (3), 578–582.
86. Ferguson R.B. & Kissel D.E. (1986): Effect of soil drying on ammonia volatilization from surface-applied urea. Soil Science Society of America Journal 50 (2), 485–490.

87. Filipović V. (2012): Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala. Doktorska disertacija, Agronomski Fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
88. Filipović V., Petošić D. & Nakić Z. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi. Hrvatske Vode 21, 84, 119-128.
89. Fillery I.R.P., Simpson J.R. & De Datta S.K. (1984): Influence of Field Environment and Fertilizer Management on Ammonia Loss from Flooded Rice. Soil Science Society of America Journal 48 (4), 914–920.
90. Flesch G.D., Anderson A.R.Jr. & Svec H.J. (1973): A secondary isotopic standard for $^{6}Li/^{7}Li$ determinations. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics 12 (3), 265-272. Doi: 10.1016/0020-7381(73)80043-9.
91. Flipse W.J. & Bonner F.T. (1985): Nitrogen-isotope ratios of nitrate in ground water under fertilized fields, Long Island, New York. Ground Water 23 (1), 59-67.
92. Follett R.F. & Delgado J.A. (2002): Nitrogen fate and transport in agricultural systems. Journal of Soil and Water Conservation 57, 402–408.
93. Freeze R.A. & Cherry J.A. (1977): Groundwater. Prentice Hall Inc., Englawood Cliffs.
94. Freyer H.P. & Aly A.J.M. (1974): ^{15}N studies on identifying fertilizer excess in environmental systems. In: Isotope ratios as pollutant source and behavior indicators. IAEA, Vienna, 131-142.
95. Frind E., Duynisveld W., Strebel O. & Boettcher J. (1990): Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in ground water: the Fuhrberg case. Water Resources Research 2 (8), 1707–1719. Doi: 10.1029/WR026i008p01707.
96. Fukada T., Hiscock K.M., Dennis P.F. & Grischek T. (2003): A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river bank infiltration site. Water Research 37 (13), 3070–3078. Doi: 10.1016/S0043-1354(03)00176-3.
97. Gemitzi A., Petalas C., Tsihrintzis V.A. & Pisinaras V. (2006): Assessment of groundwater vulnerability to pollution: a combination of GIS, fuzzy logic and decision making techniques. Environmental Geology 49 (5), 653–673. Doi: 10.1007/s00254-005-0104-1.
98. Gemitzi A., Petalas C., Pisinaras V. & Tsihrintzis V.A. (2009): Spatial prediction of nitrate pollution in groundwaters using nezral networks and GIS: an application to

South Rhodope aquifer (Thrace, Greece). Hydrological Processes 23 (3), 372-383. Doi: 10.1002/hyp.7143.

99. Gonfiantini R. (1986): Environmental isotopes in lake studies, in Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 2, The Terrestrial Environment, (eds. A.P. Fritz and J.Ch. Fontes), Elsevier, Amsterdam, 113-168.
100. Goodchild R.G. (1998): EU policies for the reduction of nitrogen in water: the example of the Nitrates Directive. Environmental Pollution 102 (1), 737–740. Doi: 10.1016/S0269-7491(98)80106-1.
101. Gormly J.R. & Spalding R. (1979): Sources and concentrations of nitrate -nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska. Ground Water 17 (3), 291-301. Doi: 10.1111/j.1745-6584.1979.tb03323.x.
102. Grath J., Scheidleder A., Uhlig S.,Weber S., 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.
103. Gusman A.J. & Mariño M.A. (1999): Analytical modeling of nitrogen dynamics in soils and groundwater. Journal of Irrigation and Drainage Engineering 125 (6), 330–337. Doi: 10.1061/(ASCE)0733-9437(1999)125:6(330).
104. Hair J.F.Jr., Black W.C., Barry J.B. & Anderson R.E. (2010): Multivariate Data Analysis. Seventh edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458, 785 p.
105. Hallberg G.R. (1987): The impacts of agricultural chemicals on groundwater quality. GeoJournal 15 (3), 283–295.
106. Hallberg G.R. & Keeney D.R. (1993): Nitrate. In: Alley, W.M., (Ed.), Regional Ground-water Quality, US Geological Survey, 297–321.
107. Hall M.D., Shaffer M.J., Waskom R.M. & Delgado J.A. (2001): Regional nitrate leaching variability: what makes a difference in northeastern Colorado. Journal of the American Water Resources Association 37 (1), 139–150. Doi: 10.1111/j.1752-1688.2001.tb05481.x.
108. Halle R. (2004): Kemizam i obradba vode. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 265 str.
109. Hand J.L., Yang C.T. & Moritz A.L. (1994): Ability of Geostatistical Simulations to Reproduce Geology: A Critical Evaluation. Society of Petroleum Engineers, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 533-545. Doi: 10.2118/28414-MS.

110. Hantush M.M. & Mariño M.A. (2001): Analytical modeling of the influence of denitrifying sediments on nitrate transport in aquifers with sloping beds. Water Resources Research 37 (12), 3177–3192. Doi: 10.1029/2000WR000113.
111. Harter T., Davis H., Mathews M. & Meyer R. (2002): Shallow groundwater quality on dairy farms with irrigated forage crops. Journal of Contaminant Hydrology 55 (3-4), 287-315. Doi: 10.1016/S0169-7722(01)00189-9.
112. Heaton T.H.E. (1986): Isotope studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. Chemical Geology: Isotope Geoscience section 59, 87–102. Doi: 10.1016/0168-9622(86)90059-X.
113. Helsel D.R. & Hirsch R.M. (2002): Statistical Methods in Water Resources. Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation, Chapter A3. USGS, 450 p.
114. Hem J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd ed. U.S. Geological Survey Water Supply Paper, 2254, 263 p.
115. Hernández-García M.E. & Custodio E. (2004): Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): A basis for aquifer management. Environmental Geology 46 (2), 173-188. Doi: 10.1007/s00254-004-1024-1.
116. Hernitz Z., Kovačević S., Velić J. & Urli M. (1981): Primjer kompleksnih geološko-geofizičkih istraživanja kvartarnih naslaga u okolici Prevlake. Geološki vjesnik 33, 11-34.
117. Hollocher T.C. (1984): Source of oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by nitrobacter agillis and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. Archives of Biochemistry and Biophysics 233 (2), 721-727.
118. Horvat A.J.M. (2013): Tehnike i metode kemijske analize okoliša – Analitika okoliša (3. poglavlje). Sveučilišni udžbenik. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 435 str.
119. Hooda P.S., Edwards A.C., Anderson, H.A. & Miller A. (2000): A review of water quality concerns in livestock farming areas. Science of The Total Environment 250 (1–3), 143–167. Doi: 10.1016/S0048-9697(00)00373-9.
120. Horvat J. & Mijoč J. (2012): Osnove statistike. Naklada Ljevak, 668 str.
121. Hosono T., Wang C.H., Umezawa Y., Nakano T., Onodera S., Nagata T., Yoshimizu C., Tayasu I. & Taniguchi M. (2011): Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwater of the Taipei urban area. Journal of Hydrology 379 (1-2), 23-36. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2010.11.025.

122. Hosono T., Tokunaga T., Kagabu M., Nakata H., Orishikida T., Lin I. & Shimada J. (2013): The use of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution. Water Research 47 (8), 2661-2675. Doi: 10.1016/j.watres.2013.02.020.
123. HRN ISO 5667–1 (Kakvoća vode – Uzorkovanje – 1. dio: Smjernice za osmišljavanje programa uzorkovanja i tehnike uzorkovanja - ISO 5667-1:2006; EN ISO 5667-1:2006+AC:2007).
124. HRN ISO 5667-3 (Kvaliteta vode – Uzorkovanje – 3. dio: Čuvanje i rukovanje uzorcima vode - ISO 5667-3:2012; EN ISO 5667-3:2012).
125. HRN ISO 5667-11 (Kvaliteta vode – Uzorkovanje – 11. dio: Upute za uzorkovanje podzemnih voda – ISO 5667-11:2009).
126. HRN EN ISO 9963:1998 (Kakvoća vode – Određivanje alkaliteta – 1. dio: Određivanje ukupnog i pojedinog alkaliteta - ISO 9963-1:1994; EN ISO 9963-1:1995).
127. Hubbard R.K. & Sheridan J.M. (1994): Nitrates in groundwater in the Southeastern USA. In: Adriano, D.C., Iskandar, A.K., Murarka, I.P. (Eds.), Contamination of Ground Waters, Science Reviews, Northwood, 303-345.
128. Huber E. & Stephens J.D. (1993): Political Parties and Public Pensions: A Quantitative analysis. Acta Sociologica 36 (4), 309-325.
129. Hübner H. (1986): Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere. In: P. Fritz & J.C. Fontes (Eds). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 2b, The Terrestrial Environment, Elsevier, 361-425.
130. Hudak P.F. (2000): Regional trends in nitrate content of Texas ground water. Journal of Hydrology 228 (1-2), 37-47. Doi: 10.1016/S0022-1694(99)00206-1.
131. Husson O. (2013): Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. Plant Soil 362 (1), 389-417. Doi: 10.1007/s11104-012-1429-7.
132. Iqbal M.Z., Krothe N.C. & Spalding, R.F. (1997): Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to ground water. Environmental Geology 32 (3), 210–218. Doi: 10.1007/s002540050209.
133. Ivanković D., Božikov J., Kern J., Kopjar B., Luković G., Vuletić S., Suntešić S., Tišljar N. & Car M. (1989): Osnove statističke analize za medicinare. Sveučilišni udžbenik, Medicinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 370 str.

134. Jaquet J.M., Gavaud E. & Vernet J.P. (1982): Basic concepts and associated statistical methodology in the geochemical study of lake sediments. Developments in Hydrobiology (9), 139-146.
135. 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. Doi: 10.1016/S0022-1694(01)00481-4.
136. Jetten M.S.M. (2001): New pathways for ammonia conversion in soil and aquatic systems. Plant and Soil 230 (1), 9-19. Doi: 10.1023/A:1004683807250.
137. Jones C. (2006): Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects. MABA/MGEA Convention. Montana State University. USA.
138. Joosten L.T.A., Buijze S.T. & Jansen D.M. (1998): Nitrate in sources of drinking water? Dutch drinking water companies aim at prevention. Environmental Pollution 102 (1), 487–492. Doi: 10.1016/S0269-7491(98)80073-0.
139. Junk G.A. & Svec H.J. (1958): Nitrogen isotope abundance measurements. United States atomic energy commission, Office of technical information.
140. Kaluarachchi J.J. & Almasri M.N. (2003): Conceptual Model of Fate and Transport of Nitrate in the Extended Sumas-Blaine Aquifer, Whatcom County, Washington, Utah State University, Logan, UT.
141. Kaluarachchi J.J., Kra E., Twarakavi N. & Almasri M.N. (2002): Nitrogen and pesticide contamination of ground water in Water Resource Inventory Area-1. Ground water quality report for WRIA 1, Phase II Report, Utah State University.
142. Kaown D., Koh D.C., Mayer B. & Lee K.K. (2009): Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea). Agriculture, Ecosystems & Environment 132 (3-4), 223–231. Doi: 10.1016/j.agee.2009.04.004.
143. Kapelj S., Kapelj J., Dogančić D.; Loborec J., Ivanković T., Cvetko-Tešović B. & Milanović D. (2009): Studija upravljanja vodama sliva Jadra i Žrnovnice – Treća faza studijsko istraživačkih radova EVV: 21/2008. Hrvatske vode, Split.
144. Kapelj S., Kapelj J. & Švonja M. (2011): Hidrogeološka obilježja sliva Jadra i Žrnovnice. Tusculum 5.
145. Kaplan N. & Magaritz M. (1986): A nitrogen-isotope study of the sources of nitrate contamination in groundwater of the Pleistocene coastal plain aquifer, Israel. Water Research 20 (2), 131-135. Doi: 10.1016/0043-1354(86)90002-3.

146. Karr J.D., Showers W.J., Gilliam J.W. & Andres A.S. (2001): Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using delta nitrogen-15. Journal of Environmental Quality 30 (4), 1163–1175.
147. Keeney D.R. & Olson R.A. (1986): Sources of nitrate to ground water. Critical Reviews in Environmental Control 16 (3), 257–304. Doi: 10.1080/10643388609381748.
148. Kelly W.R. & Panno S.V. (2008): Some considerations in applying background concentrations to ground water studies. Ground Water 46 (6), 790-792. Doi: 10.1111/j.1745-6584.2008.00467.x.
149. Kendall C. (1998): Tracing nitrogen sources and cycling in catchment. In: Kendall C., McDonnell J.J., editors. Isotope tracers in catchment hydrology. Amsterdam, Elsevier, 519–576.
150. Kendall C. & McDonnell J.J. (1998): Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p.
151. Kendall C., Elliott E.M. & Wankel S.D. (2007): Tracing anthropogenic inputs of nitrogen in ecosystems. In: Michener, R., Lajtha, K. (Eds.), Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2nd ed. Blackwell Publishing Inc., Oxford, UK, 375–449.
152. Kilchmann S., Waber H.N., Parriaux A. & Bensimon M. (2004): Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. Hydrogeology Journal 12 (6), 643-661. Doi: 10.1007/s10040-004-0366-9.
153. Kim H.K.H., Yun S.T., Mayer B., Lee J.H., Kim T.S. & Kim H.K. (2014): Quantification of nitrate sources in groundwater using hydrochemical and dual isotopic data combined with a Bayesian mixing model. Agriculture, Ecosystems and Environment 199, 369–381. Doi: 10.1016/j.agee.2014.10.014.
154. Klopmann W., Chikurel H., Picot G., Guttman J., Pettenati M., Aharoni A., Guerrot C., Millot R., Gaus I. & Wintgens T. (2009): B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. Applied Geochemistry 24 (7), 1214-1223. Doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.03.006.
155. Kolić D. (2008): Stalne i promjenjive zalihe podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
156. Kolmogorov A. (1933): Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione. Giornale dell`Istituto Italiano degli Attuari 4, 83-91.

157. Korom S.F. (1992): Natural Denitrification in the Saturated Zone: A Review. Water Resources Research 28 (6), 1657–1668. Doi:10.1029/92WR00252.

158. Kovač Z., Nakić Z., Posavec K., Parlov J. & Bačani A. (2013): Ambient background concentrations of chemical parameters in groundwater of Samobor aquifer. Waters in sensitive and protected areas (ISBN: 978-953-96071-3-3), 163-166.

159. Kovač Z., Nakić Z. & Pavlić K. (2017a): 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.

160. Kovač Z., Cvetković M. & Parlov J. (2017b): Gaussian simulation of nitrate concentration distribution in the Zagreb aquifer. Journal of Maps, prihvaćen za objavljivanje. Doi: 10.1080/17445647.2017.1354786.

161. Krajcar Bronić I., Horvatinčić N., Barešić J., Obelić B., Vreča P., Lojen S. & Vidič S. (2003): Isotope composition of precipitation in Croatia and Slovenia – Basic data for groundwater studies. RMZ – Materials and Geoenvironment 50 (1), 173-176.

162. Kreitler C. W. (1979): Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. Journal of Hydrology 42 (1-2), 147-170. Doi: 10.1016/0022-1694(79)90011-8.

163. Kyllmar K., Mårtensson K. & Johnsson H. (2004): Model-based coefficient method for calculation of N leaching from agricultural fields applied to small catchments and the effects of leaching reducing measures. Journal of Hydrology 304 (1–4), 343–354. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.07.038.

164. Lasserre F., Razack M. & Banton O. (1999): A GIS-linked model for the assessment of nitrate contamination in groundwater. Journal of Hydrology 224 (3-4), 81–90. Doi: 10.1016/S0022-1694(99)00130-4.

165. Ledoux E., Gomez E., Monget J.M., Viavattene C., Viennot P., Ducharne A., Benoit M., Mignolet C., Schott C. & Mary B. (2007): Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS–MODCOU modelling chain. Science of the Total Environment 375 (1-3), 33-47. Doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.002.

166. Lee Y.W., Dahab M.F. & Bogardi I. (1992): Nitrate risk management under uncertainty. Journal of Water Resources Planning and Management 118 (2), 151–165. Doi: 10.1061/(ASCE)0733-9496(1992)118:2(151).

167. Leibundgut C., Maloszewski P. & Külls C. (2009): Tracers in Hydrology. Wiley-Blackwell, a John Wiley & Sons, 415 p.

168. Li S.L, Liu C.Q., Lang Y.C., Zhao Z.Q. & Zhou Z.H. (2010): Tracing the sources of nitrate in karstic groundwater in Zunyi, Southwest China: a combined nitrogen isotope and water chemistry approach. Environmental Earth Sciences 60 (7), 1415-1423. Doi: 10.1007/s12665-009-0277-0.

169. Lilliefors H.W. (1967): On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. Journal of the American Statistical Association 62 (318), 399–402. Doi: 10.2307/2283970.

170. Ling G. & El-Kadi A. (1998): A lumped parameter model for N transformation in the unsaturated zone. Water Resources Research 34 (2), 203–212. Doi: 10.1029/97WR02683.

171. Liu A., Ming J. & Ankumah R.O. (2005): Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. Science of the Total Environment 346 (1-3), 112–120. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.019.

172. Liu C.Q., Li S.L., Lang Y.C. & Xiao H.Y. (2006): Using $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. Environmental Science & Technology 40 (2), 6928–6933. Doi: 10.1021/es0610129.

173. Macpherson G.L. (1998): Nitrate loading of shallow groundwater, prairie vs cultivated land, northeastern Kansas, USA. In: Arehart G.B., Hulston A.R. (eds.), Water-Rock Interaction. 165–168, Balkema, Rotterdam.

174. MacQuarrie K.T.B., Sudicky E. & Robertson W.D. (2001): Numerical simulation of a fine-grained denitrification layer for removing septic system nitrate from shallow ground water. Journal of Hydrology 52 (1-4), 29–55. Doi: 10.1016/S0169-7722(01)00152-8.

175. Mahimairaja S., Bolan N.S., Hedley M.J. & Macgregor A.N. (1990): Evaluation of methods of measurement of N in poultry and animal manures. Fertilizer Research 24 (3), 141-148. Doi: 10.1007/BF01073582.

176. Malhi S.S., Grant C., Johnston A. & Gill K. (2001): Nitrogen fertilization management for no-till cereal production in the Canadian Great Plains: a review. Soil and Tillage Resarch 60 (3-4), 101–122. Doi: 10.1016/S0167-1987(01)00176-3.

177. Malvić T. (2008): Primjena geostatistike u analizi geoloških podataka. INA-Industrija nafte, Zagreb, 103 str.

178. Mariotti A., Germon J.C., Hubert P., Kaiser P., Letolle A. & Tardieux P. (1981): Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles;

illustration for the denitrification and nitrification processes. Plant and Soil 62 (3), 413-430. Doi: 10.1007/BF02374138.

179. Mariotti A., Landreau A. & Simon B. (1988): ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. Geochimica et Cosmochimica Acta 52 (7), 1869-1878. Doi: 10.1016/0016-7037(88)90010-5.
180. Marković T. (2007): Određivanje osjetljivosti nesaturirane zone geokemijskim modeliranjem. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
181. 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.
182. Mason C.F. (2002): Biology of Freshwater Pollution. 4th ed. Prentice Hall, Harlow.
183. Matschullat J., Ottenstei R. & Reimann C. (2000): Geochemical background – can we calculate it? Enviromental Geology 39 (9), 990-1000. Doi: 10.1007/s002549900084.
184. Mayer B., Bollwerk S.M., Mansfeldt T., Hutter B. & Veizer J. (2001): The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. Geochimica et Cosmochimica Acta 65 (16), 2743–2756. Doi: 10.1016/S0016-7037(01)00612-3.
185. Mazor E. (2004): Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology. CRC Press, Boca Raton, 453 p.
186. McDonald J.H. (2014): Handbook of Biological Statistics (3rd ed.). Sparky House Publishing, Baltimore, Maryland.
187. McIlvin M.R. & Altabet M.A. (2005): Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. Analytical Chemistry 77 (17), 5589–5595. Doi: 10.1021/ac050528s.
188. Meaški H. (2011): Model zaštite krških vodnih resursa na primjeru Nacionalnog parka „Plitvička Jezera". Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
189. Meisinger J.J. & Randall G.W. (1991): Estimating N budgets for soil crop systems. In: Follet, R.F., Keeney, D.R., Cruse, R.M. (Eds.), Managing N for Groundwater

Quality and Farm Profitability. Soil Science Society of America, Madison Wisconsin, 85–124.

190. Meisinger J. & Jokela W.E. (2000): Ammonia volatilization from dairy and poultry manure. In Proceedings from Managing Nutrients and Pathogens from Animal Agriculture, 334–354. Camp Hill, PA.
191. Menard S. (1995): Applied Logistic Regression Analysis: Sage University Series on Quantitative Applications in the Social Sciences. Thousand Oaks, CA: Sage.
192. Mengel K., Hutsch B. & Kane Y. (2006): Nitrogen fertilizer application rates on cereal crop according to available mineral and organic soil nitrogen. European Journal of Agronomy 24 (4), 343 – 348. Doi: 10.1016/j.eja.2005.12.001.
193. Mengis M., Schiff S.L., Harris M., English M.C., Aravena R., Elgood R.J. & Maclean A. (1999): Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO_3 elimination in a riparian zone. Ground Water 37 (3), 448-457. Doi: 10.1111/j.1745-6584.1999.tb01124.x.
194. Miletić P. & Bačani A. (1999): EGPV: Izrada bilansa. Knjiga 4, četvrti dio, RGN fakultet, Zagreb.
195. Min J.H., Yun S.T., Kim K., Kim H.S., Hahn J. & Lee K.S. (2002): Nitrate contamination of alluvial ground waters in the Nakdong River basin, Korea. Geosciences Journal 6 (1), 35–46. Doi: 10.1007/BF02911334.
196. Minet E., Coxon C.E., Goodhue R., Richards K.G., Kalin R.M. & Meier-Augenstein W. (2012): Evaluating the utility of ^{15}N and ^{18}O isotope abundance analyses to identify nitrate sources: a soil zone study. Water Research 46 (12), 3723-3736. Doi: 10.1016/j.watres.2012.03.004.
197. Mingzhu L., Mande Seyf-Laye A.S., Ibrahim T., Gbandi D.B. & Honghan C. (2014): Tracking sources of groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen stable isotopes at Beijing area, China. Environmental Earth Sciences 72 (3), 707-715. Doi: 10.1007/s12665-013-2994-7.
198. Mkandawire T. (2008): Quality of groundwater from shallow wells of selected villages in Blantyre District, Malawi. Physics and Chemistry of the Earth 33 (8–13), 807–811. Doi: 10.1016/j.pce.2008.06.023.
199. Moratalla A., Gómez-Alday J.J. & De Las Heras J. (2009): Nitrate in the Water-Supply Wells in the Mancha Oriental Hydrogeological System (SE Spain). Water Resources Management 23 (8), 1621–1640. Doi: 10.1007/s11269-008-9344-7.

200. Morton T.G., Could A.J. & Sullivan W.M. (1988): Influence of over watering and fertilization on N losses from home lawns. Journal of Environmental Quality 17 (1), 124–130. Doi: 10.2134/jeq1988.00472425001700010019x.

201. Motzer W.E. (2006): Nitrate forensics. Hydrovision Newsletter.

202. Mugasha A.G. & Pluth D.J. (1995): Ammonia loss following surface application of urea fertilizer to undrained and drained forested minerotrophic peatland sites in central Alberta, Canada. Forest Ecology and Management 78 (1–3), 139–145. Doi: 10.1016/0378-1127(95)03585-7.

203. Nakić Z. (2003): Uzroci i posljedice promjene kakvoće podzemne vode na zagrebačkom području. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

204. Nakić Z., Posavec K. & Bačani A. (2007): A Visual Basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. Ground Water 45 (5), 642-647. Doi: 10.1111/j.1745-6584.2007.00325.x.

205. Nakić Z., Posavec K., Kontrec P., Bačani A. & Parlov J. (2008): Geochemical background values of selected chemical parameters in groundwater of Zagreb aquifer system. -In: Taniguchi M., Yoshioka R., Skinner A., Aureli (eds.): A. XXXVI IAH Congress, Integrating Groundwater Science and Human Well-being, Toyama.

206. Nakić Z., Posavec K. & Parlov J. (2010): Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. AQUAmundi 1 (1), 65-72. Doi: 10.4409/Am-010-10-0010.

207. 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 66 (1), 55-76. Doi: 10.4154/gc.2013.05.

208. 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. Stručna studija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

209. Nolan B.T., Ruddy B.C., Hitt K.J. & Helsel D.R. (1997): Risk of nitrate in groundwaters of the United States – a national perspective. Environmental Science and Technology 31 (8), 2229–2236. Doi: 10.1021/es960818d.

210. Nolan B.T., Hitt K. & Ruddy B. (2002): Probability of nitrate contamination of recently recharged ground waters in the conterminous United States. Environmental Science and Technology 36 (10), 2138–2145. Doi: 10.1021/es0113854.

211. Novak Zelenika K., Cvetković M., Malvić T., Velić J. & Sremac J. (2013): Sequential Indicator Simulations maps of porosity, depth and thickness of Miocene clastic sediments in the Kloštar Field, Northern Croatia. Journal of Maps 9 (4), 550-557. Doi: 10.1080/17445647.2013.829410.
212. Okvirna direktiva o vodama – 2000/60/EC (ODV).
213. Otero N., Torrentó C., Soler A., Menció A. & Mas-Pla J. (2009): Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: the case of Plana de Vic (Osona, Spain). Agriculture, Ecosystems & Environment 133 (1-2), 103–113. Doi: 10.1016/j.agee.2009.05.007.
214. Parlov J., Nakić Z., Posavec K. & Bačani A. (2012): Origin and dynamics of aquifer recharge in Zagreb area. The Fifth International Scientific Conference on Water, Climate and Environment, Balwois, Ohrid, Makedonija. ISBN: 978-608-4510-10-9.
215. Pasten-Zapata E., Ledesma Ruiz R., Harter T., Ramirez A.I. & Mahlknecht J. (2014): Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. Science of the Total Environment 470–471, 855–864. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.043.
216. Paul J.W. & Zebarth B.J. (1997): Denitrification and nitrate leaching during the fall and winter following dairy cattle slurry application. Canadian Journal of Soil Science 77 (2), 231-240. Doi: 10.4141/S96-052.
217. Pauše Ž. (1993): Uvod u matematičku statistiku. Sveučilišni udžbenik, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 405 str.
218. Pauwels H., Lachassagne P., Bordenave P., Foucher J.C. & Martelat A. (2000): Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. Applied Geochemistry 16 (6), 583–596. Doi: 10.1016/S0883-2927(00)00062-7.
219. Pecina M. (2006): Metode multivarijatne analize. Interna skripta, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 40 str.
220. Peh Z., Miko S. & Hasan O. (2010): Geochemical background in soils: a linear process domain? An example from Istria (Croatia). Environmental Earth Sciences 59, 1367-1383. Doi: 10.1007/s12665-009-0125-2.
221. Peña-Haro S. (2009): A hydro-economic modeling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture. PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia.

222. Peña-Haro S., Pulido-Velazquez M. & Sahuquillo A. (2009): A hydro-economic modelling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture. Journal of Hydrology 373 (1-2), 193-203. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2009.04.024.

223. Pfaff S. (2012): Osnove statistike. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 152 str.

224. Piper A.M. (1953): A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis. Washington D.C.: United States Geological Survey.

225. Posavec K. (2005): Odnos površinskih i podzemnih voda. Seminarski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

226. 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.

227. Postma D., Boesen C., Kristiansen H. & Larsen F. (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer; water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. Water Resources Research, 27 (8), 2027-2045. Doi: 10.1029/91WR00989.

228. Pourbaix M.J.N. (1945): Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du Potentiel. PhD Thesis Delft, p 142.

229. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13).

230. Price C., Penner J. & Prather M. (1997): NO_x from lightning, 1. Global distribution based on lightning physics. Journal of Geophysical Research 102 (5), 5929-5941. Doi: 10.1029/96JD03504.

231. Refsgaard J.C., Thorsen M., Jensen J.B., Kleeschulte S. & Hansen S. (1999): Large scale modeling of groundwater contamination from nitrate leaching. Journal of Hydrology 221 (3-4), 117–140. Doi: 10.1016/S0022-1694(99)00081-5.

232. 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. Environmental Geology 39 (9), 1001-1014. Doi: 10.1007/s002549900081.

233. Reimann C. & Garrett R.G. (2005): Geochemical background – concept and reality. Science of the Total Environment 350 (1-3), 12-27. Doi:10.1016/j.scitotenv.2005.01.047.

234. Robertson W.D., Moore T.A., Spoelstra J., Li L., Elgood R.J., Clark I.D., Schiff S.L., Aravena R. & Neufeld J.D. (2012): Natural attenuation of septic tanks nitrogen by anammox. Ground Water 50 (4), 541-553. Doi: 10.1111/j. 1745-6584.2011.00857.

235. Rock L. & Ellert B.H. (2007): Nitrogen-15 and oxygen-18 natural abundance of potassium chloride extractable soil nitrate using the denitrifier method. Soil Science Society of America Journal 71, 355–361. Doi: 10.2136/sssaj2006.0266.

236. Rodvang S.J., Mikalson D.M. & Ryan M.C. (2004): Changes in ground water quality in an irrigated area of southern Alberta. Journal of Environmental Quality 33 (2), 476–487. Doi: 10.2134/jeq2004.4760.

237. Rolston D.E., Fogg G.E., Decker D.L., Louie D.T. Grismer M.E. (1996): Nitrogen isotope ratios identify nitrate contamination sources. California agriculture 50 (2).

238. Romić D., Husnjak S., Mesić M., Salajpal K., Barić K., Poljak M., Romić M., Konjačić M., Vnučec I., Bakić H., Bubalo M., Zovko M., Matijević L., Lončarić Z., Kušan V., Brkić Ž. & Larva O. (2014): Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

239. Rudolph D.L., Barry D.A.J. & Goss M.J. (1998): Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its association with agriculture: results from multilevel monitoring well installations. Journal of Contaminant Hydrology 32 (1-4), 295-311. Doi: 10.1016/S0169-7722(98)00053-9.

240. Ružičić S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

241. Ružičić S., Mileusnić M. & Posavec K. (2012): Building Conceptual and Mathematical Model for Water Flow and Solute Transport in the Unsaturated zone at Kosnica Site. Rudarsko-geološko-naftni zbornik 25 (1), 21-31.

242. Sale T., Newell C., Stroo H., Hinchee R. & Johnson P. (2008): Frequently Asked Questions Regarding Management of Chlorinated Solvents in Soils and Groundwater. Environmental Security Technology Certification Program.

243. Saãdi Z. & Maslouhi A. (2003): Modeling nitrogen dynamics in unsaturated soils for evaluating nitrate contamination of the Mnasra groundwater. Advances in Environmnetal Research 7 (4), 803–823. Doi: 10.1016/S1093-0191(02)00055-2.

244. Sacchi E., Acutis M., Bartoli M., Brenna S., Delconte C.A., Laini A. & Pennisi M. (2013): Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: Insights

from isotopic investigations. Applied Geochemistry 34, 164–180. Doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.03.008.

245. Sahin A. & Al-Salem A.A. (2001): Stochastic Modeling of Porosity Distribution in a Multi-Zonal Carbonate reservoir. Society of Petroleum Engineers, 1-11. Doi: 10.2118/68113-MS.
246. Scaglia J., Lensi R. & Chalamet A. (1985): Relationship between photosynthesis and denitrification in planted soil. Plant and Soil 84 (1), 37–43. Doi: 10.1007/BF02197865.
247. Schepers J.S. & Mosier A.R. (1991): Accounting for nitrogen in nonequilibrium soil-crop systems. Soil Science Society of America, 357 p.
248. Schmalz B., Springer P. & Fohrer N. (2009): Variability of water quality in a riparian wetland with interacting shallow groundwater and surface water. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 172 (6), 757–768. Doi: 10.1002/jpln.200800268.
249. Scott D. W. (1979): On Optimal and Data-Based Histograms. Biometrika 66 (3), 605-610. Doi: 10.2307/2335182.
250. Seefeldt L.C., Hoffman B.M. & Dean D.R. (2009): Mechanism of Mo-dependent nitrogenase. Annual Review of Biochemistry 78, 701-722. Doi: 10.1146/annurev. biochem.78.070907.103812.
251. Seitzinger S., Harrison J.A., Bohlke J.K., Bouwman A.F., Lowrance R., Peterson B., Tobias C. & Drecht G.V. (2006): Denitrification Across Landscapes and Waterscapes: A Synthesis. Ecological Applications 16 (6), 2064-2090. Doi: 10.1890/1051-0761(2006)016[2064:DALAWA]2.0.CO;2
252. Shamrukh M., Corapcioglu M. & Hassona F. (2001): Modeling the effect of chemical fertilizers on ground water quality in the Nile Valley Aquifer, Egypt. Ground Water 39 (1), 59–67. Doi: 10.1111/j.1745-6584.2001.tb00351.x.
253. Shin W.J., Ryu J.S. & Lee K.S. (2015): Identification of anthropogenic contaminant sources in urbanized streams using multiple isotopes. Environmental Earth Sciences 73 (12), 8311–8324. Doi: 10.1007/s12665-014-3992-0.
254. Shrestha R.K & Ladha J.K. (2002): Nitrate pollution in groundwater and strategies to reduce pollution. Water Science and Technology 45 (9), 29–35.
255. Sigman D.M., Casciotti K.L., Andreani M., Barford C., Galanter M. & Bohlke J.K. (2001): A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. Analytical Chemistry 73 (17), 4145-4153. Doi: 10.1021/ac010088e.

256. Silva S.R., Kendall C., Wilkison D.H., Ziegler A.C., Chang C.C.Y. & Avanzino R.J. (2000): A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. Journal Hydrology 228 (1-2), 22–36. Doi: 10.1016/S0022-1694(99)00205-X.

257. 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.

258. Smirnov N. (1948): Table for estimating goodness of fit of empirical distributions. Annals of Mathematical Statistics 19 (2), 279-281. Doi:10.1214/aoms/1177730256.

259. Sommer S.G. & Ersbøll A.K. (1996): Effect of air flow rate, lime amendments, and chemical soil properties on the volatilization of ammonia from fertilizers applied to sandy soils. Biology and Fertility of Soils 21 (1), 53–60. Doi: 10.1007/BF00335993.

260. Spalding R.F. & Exner M.E. (1993): Occurrence of nitrate in groundwater: a review. Journal of Environmental Quality 22 (3), 392–402.
Doi: 10.2134/jeq1993.00472425002200030002x.

261. Stevenson F.J. (1982): Origin and Distribution of Nitrogen in Soil: Nitrogen in Agricultural Soils. Madison, American Society of Agronomy, 1–42.

262. Stoewer M.M., Knöller K. & Stumpp C. (2015): Tracing freshwater nitrate sources in pre-alpine groundwater catchments using environmental tracers. Journal of Hydrology 524, 753-767. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.03.022.

263. Swan A.R.H. & Sandilands M. (1995): Introduction to Geological Data Analysis. Wiley, 446 p.

264. Šikić K., Basch D. & Šimunić A. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ (1:100000). List Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd.

265. Šikić K., Basch O. & Šimunić A. (1979): Tumač Osnovne geološke karte SFRJ (1:100000). List Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd.

266. Šimunić A. & Basch O. (1975): Stratigrafija kvartarnih sedimenata Zagrebačkog Posavlja. Geološki vjesnik 28, 153–164.

267. Tabachnick B.G. & Fidell L.S. (2001): Using Multivariate Statistics, 4th edition. Boston, MA: Allyn and Bacon, 962 p.

268. Tesoriero A., Liecscher H. & Cox S. (2000): Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: electron and mass balance along ground water flow paths. Water Resources Research 36 (6), 1545–1559. Doi: 10.1029/2000WR900035.

269. Turc L. (1953): Le bilan d`eau des sols:relations entre les précipitations, l`evaporation et l`écoulement. Institut national de la recharge agronomique, 1-252, Paris.

270. Udovičić M., Baždarić K., Bilić-Zulle L. & Petrovečki M. (2007): Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije? Biochemia Medica 17 (1), 10-15.

271. Umezawa Y., Hosono T., Onodera S., Siringan F., Buapeng S., Delinom R., Yoshimizu C., Tayasu I., Nagata T. & Taniguchi M. (2008): Sources of nitrate and ammonium contamination in ground water under developing Asian megacities. Science of the Total Environment 404 (2-3), 361-376.
Doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.021.

272. Urresti-Estala B., Carrasco-Cantos F., Vadillo-Pérez I. & Jiménez-Gavilán P. (2013): Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: A methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce River, Málaga, southern Spain). Journal of Environmental Management 117, 121-130. Doi: 10.1016/j.jenvman.2012.11.042.

273. Velić J. (1996): Litološko-stratigrafske značajke. Sedimentološke značajke. U: Smetlište Jakuševec. Sinteza geoloških istražnih radova – podloga za odabir konačne varijante rješenja smetlišta Jakuševec. Stručni elaborat ZGOS, Zagreb.

274. Velić J. & Saftić B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. Geološki vjesnik 44, 69–82.

275. Velić J. & Durn G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica 46 (1), 71–90.

276. Velić J., Saftić B. & Malvić T. (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the "Jakuševec" Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). Geologia Croatica 52 (2), 119–130.

277. Vidal M., Melgar J., Lopez A. & Santoalla M.C. (2000): Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizers and wastewater. Journal of Environmenatl Management 60 (3), 215–225. Doi: 10.1006/jema.2000.0379.

278. Vitoria L., Otero N., Soler A. & Canals A. (2004): Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr). Environmental Science & Technology 38 (12), 3254-3262. Doi: 10.1021/es0348187.

279. Vranić V. (1971): Vjerojatnost i statistika. Tehnička knjiga, Zagreb, 378. str.

280. Vreča P., Krajcar Bronić I., Horvatinčić N. & Barešić J. (2006): Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations. Journal of Hydrology 330 (3-4), 457-469. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.04.005.

281. Vukadinović Vl. & Vukadinović Ve. (2011): Ishrana bilja. Sveučilišni udžbenik, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 442 str.

282. Vukadinović V. & Bertić B. (2013): Filozofija gnojidbe. Priručnik o gnojidbi.

283. Walvoord M.A., Phillips F.M., Stonestrom D.A., Evans D.R., Hartsough P.C., Newman B.D. & Striegl R.G. (2003): A Reservoir of Nitrate Beneath Desert Soils. Science 302 (5647), 1021-1024. Doi: 10.1126/science.1086435.

284. Wassenaar L. (1995): Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3. Applied Geochemistry 10 (4), 391–405. Doi: 10.1016/0883-2927(95)00013-A.

285. Wendland F., Bogena H., Goemann H., Hake J.F., Kreins P. & Kunkel R. (2005): Impact of nitrogen reduction measures on the nitrogen loads of the river Ems and Rhine (Germany). Physics and Chemistry of the Earth 30 (8–10), 527–541. Doi: 10.1016/j.pce.2005.07.007.

286. Widory D., Kloppman W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H. & Guinamant J.L. (2004): Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. Journal of Contaminant Hydrology 72 (1-4), 165-188. Doi: 10.1016/j.jconhyd.2003.10.010.

287. Widory D., Petelet-Giraud E., Negrel P. & Ladouche B. (2005): Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. Environmental Science & Technology 39 (2), 539–548. Doi: 10.1021/es0493897.

288. Widory D., Petelet-Giraud E., Bregnot A., Bronders J., Tirez K. & Boeckx P. (2012): Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ and $\delta^{11}B$ triptych. Isotopes in Environmental and Health Studies 49 (1), 29-47. Doi: 10.1080/10256016.2012.666540.

289. Wilson W. E. & Moore J. E. (1998): Glossary of Hydrology. American Geological Institute, Alexandria, Virginia.

290. Wolfe A.H. & Patz J.A. (2002): Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. Ambio 31(2), 120–125. Doi: 10.1579/0044-7447-31.2.120.

291. World Heath Organization (1999): Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management. WHO, E & FN Spon, London.
292. World Heath Organization (2004): Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd ed. WHO, Geneva.
293. Wylie B.K., Shaffer M.J. & Hall M.D. (1995): Regional assessment of NLEAP NO_3–N leaching indices. Water Resources Bulletin 31 (3), 399–408. Doi: 10.1111/j.1752-1688.1995.tb04028.x.
294. Xiao H.Y. & Liu C.Q. (2002): Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China. Atmospheric Environment 36 (33), 5121–5130. Doi: 10.1016/S1352-2310(02)00649-0.
295. Xue D., Botte J., De Baets B., Accoe F., Nestler A., Taylor P., Van Cleemput O., Berglund M., Boeckx P. (2009): Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. Water Research 43 (5), 1159-1170. Doi: 10.1016/j.watres.2008.12.048.
296. Zeng X.Z. & Sun J. (1999): The actuality of organic fertilizer input into arable land and the measure to develop soil fertility in Zunyi Prefecture. Cult Plant 5, 59–60 (in Chinese).
297. Zheng C. & Bennett G.D. (1995): Applied Contaminant Transport Modeling, Theory and Practice. Van Nostrand Reinhold, A Division of International Thomson Publishing Inc.
298. Zheng C. & Bennett G.D. (2002): Applied Contaminant Transport Modeling, Second Edition. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 656 p.
299. Zou K.H., Tuncali K.T. & Silverman S.G. (2003): Correlation and Simple Linear Regression. Radiology 227 (3), 617-622. Doi: 10.1148/radiol.2273011499.
300. Žugaj R. (2015): Hidrologija. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 538 str.

web izvori:

1. Dell (2016): Statistica 64 (version 13.1) - Manual - (1.1.2016. – 31.8.2017.) (http://documentation.statsoft.com/STATISTICAHelp.aspx?path=common/AboutSTATISTICA/ElectronicManualIndex).
2. Petrokemija – gnojidba kultura – (16.3.2017.)

(http://www.petrokemija.hr/Temeljnedjelatnosti/Mineralnagnojiva/Primjenagnojiva/Gnojidbakultura.aspx).

3. IAEA/WMO – WISER baza podataka unutar NUCLEUS platforme – (7.11.2016.) (https://nucleus.iaea.org/wiser/gnip.php?ll_latlon=&ur_latlon=&country=Croatia&wmo_region=&date_start=1953&date_end=2016&iso_o18=on&iso_h2=on&action=Search).
4. Piperov dijagram – (21.3.2017.) (https://nevada.usgs.gov/tech/excelforhydrology/WaterQualityTools/PiperPlot-QW.XLS).
5. OpenStreetMap - (11.1.2017.) (https://www.openstreetmap.org/).
6. Digitalni model reljefa – (11.1.2017.) (http://www.eea.europa.eu/).
7. IAEA/WMO (2017). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database – (24.4.2017.) (http://www.iaea.org/water).
8. IAEA (2017). Global Network of Isotopes in Rivers. The GNIR Database – (24.4.2017.) (http://www.iaea.org/water).

Prilozi

Prilog 1. Osnovni podaci o piezometrima.

Područje	Hrvatske vode	DHMZ	Naziv piezometra	Uzorkovanje	Površina terena (m n.m.)	Kota nule (m n.m.)	Kota donjeg ruba filtra (m n.m.)	Kota gornjeg ruba filtra (m n.m.)	Dno bušotine (m n.m.)	Dubina (m)
Gradska crpilišta	52109	6042	B-15	2003.-2015.	-	-	-	-	-	13,5
Gradska crpilišta	52101	6237	B-5	1991.-2015.	114,97	112,59	-	-	103,87	11,1
Gradska crpilišta	52103	6247	D-3	1991.-2015.	113,87	-	-	-	101,93	11,94
Gradska crpilišta	52104	6248	D-5	1991.-2006.	-	-	-	-	-	-
Gradska crpilišta	52105	6249	D-6	1991.-2015.	-	-	-	-	-	11,96
Gradska crpilišta	52106	6242	V-2	1991.-2015.	115,61	-	-	-	103,99	11,62
Gradska crpilišta	52107	6243	V-3	1991.-2015.	116,38	-	-	-	-	-
Gradska crpilišta	52108	6245	V-5	1991.-2015.	117,32	-	-	-	105,43	11,89
Horvati	52121	6222	H-1	1991.-2015.	118,23	-	108,03	115,03	107,03	11,2
Horvati	52122	6223	H-2	1991.-2006.	-	-	-	-	-	-
Horvati	52124	6220	Ph-12	1991.-2015.	116,91	117,49	-	-	102,96	13,95
Horvati	52125	6221	Ph-17	1991.-2015.	-	-	-	-	-	-
Horvati	52123	565	Ph-4	1991.-2006.	117,02	117,48	106,98	113,32	102,02	15
Ivanja Reka	52201	6162	Ir-111/D	1999.-2015.	-	-	-	-	-	-
Ivanja Reka	52202	6163	Ir-111/P	1999.-2015.	-	-	-	-	-	-
Ivanja Reka	52203	6164	Ir-112/D	1999.-2015.	-	-	-	-	-	-
Ivanja Reka	52204	6165	Ir-112/P	1999.-2015.	-	-	-	-	-	-
Ivanja Reka	52206	5296	Ir-2	2007.-2015.	-	105,75	-	-	-	-
Jakuševac	-	6269	JM-10	2002.-2015.	109,56	109,88	56,06	108,06	49,56	60
Jakuševac	-	6270	JM-11	2002.-2015.	109,61	110,02	51,61	107,21	49,61	60
Jakuševac	-	6273	JM-14	2002.-2007.	109,39	109,7	52,89	104,39	49,39	60
Jakuševac	-	6280	JM-20	2002.-2015.	114,03	113,97	51,03	109,03	50,03	64
Jakuševac	-	6284	JM-24	2002.-2015.	113,31	113,15	53,01	107,81	30,31	83
Jakuševac	-	10022	JM-27	2002.-2015.	-	-	-	-	-	-
Jakuševac	-	10023	JM-28	2002.-2012.	-	-	-	-	-	-
Jakuševac	-	6262	JM-3	2002.-2015.	119,52	110,9	60,52	116,52	59,52	60
Jakuševac	-	10025	JM-30	2002.-2015.	-	-	-	-	-	-
Jakuševac	-	10027	JM-32	2002.-2015.	-	-	-	-	-	-

Nastavak Priloga 1.

Područje	Hrvatske vode	DHMZ	Naziv piezometra	Uzorkovanje	Površina terena (m n.m.)	Kota nule (m n.m.)	Kota donjeg ruba filtra (m n.m.)	Kota gornjeg ruba filtra (m n.m.)	Dno bušotine (m n.m.)	Dubina (m)
Kosnica	52352	11001	A-1-1	2010.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52353	11002	A-2-1	2010.-2015.	108,06	-	41,06	98,06	38,06	70
Kosnica	52354	11004	A-4-1	2010.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52355	11005	A-5-1	2010.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52356	11007	A-7-1	2010.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52303	5021	Čdp-11/3	1999.-2006.	103,98	104,74	83,22	96,98	81,18	22,8
Kosnica	52305	5023	Čdp-12/2	1999.-2015.	106,39	106,67	48,43	-	-	62,1
Kosnica	52306	5024	Čdp-12/3	1999.-2015.	106,41	106,77	84,61	-	-	24,4
Kosnica	52307	5025	Čdp-13/1	1996.-2015.	104,96	105,41	29,95	-	-	-
Kosnica	52308	5026	Čdp-13/2	1999.-2015.	104,96	105,43	51,23	-	-	-
Kosnica	52309	5011	Čdp-8/1	1994.-2015.	107,04	107,68	35,18	97,04	23,04	84
Kosnica	52310	5012	Čdp-8/2	1999.-2015.	107,04	107,63	50,13	97,04	23,04	84
Kosnica	52314	6102	Čp-101	1996.-2015.	-	-	-	-	-	12
Kosnica	52348	6065	Čp-105/1	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52347	6066	Čp-105/2	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52346	6067	Čp-105/3	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52349	6079	Čp-106/3	2003.-2008.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52318	157	Čp-8	1994.-2015.	105,55	106,14	77,14	104,35	71,55	34
Kosnica	52319	6100	Mp-11	1996.-2011.	107,79	108	-	-	-	64,7
Kosnica	52320	6099	Mp-5	1996.-2015.	108,08	108	-	-	-	51,5
Kosnica	52324	6137	Pb-1/2	1999.-2006.	109,11	109,52	-	-	-	12
Kosnica	52333	6095	Pkb-1/1/1	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52332	6101	Pkb-1/1/2	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52331	6105	Pkb-1/1/3	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52337	6106	Pkb-3/1/1	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52336	6107	Pkb-3/1/2	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52338	6108	Pkb-3/1/3	2003.-2015.	-	-	-	-	-	-
Kosnica	52351	6041	Pkb-5/1/1	2004.-2015.	-	-	-	-	-	-

Nastavak Priloga 1.

Područje	Hrvatske vode	DHMZ	Naziv piezometra	Uzorkovanje	Površina terena (m n.m.)	Kota nule (m n.m.)	Kota donjeg ruba filtra (m n.m.)	Kota gornjeg ruba filtra (m n.m.)	Dno bušotine (m n.m.)	Dubina (m)
Kosnica	52342	5276	Pkb-5/1/2	2003.-2015.	-	106,94	-	-	-	-
Kosnica	52341	5277	Pkb-5/1/3	2003.-2015.	-	106,94	-	-	-	-
Mala Mlaka	52402	6000	Mm-310	1991.-2015.	112,75	112,75	79,75	106,75	77,75	35
Mala Mlaka	52403	6001	Mm-311	1991.-2015.	112,91	112,91	86,91	106,91	84,91	28
Mala Mlaka	52404	5204	Mm-319	1991.-2015.	113,97	114,35	89,35	108,35	87,97	26
Mala Mlaka	52405	5230	Mm-32	1996.-2015.	113,45	113,45	78,45	108,45	75,95	37,5
Mala Mlaka	52406	5205	Mm-320	1991.-2015.	114,38	114,79	88,79	108,79	86,38	28
Mala Mlaka	52407	5206	Mm-321	1991.-2015.	114,61	114,61	89,61	109,61	87,61	27
Mala Mlaka	52408	5278	Mm-322	1991.-2015.	115,98	115,98	100,98	112,98	100,98	15
Mala Mlaka	52409	6004	Mm-323	1992.-2015.	113,18	113,18	88,68	108,18	86,68	26,5
Mala Mlaka	52410	6005	Mm-324	1992.-2006.	-	114,52	-	-	-	-
Mala Mlaka	52411	6006	Mm-325	1992.-2015.	114,74	114,74	78,74	109,74	76,74	38
Mala Mlaka	52425	5228	Mm-329	2001.-2011.	107,6	116,2	78,8	85,1	77,6	30
Mala Mlaka	52413	5239	Mm-330	1994.-2015.	115,91	115,91	104,91	113,91	103,91	12
Mala Mlaka	52414	6009	Mm-331	1994.-2015.	116,61	-	103,81	113,61	102,81	13,8
Mala Mlaka	52415	6010	Mm-332	1994.-2015.	115,03	-	95,53	109,03	93,33	21,7
Mala Mlaka	52416	6011	Mm-333	1994.-2015.	118,05	-	108,35	115,05	106,45	11,6
Mala Mlaka	52426	5235	Mm-49	2007.-2015.	114,49	114,4	103,79	110,49	102,79	11,7
Mala Mlaka	52427	5229	Mm-72	2007.-2015.	-	115,74	-	-	-	-
Mala Mlaka	52428	10001	Pd-9	2007.-2015.	-	-	-	-	-	-
Mala Mlaka	52418	6012	Pzo-1	1991.-2006.	115,49	115,95	102,69	112,69	101,49	14
Mala Mlaka	52421	5222	Pzo-10	1991.-2006.	114,57	115,08	103,67	112,97	102,57	12
Mala Mlaka	52422	6020	Pzo-12	1992.-2015.	119,22	119,22	100,52	114,42	99,52	19,7
Mala Mlaka	52423	6022	Pzo-14	1991.-2015.	115,05	115,05	85,05	110,05	84,05	31
Mala Mlaka	52419	6013	Pzo-2	1991.-2015.	114,24	114,7	102,34	113,04	101,24	13
Mala Mlaka	52420	6017	Pzo-8	1991.-2015.	117,31	117,31	102,81	112,81	101,81	15,5
Petruševec	52501	5254	Pb-5/3-2	1997.-2012.	-	109,75	-	-	-	45

Nastavak Priloga 1.

Područje	Hrvatske vode	DHMZ	Naziv piezometra	Uzorkovanje	Površina terena (m n.m.)	Kota nule (m n.m.)	Kota donjeg ruba filtra (m n.m.)	Kota gornjeg ruba filtra (m n.m.)	Dno bušotine (m n.m.)	Dubina (m)
Petruševec	52503	5225	Pb-6/1	1991.-2011.	108,64	109,4	49,64	87,34	43,64	65
Petruševec	52509	6180	Pp-18/30	1994.-2015.	-	-	-	-	-	65
Petruševec	52510	6181	Pp-19	1991.-2015.	108,49	108,7	64,99	105,49	63,49	45
Petruševec	52511	5284	Pp-21	1992.-2015.	-	110,27	-	-	-	40
Petruševec	52512	5218	Pp-22	1992.-2006.	-	110,05	-	-	-	40
Petruševec	52513	6187	Pp-23/5	1996.-2015.	-	-	-	-	-	16,5
Petruševec	52514	6188	Pp-24/D	1997.-2008.	-	-	-	-	-	64
Petruševec	52515	6189	Pp-24/P	1997.-2008.	-	-	-	-	-	64
Petruševec	52516	6190	Pp-25/D	1997.-2015.	-	-	-	-	-	66
Petruševec	52517	6191	Pp-25/P	1997.-2015.	-	110,44	-	-	-	-
Petruševec	52518	5280	Pp-26/D	1996.-2015.	-	109,49	-	-	-	66
Petruševec	52519	6192	Pp-26/P	1996.-2015.	-	-	-	-	-	66
Petruševec	52520	5282	Pp-27/D	1996.-2015.	-	108,85	-	-	-	62,5
Petruševec	52521	5281	Pp-27/P	1996.-2015.	-	108,85	-	-	-	62,5
Petruševec	52522	642	Pp-7	1991.-2015.	107,17	107,69	73,69	102,17	72,17	35
Petruševec	52504	646	Ppe-11	1991.-2015.	107,59	108,07	-	-	-	-
Petruševec	52506	6176	Ppe-16	1991.-2015.	109,63	109,8	52,8	103,63	49,8	59,83
Petruševec	52523	6115	Ppe-20	2003.-2015.	-	112,18	-	-	-	40
Prečko	52141	6227	Pp-11	1994.-2015.	-	-	-	-	-	-
Prečko	52142	6229	Pp-13	1992.-2006.	116,96	117,54	108,96	115,36	96,96	20
Prečko	52143	6230	Pp-14	1992.-2006.	118,89	119,38	-	-	-	15
Prečko	52144	5047	Pp-16	1992.-2015.	118,77	119,547	108,17	117,77	98,57	20,2
Prečko	52145	6233	Pp-20	1994.-2015.	-	-	-	-	-	10
Sašnjak-Žitnjak	52604	5212	Sk-15	1991.-2015.	110,57	111,02	86,57	106,07	83,57	27
Sašnjak-Žitnjak	52605	5213	Sk-16	1991.-2010.	110,91	111,38	85,91	106,91	83,91	27
Sašnjak-Žitnjak	52620	6603	Sk-16/2	2010.-2015.	-	-	-	-	-	-
Sašnjak-Žitnjak	52606	5214	Sk-17	1991.-2015.	111,32	111,32	80,32	106,32	78,32	33
Sašnjak-Žitnjak	52607	5086	Sk-18	1991.-2015.	113,49	113,49	101,49	102,49	89,49	24

Nastavak Priloga 1.

Područje	Hrvatske vode	DHMZ	Naziv piezometra	Uzorkovanje	Površina terena (m n.m.)	Kota nule (m n.m.)	Kota donjeg ruba filtra (m n.m.)	Kota gornjeg ruba filtra (m n.m.)	Dno bušotine (m n.m.)	Dubina (m)
Sašnjak-Žitnjak	52619	5300	V-32/2	2007.-2015.	113,13	113,13	99,13	106,13	98,13	15
Sašnjak-Žitnjak	52615	6208	Z-10	1992.-2015.	110,29	-	-	-	-	-
Sašnjak-Žitnjak	52616	5287	Z-13	1992.-2015.	-	110,95	-	-	-	-
Sašnjak-Žitnjak	52618	5288	Z-15	1991.-2015.	111,3	111,3	-	-	-	-
Sašnjak-Žitnjak	52610	5285	Z-2	1992.-2015.	116,04	116,04	90,04	103,04	90,04	26
Sašnjak-Žitnjak	52612	5252	Z-4	1992.-2015.	114,85	114,85	90,85	102,85	89,85	25
Sašnjak-Žitnjak	52613	6206	Z-6	1992.-2015.	110,55	110,56	85,05	105,55	83,05	27,5
Sašnjak-Žitnjak	52614	5286	Z-7	1992.-2015.	112	112	86,3	107	86,3	25,7
Sašnjak-Žitnjak	52601	6116	Ž-7	1991.-2015.	114,12	-	97,12	111,12	96,12	18
Sašnjak-Žitnjak	52602	5199	Ž-8	1991.-2015.	111,49	112	98	105,79	96,49	15
Sašnjak-Žitnjak	52603	941	Žk-1	1991.-2015.	110,86	111,7	82,3	106,55	78,86	32
Stara Loza	52701	6033	Pr-4	1991.-2015.	-	-	-	-	-	-
Stara Loza	52706	10002	Pr-7/2	2007.-2015.	-	-	-	-	-	-
Stara Loza	52702	5221	Psl-4	1991.-2006.	-	122,14	-	-	-	12
Stara Loza	52703	6030	Psl-5	1994.-2015.	-	-	-	-	-	12
Stara Loza	52704	6031	Psl-6	1994.-2015.	-	-	-	-	-	-
Stara Loza	52146	5197	Pzo-21	1991.-2006.	121,2	121,69	112,69	119,2	111,2	10
Stara Loza	52705	205	Spb-10	1991.-2015.	121,95	122,24	114,67	119,95	108,95	13
Velika Gorica	53001	5005	Čdp-3/2	1999.-2015.	109,32	109,29	30,52	91,64	30,52	78,8
Velika Gorica	53002	6117	Čp-23	1993.-2015.	111,44	111,44	75,94	107,44	73,87	37,57
Velika Gorica	53003	6146	Lg-1	1992.-2015.	109,68	109,68	69,05	92,3	67,05	42,63
Velika Gorica	53004	6147	Lg-2	1992.-2008.	107,71	108,3	66,21	106,71	65,21	42,5
Velika Gorica	53017	10028	Lg-2/2	2009.-2015.	108,3	-	4,9	89,3	4,9	103,4
Velika Gorica	53005	6148	Lg-4	2001.-2015.	107,63	108,04	85,63	105,63	84,63	23
Velika Gorica	53006	6140	P-7	1992.-2015.	-	-	-	-	-	-
Velika Gorica	53007	5185	Vg-1	1992.-2015.	110,04	-	66,54	114,04	64,54	45,5
Velika Gorica	53014	5243	Vg-10	1997.-2008.	107	107,9	64,3	105,3	62	45
Velika Gorica	53018	6139	Vg-10/2	2009.-2015.	-	-	-	-	-	-

Nastavak Priloga 1.

Područje	Hrvatske vode	DHMZ	Naziv piezometra	Uzorkovanje	Površina terena (m n.m.)	Kota nule (m n.m.)	Kota donjeg ruba filtra (m n.m.)	Kota gornjeg ruba filtra (m n.m.)	Dno bušotine (m n.m.)	Dubina (m)
Velika Gorica	53015	6145	Vg-11	1999.-2015.	111,51	-	85,81	107,51	91,51	20
Velika Gorica	53008	6138	Vg-2	1992.-2006.	-	-	-	-	-	-
Velika Gorica	53009	6149	Vg-3	1992.-2013.	107,61	108,06	-	-	-	57
Velika Gorica	53010	6128	Vg-4	1992.-2015.	108,86	-	70,06	104,86	68,06	40,8
Velika Gorica	53011	6141	Vg-5	1992.-2006.	-	-	-	-	-	-
Velika Gorica	53012	5242	Vg-6	1992.-2015.	110,48	110,48	77,48	106,48	75,48	35
Velika Gorica	53016	6144	Vg-9	1993.-2015.	110,29	-	71,29	106,29	70,29	40
Zaprađe	53108	587	Pz-11	2007.-2014.	111,52	112,25	103,25	110,52	101,52	10
Zaprađe	53101	581	Pz-2	2001.-2005.	111,78	112,36	100,36	109,98	95,58	16,2
Zaprađe	53104	722	Pz-21	2001.-2014.	112,87	113,42	101,42	111,87	99,87	13
Zaprađe	53109	10003	Pz-22	2007.-2014.	112,22	112,71	100,22	111,22	99,22	13
Zaprađe	53105	724	Pz-26	2001.-2014.	113,13	113,53	112,13	110,63	100,13	13
Zaprađe	53107	6256	Pz-33	2001.-2014.	-	-	-	-	-	-
Zaprađe	53103	721	Pz-4	2001.-2005.	112,28	112,91	99,91	109,28	96,08	16,2

Prilog 2. Statistički parametri povijesnih analiza kvalitete podzemne vode.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	B-5	Gradska crpilišta	14,44	7,07	186,69	4,41	36,69	142,58	35,38	24,16	5,29	34,14	74,01	460,71	963,90
Minimalna vrijednost	B-5	Gradska crpilišta	12,20	6,75	76,00	1,30	25,00	91,20	25,74	10,90	2,95	17,20	40,10	359,90	760,00
Maksimalna vrijednost	B-5	Gradska crpilišta	17,70	7,50	530,00	6,60	60,65	188,80	44,30	39,10	8,93	68,50	119,10	512,40	1064,00
Standardna devijacija	B-5	Gradska crpilišta	0,94	0,10	83,84	1,15	7,56	19,39	4,97	4,58	1,09	9,51	20,56	40,28	59,69
Koeficijent varijacije	B-5	Gradska crpilišta	0,06	0,01	0,45	0,26	0,21	0,14	0,14	0,19	0,21	0,28	0,28	0,09	0,06
Koeficijent asimetrije	B-5	Gradska crpilišta	0,50	0,56	2,30	-0,64	0,67	-0,32	-0,08	1,23	0,16	1,34	0,29	-1,16	-0,42
Broj analiza	B-5	Gradska crpilišta	118	116	34	116	116	24	24	96	92	98	99	19	116
Prosječna vrijednost	D-3	Gradska crpilišta	14,39	7,10	189,53	4,18	34,55	126,86	32,27	22,38	5,04	32,97	62,78	418,54	907,83
Minimalna vrijednost	D-3	Gradska crpilišta	12,00	6,90	68,00	1,30	11,50	81,60	18,50	11,20	2,95	8,80	26,70	114,80	555,00
Maksimalna vrijednost	D-3	Gradska crpilišta	17,10	7,39	590,00	6,50	52,24	158,00	60,30	39,20	7,40	73,10	96,10	494,10	1050,00
Standardna devijacija	D-3	Gradska crpilišta	0,88	0,10	96,40	1,17	9,18	19,07	9,39	4,86	1,06	10,76	17,73	64,13	99,65
Koeficijent varijacije	D-3	Gradska crpilišta	0,06	0,01	0,51	0,28	0,27	0,15	0,29	0,22	0,21	0,33	0,28	0,15	0,11
Koeficijent asimetrije	D-3	Gradska crpilišta	-0,13	0,25	2,41	-0,51	-0,32	-0,52	1,31	0,77	0,53	1,01	-0,13	-2,92	-1,44
Broj analiza	D-3	Gradska crpilišta	123	122	33	122	122	40	40	101	93	104	105	39	121
Prosječna vrijednost	D-5	Gradska crpilišta	14,55	7,05	330,80	4,45	40,30	140,80	41,04	23,90	5,69	33,22	75,94	474,89	970,75
Minimalna vrijednost	D-5	Gradska crpilišta	13,20	6,79	105,00	1,30	30,55	107,20	33,30	11,70	3,90	20,80	46,50	457,50	810,00
Maksimalna vrijednost	D-5	Gradska crpilišta	16,80	7,28	620,00	6,30	58,88	158,00	52,53	37,00	7,63	56,00	103,10	494,10	1130,00
Standardna devijacija	D-5	Gradska crpilišta	0,65	0,09	177,28	1,15	6,47	19,63	7,99	3,67	0,88	6,63	15,43	12,73	50,66
Koeficijent varijacije	D-5	Gradska crpilišta	0,04	0,01	0,54	0,26	0,16	0,14	0,19	0,15	0,15	0,20	0,20	0,03	0,05
Koeficijent asimetrije	D-5	Gradska crpilišta	0,58	0,37	0,14	-0,74	1,01	-1,14	0,48	0,36	0,07	1,25	0,24	0,13	-0,30
Broj analiza	D-5	Gradska crpilišta	59	59	35	58	59	6	7	57	53	59	58	8	59
Prosječna vrijednost	D-6	Gradska crpilišta	15,34	7,09	198,41	4,12	37,42	131,58	32,10	26,47	5,46	41,50	71,86	430,15	972,75
Minimalna vrijednost	D-6	Gradska crpilišta	9,90	6,93	92,00	1,20	22,70	92,80	21,00	14,40	2,65	22,50	36,10	357,50	790,00
Maksimalna vrijednost	D-6	Gradska crpilišta	17,70	7,29	610,00	6,20	55,78	188,80	56,40	40,80	8,70	88,50	112,00	488,00	1210,00
Standardna devijacija	D-6	Gradska crpilišta	0,90	0,08	106,25	1,05	7,10	22,53	7,27	4,35	1,21	11,03	18,30	29,74	77,71
Koeficijent varijacije	D-6	Gradska crpilišta	0,06	0,01	0,54	0,26	0,19	0,17	0,23	0,16	0,22	0,27	0,25	0,07	0,08
Koeficijent asimetrije	D-6	Gradska crpilišta	-1,95	0,15	2,53	-0,65	0,24	0,25	1,27	0,99	0,15	1,50	0,20	-0,66	0,35
Broj analiza	D-6	Gradska crpilišta	109	110	26	109	110	32	32	89	82	93	92	34	110

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	V-2	Gradska crpilišta	14,45	7,09	188,95	4,67	35,81	131,10	32,03	23,57	5,48	34,35	72,50	435,48	945,38
Minimalna vrijednost	V-2	Gradska crpilišta	11,90	6,86	101,00	1,50	16,90	91,00	21,70	12,72	2,40	16,20	32,30	333,60	660,00
Maksimalna vrijednost	V-2	Gradska crpilišta	16,60	7,50	620,00	8,00	51,35	171,00	58,34	41,30	7,90	81,00	114,90	530,70	1160,00
Standardna devijacija	V-2	Gradska crpilišta	0,83	0,10	101,07	1,31	6,51	22,03	8,76	5,27	1,28	11,17	17,36	43,98	88,21
Koeficijent varijacije	V-2	Gradska crpilišta	0,06	0,01	0,53	0,28	0,18	0,17	0,27	0,22	0,23	0,33	0,24	0,10	0,09
Koeficijent asimetrije	V-2	Gradska crpilišta	-0,26	0,91	2,74	-0,11	0,05	0,23	2,01	0,68	0,00	1,32	0,21	-0,77	-0,69
Broj analiza	V-2	Gradska crpilišta	117	117	32	116	117	22	22	96	88	99	99	24	117
Prosječna vrijednost	V-3	Gradska crpilišta	15,27	7,05	151,75	4,42	44,20	172,00	49,86	35,51	5,50	58,58	96,20	459,29	1099,54
Minimalna vrijednost	V-3	Gradska crpilišta	11,90	6,81	30,00	0,80	17,70	158,40	49,13	9,86	3,50	13,30	44,60	412,80	630,00
Maksimalna vrijednost	V-3	Gradska crpilišta	18,00	7,31	210,00	6,50	66,41	185,60	50,58	55,25	9,80	154,00	139,10	506,30	1470,00
Standardna devijacija	V-3	Gradska crpilišta	0,90	0,10	41,85	1,12	10,31	19,23	1,03	10,78	1,14	32,24	27,32	38,68	155,36
Koeficijent varijacije	V-3	Gradska crpilišta	0,06	0,01	0,28	0,25	0,23	0,11	0,02	0,30	0,21	0,55	0,28	0,08	0,14
Koeficijent asimetrije	V-3	Gradska crpilišta	-0,31	0,36	-0,79	-0,78	0,20	-	-	-0,16	0,95	1,52	-0,47	0,04	0,15
Broj analiza	V-3	Gradska crpilišta	96	100	24	99	99	2	2	64	55	83	82	4	100
Prosječna vrijednost	V-5	Gradska crpilišta	15,14	7,04	157,62	3,03	34,94	153,20	34,36	24,70	4,13	36,52	77,03	482,91	1019,62
Minimalna vrijednost	V-5	Gradska crpilišta	11,50	6,84	49,00	0,20	19,48	139,20	25,30	10,60	2,45	18,30	48,50	390,40	890,00
Maksimalna vrijednost	V-5	Gradska crpilišta	18,50	7,33	233,00	6,20	51,35	163,20	38,90	45,30	5,65	67,10	111,70	527,65	1220,00
Standardna devijacija	V-5	Gradska crpilišta	1,12	0,08	38,99	1,26	5,31	7,78	3,92	4,29	0,62	11,31	16,07	42,35	45,94
Koeficijent varijacije	V-5	Gradska crpilišta	0,07	0,01	0,25	0,42	0,15	0,05	0,11	0,17	0,15	0,31	0,21	0,09	0,05
Koeficijent asimetrije	V-5	Gradska crpilišta	-0,01	0,48	-0,48	0,04	0,48	-0,43	-1,07	1,48	0,10	0,96	0,26	-1,28	0,75
Broj analiza	V-5	Gradska crpilišta	109	109	26	109	109	12	12	73	69	91	92	13	109
Prosječna vrijednost	B-15	Gradska crpilišta	15,24	7,07	320,30	4,49	32,52	136,89	27,82	25,23	3,26	43,05	53,28	450,71	960,06
Minimalna vrijednost	B-15	Gradska crpilišta	13,10	6,89	102,40	2,50	21,69	102,50	24,50	16,20	2,40	21,60	30,50	389,00	730,00
Maksimalna vrijednost	B-15	Gradska crpilišta	17,00	7,18	580,00	8,40	46,80	171,00	36,00	43,20	5,30	69,60	73,40	530,70	1226,00
Standardna devijacija	B-15	Gradska crpilišta	0,80	0,06	153,48	0,98	5,20	18,43	3,34	6,23	0,69	10,35	8,69	39,88	88,47
Koeficijent varijacije	B-15	Gradska crpilišta	0,05	0,01	0,48	0,22	0,16	0,13	0,12	0,25	0,21	0,24	0,16	0,09	0,09
Koeficijent asimetrije	B-15	Gradska crpilišta	-0,35	-0,65	0,59	0,98	0,38	0,52	1,27	1,32	1,53	0,38	-0,40	0,05	0,18
Broj analiza	B-15	Gradska crpilišta	49	48	6	48	47	15	15	30	30	31	31	16	48

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	H-1	Horvati	14,76	7,10	185,98	3,51	30,17	130,06	30,19	21,04	5,56	32,15	54,09	446,29	901,10
Minimalna vrijednost	H-1	Horvati	11,60	6,81	110,00	1,10	11,07	84,80	15,60	9,50	2,90	16,90	35,40	335,60	680,00
Maksimalna vrijednost	H-1	Horvati	17,00	7,32	530,00	5,60	43,38	203,20	47,70	41,20	9,80	66,20	85,78	500,20	1015,00
Standardna devijacija	H-1	Horvati	0,90	0,08	88,08	1,02	5,88	19,19	7,12	5,47	1,06	11,23	10,59	41,88	54,63
Koeficijent varijacije	H-1	Horvati	0,06	0,01	0,47	0,29	0,19	0,15	0,24	0,26	0,19	0,35	0,20	0,09	0,06
Koeficijent asimetrije	H-1	Horvati	-0,05	0,00	2,28	-0,42	-0,39	1,23	0,40	1,16	0,71	1,18	0,90	-1,40	-0,67
Broj analiza	H-1	Horvati	130	128	33	128	128	34	34	110	107	112	112	30	128
Prosječna vrijednost	H-2	Horvati	14,39	7,09	320,95	3,74	36,05	136,02	33,29	19,43	5,50	27,31	63,28	464,21	914,50
Minimalna vrijednost	H-2	Horvati	11,60	6,88	85,00	1,00	17,27	105,60	17,50	9,70	2,36	15,00	39,30	408,70	630,00
Maksimalna vrijednost	H-2	Horvati	16,10	7,45	610,00	5,90	55,34	188,80	55,40	29,80	8,80	53,30	93,10	500,20	990,00
Standardna devijacija	H-2	Horvati	0,78	0,09	195,05	1,07	7,07	16,32	6,64	3,46	1,36	7,58	13,05	18,66	51,80
Koeficijent varijacije	H-2	Horvati	0,05	0,01	0,61	0,29	0,20	0,12	0,20	0,18	0,25	0,28	0,21	0,04	0,06
Koeficijent asimetrije	H-2	Horvati	-1,05	1,29	0,27	-0,43	0,18	0,95	1,22	0,44	0,06	1,67	0,46	-1,06	-2,66
Broj analiza	H-2	Horvati	98	100	58	99	100	25	24	101	99	99	100	20	100
Prosječna vrijednost	Ph-4	Horvati	13,63	7,20	306,38	1,73	15,41	113,70	30,55	15,13	3,80	22,24	61,55	370,28	769,07
Minimalna vrijednost	Ph-4	Horvati	10,80	7,02	78,00	0,40	2,21	109,60	27,24	8,10	2,44	7,30	40,00	363,00	560,00
Maksimalna vrijednost	Ph-4	Horvati	15,20	7,52	610,00	4,10	37,19	120,00	37,94	24,00	5,90	41,20	97,60	378,20	915,00
Standardna devijacija	Ph-4	Horvati	0,76	0,10	183,85	0,79	5,39	3,58	4,27	2,82	0,73	6,06	13,98	5,93	54,65
Koeficijent varijacije	Ph-4	Horvati	0,06	0,01	0,60	0,46	0,35	0,03	0,14	0,19	0,19	0,27	0,23	0,02	0,07
Koeficijent asimetrije	Ph-4	Horvati	-0,67	0,71	0,40	0,69	0,71	1,14	1,88	0,43	0,70	0,83	0,34	0,09	-0,74
Broj analiza	Ph-4	Horvati	96	98	58	98	98	6	5	97	94	96	98	5	97
Prosječna vrijednost	Ph-12	Horvati	14,64	7,09	159,73	4,12	36,39	161,17	33,56	20,44	5,65	32,41	61,86	439,75	947,60
Minimalna vrijednost	Ph-12	Horvati	10,60	6,87	89,00	0,90	18,15	145,60	33,56	9,80	2,32	15,70	37,20	404,50	680,00
Maksimalna vrijednost	Ph-12	Horvati	17,70	7,70	241,00	9,30	55,78	180,00	33,56	30,30	10,70	76,70	96,70	475,00	1093,00
Standardna devijacija	Ph-12	Horvati	1,08	0,10	26,37	1,27	6,36	17,43	-	3,26	1,13	11,78	15,76	49,85	60,23
Koeficijent varijacije	Ph-12	Horvati	0,07	0,01	0,17	0,31	0,17	0,11	-	0,16	0,20	0,36	0,25	0,11	0,06
Koeficijent asimetrije	Ph-12	Horvati	-0,26	2,31	0,38	0,35	0,35	0,81	-	0,38	0,56	1,42	0,57	-	-2,02
Broj analiza	Ph-12	Horvati	131	134	30	134	134	3	1	100	96	116	118	2	134

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Ph-17	Horvati	14,23	7,19	158,38	2,24	18,33	122,12	32,83	15,50	3,58	25,22	58,47	409,74	794,18
Minimalna vrijednost	Ph-17	Horvati	9,30	7,00	79,00	0,60	6,60	95,20	24,30	7,65	2,08	7,10	29,70	316,50	580,00
Maksimalna vrijednost	Ph-17	Horvati	15,90	7,53	244,00	4,80	46,10	139,20	48,60	25,10	6,90	49,30	89,30	481,90	935,00
Standardna devijacija	Ph-17	Horvati	0,76	0,10	29,99	0,74	7,35	13,91	5,20	3,53	0,78	8,02	15,20	43,35	60,19
Koeficijent varijacije	Ph-17	Horvati	0,05	0,01	0,19	0,33	0,40	0,11	0,16	0,23	0,22	0,32	0,26	0,11	0,08
Koeficijent asimetrije	Ph-17	Horvati	-2,06	0,40	0,20	0,16	0,91	-0,64	1,50	0,38	1,42	0,75	0,05	-0,66	0,08
Broj analiza	Ph-17	Horvati	132	134	34	133	134	20	19	100	98	116	118	17	134
Prosječna vrijednost	Pp-11	Prečko	12,83	7,06	152,72	6,16	28,68	142,65	33,04	13,08	3,21	22,35	50,80	472,68	896,45
Minimalna vrijednost	Pp-11	Prečko	11,40	6,86	94,00	1,60	11,91	123,20	26,30	2,60	2,12	8,10	29,60	396,50	745,00
Maksimalna vrijednost	Pp-11	Prečko	16,60	7,31	209,00	10,00	71,72	195,20	39,90	20,89	4,80	48,70	71,60	518,00	990,00
Standardna devijacija	Pp-11	Prečko	0,85	0,07	29,42	1,42	11,45	15,78	3,91	2,76	0,67	7,88	9,49	29,28	45,72
Koeficijent varijacije	Pp-11	Prečko	0,07	0,01	0,19	0,23	0,40	0,11	0,12	0,21	0,21	0,35	0,19	0,06	0,05
Koeficijent asimetrije	Pp-11	Prečko	1,23	0,43	0,17	-0,73	1,24	1,85	0,62	0,08	0,86	1,38	0,31	-1,57	-0,35
Broj analiza	Pp-11	Prečko	117	117	29	117	117	21	21	83	83	99	101	18	117
Prosječna vrijednost	Pp-13	Prečko	12,73	7,06	328,31	5,90	30,13	140,69	35,01	12,64	3,11	19,61	50,12	484,82	880,55
Minimalna vrijednost	Pp-13	Prečko	9,50	6,87	60,00	1,80	9,74	120,00	26,30	4,60	2,00	5,90	20,00	428,20	720,00
Maksimalna vrijednost	Pp-13	Prečko	16,60	7,36	630,00	8,20	55,78	203,20	50,00	23,90	4,60	51,80	65,50	512,00	1005,00
Standardna devijacija	Pp-13	Prečko	0,90	0,08	206,52	1,42	8,71	16,93	6,27	3,41	0,67	6,88	7,43	20,11	50,24
Koeficijent varijacije	Pp-13	Prečko	0,07	0,01	0,63	0,24	0,29	0,12	0,18	0,27	0,22	0,35	0,15	0,04	0,06
Koeficijent asimetrije	Pp-13	Prečko	0,51	0,87	0,33	-0,79	0,56	2,57	0,85	0,76	0,81	1,68	-0,45	-1,60	-0,30
Broj analiza	Pp-13	Prečko	87	90	58	89	90	21	21	89	88	89	90	17	89
Prosječna vrijednost	Pp-14	Prečko	13,58	7,05	330,41	5,33	33,73	144,61	34,79	16,66	3,69	25,37	56,35	490,01	926,40
Minimalna vrijednost	Pp-14	Prečko	12,60	6,88	93,00	0,30	20,36	114,00	24,30	7,60	2,45	14,30	41,90	439,20	800,00
Maksimalna vrijednost	Pp-14	Prečko	17,00	7,30	640,00	8,20	67,73	196,80	53,00	28,80	5,50	52,00	72,20	549,00	1000,00
Standardna devijacija	Pp-14	Prečko	0,65	0,09	205,99	1,54	9,82	15,31	6,48	4,35	0,77	8,41	7,45	27,65	40,79
Koeficijent varijacije	Pp-14	Prečko	0,05	0,01	0,62	0,29	0,29	0,11	0,19	0,26	0,21	0,33	0,13	0,06	0,04
Koeficijent asimetrije	Pp-14	Prečko	1,84	0,58	0,35	-0,86	1,08	1,41	1,86	1,00	0,73	1,69	0,03	0,22	-0,54
Broj analiza	Pp-14	Prečko	83	85	58	85	85	23	23	85	84	84	85	18	85

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pp-16	Prečko	13,38	7,06	195,30	5,32	28,90	137,78	28,39	17,22	3,55	27,53	50,90	471,83	923,75
Minimalna vrijednost	Pp-16	Prečko	11,40	6,93	68,00	1,30	10,60	105,70	23,00	5,70	2,42	7,70	35,30	397,00	780,00
Maksimalna vrijednost	Pp-16	Prečko	17,00	7,25	555,00	7,90	61,98	162,00	34,53	41,90	5,60	66,10	65,10	527,65	1030,00
Standardna devijacija	Pp-16	Prečko	0,91	0,08	98,59	1,30	10,12	14,23	3,06	5,95	0,68	12,18	8,32	33,73	48,82
Koeficijent varijacije	Pp-16	Prečko	0,07	0,01	0,50	0,24	0,35	0,10	0,11	0,35	0,19	0,44	0,16	0,07	0,05
Koeficijent asimetrije	Pp-16	Prečko	0,97	0,40	2,22	-0,70	0,92	-0,32	0,57	1,38	0,67	1,12	-0,02	-0,66	-0,47
Broj analiza	Pp-16	Prečko	111	114	38	113	114	18	18	96	94	98	98	19	114
Prosječna vrijednost	Pp-20	Prečko	13,20	7,05	165,82	5,39	27,60	-	-	15,52	3,85	28,31	52,13	-	929,77
Minimalna vrijednost	Pp-20	Prečko	11,90	6,89	116,00	1,40	12,88	-	-	6,50	2,46	15,70	36,50	-	800,00
Maksimalna vrijednost	Pp-20	Prečko	16,80	7,20	202,00	7,90	54,01	-	-	25,81	6,10	66,70	71,60	-	1050,00
Standardna devijacija	Pp-20	Prečko	0,78	0,07	24,42	1,35	9,02	-	-	3,77	0,80	11,07	8,89	-	46,85
Koeficijent varijacije	Pp-20	Prečko	0,06	0,01	0,15	0,25	0,33	-	-	0,24	0,21	0,39	0,17	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Pp-20	Prečko	1,56	0,17	-0,26	-0,47	0,76	-	-	0,76	0,59	1,44	0,20	-	-0,35
Broj analiza	Pp-20	Prečko	106	105	22	105	105	0	0	72	72	88	89	0	105
Prosječna vrijednost	Pzo-21	Stara Loza	12,80	7,10	361,00	5,63	26,36	136,80	30,70	12,05	4,25	17,74	45,20	465,13	834,15
Minimalna vrijednost	Pzo-21	Stara Loza	11,20	6,95	70,00	1,70	15,05	131,20	27,72	4,70	1,75	8,20	27,00	463,60	715,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-21	Stara Loza	15,90	7,32	630,00	8,10	74,37	142,40	33,68	24,30	7,60	33,10	62,20	466,65	945,00
Standardna devijacija	Pzo-21	Stara Loza	0,78	0,10	224,63	1,33	11,04	7,92	4,21	2,78	1,40	5,23	7,51	2,16	48,35
Koeficijent varijacije	Pzo-21	Stara Loza	0,06	0,01	0,62	0,24	0,42	0,06	0,14	0,23	0,33	0,29	0,17	0,00	0,06
Koeficijent asimetrije	Pzo-21	Stara Loza	1,70	0,67	-0,03	-0,52	2,47	-	-	1,80	0,87	0,85	-0,12	-	-0,13
Broj analiza	Pzo-21	Stara Loza	41	41	23	40	44	2	2	41	41	43	44	2	41
Prosječna vrijednost	Ir-111/D	Ivanja Reka	13,29	7,31	52,50	0,51	0,57	111,79	28,48	9,83	1,14	11,19	23,46	426,06	689,23
Minimalna vrijednost	Ir-111/D	Ivanja Reka	10,80	6,65	13,00	0,00	0,20	107,20	21,50	1,00	0,70	9,60	19,30	420,90	625,00
Maksimalna vrijednost	Ir-111/D	Ivanja Reka	17,60	7,66	92,00	7,55	1,60	116,80	35,00	14,00	2,50	16,77	38,20	433,10	724,00
Standardna devijacija	Ir-111/D	Ivanja Reka	0,76	0,12	55,86	1,14	0,35	2,43	4,67	2,02	0,51	0,97	2,63	4,20	13,10
Koeficijent varijacije	Ir-111/D	Ivanja Reka	0,06	0,02	1,06	2,25	0,61	0,02	0,16	0,21	0,45	0,09	0,11	0,01	0,02
Koeficijent asimetrije	Ir-111/D	Ivanja Reka	2,12	-2,19	-	4,60	2,71	0,34	0,25	-1,63	1,52	3,32	2,95	0,20	-1,12
Broj analiza	Ir-111/D	Ivanja Reka	70	70	2	68	12	22	22	41	41	70	70	13	70

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Ir-111/P	Ivanja Reka	12,83	7,24	192,00	0,48	3,74	122,51	28,09	12,43	1,61	13,37	70,99	395,28	738,16
Minimalna vrijednost	Ir-111/P	Ivanja Reka	11,90	6,57	173,00	0,00	1,10	112,00	20,70	10,40	1,08	10,10	41,04	384,30	690,00
Maksimalna vrijednost	Ir-111/P	Ivanja Reka	16,90	7,60	211,00	6,57	5,30	131,20	37,00	17,60	3,10	15,80	107,60	402,60	810,00
Standardna devijacija	Ir-111/P	Ivanja Reka	0,69	0,13	26,87	0,92	0,59	5,68	3,18	1,57	0,57	0,83	13,63	6,19	27,78
Koeficijent varijacije	Ir-111/P	Ivanja Reka	0,05	0,02	0,14	1,93	0,16	0,05	0,11	0,13	0,35	0,06	0,19	0,02	0,04
Koeficijent asimetrije	Ir-111/P	Ivanja Reka	3,81	-1,49	-	4,95	-0,87	-0,72	0,51	1,91	1,28	-0,29	0,33	-0,49	0,65
Broj analiza	Ir-111/P	Ivanja Reka	70	70	2	67	66	22	22	41	41	68	69	15	70
Prosječna vrijednost	Ir-112/D	Ivanja Reka	13,30	7,29	48,83	0,45	0,80	109,89	26,61	9,18	1,13	11,99	32,39	420,96	709,66
Minimalna vrijednost	Ir-112/D	Ivanja Reka	12,10	7,00	-61,50	0,00	0,10	72,50	16,34	4,56	0,64	8,73	3,90	330,00	586,00
Maksimalna vrijednost	Ir-112/D	Ivanja Reka	17,50	7,51	157,00	6,76	2,90	121,60	34,00	13,29	2,60	15,30	69,70	445,30	740,00
Standardna devijacija	Ir-112/D	Ivanja Reka	0,71	0,09	87,52	1,05	0,78	9,58	4,27	1,52	0,49	0,97	7,72	22,59	18,42
Koeficijent varijacije	Ir-112/D	Ivanja Reka	0,05	0,01	1,79	2,32	0,98	0,09	0,16	0,17	0,43	0,08	0,24	0,05	0,03
Koeficijent asimetrije	Ir-112/D	Ivanja Reka	3,48	-0,39	-0,05	4,50	2,30	-2,47	-0,15	0,53	1,72	-0,70	-0,10	-2,92	-4,56
Broj analiza	Ir-112/D	Ivanja Reka	71	71	7	70	11	37	38	54	54	70	70	33	71
Prosječna vrijednost	Ir-112/P	Ivanja Reka	12,77	7,21	122,99	0,54	4,01	123,51	29,12	13,90	1,78	14,88	87,60	405,32	796,77
Minimalna vrijednost	Ir-112/P	Ivanja Reka	11,70	6,99	-56,00	0,00	0,90	80,92	18,75	7,06	1,01	4,30	24,30	325,00	591,00
Maksimalna vrijednost	Ir-112/P	Ivanja Reka	16,90	7,50	250,00	7,00	6,20	144,00	43,80	19,80	3,40	18,00	140,60	433,10	895,00
Standardna devijacija	Ir-112/P	Ivanja Reka	0,69	0,10	126,93	1,09	0,90	14,19	5,92	2,19	0,58	1,65	18,29	23,64	46,14
Koeficijent varijacije	Ir-112/P	Ivanja Reka	0,05	0,01	1,03	2,01	0,22	0,11	0,20	0,16	0,32	0,11	0,21	0,06	0,06
Koeficijent asimetrije	Ir-112/P	Ivanja Reka	3,99	0,03	-0,81	4,22	-0,32	-0,94	0,64	-0,25	1,28	-3,63	-0,05	-2,55	-0,85
Broj analiza	Ir-112/P	Ivanja Reka	71	71	7	68	68	37	38	53	54	71	71	30	71
Prosječna vrijednost	Ir-2	Ivanja Reka	12,94	7,24	264,78	2,63	13,89	127,33	16,01	10,17	1,45	25,14	33,20	417,17	777,59
Minimalna vrijednost	Ir-2	Ivanja Reka	12,50	6,96	-68,80	0,30	5,09	95,79	13,49	5,06	1,10	18,60	22,49	355,00	715,00
Maksimalna vrijednost	Ir-2	Ivanja Reka	16,10	7,49	655,00	5,78	17,90	162,60	20,40	13,20	2,47	31,60	40,70	481,90	847,00
Standardna devijacija	Ir-2	Ivanja Reka	0,66	0,09	285,96	1,19	2,73	17,90	1,60	1,80	0,34	3,61	3,87	30,02	33,60
Koeficijent varijacije	Ir-2	Ivanja Reka	0,05	0,01	1,08	0,45	0,20	0,14	0,10	0,18	0,23	0,14	0,12	0,07	0,04
Koeficijent asimetrije	Ir-2	Ivanja Reka	3,96	0,09	0,04	0,38	-2,28	-0,04	1,09	-1,15	2,16	-0,07	-1,44	-0,35	-0,11
Broj analiza	Ir-2	Ivanja Reka	32	32	6	32	30	15	16	16	16	32	32	16	32

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Čdp-11/3	Kosnica	12,88	7,43	423,64	0,64	6,28	77,12	22,10	5,67	1,79	6,87	23,37	283,86	509,33
Minimalna vrijednost	Čdp-11/3	Kosnica	11,70	7,34	120,00	0,00	5,31	64,00	19,00	4,60	1,10	5,70	21,60	237,90	495,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-11/3	Kosnica	18,00	7,62	530,00	1,90	8,10	84,80	26,30	6,30	2,60	8,50	25,40	292,80	535,00
Standardna devijacija	Čdp-11/3	Kosnica	1,56	0,08	131,93	0,60	0,92	7,95	2,75	0,52	0,49	0,85	1,00	20,38	12,52
Koeficijent varijacije	Čdp-11/3	Kosnica	0,12	0,01	0,31	0,93	0,15	0,10	0,12	0,09	0,28	0,12	0,04	0,07	0,02
Koeficijent asimetrije	Čdp-11/3	Kosnica	2,87	1,25	-1,43	1,14	0,90	-1,42	0,79	-1,02	-0,11	0,87	0,01	-2,59	0,87
Broj analiza	Čdp-11/3	Kosnica	15	15	11	14	15	5	5	15	15	15	15	7	15
Prosječna vrijednost	Čdp-12/2	Kosnica	12,86	7,59	-	0,32	4,14	66,56	23,36	3,54	1,16	7,44	23,45	243,14	428,91
Minimalna vrijednost	Čdp-12/2	Kosnica	11,60	7,39	-	0,00	3,10	65,60	14,60	2,80	0,60	6,00	19,70	219,60	415,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-12/2	Kosnica	18,60	7,82	-	3,21	5,90	70,40	39,90	4,50	2,20	9,88	28,30	292,80	470,00
Standardna devijacija	Čdp-12/2	Kosnica	1,15	0,10	-	0,61	0,51	2,15	10,70	0,52	0,48	0,87	2,09	21,55	11,96
Koeficijent varijacije	Čdp-12/2	Kosnica	0,09	0,01	-	1,88	0,12	0,03	0,46	0,15	0,42	0,12	0,09	0,09	0,03
Koeficijent asimetrije	Čdp-12/2	Kosnica	4,16	-0,02	-	3,89	1,49	2,24	1,15	0,39	1,17	1,09	0,18	2,04	1,61
Broj analiza	Čdp-12/2	Kosnica	33	33	0	31	31	5	5	16	16	33	31	8	33
Prosječna vrijednost	Čdp-12/3	Kosnica	12,86	7,52	-	0,72	7,94	68,80	22,30	5,32	1,60	8,15	21,36	262,30	470,91
Minimalna vrijednost	Čdp-12/3	Kosnica	11,60	7,27	-	0,00	4,87	68,80	22,30	4,70	1,00	5,30	18,50	262,30	293,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-12/3	Kosnica	18,40	8,08	-	3,67	24,00	68,80	22,30	6,00	2,60	12,30	25,80	262,30	618,00
Standardna devijacija	Čdp-12/3	Kosnica	1,11	0,14	-	0,84	3,38	-	-	0,45	0,50	1,54	1,51	-	58,77
Koeficijent varijacije	Čdp-12/3	Kosnica	0,09	0,02	-	1,17	0,43	-	-	0,08	0,31	0,19	0,07	-	0,12
Koeficijent asimetrije	Čdp-12/3	Kosnica	4,17	1,97	-	2,32	3,73	-	-	-0,11	0,60	0,27	1,00	-	-1,05
Broj analiza	Čdp-12/3	Kosnica	33	33	0	32	31	1	1	16	16	33	31	1	33
Prosječna vrijednost	Čdp-13/1	Kosnica	13,18	7,63	381,00	0,49	3,04	70,87	19,32	3,58	0,98	8,51	24,00	242,21	425,90
Minimalna vrijednost	Čdp-13/1	Kosnica	11,30	7,35	381,00	0,00	2,10	61,60	13,60	2,20	0,50	5,50	13,10	219,60	275,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-13/1	Kosnica	17,30	8,35	381,00	3,59	5,31	88,00	26,00	6,50	1,90	15,90	26,30	280,60	710,00
Standardna devijacija	Čdp-13/1	Kosnica	0,86	0,16	-	0,68	0,79	7,70	3,38	1,19	0,39	1,78	2,11	20,77	58,95
Koeficijent varijacije	Čdp-13/1	Kosnica	0,07	0,02	-	1,39	0,26	0,11	0,17	0,33	0,40	0,21	0,09	0,09	0,14
Koeficijent asimetrije	Čdp-13/1	Kosnica	2,11	2,06	-	2,57	1,35	0,67	0,68	0,74	0,91	2,18	-3,62	0,78	1,31
Broj analiza	Čdp-13/1	Kosnica	59	59	1	57	54	15	15	26	26	59	55	17	59

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Čdp-13/2	Kosnica	13,46	7,47	-	0,47	4,05	82,13	21,17	8,02	1,68	13,73	25,36	313,39	561,52
Minimalna vrijednost	Čdp-13/2	Kosnica	11,80	7,25	-	0,00	1,77	76,80	18,50	5,90	1,10	8,20	23,10	292,80	303,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-13/2	Kosnica	16,90	8,25	-	2,91	7,30	88,00	28,20	11,10	2,60	17,50	28,30	366,00	660,00
Standardna devijacija	Čdp-13/2	Kosnica	0,71	0,17	-	0,63	1,29	3,60	3,68	1,63	0,48	1,72	1,29	24,17	74,83
Koeficijent varijacije	Čdp-13/2	Kosnica	0,05	0,02	-	1,34	0,32	0,04	0,17	0,20	0,29	0,13	0,05	0,08	0,13
Koeficijent asimetrije	Čdp-13/2	Kosnica	2,60	2,60	-	2,26	0,48	0,33	1,84	0,49	0,57	-0,52	0,35	1,76	-1,85
Broj analiza	Čdp-13/2	Kosnica	49	48	0	47	44	6	6	17	17	48	44	8	48
Prosječna vrijednost	Čdp-8/1	Kosnica	13,62	7,60	164,85	0,57	3,37	71,69	18,84	3,93	1,05	7,85	22,29	255,35	444,25
Minimalna vrijednost	Čdp-8/1	Kosnica	12,00	7,40	-92,20	0,00	1,40	51,90	4,30	1,76	0,50	4,70	9,06	150,00	291,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-8/1	Kosnica	18,80	8,08	394,00	4,37	7,53	118,40	36,00	7,50	2,00	17,80	30,10	390,40	690,00
Standardna devijacija	Čdp-8/1	Kosnica	0,99	0,13	175,96	0,84	1,09	15,91	5,92	1,32	0,48	2,19	3,20	42,93	63,78
Koeficijent varijacije	Čdp-8/1	Kosnica	0,07	0,02	1,07	1,46	0,32	0,22	0,31	0,34	0,46	0,28	0,14	0,17	0,14
Koeficijent asimetrije	Čdp-8/1	Kosnica	2,51	1,64	-0,55	2,58	1,66	1,70	0,73	1,13	0,67	3,00	-1,27	1,52	1,83
Broj analiza	Čdp-8/1	Kosnica	62	61	8	58	59	32	34	43	43	61	58	40	61
Prosječna vrijednost	Čdp-8/2	Kosnica	14,12	7,36	142,65	0,54	4,35	91,87	19,91	9,73	2,74	12,78	28,23	330,67	600,02
Minimalna vrijednost	Čdp-8/2	Kosnica	13,00	7,14	-92,70	0,00	0,60	75,20	13,13	4,86	1,40	5,60	10,69	165,00	386,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-8/2	Kosnica	19,20	7,96	415,00	3,74	9,80	107,20	37,90	18,40	3,60	45,80	38,80	408,70	720,00
Standardna devijacija	Čdp-8/2	Kosnica	0,90	0,18	197,68	0,84	2,12	11,01	4,53	2,59	0,54	5,58	5,53	54,52	80,88
Koeficijent varijacije	Čdp-8/2	Kosnica	0,06	0,02	1,39	1,56	0,49	0,12	0,23	0,27	0,20	0,44	0,20	0,16	0,13
Koeficijent asimetrije	Čdp-8/2	Kosnica	4,01	2,24	-0,10	2,60	0,75	-0,01	2,74	1,02	-0,76	4,41	-0,34	-0,96	-0,45
Broj analiza	Čdp-8/2	Kosnica	49	49	6	47	45	22	24	33	33	49	46	32	49
Prosječna vrijednost	Čp-101	Kosnica	13,07	7,43	-	1,50	6,84	75,36	17,74	5,03	1,76	6,96	22,19	270,44	495,13
Minimalna vrijednost	Čp-101	Kosnica	10,90	7,12	-	0,10	4,70	67,20	14,30	3,07	1,05	3,40	16,70	250,10	325,00
Maksimalna vrijednost	Čp-101	Kosnica	16,80	7,67	-	4,60	12,20	96,00	22,30	6,20	2,90	10,90	43,20	335,50	648,00
Standardna devijacija	Čp-101	Kosnica	0,99	0,14	-	1,31	1,77	8,52	3,02	0,79	0,53	1,59	6,08	28,29	68,70
Koeficijent varijacije	Čp-101	Kosnica	0,08	0,02	-	0,87	0,26	0,11	0,17	0,16	0,30	0,23	0,27	0,10	0,14
Koeficijent asimetrije	Čp-101	Kosnica	1,32	-0,27	-	0,92	1,20	2,05	0,17	-0,70	0,65	0,32	2,09	1,84	0,42
Broj analiza	Čp-101	Kosnica	38	38	0	37	38	9	9	20	20	38	38	9	38

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Čp-8	Kosnica	12,57	7,48	-	1,76	8,84	80,49	19,80	5,66	1,41	10,19	23,53	288,98	510,95
Minimalna vrijednost	Čp-8	Kosnica	11,00	7,00	-	0,00	5,76	72,00	15,70	3,83	0,73	6,30	20,40	274,50	470,00
Maksimalna vrijednost	Čp-8	Kosnica	18,00	7,72	-	7,94	14,60	88,00	24,30	7,50	2,70	19,60	28,40	323,30	575,00
Standardna devijacija	Čp-8	Kosnica	1,04	0,12	-	1,56	2,12	4,41	2,29	0,88	0,51	3,06	2,06	14,68	25,38
Koeficijent varijacije	Čp-8	Kosnica	0,08	0,02	-	0,88	0,24	0,05	0,12	0,16	0,36	0,30	0,09	0,05	0,05
Koeficijent asimetrije	Čp-8	Kosnica	3,72	-1,51	-	2,53	0,72	-0,31	0,06	0,21	1,05	0,97	0,65	1,48	0,38
Broj analiza	Čp-8	Kosnica	42	42	0	40	42	13	13	23	23	42	42	10	42
Prosječna vrijednost	Mp-11	Kosnica	13,14	7,57	372,50	0,30	3,21	70,34	16,55	5,85	1,53	8,17	19,42	255,46	453,10
Minimalna vrijednost	Mp-11	Kosnica	11,30	7,42	300,00	0,00	0,89	61,30	12,60	3,30	0,70	6,00	17,20	225,70	405,00
Maksimalna vrijednost	Mp-11	Kosnica	16,50	7,80	480,00	1,70	5,70	81,60	24,30	8,50	2,60	13,70	25,30	305,00	540,00
Standardna devijacija	Mp-11	Kosnica	1,13	0,10	78,90	0,48	1,46	5,88	3,72	1,21	0,58	2,12	2,06	18,06	39,80
Koeficijent varijacije	Mp-11	Kosnica	0,09	0,01	0,21	1,59	0,45	0,08	0,22	0,21	0,38	0,26	0,11	0,07	0,09
Koeficijent asimetrije	Mp-11	Kosnica	1,27	0,92	1,07	2,33	0,07	0,35	1,56	0,13	0,41	1,27	1,48	1,18	1,05
Broj analiza	Mp-11	Kosnica	21	21	4	20	21	13	13	16	16	20	20	16	21
Prosječna vrijednost	Mp-5	Kosnica	12,76	7,47	263,58	1,24	5,09	69,66	15,94	6,09	1,74	8,68	21,04	248,26	484,69
Minimalna vrijednost	Mp-5	Kosnica	10,00	6,93	-41,30	0,00	1,00	60,80	11,70	2,61	0,96	3,80	13,60	213,50	385,00
Maksimalna vrijednost	Mp-5	Kosnica	16,60	7,77	545,00	7,70	23,30	80,00	23,40	11,50	3,30	19,39	59,00	280,60	908,00
Standardna devijacija	Mp-5	Kosnica	1,41	0,16	261,16	1,88	4,08	6,17	3,19	1,71	0,55	2,78	8,84	19,18	117,08
Koeficijent varijacije	Mp-5	Kosnica	0,11	0,02	0,99	1,51	0,80	0,09	0,20	0,28	0,31	0,32	0,42	0,08	0,24
Koeficijent asimetrije	Mp-5	Kosnica	0,40	-0,98	-0,21	2,19	3,00	0,16	0,84	0,80	1,14	1,19	2,82	0,09	2,30
Broj analiza	Mp-5	Kosnica	60	61	6	59	56	16	16	43	43	61	61	17	61
Prosječna vrijednost	Pb-1/2	Kosnica	13,14	7,55	247,50	0,21	4,69	65,80	18,13	5,19	1,41	6,55	19,96	240,95	428,75
Minimalna vrijednost	Pb-1/2	Kosnica	11,80	7,39	110,00	0,00	3,54	63,20	16,50	4,40	0,80	5,50	17,80	237,90	415,00
Maksimalna vrijednost	Pb-1/2	Kosnica	16,90	7,72	460,00	1,20	6,20	68,80	19,50	6,40	2,30	7,70	24,30	244,00	525,00
Standardna devijacija	Pb-1/2	Kosnica	1,26	0,08	103,32	0,34	0,61	2,64	1,38	0,58	0,52	0,63	1,65	3,52	26,30
Koeficijent varijacije	Pb-1/2	Kosnica	0,10	0,01	0,42	1,58	0,13	0,04	0,08	0,11	0,37	0,10	0,08	0,01	0,06
Koeficijent asimetrije	Pb-1/2	Kosnica	2,02	0,15	0,57	2,38	0,95	0,23	-0,32	0,33	0,35	0,00	1,18	0,00	3,69
Broj analiza	Pb-1/2	Kosnica	16	16	12	15	16	4	4	16	16	16	16	4	16

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pkb-1/1/3	Kosnica	12,43	7,35	258,37	3,90	13,93	63,90	14,30	4,98	1,23	9,14	25,25	-	611,59
Minimalna vrijednost	Pkb-1/1/3	Kosnica	10,90	7,04	-60,30	0,10	3,10	63,90	14,30	2,44	0,70	6,40	20,63	-	435,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-1/1/3	Kosnica	15,40	7,62	540,00	6,90	25,90	63,90	14,30	7,90	2,10	18,53	28,50	-	840,00
Standardna devijacija	Pkb-1/1/3	Kosnica	0,81	0,10	263,87	1,66	4,96	-	-	1,00	0,28	2,21	1,53	-	74,87
Koeficijent varijacije	Pkb-1/1/3	Kosnica	0,06	0,01	1,02	0,43	0,36	-	-	0,20	0,23	0,24	0,06	-	0,12
Koeficijent asimetrije	Pkb-1/1/3	Kosnica	1,78	-0,26	-0,24	-0,64	0,26	-	-	0,61	1,47	2,08	-0,88	-	0,52
Broj analiza	Pkb-1/1/3	Kosnica	49	49	6	49	49	1	1	32	32	49	49	0	49
Prosječna vrijednost	Pkb-1/1/2	Kosnica	12,63	7,59	-	0,66	5,06	-	-	2,77	0,67	7,59	25,02	-	438,50
Minimalna vrijednost	Pkb-1/1/2	Kosnica	11,80	7,43	-	0,00	3,54	-	-	2,20	0,50	6,40	21,90	-	420,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-1/1/2	Kosnica	13,50	7,75	-	4,00	6,73	-	-	3,60	1,10	9,20	29,80	-	475,00
Standardna devijacija	Pkb-1/1/2	Kosnica	0,29	0,08	-	0,98	0,82	-	-	0,50	0,20	0,68	1,57	-	13,04
Koeficijent varijacije	Pkb-1/1/2	Kosnica	0,02	0,01	-	1,48	0,16	-	-	0,18	0,29	0,09	0,06	-	0,03
Koeficijent asimetrije	Pkb-1/1/2	Kosnica	0,20	-0,05	-	2,36	0,56	-	-	0,68	2,18	0,31	0,73	-	1,21
Broj analiza	Pkb-1/1/2	Kosnica	24	24	0	24	24	0	0	7	7	24	24	0	24
Prosječna vrijednost	Pkb-1/1/1	Kosnica	12,63	7,54	-	1,18	4,86	-	-	2,95	0,80	7,50	26,53	-	452,52
Minimalna vrijednost	Pkb-1/1/1	Kosnica	11,60	7,41	-	0,00	3,10	-	-	2,50	0,60	6,00	22,10	-	425,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-1/1/1	Kosnica	13,40	7,73	-	7,10	8,90	-	-	3,80	1,30	11,80	35,60	-	610,00
Standardna devijacija	Pkb-1/1/1	Kosnica	0,38	0,08	-	1,86	1,40	-	-	0,58	0,34	1,07	2,77	-	38,22
Koeficijent varijacije	Pkb-1/1/1	Kosnica	0,03	0,01	-	1,57	0,29	-	-	0,20	0,42	0,14	0,10	-	0,08
Koeficijent asimetrije	Pkb-1/1/1	Kosnica	-1,21	0,55	-	2,25	1,50	-	-	1,72	1,89	3,36	1,60	-	3,81
Broj analiza	Pkb-1/1/1	Kosnica	21	21	0	21	20	0	0	4	4	21	21	0	21
Prosječna vrijednost	Pkb-3/1/2	Kosnica	12,84	7,59	-	0,53	5,37	-	-	3,49	0,88	8,65	22,10	-	449,40
Minimalna vrijednost	Pkb-3/1/2	Kosnica	12,10	7,31	-	0,00	4,40	-	-	3,20	0,70	7,10	18,74	-	435,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-3/1/2	Kosnica	18,60	7,76	-	3,92	7,17	-	-	4,20	1,40	10,00	24,70	-	499,00
Standardna devijacija	Pkb-3/1/2	Kosnica	1,22	0,10	-	1,04	0,75	-	-	0,37	0,30	0,87	1,49	-	13,77
Koeficijent varijacije	Pkb-3/1/2	Kosnica	0,09	0,01	-	1,97	0,14	-	-	0,11	0,34	0,10	0,07	-	0,03
Koeficijent asimetrije	Pkb-3/1/2	Kosnica	4,77	-0,68	-	2,96	0,96	-	-	1,31	1,42	0,03	-0,38	-	2,15
Broj analiza	Pkb-3/1/2	Kosnica	25	25	0	24	25	0	0	8	8	25	25	0	25

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pkb-3/1/1	Kosnica	12,73	7,63	-	0,59	4,55	-	-	2,33	0,66	7,42	25,30	-	420,64
Minimalna vrijednost	Pkb-3/1/1	Kosnica	11,70	7,43	-	0,00	2,80	-	-	2,00	0,50	6,50	21,75	-	405,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-3/1/1	Kosnica	18,90	7,87	-	4,37	10,40	-	-	3,10	1,20	10,80	27,90	-	555,00
Standardna devijacija	Pkb-3/1/1	Kosnica	1,33	0,10	-	1,01	1,48	-	-	0,45	0,30	0,79	1,41	-	29,11
Koeficijent varijacije	Pkb-3/1/1	Kosnica	0,10	0,01	-	1,71	0,32	-	-	0,19	0,46	0,11	0,06	-	0,07
Koeficijent asimetrije	Pkb-3/1/1	Kosnica	4,49	0,29	-	2,91	2,68	-	-	1,37	1,47	3,41	-0,99	-	4,44
Broj analiza	Pkb-3/1/1	Kosnica	25	25	0	24	25	0	0	8	8	25	25	0	25
Prosječna vrijednost	Pkb-3/1/3	Kosnica	12,57	7,47	250,32	1,64	8,34	77,52	17,83	4,94	1,17	9,15	23,60	286,56	530,94
Minimalna vrijednost	Pkb-3/1/3	Kosnica	10,60	7,26	-69,00	0,10	3,10	54,90	10,70	1,70	0,50	6,20	19,92	213,50	410,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-3/1/3	Kosnica	18,40	7,64	535,00	7,69	11,80	100,00	24,30	8,00	1,90	14,60	29,60	353,80	683,00
Standardna devijacija	Pkb-3/1/3	Kosnica	1,12	0,09	260,60	1,56	2,28	10,66	2,87	1,43	0,30	1,99	2,03	31,27	55,89
Koeficijent varijacije	Pkb-3/1/3	Kosnica	0,09	0,01	1,04	0,95	0,27	0,14	0,16	0,29	0,25	0,22	0,09	0,11	0,11
Koeficijent asimetrije	Pkb-3/1/3	Kosnica	3,12	-0,27	-0,29	2,23	-0,72	-0,36	-0,20	-0,30	0,23	1,26	0,67	-0,74	-0,22
Broj analiza	Pkb-3/1/3	Kosnica	49	49	6	48	49	23	23	33	33	49	49	32	49
Prosječna vrijednost	Pkb-5/1/3	Kosnica	12,40	7,36	256,57	2,99	10,84	59,90	14,30	5,62	1,36	11,47	27,18	-	606,28
Minimalna vrijednost	Pkb-5/1/3	Kosnica	7,80	7,05	-45,10	0,40	1,90	59,90	14,30	2,10	0,40	6,40	21,43	-	400,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-5/1/3	Kosnica	17,50	7,64	530,00	6,80	20,40	59,90	14,30	10,04	2,40	34,90	37,60	-	805,00
Standardna devijacija	Pkb-5/1/3	Kosnica	1,83	0,12	250,48	1,40	4,63	-	-	1,61	0,38	5,16	3,26	-	85,41
Koeficijent varijacije	Pkb-5/1/3	Kosnica	0,15	0,02	0,98	0,47	0,43	-	-	0,29	0,28	0,45	0,12	-	0,14
Koeficijent asimetrije	Pkb-5/1/3	Kosnica	0,12	-0,48	-0,29	0,23	-0,05	-	-	0,66	0,70	2,53	0,74	-	0,10
Broj analiza	Pkb-5/1/3	Kosnica	47	47	6	47	47	1	1	31	31	47	47	0	47
Prosječna vrijednost	Pkb-5/1/2	Kosnica	12,53	7,57	-	0,59	5,55	-	-	3,69	0,84	9,38	23,00	-	447,58
Minimalna vrijednost	Pkb-5/1/2	Kosnica	12,00	7,22	-	0,00	4,40	-	-	3,20	0,70	6,70	19,00	-	435,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-5/1/2	Kosnica	13,10	7,71	-	2,87	13,70	-	-	5,10	1,30	34,90	35,50	-	480,00
Standardna devijacija	Pkb-5/1/2	Kosnica	0,22	0,12	-	0,80	1,84	-	-	0,69	0,21	5,49	3,12	-	12,18
Koeficijent varijacije	Pkb-5/1/2	Kosnica	0,02	0,02	-	1,34	0,33	-	-	0,19	0,25	0,59	0,14	-	0,03
Koeficijent asimetrije	Pkb-5/1/2	Kosnica	0,16	-1,65	-	2,04	4,09	-	-	1,82	2,04	4,74	2,86	-	1,71
Broj analiza	Pkb-5/1/2	Kosnica	25	24	0	24	24	0	0	7	7	24	24	0	24

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Čp-105/3	Kosnica	12,59	7,39	177,97	1,53	10,78	85,08	18,60	5,64	1,42	8,68	26,23	330,76	559,94
Minimalna vrijednost	Čp-105/3	Kosnica	11,80	6,97	-67,20	0,00	2,50	65,50	15,20	3,74	0,90	6,70	19,00	274,50	420,00
Maksimalna vrijednost	Čp-105/3	Kosnica	14,20	7,62	440,00	5,80	24,20	103,00	21,73	8,61	2,20	12,90	33,20	375,00	766,00
Standardna devijacija	Čp-105/3	Kosnica	0,46	0,13	195,15	1,40	5,42	10,46	2,15	1,13	0,29	1,34	3,57	29,34	76,49
Koeficijent varijacije	Čp-105/3	Kosnica	0,04	0,02	1,10	0,91	0,50	0,12	0,12	0,20	0,20	0,16	0,14	0,09	0,14
Koeficijent asimetrije	Čp-105/3	Kosnica	1,49	-0,84	-0,14	1,50	0,88	-0,14	-0,30	1,28	1,28	1,70	0,21	-0,66	0,66
Broj analiza	Čp-105/3	Kosnica	32	32	6	31	32	16	16	32	32	32	32	16	32
Prosječna vrijednost	Čp-105/2	Kosnica	12,71	7,53	-	0,76	5,70	71,47	21,40	5,33	1,15	8,32	20,55	261,54	459,12
Minimalna vrijednost	Čp-105/2	Kosnica	12,10	7,17	-	0,00	4,40	67,20	17,50	4,70	0,90	6,80	15,40	237,90	430,00
Maksimalna vrijednost	Čp-105/2	Kosnica	13,40	7,72	-	3,83	14,20	73,60	26,30	6,20	1,80	9,90	33,90	335,50	615,00
Standardna devijacija	Čp-105/2	Kosnica	0,28	0,12	-	1,02	2,01	3,70	4,48	0,47	0,31	0,74	4,24	30,66	46,06
Koeficijent varijacije	Čp-105/2	Kosnica	0,02	0,02	-	1,33	0,35	0,05	0,21	0,09	0,27	0,09	0,21	0,12	0,10
Koeficijent asimetrije	Čp-105/2	Kosnica	0,13	-1,10	-	1,91	3,53	-1,73	0,95	0,69	1,57	0,30	2,44	2,55	2,99
Broj analiza	Čp-105/2	Kosnica	24	25	0	23	25	3	3	8	8	25	25	8	25
Prosječna vrijednost	Čp-105/1	Kosnica	12,65	7,59	-	0,84	4,37	-	-	2,98	0,73	7,26	22,65	-	431,81
Minimalna vrijednost	Čp-105/1	Kosnica	11,50	7,34	-	0,00	3,54	-	-	2,50	0,60	6,40	19,80	-	420,00
Maksimalna vrijednost	Čp-105/1	Kosnica	13,10	7,77	-	6,35	5,80	-	-	3,40	1,00	8,40	25,90	-	446,00
Standardna devijacija	Čp-105/1	Kosnica	0,32	0,09	-	1,57	0,62	-	-	0,40	0,19	0,46	1,48	-	6,96
Koeficijent varijacije	Čp-105/1	Kosnica	0,03	0,01	-	1,87	0,14	-	-	0,14	0,26	0,06	0,07	-	0,02
Koeficijent asimetrije	Čp-105/1	Kosnica	-2,43	-1,12	-	2,97	0,96	-	-	-0,25	1,66	0,45	0,18	-	0,19
Broj analiza	Čp-105/1	Kosnica	21	21	0	21	21	0	0	4	4	21	21	0	21
Prosječna vrijednost	Čp-106/3	Kosnica	12,97	7,46	495,25	1,18	6,35	77,02	17,46	5,36	1,21	8,18	22,63	280,60	493,25
Minimalna vrijednost	Čp-106/3	Kosnica	12,20	7,06	380,00	0,10	4,43	70,80	15,00	3,90	0,90	6,70	18,50	256,20	440,00
Maksimalna vrijednost	Čp-106/3	Kosnica	15,40	7,62	590,00	4,10	11,90	99,20	21,40	14,80	1,60	10,00	28,10	347,70	720,00
Standardna devijacija	Čp-106/3	Kosnica	0,64	0,15	66,91	1,06	1,76	11,01	2,55	2,27	0,20	0,79	2,20	24,90	65,14
Koeficijent varijacije	Čp-106/3	Kosnica	0,05	0,02	0,14	0,90	0,28	0,14	0,15	0,42	0,17	0,10	0,10	0,09	0,13
Koeficijent asimetrije	Čp-106/3	Kosnica	3,08	-1,52	-0,34	1,61	2,02	2,31	0,74	4,15	0,54	0,19	0,23	2,55	2,73
Broj analiza	Čp-106/3	Kosnica	20	20	20	20	20	6	6	20	20	20	20	10	20

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pkb-5/1/1	Kosnica	12,48	7,61	-	0,92	4,32	-	-	2,63	0,60	7,14	24,90	-	418,25
Minimalna vrijednost	Pkb-5/1/1	Kosnica	12,20	7,29	-	0,00	2,90	-	-	2,30	0,60	6,40	20,70	-	400,00
Maksimalna vrijednost	Pkb-5/1/1	Kosnica	14,40	7,74	-	5,62	5,36	-	-	3,20	0,60	7,80	27,60	-	433,00
Standardna devijacija	Pkb-5/1/1	Kosnica	0,47	0,10	-	1,58	0,64	-	-	0,49	-	0,43	1,77	-	7,85
Koeficijent varijacije	Pkb-5/1/1	Kosnica	0,04	0,01	-	1,72	0,15	-	-	0,19	-	0,06	0,07	-	0,02
Koeficijent asimetrije	Pkb-5/1/1	Kosnica	3,99	-1,88	-	2,61	-0,42	-	-	1,65	-	-0,33	-0,87	-	-0,39
Broj analiza	Pkb-5/1/1	Kosnica	20	20	0	20	19	0	0	3	3	20	20	0	20
Prosječna vrijednost	A-1-1	Kosnica	14,34	7,33	-	0,89	4,05	106,00	18,60	10,30	5,30	12,84	26,28	-	590,24
Minimalna vrijednost	A-1-1	Kosnica	13,00	7,11	-	0,10	0,80	106,00	18,60	10,30	5,30	6,70	15,00	-	435,00
Maksimalna vrijednost	A-1-1	Kosnica	16,30	7,67	-	3,34	10,27	106,00	18,60	10,30	5,30	19,43	37,60	-	715,00
Standardna devijacija	A-1-1	Kosnica	0,83	0,15	-	0,99	3,22	-	-	-	-	3,00	6,42	-	77,82
Koeficijent varijacije	A-1-1	Kosnica	0,06	0,02	-	1,11	0,79	-	-	-	-	0,23	0,24	-	0,13
Koeficijent asimetrije	A-1-1	Kosnica	0,52	0,83	-	1,55	0,83	-	-	-	-	-0,01	0,23	-	-0,29
Broj analiza	A-1-1	Kosnica	21	21	0	21	18	1	1	1	1	21	21	0	21
Prosječna vrijednost	A-2-1	Kosnica	13,52	7,43	-	1,37	12,02	72,80	16,40	5,50	1,00	17,10	21,02	-	585,33
Minimalna vrijednost	A-2-1	Kosnica	12,10	7,22	-	0,10	7,90	72,80	16,40	5,50	1,00	9,70	15,45	-	500,00
Maksimalna vrijednost	A-2-1	Kosnica	16,40	7,64	-	6,95	20,10	72,80	16,40	5,50	1,00	48,30	23,80	-	835,00
Standardna devijacija	A-2-1	Kosnica	0,80	0,12	-	1,63	3,96	-	-	-	-	9,44	2,15	-	92,63
Koeficijent varijacije	A-2-1	Kosnica	0,06	0,02	-	1,19	0,33	-	-	-	-	0,55	0,10	-	0,16
Koeficijent asimetrije	A-2-1	Kosnica	2,20	-0,11	-	2,32	0,93	-	-	-	-	2,18	-1,02	-	1,22
Broj analiza	A-2-1	Kosnica	21	21	0	21	21	1	1	1	1	21	21	0	21
Prosječna vrijednost	A-4-1	Kosnica	13,94	7,33	-	4,37	12,60	109,00	22,10	11,20	1,70	22,20	22,01	-	650,24
Minimalna vrijednost	A-4-1	Kosnica	12,10	7,03	-	1,30	7,80	109,00	22,10	11,20	1,70	13,30	19,00	-	572,00
Maksimalna vrijednost	A-4-1	Kosnica	16,80	7,45	-	7,68	16,78	109,00	22,10	11,20	1,70	30,78	23,90	-	823,00
Standardna devijacija	A-4-1	Kosnica	0,89	0,09	-	1,71	2,37	-	-	-	-	6,13	1,23	-	64,70
Koeficijent varijacije	A-4-1	Kosnica	0,06	0,01	-	0,39	0,19	-	-	-	-	0,28	0,06	-	0,10
Koeficijent asimetrije	A-4-1	Kosnica	1,04	-1,81	-	0,59	0,04	-	-	-	-	-0,27	-0,74	-	1,00
Broj analiza	A-4-1	Kosnica	21	21	0	21	21	1	1	1	1	21	21	0	21

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	A-5-1	Kosnica	13,85	7,34	-	4,86	13,42	104,00	21,30	10,90	1,30	24,50	23,23	-	686,10
Minimalna vrijednost	A-5-1	Kosnica	12,10	7,23	-	1,50	8,80	104,00	21,30	10,90	1,30	16,30	17,49	-	606,00
Maksimalna vrijednost	A-5-1	Kosnica	16,40	7,52	-	7,88	22,71	104,00	21,30	10,90	1,30	35,00	25,50	-	774,00
Standardna devijacija	A-5-1	Kosnica	0,80	0,07	-	1,63	3,41	-	-	-	-	6,33	2,01	-	53,09
Koeficijent varijacije	A-5-1	Kosnica	0,06	0,01	-	0,34	0,25	-	-	-	-	0,26	0,09	-	0,08
Koeficijent asimetrije	A-5-1	Kosnica	1,31	0,73	-	-0,11	1,03	-	-	-	-	0,25	-1,25	-	0,18
Broj analiza	A-5-1	Kosnica	21	21	0	21	21	1	1	1	1	21	21	0	21
Prosječna vrijednost	A-7-1	Kosnica	13,36	7,35	-	4,63	14,44	100,00	21,40	6,90	1,10	21,46	25,45	-	684,33
Minimalna vrijednost	A-7-1	Kosnica	11,50	7,23	-	1,60	11,30	100,00	21,40	6,90	1,10	18,70	19,87	-	645,00
Maksimalna vrijednost	A-7-1	Kosnica	14,60	7,47	-	6,77	20,23	100,00	21,40	6,90	1,10	27,60	29,10	-	730,00
Standardna devijacija	A-7-1	Kosnica	0,61	0,08	-	1,32	2,49	-	-	-	-	2,12	2,36	-	24,64
Koeficijent varijacije	A-7-1	Kosnica	0,05	0,01	-	0,28	0,17	-	-	-	-	0,10	0,09	-	0,04
Koeficijent asimetrije	A-7-1	Kosnica	-1,38	0,11	-	-0,61	0,90	-	-	-	-	1,09	-0,65	-	0,21
Broj analiza	A-7-1	Kosnica	21	21	0	21	21	1	1	1	1	21	21	0	21
Prosječna vrijednost	Mm-310	Mala Mlaka	12,49	7,28	206,66	6,47	26,60	103,34	23,79	7,46	2,38	14,95	24,95	355,73	660,31
Minimalna vrijednost	Mm-310	Mala Mlaka	10,40	7,05	74,60	0,40	17,71	72,00	17,50	3,58	1,01	9,50	21,00	311,10	435,00
Maksimalna vrijednost	Mm-310	Mala Mlaka	14,40	7,60	645,00	11,00	42,30	122,00	34,05	14,62	4,90	28,40	35,22	414,80	750,00
Standardna devijacija	Mm-310	Mala Mlaka	0,55	0,08	128,51	1,80	4,79	8,46	3,67	1,80	0,59	3,65	2,20	25,51	49,86
Koeficijent varijacije	Mm-310	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,62	0,28	0,18	0,08	0,15	0,24	0,25	0,24	0,09	0,07	0,08
Koeficijent asimetrije	Mm-310	Mala Mlaka	-0,22	0,42	2,06	-0,62	0,76	-0,82	1,34	1,05	1,10	1,26	1,88	0,29	-0,74
Broj analiza	Mm-310	Mala Mlaka	251	248	43	243	248	38	38	164	167	186	188	38	248
Prosječna vrijednost	Mm-311	Mala Mlaka	12,41	7,26	185,98	6,19	27,00	106,03	30,33	7,69	1,91	15,13	21,51	343,63	673,31
Minimalna vrijednost	Mm-311	Mala Mlaka	10,50	7,02	74,00	0,40	15,05	103,30	23,00	3,00	0,69	5,40	17,70	325,10	460,00
Maksimalna vrijednost	Mm-311	Mala Mlaka	15,10	7,63	640,00	10,10	49,58	108,80	44,75	22,20	4,50	31,10	32,70	384,30	890,00
Standardna devijacija	Mm-311	Mala Mlaka	0,58	0,09	101,72	1,69	5,86	2,75	12,49	2,10	0,60	4,40	2,21	27,46	51,17
Koeficijent varijacije	Mm-311	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,55	0,27	0,22	0,03	0,41	0,27	0,31	0,29	0,10	0,08	0,08
Koeficijent asimetrije	Mm-311	Mala Mlaka	0,07	0,50	2,91	-0,75	0,66	0,05	1,73	2,36	1,24	1,27	1,56	1,85	-0,29
Broj analiza	Mm-311	Mala Mlaka	251	249	43	244	249	3	3	156	160	187	189	4	249

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Mm-319	Mala Mlaka	12,65	7,17	181,58	6,99	35,97	118,46	31,29	15,47	1,43	32,85	27,40	416,86	837,88
Minimalna vrijednost	Mm-319	Mala Mlaka	10,40	6,94	75,70	0,50	21,69	100,80	20,40	7,80	0,54	17,50	19,40	317,20	670,00
Maksimalna vrijednost	Mm-319	Mala Mlaka	15,20	7,40	505,00	12,30	61,09	132,00	46,70	38,71	2,80	83,60	41,10	492,90	1080,00
Standardna devijacija	Mm-319	Mala Mlaka	0,56	0,08	76,58	1,80	5,84	7,65	4,96	4,07	0,55	11,77	3,12	31,93	53,56
Koeficijent varijacije	Mm-319	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,42	0,26	0,16	0,06	0,16	0,26	0,38	0,36	0,11	0,08	0,06
Koeficijent asimetrije	Mm-319	Mala Mlaka	0,48	0,12	2,35	-0,79	0,70	-0,53	0,90	2,19	1,04	1,57	1,29	-0,83	0,74
Broj analiza	Mm-319	Mala Mlaka	260	260	43	256	259	40	40	161	165	196	196	41	260
Prosječna vrijednost	Mm-32	Mala Mlaka	12,74	7,26	134,00	4,32	18,36	-	-	7,77	1,66	10,18	20,27	298,00	653,19
Minimalna vrijednost	Mm-32	Mala Mlaka	11,60	7,02	134,00	1,60	5,10	-	-	3,90	0,80	3,10	8,90	298,00	525,00
Maksimalna vrijednost	Mm-32	Mala Mlaka	14,20	7,47	134,00	8,50	39,40	-	-	13,20	3,00	19,00	43,10	298,00	840,00
Standardna devijacija	Mm-32	Mala Mlaka	0,42	0,12	-	1,97	9,52	-	-	2,66	0,72	4,94	9,16	-	93,60
Koeficijent varijacije	Mm-32	Mala Mlaka	0,03	0,02	-	0,46	0,52	-	-	0,34	0,43	0,49	0,45	-	0,14
Koeficijent asimetrije	Mm-32	Mala Mlaka	0,07	-0,13	-	0,43	0,38	-	-	0,35	0,37	0,10	0,77	-	0,24
Broj analiza	Mm-32	Mala Mlaka	54	47	1	45	47	0	0	20	20	38	38	1	47
Prosječna vrijednost	Mm-320	Mala Mlaka	12,67	7,17	190,70	7,53	34,29	122,70	30,60	19,37	2,57	38,19	28,51	432,66	865,13
Minimalna vrijednost	Mm-320	Mala Mlaka	11,00	6,92	48,00	1,20	20,36	100,80	24,05	8,90	0,60	22,30	21,90	376,80	565,00
Maksimalna vrijednost	Mm-320	Mala Mlaka	15,10	7,41	505,00	15,40	65,96	140,00	47,70	37,20	5,40	69,60	43,80	463,60	962,00
Standardna devijacija	Mm-320	Mala Mlaka	0,54	0,08	93,69	2,01	7,57	10,48	4,92	3,94	0,79	9,55	4,89	20,70	44,96
Koeficijent varijacije	Mm-320	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,49	0,27	0,22	0,09	0,16	0,20	0,31	0,25	0,17	0,05	0,05
Koeficijent asimetrije	Mm-320	Mala Mlaka	0,56	-0,06	1,82	-0,55	1,27	-0,46	2,24	0,66	0,54	1,02	0,93	-1,25	-1,78
Broj analiza	Mm-320	Mala Mlaka	264	259	46	254	259	27	27	170	175	195	195	31	259
Prosječna vrijednost	Mm-321	Mala Mlaka	12,94	7,11	206,58	6,62	30,23	129,77	32,92	18,99	3,96	29,63	43,85	457,88	895,74
Minimalna vrijednost	Mm-321	Mala Mlaka	11,00	6,85	81,70	1,60	18,10	100,80	23,30	9,30	1,10	15,20	24,90	362,30	680,00
Maksimalna vrijednost	Mm-321	Mala Mlaka	15,50	7,53	635,00	11,40	47,37	142,40	53,50	39,50	6,40	46,00	69,80	494,10	940,00
Standardna devijacija	Mm-321	Mala Mlaka	0,62	0,08	111,43	1,64	5,33	9,99	6,44	3,35	1,03	6,82	9,07	33,65	30,83
Koeficijent varijacije	Mm-321	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,54	0,25	0,18	0,08	0,20	0,18	0,26	0,23	0,21	0,07	0,03
Koeficijent asimetrije	Mm-321	Mala Mlaka	0,57	0,55	2,40	-0,76	0,33	-1,47	1,57	1,17	0,01	0,64	0,76	-1,78	-2,85
Broj analiza	Mm-321	Mala Mlaka	253	253	43	250	253	40	40	160	163	188	189	38	253

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Mm-322	Mala Mlaka	12,77	7,21	203,83	6,54	36,33	115,05	26,18	17,82	2,45	30,44	26,01	372,33	808,04
Minimalna vrijednost	Mm-322	Mala Mlaka	10,60	6,96	54,00	1,40	23,02	110,10	25,90	8,10	1,12	14,20	19,30	350,50	580,00
Maksimalna vrijednost	Mm-322	Mala Mlaka	14,50	7,41	500,00	9,60	61,09	120,00	26,45	33,20	5,20	56,10	43,54	396,50	895,00
Standardna devijacija	Mm-322	Mala Mlaka	0,70	0,09	106,66	1,82	7,69	7,00	0,39	4,67	0,68	9,01	4,57	23,09	46,10
Koeficijent varijacije	Mm-322	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,52	0,28	0,21	0,06	0,01	0,26	0,28	0,30	0,18	0,06	0,06
Koeficijent asimetrije	Mm-322	Mala Mlaka	-0,30	-0,12	1,31	-0,99	0,55	-	-	1,06	1,77	0,83	1,39	0,45	-1,53
Broj analiza	Mm-322	Mala Mlaka	200	115	32	113	115	2	2	92	97	99	99	3	115
Prosječna vrijednost	Mm-323	Mala Mlaka	12,62	7,20	199,62	6,72	34,35	121,87	29,93	12,96	1,73	25,01	27,46	403,30	805,44
Minimalna vrijednost	Mm-323	Mala Mlaka	11,00	7,00	60,00	1,20	20,36	115,20	28,50	6,38	0,66	11,00	17,90	368,50	630,00
Maksimalna vrijednost	Mm-323	Mala Mlaka	15,10	7,50	635,00	12,50	61,54	132,00	31,10	23,80	3,30	61,20	36,20	433,10	910,00
Standardna devijacija	Mm-323	Mala Mlaka	0,52	0,08	109,54	1,75	6,75	8,92	1,32	2,57	0,53	8,79	2,76	34,65	41,87
Koeficijent varijacije	Mm-323	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,55	0,26	0,20	0,07	0,04	0,20	0,31	0,35	0,10	0,09	0,05
Koeficijent asimetrije	Mm-323	Mala Mlaka	0,71	0,36	2,28	-0,52	1,05	1,48	-0,87	0,96	1,04	1,99	0,27	-0,07	0,10
Broj analiza	Mm-323	Mala Mlaka	250	249	46	244	249	3	3	154	160	187	188	4	249
Prosječna vrijednost	Mm-324	Mala Mlaka	12,63	7,18	422,12	6,59	18,36	103,20	25,80	12,00	3,94	17,19	35,06	-	721,45
Minimalna vrijednost	Mm-324	Mala Mlaka	11,00	7,00	97,00	0,90	6,20	103,20	25,80	5,45	0,80	5,90	13,80	-	600,00
Maksimalna vrijednost	Mm-324	Mala Mlaka	15,60	7,48	640,00	9,90	38,07	103,20	25,80	19,90	5,70	30,60	54,20	-	800,00
Standardna devijacija	Mm-324	Mala Mlaka	0,67	0,08	193,54	1,75	5,00	-	-	2,47	0,77	4,68	6,55	-	32,32
Koeficijent varijacije	Mm-324	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,46	0,27	0,27	-	-	0,21	0,20	0,27	0,19	-	0,04
Koeficijent asimetrije	Mm-324	Mala Mlaka	1,40	0,47	-0,59	-0,81	1,27	-	-	0,09	-0,14	0,53	0,74	-	-0,52
Broj analiza	Mm-324	Mala Mlaka	149	148	95	142	148	1	1	143	146	146	148	0	148
Prosječna vrijednost	Mm-325	Mala Mlaka	13,03	7,18	198,06	6,73	27,34	110,13	26,58	15,05	3,74	19,19	33,30	398,74	749,41
Minimalna vrijednost	Mm-325	Mala Mlaka	11,00	6,99	70,00	0,70	12,00	75,90	17,30	8,06	2,00	6,30	22,60	353,60	640,00
Maksimalna vrijednost	Mm-325	Mala Mlaka	15,80	7,46	625,00	12,30	61,54	124,00	42,80	19,80	5,70	39,60	50,00	445,30	840,00
Standardna devijacija	Mm-325	Mala Mlaka	0,65	0,08	108,27	1,73	8,67	10,72	5,10	2,36	0,79	4,14	6,12	21,79	35,51
Koeficijent varijacije	Mm-325	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,55	0,26	0,32	0,10	0,19	0,16	0,21	0,22	0,18	0,05	0,05
Koeficijent asimetrije	Mm-325	Mala Mlaka	0,55	0,11	2,21	-0,83	0,99	-1,39	0,91	-0,33	0,47	0,82	0,68	-0,27	0,06
Broj analiza	Mm-325	Mala Mlaka	260	256	45	250	256	38	38	165	170	192	194	38	256

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Mm-330	Mala Mlaka	12,51	7,25	165,87	5,21	21,66	-	-	10,02	2,26	21,65	23,99	368,00	723,31
Minimalna vrijednost	Mm-330	Mala Mlaka	10,50	7,07	127,00	1,10	13,72	-	-	4,60	1,19	11,30	19,40	368,00	575,00
Maksimalna vrijednost	Mm-330	Mala Mlaka	14,70	7,48	205,00	8,90	44,27	-	-	18,01	4,60	45,60	39,60	368,00	880,00
Standardna devijacija	Mm-330	Mala Mlaka	0,65	0,07	24,31	1,59	4,79	-	-	2,43	0,70	7,52	3,61	-	73,12
Koeficijent varijacije	Mm-330	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,15	0,31	0,22	-	-	0,24	0,31	0,35	0,15	-	0,10
Koeficijent asimetrije	Mm-330	Mala Mlaka	0,19	0,46	0,06	-0,32	1,71	-	-	1,04	1,35	1,33	1,82	-	0,51
Broj analiza	Mm-330	Mala Mlaka	176	100	15	100	100	0	0	65	65	84	84	1	100
Prosječna vrijednost	Mm-331	Mala Mlaka	12,77	7,21	165,35	6,22	34,34	-	-	17,44	1,86	30,00	25,04	362,00	799,63
Minimalna vrijednost	Mm-331	Mala Mlaka	11,10	7,00	130,00	1,20	2,66	-	-	9,40	0,95	13,90	20,60	362,00	635,00
Maksimalna vrijednost	Mm-331	Mala Mlaka	14,20	7,39	205,00	10,60	53,57	-	-	24,50	3,60	68,40	31,70	362,00	914,00
Standardna devijacija	Mm-331	Mala Mlaka	0,53	0,07	23,42	1,68	7,32	-	-	2,46	0,62	9,53	2,64	-	45,61
Koeficijent varijacije	Mm-331	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,14	0,27	0,21	-	-	0,14	0,33	0,32	0,11	-	0,06
Koeficijent asimetrije	Mm-331	Mala Mlaka	-0,18	-0,04	0,47	-0,57	-0,61	-	-	0,40	1,44	1,31	0,83	-	0,02
Broj analiza	Mm-331	Mala Mlaka	157	100	17	100	100	0	0	66	66	84	85	1	100
Prosječna vrijednost	Mm-332	Mala Mlaka	12,88	7,11	201,43	6,15	19,52	115,00	26,40	17,11	4,35	25,96	46,54	399,73	858,69
Minimalna vrijednost	Mm-332	Mala Mlaka	11,20	6,90	79,00	0,90	11,07	115,00	26,40	7,90	2,15	15,10	29,80	362,00	705,00
Maksimalna vrijednost	Mm-332	Mala Mlaka	15,30	7,38	620,00	10,50	49,58	115,00	26,40	31,50	8,25	72,80	88,30	420,80	980,00
Standardna devijacija	Mm-332	Mala Mlaka	0,54	0,08	108,56	1,55	4,41	-	-	3,81	1,03	7,47	10,62	32,75	42,92
Koeficijent varijacije	Mm-332	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,54	0,25	0,23	-	-	0,22	0,24	0,29	0,23	0,08	0,05
Koeficijent asimetrije	Mm-332	Mala Mlaka	0,80	0,51	2,58	-0,54	1,73	-	-	1,29	0,57	2,14	1,26	-1,70	-0,24
Broj analiza	Mm-332	Mala Mlaka	235	234	34	228	234	1	1	143	143	170	171	3	234
Prosječna vrijednost	Mm-333	Mala Mlaka	12,90	7,13	219,67	5,78	35,35	152,70	28,06	32,54	6,01	51,73	33,14	397,50	959,41
Minimalna vrijednost	Mm-333	Mala Mlaka	10,80	6,95	91,20	1,10	19,48	126,40	26,01	12,60	3,10	18,30	25,10	391,50	754,00
Maksimalna vrijednost	Mm-333	Mala Mlaka	14,60	7,48	500,00	9,60	65,08	179,00	30,10	73,60	15,30	154,20	62,50	403,50	1260,00
Standardna devijacija	Mm-333	Mala Mlaka	0,77	0,09	102,86	1,76	7,09	37,19	2,89	11,49	2,42	22,93	8,42	8,49	73,21
Koeficijent varijacije	Mm-333	Mala Mlaka	0,06	0,01	0,47	0,31	0,20	0,24	0,10	0,35	0,40	0,44	0,25	0,02	0,08
Koeficijent asimetrije	Mm-333	Mala Mlaka	-0,04	0,84	1,36	-0,46	0,76	-	-	0,99	2,09	1,80	2,27	-	0,86
Broj analiza	Mm-333	Mala Mlaka	169	74	18	74	74	2	2	63	63	65	65	2	74

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pzo-1	Mala Mlaka	13,45	7,27	355,43	3,68	9,06	-	-	10,19	2,13	14,55	31,54	328,20	626,52
Minimalna vrijednost	Pzo-1	Mala Mlaka	9,90	7,00	103,00	1,00	3,98	-	-	5,29	0,16	8,80	20,40	328,20	525,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-1	Mala Mlaka	16,10	7,67	610,00	6,40	17,27	-	-	29,60	3,60	29,50	56,98	328,20	700,00
Standardna devijacija	Pzo-1	Mala Mlaka	0,75	0,10	202,89	1,22	2,60	-	-	3,46	0,55	4,32	8,25	-	33,03
Koeficijent varijacije	Pzo-1	Mala Mlaka	0,06	0,01	0,57	0,33	0,29	-	-	0,34	0,26	0,30	0,26	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Pzo-1	Mala Mlaka	-0,80	0,59	-0,10	-0,23	0,40	-	-	3,27	0,16	1,68	1,37	-	-0,33
Broj analiza	Pzo-1	Mala Mlaka	126	66	37	65	66	0	0	59	64	66	66	2	66
Prosječna vrijednost	Pzo-2	Mala Mlaka	13,01	7,32	192,86	4,52	8,85	84,53	18,44	10,85	1,97	15,13	28,11	304,64	603,31
Minimalna vrijednost	Pzo-2	Mala Mlaka	9,90	7,10	20,70	1,10	4,30	65,20	16,50	5,24	1,00	7,80	16,50	289,00	490,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-2	Mala Mlaka	14,50	7,58	610,00	7,20	17,27	99,20	19,46	22,40	3,80	54,00	47,38	341,60	711,00
Standardna devijacija	Pzo-2	Mala Mlaka	0,58	0,10	133,44	1,16	2,54	17,47	1,68	2,70	0,52	6,21	6,95	21,49	35,83
Koeficijent varijacije	Pzo-2	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,69	0,26	0,29	0,21	0,09	0,25	0,26	0,41	0,25	0,07	0,06
Koeficijent asimetrije	Pzo-2	Mala Mlaka	-0,90	0,22	1,96	-0,45	1,08	-1,11	-1,73	1,44	1,33	3,40	0,87	1,82	-0,27
Broj analiza	Pzo-2	Mala Mlaka	132	88	24	86	88	3	3	73	76	79	79	5	88
Prosječna vrijednost	Pzo-8	Mala Mlaka	12,71	7,20	192,61	3,10	16,49	-	-	16,21	4,23	17,76	30,91	322,00	740,15
Minimalna vrijednost	Pzo-8	Mala Mlaka	11,00	6,97	127,00	0,80	6,10	-	-	9,10	1,10	10,20	18,30	322,00	660,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-8	Mala Mlaka	14,60	7,40	446,00	7,90	47,81	-	-	22,00	6,40	33,90	62,40	322,00	925,00
Standardna devijacija	Pzo-8	Mala Mlaka	0,56	0,10	90,49	1,84	11,36	-	-	2,27	0,89	5,86	11,42	-	71,72
Koeficijent varijacije	Pzo-8	Mala Mlaka	0,04	0,01	0,47	0,59	0,69	-	-	0,14	0,21	0,33	0,37	-	0,10
Koeficijent asimetrije	Pzo-8	Mala Mlaka	0,11	-0,25	2,09	1,12	1,64	-	-	0,12	-0,42	1,22	1,35	-	1,39
Broj analiza	Pzo-8	Mala Mlaka	113	78	17	78	78	0	0	51	51	68	69	1	78
Prosječna vrijednost	Pzo-10	Mala Mlaka	12,76	7,22	389,98	6,29	25,04	-	-	12,96	2,67	16,24	34,20	374,70	707,30
Minimalna vrijednost	Pzo-10	Mala Mlaka	11,20	6,96	126,00	1,40	9,74	-	-	6,90	1,44	10,30	23,40	355,60	590,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-10	Mala Mlaka	16,10	7,86	650,00	10,30	87,65	-	-	21,29	4,90	25,20	59,00	412,90	900,00
Standardna devijacija	Pzo-10	Mala Mlaka	0,60	0,11	202,78	1,82	11,58	-	-	2,30	0,69	3,36	7,98	33,08	51,29
Koeficijent varijacije	Pzo-10	Mala Mlaka	0,05	0,02	0,52	0,29	0,46	-	-	0,18	0,26	0,21	0,23	0,09	0,07
Koeficijent asimetrije	Pzo-10	Mala Mlaka	1,52	2,29	-0,27	-0,45	3,16	-	-	0,53	1,56	0,88	1,16	1,73	0,65
Broj analiza	Pzo-10	Mala Mlaka	132	82	46	80	82	0	0	75	80	82	82	3	82

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pzo-12	Mala Mlaka	13,20	7,18	175,98	5,07	23,47	-	-	25,53	3,25	41,19	31,80	394,40	862,84
Minimalna vrijednost	Pzo-12	Mala Mlaka	10,80	6,99	50,00	2,10	7,20	-	-	13,10	1,90	16,70	22,50	393,50	710,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-12	Mala Mlaka	19,10	7,39	454,00	8,00	39,40	-	-	46,00	5,30	154,60	47,20	395,30	1224,00
Standardna devijacija	Pzo-12	Mala Mlaka	0,84	0,09	88,03	1,30	6,93	-	-	6,62	0,78	19,77	5,93	1,27	84,51
Koeficijent varijacije	Pzo-12	Mala Mlaka	0,06	0,01	0,50	0,26	0,30	-	-	0,26	0,24	0,48	0,19	0,00	0,10
Koeficijent asimetrije	Pzo-12	Mala Mlaka	2,01	0,04	2,26	-0,11	-0,29	-	-	0,84	0,67	3,35	1,12	-	1,28
Broj analiza	Pzo-12	Mala Mlaka	154	80	16	81	81	0	0	51	52	72	72	2	81
Prosječna vrijednost	Pzo-14	Mala Mlaka	13,18	7,24	166,67	5,59	18,47	112,60	32,10	9,49	2,90	16,73	34,44	321,00	695,26
Minimalna vrijednost	Pzo-14	Mala Mlaka	11,00	7,00	115,00	1,40	10,18	112,60	32,10	5,11	1,47	8,50	4,80	321,00	530,00
Maksimalna vrijednost	Pzo-14	Mala Mlaka	16,60	7,62	395,00	8,90	44,27	112,60	32,10	15,34	8,30	38,40	52,70	321,00	800,00
Standardna devijacija	Pzo-14	Mala Mlaka	0,63	0,10	60,25	1,53	5,79	-	-	2,19	1,10	4,69	7,37	-	36,51
Koeficijent varijacije	Pzo-14	Mala Mlaka	0,05	0,01	0,36	0,27	0,31	-	-	0,23	0,38	0,28	0,21	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Pzo-14	Mala Mlaka	0,61	0,71	3,00	-0,55	1,50	-	-	0,48	2,05	1,60	-0,11	-	-0,43
Broj analiza	Pzo-14	Mala Mlaka	162	114	21	112	114	1	1	75	79	100	100	1	114
Prosječna vrijednost	Mm-329	Mala Mlaka	12,43	7,35	-	1,16	1,76	61,26	14,19	5,11	1,19	5,12	12,56	229,77	376,90
Minimalna vrijednost	Mm-329	Mala Mlaka	10,00	7,01	-	0,10	0,44	59,20	10,70	3,71	0,30	2,80	6,10	225,70	280,00
Maksimalna vrijednost	Mm-329	Mala Mlaka	14,40	7,59	-	6,40	7,30	64,00	15,60	7,20	3,90	10,30	17,40	237,90	460,00
Standardna devijacija	Mm-329	Mala Mlaka	0,71	0,14	-	1,63	1,83	1,78	1,68	1,07	1,53	2,10	3,19	4,98	47,13
Koeficijent varijacije	Mm-329	Mala Mlaka	0,06	0,02	-	1,40	1,04	0,03	0,12	0,21	1,29	0,41	0,25	0,02	0,13
Koeficijent asimetrije	Mm-329	Mala Mlaka	-0,62	-0,62	-	2,40	2,65	0,25	-1,79	0,97	1,46	1,08	-0,51	0,86	-0,52
Broj analiza	Mm-329	Mala Mlaka	27	21	0	21	13	7	7	8	8	16	16	6	21
Prosječna vrijednost	Mm-49	Mala Mlaka	13,20	7,14	-	6,39	28,39	-	-	-	-	42,35	36,15	375,50	898,56
Minimalna vrijednost	Mm-49	Mala Mlaka	11,60	6,97	-	2,20	16,70	-	-	-	-	31,20	30,40	363,50	835,00
Maksimalna vrijednost	Mm-49	Mala Mlaka	13,90	7,30	-	10,20	42,94	-	-	-	-	75,40	57,20	387,50	950,00
Standardna devijacija	Mm-49	Mala Mlaka	0,34	0,08	-	1,72	5,65	-	-	-	-	9,57	6,34	16,97	31,52
Koeficijent varijacije	Mm-49	Mala Mlaka	0,03	0,01	-	0,27	0,20	-	-	-	-	0,23	0,18	0,05	0,04
Koeficijent asimetrije	Mm-49	Mala Mlaka	-1,11	0,09	-	-0,69	0,25	-	-	-	-	2,38	2,25	-	-0,66
Broj analiza	Mm-49	Mala Mlaka	93	36	0	36	36	0	0	0	0	19	19	2	36

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Mm-72	Mala Mlaka	12,50	7,29	-	1,69	9,31	-	-	24,91	3,52	26,90	28,20	293,00	666,75
Minimalna vrijednost	Mm-72	Mala Mlaka	9,70	7,20	-	0,40	4,50	-	-	23,47	3,25	26,90	28,20	282,00	650,00
Maksimalna vrijednost	Mm-72	Mala Mlaka	15,30	7,33	-	2,92	15,94	-	-	26,34	3,78	26,90	28,20	304,00	679,00
Standardna devijacija	Mm-72	Mala Mlaka	0,98	0,06	-	1,04	5,41	-	-	2,03	0,37	-	-	15,56	14,17
Koeficijent varijacije	Mm-72	Mala Mlaka	0,08	0,01	-	0,62	0,58	-	-	0,08	0,11	-	-	0,05	0,02
Koeficijent asimetrije	Mm-72	Mala Mlaka	0,02	-1,72	-	-0,14	0,53	-	-	-	-	-	-	-	-0,41
Broj analiza	Mm-72	Mala Mlaka	96	4	0	4	4	0	0	2	2	1	1	2	4
Prosječna vrijednost	Pd-9	Mala Mlaka	13,25	7,33	-	3,49	8,03	-	-	-	-	29,47	27,28	317,50	702,26
Minimalna vrijednost	Pd-9	Mala Mlaka	12,30	7,07	-	1,30	1,80	-	-	-	-	14,80	18,70	317,50	560,00
Maksimalna vrijednost	Pd-9	Mala Mlaka	14,10	7,48	-	5,90	22,22	-	-	-	-	51,50	34,30	317,50	887,00
Standardna devijacija	Pd-9	Mala Mlaka	0,38	0,10	-	1,11	5,47	-	-	-	-	7,83	4,18	-	81,60
Koeficijent varijacije	Pd-9	Mala Mlaka	0,03	0,01	-	0,32	0,68	-	-	-	-	0,27	0,15	-	0,12
Koeficijent asimetrije	Pd-9	Mala Mlaka	-0,01	-0,41	-	0,00	1,05	-	-	-	-	1,05	0,01	-	0,69
Broj analiza	Pd-9	Mala Mlaka	88	27	0	27	27	0	0	0	0	18	18	1	27
Prosječna vrijednost	Pb-5/3/2	Petruševec	14,16	7,44	161,27	0,43	5,13	71,03	17,26	6,31	1,94	8,37	19,62	263,52	470,64
Minimalna vrijednost	Pb-5/3/2	Petruševec	11,50	7,24	115,00	0,00	1,33	68,80	13,60	3,30	1,10	5,20	15,50	225,70	405,00
Maksimalna vrijednost	Pb-5/3/2	Petruševec	18,80	7,68	230,00	4,20	9,10	76,80	24,30	9,10	3,40	11,60	25,10	292,80	580,00
Standardna devijacija	Pb-5/3/2	Petruševec	1,43	0,09	42,49	0,55	1,54	3,06	4,01	1,28	0,65	1,54	2,15	27,75	25,42
Koeficijent varijacije	Pb-5/3/2	Petruševec	0,10	0,01	0,26	1,27	0,30	0,04	0,23	0,20	0,33	0,18	0,11	0,11	0,05
Koeficijent asimetrije	Pb-5/3/2	Petruševec	0,54	0,15	0,59	3,47	0,51	1,42	0,78	0,40	1,03	-0,17	0,51	-0,59	0,29
Broj analiza	Pb-5/3/2	Petruševec	148	148	11	147	148	7	7	89	90	92	92	5	148
Prosječna vrijednost	Pb-6/1	Petruševec	14,42	7,53	151,31	0,53	3,29	68,06	16,50	7,37	1,56	10,61	20,64	260,85	446,85
Minimalna vrijednost	Pb-6/1	Petruševec	11,70	7,31	97,00	0,00	0,44	53,40	12,70	4,22	0,68	3,60	14,30	244,00	370,00
Maksimalna vrijednost	Pb-6/1	Petruševec	17,90	7,75	409,00	5,30	10,00	84,00	24,30	12,13	4,00	19,00	43,50	323,30	715,00
Standardna devijacija	Pb-6/1	Petruševec	0,93	0,08	60,70	0,68	1,24	6,00	2,80	1,20	0,55	2,45	3,89	18,09	27,29
Koeficijent varijacije	Pb-6/1	Petruševec	0,06	0,01	0,40	1,27	0,38	0,09	0,17	0,16	0,35	0,23	0,19	0,07	0,06
Koeficijent asimetrije	Pb-6/1	Petruševec	0,32	0,13	3,25	2,99	0,60	0,55	1,76	0,71	1,55	0,96	2,58	2,10	5,11
Broj analiza	Pb-6/1	Petruševec	185	185	26	183	185	22	21	140	139	146	148	21	184

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Ppe-11	Petruševec	14,75	7,47	173,79	0,77	3,69	70,79	17,19	7,85	1,76	10,81	20,59	273,21	482,25
Minimalna vrijednost	Ppe-11	Petruševec	11,10	7,23	-46,20	0,00	0,44	46,54	12,37	4,60	0,90	2,40	10,70	219,60	380,00
Maksimalna vrijednost	Ppe-11	Petruševec	18,20	7,91	620,00	5,11	28,02	89,60	26,30	12,80	3,50	21,30	34,50	335,50	723,00
Standardna devijacija	Ppe-11	Petruševec	0,96	0,10	119,45	0,84	2,66	7,38	2,59	1,30	0,51	2,49	3,69	24,82	34,67
Koeficijent varijacije	Ppe-11	Petruševec	0,07	0,01	0,69	1,10	0,72	0,10	0,15	0,16	0,29	0,23	0,18	0,09	0,07
Koeficijent asimetrije	Ppe-11	Petruševec	-0,31	0,57	1,98	1,94	4,75	-0,98	1,33	0,78	1,49	0,56	0,53	0,05	2,27
Broj analiza	Ppe-11	Petruševec	226	227	34	227	223	36	36	148	146	164	166	35	226
Prosječna vrijednost	Ppe-16	Petruševec	16,13	7,47	165,82	0,84	2,95	66,81	17,55	7,93	1,93	11,82	19,20	253,45	455,73
Minimalna vrijednost	Ppe-16	Petruševec	10,60	7,19	-60,40	0,00	0,44	41,94	11,70	4,10	0,90	4,40	7,90	200,00	370,00
Maksimalna vrijednost	Ppe-16	Petruševec	21,50	7,91	615,00	6,00	23,90	94,28	46,70	13,10	11,30	24,90	45,10	372,10	660,00
Standardna devijacija	Ppe-16	Petruševec	2,64	0,11	117,81	0,95	2,20	8,98	5,71	1,62	0,92	3,18	5,35	34,03	31,20
Koeficijent varijacije	Ppe-16	Petruševec	0,16	0,01	0,71	1,13	0,75	0,13	0,33	0,20	0,48	0,27	0,28	0,13	0,07
Koeficijent asimetrije	Ppe-16	Petruševec	-0,20	0,22	1,74	2,31	3,68	0,28	3,60	0,47	6,78	0,57	1,35	1,37	2,26
Broj analiza	Ppe-16	Petruševec	251	252	42	249	242	39	39	165	165	187	188	39	251
Prosječna vrijednost	Pp-18/30	Petruševec	15,38	7,45	196,93	1,57	4,29	73,60	20,40	7,25	1,95	11,15	20,07	262,30	474,39
Minimalna vrijednost	Pp-18/30	Petruševec	11,70	7,17	-65,20	0,00	1,30	73,60	20,40	3,30	0,60	5,50	14,30	262,30	410,00
Maksimalna vrijednost	Pp-18/30	Petruševec	19,50	7,84	660,00	6,15	19,52	73,60	20,40	12,30	3,90	17,90	24,90	262,30	681,00
Standardna devijacija	Pp-18/30	Petruševec	1,92	0,11	174,72	1,34	1,95	0,00	0,00	1,40	0,62	2,54	2,35	0,00	27,80
Koeficijent varijacije	Pp-18/30	Petruševec	0,13	0,02	0,89	0,85	0,45	0,00	0,00	0,19	0,32	0,23	0,12	0,00	0,06
Koeficijent asimetrije	Pp-18/30	Petruševec	-0,09	0,43	1,35	1,05	2,81	-	-	0,65	1,14	-0,05	0,00	-	2,41
Broj analiza	Pp-18/30	Petruševec	185	184	19	185	183	2	2	88	88	91	92	2	183
Prosječna vrijednost	Pp-19	Petruševec	13,55	7,45	179,80	1,54	12,45	80,44	19,47	6,09	1,64	8,35	22,83	284,59	513,45
Minimalna vrijednost	Pp-19	Petruševec	11,30	7,16	-47,20	0,00	3,10	50,25	12,30	2,67	0,64	4,80	15,60	223,30	370,00
Maksimalna vrijednost	Pp-19	Petruševec	17,30	7,82	660,00	6,80	85,50	160,00	76,00	11,51	3,60	19,70	66,40	366,00	825,00
Standardna devijacija	Pp-19	Petruševec	1,02	0,13	135,35	1,41	11,30	22,89	12,46	1,23	0,57	2,34	5,70	43,45	83,84
Koeficijent varijacije	Pp-19	Petruševec	0,08	0,02	0,75	0,92	0,91	0,28	0,64	0,20	0,35	0,28	0,25	0,15	0,16
Koeficijent asimetrije	Pp-19	Petruševec	0,72	-0,05	1,88	1,19	3,05	1,92	4,38	0,90	1,44	1,53	3,25	0,47	0,87
Broj analiza	Pp-19	Petruševec	245	243	41	241	243	25	24	158	155	176	180	24	242

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pp-21	Petruševec	15,29	7,11	190,60	1,09	7,12	72,77	17,02	17,52	5,20	15,26	60,44	282,63	793,81
Minimalna vrijednost	Pp-21	Petruševec	11,60	6,48	-43,30	0,00	0,44	64,00	15,56	4,43	1,10	6,84	11,67	231,80	380,00
Maksimalna vrijednost	Pp-21	Petruševec	19,50	7,76	650,00	6,60	34,09	83,70	19,50	42,80	12,70	51,07	214,00	353,80	1385,00
Standardna devijacija	Pp-21	Petruševec	1,51	0,28	136,68	1,19	6,61	10,03	2,16	9,57	3,31	6,01	39,80	63,49	291,36
Koeficijent varijacije	Pp-21	Petruševec	0,10	0,04	0,72	1,10	0,93	0,14	0,13	0,55	0,64	0,39	0,66	0,22	0,37
Koeficijent asimetrije	Pp-21	Petruševec	0,29	0,32	1,73	1,99	1,87	0,93	1,65	0,82	0,66	2,55	1,09	1,29	0,35
Broj analiza	Pp-21	Petruševec	224	223	37	221	215	3	3	142	140	157	160	3	222
Prosječna vrijednost	Pp-22	Petruševec	14,03	7,40	395,66	1,29	10,14	84,84	20,58	5,99	1,86	7,63	22,09	300,51	500,15
Minimalna vrijednost	Pp-22	Petruševec	10,50	7,05	83,00	0,00	0,44	59,20	14,59	1,60	0,72	2,10	14,20	225,70	375,00
Maksimalna vrijednost	Pp-22	Petruševec	20,80	7,72	620,00	6,30	69,50	115,20	30,20	10,40	3,60	17,80	65,90	402,60	680,00
Standardna devijacija	Pp-22	Petruševec	1,77	0,13	177,12	1,06	7,14	14,44	4,60	1,39	0,53	2,11	4,73	50,34	71,35
Koeficijent varijacije	Pp-22	Petruševec	0,13	0,02	0,45	0,82	0,70	0,17	0,22	0,23	0,29	0,28	0,21	0,17	0,14
Koeficijent asimetrije	Pp-22	Petruševec	0,91	-0,14	-0,60	1,57	4,81	0,24	0,55	0,46	1,07	1,32	6,07	0,32	1,04
Broj analiza	Pp-22	Petruševec	137	135	89	136	135	16	16	134	133	131	135	19	134
Prosječna vrijednost	Pp-23/5	Petruševec	14,95	7,37	203,54	2,41	3,73	78,34	19,56	7,57	2,11	11,22	19,03	298,03	502,80
Minimalna vrijednost	Pp-23/5	Petruševec	9,40	6,95	-42,70	0,10	0,89	69,78	14,78	3,70	0,80	5,90	2,80	262,30	405,00
Maksimalna vrijednost	Pp-23/5	Petruševec	21,90	7,65	645,00	9,20	8,70	92,80	28,20	10,60	4,00	20,30	37,70	323,30	811,00
Standardna devijacija	Pp-23/5	Petruševec	3,08	0,14	172,95	1,74	1,71	7,67	3,96	1,44	0,69	2,91	4,77	22,39	61,45
Koeficijent varijacije	Pp-23/5	Petruševec	0,21	0,02	0,85	0,72	0,46	0,10	0,20	0,19	0,33	0,26	0,25	0,08	0,12
Koeficijent asimetrije	Pp-23/5	Petruševec	0,30	-0,50	1,24	0,70	0,41	1,01	0,88	-0,04	0,70	0,70	0,13	-0,29	1,90
Broj analiza	Pp-23/5	Petruševec	203	204	18	203	199	11	11	108	108	111	111	7	203
Prosječna vrijednost	Pp-24/D	Petruševec	13,15	7,52	488,33	0,34	5,45	-	-	5,74	1,48	7,68	19,84	-	441,76
Minimalna vrijednost	Pp-24/D	Petruševec	10,60	7,35	120,00	0,00	3,10	-	-	1,20	0,30	5,60	17,20	-	410,00
Maksimalna vrijednost	Pp-24/D	Petruševec	16,20	7,75	620,00	3,60	7,97	-	-	6,90	2,90	9,60	21,30	-	480,00
Standardna devijacija	Pp-24/D	Petruševec	1,27	0,09	101,17	0,54	1,06	-	-	0,95	0,51	1,06	0,95	-	13,34
Koeficijent varijacije	Pp-24/D	Petruševec	0,10	0,01	0,21	1,60	0,19	-	-	0,17	0,34	0,14	0,05	-	0,03
Koeficijent asimetrije	Pp-24/D	Petruševec	-0,07	0,15	-1,51	4,79	0,01	-	-	-2,98	0,59	0,10	-0,69	-	0,21
Broj analiza	Pp-24/D	Petruševec	52	51	36	51	51	0	0	38	38	42	42	0	51

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pp-24/P	Petruševec	13,07	7,50	487,42	0,34	5,77	-	-	6,22	1,82	7,81	18,77	-	427,45
Minimalna vrijednost	Pp-24/P	Petruševec	9,70	7,30	117,00	0,00	0,44	0,00	0,00	4,20	1,10	4,80	14,00	0,00	360,00
Maksimalna vrijednost	Pp-24/P	Petruševec	16,70	7,72	620,00	2,20	9,30	0,00	0,00	7,50	2,70	11,20	22,70	0,00	485,00
Standardna devijacija	Pp-24/P	Petruševec	1,79	0,10	102,89	0,38	1,96	-	-	0,80	0,45	1,71	2,09	-	23,44
Koeficijent varijacije	Pp-24/P	Petruševec	0,14	0,01	0,21	1,13	0,34	-	-	0,13	0,25	0,22	0,11	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Pp-24/P	Petruševec	0,14	0,13	-1,45	3,18	-0,66	-	-	-0,26	0,27	0,03	-0,15	-	-0,39
Broj analiza	Pp-24/P	Petruševec	52	51	36	50	51	0	0	40	40	42	42	0	51
Prosječna vrijednost	Pp-25/D	Petruševec	13,56	7,53	202,58	0,74	5,62	-	-	5,78	1,73	8,09	20,96	-	461,28
Minimalna vrijednost	Pp-25/D	Petruševec	10,20	7,30	-59,30	0,00	2,66	-	-	0,90	0,20	6,10	16,89	-	430,00
Maksimalna vrijednost	Pp-25/D	Petruševec	16,30	7,81	440,00	6,40	9,10	-	-	9,10	12,39	13,78	24,30	-	684,00
Standardna devijacija	Pp-25/D	Petruševec	0,94	0,09	186,73	1,22	1,26	-	-	1,28	1,74	1,27	1,33	-	30,37
Koeficijent varijacije	Pp-25/D	Petruševec	0,07	0,01	0,92	1,65	0,22	-	-	0,22	1,01	0,16	0,06	-	0,07
Koeficijent asimetrije	Pp-25/D	Petruševec	-0,69	0,28	-0,40	3,12	0,33	-	-	-1,09	5,60	1,95	-0,09	-	4,45
Broj analiza	Pp-25/D	Petruševec	95	93	8	92	93	0	0	44	44	47	47	0	93
Prosječna vrijednost	Pp-25/P	Petruševec	13,61	7,48	213,95	0,73	5,99	-	-	6,53	2,13	8,38	20,56	-	475,26
Minimalna vrijednost	Pp-25/P	Petruševec	8,90	7,28	-53,40	0,00	1,33	-	-	0,90	0,30	5,30	15,20	-	390,00
Maksimalna vrijednost	Pp-25/P	Petruševec	17,20	7,73	495,00	6,16	11,60	-	-	14,50	12,55	13,62	27,70	-	706,00
Standardna devijacija	Pp-25/P	Petruševec	1,22	0,08	198,80	1,24	1,96	-	-	1,68	1,74	1,67	2,25	-	44,77
Koeficijent varijacije	Pp-25/P	Petruševec	0,09	0,01	0,93	1,69	0,33	-	-	0,26	0,82	0,20	0,11	-	0,09
Koeficijent asimetrije	Pp-25/P	Petruševec	-0,68	0,52	-0,17	3,01	0,16	-	-	1,64	5,21	0,32	0,41	-	1,53
Broj analiza	Pp-25/P	Petruševec	95	93	8	93	90	0	0	44	44	47	47	0	93
Prosječna vrijednost	Pp-26/D	Petruševec	13,11	7,49	234,03	0,74	5,33	72,64	16,83	6,85	1,98	9,09	20,05	280,60	479,98
Minimalna vrijednost	Pp-26/D	Petruševec	8,60	7,23	-54,90	0,00	0,44	60,17	12,57	4,40	1,20	4,80	13,10	280,60	365,00
Maksimalna vrijednost	Pp-26/D	Petruševec	16,10	7,93	610,00	8,35	11,20	78,96	28,21	9,60	13,10	14,22	26,60	280,60	570,00
Standardna devijacija	Pp-26/D	Petruševec	1,40	0,10	241,22	1,36	2,05	8,36	5,22	1,02	1,55	1,90	2,64	-	43,35
Koeficijent varijacije	Pp-26/D	Petruševec	0,11	0,01	1,03	1,84	0,38	0,12	0,31	0,15	0,78	0,21	0,13	-	0,09
Koeficijent asimetrije	Pp-26/D	Petruševec	-0,90	0,52	0,14	3,81	-0,30	-1,12	2,22	0,08	6,51	0,27	-0,04	-	-0,05
Broj analiza	Pp-26/D	Petruševec	97	95	7	95	93	7	7	60	60	63	63	1	95

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pp-26/P	Petruševec	12,89	7,51	233,30	0,75	5,08	68,78	16,89	6,52	1,95	9,07	19,04	249,08	453,60
Minimalna vrijednost	Pp-26/P	Petruševec	8,40	7,32	-54,20	0,00	0,44	56,60	12,30	1,10	0,30	4,20	14,10	219,60	370,00
Maksimalna vrijednost	Pp-26/P	Petruševec	18,80	7,77	610,00	7,00	9,30	80,70	24,30	10,40	12,85	16,20	27,30	292,80	600,00
Standardna devijacija	Pp-26/P	Petruševec	2,28	0,08	241,94	1,27	1,99	7,23	3,24	1,34	1,53	2,39	3,02	23,91	44,82
Koeficijent varijacije	Pp-26/P	Petruševec	0,18	0,01	1,04	1,69	0,39	0,11	0,19	0,21	0,79	0,26	0,16	0,10	0,10
Koeficijent asimetrije	Pp-26/P	Petruševec	0,32	0,49	0,15	3,48	-0,47	-0,02	1,13	-0,52	6,30	0,45	0,76	1,26	0,95
Broj analiza	Pp-26/P	Petruševec	97	95	7	95	93	11	11	60	60	63	63	6	95
Prosječna vrijednost	Pp-27/D	Petruševec	13,01	7,50	205,70	0,68	4,94	76,80	30,64	6,66	1,84	8,47	20,03	280,60	472,26
Minimalna vrijednost	Pp-27/D	Petruševec	9,40	7,34	-58,40	0,00	0,89	76,80	30,64	4,44	0,90	5,10	16,10	280,60	400,00
Maksimalna vrijednost	Pp-27/D	Petruševec	16,70	7,70	460,00	5,43	11,42	76,80	30,64	13,60	12,26	13,77	23,70	280,60	598,00
Standardna devijacija	Pp-27/D	Petruševec	1,39	0,07	188,52	0,99	1,71	-	-	1,31	1,70	1,44	1,97	-	36,34
Koeficijent varijacije	Pp-27/D	Petruševec	0,11	0,01	0,92	1,47	0,35	-	-	0,20	0,92	0,17	0,10	-	0,08
Koeficijent asimetrije	Pp-27/D	Petruševec	-0,30	0,21	-0,35	2,86	0,43	-	-	3,40	5,64	0,74	-0,06	-	0,83
Broj analiza	Pp-27/D	Petruševec	98	95	8	94	95	1	1	44	44	47	47	1	95
Prosječna vrijednost	Pp-27/P	Petruševec	13,10	7,52	205,24	0,83	4,95	64,48	18,89	6,24	2,08	8,26	19,01	239,12	442,21
Minimalna vrijednost	Pp-27/P	Petruševec	8,90	7,35	-60,30	0,00	0,44	57,60	15,60	4,10	0,95	4,60	14,90	213,50	365,00
Maksimalna vrijednost	Pp-27/P	Petruševec	18,80	7,73	465,00	8,62	8,90	77,60	30,16	8,70	12,81	13,82	28,10	286,70	629,00
Standardna devijacija	Pp-27/P	Petruševec	2,29	0,07	191,36	1,27	1,75	8,34	6,35	1,01	1,73	2,03	2,88	30,01	46,83
Koeficijent varijacije	Pp-27/P	Petruševec	0,18	0,01	0,93	1,53	0,35	0,13	0,34	0,16	0,83	0,25	0,15	0,13	0,11
Koeficijent asimetrije	Pp-27/P	Petruševec	0,10	0,04	-0,31	3,36	-0,13	1,16	2,15	0,33	5,82	0,11	0,86	1,14	1,46
Broj analiza	Pp-27/P	Petruševec	98	95	8	94	91	5	5	44	44	47	47	5	95
Prosječna vrijednost	Pp-7	Petruševec	13,71	7,53	208,26	0,69	6,26	67,60	16,40	5,89	1,68	7,66	20,05	253,97	451,83
Minimalna vrijednost	Pp-7	Petruševec	11,80	7,30	-64,90	0,00	2,21	49,02	12,10	3,27	0,70	2,90	11,50	206,20	340,00
Maksimalna vrijednost	Pp-7	Petruševec	18,80	7,88	620,00	4,81	19,48	75,20	26,10	9,60	3,40	14,20	38,70	305,00	891,00
Standardna devijacija	Pp-7	Petruševec	1,04	0,10	170,64	0,84	1,78	5,50	2,83	0,99	0,53	1,73	3,94	17,89	41,18
Koeficijent varijacije	Pp-7	Petruševec	0,08	0,01	0,82	1,22	0,28	0,08	0,17	0,17	0,32	0,23	0,20	0,07	0,09
Koeficijent asimetrije	Pp-7	Petruševec	1,17	0,62	0,65	2,35	1,94	-1,42	1,53	0,63	1,23	0,87	2,76	-0,09	6,12
Broj analiza	Pp-7	Petruševec	201	199	17	199	197	32	32	107	106	108	109	32	198

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Ppe-20	Petruševec	14,39	7,53	251,95	1,18	7,26	-	-	6,76	1,46	9,15	17,85	-	440,52
Minimalna vrijednost	Ppe-20	Petruševec	11,40	7,31	-64,20	0,10	1,33	-	-	5,50	1,20	6,60	12,39	-	400,00
Maksimalna vrijednost	Ppe-20	Petruševec	18,00	7,93	565,00	6,16	11,07	-	-	8,60	2,70	11,50	23,70	-	480,00
Standardna devijacija	Ppe-20	Petruševec	1,55	0,11	263,78	1,57	2,06	-	-	0,77	0,32	1,63	2,97	-	20,24
Koeficijent varijacije	Ppe-20	Petruševec	0,11	0,01	1,05	1,33	0,28	-	-	0,11	0,22	0,18	0,17	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Ppe-20	Petruševec	0,31	0,83	-0,27	1,94	-0,64	-	-	1,07	3,26	-0,02	0,02	-	-0,20
Broj analiza	Ppe-20	Petruševec	52	52	6	52	52	0	0	20	20	32	32	0	52
Prosječna vrijednost	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	14,88	7,14	227,21	4,78	30,69	131,18	25,39	25,71	4,67	46,45	50,45	445,30	926,05
Minimalna vrijednost	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	12,50	6,93	-19,80	0,70	11,51	118,90	23,99	14,96	3,82	13,50	40,00	445,30	780,00
Maksimalna vrijednost	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	18,30	7,36	525,00	6,77	38,96	143,40	28,23	42,60	6,47	71,90	70,80	445,30	1067,00
Standardna devijacija	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	0,87	0,09	212,10	1,45	4,67	10,24	1,77	6,86	0,58	12,50	7,37	-	59,72
Koeficijent varijacije	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	0,06	0,01	0,93	0,30	0,15	0,08	0,07	0,27	0,12	0,27	0,15	-	0,06
Koeficijent asimetrije	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	0,07	0,26	0,34	-1,38	-1,84	0,18	1,32	0,81	1,58	-0,64	1,25	-	-0,07
Broj analiza	Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	85	37	8	36	37	5	5	20	18	37	37	1	37
Prosječna vrijednost	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	15,00	7,08	227,39	2,47	15,79	136,00	32,10	30,12	5,66	59,65	61,77	463,61	983,50
Minimalna vrijednost	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	12,50	6,72	-15,40	0,50	6,64	136,00	32,10	19,90	4,30	19,50	44,60	463,60	820,00
Maksimalna vrijednost	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	17,80	7,26	630,00	7,87	36,57	136,00	32,10	48,40	9,15	139,50	82,30	463,61	1215,00
Standardna devijacija	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	0,75	0,08	198,31	1,50	7,22	-	-	8,54	1,52	24,45	10,00	0,01	101,51
Koeficijent varijacije	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,01	0,87	0,61	0,46	-	-	0,28	0,27	0,41	0,16	0,00	0,10
Koeficijent asimetrije	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	-0,18	-1,63	0,76	1,51	1,64	-	-	1,27	1,64	1,44	0,25	-	0,72
Broj analiza	Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	76	46	9	46	46	1	1	12	10	46	46	2	46
Prosječna vrijednost	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	14,05	7,24	167,60	2,49	14,77	100,87	24,67	13,63	2,90	21,67	33,10	361,20	690,30
Minimalna vrijednost	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	10,30	6,99	-44,30	0,30	5,31	71,78	15,60	6,20	1,10	6,10	20,50	253,80	475,00
Maksimalna vrijednost	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	16,90	7,57	530,00	5,77	24,35	124,80	48,60	25,10	5,90	60,30	48,50	439,20	1135,00
Standardna devijacija	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	0,70	0,12	118,60	1,06	4,34	11,14	6,48	3,57	0,81	8,05	5,79	35,30	78,62
Koeficijent varijacije	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,02	0,71	0,42	0,29	0,11	0,26	0,26	0,28	0,37	0,17	0,10	0,11
Koeficijent asimetrije	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	-0,58	0,36	1,70	0,45	0,21	-0,23	1,88	0,58	0,82	1,02	0,16	-0,41	1,21
Broj analiza	Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	207	145	29	144	146	36	37	112	110	144	145	38	145

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	14,23	7,07	224,35	2,54	26,08	-	-	24,81	4,41	91,95	75,86	-	1116,79
Minimalna vrijednost	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	9,90	6,94	-28,00	0,40	14,74	-	-	11,60	1,70	23,00	47,90	-	955,00
Maksimalna vrijednost	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	18,50	7,32	560,00	6,30	31,10	-	-	28,80	5,80	187,10	133,14	-	1440,00
Standardna devijacija	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	0,92	0,06	172,76	1,32	3,08	-	-	3,53	1,02	50,30	10,56	-	136,09
Koeficijent varijacije	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	0,06	0,01	0,77	0,52	0,12	-	-	0,14	0,23	0,55	0,14	-	0,12
Koeficijent asimetrije	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	-0,12	0,61	0,69	1,03	-1,43	-	-	-2,08	-0,73	0,37	2,07	-	0,58
Broj analiza	Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	108	77	13	77	77	0	0	28	26	77	77	0	77
Prosječna vrijednost	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	13,80	7,00	167,18	2,66	24,78	150,01	36,28	25,84	4,14	54,10	87,65	484,19	1045,84
Minimalna vrijednost	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	10,80	6,80	72,00	0,50	12,80	116,40	22,40	1,87	2,30	20,10	34,80	457,50	760,00
Maksimalna vrijednost	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	17,90	7,27	244,00	6,20	34,80	171,50	51,60	36,98	6,80	156,70	164,60	512,40	1350,00
Standardna devijacija	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	0,79	0,09	44,30	1,00	3,56	15,22	6,76	4,87	0,97	31,87	21,41	17,80	90,80
Koeficijent varijacije	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	0,06	0,01	0,26	0,38	0,14	0,10	0,19	0,19	0,23	0,59	0,24	0,04	0,09
Koeficijent asimetrije	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	1,01	0,40	-0,40	0,40	-0,59	-1,31	0,45	-1,72	0,21	1,88	1,12	-0,17	0,67
Broj analiza	Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	112	108	22	106	108	15	15	93	90	107	108	16	108
Prosječna vrijednost	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	14,97	7,02	182,07	4,12	29,90	136,14	33,04	24,74	4,64	45,03	69,64	459,85	978,61
Minimalna vrijednost	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	11,10	6,00	-20,00	0,80	17,10	97,35	23,76	12,40	2,00	21,60	34,10	405,00	680,00
Maksimalna vrijednost	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	17,80	7,96	630,00	8,20	47,37	156,80	44,26	36,20	9,38	84,90	106,70	488,00	1161,00
Standardna devijacija	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	0,84	0,14	113,77	1,24	5,61	16,30	5,62	3,86	0,96	14,44	14,11	21,48	59,33
Koeficijent varijacije	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	0,06	0,02	0,62	0,30	0,19	0,12	0,17	0,16	0,21	0,32	0,20	0,05	0,06
Koeficijent asimetrije	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	-1,36	-0,60	2,12	-0,53	0,92	-1,14	0,56	-0,60	1,43	0,88	0,70	-1,03	-0,38
Broj analiza	Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	185	143	29	141	144	23	23	91	89	142	143	24	143
Prosječna vrijednost	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	14,72	7,04	185,39	1,96	18,64	132,00	47,18	23,09	4,45	49,24	66,83	510,90	985,86
Minimalna vrijednost	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	9,90	6,79	-27,40	0,40	10,62	110,40	34,05	6,50	1,90	21,70	47,30	506,30	760,00
Maksimalna vrijednost	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	19,10	7,96	560,00	6,18	37,19	153,60	60,31	37,65	9,15	138,50	94,10	515,50	1200,00
Standardna devijacija	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	0,89	0,11	118,60	0,96	4,97	30,55	18,57	3,94	0,90	23,81	11,52	6,51	78,60
Koeficijent varijacije	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	0,06	0,02	0,64	0,49	0,27	0,23	0,39	0,17	0,20	0,48	0,17	0,01	0,08
Koeficijent asimetrije	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	-0,93	3,81	1,69	1,25	0,64	-	-	0,05	1,53	1,59	0,79	-	0,73
Broj analiza	Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	204	143	30	140	144	2	2	93	91	143	144	2	144

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	14,55	7,02	198,89	1,68	21,28	160,72	37,13	32,55	4,86	91,90	86,65	471,09	1144,47
Minimalna vrijednost	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	12,00	6,67	-26,80	0,30	14,90	128,66	25,30	11,30	1,90	5,10	60,90	410,00	895,00
Maksimalna vrijednost	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	18,60	7,54	540,00	5,12	30,10	195,00	52,50	83,00	7,00	306,90	114,20	500,20	1580,00
Standardna devijacija	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	0,74	0,11	142,73	0,96	3,35	15,06	4,59	14,99	1,00	68,57	8,64	22,09	185,74
Koeficijent varijacije	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,02	0,72	0,57	0,16	0,09	0,12	0,46	0,21	0,75	0,10	0,05	0,16
Koeficijent asimetrije	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	1,14	0,56	0,88	1,62	0,40	0,20	0,68	1,94	-0,25	1,17	-0,23	-1,31	0,91
Broj analiza	Z-2	Sašnjak-Žitnjak	141	117	15	114	116	30	30	82	80	116	116	32	117
Prosječna vrijednost	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	14,89	7,02	181,83	1,95	20,01	141,51	34,07	26,07	4,89	78,11	82,28	466,24	1111,48
Minimalna vrijednost	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	12,80	6,82	-22,00	0,50	12,84	92,60	30,16	11,40	2,10	18,70	57,00	272,10	780,00
Maksimalna vrijednost	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	19,10	7,53	570,00	7,10	29,40	156,80	38,90	45,50	7,80	284,30	101,30	512,40	1520,00
Standardna devijacija	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	0,78	0,09	120,52	1,07	4,17	22,03	3,20	5,69	1,09	62,84	8,02	79,41	173,42
Koeficijent varijacije	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,01	0,66	0,55	0,21	0,16	0,09	0,22	0,22	0,80	0,10	0,17	0,16
Koeficijent asimetrije	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	0,80	1,50	1,82	1,89	0,39	-2,42	0,68	0,74	0,09	1,57	-0,34	-2,69	1,04
Broj analiza	Z-4	Sašnjak-Žitnjak	147	139	31	137	137	7	7	90	88	137	137	8	139
Prosječna vrijednost	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	15,24	7,10	225,30	4,35	31,69	-	-	24,34	4,88	43,87	55,27	402,60	932,03
Minimalna vrijednost	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	11,90	6,92	-32,50	0,70	14,90	-	-	15,70	3,20	17,60	30,19	402,60	762,00
Maksimalna vrijednost	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	19,00	7,63	640,00	6,86	77,65	-	-	36,50	7,70	75,90	76,30	402,60	1030,00
Standardna devijacija	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	0,90	0,10	205,41	1,27	6,06	-	-	3,40	0,83	11,41	10,23	-	44,54
Koeficijent varijacije	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	0,06	0,01	0,91	0,29	0,19	-	-	0,14	0,17	0,26	0,19	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	-0,26	1,72	0,92	-0,96	4,22	-	-	0,16	0,74	0,84	0,12	-	-0,76
Broj analiza	Z-6	Sašnjak-Žitnjak	104	98	11	98	98	0	0	48	46	98	98	1	98
Prosječna vrijednost	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	14,97	7,09	185,88	4,23	31,37	135,07	41,35	23,86	4,73	41,46	63,60	462,79	944,93
Minimalna vrijednost	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	11,40	6,90	-62,00	0,70	22,50	94,40	31,60	11,70	3,36	21,40	42,40	414,80	850,00
Maksimalna vrijednost	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	17,90	7,71	640,00	8,40	48,25	158,40	69,07	35,50	8,76	79,40	94,90	481,90	1415,00
Standardna devijacija	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	0,81	0,10	139,42	1,21	5,55	23,80	14,46	3,45	0,91	11,81	13,94	23,48	60,94
Koeficijent varijacije	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,01	0,75	0,29	0,18	0,18	0,35	0,14	0,19	0,28	0,22	0,05	0,06
Koeficijent asimetrije	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	-0,90	1,81	1,70	-0,53	0,90	-1,14	1,90	-0,12	1,41	1,18	0,44	-1,77	3,40
Broj analiza	Z-7	Sašnjak-Žitnjak	192	136	27	134	136	6	6	86	84	135	136	7	136

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	13,90	7,32	166,11	2,00	12,00	91,11	23,05	10,59	1,84	16,18	29,82	339,71	630,63
Minimalna vrijednost	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	12,00	6,32	-35,00	0,30	4,87	50,31	15,24	4,92	0,70	5,00	13,20	268,40	527,00
Maksimalna vrijednost	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	16,90	7,64	510,00	6,80	47,90	116,00	43,80	19,50	3,50	39,00	56,30	390,40	750,00
Standardna devijacija	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	0,64	0,12	115,78	1,16	4,57	13,34	5,94	2,36	0,52	5,64	6,39	31,47	49,37
Koeficijent varijacije	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,02	0,70	0,58	0,38	0,15	0,26	0,22	0,28	0,35	0,21	0,09	0,08
Koeficijent asimetrije	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	0,36	-3,85	1,66	1,26	4,18	-0,85	1,48	0,93	0,97	1,56	0,69	-0,68	0,42
Broj analiza	Z-10	Sašnjak-Žitnjak	198	141	29	139	141	33	33	106	104	139	141	34	141
Prosječna vrijednost	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	13,96	7,26	199,91	3,13	13,18	105,60	18,97	10,73	2,54	16,20	30,66	364,48	654,19
Minimalna vrijednost	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	11,80	6,93	-43,40	0,70	6,10	105,60	18,97	5,78	1,47	9,30	18,30	359,90	570,00
Maksimalna vrijednost	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	16,80	7,44	625,00	6,99	22,14	105,60	18,97	16,10	4,10	34,70	51,30	369,05	740,00
Standardna devijacija	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	0,62	0,10	157,54	1,27	3,16	-	-	2,10	0,49	4,48	7,16	6,47	35,33
Koeficijent varijacije	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	0,04	0,01	0,79	0,40	0,24	-	-	0,20	0,19	0,28	0,23	0,02	0,05
Koeficijent asimetrije	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	0,59	-0,75	1,11	0,58	0,20	-	-	0,06	1,38	1,46	0,68	-	-0,20
Broj analiza	Z-13	Sašnjak-Žitnjak	115	69	15	68	69	1	1	37	35	68	69	2	69
Prosječna vrijednost	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	14,19	7,23	194,19	3,61	12,17	103,75	23,08	12,49	2,64	17,05	29,32	326,33	666,16
Minimalna vrijednost	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	12,70	6,98	-47,30	0,60	5,50	91,20	22,86	6,03	1,53	9,80	15,40	308,00	550,00
Maksimalna vrijednost	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	17,90	7,47	620,00	6,39	23,90	116,30	23,30	24,70	4,30	51,60	52,60	344,65	873,00
Standardna devijacija	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	0,73	0,11	139,62	1,40	3,57	17,75	0,31	3,50	0,54	6,63	8,54	25,92	68,31
Koeficijent varijacije	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,02	0,72	0,39	0,29	0,17	0,01	0,28	0,21	0,39	0,29	0,08	0,10
Koeficijent asimetrije	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	1,01	0,07	1,30	0,00	0,57	-	-	1,14	1,21	2,41	0,81	-	0,74
Broj analiza	Z-15	Sašnjak-Žitnjak	122	75	19	75	75	2	2	42	41	74	75	2	75
Prosječna vrijednost	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	14,11	7,33	245,56	1,64	9,61	-	-	-	-	12,70	23,73	-	590,15
Minimalna vrijednost	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	11,20	7,19	-42,90	0,30	5,40	-	-	-	-	8,40	16,20	-	520,00
Maksimalna vrijednost	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	18,50	7,59	615,00	4,66	19,00	-	-	-	-	19,00	45,60	-	700,00
Standardna devijacija	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	1,22	0,09	225,13	1,14	2,68	-	-	-	-	2,55	7,29	-	45,23
Koeficijent varijacije	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	0,09	0,01	0,92	0,69	0,28	-	-	-	-	0,20	0,31	-	0,08
Koeficijent asimetrije	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	0,62	0,87	0,14	1,22	1,47	-	-	-	-	0,87	1,43	-	0,51
Broj analiza	V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	34	33	7	33	32	0	0	0	0	32	32	0	33

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	14,48	7,05	246,15	3,47	26,98	175,71	34,77	44,06	5,03	115,19	78,21	463,27	1241,40
Minimalna vrijednost	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	12,80	6,87	-26,20	1,00	20,14	120,46	30,33	24,87	3,43	83,32	58,21	390,00	1025,00
Maksimalna vrijednost	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	16,70	7,28	530,00	6,72	53,30	209,00	37,67	71,31	7,37	172,20	108,40	518,50	1400,00
Standardna devijacija	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	0,73	0,08	223,85	1,27	6,53	25,06	2,45	12,60	1,13	26,94	11,62	43,58	87,81
Koeficijent varijacije	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	0,05	0,01	0,91	0,37	0,24	0,14	0,07	0,29	0,22	0,23	0,15	0,09	0,07
Koeficijent asimetrije	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	0,28	0,64	-0,26	0,66	2,41	-1,25	-0,66	0,81	0,79	0,86	0,74	-0,77	-0,01
Broj analiza	Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	30	30	6	29	30	9	9	10	10	30	30	9	30
Prosječna vrijednost	Pr-4	Stara Loza	11,47	7,12	185,71	5,13	10,16	118,46	27,67	9,76	2,37	14,96	43,06	427,37	770,98
Minimalna vrijednost	Pr-4	Stara Loza	9,40	6,80	99,00	0,80	0,90	81,00	18,00	2,53	1,22	4,30	25,60	322,30	540,00
Maksimalna vrijednost	Pr-4	Stara Loza	16,20	7,99	640,00	8,60	25,23	155,20	66,15	26,50	4,10	54,60	81,80	530,70	995,00
Standardna devijacija	Pr-4	Stara Loza	1,13	0,13	105,53	1,60	4,09	19,05	9,08	3,29	0,63	7,13	11,97	51,90	79,99
Koeficijent varijacije	Pr-4	Stara Loza	0,10	0,02	0,57	0,31	0,40	0,16	0,33	0,34	0,27	0,48	0,28	0,12	0,10
Koeficijent asimetrije	Pr-4	Stara Loza	0,56	1,59	3,37	-0,42	0,70	0,04	2,78	1,37	0,53	1,92	1,11	-0,23	-0,12
Broj analiza	Pr-4	Stara Loza	172	173	46	171	173	38	38	155	154	152	156	39	173
Prosječna vrijednost	Psl-4	Stara Loza	11,43	7,17	378,16	6,62	14,91	134,44	28,13	11,66	2,86	17,87	47,21	468,18	796,07
Minimalna vrijednost	Psl-4	Stara Loza	6,30	6,90	91,00	1,20	4,50	124,20	21,40	3,58	1,51	5,60	23,70	414,80	500,00
Maksimalna vrijednost	Psl-4	Stara Loza	18,50	7,73	630,00	11,00	33,65	140,80	35,90	28,90	5,80	59,20	77,50	500,20	1090,00
Standardna devijacija	Psl-4	Stara Loza	1,73	0,15	199,08	1,98	5,00	7,75	6,24	4,64	0,83	9,75	12,09	39,02	137,25
Koeficijent varijacije	Psl-4	Stara Loza	0,15	0,02	0,53	0,30	0,34	0,06	0,22	0,40	0,29	0,55	0,26	0,08	0,17
Koeficijent asimetrije	Psl-4	Stara Loza	0,17	0,81	-0,19	-0,63	1,14	-0,72	0,41	1,42	0,74	1,95	0,18	-1,14	-0,05
Broj analiza	Psl-4	Stara Loza	134	135	88	131	135	5	4	135	134	133	135	4	135
Prosječna vrijednost	Psl-5	Stara Loza	11,81	7,11	160,66	4,92	8,88	129,53	33,61	10,90	2,55	16,59	49,77	465,69	833,70
Minimalna vrijednost	Psl-5	Stara Loza	9,10	6,91	105,00	0,50	0,44	96,00	16,10	2,66	1,15	4,10	19,90	326,50	613,00
Maksimalna vrijednost	Psl-5	Stara Loza	16,10	7,40	228,00	9,10	27,00	164,80	64,20	26,90	4,10	62,40	68,30	561,20	1137,00
Standardna devijacija	Psl-5	Stara Loza	1,13	0,09	28,53	1,80	4,79	16,98	11,34	5,01	0,75	10,89	9,90	58,06	107,59
Koeficijent varijacije	Psl-5	Stara Loza	0,10	0,01	0,18	0,37	0,54	0,13	0,34	0,46	0,29	0,66	0,20	0,12	0,13
Koeficijent asimetrije	Psl-5	Stara Loza	0,40	0,48	0,55	-0,17	0,76	0,32	1,07	1,34	0,29	1,80	-0,49	-0,41	0,45
Broj analiza	Psl-5	Stara Loza	150	150	35	148	150	21	21	120	120	119	122	22	150

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Psl-6	Stara Loza	12,95	7,11	166,55	4,74	13,45	125,41	28,71	12,10	2,99	18,30	43,05	458,70	809,43
Minimalna vrijednost	Psl-6	Stara Loza	10,50	6,97	105,00	1,00	4,30	95,88	23,35	4,44	1,44	11,20	31,60	374,40	635,00
Maksimalna vrijednost	Psl-6	Stara Loza	16,50	7,38	225,00	8,20	23,91	154,00	40,86	21,20	5,00	37,20	67,20	549,00	971,00
Standardna devijacija	Psl-6	Stara Loza	0,86	0,07	30,49	1,48	3,57	13,92	3,91	3,19	0,71	6,10	6,16	42,02	64,91
Koeficijent varijacije	Psl-6	Stara Loza	0,07	0,01	0,18	0,31	0,27	0,11	0,14	0,26	0,24	0,33	0,14	0,09	0,08
Koeficijent asimetrije	Psl-6	Stara Loza	0,15	0,50	0,24	-0,47	0,82	-0,06	1,82	0,56	0,53	1,17	0,92	-0,01	0,36
Broj analiza	Psl-6	Stara Loza	156	155	31	153	155	18	18	123	123	123	125	22	155
Prosječna vrijednost	Spb-10	Stara Loza	11,58	7,36	179,99	4,57	10,40	102,78	24,52	9,69	2,80	14,07	35,43	377,23	652,56
Minimalna vrijednost	Spb-10	Stara Loza	5,60	7,00	90,00	0,10	0,89	68,48	15,56	3,99	1,51	6,70	16,10	290,50	450,00
Maksimalna vrijednost	Spb-10	Stara Loza	19,80	7,82	620,00	12,50	30,99	156,80	48,60	20,00	5,10	35,30	70,80	549,00	1000,00
Standardna devijacija	Spb-10	Stara Loza	3,06	0,20	105,47	2,75	5,93	24,96	7,79	2,77	0,72	5,15	10,54	75,08	129,48
Koeficijent varijacije	Spb-10	Stara Loza	0,26	0,03	0,59	0,60	0,57	0,24	0,32	0,29	0,26	0,37	0,30	0,20	0,20
Koeficijent asimetrije	Spb-10	Stara Loza	0,10	-0,09	3,30	0,50	0,75	0,84	1,55	1,12	0,69	1,23	0,94	0,86	0,93
Broj analiza	Spb-10	Stara Loza	167	169	44	167	169	28	28	150	150	151	152	27	169
Prosječna vrijednost	Pr-7/2	Stara Loza	15,59	6,98	366,01	0,96	11,04	150,89	28,52	35,43	5,01	53,36	69,51	497,39	1055,65
Minimalna vrijednost	Pr-7/2	Stara Loza	14,00	6,81	183,80	0,10	0,50	111,00	24,80	24,90	4,10	33,00	42,80	326,50	895,00
Maksimalna vrijednost	Pr-7/2	Stara Loza	17,00	7,40	625,00	3,30	29,10	187,00	35,30	54,50	5,74	77,20	139,00	591,70	1252,00
Standardna devijacija	Pr-7/2	Stara Loza	0,75	0,10	175,33	0,76	6,95	21,34	2,70	8,19	0,50	12,92	22,43	66,63	77,08
Koeficijent varijacije	Pr-7/2	Stara Loza	0,05	0,01	0,48	0,79	0,63	0,14	0,09	0,23	0,10	0,24	0,32	0,13	0,07
Koeficijent asimetrije	Pr-7/2	Stara Loza	-0,30	2,25	0,92	1,25	0,58	-0,06	1,04	0,81	-0,46	0,46	1,94	-1,02	0,10
Broj analiza	Pr-7/2	Stara Loza	34	34	7	34	34	16	16	16	16	17	17	17	34
Prosječna vrijednost	Čdp-3/2	Velika Gorica	13,49	7,29	-	3,48	13,43	101,88	26,21	7,26	1,78	14,52	28,81	360,58	669,63
Minimalna vrijednost	Čdp-3/2	Velika Gorica	12,70	7,04	-	0,10	0,22	64,00	16,50	4,50	1,20	10,00	13,40	268,40	470,00
Maksimalna vrijednost	Čdp-3/2	Velika Gorica	14,80	7,40	-	7,18	19,80	144,90	40,40	14,80	2,70	23,50	31,70	427,00	795,00
Standardna devijacija	Čdp-3/2	Velika Gorica	0,32	0,07	-	1,87	2,81	13,50	4,72	2,21	0,53	3,66	3,99	32,07	47,38
Koeficijent varijacije	Čdp-3/2	Velika Gorica	0,02	0,01	-	0,54	0,21	0,13	0,18	0,30	0,30	0,25	0,14	0,09	0,07
Koeficijent asimetrije	Čdp-3/2	Velika Gorica	1,33	-1,02	-	-0,34	-2,10	0,28	1,00	2,89	0,46	1,30	-3,73	-1,20	-1,45
Broj analiza	Čdp-3/2	Velika Gorica	51	49	0	49	48	30	30	16	16	18	18	30	49

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Čp-23	Velika Gorica	12,91	7,21	207,76	5,67	21,16	113,80	25,57	10,68	1,74	20,99	35,57	408,70	753,39
Minimalna vrijednost	Čp-23	Velika Gorica	9,20	7,04	36,00	0,90	14,00	111,60	23,90	1,40	0,76	13,80	24,30	408,70	570,00
Maksimalna vrijednost	Čp-23	Velika Gorica	14,80	7,50	520,00	10,30	33,20	116,00	27,24	19,00	4,40	31,00	45,50	408,70	840,00
Standardna devijacija	Čp-23	Velika Gorica	0,64	0,08	108,53	1,73	3,81	3,11	2,36	2,78	0,64	3,62	5,34	-	36,89
Koeficijent varijacije	Čp-23	Velika Gorica	0,05	0,01	0,52	0,31	0,18	0,03	0,09	0,26	0,37	0,17	0,15	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Čp-23	Velika Gorica	-1,62	0,44	1,77	-0,46	0,65	-	-	0,08	2,01	0,37	-0,04	-	-1,18
Broj analiza	Čp-23	Velika Gorica	134	96	24	94	96	2	2	80	80	80	81	1	96
Prosječna vrijednost	Lg-1	Velika Gorica	12,44	7,20	219,34	4,77	31,06	127,37	35,10	8,97	2,41	18,36	34,40	429,81	771,25
Minimalna vrijednost	Lg-1	Velika Gorica	11,00	7,00	55,00	0,10	3,98	112,00	25,87	0,90	1,23	3,40	16,40	322,70	656,00
Maksimalna vrijednost	Lg-1	Velika Gorica	14,60	7,48	560,00	7,90	49,14	142,00	48,60	21,92	5,30	28,40	48,10	475,80	890,00
Standardna devijacija	Lg-1	Velika Gorica	0,48	0,09	144,81	1,98	8,19	11,55	6,50	2,57	0,70	5,00	10,15	40,27	63,50
Koeficijent varijacije	Lg-1	Velika Gorica	0,04	0,01	0,66	0,41	0,26	0,09	0,19	0,29	0,29	0,27	0,30	0,09	0,08
Koeficijent asimetrije	Lg-1	Velika Gorica	0,82	0,33	1,49	-0,72	-0,09	-0,10	0,91	1,80	1,57	-0,43	-0,57	-2,37	0,06
Broj analiza	Lg-1	Velika Gorica	126	114	25	111	114	9	9	79	78	82	82	10	114
Prosječna vrijednost	Lg-2	Velika Gorica	12,54	7,27	348,16	4,48	20,98	112,40	28,06	6,61	1,76	18,66	39,56	388,49	724,81
Minimalna vrijednost	Lg-2	Velika Gorica	9,30	7,08	70,00	0,10	0,44	70,51	20,42	3,93	0,69	12,40	32,20	274,50	550,00
Maksimalna vrijednost	Lg-2	Velika Gorica	21,00	7,57	600,00	9,00	32,32	124,80	32,10	11,50	3,40	21,30	44,90	420,90	790,00
Standardna devijacija	Lg-2	Velika Gorica	1,22	0,11	155,97	2,10	4,71	14,93	3,56	1,53	0,55	1,75	2,61	37,23	35,70
Koeficijent varijacije	Lg-2	Velika Gorica	0,10	0,01	0,45	0,47	0,22	0,13	0,13	0,23	0,32	0,09	0,07	0,10	0,05
Koeficijent asimetrije	Lg-2	Velika Gorica	2,27	0,82	0,04	-0,67	-2,20	-2,25	-1,08	0,49	0,95	-0,85	-0,77	-2,40	-1,86
Broj analiza	Lg-2	Velika Gorica	146	80	49	79	77	13	13	75	75	74	74	14	80
Prosječna vrijednost	Lg-4	Velika Gorica	12,75	7,23	350,09	4,93	22,10	114,67	28,87	9,96	1,43	24,19	33,23	378,18	782,94
Minimalna vrijednost	Lg-4	Velika Gorica	11,90	7,10	68,40	0,30	0,22	104,00	28,20	4,90	1,00	17,20	27,40	256,10	636,00
Maksimalna vrijednost	Lg-4	Velika Gorica	14,10	7,50	550,00	11,00	30,99	121,60	30,20	15,40	2,10	50,50	38,40	427,00	844,00
Standardna devijacija	Lg-4	Velika Gorica	0,32	0,07	182,43	2,00	5,99	9,38	1,15	2,31	0,26	5,93	3,21	81,59	36,55
Koeficijent varijacije	Lg-4	Velika Gorica	0,03	0,01	0,52	0,41	0,27	0,08	0,04	0,23	0,18	0,25	0,10	0,22	0,05
Koeficijent asimetrije	Lg-4	Velika Gorica	0,89	0,79	-0,50	-0,14	-2,35	-1,51	1,73	-0,18	0,49	2,63	0,19	-1,97	-1,49
Broj analiza	Lg-4	Velika Gorica	98	66	7	65	65	3	3	33	33	35	35	4	66

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	P-7	Velika Gorica	12,86	7,11	187,15	5,33	22,03	131,73	31,87	14,33	1,82	23,74	33,09	436,26	811,33
Minimalna vrijednost	P-7	Velika Gorica	11,20	6,90	125,00	0,80	6,20	117,60	26,26	4,20	0,80	3,90	11,30	382,00	645,00
Maksimalna vrijednost	P-7	Velika Gorica	15,10	7,48	465,00	10,20	35,42	152,00	39,40	27,30	3,70	59,10	52,70	488,00	980,00
Standardna devijacija	P-7	Velika Gorica	0,54	0,10	71,15	1,80	6,84	12,20	5,45	5,79	0,73	10,53	10,83	35,07	64,35
Koeficijent varijacije	P-7	Velika Gorica	0,04	0,01	0,38	0,34	0,31	0,09	0,17	0,40	0,40	0,44	0,33	0,08	0,08
Koeficijent asimetrije	P-7	Velika Gorica	0,12	0,42	3,41	0,03	-0,55	0,89	0,38	-0,08	0,98	0,49	-0,33	-0,13	0,43
Broj analiza	P-7	Velika Gorica	133	120	20	120	121	6	6	72	72	90	90	7	120
Prosječna vrijednost	Vg-1	Velika Gorica	12,92	7,20	207,36	5,17	20,10	116,29	28,84	9,00	1,58	20,37	30,65	403,68	766,92
Minimalna vrijednost	Vg-1	Velika Gorica	11,00	6,97	99,00	0,90	12,40	94,20	20,40	4,00	0,60	8,00	9,20	350,30	670,00
Maksimalna vrijednost	Vg-1	Velika Gorica	14,70	7,88	479,00	8,64	32,00	146,20	39,90	33,60	4,50	63,90	37,50	433,10	840,00
Standardna devijacija	Vg-1	Velika Gorica	0,52	0,11	118,62	1,66	3,40	11,12	4,72	3,80	0,76	7,62	4,57	20,08	30,07
Koeficijent varijacije	Vg-1	Velika Gorica	0,04	0,01	0,57	0,32	0,17	0,10	0,16	0,42	0,48	0,37	0,15	0,05	0,04
Koeficijent asimetrije	Vg-1	Velika Gorica	-0,34	2,18	1,70	-0,36	0,94	0,52	1,00	4,42	1,87	2,13	-1,62	-1,29	-0,46
Broj analiza	Vg-1	Velika Gorica	142	114	11	113	114	28	28	65	65	82	82	30	114
Prosječna vrijednost	Vg-2	Velika Gorica	12,64	7,19	399,63	5,69	25,89	108,00	32,59	9,59	2,60	19,80	39,65	390,40	775,21
Minimalna vrijednost	Vg-2	Velika Gorica	11,00	7,00	104,00	2,90	16,82	108,00	32,59	1,20	1,02	10,00	30,90	390,40	680,00
Maksimalna vrijednost	Vg-2	Velika Gorica	14,30	7,60	630,00	8,20	40,29	108,00	32,59	14,40	5,80	24,80	46,10	390,40	835,00
Standardna devijacija	Vg-2	Velika Gorica	0,54	0,10	200,33	1,12	3,97	-	-	2,20	0,96	2,60	3,68	-	27,38
Koeficijent varijacije	Vg-2	Velika Gorica	0,04	0,01	0,50	0,20	0,15	-	-	0,23	0,37	0,13	0,09	-	0,04
Koeficijent asimetrije	Vg-2	Velika Gorica	-0,07	1,10	-0,45	-0,42	0,70	-	-	-0,50	1,29	-1,37	-0,43	-	-0,43
Broj analiza	Vg-2	Velika Gorica	132	73	46	71	73	1	1	74	73	72	73	1	73
Prosječna vrijednost	Vg-3	Velika Gorica	12,66	7,25	197,35	4,71	19,31	114,84	32,49	6,76	1,43	17,74	38,76	-	733,34
Minimalna vrijednost	Vg-3	Velika Gorica	10,10	7,07	62,00	0,20	11,95	104,80	24,32	3,38	0,06	9,70	20,90	-	620,00
Maksimalna vrijednost	Vg-3	Velika Gorica	15,00	7,55	550,00	8,90	28,33	123,20	52,50	10,58	4,40	26,20	44,40	-	800,00
Standardna devijacija	Vg-3	Velika Gorica	0,57	0,08	128,16	1,45	3,01	7,26	8,60	1,49	0,71	3,14	3,73	-	34,18
Koeficijent varijacije	Vg-3	Velika Gorica	0,04	0,01	0,65	0,31	0,16	0,06	0,26	0,22	0,50	0,18	0,10	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Vg-3	Velika Gorica	0,40	0,53	2,05	-0,68	-0,21	-0,21	1,53	0,35	1,47	0,14	-1,69	-	-0,67
Broj analiza	Vg-3	Velika Gorica	207	143	31	142	142	11	11	120	120	119	120	0	143

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Vg-4	Velika Gorica	13,06	7,16	168,84	5,22	21,01	115,15	31,41	12,27	1,65	28,31	36,23	399,72	814,87
Minimalna vrijednost	Vg-4	Velika Gorica	10,50	6,85	22,00	1,20	13,28	96,00	25,29	2,99	0,30	9,90	26,00	378,20	635,00
Maksimalna vrijednost	Vg-4	Velika Gorica	14,60	7,64	473,00	8,54	30,99	136,00	48,00	33,70	3,10	104,40	48,00	457,50	1070,00
Standardna devijacija	Vg-4	Velika Gorica	0,68	0,13	92,40	1,30	3,32	11,85	7,30	7,18	0,68	16,01	4,78	26,70	88,36
Koeficijent varijacije	Vg-4	Velika Gorica	0,05	0,02	0,55	0,25	0,16	0,10	0,23	0,58	0,41	0,57	0,13	0,07	0,11
Koeficijent asimetrije	Vg-4	Velika Gorica	-0,43	0,93	2,06	-0,46	-0,01	0,41	1,50	1,22	0,21	1,71	-0,11	1,48	0,17
Broj analiza	Vg-4	Velika Gorica	172	135	25	133	135	12	12	85	85	101	103	13	135
Prosječna vrijednost	Vg-5	Velika Gorica	12,55	7,23	352,24	4,83	19,07	106,40	29,67	6,50	1,51	16,63	40,28	381,25	722,46
Minimalna vrijednost	Vg-5	Velika Gorica	11,30	7,07	104,00	1,10	11,95	106,40	29,67	2,54	0,56	10,20	33,80	381,25	625,00
Maksimalna vrijednost	Vg-5	Velika Gorica	15,30	7,45	630,00	7,50	23,91	106,40	29,67	15,36	2,90	21,80	45,40	381,25	765,00
Standardna devijacija	Vg-5	Velika Gorica	0,58	0,09	206,07	1,19	3,03	-	-	1,88	0,61	2,46	2,38	-	29,17
Koeficijent varijacije	Vg-5	Velika Gorica	0,05	0,01	0,59	0,25	0,16	-	-	0,29	0,40	0,15	0,06	-	0,04
Koeficijent asimetrije	Vg-5	Velika Gorica	1,07	0,50	0,09	-0,83	-0,73	-	-	1,59	0,47	-0,22	-0,60	-	-0,59
Broj analiza	Vg-5	Velika Gorica	117	71	41	70	71	1	1	71	71	71	71	1	71
Prosječna vrijednost	Vg-6	Velika Gorica	13,13	7,17	166,02	5,76	19,36	104,80	27,72	11,18	3,03	20,70	35,45	414,80	764,07
Minimalna vrijednost	Vg-6	Velika Gorica	11,50	7,00	114,00	1,00	12,40	104,80	27,72	3,33	1,60	7,50	28,60	414,80	665,00
Maksimalna vrijednost	Vg-6	Velika Gorica	14,20	7,40	236,00	8,90	27,89	104,80	27,72	24,80	5,50	52,40	44,20	414,80	875,00
Standardna devijacija	Vg-6	Velika Gorica	0,56	0,08	37,12	1,51	3,63	-	-	3,37	0,78	8,46	4,62	-	40,50
Koeficijent varijacije	Vg-6	Velika Gorica	0,04	0,01	0,22	0,26	0,19	-	-	0,30	0,26	0,41	0,13	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Vg-6	Velika Gorica	-0,80	0,11	0,35	-0,98	0,52	-	-	1,41	0,80	1,67	0,37	-	0,28
Broj analiza	Vg-6	Velika Gorica	99	96	21	95	96	1	1	62	63	64	65	1	96
Prosječna vrijednost	Vg-10	Velika Gorica	12,27	7,16	477,24	5,01	27,84	120,33	30,76	5,93	2,21	10,61	23,00	452,08	763,50
Minimalna vrijednost	Vg-10	Velika Gorica	11,40	6,98	116,00	0,90	19,48	93,80	26,30	4,30	1,50	8,00	16,90	414,80	705,00
Maksimalna vrijednost	Vg-10	Velika Gorica	14,20	7,32	610,00	10,60	39,40	152,00	37,00	8,10	3,30	13,70	28,10	488,00	830,00
Standardna devijacija	Vg-10	Velika Gorica	0,49	0,09	146,19	1,71	4,89	13,61	3,32	0,86	0,57	1,42	2,54	23,94	36,76
Koeficijent varijacije	Vg-10	Velika Gorica	0,04	0,01	0,31	0,34	0,18	0,11	0,11	0,14	0,26	0,13	0,11	0,05	0,05
Koeficijent asimetrije	Vg-10	Velika Gorica	1,30	-0,01	-1,56	0,54	0,82	0,78	0,25	0,07	0,76	0,30	0,08	0,01	0,35
Broj analiza	Vg-10	Velika Gorica	71	70	41	69	70	18	18	58	58	63	64	18	70

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Vg-11	Velika Gorica	13,80	7,20	356,00	5,24	15,51	104,60	21,49	13,22	2,64	24,33	28,38	-	728,10
Minimalna vrijednost	Vg-11	Velika Gorica	12,50	7,05	223,40	0,80	10,20	104,60	21,49	8,90	2,00	15,90	21,60	-	645,00
Maksimalna vrijednost	Vg-11	Velika Gorica	14,50	7,43	540,00	7,70	24,90	104,60	21,49	19,20	3,60	36,30	37,90	-	819,00
Standardna devijacija	Vg-11	Velika Gorica	0,33	0,07	142,16	1,57	2,54	-	-	2,72	0,47	5,56	2,98	-	36,18
Koeficijent varijacije	Vg-11	Velika Gorica	0,02	0,01	0,40	0,30	0,16	-	-	0,21	0,18	0,23	0,11	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Vg-11	Velika Gorica	-1,18	0,33	0,67	-0,70	0,98	-	-	0,75	0,53	0,49	0,52	-	0,59
Broj analiza	Vg-11	Velika Gorica	49	49	6	47	49	1	1	33	33	34	34	0	49
Prosječna vrijednost	Vg-9	Velika Gorica	13,55	7,27	248,88	4,49	14,99	103,23	26,38	9,93	1,87	19,46	30,73	353,80	691,22
Minimalna vrijednost	Vg-9	Velika Gorica	11,90	7,13	130,00	0,80	11,07	96,00	21,37	6,48	1,05	10,20	24,00	335,50	600,00
Maksimalna vrijednost	Vg-9	Velika Gorica	15,20	7,45	520,00	7,60	20,20	115,20	31,13	15,70	2,80	34,60	42,60	366,00	786,00
Standardna devijacija	Vg-9	Velika Gorica	0,47	0,07	127,76	1,72	2,22	8,72	5,49	2,54	0,32	7,03	5,26	16,14	42,02
Koeficijent varijacije	Vg-9	Velika Gorica	0,03	0,01	0,51	0,38	0,15	0,08	0,21	0,26	0,17	0,36	0,17	0,05	0,06
Koeficijent asimetrije	Vg-9	Velika Gorica	-0,65	0,48	1,36	-0,19	0,11	1,17	-0,01	0,69	0,14	0,46	0,78	-1,46	0,01
Broj analiza	Vg-9	Velika Gorica	59	55	13	54	55	4	4	39	39	40	40	3	55
Prosječna vrijednost	Lg-2/2	Velika Gorica	17,02	7,42	331,06	3,43	17,70	76,66	24,57	11,30	3,36	21,44	26,65	286,07	611,03
Minimalna vrijednost	Lg-2/2	Velika Gorica	6,50	7,21	56,90	1,00	6,15	65,96	22,60	8,50	2,50	18,90	19,40	254,00	526,00
Maksimalna vrijednost	Lg-2/2	Velika Gorica	24,50	7,57	540,00	8,30	26,60	88,60	28,30	14,20	3,91	24,60	29,60	329,40	710,00
Standardna devijacija	Lg-2/2	Velika Gorica	4,93	0,09	189,32	1,94	5,68	8,06	1,81	1,46	0,43	1,86	3,26	23,60	44,10
Koeficijent varijacije	Lg-2/2	Velika Gorica	0,29	0,01	0,57	0,57	0,32	0,11	0,07	0,13	0,13	0,09	0,12	0,08	0,07
Koeficijent asimetrije	Lg-2/2	Velika Gorica	-0,49	-0,26	-0,13	0,77	-0,52	0,41	0,77	0,33	-0,80	0,37	-1,78	0,19	0,21
Broj analiza	Lg-2/2	Velika Gorica	37	37	7	37	37	10	11	12	12	12	12	12	37
Prosječna vrijednost	Vg-10/2	Velika Gorica	12,55	7,26	-	5,02	21,55	109,33	29,83	6,12	1,51	10,21	17,86	399,94	717,08
Minimalna vrijednost	Vg-10/2	Velika Gorica	12,20	7,18	-	1,70	16,69	71,10	24,40	6,12	1,51	8,40	16,30	330,30	620,00
Maksimalna vrijednost	Vg-10/2	Velika Gorica	14,00	7,38	-	7,50	34,70	148,90	50,36	6,12	1,51	12,70	18,90	439,20	780,00
Standardna devijacija	Vg-10/2	Velika Gorica	0,34	0,05	-	1,38	3,04	19,77	7,88	-	-	1,29	0,72	40,37	26,38
Koeficijent varijacije	Vg-10/2	Velika Gorica	0,03	0,01	-	0,28	0,14	0,18	0,26	-	-	0,13	0,04	0,10	0,04
Koeficijent asimetrije	Vg-10/2	Velika Gorica	2,77	0,09	-	-0,92	2,52	0,11	2,39	-	-	0,32	-0,45	-0,92	-0,30
Broj analiza	Vg-10/2	Velika Gorica	47	38	0	38	38	10	10	1	1	13	13	11	38

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pz-2	Zapruđe	12,86	7,42	511,20	1,22	5,22	68,62	17,82	6,33	1,71	8,56	19,73	248,07	439,27
Minimalna vrijednost	Pz-2	Zapruđe	7,70	7,30	240,00	0,00	0,44	64,00	12,60	3,40	1,10	3,70	14,10	237,90	380,00
Maksimalna vrijednost	Pz-2	Zapruđe	24,60	7,59	610,00	5,60	15,94	70,40	21,40	14,50	5,20	16,40	30,40	262,30	520,00
Standardna devijacija	Pz-2	Zapruđe	4,31	0,08	65,36	1,19	3,21	2,32	2,84	1,95	0,69	3,19	3,98	10,12	30,25
Koeficijent varijacije	Pz-2	Zapruđe	0,34	0,01	0,13	0,97	0,62	0,03	0,16	0,31	0,40	0,37	0,20	0,04	0,07
Koeficijent asimetrije	Pz-2	Zapruđe	0,86	0,35	-1,59	1,68	0,64	-1,33	-0,51	1,66	3,17	0,63	0,87	0,05	0,36
Broj analiza	Pz-2	Zapruđe	48	48	46	47	47	9	9	48	48	48	47	9	48
Prosječna vrijednost	Pz-4	Zapruđe	12,81	7,33	524,89	1,98	6,28	75,20	20,40	6,80	1,77	9,65	21,58	274,50	498,25
Minimalna vrijednost	Pz-4	Zapruđe	8,50	7,13	420,00	0,10	0,44	75,20	20,40	3,40	1,20	4,20	15,50	274,50	430,00
Maksimalna vrijednost	Pz-4	Zapruđe	20,40	7,55	610,00	4,60	21,25	75,20	20,40	11,50	3,30	24,00	27,80	274,50	590,00
Standardna devijacija	Pz-4	Zapruđe	3,03	0,11	46,85	0,99	3,35	-	-	1,93	0,45	4,54	3,14	-	37,46
Koeficijent varijacije	Pz-4	Zapruđe	0,24	0,02	0,09	0,50	0,53	-	-	0,28	0,26	0,47	0,15	-	0,08
Koeficijent asimetrije	Pz-4	Zapruđe	0,50	0,35	-0,28	0,34	1,88	-	-	0,60	1,23	1,23	0,07	-	0,02
Broj analiza	Pz-4	Zapruđe	48	48	47	48	48	1	1	48	48	48	48	1	48
Prosječna vrijednost	Pz-21	Zapruđe	14,56	7,49	382,80	3,39	4,23	62,89	15,59	6,24	1,50	8,31	17,48	245,78	433,05
Minimalna vrijednost	Pz-21	Zapruđe	5,80	7,21	241,00	0,00	0,30	49,30	12,00	3,40	0,90	4,20	10,10	213,50	380,00
Maksimalna vrijednost	Pz-21	Zapruđe	26,00	7,78	605,00	12,90	23,02	69,43	20,40	10,20	2,50	15,30	30,00	280,60	540,00
Standardna devijacija	Pz-21	Zapruđe	4,70	0,11	171,39	2,64	2,64	5,57	2,80	1,32	0,32	2,11	3,53	15,31	25,82
Koeficijent varijacije	Pz-21	Zapruđe	0,32	0,02	0,45	0,78	0,62	0,09	0,18	0,21	0,21	0,25	0,20	0,06	0,06
Koeficijent asimetrije	Pz-21	Zapruđe	-0,07	-0,18	0,68	0,81	2,53	-0,90	0,62	0,36	1,09	0,51	1,01	0,03	0,61
Broj analiza	Pz-21	Zapruđe	147	148	5	147	147	23	23	78	78	94	94	24	148
Prosječna vrijednost	Pz-26	Zapruđe	13,63	7,51	388,60	1,45	3,97	62,82	17,88	6,27	1,52	8,58	17,58	244,00	425,28
Minimalna vrijednost	Pz-26	Zapruđe	4,30	7,28	243,00	0,10	0,10	50,60	12,30	3,60	0,90	4,30	10,50	219,60	365,00
Maksimalna vrijednost	Pz-26	Zapruđe	22,30	7,75	605,00	9,70	7,97	68,80	29,70	9,90	2,80	20,50	42,00	262,30	490,00
Standardna devijacija	Pz-26	Zapruđe	3,24	0,10	170,64	1,77	2,11	5,39	4,55	1,26	0,34	2,50	4,27	10,91	22,86
Koeficijent varijacije	Pz-26	Zapruđe	0,24	0,01	0,44	1,22	0,53	0,09	0,25	0,20	0,22	0,29	0,24	0,04	0,05
Koeficijent asimetrije	Pz-26	Zapruđe	0,20	-0,10	0,63	2,01	-0,02	-1,27	0,91	0,42	1,43	1,39	2,35	-0,32	0,39
Broj analiza	Pz-26	Zapruđe	147	148	5	147	142	19	19	78	78	94	94	16	148

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	Pz-33	Zaprađe	13,13	7,53	-	1,70	5,28	64,49	17,57	6,44	1,62	8,57	17,68	237,90	416,64
Minimalna vrijednost	Pz-33	Zaprađe	7,50	7,25	-	0,00	0,44	60,80	15,60	3,60	1,00	4,20	10,80	225,70	350,00
Maksimalna vrijednost	Pz-33	Zaprađe	23,50	7,76	-	10,30	10,18	68,80	21,40	9,90	2,80	15,80	28,70	250,10	490,00
Standardna devijacija	Pz-33	Zaprađe	4,09	0,11	-	2,09	2,21	2,00	1,81	1,51	0,42	2,44	3,96	8,98	26,40
Koeficijent varijacije	Pz-33	Zaprađe	0,31	0,02	-	1,23	0,42	0,03	0,10	0,24	0,26	0,28	0,22	0,04	0,06
Koeficijent asimetrije	Pz-33	Zaprađe	0,53	-0,23	-	1,71	-0,36	0,52	0,74	0,50	1,04	0,73	0,86	-0,19	0,39
Broj analiza	Pz-33	Zaprađe	131	132	0	131	127	13	13	51	51	78	78	13	132
Prosječna vrijednost	Pz-11	Zaprađe	13,48	7,53	-	2,26	5,57	-	-	7,10	1,17	9,15	15,60	-	431,73
Minimalna vrijednost	Pz-11	Zaprađe	8,20	7,30	-	0,20	0,80	-	-	6,20	1,00	6,60	12,00	-	390,00
Maksimalna vrijednost	Pz-11	Zaprađe	20,90	7,79	-	6,70	9,70	-	-	8,10	1,40	14,00	19,30	-	480,00
Standardna devijacija	Pz-11	Zaprađe	3,85	0,10	-	1,80	2,05	-	-	0,95	0,21	1,70	1,90	-	20,70
Koeficijent varijacije	Pz-11	Zaprađe	0,29	0,01	-	0,80	0,37	-	-	0,13	0,18	0,19	0,12	-	0,05
Koeficijent asimetrije	Pz-11	Zaprađe	0,39	-0,18	-	0,78	-0,36	-	-	0,47	1,29	1,25	-0,21	-	0,54
Broj analiza	Pz-11	Zaprađe	85	86	0	84	84	0	0	3	3	31	31	0	86
Prosječna vrijednost	Pz-22	Zaprađe	14,53	7,54	-	4,64	4,45	-	-	6,47	1,23	8,65	15,91	-	428,23
Minimalna vrijednost	Pz-22	Zaprađe	4,90	7,21	-	0,30	1,00	0,00	0,00	4,70	1,20	5,90	11,40	0,00	370,00
Maksimalna vrijednost	Pz-22	Zaprađe	24,10	7,80	-	15,20	11,30	0,00	0,00	7,60	1,30	12,70	19,60	0,00	530,00
Standardna devijacija	Pz-22	Zaprađe	5,48	0,13	-	3,13	2,08	-	-	1,55	0,06	1,67	2,19	-	28,01
Koeficijent varijacije	Pz-22	Zaprađe	0,38	0,02	-	0,67	0,47	-	-	0,24	0,05	0,19	0,14	-	0,07
Koeficijent asimetrije	Pz-22	Zaprađe	0,04	-0,37	-	0,67	0,46	-	-	-1,53	1,73	0,58	-0,23	-	0,70
Broj analiza	Pz-22	Zaprađe	85	86	0	85	85	0	0	3	3	31	31	0	86
Prosječna vrijednost	JM-3	Jakuševec	13,83	7,54	347,04	2,93	6,79	73,94	15,62	9,51	1,73	14,89	27,13	275,44	520,44
Minimalna vrijednost	JM-3	Jakuševec	12,80	7,15	197,00	0,26	1,20	53,90	10,40	4,60	0,80	7,90	19,00	213,50	439,00
Maksimalna vrijednost	JM-3	Jakuševec	15,40	8,00	645,00	7,78	21,20	129,10	21,80	19,57	5,80	47,70	96,00	449,57	756,00
Standardna devijacija	JM-3	Jakuševec	0,61	0,18	92,31	1,91	3,65	14,82	2,02	4,71	1,04	7,71	13,78	52,90	89,12
Koeficijent varijacije	JM-3	Jakuševec	0,04	0,02	0,27	0,65	0,54	0,20	0,13	0,49	0,60	0,52	0,51	0,19	0,17
Koeficijent asimetrije	JM-3	Jakuševec	0,76	0,07	1,34	0,94	1,82	2,20	0,62	0,99	2,44	2,74	4,00	2,23	1,36
Broj analiza	JM-3	Jakuševec	24	35	23	35	36	26	26	36	36	35	35	26	36

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	JM-10	Jakuševec	15,04	7,17	182,34	2,10	9,24	89,39	19,40	27,40	19,55	34,56	40,49	467,64	871,86
Minimalna vrijednost	JM-10	Jakuševec	11,60	6,79	36,00	0,10	0,22	55,30	11,10	5,94	1,71	9,74	18,82	250,10	468,00
Maksimalna vrijednost	JM-10	Jakuševec	18,10	7,59	410,00	7,31	71,20	167,26	27,53	130,70	60,00	133,20	104,23	709,43	1662,00
Standardna devijacija	JM-10	Jakuševec	1,31	0,20	73,35	2,11	15,31	25,90	3,92	26,99	17,44	32,62	18,00	134,90	346,20
Koeficijent varijacije	JM-10	Jakuševec	0,09	0,03	0,40	1,00	1,66	0,29	0,20	0,99	0,89	0,94	0,44	0,29	0,40
Koeficijent asimetrije	JM-10	Jakuševec	-0,11	-0,09	0,66	1,21	3,36	1,11	-0,26	2,20	0,97	1,70	1,44	0,46	0,94
Broj analiza	JM-10	Jakuševec	37	36	35	36	30	27	27	37	37	37	37	26	37
Prosječna vrijednost	JM-11	Jakuševec	14,87	7,16	172,47	2,46	4,27	113,97	18,63	17,58	9,61	24,86	51,02	462,69	807,32
Minimalna vrijednost	JM-11	Jakuševec	12,60	6,86	17,00	0,10	0,35	66,60	7,82	5,20	1,20	8,90	17,30	256,20	422,00
Maksimalna vrijednost	JM-11	Jakuševec	18,20	7,50	410,00	7,05	16,80	172,10	26,80	59,90	20,20	68,50	131,00	594,75	1139,00
Standardna devijacija	JM-11	Jakuševec	1,12	0,18	83,69	2,38	3,37	32,77	4,55	10,00	5,44	13,54	26,34	117,86	204,58
Koeficijent varijacije	JM-11	Jakuševec	0,08	0,03	0,49	0,97	0,79	0,29	0,24	0,57	0,57	0,54	0,52	0,25	0,25
Koeficijent asimetrije	JM-11	Jakuševec	0,82	0,14	0,75	0,57	2,19	0,07	-0,19	2,49	0,27	1,62	0,97	-0,75	-0,39
Broj analiza	JM-11	Jakuševec	30	30	30	30	28	21	21	31	31	31	31	20	31
Prosječna vrijednost	JM-14	Jakuševec	13,34	7,43	325,82	2,93	8,76	84,17	17,23	7,94	2,12	14,05	25,66	306,61	537,78
Minimalna vrijednost	JM-14	Jakuševec	12,10	7,10	222,00	1,06	1,10	50,00	10,60	5,20	0,90	7,20	20,20	213,50	358,00
Maksimalna vrijednost	JM-14	Jakuševec	14,51	7,78	448,00	5,82	20,81	129,60	21,90	13,90	5,60	22,40	46,70	450,79	755,00
Standardna devijacija	JM-14	Jakuševec	0,66	0,20	71,84	1,26	5,38	18,95	2,54	2,06	1,14	4,66	6,48	56,66	92,25
Koeficijent varijacije	JM-14	Jakuševec	0,05	0,03	0,22	0,43	0,61	0,23	0,15	0,26	0,54	0,33	0,25	0,18	0,17
Koeficijent asimetrije	JM-14	Jakuševec	-0,51	0,00	0,42	0,56	0,75	0,67	-0,47	1,39	1,83	0,35	2,08	0,65	0,47
Broj analiza	JM-14	Jakuševec	22	23	22	22	23	22	22	23	23	22	23	22	23
Prosječna vrijednost	JM-20	Jakuševec	14,18	7,37	333,97	2,43	7,13	79,88	15,92	8,60	1,91	14,29	27,18	298,18	534,54
Minimalna vrijednost	JM-20	Jakuševec	10,20	6,96	107,00	0,10	1,00	59,80	12,60	5,20	0,70	8,10	19,40	213,50	264,00
Maksimalna vrijednost	JM-20	Jakuševec	16,78	7,78	640,00	8,95	25,30	102,10	19,60	19,09	5,60	29,00	70,00	414,80	919,00
Standardna devijacija	JM-20	Jakuševec	1,57	0,21	103,58	2,14	3,95	11,39	1,77	2,78	0,83	5,00	10,01	46,81	104,62
Koeficijent varijacije	JM-20	Jakuševec	0,11	0,03	0,31	0,88	0,55	0,14	0,11	0,32	0,43	0,35	0,37	0,16	0,20
Koeficijent asimetrije	JM-20	Jakuševec	-0,65	-0,06	0,06	1,22	2,48	0,15	-0,37	2,27	2,55	1,51	2,81	0,38	1,21
Broj analiza	JM-20	Jakuševec	37	36	37	36	37	27	27	37	37	37	36	27	37

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	JM-24	Jakuševec	14,49	7,34	328,62	3,18	5,07	65,49	14,93	7,66	2,08	12,05	28,31	244,63	519,38
Minimalna vrijednost	JM-24	Jakuševec	11,00	6,94	54,00	0,10	0,80	50,60	10,30	2,15	0,38	5,70	18,90	213,50	362,00
Maksimalna vrijednost	JM-24	Jakuševec	17,50	7,76	640,00	7,65	19,20	94,30	18,20	35,30	13,15	27,10	51,60	396,50	967,00
Standardna devijacija	JM-24	Jakuševec	1,19	0,21	95,15	2,04	3,45	8,58	1,53	8,08	2,69	4,94	8,31	36,44	186,28
Koeficijent varijacije	JM-24	Jakuševec	0,08	0,03	0,29	0,64	0,68	0,13	0,10	1,05	1,29	0,41	0,29	0,15	0,36
Koeficijent asimetrije	JM-24	Jakuševec	-0,37	0,05	0,35	0,66	2,06	1,36	-0,74	2,18	2,86	1,25	1,60	3,01	1,58
Broj analiza	JM-24	Jakuševec	37	36	37	35	37	27	27	36	37	37	36	27	37
Prosječna vrijednost	JM-27	Jakuševec	13,21	7,34	273,44	4,64	23,74	89,52	19,05	9,32	4,14	17,86	27,60	348,85	645,89
Minimalna vrijednost	JM-27	Jakuševec	12,10	6,96	152,00	0,73	1,20	50,50	12,20	5,70	2,01	11,20	18,70	262,30	532,00
Maksimalna vrijednost	JM-27	Jakuševec	14,67	7,69	530,00	9,01	62,90	133,27	23,10	15,38	8,70	25,80	33,30	427,00	791,00
Standardna devijacija	JM-27	Jakuševec	0,64	0,16	97,92	2,58	15,67	18,89	2,40	1,91	1,67	4,01	3,05	41,46	70,29
Koeficijent varijacije	JM-27	Jakuševec	0,05	0,02	0,36	0,56	0,66	0,21	0,13	0,21	0,40	0,22	0,11	0,12	0,11
Koeficijent asimetrije	JM-27	Jakuševec	0,52	0,27	1,35	0,30	0,65	-0,17	-0,69	1,06	1,37	0,39	-0,80	-0,38	0,41
Broj analiza	JM-27	Jakuševec	36	36	36	35	37	26	26	37	37	37	37	27	37
Prosječna vrijednost	JM-28	Jakuševec	14,65	7,28	176,74	2,69	3,32	79,98	17,45	16,69	11,51	25,22	31,26	389,50	697,26
Minimalna vrijednost	JM-28	Jakuševec	12,90	6,97	108,00	0,18	0,04	56,30	5,50	6,53	1,90	10,20	22,00	305,00	491,00
Maksimalna vrijednost	JM-28	Jakuševec	17,80	7,54	460,00	6,17	9,74	109,50	43,10	46,20	21,30	60,50	45,60	542,90	982,00
Standardna devijacija	JM-28	Jakuševec	1,12	0,18	73,67	1,93	2,65	13,31	6,85	10,23	6,46	13,63	5,94	72,36	148,91
Koeficijent varijacije	JM-28	Jakuševec	0,08	0,02	0,42	0,72	0,80	0,17	0,39	0,61	0,56	0,54	0,19	0,19	0,21
Koeficijent asimetrije	JM-28	Jakuševec	0,75	-0,25	2,87	0,58	0,97	0,59	2,59	1,32	0,08	0,93	0,55	0,79	0,51
Broj analiza	JM-28	Jakuševec	23	22	23	23	16	20	21	23	23	23	23	21	23
Prosječna vrijednost	JM-30	Jakuševec	14,16	7,38	235,30	2,31	4,66	78,81	16,99	9,81	4,37	16,67	29,09	321,33	600,70
Minimalna vrijednost	JM-30	Jakuševec	12,10	7,00	3,00	0,10	0,53	42,90	8,30	5,40	1,80	9,50	19,10	244,00	492,00
Maksimalna vrijednost	JM-30	Jakuševec	18,00	7,93	610,00	7,01	18,40	122,60	22,10	16,90	9,10	36,20	76,90	414,80	956,00
Standardna devijacija	JM-30	Jakuševec	1,12	0,19	132,03	2,11	4,59	15,77	2,73	3,06	2,31	6,13	9,92	42,69	105,41
Koeficijent varijacije	JM-30	Jakuševec	0,08	0,03	0,56	0,91	0,99	0,20	0,16	0,31	0,53	0,37	0,34	0,13	0,18
Koeficijent asimetrije	JM-30	Jakuševec	1,02	0,67	0,59	0,80	1,68	0,19	-0,96	1,03	0,75	1,85	3,42	0,77	1,52
Broj analiza	JM-30	Jakuševec	37	36	37	37	36	26	27	37	37	37	37	27	37

Nastavak Priloga 2.

Pokazatelj	Piezometar	Područje	Temperatura vode (°C)	pH	ORP (mV)	O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	EC (µS/cm)
Prosječna vrijednost	JM-32	Jakuševec	13,41	7,35	269,27	3,01	12,79	84,88	18,64	11,06	2,81	18,78	25,05	323,37	611,92
Minimalna vrijednost	JM-32	Jakuševec	12,20	6,97	114,00	0,11	3,30	34,00	12,70	7,00	1,41	10,20	17,70	225,70	529,00
Maksimalna vrijednost	JM-32	Jakuševec	14,41	7,68	610,00	7,21	24,00	114,10	24,10	40,30	6,20	30,50	35,90	433,10	772,00
Standardna devijacija	JM-32	Jakuševec	0,58	0,15	99,62	2,05	5,56	17,58	2,78	5,62	0,86	5,19	3,62	35,10	56,63
Koeficijent varijacije	JM-32	Jakuševec	0,04	0,02	0,37	0,68	0,43	0,21	0,15	0,51	0,30	0,28	0,14	0,11	0,09
Koeficijent asimetrije	JM-32	Jakuševec	-0,09	-0,19	1,16	0,73	-0,14	-1,12	-0,42	4,18	1,99	0,76	0,64	0,24	1,15
Broj analiza	JM-32	Jakuševec	37	36	37	36	37	27	27	37	37	37	37	27	37

Prilog 3. Rezultati analize uzorkovane vode.

Piezometar	Uzorak	Datum uzorkovanja	Temperatura vode (°C)	ORP (mV)	pH	EC (µS/cm)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	∑ aniona (meq/l)	∑ kationa (meq/l)	IB (%)	Greška anioni (%)	Greška kationi (%)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	δ^2H (‰)	Napomena
B-15	ZG-1	11.11.2015.	16,2	-	7,02	1026	76,62	30,40	52,64	561,90	37,36	3,70	31,59	140,14	12,96	11,31	-6,78	11,62	4,88	10,08	1,38	-9,18	-62,8	-
D-3	ZG-2	11.11.2015.	16,0	-	7,09	997	95,69	34,50	50,08	526,33	40,82	5,16	29,52	124,41	12,92	10,55	-10,14	12,91	2,80	9,48	0,07	-8,98	-61,4	-
D-6	ZG-3	11.11.2015.	16,2	-	7,33	1021	91,67	39,77	56,50	526,33	35,66	4,86	30,34	125,73	13,03	10,45	-11,01	12,13	1,14	10,09	1,1	-8,9	-61,6	-
B-5	ZG-4	11.11.2015.	15,9	-	7,31	1019	84,80	35,98	58,43	540,56	37,07	5,04	30,41	128,48	13,05	10,66	-10,10	12,30	2,23	10,38	1,24	-9,04	-62,3	-
V-2	ZG-5	11.11.2015.	15,4	-	7,34	923	69,51	31,72	49,50	512,11	31,27	4,61	29,10	121,55	11,90	9,94	-8,97	12,62	3,70	9,52	0,64	-9,06	-61,7	-
V-3	ZG-6	11.11.2015.	16,2	-	7,31	1080	90,45	44,73	75,35	547,67	36,22	4,19	32,82	139,97	13,86	11,37	-9,87	12,40	2,56	10,06	1,05	-9,09	-61,8	-
Mm-319	ZG-7	19.11.2015.	13,2	-	6,88	889	66,31	24,13	23,03	497,88	31,01	2,39	30,36	113,77	10,90	9,59	-6,41	10,15	3,76	9,31	0,74	-9,39	-63,2	-
Mm-323	ZG-8	19.11.2015.	13,3	-	7,1	828	42,10	20,65	23,86	504,99	21,61	2,71	29,36	109,48	10,29	8,89	-7,32	10,84	3,55	9,7	0,67	-9,22	-62,6	-
Mm-311	ZG-9	19.11.2015.	13,0	-	7,1	720	25,30	16,24	19,07	462,32	14,40	2,60	23,77	94,33	8,95	7,36	-9,77	10,83	1,07	7,56	2,37	-9,02	-61,2	-
Mm-310	ZG-10	19.11.2015.	13,0	-	7,11	718	21,64	18,65	22,65	455,21	12,03	3,05	24,04	102,87	8,84	7,71	-6,83	10,38	3,58	8,75	1,92	-9,19	-62,4	-
Mm-320	ZG-11	19.11.2015.	13,1	-	7,19	897	59,04	20,28	20,97	526,33	32,99	4,71	32,13	119,98	11,06	10,19	-4,09	10,41	6,35	7,74	0,71	-9,12	-62,9	-
Mm-321	ZG-12	19.11.2015.	13,3	-	7,13	907	58,84	23,50	30,33	519,22	27,83	4,92	31,96	126,55	11,18	10,28	-4,19	10,42	6,26	8,21	0,62	-8,8	-62	-
Mm-332	ZG-13	19.11.2015.	13,6	-	7,08	921	38,34	12,69	46,22	569,01	23,84	5,26	32,66	135,34	11,57	10,61	-4,33	11,38	7,08	9,73	1,4	-8,51	-60	-
Mm-325	ZG-14	19.11.2015.	13,6	-	7,09	769	30,93	14,81	23,05	469,43	18,72	4,52	27,47	112,59	9,29	8,81	-2,63	9,40	6,78	8,08	0,3	-8,85	-60,4	-
Sk-18	ZG-15	24.11.2015.	15,2	-	7,17	1120	93,56	19,11	70,96	561,90	44,75	6,90	36,71	153,10	13,63	12,78	-3,22	9,80	6,60	12,23	3,07	-8,95	-62	-
Z-2	ZG-16	24.11.2015.	14,7	-	7,07	1188	122,18	24,85	84,50	554,78	53,23	5,75	39,70	157,08	14,70	13,57	-4,00	10,61	6,63	12,59	2,4	-8,99	-61,8	-
Sk-16/2	ZG-17	24.11.2015.	15,4	-	7,15	1159	117,17	23,71	73,40	576,12	56,15	6,58	36,53	154,02	14,66	13,30	-4,85	11,69	6,88	11,44	2,98	-8,87	-61,4	-
Z-10	ZG-18	24.11.2015.	14,2	-	7,35	617	21,72	11,37	22,56	384,08	16,67	2,50	21,81	90,12	7,56	7,08	-3,28	10,13	6,87	8,53	1,14	-9,11	-61,8	-
Žk-1	ZG-19	24.11.2015.	13,8	-	7,44	688	31,92	12,36	23,11	419,64	19,15	3,87	24,50	99,60	8,46	7,92	-3,30	10,29	7,02	9,06	1,4	-9,14	-61,9	-
Z-4	ZG-20	25.11.2015.	15,3	-	7,32	1181	120,18	23,97	85,93	561,90	52,73	5,35	39,20	158,30	14,78	13,56	-4,31	11,15	6,88	12,76	1,85	-8,98	-62,2	-
Sk-17	ZG-21	25.11.2015.	15,5	-	7,29	1048	86,57	26,42	61,56	540,56	43,51	5,20	33,84	143,98	13,01	12,00	-4,06	10,77	6,74	10,56	0,82	-9,01	-62	-
Z-7	ZG-22	25.11.2015.	15,3	-	7,23	995	81,43	31,91	53,71	504,99	41,34	5,45	32,25	135,25	12,21	11,34	-3,68	10,19	6,53	9,96	0,33	-9,03	-62,1	-
Z-13	ZG-23	25.11.2015.	14,1	-	7,38	694	22,59	13,07	23,58	440,98	14,78	2,95	25,99	104,36	8,57	8,06	-3,02	10,49	7,50	8,16	1,63	-9,29	-62,1	-
Mm-49	ZG-24	25.11.2015.	13,8	-	7,32	888	52,72	22,14	29,26	519,22	30,58	5,64	31,20	124,92	10,96	10,28	-3,24	10,50	7,29	9,05	0,13	-9,02	-61,9	-
Pzo-2	ZG-25	25.11.2015.	13,7	-	7,42	656	30,79	6,63	19,47	412,53	14,77	2,75	24,74	96,60	8,14	7,57	-3,64	10,76	7,14	8,71	0,84	-8,84	-59,7	-
Mm-322	ZG-26	25.11.2015.	13,3	-	7,38	849	52,46	24,88	20,94	497,88	27,55	3,63	32,12	117,93	10,48	9,82	-3,24	10,48	7,26	7,85	-0,41	-9,13	-62	-
Mm-72	ZG-27	25.11.2015.	13,3	-	7,4	668	31,79	3,15	31,04	398,31	20,43	2,78	14,46	110,74	8,12	7,68	-2,82	9,74	6,94	23,61	14,62	-9,28	-63,8	-
Mm-333	ZG-28	25.11.2015.	14,2	-	7,33	958	71,39	21,86	25,99	554,78	53,18	5,43	30,02	124,95	12,00	11,16	-3,64	11,21	7,61	9,04	0,62	-9,08	-62,3	-
Pzo-12	ZG-29	25.11.2015.	14,4	-	7,33	896	60,46	18,08	23,50	533,45	43,44	3,91	29,98	121,55	11,23	10,52	-3,25	11,24	8,02	8,65	0,37	-8,88	-61,8	-
Vg-4	ZG-30	27.11.2015.	13,8	-	7,28	888	52,99	23,19	24,83	522,78	27,27	2,10	31,83	128,28	10,95	10,26	-3,27	10,46	7,21	8,18	1,26	-8,75	-61,3	-
P-7	ZG-31	27.11.2015.	13,6	-	7,28	740	13,43	12,75	12,60	519,22	8,00	1,56	32,23	115,43	9,36	8,80	-3,06	11,68	8,65	6,08	1,51	-9,21	-64,2	-
Lg-4	ZG-32	27.11.2015.	13,0	-	7,27	821	33,38	31,84	24,50	497,88	14,25	2,23	31,69	125,02	10,13	9,52	-3,06	10,45	7,41	8,44	1,12	-9,04	-62,8	-
Vg-10/2	ZG-33	27.11.2015.	13,0	-	7,38	702	11,74	18,50	16,22	440,98	7,09	2,22	30,26	108,78	8,19	8,28	0,54	7,72	8,26	6,94	1,12	-9,22	-64,1	-
Vg-5/2	ZG-34	27.11.2015.	-	-	7,29	795	28,14	32,24	19,71	497,88	13,60	5,88	30,31	121,68	9,88	9,31	-3,00	10,85	7,87	7,78	0,72	-9,18	-64	-
Lg-2/2	ZG-35	27.11.2015.	19,8	-	7,46	578	21,48	13,78	21,81	327,18	12,11	4,77	26,43	76,88	6,64	6,66	0,11	6,96	7,07	13,28	4,49	-7,53	-56,2	-
Lg-1	ZG-36	27.11.2015.	12,5	-	7,27	665	10,09	22,73	14,27	455,21	7,88	2,45	27,63	102,61	8,41	7,80	-3,76	11,68	7,96	6,82	0,65	-9,29	-64,9	-
Vg-1	ZG-37	27.11.2015.	12,9	-	7,35	797	33,30	25,56	26,86	512,11	13,66	1,84	30,84	122,90	10,30	9,31	-5,06	12,77	7,77	7,68	-0,12	-8,8	-62	-
Ž-8	ZG-38	07.12.2015.	15,8	417	7,27	1101	90,43	14,10	70,92	569,01	45,87	5,20	35,86	153,22	13,58	12,72	-3,26	10,46	7,22	13,93	3,28	-8,66	-61,5	-
Ž-9	ZG-39	07.12.2015.	16,2	430	7,18	1159	124,98	26,01	62,81	533,45	54,64	5,13	39,59	149,82	14,00	13,24	-2,77	9,40	6,65	12,68	1,99	-8,8	-62,4	-
Z-15	ZG-40	07.12.2015.	-	-	-	635	15,67	8,46	18,18	412,53	14,10	2,81	23,26	96,67	7,72	7,42	-1,94	9,72	7,79	8,88	1,66	-9,1	-61,9	-
Ph-12	ZG-41	07.12.2015.	15,9	439	7,21	992	67,48	25,88	40,45	554,78	40,97	6,30	31,53	138,44	12,26	11,45	-3,41	10,53	7,14	9,73	0,23	-9,08	-62,8	-
H-2	ZG-42	07.12.2015.	15,9	439	7,27	899	55,26	18,87	31,51	519,22	33,90	5,94	30,77	126,58	11,03	10,48	-2,58	10,19	7,63	9,28	0,94	-8,82	-61,3	-
Mm-330	ZG-43	09.12.2015.	13,3	419	7,63	801	31,37	11,91	28,87	497,88	20,64	3,26	31,54	119,07	9,84	9,52	-1,65	10,24	8,61	9,04	2,52	-9,22	-63,1	-
Mm-331	ZG-44	09.12.2015.	12,8	416	7,52	846	51,77	17,30	20,31	497,88	41,70	2,94	29,72	112,71	10,32	9,96	-1,79	9,91	8,14	8,42	0,91	-9,16	-62,7	-
Pzo-14	ZG-45	10.12.2015.	14,1	435	7,73	703	22,67	10,35	16,82	455,21	18,81	4,67	25,82	105,75	8,62	8,34	-1,64	10,14	8,52	8,28	0,96	-9,1	-61,4	-

Nastavak Priloga 3.

Piezometar	Uzorak	Datum uzorkovanja	Temperatura vode (°C)	ORP (mV)	pH	EC (µS/cm)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	∑ aniona (meq/l)	∑ kationa (meq/l)	IB (%)	Greška anioni (%)	Greška kationi (%)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	δ^2H (‰)	Napomena
Mm-32	ZG-46	10.12.2015.	12,3	436	7,77	634	14,47	15,46	12,33	412,53	4,82	1,22	26,97	99,75	7,68	7,44	-1,57	9,53	7,97	7,06	1,64	-9,25	-63,8	-
Pzo-8	ZG-47	10.12.2015.	12,8	443	7,72	655	20,09	6,01	15,39	433,87	21,90	4,29	24,90	94,87	8,10	7,85	-1,56	10,55	9,00	10,91	2,08	-9,01	-62,1	-
Čdp-3/2	ZG-48	26.01.2016.	12,8	131	7,89	653	44,76	0,93	29,35	405,42	9,11	5,73	26,15	90,17	8,53	7,20	-8,51	13,30	4,85	8,38	1,43	-9,09	-61,5	-
Vg-9	ZG-49	26.01.2016.	13,8	353	7,22	774	46,70	15,41	26,96	455,21	15,61	2,74	26,38	109,45	9,59	8,38	-6,71	10,66	3,98	7,8	0,55	-9,39	-63,7	-
Vg-11	ZG-50	26.01.2016.	13,8	410	7,22	786	42,20	14,55	26,50	476,54	19,38	3,37	26,31	110,87	9,79	8,63	-6,30	10,92	4,65	7,67	0,48	-9,34	-63	-
Vg-6	ZG-51	26.01.2016.	13,7	417	7,11	807	48,74	15,27	26,93	483,66	19,47	3,69	27,29	114,16	10,11	8,88	-6,45	11,22	4,80	6,74	0,22	-9,27	-63,2	-
Čp-23	ZG-52	26.01.2016.	12,5	431	7,17	803	38,19	26,02	22,70	483,66	12,09	1,85	29,16	117,21	9,90	8,82	-5,74	10,41	4,70	7,34	0,1	-9,22	-63,8	-
JM-3	ZG-53	08.02.2016.	13,6	342	7,85	463	9,81	5,24	13,04	312,95	7,45	2,63	16,85	68,32	5,76	5,19	-5,25	10,89	5,68	7,25	2,04	-9,24	-62	-
JM-11	ZG-54	08.02.2016.	14,9	228	7,5	526	13,76	3,37	18,59	341,40	8,19	3,81	18,11	73,92	6,42	5,76	-5,43	9,97	4,56	10,89	5,44	-9,34	-62,6	-
JM-10	ZG-55	08.02.2016.	14,0	259	7,66	466	10,42	4,06	16,90	341,40	5,54	2,15	17,40	66,96	6,31	5,07	-10,88	15,02	4,20	10,96	4,19	-9,45	-63,1	-
D-6	ZG-56	17.02.2016.	16,2	329	7,55	956	73,25	25,93	40,94	512,11	34,62	5,25	30,99	129,60	11,73	10,66	-4,79	10,19	5,43	9,71	0,82	-9,11	-62,1	-
D-3	ZG-57	17.02.2016.	15,1	358	7,43	891	60,28	21,18	32,08	490,77	31,77	4,94	28,45	120,84	10,75	9,88	-4,23	9,37	5,16	9,5	0,53	-9,17	-62,4	-
B-5	ZG-58	17.02.2016.	15,7	384	7,29	996	81,06	25,46	41,55	512,11	40,50	5,45	31,01	132,75	11,96	11,08	-3,81	9,11	5,31	9,81	0,49	-9,17	-63,4	-
V-3	ZG-59	17.02.2016.	15,7	298	7,37	1018	72,50	28,59	47,49	540,56	34,20	4,34	33,02	143,28	12,35	11,47	-3,73	9,65	5,94	9,56	1,07	-9,14	-63	-
B-15	ZG-60	17.02.2016.	15,4	393	7,3	1086	104,23	30,38	48,88	540,56	40,44	9,53	33,64	150,02	13,31	12,26	-4,11	10,13	6,05	9,36	0,61	-9,18	-63,4	-
Vg-4	ZG-61	17.03.2016.	13,9	339	6,89	923	52,88	15,88	23,19	565,88	27,54	1,96	32,24	133,75	11,51	10,58	-4,21	10,97	6,79	8,19	1,48	-9,03	-62,5	-
Vg-10/2	ZG-62	17.03.2016.	12,9	334	7,09	691	12,15	17,14	14,59	489,21	6,62	1,95	28,43	103,92	8,94	7,86	-6,41	12,81	6,45	6,71	1,52	-9,48	-64,4	-
Lg-1	ZG-63	17.03.2016.	12,9	326	7,08	678	12,06	22,49	12,92	470,96	7,31	2,43	26,63	101,90	8,69	7,66	-6,32	12,35	6,07	7,34	1,76	-9,51	-65,1	-
Ž-8	ZG-64	21.03.2016.	15,3	319	7,01	1082	99,25	14,14	58,00	503,82	44,05	5,12	34,09	146,76	12,49	12,18	-1,28	7,18	5,90	13,23	3,67	-8,97	-61,9	-
Sk-18	ZG-65	21.03.2016.	15,0	294	7	1084	93,71	16,95	60,66	496,52	41,11	5,16	34,83	147,88	12,32	12,17	-0,62	6,38	5,76	12,61	3,36	-9,03	-61,8	-
Sk-16/2	ZG-66	21.03.2016.	15,0	322	6,95	1217	161,38	15,26	52,58	485,56	65,28	4,93	31,38	157,25	13,85	13,39	-1,68	6,46	4,79	10,35	3,09	-8,86	-62,2	-
Z-10	ZG-67	21.03.2016.	14,7	313	7,16	770	40,58	10,52	27,07	408,90	41,10	3,58	22,26	102,89	8,58	8,85	1,53	5,40	6,92	9,06	1,28	-9,08	-62,4	-
Z-4	ZG-68	22.03.2016.	15,1	354	6,96	1159	104,05	17,77	62,56	518,42	49,14	5,39	38,41	157,29	13,02	13,29	1,01	5,81	6,82	12,58	3,53	-8,8	-61,8	-
Z-7	ZG-69	22.03.2016.	15,0	355	7,19	990	73,33	24,09	39,32	460,01	39,26	5,54	32,49	137,46	10,82	11,38	2,56	4,42	6,97	10	1,47	-8,83	-61,9	-
Z-13	ZG-70	22.03.2016.	14,4	342	7,24	670	17,28	7,50	15,97	386,99	12,87	2,69	24,88	102,05	7,28	7,77	3,23	4,17	7,39	9,6	2,92	-8,92	-60,5	-
Mm-325	ZG-71	23.03.2016.	13,8	415	7,18	765	32,66	14,87	21,21	438,10	18,42	4,26	27,28	113,49	8,78	8,82	0,20	6,90	7,09	8,29	0,08	-9,02	-60,7	-
Mm-320	ZG-72	23.03.2016.	12,8	398	7,14	865	48,63	19,92	19,38	467,31	30,03	3,85	31,29	119,59	9,76	9,95	0,98	6,00	6,98	7,58	0,04	-9,17	-62	-
Mm-311	ZG-73	23.03.2016.	12,5	408	7,25	701	20,76	15,29	17,74	408,90	14,51	2,62	26,66	106,29	7,90	8,20	1,82	5,99	7,80	7,67	1,34	-8,97	-60,2	-
Mm-319	ZG-74	23.03.2016.	13,3	379	7,08	954	84,14	20,81	21,25	485,56	33,08	2,32	34,79	132,83	11,11	10,99	-0,54	7,60	7,06	8,62	0,26	-9,36	-62,5	-
Ph-12	ZG-75	24.03.2016.	15,2	391	7,12	915	61,66	21,20	35,20	467,31	36,31	6,04	29,29	128,54	10,47	10,56	0,41	6,74	7,15	9,53	0,94	-9,2	-62	-
Sava	ZG-76	24.03.2016.	-	-	-	388	7,14	5,22	9,48	233,65	5,70	1,30	12,78	60,95	4,31	4,37	0,71	5,28	5,98	4,48	0,48	-9,58	-64,3	-
Mm-49	ZG-77	31.03.2016.	14,0	328	7,07	867	37,52	16,23	22,49	474,61	27,62	5,28	29,86	121,82	9,57	9,87	1,57	4,92	6,49	8,75	0,73	-8,75	-60,3	-
Mm-32	ZG-78	31.03.2016.	13,4	342	7,33	634	13,74	13,74	11,63	376,04	5,05	<LOQ	25,92	97,30	7,01	7,21	1,36	5,05	6,41	7,04	2,04	-9,27	-63,6	-
Mm-322	ZG-79	31.03.2016.	13,4	353	7,12	834	38,59	24,95	16,79	452,71	28,27	2,83	30,66	114,05	9,26	9,52	1,37	5,23	6,59	7,2	0,5	-9,05	-61,2	-
Mm-333	ZG-80	31.03.2016.	13,8	357	7,12	921	60,15	20,19	20,70	481,91	43,31	5,77	29,00	121,72	10,35	10,49	0,67	5,84	6,50	7,87	0,48	-8,9	-60,7	-
Pzo-8	ZG-81	31.03.2016.	14,1	288	7,25	684	22,05	7,14	18,09	394,29	20,53	4,29	25,31	97,57	7,58	7,95	2,44	5,10	7,54	11,19	2,14	-9,04	-62,6	-
A-2-1	ZG-82	31.03.2016.	13,4	321	7,32	540	20,60	11,08	18,75	299,37	6,12	1,40	21,14	82,09	6,06	6,14	0,67	5,73	6,40	10,24	-0,23	-9,11	-62,1	-
Mm-330	ZG-83	21.04.2016.	13,5	290	7,16	775	27,11	11,74	25,56	438,10	17,80	3,32	28,62	107,62	8,67	8,58	-0,47	5,58	5,11	8,43	1,6	-9,26	-63,4	-
Vg-9	ZG-84	27.04.2016.	13,8	269	7,23	758	39,45	14,55	26,10	416,20	16,76	2,75	26,11	108,57	8,71	8,37	-2,03	6,95	4,93	8,16	0,04	-9,43	-64	-
Vg-11	ZG-85	27.04.2016.	14,3	293	7,17	799	42,96	13,65	25,98	430,80	23,69	3,53	26,91	114,54	9,03	9,05	0,09	6,13	6,22	8,03	0,49	-8,9	-62,6	-
Čp-23	ZG-86	27.04.2016.	13,2	317	7,19	817	43,74	26,05	22,07	438,10	13,42	1,95	29,33	118,61	9,29	8,97	-1,79	6,43	4,65	7,9	-0,73	-9,37	-64,4	-
Vg-4	ZG-87	12.05.2016.	13,7	301	7,09	899	53,56	22,26	23,74	474,61	25,40	1,80	31,06	127,39	10,14	10,06	-0,39	6,02	5,63	8,4	0,87	-9,26	-62,6	-
Vg-10/2	ZG-88	12.05.2016.	12,8	305	7,25	684	11,74	17,26	15,83	434,45	6,57	1,93	28,26	103,17	8,06	7,81	-1,58	8,18	6,62	7,57	0,94	-9,43	-64,5	-
Lg-1	ZG-89	12.05.2016.	13,0	283	7,26	636	9,41	19,19	13,08	394,29	6,47	1,70	25,65	95,07	7,31	7,18	-0,90	6,95	6,05	8,21	1,68	-9,68	-65,2	-
D-6	ZG-90	24.05.2016.	15,7	309	7,09	1006	83,70	31,07	48,78	467,31	37,90	5,31	32,38	136,18	11,54	11,24	-1,28	6,84	5,56	10,18	-0,88	-9,14	-62,6	-

Nastavak Priloga 3.

Piezometar	Uzorak	Datum uzorkovanja	Temperatura vode (°C)	ORP (mV)	pH	EC (µS/cm)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	∑ aniona (meq/l)	∑ kationa (meq/l)	IB (%)	Greška anioni (%)	Greška kationi (%)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	δ^2H (‰)	Napomena
D-3	ZG-91	24.05.2016.	15,1	325	7,18	855	64,01	22,04	31,77	416,20	31,87	4,80	27,08	115,51	9,64	9,50	-0,74	6,01	5,27	9,81	-0,33	-9,23	-63,8	-
B-5	ZG-92	24.05.2016.	15,3	324	7,05	1000	80,06	29,41	46,74	481,91	39,36	5,22	31,79	136,50	11,60	11,27	-1,45	7,43	5,99	10,7	-0,92	-9,12	-63,6	-
V-3	ZG-93	24.05.2016.	16,0	298	7,04	1013	76,64	32,55	50,82	474,61	35,72	4,21	32,72	143,03	11,52	11,49	-0,14	6,44	6,30	10,21	-0,36	-9,16	-63,2	-
B-15	ZG-94	24.05.2016.	16,4	334	6,98	1046	73,65	33,81	53,84	496,52	37,70	3,79	32,76	148,19	11,88	11,83	-0,23	6,36	6,14	9,87	0,62	-9,17	-63,5	-
A-2-1	ZG-95	27.05.2016.	13,3	326	7,37	546	20,28	10,98	17,25	299,37	6,02	1,39	20,97	80,92	6,02	6,09	0,59	4,84	5,43	10,46	-0,34	-9,14	-62,1	-
Sava	ZG-96	01.06.2016.	-	-	-	382	7,18	3,90	10,29	233,65	6,62	1,45	14,31	54,02	4,31	4,39	0,93	6,02	6,94	6,53	2,77	-9,36	-63,6	-
Mm-325	ZG-97	23.06.2016.	14,7	331	7,07	773	32,12	16,61	19,06	438,10	17,84	4,09	26,48	110,02	8,75	8,55	-1,16	6,19	5,03	8,84	-1,1	-8,89	-60,8	-
Mm-320	ZG-98	23.06.2016.	14,0	357	7,05	856	53,23	19,31	17,88	467,31	30,08	3,42	30,06	114,34	9,84	9,58	-1,38	6,98	5,60	7,78	-0,2	-8,93	-62	-
Mm-319	ZG-99	23.06.2016.	13,8	321	7,09	827	45,40	20,87	20,98	452,71	23,72	1,08	30,34	114,42	9,47	9,27	-1,11	6,78	5,68	9,36	0,04	-9,08	-63,7	-
Mm-311	ZG-100	23.06.2016.	13,1	332	7,17	686	22,44	13,79	15,98	401,59	14,94	2,47	24,85	99,08	7,77	7,70	-0,44	6,22	5,78	9,22	1,71	-8,82	-61,2	-
Ž-8	ZG-101	28.06.2016.	15,7	265	6,88	1104	107,70	11,06	65,17	507,47	43,56	4,54	32,76	150,16	12,89	12,20	-2,75	7,73	4,99	16,1	4,68	-8,93	-62,2	-
Ph-12	ZG-102	28.06.2016.	15,5	321	6,97	990	79,35	26,17	36,67	489,21	37,65	4,61	29,47	128,64	11,44	10,60	-3,82	7,22	3,42	9,64	-1,16	-9,02	-62,6	-
Mm-49	ZG-103	30.06.2016.	14,2	354	7,1	878	52,66	21,19	24,30	470,96	23,82	2,69	25,15	102,83	10,05	8,31	-9,51	6,75	-2,77	9,27	-0,01	-8,9	-60,7	-
Mm-322	ZG-104	30.06.2016.	13,5	310	7,12	809	43,19	22,35	16,43	438,10	25,04	2,43	26,93	100,01	9,10	8,36	-4,26	5,88	1,63	7,54	0,46	-9,16	-62,6	-
Mm-330	ZG-105	30.06.2016.	13,2	305	7,19	784	32,37	12,39	25,39	445,40	18,68	3,22	28,95	108,07	8,94	8,67	-1,54	6,56	5,03	8,3	1,75	-9,22	-63,1	-
Mm-333	ZG-106	30.06.2016.	13,7	487	7,02	953	84,13	21,61	19,69	478,26	43,00	4,73	28,66	120,14	10,97	10,34	-2,93	7,02	4,10	8,44	0,33	-9,13	-62	-
Pzo-8	ZG-107	30.06.2016.	14,3	356	7,17	657	20,52	5,76	14,81	394,29	20,00	2,40	23,11	87,71	7,44	7,21	-1,59	6,23	4,64	11,43	1,89	-9,19	-61,9	-
Mm-32	ZG-108	30.06.2016.	14,4	325	7,26	628	14,80	14,19	11,22	372,39	4,42	<LOQ	24,96	91,73	6,98	6,82	-1,15	5,30	4,15	7,17	1,22	-9,45	-63,8	-
Z-4	ZG-109	11.07.2016.	16,1	328	7,01	1150	114,79	20,54	73,32	511,12	45,63	5,51	35,52	145,94	13,47	12,33	-4,43	7,90	3,49	11,93	3	-9,16	-62	-
Sk-18	ZG-110	11.07.2016.	15,6	289	6,98	1082	95,10	17,62	63,10	503,82	42,20	5,85	34,83	148,12	12,54	12,24	-1,19	7,36	6,17	12,94	3,23	-9,12	-61,8	-
Z-7	ZG-111	11.07.2016.	16,5	306	7,07	1007	85,15	27,36	47,81	460,01	38,93	5,32	31,41	133,31	11,38	11,07	-1,39	6,10	4,72	10,24	0,54	-9,03	-62,3	-
Sk-16/2	ZG-112	12.07.2016.	15,4	310	7	1179	134,77	20,53	62,83	511,12	54,45	6,20	35,52	152,69	13,82	13,07	-2,79	7,92	5,15	12,99	2,91	-9,72	-62,1	-
Z-10	ZG-113	12.07.2016.	16,2	286	7,31	640	26,41	9,88	18,90	361,43	16,12	2,71	21,97	91,39	7,22	7,14	-0,57	6,03	5,46	9,71	1,84	-9,5	-61,6	-
Z-13	ZG-114	12.07.2016.	14,3	309	7,27	651	20,74	10,32	21,96	365,09	13,50	3,22	23,59	95,56	7,19	7,38	1,29	4,98	6,26	7,48	1,08	-9,89	-61,7	-
Čp-23	ZG-115	22.07.2016.	13,6	311	7,1	828	59,65	37,11	29,36	438,10	13,31	2,02	28,95	114,40	10,07	8,72	-7,19	9,77	2,60	7,86	0,93	-9,85	-64,1	-
VG-11	ZG-116	22.07.2016.	15,2	296	7,03	760	58,15	23,54	36,38	416,20	21,97	3,29	25,22	104,71	9,60	8,34	-7,01	11,62	4,64	8,03	0,78	-9,67	-62,5	-
Vg-9	ZG-117	22.07.2016.	15,4	291	7,13	760	58,19	24,52	41,49	416,20	16,72	2,49	25,42	104,03	9,72	8,07	-9,26	12,25	3,03	8,06	0,8	-9,71	-63,4	-
A-2-1	ZG-118	25.07.2016.	13,5	243	7,37	545	18,87	11,74	17,20	292,07	5,41	1,23	19,27	72,92	5,87	5,49	-3,30	3,68	0,38	9,09	-0,82	-9,45	-62,3	-
Vg-4	ZG-119	27.07.2016.	15,1	316	7,06	859	79,82	39,85	34,36	467,31	22,01	1,76	29,28	117,79	11,27	9,29	-9,63	13,49	3,91	7,57	0,94	-8,86	-62,1	-
Vg-10/2	ZG-120	27.07.2016.	13,5	322	7,21	680	17,45	29,99	23,83	401,59	6,10	1,64	27,24	97,50	8,05	7,41	-4,14	8,44	4,32	7,17	1,12	-9,2	-64,3	-
Lg-1	ZG-121	27.07.2016.	14,0	309	7,16	645	20,11	45,24	23,61	390,64	7,10	1,94	26,89	98,39	8,19	7,48	-4,53	11,89	7,40	7,18	1,7	-9,7	-65,2	-
Sava	ZG-122	05.07.2016.	-	-	-	405	16,80	10,21	18,89	244,61	8,23	2,09	16,44	60,54	5,04	4,79	-2,60	10,90	8,32	6,27	1,83	-9,44	-62,5	-
Mm-325	ZG-123	24.08.2016.	14,4	286	7,05	747	59,25	30,80	34,31	408,90	18,27	4,16	27,52	112,12	9,58	8,76	-4,49	12,40	7,96	7,92	-0,09	-9,09	-60,1	-
Mm-320	ZG-124	24.08.2016.	13,5	308	7,03	852	95,68	36,81	30,40	456,36	32,24	4,00	32,24	118,94	11,41	10,09	-6,10	14,48	8,45	7,52	0,26	-9,32	-61,9	-
Mm-319	ZG-125	24.08.2016.	14,0	281	6,92	845	85,92	38,08	34,72	445,40	26,88	1,58	32,58	120,56	11,06	9,91	-5,50	13,38	7,94	8,77	0,25	-9,44	-63	-
Mm-311	ZG-126	24.08.2016.	12,7	286	7	681	38,01	25,53	25,92	390,64	15,49	2,49	25,83	101,31	8,43	7,92	-3,10	10,61	7,53	8,94	3,09	-9,23	-61,4	-
Mm-49	ZG-127	25.08.2016.	13,7	316	7,06	887	104,41	40,24	40,48	463,66	30,72	5,01	31,36	123,41	12,04	10,20	-8,24	15,15	6,99	9,1	0,36	-9,05	-61	-
Mm-322	ZG-128	25.08.2016.	14,1	274	7,11	803	65,71	33,42	23,92	430,80	28,08	2,51	30,16	108,77	9,95	9,20	-3,95	10,68	6,77	7,82	0,51	-9,38	-63	-
Mm-330	ZG-129	25.08.2016.	12,9	284	7,16	795	46,12	18,46	32,66	438,10	20,59	2,57	31,23	114,26	9,46	9,23	-1,21	8,67	7,47	8,28	2,16	-9,35	-63	-
Mm-333	ZG-130	25.08.2016.	13,8	285	7,04	981	123,75	28,15	26,75	474,61	48,69	4,43	31,42	127,54	12,28	11,18	-4,69	11,18	6,53	8,58	-0,49	-9,17	-62,5	-
D-6	ZG-131	31.08.2016.	16,2	285	7,03	983	141,27	43,20	63,46	445,40	39,55	5,30	32,79	133,00	13,30	11,19	-8,62	15,01	6,48	9,88	0,49	-9,11	-62,9	-
D-3	ZG-132	31.08.2016.	16,4	301	7,02	958	106,26	38,60	51,36	452,71	39,63	5,58	31,65	129,55	12,11	10,94	-5,09	11,66	6,61	9,81	0	-8,92	-62,6	-
B-5	ZG-133	31.08.2016.	15,2	288	7,01	988	89,45	33,02	53,19	474,61	38,50	5,17	33,10	137,03	11,94	11,37	-2,46	9,45	7,01	10,43	0,55	-9,12	-63,4	-
V-3	ZG-134	31.08.2016.	15,9	273	7,03	1021	86,53	40,46	58,00	474,61	36,08	4,03	33,89	146,14	12,13	11,75	-1,58	8,60	7,03	9,99	0,71	-9,22	-62,7	-
B-15	ZG-135	31.08.2016.	15,8	284	7	1019	73,02	36,72	54,84	481,91	35,93	3,97	33,86	146,34	11,72	11,75	0,14	6,99	7,12	9,16	0,52	-9,29	-63,4	-

Nastavak Priloga 3.

Piezometar	Uzorak	Datum uzorkovanja	Temperatura vode (°C)	ORP (mV)	pH	EC (µS/cm)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	∑ aniona (meq/l)	∑ kationa (meq/l)	IB (%)	Greška anioni (%)	Greška kationi (%)	$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{2}H$ (‰)	Napomena
Ž-8	ZG-136	12.09.2016.	16,1	283	7,01	1083	126,68	13,83	71,49	489,21	42,67	5,05	31,01	131,69	13,30	11,11	-8,99	10,25	1,27	15,54	5,32	-9,1	-62,4	-
Z-4	ZG-137	12.09.2016.	16,0	293	6,97	1160	141,95	26,16	84,24	503,82	45,95	4,90	34,73	140,10	14,44	11,97	-9,33	10,90	1,58	12,32	2,47	-8,98	-62,2	-
Sk-18	ZG-138	12.09.2016.	15,7	302	6,96	1094	109,76	21,80	72,98	489,21	40,63	4,91	32,49	136,25	12,99	11,37	-6,65	8,55	1,91	12,44	3,1	-8,92	-61,9	-
Z-7	ZG-139	12.09.2016.	15,9	276	7,06	983	87,09	31,52	54,96	445,40	35,18	4,59	26,64	111,63	11,41	9,41	-9,60	7,44	-2,18	9,83	0,74	-8,97	-62,2	-
Sk-16/2	ZG-140	13.09.2016.	15,3	263	6,95	1114	104,08	20,79	58,93	489,21	46,19	4,98	32,25	132,68	12,52	11,41	-4,62	5,82	1,20	11,94	2,13	-8,95	-62,2	-
Z-10	ZG-141	13.09.2016.	14,6	286	7,22	677	30,15	12,73	21,51	336,55	15,69	2,15	21,58	88,66	7,02	6,94	-0,58	1,81	1,23	9,76	2,1	-9,31	-61,6	-
Z-13	ZG-142	13.09.2016.	15,0	282	7,23	622	16,91	10,37	24,16	355,97	11,74	2,31	20,75	83,45	6,98	6,44	-4,02	5,77	1,75	6,95	1,09	-9,37	-63	-
Ph-12	ZG-143	21.09.2016.	16,1	335	6,87	1005	80,12	25,18	37,83	498,35	33,37	-	27,82	128,15	11,62	10,14	-6,83	7,25	0,43	9,43	0,03	-9,11	-62,8	Kolona (kationi) ?
Pzo-8	ZG-144	22.09.2016.	13,4	303	7,3	679	21,91	7,23	16,67	401,27	19,35	-	21,18	87,19	7,66	6,94	-4,95	6,01	1,06	11,35	2,03	-9,03	-61,6	Kolona (kationi) ?
Mm-32	ZG-145	22.09.2016.	12,9	363	7,29	643	14,43	17,11	14,39	375,38	2,31	-	22,25	87,23	7,13	6,28	-6,34	5,20	-1,15	7,03	1,53	-9,41	-63,6	Kolona (kationi) ?
A-2-1	ZG-146	29.09.2016.	13,2	263	7,28	551	18,99	12,25	19,23	304,19	3,49	-	17,81	74,45	6,12	5,33	-6,87	5,24	-1,64	9,89	0,18	-9,38	-62,6	Kolona (kationi) ?
Čp-23	ZG-147	13.10.2016.	12,8	333	7,08	828	39,69	20,90	16,95	440,10	12,05	-	27,18	122,27	9,02	8,86	-0,90	4,29	3,40	-	-	-9,4	-64	Kolona (kationi) ?
Vg-11	ZG-148	13.10.2016.	13,9	320	7,09	746	14,39	7,75	12,56	420,69	19,18	-	23,05	106,71	7,69	8,06	2,35	1,50	3,84	-	-	-9,11	-62,1	Kolona (kationi) ?
Vg-9	ZG-149	13.10.2016.	13,6	315	7,13	755	13,38	7,14	13,56	417,45	16,48	-	24,23	109,93	7,62	8,20	3,66	0,44	4,10	-	-	-8,91	-62,9	Kolona (kationi) ?

Prilog 4. Piezometri na kojima su zabilježene koncentracije nitrita i amonij iona.

Hrvatske vode	DHMZ	Naziv	Broj analiza NO_2^- (mg/l)	Broj analiza NH_4^+ (mg/l)
52201	6162	Ir-111/D	1	32
52202	6163	Ir-111/P	3	3
52203	6164	Ir-112/D	-	33
52204	6165	Ir-112/P	-	3
52206	5296	Ir-2	-	1
52305	5023	Čdp-12/2	1	1
52306	5024	Čdp-12/3	1	1
52307	5025	Čdp-13/1	2	2
52308	5026	Čdp-13/2	-	1
52309	5011	Čdp-8/1	2	4
52310	5012	Čdp-8/2	5	17
52319	6100	Mp-11	3	3
52320	6099	Mp-5	4	-
52333	6095	Pkb-1/1/1	1	-
52341	5277	Pkb-5/1/3	1	-
52342	5276	Pkb-5/1/2	1	-
52346	6067	Čp-105/3	3	-
52347	6066	Čp-105/2	2	-
52348	6065	Čp-105/1	2	-
52349	6079	Čp-106/3	7	4
52352	11001	A-1-1	1	20
52353	11002	A-2-1	1	16
52354	11004	A-4-1	-	1
52404	5204	Mm-319	1	-
52405	5230	Mm-32	1	-
52406	5205	Mm-320	1	-
52407	5206	Mm-321	1	-
52415	6010	Mm-332	1	-
52423	6022	Pzo-14	1	-
52425	5228	Mm-329	3	7
52501	5254	Pb-5/3-2	2	-
52503	5225	Pb-6/1	1	-
52504	646	Ppe-11	1	-
52506	6176	Ppe-16	-	1
52509	6180	Pp-18/30	-	1
52510	6181	Pp-19	1	-
52511	5284	Pp-21	6	3
52512	5218	Pp-22	5	-
52518	5280	Pp-26/D	5	-
52519	6192	Pp-26/P	16	-
52520	5282	Pp-27/D	3	-
52521	5281	Pp-27/P	22	1
52523	6115	Ppe-20	2	-
52601	6116	Ž-7	-	1
52602	5199	Ž-8	-	1

Nastavak Priloga 4.

Hrvatske vode	DHMZ	Naziv	Broj analiza NO_2^- (mg/l)	Broj analiza NH_4^+ (mg/l)
52604	5212	Sk-15	-	1
52605	5213	Sk-16	-	1
52606	5214	Sk-17	-	1
52607	5086	Sk-18	-	2
52610	5285	Z-2	2	2
52612	5252	Z-4	1	1
52613	6206	Z-6	1	1
52614	5286	Z-7	-	1
52616	5287	Z-13	1	1
52701	6033	Pr-4	-	1
52703	6030	Psl-5	2	1
52704	6031	Psl-6	1	-
52705	205	Spb-10	2	-
52706	10002	Pr-7/2	1	-
53003	6146	Lg-1	19	1
53004	6147	Lg-2	3	-
53005	6148	Lg-4	27	-
53006	6140	P-7	1	-
53007	5185	Vg-1	-	2
53009	6149	Vg-3	2	-
53010	6128	Vg-4	1	-
53014	5243	Vg-10	2	-
53017	10028	Lg-2/2	1	-
53018	6139	Vg-10/2	2	-
53019	-	Vg-5/2	1	-
53105	724	Pz-26	3	-
53107	6256	Pz-33	11	-
53205	-	D-5	1	-
-	6262	JM-3	-	6
-	6269	JM-10	3	37
-	6270	JM-11	6	32
-	6273	JM-14	1	4
-	6280	JM-20	5	3
-	6284	JM-24	1	7
-	10005	Rk-1	8	8
-	6157	Rk-2	8	8
-	10006	Rk-3	8	8
-	10022	JM-27	2	13
-	10023	JM-28	5	22
-	10025	JM-30	1	34
-	10027	JM-32	2	12

Prilog 5. Korelacija nitrata s natrijem, kalijem i kloridima na razini piezometra.

Piezometar	Natrij (Na^+ mg/l)							Kalij (K^+ mg/l)							Kloridi (Cl^- mg/l)						
	Pearson			Spearman				Pearson			Spearman				Pearson			Spearman			
	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N
B-5	0,08	7,49E-01	4,56E-01	0,08	7,61E-01	4,48E-01	96	0,34	3,42E+00	9,47E-04	0,37	3,76E+00	3,01E-04	92	-0,36	-3,83E+00	2,29E-04	-0,45	-4,87E+00	4,32E-06	98
D-3	0,12	1,24E+00	2,18E-01	0,01	7,21E-02	9,43E-01	101	0,12	1,11E+00	2,69E-01	0,13	1,28E+00	2,04E-01	93	-0,04	-3,90E-01	6,98E-01	-0,16	-1,58E+00	1,16E-01	104
D-5	0,22	1,65E+00	1,05E-01	0,15	1,12E+00	2,66E-01	57	0,11	8,11E-01	4,21E-01	0,15	1,06E+00	2,96E-01	53	-0,12	-9,17E-01	3,63E-01	-0,25	-1,92E+00	6,00E-02	59
D-6	0,21	1,97E+00	5,17E-02	0,26	2,55E+00	1,26E-02	89	0,38	3,66E+00	4,50E-04	0,41	4,04E+00	1,21E-04	82	-0,12	-1,16E+00	2,50E-01	-0,20	-1,91E+00	5,92E-02	93
V-2	0,13	1,27E+00	2,06E-01	0,07	6,32E-01	5,29E-01	96	0,37	3,70E+00	3,74E-04	0,35	3,46E+00	8,56E-04	88	-0,08	-7,56E-01	4,52E-01	-0,07	-6,75E-01	5,01E-01	99
V-3	0,27	2,22E+00	2,98E-02	0,40	3,48E+00	9,28E-04	64	0,31	2,36E+00	2,17E-02	0,40	3,16E+00	2,63E-03	55	0,29	2,69E+00	8,70E-03	0,37	3,57E+00	6,02E-04	83
V-5	0,18	1,52E+00	1,33E-01	0,09	7,54E-01	4,53E-01	73	-0,08	-6,72E-01	5,04E-01	-0,13	-1,11E+00	2,70E-01	69	-0,25	-2,40E+00	1,87E-02	-0,30	-2,96E+00	3,96E-03	91
B-15	0,69	5,09E+00	2,20E-05	0,74	5,86E+00	2,68E-06	30	0,46	2,71E+00	1,14E-02	0,56	3,60E+00	1,22E-03	30	0,68	5,04E+00	2,24E-05	0,56	3,67E+00	9,84E-04	31
H-1	-0,26	-2,83E+00	5,50E-03	-0,27	-2,88E+00	4,81E-03	110	-0,18	-1,85E+00	6,76E-02	-0,23	-2,37E+00	1,97E-02	107	-0,39	-4,40E+00	2,49E-05	-0,41	-4,78E+00	5,54E-06	112
H-2	-0,08	-7,55E-01	4,52E-01	-0,11	-1,12E+00	2,64E-01	100	-0,39	-4,10E+00	8,59E-05	-0,45	-4,86E+00	4,59E-06	97	-0,10	-1,01E+00	3,15E-01	-0,09	-8,56E-01	3,94E-01	99
Ph-4	-0,02	-1,63E-01	8,71E-01	0,03	3,41E-01	7,34E-01	97	0,03	2,43E-01	8,08E-01	0,02	1,72E-01	8,64E-01	94	0,19	1,92E+00	5,73E-02	0,12	1,14E+00	2,57E-01	96
Ph-12	0,15	1,45E+00	1,51E-01	0,02	2,26E-01	8,22E-01	90	-0,04	-3,26E-01	7,45E-01	-0,17	-1,56E+00	1,22E-01	86	-0,16	-1,49E+00	1,41E-01	-0,23	-2,16E+00	3,36E-02	88
Ph-17	0,26	2,72E+00	7,75E-03	0,23	2,32E+00	2,22E-02	100	0,30	3,03E+00	3,18E-03	0,19	1,94E+00	5,51E-02	98	-0,03	-2,98E-01	7,66E-01	-0,03	-3,63E-01	7,17E-01	115
Pp-11	-0,16	-1,44E+00	1,55E-01	-0,26	-2,44E+00	1,69E-02	83	-0,48	-4,96E+00	3,77E-06	-0,57	-6,16E+00	2,62E-08	83	-0,37	-3,91E+00	1,72E-04	-0,37	-3,87E+00	1,95E-04	99
Pp-13	-0,08	-7,10E-01	4,80E-01	-0,15	-1,41E+00	1,61E-01	89	-0,43	-4,38E+00	3,31E-05	-0,47	-4,96E+00	3,48E-06	88	0,02	1,51E-01	8,80E-01	-0,01	-4,81E-02	9,62E-01	89
Pp-14	-0,26	-2,48E+00	1,52E-02	-0,35	-3,42E+00	9,78E-04	85	-0,52	-5,55E+00	3,42E-07	-0,60	-6,86E+00	1,20E-09	84	-0,34	-3,25E+00	1,65E-03	-0,39	-3,87E+00	2,17E-04	84
Pp-16	-0,36	-3,75E+00	3,05E-04	-0,38	-3,96E+00	1,45E-04	96	-0,48	-5,26E+00	9,31E-07	-0,50	-5,52E+00	3,18E-07	94	-0,37	-3,91E+00	1,72E-04	-0,35	-3,63E+00	4,54E-04	98
Pp-20	0,04	3,31E-01	7,42E-01	-0,06	-4,98E-01	6,20E-01	72	-0,43	-3,99E+00	1,60E-04	-0,45	-4,21E+00	7,57E-05	72	-0,35	-3,42E+00	9,63E-04	-0,32	-3,08E+00	2,78E-03	88
Pzo-21	0,33	2,22E+00	3,25E-02	0,27	1,75E+00	8,84E-02	41	0,41	2,80E+00	7,86E-03	0,53	3,95E+00	3,16E-04	41	0,14	9,30E-01	3,58E-01	0,23	1,48E+00	1,46E-01	43
Ir-111/D	0,11	1,50E-01	8,95E-01	-0,26	-3,78E-01	7,42E-01	4	0,56	9,45E-01	4,44E-01	0,54	9,18E-01	4,56E-01	4	0,04	1,38E-01	8,93E-01	0,39	1,32E+00	2,15E-01	12
Ir-111/P	0,11	6,77E-01	5,02E-01	0,05	3,15E-01	7,54E-01	41	-0,10	-6,09E-01	5,46E-01	-0,26	-1,66E+00	1,04E-01	41	0,39	3,31E+00	1,56E-03	0,38	3,24E+00	1,95E-03	64
Ir-112/D	0,55	1,32E+00	2,58E-01	0,71	2,01E+00	1,15E-01	6	0,35	7,49E-01	4,96E-01	0,44	9,74E-01	3,85E-01	6	0,35	1,11E+00	2,95E-01	-0,17	-5,09E-01	6,23E-01	11
Ir-112/P	-0,13	-9,57E-01	3,43E-01	0,25	1,88E+00	6,65E-02	53	0,62	5,65E+00	7,09E-07	0,60	5,39E+00	1,84E-06	53	0,61	6,22E+00	3,77E-08	0,54	5,18E+00	2,23E-06	68
Ir-2	0,17	6,29E-01	5,40E-01	0,06	2,23E-01	8,27E-01	15	-0,78	-4,42E+00	6,89E-04	-0,29	-1,11E+00	2,88E-01	15	0,22	1,19E+00	2,45E-01	0,36	2,07E+00	4,79E-02	30
Čdp-11/3	-0,30	-1,15E+00	2,71E-01	-0,03	-1,26E-01	9,02E-01	15	-0,47	-1,94E+00	7,45E-02	-0,32	-1,24E+00	2,38E-01	15	0,80	4,78E+00	3,57E-04	0,68	3,37E+00	5,04E-03	15
Čdp-12/2	-0,42	-1,73E+00	1,05E-01	-0,45	-1,90E+00	7,89E-02	16	-0,12	-4,49E-01	6,60E-01	-0,25	-9,50E-01	3,58E-01	16	0,67	4,91E+00	3,30E-05	0,63	4,31E+00	1,71E-04	31
Čdp-12/3	-0,54	-2,38E+00	3,18E-02	-0,34	-1,37E+00	1,92E-01	16	-0,47	-2,00E+00	6,53E-02	-0,39	-1,57E+00	1,40E-01	16	0,72	5,62E+00	4,58E-06	0,70	5,24E+00	1,29E-05	31
Čdp-13/1	0,63	4,00E+00	5,25E-04	0,51	2,92E+00	7,58E-03	26	0,09	4,29E-01	6,72E-01	0,18	9,08E-01	3,73E-01	26	0,22	1,63E+00	1,10E-01	0,15	1,07E+00	2,91E-01	54
Čdp-13/2	0,78	4,81E+00	2,27E-04	0,74	4,32E+00	6,09E-04	17	-0,20	-8,02E-01	4,35E-01	-0,31	-1,28E+00	2,20E-01	17	0,27	1,83E+00	7,39E-02	0,25	1,71E+00	9,51E-02	44
Čdp-8/1	0,10	6,26E-01	5,35E-01	-0,07	-4,28E-01	6,71E-01	41	0,24	1,57E+00	1,25E-01	0,03	1,58E-01	8,76E-01	41	0,10	7,53E-01	4,54E-01	0,02	1,77E-01	8,60E-01	59
Čdp-8/2	-0,17	-9,02E-01	3,75E-01	-0,27	-1,51E+00	1,41E-01	31	-0,43	-2,57E+00	1,54E-02	-0,44	-2,64E+00	1,33E-02	31	-0,21	-1,39E+00	1,70E-01	-0,20	-1,34E+00	1,86E-01	45
Čp-101	-0,24	-1,04E+00	3,14E-01	-0,38	-1,75E+00	9,72E-02	20	-0,39	-1,78E+00	9,24E-02	-0,43	-2,05E+00	5,57E-02	20	0,27	1,69E+00	9,99E-02	0,34	2,18E+00	3,56E-02	38
Čp-8	0,47	2,42E+00	2,47E-02	0,35	1,69E+00	1,06E-01	23	-0,08	-3,60E-01	7,23E-01	-0,06	-2,55E-01	8,01E-01	23	0,59	4,66E+00	3,51E-05	0,74	6,89E+00	2,68E-08	42
Mp-11	-0,20	-7,81E-01	4,48E-01	-0,12	-4,42E-01	6,65E-01	16	0,07	2,72E-01	7,89E-01	0,04	1,48E-01	8,85E-01	16	-0,66	-3,77E+00	1,40E-03	-0,66	-3,69E+00	1,68E-03	20
Mp-5	0,33	2,25E+00	3,04E-02	-0,17	-1,08E+00	2,87E-01	42	0,21	1,39E+00	1,74E-01	-0,03	-2,02E-01	8,41E-01	42	0,27	2,11E+00	3,90E-02	0,04	3,29E-01	7,43E-01	58
Pb-1/2	0,45	1,89E+00	8,03E-02	0,36	1,46E+00	1,66E-01	16	0,07	2,48E-01	8,08E-01	0,11	4,05E-01	6,92E-01	16	0,40	1,64E+00	1,24E-01	0,40	1,65E+00	1,22E-01	16
Pkb-1/1/3	0,08	4,34E-01	6,67E-01	0,04	2,35E-01	8,16E-01	32	0,15	8,26E-01	4,15E-01	0,06	3,51E-01	7,28E-01	32	-0,26	-1,83E+00	7,41E-02	-0,32	-2,30E+00	2,62E-02	49
Pkb-1/1/2	-0,20	-4,68E-01	6,60E-01	-0,07	-1,62E-01	8,78E-01	7	-0,45	-1,12E+00	3,13E-01	-0,02	-4,41E-02	9,67E-01	7	0,63	3,77E+00	1,06E-03	0,56	3,13E+00	4,84E-03	24
Pkb-1/1/1	-0,56	-9,48E-01	4,43E-01	-0,40	-6,17E-01	6,00E-01	4	-0,49	-7,99E-01	5,08E-01	-0,32	-4,71E-01	6,84E-01	4	0,74	4,72E+00	1,71E-04	0,62	3,37E+00	3,44E-03	20
Pkb-3/1/2	-0,18	-4,49E-01	6,69E-01	-0,19	-4,62E-01	6,61E-01	8	-0,05	-1,11E-01	9,15E-01	0,17	4,11E-01	6,95E-01	8	0,64	4,04E+00	5,07E-04	0,56	3,23E+00	3,72E-03	25
Pkb-3/1/1	-0,60	-1,81E+00	1,20E-01	-0,67	-2,22E+00	6,86E-02	8	-0,58	-1,75E+00	1,32E-01	-0,64	-2,06E+00	8,55E-02	8	0,79	6,17E+00	2,72E-06	0,34	1,71E+00	1,01E-01	25
Pkb-3/1/3	0,55	3,65E+00	9,45E-04	0,39	2,33E+00	2,63E-02	33	0,46	2,91E+00	6,55E-03	0,37	2,24E+00	3,25E-02	33	0,35	2,56E+00	1,37E-02	0,29	2,11E+00	4,00E-02	49
Pkb-5/1/3	0,43	2,57E+00	1,57E-02	0,46	2,79E+00	9,30E-03	31	0,46	2,77E+00	9,61E-03	0,30	1,68E+00	1,04E-01	31	0,34	2,44E+00	1,86E-02	0,46	3,49E+00	1,09E-03	47
Pkb-5/1/2	0,78	2,81E+00	3,74E-02	0,13	2,95E-01	7,80E-01	7	0,10	2,28E-01	8,29E-01	0,22	4,97E-01	6,40E-01	7	0,96	1,52E+01	3,82E-13	0,46	2,40E+00	2,53E-02	24
Čp-105/3	0,03	1,70E-01	8,66E-01	-0,08	-4,23E-01	6,75E-01	32	0,15	8,53E-01	4,01E-01	0,39	2,35E+00	2,58E-02	32	0,35	2,06E+00	4,82E-02	0,46	2,82E+00	8,50E-03	32

Nastavak Priloga 5.

Piezometar	Natrij (Na^+ mg/l)							Kalij (K^+ mg/l)							Kloridi (Cl^- mg/l)						
	Pearson			Spearman				Pearson			Spearman				Pearson			Spearman			
	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N
Čp-105/2	-0,60	-1,84E+00	1,16E-01	-0,61	-1,90E+00	1,06E-01	8	0,01	2,77E-02	9,79E-01	0,06	1,54E-01	8,82E-01	8	0,06	2,80E-01	7,82E-01	0,42	2,22E+00	3,68E-02	25
Čp-105/1	0,17	2,42E-01	8,31E-01	0,11	1,50E-01	8,95E-01	4	-0,39	-6,00E-01	6,09E-01	-0,06	-7,87E-02	9,44E-01	4	0,45	2,21E+00	3,95E-02	0,38	1,77E+00	9,33E-02	21
Čp-106/3	0,01	6,25E-02	9,51E-01	0,26	1,14E+00	2,70E-01	20	-0,04	-1,76E-01	8,62E-01	-0,22	-9,34E-01	3,63E-01	20	0,04	1,82E-01	8,58E-01	0,12	5,18E-01	6,11E-01	20
Pkb-5/1/1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	2,38E+00	2,91E-02	0,38	1,70E+00	1,06E-01	19
A-1-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	3,68E-01	7,18E-01	-0,06	-2,22E-01	8,27E-01	18
A-2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,54	2,76E+00	1,23E-02	0,91	9,53E+00	1,14E-08	21
A-4-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,88	7,90E+00	2,02E-07	0,90	8,84E+00	3,66E-08	21
A-5-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,83	6,41E+00	3,83E-06	0,88	8,02E+00	1,63E-07	21
A-7-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	1,32E+00	2,03E-01	0,50	2,49E+00	2,24E-02	21
Mm-310	0,15	1,93E+00	5,50E-02	0,15	1,97E+00	5,06E-02	163	-0,19	-2,49E+00	1,39E-02	-0,13	-1,72E+00	8,75E-02	166	0,02	2,62E-01	7,94E-01	0,02	2,46E-01	8,06E-01	186
Mm-311	0,08	1,01E+00	3,12E-01	0,12	1,55E+00	1,22E-01	155	-0,13	-1,62E+00	1,06E-01	-0,09	-1,07E+00	2,86E-01	159	0,17	2,37E+00	1,87E-02	0,13	1,80E+00	7,42E-02	188
Mm-319	-0,05	-5,83E-01	5,61E-01	-0,17	-2,12E+00	3,55E-02	160	-0,40	-5,51E+00	1,42E-07	-0,45	-6,50E+00	9,41E-10	164	-0,06	-8,56E-01	3,93E-01	0,06	7,68E-01	4,44E-01	195
Mm-32	0,79	5,38E+00	4,13E-05	0,81	5,96E+00	1,22E-05	20	0,68	3,98E+00	8,71E-04	0,78	5,36E+00	4,28E-05	20	0,84	9,16E+00	6,06E-11	0,82	8,72E+00	2,11E-10	38
Mm-320	-0,28	-3,75E+00	2,41E-04	-0,36	-5,05E+00	1,13E-06	169	-0,53	-8,16E+00	6,99E-14	-0,57	-9,18E+00	1,36E-16	174	-0,29	-4,13E+00	5,31E-05	-0,25	-3,59E+00	4,12E-04	195
Mm-321	-0,12	-1,50E+00	1,36E-01	-0,17	-2,22E+00	2,77E-02	160	-0,45	-6,41E+00	1,57E-09	-0,44	-6,27E+00	3,22E-09	163	-0,29	-4,15E+00	5,15E-05	-0,24	-3,37E+00	9,09E-04	188
Mm-322	-0,33	-3,35E+00	1,17E-03	-0,32	-3,24E+00	1,67E-03	92	-0,14	-1,34E+00	1,82E-01	-0,24	-2,45E+00	1,61E-02	97	-0,43	-4,75E+00	6,92E-06	-0,37	-3,98E+00	1,32E-04	99
Mm-323	-0,21	-2,61E+00	1,01E-02	-0,21	-2,59E+00	1,05E-02	152	-0,50	-7,18E+00	2,61E-11	-0,57	-8,67E+00	5,17E-15	158	-0,09	-1,17E+00	2,45E-01	0,05	6,98E-01	4,86E-01	170
Mm-324	0,00	-1,34E-02	9,89E-01	0,03	3,40E-01	7,35E-01	143	-0,16	-2,00E+00	4,70E-02	-0,18	-2,14E+00	3,39E-02	146	-0,02	-2,37E-01	8,13E-01	-0,12	-1,46E+00	1,48E-01	147
Mm-325	0,20	2,55E+00	1,17E-02	0,26	3,40E+00	8,52E-04	165	0,09	1,17E+00	2,45E-01	0,14	1,86E+00	6,45E-02	170	-0,14	-1,90E+00	5,83E-02	-0,09	-1,29E+00	1,99E-01	192
Mm-330	-0,11	-9,05E-01	3,69E-01	-0,22	-1,78E+00	7,96E-02	65	-0,31	-2,59E+00	1,20E-02	-0,25	-2,01E+00	4,83E-02	65	-0,15	-1,42E+00	1,59E-01	-0,13	-1,19E+00	2,37E-01	84
Mm-331	0,02	1,52E-01	8,80E-01	0,06	4,60E-01	6,47E-01	66	-0,22	-1,77E+00	8,09E-02	-0,03	-2,38E-01	8,13E-01	66	-0,02	-1,72E-01	8,64E-01	0,00	-6,19E-03	9,95E-01	84
Mm-332	-0,13	-1,58E+00	1,16E-01	-0,09	-1,12E+00	2,66E-01	143	-0,28	-3,43E+00	7,81E-04	-0,20	-2,37E+00	1,93E-02	143	-0,06	-8,05E-01	4,22E-01	-0,09	-1,11E+00	2,67E-01	170
Mm-333	-0,45	-3,91E+00	2,32E-04	-0,57	-5,45E+00	9,43E-07	63	-0,07	-5,44E-01	5,89E-01	0,01	1,09E-01	9,13E-01	63	-0,38	-3,24E+00	1,89E-03	-0,48	-4,37E+00	4,81E-05	65
Pzo-1	0,26	2,02E+00	4,84E-02	0,18	1,38E+00	1,73E-01	59	-0,05	-3,89E-01	6,99E-01	-0,05	-3,74E-01	7,10E-01	64	0,39	3,38E+00	1,24E-03	0,33	2,75E+00	7,70E-03	66
Pzo-2	0,12	9,75E-01	3,33E-01	-0,02	-1,48E-01	8,83E-01	72	-0,08	-7,28E-01	4,69E-01	0,00	-3,50E-02	9,72E-01	75	0,38	3,55E+00	6,55E-04	0,24	2,18E+00	3,23E-02	79
Pzo-8	0,08	5,91E-01	5,57E-01	0,20	1,41E+00	1,64E-01	51	-0,24	-1,72E+00	9,24E-02	-0,28	-2,04E+00	4,66E-02	51	0,65	7,01E+00	1,56E-09	0,53	5,10E+00	3,03E-06	68
Pzo-10	0,06	5,42E-01	5,90E-01	0,06	5,44E-01	5,88E-01	75	-0,11	-9,46E-01	3,47E-01	-0,04	-3,50E-01	7,27E-01	80	0,14	1,24E+00	2,20E-01	0,16	1,43E+00	1,55E-01	82
Pzo-12	0,11	7,88E-01	4,34E-01	0,17	1,18E+00	2,45E-01	51	-0,29	-2,17E+00	3,49E-02	-0,23	-1,68E+00	9,84E-02	52	-0,14	-1,18E+00	2,43E-01	-0,21	-1,79E+00	7,79E-02	72
Pzo-14	0,23	1,98E+00	5,20E-02	0,30	2,71E+00	8,41E-03	75	0,29	2,71E+00	8,35E-03	0,44	4,26E+00	5,74E-05	79	0,17	1,73E+00	8,74E-02	0,06	6,20E-01	5,37E-01	100
Mm-329	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	1,76E-01	8,66E-01	0,42	1,15E+00	2,95E-01	8
Mm-49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,72	4,27E+00	5,21E-04	0,49	2,33E+00	3,26E-02	19
Mm-72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pd-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	1,37E+00	1,89E-01	0,24	9,91E-01	3,36E-01	18
Pb-5/3/2	-0,02	-1,54E-01	8,78E-01	0,07	6,99E-01	4,86E-01	90	-0,19	-1,86E+00	6,69E-02	-0,13	-1,25E+00	2,15E-01	90	0,01	5,84E-02	9,54E-01	-0,04	-3,33E-01	7,40E-01	92
Pb-6/1	-0,12	-1,39E+00	1,67E-01	-0,07	-8,08E-01	4,21E-01	140	-0,06	-7,45E-01	4,57E-01	-0,13	-1,56E+00	1,22E-01	139	-0,15	-1,80E+00	7,46E-02	-0,18	-2,18E+00	3,08E-02	146
Ppe-11	-0,13	-1,60E+00	1,11E-01	-0,25	-3,11E+00	2,26E-03	147	0,00	-5,25E-02	9,58E-01	-0,13	-1,57E+00	1,17E-01	146	-0,28	-3,75E+00	2,44E-04	-0,35	-4,77E+00	4,08E-06	162
Ppe-16	0,02	1,98E-01	8,43E-01	-0,36	-4,89E+00	2,43E-06	162	-0,04	-5,20E-01	6,04E-01	0,00	4,15E-02	9,67E-01	161	-0,06	-8,35E-01	4,05E-01	-0,13	-1,80E+00	7,42E-02	181
Pp-18/30	-0,11	-1,05E+00	2,97E-01	-0,08	-7,55E-01	4,52E-01	88	0,01	1,38E-01	8,90E-01	0,12	1,11E+00	2,68E-01	88	0,01	6,11E-02	9,51E-01	-0,25	-2,50E+00	1,42E-02	92
Pp-19	0,11	1,44E+00	1,51E-01	0,11	1,32E+00	1,89E-01	158	0,23	2,96E+00	3,59E-03	0,43	5,91E+00	2,11E-08	155	0,55	8,79E+00	1,39E-15	0,47	6,94E+00	7,28E-11	176
Pp-21	0,31	3,84E+00	1,88E-04	0,31	3,73E+00	2,77E-04	136	0,38	4,77E+00	4,88E-06	0,32	3,91E+00	1,47E-04	134	0,03	3,99E-01	6,90E-01	-0,07	-8,16E-01	4,16E-01	150
Pp-22	-0,22	-2,60E+00	1,03E-02	0,04	4,79E-01	6,33E-01	132	0,01	9,86E-02	9,22E-01	0,10	1,14E+00	2,57E-01	131	0,09	1,02E+00	3,10E-01	0,26	3,02E+00	3,04E-03	131
Pp-23/5	-0,37	-4,09E+00	8,60E-05	-0,42	-4,68E+00	8,74E-06	107	-0,21	-2,25E+00	2,64E-02	-0,23	-2,39E+00	1,86E-02	107	-0,31	-3,35E+00	1,10E-03	-0,30	-3,32E+00	1,23E-03	110
Pp-24/D	0,00	-8,27E-03	9,93E-01	-0,07	-4,15E-01	6,81E-01	38	-0,37	-2,42E+00	2,07E-02	-0,41	-2,71E+00	1,02E-02	38	0,76	7,39E+00	5,38E-09	0,74	6,96E+00	2,14E-08	42
Pp-24/P	-0,13	-7,94E-01	4,32E-01	-0,04	-2,23E-01	8,25E-01	40	-0,36	-2,35E+00	2,43E-02	-0,33	-2,17E+00	3,67E-02	40	0,08	4,88E-01	6,28E-01	0,48	3,53E+00	1,04E-03	43
Pp-25/D	-0,17	-1,10E+00	2,76E-01	-0,20	-1,33E+00	1,90E-01	44	0,09	5,95E-01	5,55E-01	-0,24	-1,63E+00	1,11E-01	44	0,64	5,58E+00	1,32E-06	0,61	5,18E+00	5,04E-06	47

Nastavak Priloga 5.

Piezometar	Natrij (Na^+ mg/l)							Kalij (K^+ mg/l)							Kloridi (Cl^- mg/l)						
	Pearson			Spearman				Pearson			Spearman				Pearson			Spearman			
	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N
Pp-25/P	-0,12	-8,03E-01	4,27E-01	-0,04	-2,65E-01	7,93E-01	43	-0,06	-3,54E-01	7,25E-01	-0,37	-2,53E+00	1,55E-02	43	0,44	3,21E+00	2,52E-03	0,49	3,70E+00	6,03E-04	45
Pp-26/D	-0,38	-3,12E+00	2,90E-03	-0,37	-2,94E+00	4,77E-03	58	-0,05	-3,43E-01	7,33E-01	-0,47	-4,03E+00	1,70E-04	58	0,30	2,42E+00	1,86E-02	0,30	2,42E+00	1,85E-02	61
Pp-26/P	-0,25	-1,98E+00	5,23E-02	-0,34	-2,74E+00	8,29E-03	59	-0,08	-6,36E-01	5,27E-01	-0,31	-2,45E+00	1,74E-02	59	0,11	8,75E-01	3,85E-01	0,13	1,03E+00	3,07E-01	62
Pp-27/D	-0,17	-1,15E+00	2,56E-01	-0,33	-2,26E+00	2,90E-02	44	0,15	9,57E-01	3,44E-01	-0,28	-1,89E+00	6,50E-02	44	0,24	1,68E+00	1,01E-01	0,02	1,33E-01	8,95E-01	47
Pp-27/P	-0,35	-2,38E+00	2,19E-02	-0,37	-2,54E+00	1,49E-02	42	-0,22	-1,39E+00	1,71E-01	-0,15	-9,63E-01	3,41E-01	42	0,06	3,85E-01	7,02E-01	0,04	2,33E-01	8,17E-01	46
Pp-7	0,11	1,12E+00	2,64E-01	0,16	1,63E+00	1,06E-01	107	-0,06	-6,27E-01	5,32E-01	-0,01	-1,16E-01	9,08E-01	106	0,18	1,84E+00	6,86E-02	0,33	3,60E+00	4,89E-04	108
Ppe-20	0,20	8,56E-01	4,03E-01	0,36	1,66E+00	1,14E-01	20	-0,37	-1,70E+00	1,07E-01	0,01	6,12E-02	9,52E-01	20	0,17	9,52E-01	3,49E-01	0,27	1,57E+00	1,28E-01	32
Ž-7	0,39	1,78E+00	9,17E-02	0,28	1,25E+00	2,29E-01	20	0,13	5,36E-01	5,99E-01	0,25	1,04E+00	3,14E-01	18	0,47	3,17E+00	3,14E-03	0,35	2,21E+00	3,38E-02	37
Ž-8	-0,01	-3,88E-02	9,70E-01	0,21	6,68E-01	5,19E-01	12	0,85	4,47E+00	2,08E-03	0,49	1,59E+00	1,50E-01	10	-0,05	-3,07E-01	7,61E-01	0,27	1,83E+00	7,46E-02	46
Žk-1	0,71	1,05E+01	2,47E-18	0,75	1,17E+01	4,41E-21	112	0,52	6,29E+00	7,06E-09	0,58	7,48E+00	2,08E-11	110	0,73	1,28E+01	2,15E-25	0,79	1,53E+01	0,00E+00	144
Sk-15	-0,21	-1,11E+00	2,76E-01	-0,30	-1,58E+00	1,27E-01	28	0,08	4,05E-01	6,89E-01	0,10	4,88E-01	6,30E-01	26	0,27	2,46E+00	1,61E-02	0,33	2,98E+00	3,89E-03	77
Sk-16	0,04	3,51E-01	7,27E-01	0,01	7,40E-02	9,41E-01	93	-0,16	-1,48E+00	1,43E-01	-0,17	-1,62E+00	1,09E-01	90	0,09	8,91E-01	3,75E-01	-0,03	-3,35E-01	7,38E-01	107
Sk-17	-0,02	-1,96E-01	8,45E-01	0,04	3,73E-01	7,10E-01	91	-0,19	-1,85E+00	6,77E-02	-0,36	-3,66E+00	4,38E-04	89	-0,21	-2,60E+00	1,04E-02	-0,16	-1,87E+00	6,40E-02	142
Sk-18	0,12	1,17E+00	2,44E-01	0,23	2,22E+00	2,87E-02	93	-0,23	-2,19E+00	3,09E-02	-0,39	-3,96E+00	1,53E-04	91	0,18	2,14E+00	3,44E-02	0,25	3,09E+00	2,40E-03	143
Z-2	0,60	6,64E+00	3,57E-09	0,49	5,00E+00	3,34E-06	81	0,32	2,93E+00	4,41E-03	0,26	2,40E+00	1,86E-02	79	0,72	1,10E+01	1,56E-19	0,71	1,09E+01	2,13E-19	116
Z-4	0,60	7,00E+00	5,00E-10	0,51	5,46E+00	4,40E-07	89	0,20	1,84E+00	6,95E-02	0,29	2,79E+00	6,42E-03	87	0,76	1,34E+01	1,29E-26	0,76	1,36E+01	3,51E-27	137
Z-6	0,02	1,28E-01	8,98E-01	0,03	1,81E-01	8,57E-01	48	0,06	3,74E-01	7,10E-01	0,06	4,19E-01	6,78E-01	46	-0,04	-3,70E-01	7,12E-01	-0,26	-2,62E+00	1,02E-02	98
Z-7	-0,20	-1,85E+00	6,85E-02	-0,21	-1,99E+00	5,01E-02	86	-0,24	-2,23E+00	2,85E-02	-0,47	-4,77E+00	7,95E-06	84	-0,28	-3,36E+00	1,01E-03	-0,38	-4,72E+00	5,86E-06	135
Z-10	0,51	5,98E+00	3,23E-08	0,59	7,53E+00	1,89E-11	106	0,03	3,06E-01	7,60E-01	0,11	1,14E+00	2,57E-01	104	0,29	3,58E+00	4,76E-04	0,77	1,43E+01	4,76E-29	140
Z-13	0,25	1,52E+00	1,37E-01	0,26	1,58E+00	1,23E-01	37	-0,21	-1,21E+00	2,34E-01	-0,23	-1,38E+00	1,75E-01	35	0,25	2,12E+00	3,78E-02	0,45	4,14E+00	9,88E-05	69
Z-15	0,64	5,25E+00	5,36E-06	0,63	5,15E+00	7,27E-06	42	0,09	5,84E-01	5,63E-01	0,15	9,45E-01	3,51E-01	41	0,67	7,67E+00	6,39E-11	0,65	7,34E+00	2,56E-10	74
V-32/2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,76	6,48E+00	3,64E-07	0,75	6,23E+00	7,32E-07	32
Sk-16/2	0,04	1,14E-01	9,12E-01	0,28	8,40E-01	4,25E-01	10	-0,15	-4,31E-01	6,78E-01	0,13	3,82E-01	7,13E-01	10	0,13	7,11E-01	4,83E-01	0,46	2,77E+00	9,89E-03	30
Pr-4	0,00	5,54E-02	9,56E-01	0,09	1,13E+00	2,61E-01	155	0,19	2,39E+00	1,79E-02	0,24	3,04E+00	2,82E-03	154	0,16	1,94E+00	5,41E-02	0,32	4,10E+00	6,70E-05	152
Psl-4	-0,12	-1,39E+00	1,67E-01	-0,05	-5,52E-01	5,82E-01	135	-0,21	-2,50E+00	1,38E-02	-0,20	-2,29E+00	2,36E-02	134	-0,05	-6,29E-01	5,30E-01	0,08	8,81E-01	3,80E-01	133
Psl-5	0,13	1,43E+00	1,54E-01	0,28	3,21E+00	1,69E-03	120	0,14	1,59E+00	1,15E-01	0,21	2,38E+00	1,88E-02	120	-0,01	-1,63E-01	8,71E-01	0,27	3,06E+00	2,78E-03	121
Psl-6	0,09	9,78E-01	3,30E-01	0,17	1,91E+00	5,81E-02	123	-0,16	-1,82E+00	7,12E-02	-0,13	-1,48E+00	1,42E-01	123	0,02	1,94E-01	8,47E-01	0,14	1,54E+00	1,25E-01	123
Spb-10	0,02	2,72E-01	7,86E-01	0,18	2,22E+00	2,81E-02	151	0,23	2,86E+00	4,91E-03	0,26	3,34E+00	1,06E-03	150	0,22	2,79E+00	5,88E-03	0,35	4,54E+00	1,16E-05	151
Pr-7/2	0,36	1,44E+00	1,72E-01	0,51	2,20E+00	4,54E-02	16	0,29	1,12E+00	2,81E-01	0,25	9,85E-01	3,41E-01	16	0,51	2,30E+00	3,63E-02	0,41	1,75E+00	1,01E-01	17
Čdp-3/2	0,62	2,88E+00	1,28E-02	0,03	1,15E-01	9,10E-01	15	-0,08	-3,03E-01	7,67E-01	-0,36	-1,39E+00	1,88E-01	15	0,96	1,39E+01	5,61E-10	0,96	1,30E+01	1,39E-09	17
Čp-23	0,00	2,59E-02	9,79E-01	0,06	5,30E-01	5,98E-01	80	-0,03	-2,78E-01	7,82E-01	-0,01	-7,12E-02	9,43E-01	80	0,02	1,96E-01	8,45E-01	-0,06	-5,13E-01	6,10E-01	80
Lg-1	0,05	4,28E-01	6,70E-01	0,04	3,10E-01	7,57E-01	79	0,33	3,08E+00	2,88E-03	0,51	5,10E+00	2,38E-06	78	0,51	5,37E+00	7,64E-07	0,66	7,83E+00	1,77E-11	82
Lg-2	0,23	1,96E+00	5,45E-02	0,24	2,05E+00	4,42E-02	70	0,18	1,50E+00	1,40E-01	0,30	2,57E+00	1,25E-02	70	0,20	1,73E+00	8,89E-02	0,13	1,09E+00	2,80E-01	71
Lg-4	0,39	2,30E+00	2,85E-02	0,63	4,49E+00	9,69E-05	32	0,10	5,54E-01	5,84E-01	0,16	9,06E-01	3,72E-01	32	0,28	1,67E+00	1,06E-01	0,47	3,04E+00	4,72E-03	34
P-7	0,63	6,80E+00	2,84E-09	0,57	5,74E+00	2,27E-07	72	0,24	2,05E+00	4,39E-02	0,32	2,87E+00	5,38E-03	72	0,67	8,53E+00	3,77E-13	0,64	7,77E+00	1,35E-11	90
Vg-1	0,18	1,46E+00	1,50E-01	0,11	8,78E-01	3,83E-01	64	-0,03	-1,99E-01	8,43E-01	-0,07	-5,45E-01	5,88E-01	64	0,18	1,68E+00	9,64E-02	0,14	1,24E+00	2,20E-01	82
Vg-2	0,05	4,00E-01	6,90E-01	0,02	1,43E-01	8,87E-01	73	0,14	1,15E+00	2,52E-01	0,01	9,18E-02	9,27E-01	73	0,26	2,27E+00	2,66E-02	0,12	1,02E+00	3,11E-01	72
Vg-3	0,48	5,80E+00	5,82E-08	0,52	6,49E+00	2,22E-09	117	0,39	4,49E+00	1,69E-05	0,44	5,30E+00	5,76E-07	117	0,52	6,48E+00	2,33E-09	0,51	6,44E+00	2,75E-09	118
Vg-4	0,32	3,05E+00	3,10E-03	0,45	4,62E+00	1,40E-05	85	0,25	2,34E+00	2,18E-02	0,29	2,74E+00	7,57E-03	85	0,25	2,54E+00	1,26E-02	0,49	5,54E+00	2,50E-07	101
Vg-5	0,24	2,03E+00	4,58E-02	0,49	4,63E+00	1,67E-05	71	0,46	4,32E+00	5,10E-05	0,49	4,66E+00	1,47E-05	71	0,78	1,03E+01	1,23E-15	0,77	1,00E+01	4,62E-15	71
Vg-6	-0,03	-2,25E-01	8,23E-01	-0,22	-1,80E+00	7,67E-02	63	-0,45	-3,93E+00	2,19E-04	-0,48	-4,30E+00	6,24E-05	63	0,12	9,77E-01	3,33E-01	0,15	1,19E+00	2,40E-01	64
Vg-10	-0,37	-3,01E+00	3,91E-03	-0,23	-1,78E+00	8,04E-02	58	0,06	4,61E-01	6,46E-01	0,31	2,46E+00	1,71E-02	58	0,08	6,57E-01	5,14E-01	0,90	1,63E+01	4,11E-24	64
Vg-11	0,41	2,49E+00	1,84E-02	0,58	3,96E+00	4,05E-04	33	-0,15	-8,70E-01	3,91E-01	-0,07	-4,02E-01	6,91E-01	33	0,51	3,39E+00	1,86E-03	0,66	4,92E+00	2,53E-05	34
Vg-9	0,40	2,64E+00	1,21E-02	0,47	3,27E+00	2,34E-03	39	0,24	1,52E+00	1,37E-01	0,33	2,14E+00	3,86E-02	39	0,66	5,43E+00	3,50E-06	0,72	6,31E+00	2,12E-07	40
Lg-2/2	-0,18	-5,73E-01	5,79E-01	-0,10	-3,23E-01	7,53E-01	12	-0,23	-7,38E-01	4,77E-01	-0,13	-4,25E-01	6,80E-01	12	0,04	1,15E-01	9,11E-01	0,02	5,54E-02	9,57E-01	12

Nastavak Priloga 5.

Piezometar	Natrij (Na^+ mg/l)							Kalij (K^+ mg/l)							Kloridi (Cl^- mg/l)						
	Pearson			Spearman				Pearson			Spearman				Pearson			Spearman			
	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N	r	t-test	p	ρ	t-test	p	N
Vg-10/2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	1,29E+00	2,24E-01	0,18	6,13E-01	5,52E-01	13
Pz-2	0,24	1,67E+00	1,03E-01	-0,03	-1,90E-01	8,50E-01	47	-0,20	-1,36E+00	1,81E-01	-0,36	-2,61E+00	1,21E-02	47	0,40	2,93E+00	5,33E-03	0,28	1,99E+00	5,24E-02	47
Pz-4	-0,34	-2,45E+00	1,83E-02	-0,26	-1,81E+00	7,65E-02	48	-0,36	-2,59E+00	1,29E-02	-0,32	-2,25E+00	2,91E-02	48	0,06	3,92E-01	6,97E-01	0,10	6,68E-01	5,07E-01	48
Pz-21	-0,14	-1,22E+00	2,27E-01	-0,03	-2,50E-01	8,03E-01	77	-0,29	-2,66E+00	9,67E-03	-0,42	-4,03E+00	1,32E-04	77	0,10	9,81E-01	3,29E-01	0,20	1,99E+00	4,97E-02	93
Pz-26	-0,15	-1,25E+00	2,14E-01	-0,17	-1,42E+00	1,59E-01	74	-0,24	-2,09E+00	3,99E-02	-0,18	-1,59E+00	1,17E-01	74	0,09	8,54E-01	3,95E-01	0,26	2,57E+00	1,17E-02	90
Pz-33	0,11	7,17E-01	4,77E-01	0,08	5,71E-01	5,71E-01	47	-0,35	-2,53E+00	1,48E-02	-0,45	-3,35E+00	1,64E-03	47	0,24	2,14E+00	3,58E-02	0,24	2,12E+00	3,77E-02	74
Pz-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	5,76E-02	9,54E-01	-0,10	-5,50E-01	5,86E-01	31
Pz-22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,06	-3,15E-01	7,55E-01	-0,17	-9,31E-01	3,59E-01	32
JM-3	0,54	3,70E+00	7,54E-04	0,38	2,42E+00	2,11E-02	36	0,22	1,32E+00	1,94E-01	0,42	2,67E+00	1,15E-02	36	0,73	6,08E+00	7,57E-07	0,29	1,72E+00	9,47E-02	35
JM-10	-0,04	-2,20E-01	8,28E-01	0,01	4,36E-02	9,66E-01	30	0,04	0,19	0,85	-0,01	-7,71E-02	9,39E-01	30	0,05	2,75E-01	7,85E-01	0,04	2,08E-01	8,37E-01	30
JM-11	-0,13	-6,49E-01	5,22E-01	-0,28	-1,51E+00	1,43E-01	28	-0,08	-4,33E-01	6,68E-01	-0,26	-1,36E+00	1,86E-01	28	-0,19	-9,65E-01	3,44E-01	-0,38	-2,07E+00	4,81E-02	28
JM-14	0,23	1,07E+00	2,98E-01	0,47	2,41E+00	2,54E-02	23	0,18	8,27E-01	4,18E-01	0,52	2,79E+00	1,10E-02	23	0,60	3,33E+00	3,32E-03	0,56	3,04E+00	6,46E-03	22
JM-20	0,47	3,15E+00	3,32E-03	0,25	1,53E+00	1,35E-01	37	0,04	2,37E-01	8,14E-01	0,12	7,21E-01	4,76E-01	37	0,13	7,96E-01	4,31E-01	0,07	4,13E-01	6,82E-01	37
JM-24	0,36	2,22E+00	3,30E-02	0,46	3,06E+00	4,34E-03	36	0,32	2,00E+00	5,29E-02	0,51	3,52E+00	1,23E-03	37	0,47	3,14E+00	3,41E-03	0,37	2,33E+00	2,54E-02	37
JM-27	0,37	2,37E+00	2,33E-02	0,24	1,46E+00	1,52E-01	37	-0,02	-9,59E-02	9,24E-01	0,11	6,41E-01	5,25E-01	37	0,37	2,32E+00	2,63E-02	0,47	3,17E+00	3,19E-03	37
JM-28	-0,16	-6,24E-01	5,43E-01	-0,24	-9,18E-01	3,74E-01	16	-0,17	-6,30E-01	5,39E-01	-0,29	-1,14E+00	2,74E-01	16	-0,06	-2,19E-01	8,30E-01	-0,22	-8,46E-01	4,12E-01	16
JM-30	0,04	2,53E-01	8,02E-01	0,21	1,24E+00	2,22E-01	36	0,14	8,43E-01	4,05E-01	0,26	1,58E+00	1,24E-01	36	-0,03	-1,71E-01	8,65E-01	0,29	1,74E+00	9,12E-02	36
JM-32	-0,04	-2,19E-01	8,28E-01	0,35	2,21E+00	3,36E-02	37	-0,41	-2,65E+00	1,19E-02	-0,49	-3,28E+00	2,35E-03	37	0,31	1,94E+00	6,02E-02	0,34	2,16E+00	3,75E-02	37

Prilog 6. Statistički pokazatelji korišteni pri odabiru piezometara za procjenu trendova koncentracija nitrata.

Piezometar	Područje	< od ili 0 podaci	Stršeće i ekstremne vrijednosti	Broj kvartala	Broj uzastopnih kvartala	Najveći uzastopni nedostatak kvartala	Ukupni nedostatak kvartala	Razdoblje trend	Trend
B-5	Centar grada	0	1	92	40	2	8	1991.-2015.	Da
D-3	Centar grada	0	4	86	28	2	6	1991.-2013.	Da
D-5	Centar grada	0	3	47	12	2	17	1991.-2006.	Ne
D-6	Centar grada	0	0	94	40	2	6	1991.-2015.	Da
V-2	Centar grada	0	1	90	35	2	10	1991.-2015.	Da
V-3	Centar grada	0	1	73	18	2	23	1992.-2015.	Da
V-5	Centar grada	0	3	83	20	2	13	1992.-2015.	Da
B-15	Centar grada	0	2	41	33	1	3	2003.-2013.	Da
H-1	Centar grada	0	3	81	39	2	7	1994.-2015.	Da
H-2	Centar grada	0	5	56	24	2	8	1991.-2006.	Da
Ph-4	Centar grada	0	2	55	55	1	1	1993.-2006.	Da
Ph-12	Centar grada	0	4	92	69	2	8	1991.-2015.	Da
Ph-17	Centar grada	0	1	90	32	2	10	1991.-2015.	Da
Ir-111/D	Ivanja Reka	58	2	9	2	31	47	2000.-2013.	Ne
Ir-111/P	Ivanja Reka	4	6	52	27	2	8	1999.-2013.	Da
Ir-112/D	Ivanja Reka	59	1	9	3	26	35	2004.-2014.	Ne
Ir-112/P	Ivanja Reka	3	1	56	22	2	8	1999.-2014.	Da
Ir-2	Ivanja Reka	2	3	25	11	3	7	2007.-2014.	Ne
JM-3	Jakuševec	0	3	31	11	2	25	2002.-2015.	Ne
JM-10	Jakuševec	6	4	25	4	8	31	2002.-2015.	Ne
JM-11	Jakuševec	4	1	24	4	7	32	2002.-2015.	Ne
JM-14	Jakuševec	0	0	21	11	1	3	2002.-2007.	Ne
JM-20	Jakuševec	0	5	30	7	7	26	2002.-2015.	Ne
JM-24	Jakuševec	0	2	32	11	7	24	2002.-2015.	Ne
JM-27	Jakuševec	0	0	34	11	7	22	2002.-2015.	Ne
JM-28	Jakuševec	7	1	14	5	12	30	2002.-2012.	Ne
JM-30	Jakuševec	1	3	30	5	8	26	2002.-2015.	Ne
JM-32	Jakuševec	0	0	34	11	8	22	2002.-2015.	Ne

Nastavak Priloga 6.

Piezometar	Područje	< od ili 0 podaci	Stršeće i ekstremne vrijednosti	Broj kvartala	Broj uzastopnih kvartala	Najveći uzastopni nedostatak kvartala	Ukupni nedostatak kvartala	Razdoblje trend	Trend
Čdp-11/3	Kosnica	0	0	15	2	2	17	1999.-2006.	Ne
Čdp-12/2	Kosnica	2	3	28	2	4	32	1999.-2013.	Ne
Čdp-12/3	Kosnica	2	1	30	2	2	30	1999.-2013.	Ne
Čdp-13/1	Kosnica	5	3	40	16	2	16	2000.-2013.	Da
Čdp-13/2	Kosnica	4	0	42	20	2	18	1999.-2013.	Da
Čdp-8/1	Kosnica	2	4	45	24	2	19	1999.-2014.	Da
Čdp-8/2	Kosnica	4	3	40	24	2	16	1999.-2012.	Da
Čp-101	Kosnica	0	1	35	5	2	45	1996.-2015.	Ne
Čp-8	Kosnica	0	1	39	5	5	49	1994.-2015.	Ne
Mp-11	Kosnica	0	0	19	5	25	33	1999.-2011.	Ne
Mp-5	Kosnica	3	4	37	25	2	15	2002.-2014.	Da
Pb-1/2	Kosnica	0	3	13	1	3	19	1999.-2006.	Ne
Pkb-1/1/3	Kosnica	0	2	43	27	2	9	2003.-2015.	Da
Pkb-1/1/2	Kosnica	0	0	24	2	4	28	2003.-2015.	Ne
Pkb-1/1/1	Kosnica	0	2	19	2	4	33	2003.-2015.	Ne
Pkb-3/1/2	Kosnica	0	1	24	2	3	28	2003.-2015.	Ne
Pkb-3/1/1	Kosnica	0	1	24	2	3	28	2003.-2015.	Ne
Pkb-3/1/3	Kosnica	0	1	43	27	2	9	2003.-2015.	Da
Pkb-5/1/3	Kosnica	0	0	43	27	2	9	2003.-2015.	Da
Pkb-5/1/2	Kosnica	0	1	23	2	3	29	2003.-2015.	Ne
Čp-105/3	Kosnica	0	1	28	3	3	24	2003.-2015.	Ne
Čp-105/2	Kosnica	0	2	23	2	3	29	2003.-2015.	Ne
Čp-105/1	Kosnica	0	2	19	2	4	33	2003.-2015.	Ne
Čp-106/3	Kosnica	0	3	14	3	2	10	2003.-2008.	Ne
Pkb-5/1/1	Kosnica	1	0	19	2	5	29	2004.-2015.	Ne
A-1-1	Kosnica	3	0	17	5	2	7	2010.-2015.	Ne
A-2-1	Kosnica	0	0	20	12	2	4	2010.-2015.	Ne
A-4-1	Kosnica	0	0	20	12	2	4	2010.-2015.	Ne

Nastavak Priloga 6.

Piezometar	Područje	< od ili 0 podaci	Stršeće i ekstremne vrijednosti	Broj kvartala	Broj uzastopnih kvartala	Najveći uzastopni nedostatak kvartala	Ukupni nedostatak kvartala	Razdoblje trend	Trend
A-5-1	Kosnica	0	1	19	12	3	5	2010.-2015.	Ne
A-7-1	Kosnica	0	1	19	12	3	5	2010.-2015.	Ne
Mm-310	Mala Mlaka	0	6	85	80	2	3	1994.-2015.	Da
Mm-311	Mala Mlaka	0	2	95	81	2	5	1991.-2015.	Da
Mm-319	Mala Mlaka	1	10	93	80	2	7	1991.-2015.	Da
Mm-32	Mala Mlaka	0	0	41	4	2	23	2000.-2015.	Ne
Mm-320	Mala Mlaka	0	9	96	81	2	4	1991.-2015.	Da
Mm-321	Mala Mlaka	0	1	95	83	2	5	1991.-2015.	Da
Mm-322	Mala Mlaka	0	1	83	59	2	9	1991.-2013.	Da
Mm-323	Mala Mlaka	0	5	91	27	1	5	1992.-2015.	Da
Mm-324	Mala Mlaka	0	6	56	50	2	4	1992.-2006.	Da
Mm-325	Mala Mlaka	0	9	93	80	1	3	1992.-2015.	Da
Mm-330	Mala Mlaka	0	8	72	38	1	12	1995.-2015.	Da
Mm-331	Mala Mlaka	0	3	75	21	1	13	1994.-2015.	Da
Mm-332	Mala Mlaka	0	4	83	78	1	1	1995.-2015.	Da
Mm-333	Mala Mlaka	0	3	57	11	2	19	1997.-2015.	Ne
Pzo-1	Mala Mlaka	0	1	51	11	2	14	1991.-2006.	Ne
Pzo-2	Mala Mlaka	0	3	74	11	2	26	1991.-2015.	Ne
Pzo-8	Mala Mlaka	0	15	58	15	2	18	1997.-2015.	Ne
Pzo-10	Mala Mlaka	0	3	58	48	2	6	1991.-2006.	Da
Pzo-12	Mala Mlaka	0	5	71	18	2	25	1992.-2015.	Da
Pzo-14	Mala Mlaka	0	4	70	25	2	14	1991.-2011.	Da
Mm-329	Mala Mlaka	8	3	8	2	16	32	2001.-2010.	Ne
Mm-49	Mala Mlaka	0	1	28	7	1	8	2007.-2015.	Da
Mm-72	Mala Mlaka	0	0	3	0	11	13	2012.-2015.	Ne
Pd-9	Mala Mlaka	0	0	27	3	1	9	2007.-2015.	Ne
Pb-5/3/2	Petruševec	0	0	59	35	1	1	1997.-2011.	Da
Pb-6/1	Petruševec	0	1	76	72	2	2	1993.-2011.	Da

Nastavak Priloga 6.

Piezometar	Područje	< od ili 0 podaci	Stršeće i ekstremne vrijednosti	Broj kvartala	Broj uzastopnih kvartala	Najveći uzastopni nedostatak kvartala	Ukupni nedostatak kvartala	Razdoblje trend	Trend
Ppe-11	Petruševec	4	14	90	82	1	6	1992.-2015.	Da
Ppe-16	Petruševec	10	1	95	60	1	5	1991.-2015.	Da
Pp-18/30	Petruševec	1	3	72	35	1	4	1997.-2015.	Da
Pp-19	Petruševec	0	16	97	53	1	3	1991.-2015.	Da
Pp-21	Petruševec	7	16	93	55	1	3	1992.-2015.	Da
Pp-22	Petruševec	0	6	32	30	0	2	1999.-2006.	Da
Pp-23/5	Petruševec	5	0	76	72	2	4	1996.-2015.	Da
Pp-24/D	Petruševec	0	0	35	25	1	5	1999.-2008.	Da
Pp-24/P	Petruševec	0	0	35	25	1	5	1999.-2008.	Da
Pp-25/D	Petruševec	0	5	60	28	2	8	1999.-2015.	Da
Pp-25/P	Petruševec	3	1	61	31	1	7	1999.-2015.	Da
Pp-26/D	Petruševec	2	3	60	40	2	8	1999.-2015.	Da
Pp-26/P	Petruševec	2	2	61	40	1	7	1999.-2015.	Da
Pp-27/D	Petruševec	0	1	63	41	2	5	1999.-2015.	Da
Pp-27/P	Petruševec	4	0	61	40	2	7	1999.-2015.	Da
Pp-7	Petruševec	2	4	77	74	1	3	1996.-2015.	Da
Ppe-20	Sašnjak-Žitnjak	0	1	48	38	2	4	2003.-2015.	Da
Ž-7	Sašnjak-Žitnjak	0	1	18	4	3	18	2007.-2015.	Ne
Ž-8	Sašnjak-Žitnjak	0	5	41	29	2	11	2003.-2015.	Da
Žk-1	Sašnjak-Žitnjak	0	0	93	53	1	7	1991.-2015.	Da
Sk-15	Sašnjak-Žitnjak	0	4	34	30	1	2	2007.-2015.	Da
Sk-16	Sašnjak-Žitnjak	0	10	61	37	2	6	1994.-2010.	Da
Sk-17	Sašnjak-Žitnjak	0	4	93	74	1	7	1991.-2015.	Da
Sk-18	Sašnjak-Žitnjak	0	5	91	75	1	5	1992.-2015.	Da
Z-2	Sašnjak-Žitnjak	0	1	73	63	1	3	1997.-2015.	Da
Z-4	Sašnjak-Žitnjak	0	0	92	63	1	4	1992.-2015.	Da
Z-6	Sašnjak-Žitnjak	0	3	62	27	2	10	1998.-2015.	Da

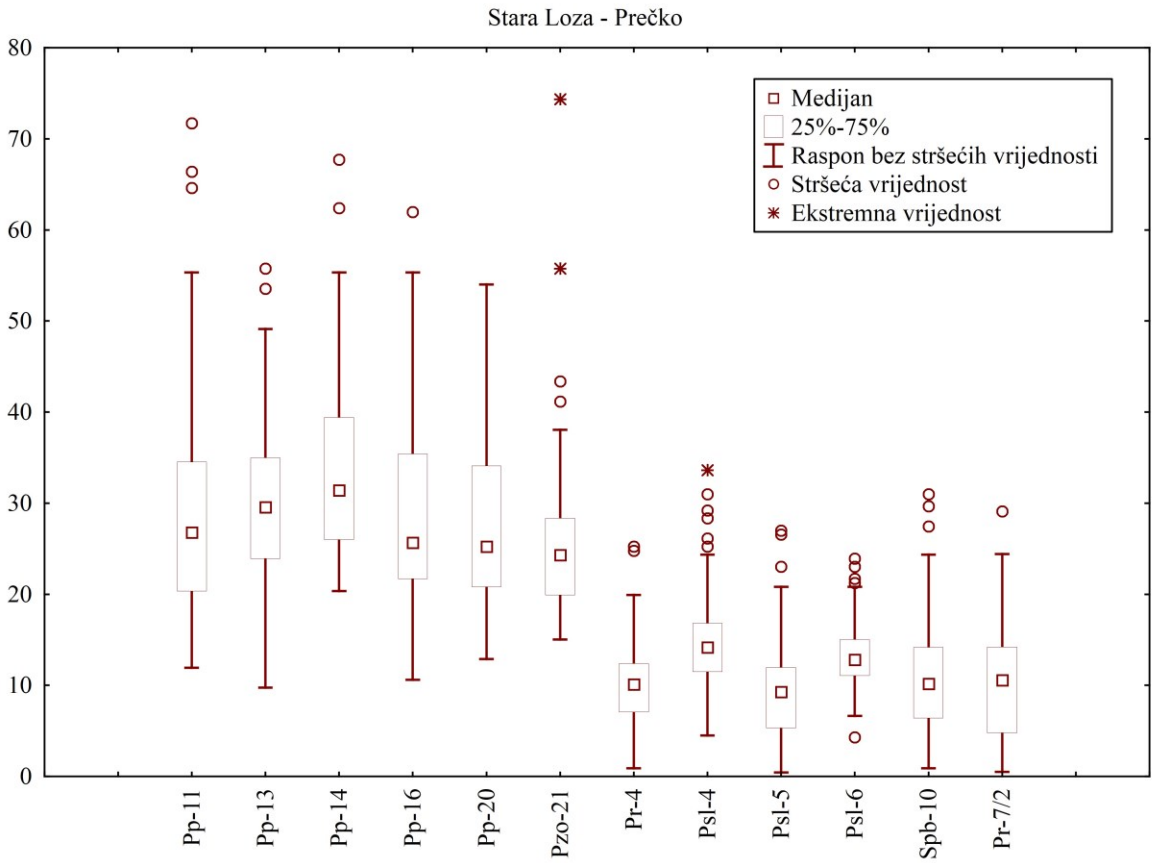
Nastavak Priloga 6.

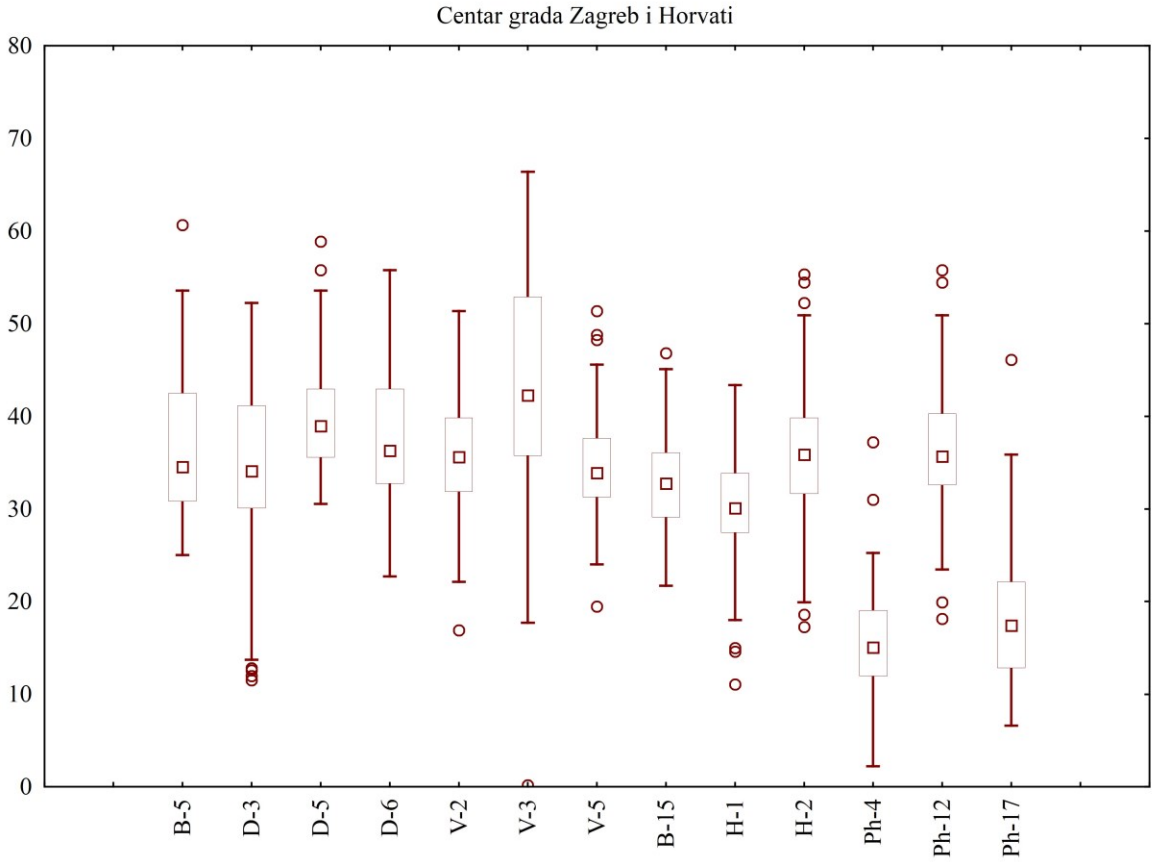
Piezometar	Područje	< od ili 0 podaci	Stršeće i ekstremne vrijednosti	Broj kvartala	Broj uzastopnih kvartala	Najveći uzastopni nedostatak kvartala	Ukupni nedostatak kvartala	Razdoblje trend	Trend
Z-7	Sašnjak-Žitnjak	0	4	90	76	2	6	1992.-2015.	Da
Z-10	Sašnjak-Žitnjak	0	2	89	58	2	7	1992.-2015.	Da
Z-13	Sašnjak-Žitnjak	0	2	47	18	2	9	2002.-2015.	Da
Z-15	Sašnjak-Žitnjak	0	1	47	33	1	1	2002.-2013.	Da
V-32/2	Sašnjak-Žitnjak	0	1	30	12	2	6	2007.-2015.	Ne
Sk-16/2	Sašnjak-Žitnjak	0	1	21	17	2	3	2010.-2015.	Da
Pp-11	Stara Loza - Prečko	0	3	85	72	2	3	1994.-2015.	Da
Pp-13	Stara Loza - Prečko	0	2	58	56	1	2	1992.-2006.	Da
Pp-14	Stara Loza - Prečko	0	2	55	55	0	1	1993.-2006.	Da
Pp-16	Stara Loza - Prečko	0	1	90	61	2	6	1992.-2015.	Da
Pp-20	Stara Loza - Prečko	0	0	83	71	2	5	1994.-2015.	Da
Pzo-21	Stara Loza - Prečko	0	4	36	8	4	28	1991.-2006.	Ne
Pr-4	Stara Loza - Prečko	0	2	95	85	2	5	1991.-2015.	Da
Psl-4	Stara Loza - Prečko	0	8	57	47	2	7	1991.-2006.	Da
Psl-5	Stara Loza - Prečko	0	3	79	37	2	9	1994.-2015.	Da
Psl-6	Stara Loza - Prečko	0	8	83	55	2	5	1994.-2015.	Da
Spb-10	Stara Loza - Prečko	0	3	93	45	2	7	1991.-2015.	Da
Pr-7/2	Stara Loza - Prečko	0	1	33	25	2	3	2007.-2015.	Da
Čdp-3/2	Velika Gorica	0	2	44	12	2	20	2000.-2015.	Ne
Čp-23	Velika Gorica	0	1	64	10	3	28	1993.-2015.	Ne
Lg-1	Velika Gorica	0	2	41	29	2	3	2005.-2015.	Da
Lg-2	Velika Gorica	3	7	52	34	1	4	1995.-2008.	Da
Lg-4	Velika Gorica	1	4	31	28	1	1	2006.-2013.	Da
P-7	Velika Gorica	0	2	80	29	2	12	1993.-2015.	Da
Vg-1	Velika Gorica	0	9	69	34	2	7	1997.-2015.	Da
Vg-2	Velika Gorica	0	1	53	24	1	3	1993.-2006.	Da
Vg-3	Velika Gorica	0	20	73	41	1	3	1994.-2012.	Da
Vg-4	Velika Gorica	0	3	87	45	2	5	1993.-2015.	Da

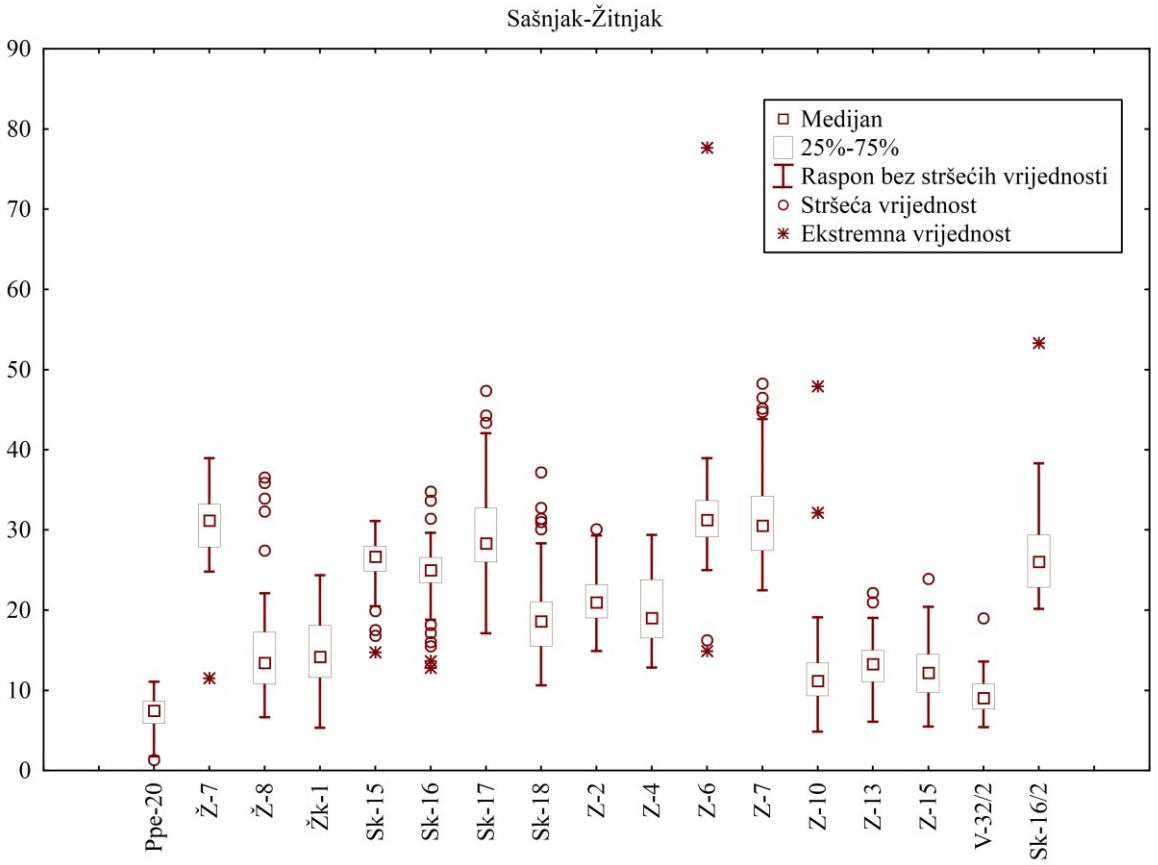
Nastavak Priloga 6.

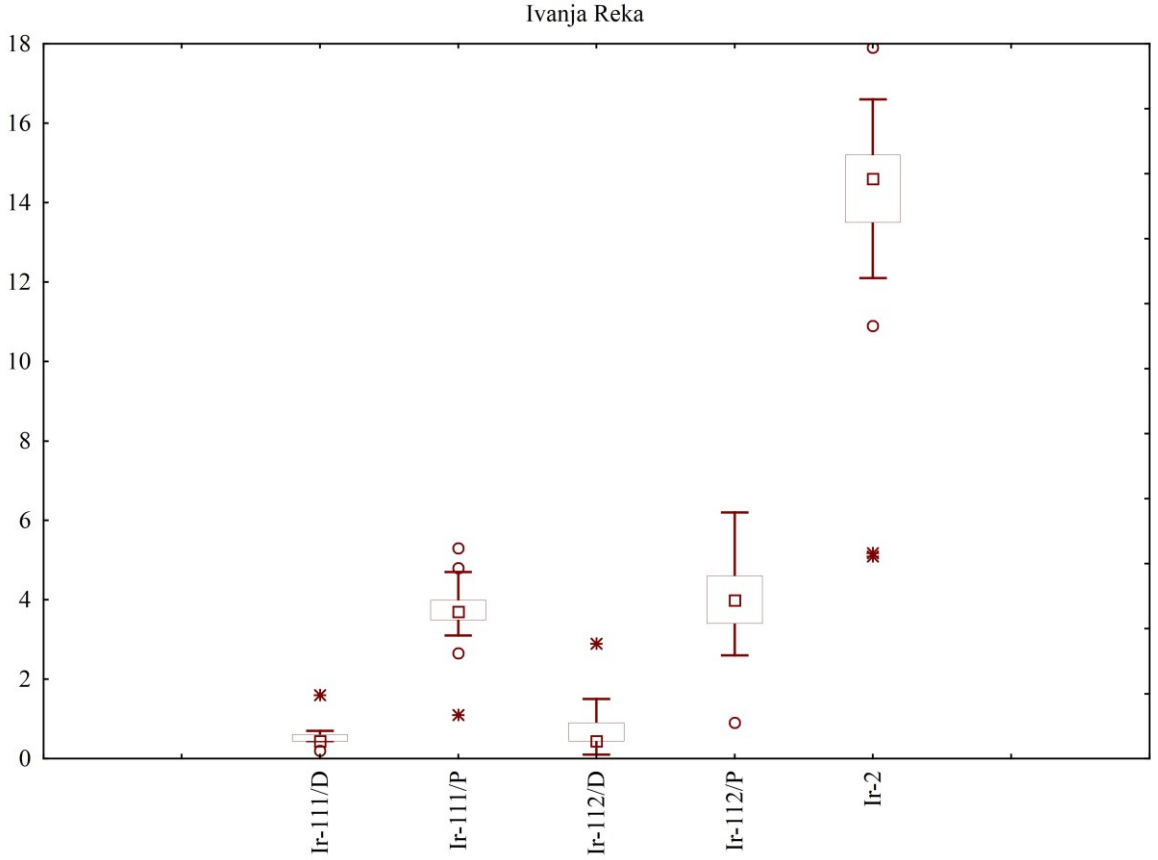
Piezometar	Područje	< od ili 0 podaci	Stršeće i ekstremne vrijednosti	Broj kvartala	Broj uzastopnih kvartala	Najveći uzastopni nedostatak kvartala	Ukupni nedostatak kvartala	Razdoblje trend	Trend
Vg-5	Velika Gorica	0	0	49	40	2	7	1993.-2006.	Da
Vg-6	Velika Gorica	0	0	78	17	2	14	1993.-2015.	Da
Vg-10	Velika Gorica	0	5	44	44	0	0	1998.-2008.	Da
Vg-11	Velika Gorica	0	1	36	3	3	32	1999.-2015.	Ne
Vg-9	Velika Gorica	0	0	27	4	4	25	2003.-2015.	Ne
Lg-2/2	Velika Gorica	0	0	25	16	2	3	2009.-2015.	Da
Vg-10/2	Velika Gorica	0	5	23	12	2	5	2009.-2015.	Ne
Pz-2	Zaprađe	0	1	19	19	1	1	2001.-2005.	Da
Pz-4	Zaprađe	0	1	20	19	1	1	2001.-2005.	Da
Pz-21	Zaprađe	1	1	53	34	2	3	2001.-2014.	Da
Pz-26	Zaprađe	6	0	52	26	2	4	2001.-2014.	Da
Pz-33	Zaprađe	5	0	32	30	2	2	2007.-2014.	Da
Pz-11	Zaprađe	1	1	30	30	2	2	2007.-2014.	Da
Pz-22	Zaprađe	1	1	30	30	2	2	2007.-2014.	Da

Prilog 7. Dijagrami pravokutnika koncentracija nitrata.

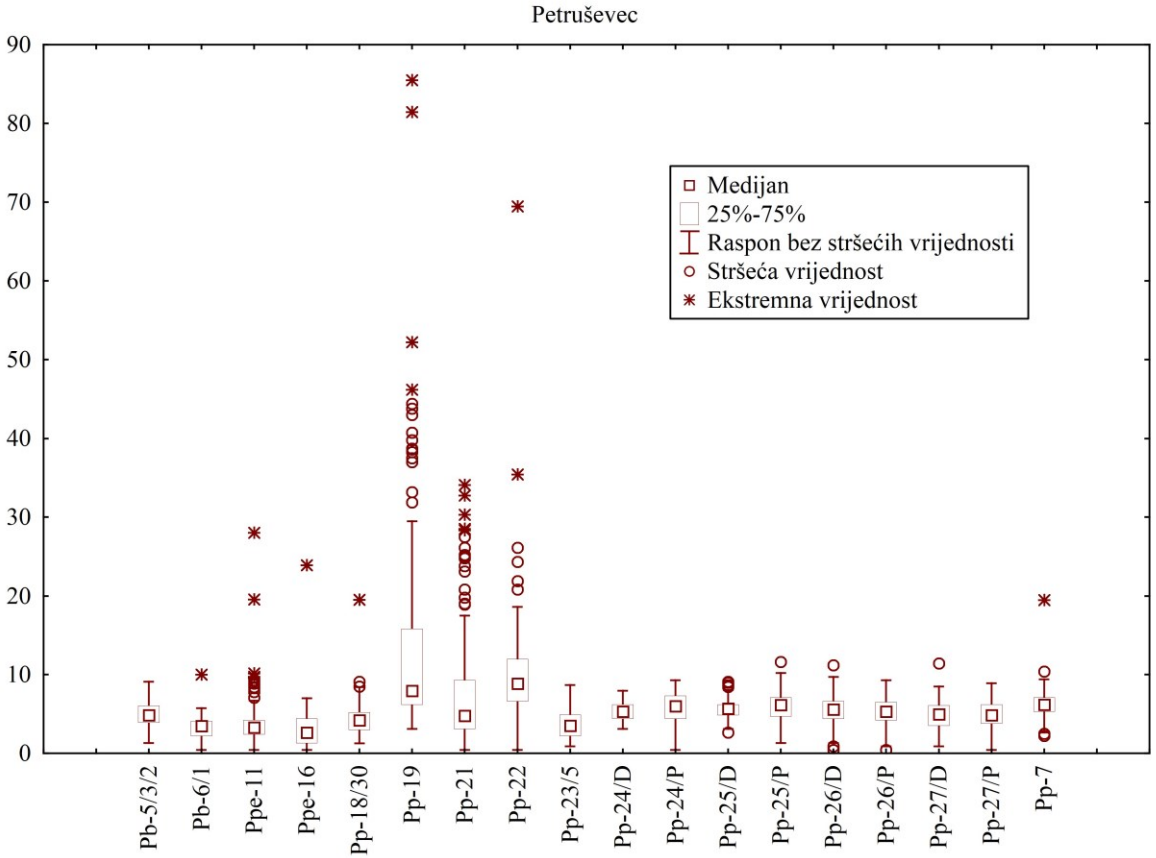


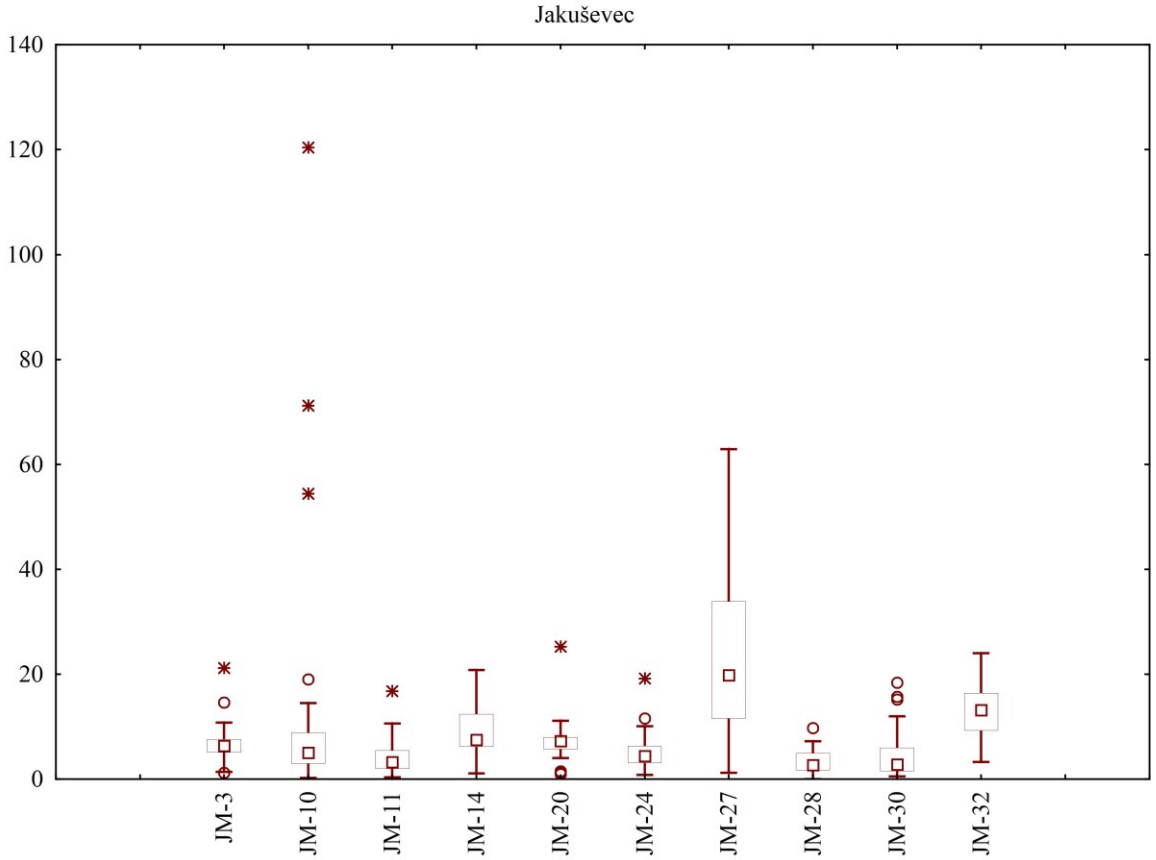



Sašnjak-Žitnjak
Medijan
25%-75%
Raspon bez stršećih vrijednosti
Stršeća vrijednost
Ekstremna vrijednost
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Ppe-20
Ž-7
Ž-8
Žk-1
Sk-15
Sk-16
Sk-17
Sk-18
Z-2
Z-4
Z-6
Z-7
Z-10
Z-13
Z-15
V-32/2
Sk-16/2

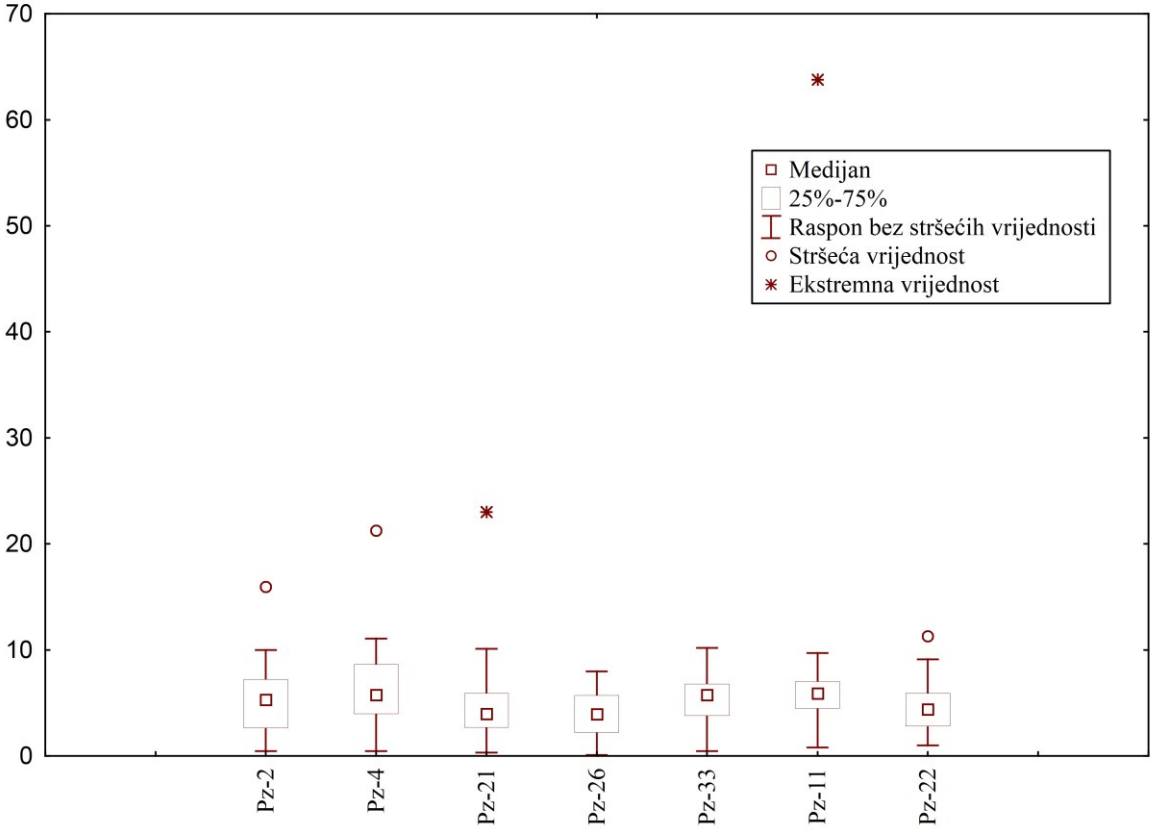

Ivanja Reka
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
Ir-111/D
Ir-111/P
Ir-112/D
Ir-112/P
Ir-2

Nastavak Priloga 7.

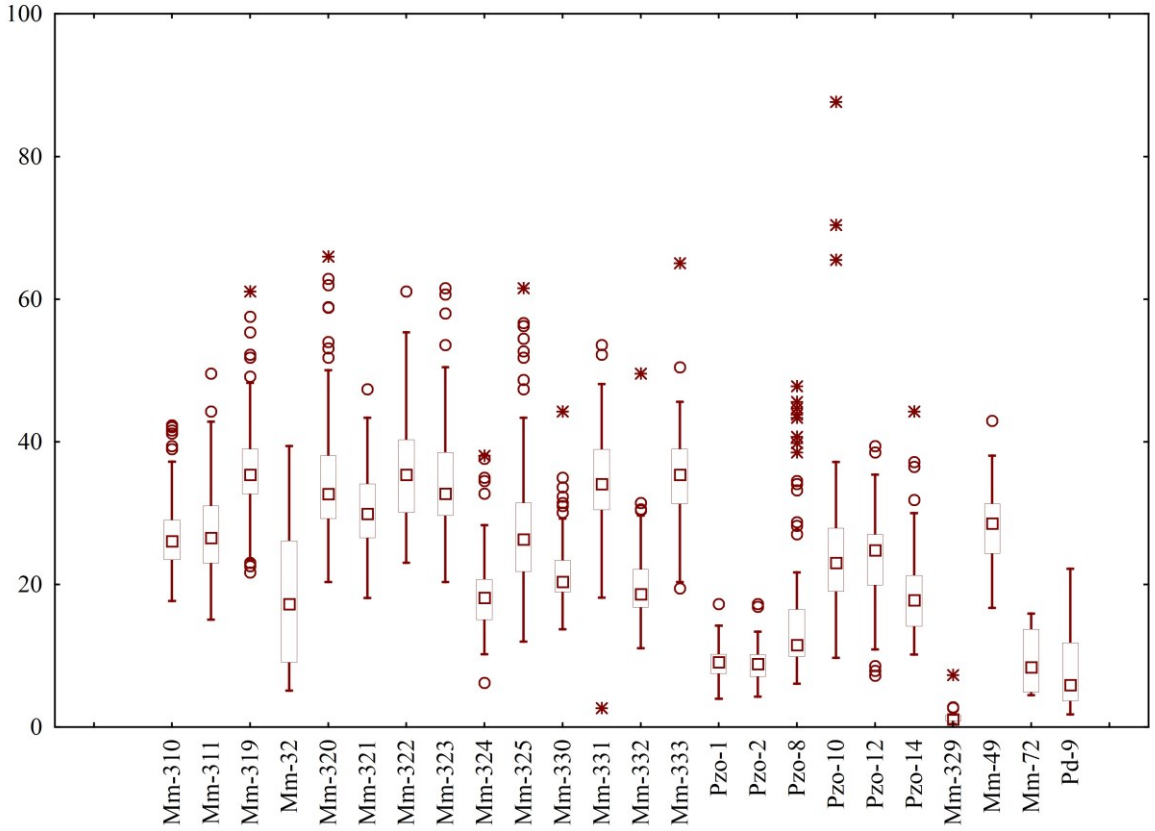




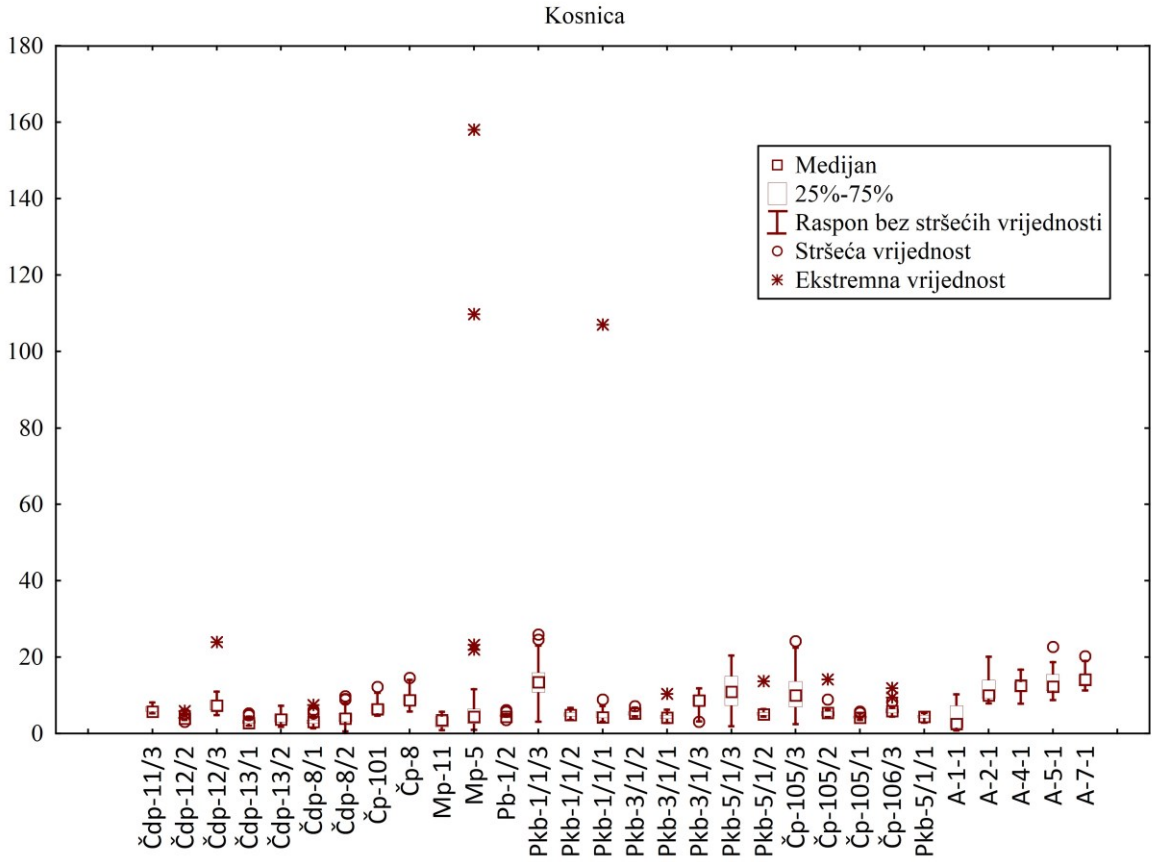
Zapruđe

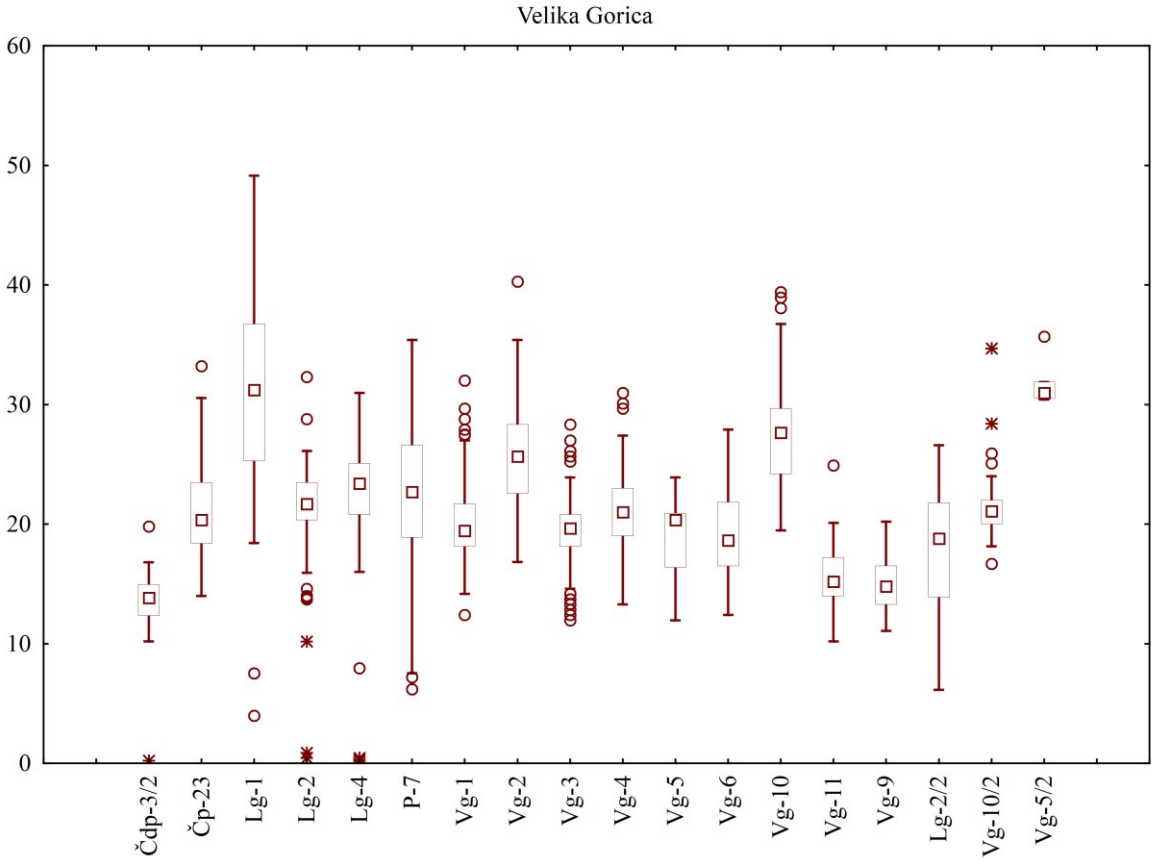


Mala Mlaka



Nastavak Priloga 7.





Prilog 8. Rezultati analize trendova nitrata po piezometrima.

Piezometar	Izglađeni podaci										Bez izglađivanja podataka									
	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja
Čdp-13/1	2001.-2012.	Da	Silazan	2,14E-04	2001.-2013.	Ne	-	6,93E-01	Ne	Ne	2001.-2012.	Ne	-	7,16E-02	2001.-2013.	Ne	-	8,71E-01	Ne	Ne
Čdp-13/2	1999.-2012.	Da	Uzlazan	2,30E-05	1999.-2013.	Da	Uzlazan	1,61E-07	Da	Da	1999.-2012.	Da	Uzlazan	8,19E-03	1999.-2013.	Da	Uzlazan	1,13E-03	Da	Da
Čdp-8/1	1999.-2014.	Da	Uzlazan	9,19E-09	1999.-2015.	Da	Uzlazan	9,79E-09	Ne	Ne	1999.-2014.	Da	Uzlazan	1,51E-03	1999.-2015.	Da	Uzlazan	8,92E-05	Da	Da
Čdp-8/2	1999.-2011.	Da	Silazan	1,15E-02	1999.-2012.	Da	Silazan	8,83E-04	Da	Da	1999.-2011.	Ne	-	1,72E-01	1999.-2012.	Ne	-	6,13E-02	Da	Da
Mp-5	2002.-2013.	Da	Silazan	1,55E-05	2002.-2014.	Ne	-	5,69E-01	Ne	Ne	2002.-2013.	Da	Silazan	3,73E-02	2002.-2014.	Ne	-	5,82E-01	Da	Ne
Pkb-1/1/3	2003.-2014.	Da	Silazan	3,12E-12	2003.2015.	Da	Silazan	3,30E-15	Da	Da	2003.-2014.	Da	Silazan	9,50E-05	2003.2015.	Da	Silazan	1,80E-05	Da	Da
Pkb-3/1/3	2003.-2014.	Da	Silazan	7,33E-04	2003.2015.	Ne	-	1,39E-01	Ne	Ne	2003.-2014.	Da	Silazan	3,71E-02	2003.2015.	Ne	-	2,92E-01	Da	Da
Pkb-5/1/3	2003.-2014.	Da	Silazan	1,42E-04	2003.2015.	Ne	-	6,41E-02	Ne	Ne	2003.-2014.	Ne	-	1,63E-01	2003.2015.	Ne	-	5,18E-01	Da	Da
Mm-310	1994.-2014.	Ne	-	1,14E-01	1994.-2015.	Ne	-	3,24E-01	Ne	Ne	1994.-2014.	Ne	-	3,12E-01	1994.-2015.	Ne	-	8,31E-01	Da	Da
Mm-311	1991.-2014.	Ne	-	5,61E-01	1991.-2015.	Da	Silazan	1,28E-03	Ne	Ne	1991.-2014.	Ne	-	7,12E-01	1991.-2015.	Ne	-	1,16E-01	Da	Ne
Mm-319	1991.-2014.	Da	Silazan	1,61E-08	1991.-2015.	Da	Silazan	7,09E-13	Ne	Ne	1991.-2014.	Da	Silazan	2,13E-04	1991.-2015.	Da	Silazan	8,75E-07	Da	Ne
Mm-320	1991.-2014.	Da	Silazan	1,98E-19	1991.-2015.	Da	Silazan	9,11E-26	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	3,56E-09	1991.-2015.	Da	Silazan	2,13E-11	Da	Da
Mm-321	1991.-2014.	Da	Silazan	2,55E-14	1991.-2015.	Da	Silazan	3,92E-17	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	3,76E-07	1991.-2015.	Da	Silazan	4,57E-08	Da	Da
Mm-322	1991.-2012.	Da	Silazan	2,39E-13	1991.-2013.	Da	Silazan	1,63E-12	Da	Da	1991.-2012.	Da	Silazan	4,10E-07	1991.-2013.	Da	Silazan	5,06E-06	Da	Da
Mm-323	1992.-2014.	Da	Silazan	1,51E-05	1992.-2015.	Da	Silazan	4,40E-10	Ne	Da	1992.-2014.	Da	Silazan	6,94E-03	1992.-2015.	Da	Silazan	1,23E-04	Da	Da
Mm-324	1992.-2005.	Da	Silazan	1,78E-05	1992.-2006.	Da	Silazan	1,09E-04	Da	Da	1992.-2005.	Da	Silazan	1,11E-03	1992.-2006.	Da	Silazan	5,96E-03	Da	Da
Mm-325	1992.-2014.	Da	Silazan	1,18E-42	1992.-2015.	Da	Silazan	1,95E-46	Ne	Da	1992.-2014.	Da	Silazan	6,42E-08	1992.-2015.	Da	Silazan	3,85E-10	Da	Da
Mm-330	1995.-2014.	Da	Silazan	9,16E-06	1995.-2015.	Da	Silazan	5,10E-10	Ne	Ne	1995.-2014.	Ne	-	7,10E-02	1995.-2015.	Da	Silazan	5,39E-03	Da	Da
Mm-331	1994.-2014.	Ne	-	8,10E-01	1994.-2015.	Da	Silazan	5,17E-03	Ne	Ne	1994.-2014.	Ne	-	7,59E-01	1994.-2015.	Ne	-	1,74E-01	Da	Ne
Mm-332	1995.-2014.	Da	Silazan	6,69E-05	1995.-2015.	Da	Silazan	4,28E-06	Da	Da	1995.-2014.	Da	Silazan	2,67E-02	1995.-2015.	Da	Silazan	2,05E-02	Da	Da
Pzo-10	1991.-2005.	Da	Silazan	1,01E-09	1991.-2006.	Da	Silazan	9,76E-08	Da	Da	1991.-2005.	Da	Silazan	6,23E-03	1991.-2006.	Da	Silazan	1,67E-02	Da	Da
Pzo-12	1992.-2014.	Da	Silazan	2,33E-24	1992.-2015.	Da	Silazan	2,29E-25	Da	Da	1992.-2014.	Da	Silazan	5,22E-11	1992.-2015.	Da	Silazan	2,51E-11	Da	Da
Pzo-14	1991.-.2010.	Da	Silazan	9,70E-07	1991.-2011.	Da	Silazan	4,75E-09	Da	Da	1991.-.2010.	Da	Silazan	4,38E-02	1991.-2011.	Da	Silazan	1,27E-02	Da	Da
Mm-49	2007.-2014.	Da	Silazan	1,10E-02	2007.-2015.	Da	Silazan	3,51E-03	Da	Da	2007.-2014.	Ne	-	1,16E-01	2007.-2015.	Ne	-	1,21E-01	Da	Ne
Lg-1	2005.-2014.	Ne	-	1,18E-01	2005.-2015.	Da	Silazan	5,40E-04	Da	Da	2005.-2014.	Ne	-	4,14E-01	2005.-2015.	Da	Silazan	2,27E-02	Da	Da
Lg-2	1995.-2007.	Ne	-	1,76E-01	1995.-2008.	Ne	-	6,67E-01	Da	Da	1995.-2007.	Ne	-	2,14E-01	1995.-2008.	Ne	-	5,24E-01	Da	Da
Lg-4	2006.-2012.	Da	Silazan	2,17E-04	2006.-2013.	Ne	-	1,56E-01	Ne	Ne	2006.-2012.	Da	Silazan	1,59E-02	2006.-2013.	Ne	-	3,04E-01	Da	Ne
P-7	1993.-2014.	Da	Silazan	2,45E-24	1993.-2015.	Da	Silazan	1,92E-27	Da	Ne	1993.-2014.	Da	Silazan	3,95E-09	1993.-2015.	Da	Silazan	1,00E-11	Da	Da
Vg-1	1997.-2014.	Ne	-	8,77E-01	1997.-2015.	Da	Uzlazan	8,64E-04	Ne	Ne	1997.-2014.	Ne	-	8,53E-01	1997.-2015.	Ne	-	7,17E-02	Ne	Ne
Vg-2	1993.-2005.	Ne	-	6,04E-02	1993.-2006.	Ne	-	4,77E-01	Da	Da	1993.-2005.	Ne	-	1,34E-01	1993.-2006.	Ne	-	4,76E-01	Da	Ne
Vg-3	1994.-2011.	Da	Uzlazan	1,15E-03	1994.-2012.	Da	Uzlazan	5,94E-04	Da	Da	1994.-2011.	Da	Uzlazan	1,49E-02	1994.-2012.	Da	Uzlazan	1,58E-02	Da	Da
Vg-4	1993.-2014.	Da	Uzlazan	7,56E-09	1993.-2015.	Da	Uzlazan	2,24E-11	Da	Da	1993.-2014.	Da	Uzlazan	1,37E-05	1993.-2015.	Da	Uzlazan	3,81E-06	Da	Da
Vg-5	1993.-2005.	Da	Uzlazan	1,20E-14	1993.-2006.	Da	Uzlazan	3,33E-14	Da	Da	1993.-2005.	Da	Uzlazan	6,45E-11	1993.-2006.	Da	Uzlazan	1,04E-10	Da	Da
Vg-6	1993.-2014.	Da	Silazan	4,96E-16	1993.-2015.	Da	Silazan	1,65E-07	Ne	Ne	1993.-2014.	Da	Silazan	4,88E-05	1993.-2015.	Da	Silazan	2,73E-03	Ne	Ne
Vg-10	1998.-2007.	Da	Silazan	4,23E-16	1998.-2008.	Da	Silazan	5,86E-19	Da	Da	1998.-2007.	Da	Silazan	8,19E-11	1998.-2008.	Da	Silazan	5,39E-12	Da	Da
Lg-2/2	2009.-2014.	Da	Silazan	1,64E-03	2009.-2015.	Da	Silazan	4,48E-07	Da	Da	2009.-2014.	Da	Silazan	4,33E-02	2009.-2015.	Da	Silazan	5,84E-04	Da	Da
Pz-2	2001.-2004.	Ne	-	8,38E-01	2001.-2005.	Ne	-	4,62E-01	Da	Da	2001.-2004.	Ne	-	9,88E-01	2001.-2005.	Ne	-	6,18E-01	Da	Da
Pz-4	2001.-2004.	Ne	-	4,81E-01	2001.-2005.	Ne	-	7,09E-01	Da	Da	2001.-2004.	Ne	-	7,82E-01	2001.-2005.	Ne	-	7,83E-01	Da	Da
Pz-21	2001.-2013.	Da	Uzlazan	2,64E-18	2001.-2014.	Da	Uzlazan	2,30E-20	Da	Da	2001.-2013.	Da	Uzlazan	2,02E-02	2001.-2014.	Da	Uzlazan	7,23E-03	Da	Da
Pz-26	2001.-2013.	Da	Uzlazan	1,57E-06	2001.-2014.	Da	Uzlazan	3,46E-10	Ne	Ne	2001.-2013.	Ne	-	3,17E-01	2001.-2014.	Ne	-	1,09E-01	Da	Da
Pz-33	2007.-2013.	Ne	-	3,81E-01	2007.-2014.	Ne	-	1,01E-01	Ne	Ne	2007.-2013.	Ne	-	8,09E-01	2007.-2014.	Ne	-	6,66E-01	Da	Da
Pz-11	2007.-2013.	Ne	-	5,67E-01	2007.-2014.	Da	Uzlazan	8,56E-03	Ne	Ne	2007.-2013.	Ne	-	9,34E-01	2007.-2014.	Ne	-	5,02E-01	Da	Da

Nastavak Priloga 8.

Piezometar	Izglađeni podaci										Bez izglađivanja podataka									
	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja
Pz-22	2007.-2013.	Ne	-	2,52E-01	2007.-2014.	Da	Uzlazan	2,91E-02	Da	Da	2007.-2013.	Ne	-	6,93E-01	2007.-2014.	Ne	-	4,71E-01	Da	Da
B-5	1991.-2014.	Da	Silazan	1,37E-23	1991.-2015.	Da	Silazan	2,92E-23	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	1,86E-13	1991.-2015.	Da	Silazan	3,70E-13	Da	Da
D-3	1991.-2012.	Da	Silazan	1,21E-27	1991.-2013.	Da	Silazan	5,44E-28	Da	Ne	1991.-2012.	Da	Silazan	3,69E-09	1991.-2013.	Da	Silazan	5,44E-09	Da	Ne
D-6	1991.-2014.	Da	Silazan	3,79E-38	1991.-2015.	Da	Silazan	1,10E-33	Ne	Ne	1991.-2014.	Da	Silazan	9,49E-21	1991.-2015.	Da	Silazan	1,33E-19	Da	Da
V-2	1991.-2014.	Da	Silazan	2,48E-20	1991.-2015.	Da	Silazan	4,89E-28	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	7,23E-09	1991.-2015.	Da	Silazan	4,59E-11	Da	Da
V-3	1992.-2014.	Da	Silazan	1,98E-25	1992.-2015.	Da	Silazan	6,47E-22	Ne	Ne	1992.-2014.	Da	Silazan	4,85E-15	1992.-2015.	Da	Silazan	1,39E-13	Da	Da
V-5	1992.-2014.	Da	Silazan	4,63E-12	1992.-2015.	Da	Silazan	3,57E-10	Da	Ne	1992.-2014.	Da	Silazan	1,41E-05	1992.-2015.	Da	Silazan	7,76E-05	Da	Da
B-15	2003.-2012.	Ne	-	4,07E-01	2003.-2013.	Ne	-	1,62E-01	Da	Da	2003.-2012.	Ne	-	7,85E-01	2003.-2013.	Ne	-	4,04E-01	Da	Da
H-1	1991.-2014.	Da	Silazan	9,12E-25	1991.-2015.	Da	Silazan	3,34E-30	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	7,53E-10	1991.-2015.	Da	Silazan	4,66E-12	Da	Da
H-2	1991.-2005.	Da	Silazan	5,24E-07	1991.-2006.	Da	Silazan	3,18E-09	Da	Da	1991.-2005.	Da	Silazan	3,73E-04	1991.-2006.	Da	Silazan	1,23E-04	Da	Da
Ph-4	1993.-2005.	Ne	-	7,68E-02	1993.-2006.	Ne	-	8,03E-01	Da	Da	1993.-2005.	Ne	-	5,75E-01	1993.-2006.	Ne	-	8,64E-01	Da	Da
Ph-12	1994.-2014.	Da	Silazan	6,36E-34	1994.-2015.	Da	Silazan	7,50E-41	Da	Da	1994.-2014.	Da	Silazan	1,39E-14	1994.-2015.	Da	Silazan	5,98E-17	Da	Da
Ph-17	1991.-2014.	Da	Silazan	1,88E-10	1991.-2015.	Da	Silazan	5,36E-13	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	1,30E-05	1991.-2015.	Da	Silazan	6,29E-07	Da	Da
Ir-111/P	1999.-2012.	Da	Silazan	7,68E-05	1999.-2013.	Ne	-	8,89E-01	Ne	Ne	1999.-2012.	Ne	-	1,40E-01	1999.-2013.	Ne	-	9,10E-01	Da	Ne
Ir-112/P	1999.-2013.	Da	Silazan	1,07E-24	1999.-2014.	Da	Silazan	2,25E-15	Ne	Ne	1999.-2013.	Da	Silazan	4,76E-14	1999.-2014.	Da	Silazan	3,10E-10	Da	Ne
Pb-5/3/2	1997.-2010.	Da	Uzlazan	1,14E-04	1997.-2011.	Da	Uzlazan	2,01E-03	Da	Da	1997.-2010.	Ne	-	6,98E-02	1997.-2011.	Ne	-	1,48E-01	Da	Da
Pb-6/1	1993.-2010.	Da	Uzlazan	3,29E-13	1993.-2011.	Da	Uzlazan	3,66E-13	Da	Da	1993.-2010.	Da	Uzlazan	4,05E-04	1993.-2011.	Da	Uzlazan	6,99E-04	Da	Da
Ppe-11	1992.-2014.	Da	Uzlazan	2,11E-28	1992.-2015.	Da	Uzlazan	2,29E-30	Da	Ne	1992.-2014.	Da	Uzlazan	4,05E-07	1992.-2015.	Da	Uzlazan	2,61E-08	Da	Da
Ppe-16	1991.-2014.	Da	Uzlazan	1,52E-07	1991.-2015.	Da	Uzlazan	4,42E-09	Ne	Ne	1991.-2014.	Ne	-	1,23E-01	1991.-2015.	Da	Uzlazan	3,12E-02	Da	Da
Pp-18/30	1997.-2014.	Da	Uzlazan	6,32E-05	1997.-2015.	Da	Uzlazan	2,57E-07	Ne	Ne	1997.-2014.	Ne	-	1,61E-01	1997.-2015.	Da	Uzlazan	1,94E-02	Da	Da
Pp-19	1991.-2014.	Da	Uzlazan	6,65E-19	1991.-2015.	Da	Uzlazan	2,78E-20	Da	Da	1991.-2014.	Da	Uzlazan	2,11E-03	1991.-2015.	Da	Uzlazan	1,91E-03	Da	Da
Pp-21	1992.-2014.	Da	Uzlazan	1,37E-23	1992.-2015.	Da	Uzlazan	1,32E-25	Ne	Ne	1992.-2014.	Da	Uzlazan	1,53E-03	1992.-2015.	Da	Uzlazan	2,16E-04	Da	Da
Pp-22	1999.-2005.	Da	Uzlazan	1,99E-04	1999.-2006.	Da	Uzlazan	7,36E-08	Da	Da	1999.-2005.	Da	Uzlazan	2,63E-02	1999.-2006.	Da	Uzlazan	4,69E-03	Da	Da
Pp-23/5	1996.-2014.	Ne	-	9,16E-02	1996.-2015.	Da	uzlazan	6,27E-04	Ne	Ne	1996.-2014.	Ne	-	6,21E-01	1996.-2015.	Ne	-	1,76E-01	Da	Da
Pp-24/D	1999.-2007.	Da	Uzlazan	1,17E-12	1999.-2008.	Da	uzlazan	9,33E-13	Da	Da	1999.-2007.	Da	Uzlazan	3,42E-06	1999.-2008.	Da	Uzlazan	2,58E-06	Da	Da
Pp-24/P	1999.-2007.	Da	Uzlazan	8,57E-04	1999.-2008.	Da	uzlazan	3,52E-06	Da	Da	1999.-2007.	Ne	-	7,52E-02	1999.-2008.	Da	Uzlazan	2,39E-02	Da	Da
Pp-25/D	1999.-2014.	Da	Uzlazan	1,05E-14	1999.-2015.	Da	Uzlazan	1,20E-18	Da	Da	1999.-2014.	Da	Uzlazan	2,38E-05	1999.-2015.	Da	Uzlazan	4,86E-07	Da	Da
Pp-25/P	1999.-2014.	Da	Uzlazan	2,83E-15	1999.-2015.	Da	Uzlazan	1,23E-17	Da	Ne	1999.-2014.	Da	Uzlazan	6,00E-05	1999.-2015.	Da	Uzlazan	4,74E-06	Da	Da
Pp-26/D	1999.-2014.	Da	Uzlazan	3,91E-13	1999.-2015.	Da	Uzlazan	1,24E-15	Da	Da	1999.-2014.	Da	Uzlazan	2,57E-06	1999.-2015.	Da	Uzlazan	4,92E-08	Da	Da
Pp-26/P	1999.-2014.	Da	Uzlazan	2,37E-06	1999.-2015.	Da	Uzlazan	6,98E-07	Da	Da	1999.-2014.	Ne	-	7,22E-02	1999.-2015.	Ne	-	6,55E-02	Da	Da
Pp-27/D	1999.-2014.	Da	Uzlazan	7,38E-15	1999.-2015.	Da	Uzlazan	6,97E-18	Da	Ne	1999.-2014.	Da	Uzlazan	3,11E-06	1999.-2015.	Da	Uzlazan	3,45E-08	Da	Da
Pp-27/P	1999.-2014.	Da	Uzlazan	6,26E-14	1999.-2015.	Da	Uzlazan	3,07E-17	Da	Ne	1999.-2014.	Ne	-	1,22E-01	1999.-2015.	Ne	-	9,27E-02	Da	Da
Pp-7	1996.-2014.	Da	Uzlazan	1,52E-10	1996.-2015.	Da	Uzlazan	1,51E-10	Da	Da	1996.-2014.	Da	Uzlazan	1,85E-03	1996.-2015.	Da	Uzlazan	1,90E-03	Da	Da
Ppe-20	2003.-2014.	Da	Uzlazan	4,08E-02	2003.-2015.	Da	Uzlazan	2,40E-02	Da	Da	2003.-2014.	Ne	-	4,20E-01	2003.-2015.	Ne	-	3,68E-01	Da	Da
Ž-8	2003.-2014.	Da	Uzlazan	4,33E-03	2003.-2015.	Da	Uzlazan	9,94E-04	Da	Da	2003.-2014.	Ne	-	1,64E-01	2003.-2015.	Ne	-	1,39E-01	Da	Da
Žk-1	1991.-2014.	Da	Uzlazan	4,40E-15	1991.-2015.	Da	Uzlazan	6,24E-12	Da	Da	1991.-2014.	Da	Uzlazan	5,30E-06	1991.-2015.	Da	Uzlazan	4,30E-05	Da	Da
Sk-15	2007.-2014.	Ne	-	1,89E-01	2007.-2015.	Da	Silazan	4,95E-02	Da	Da	2007.-2014.	Ne	-	2,89E-01	2007.-2015.	Ne	-	1,33E-01	Da	Da
Sk-16	1994.-2009.	Da	Silazan	4,87E-05	1994.-2010.	Da	Silazan	4,54E-07	Da	Da	1994.-2009.	Da	Silazan	2,32E-02	1994.-2010.	Da	Silazan	1,70E-02	Da	Da
Sk-17	1991.-2014.	Da	Silazan	3,74E-18	1991.-2015.	Da	Silazan	1,82E-20	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	8,22E-12	1991.-2015.	Da	Silazan	5,47E-13	Da	Da
Sk-18	1992.-2014.	Ne	-	3,97E-01	1992.-2015.	Ne	-	5,29E-01	Da	Da	1992.-2014.	Ne	-	3,38E-01	1992.-2015.	Ne	-	4,54E-01	Da	Da
Z-2	1997.-2014.	Da	Uzlazan	3,94E-11	1997.-2015.	Da	Uzlazan	1,58E-11	Da	Da	1997.-2014.	Da	Uzlazan	5,32E-06	1997.-2015.	Da	Uzlazan	7,37E-06	Da	Da
Z-4	1992.-2014.	Da	Uzlazan	1,64E-31	1992.-2015.	Da	Uzlazan	9,48E-34	Da	Da	1992.-2014.	Da	Uzlazan	5,33E-16	1992.-2015.	Da	Uzlazan	8,83E-17	Da	Da

Nastavak Priloga 8.

Piezometar	Izglađeni podaci										Bez izgladivanja podataka									
	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja	Trend 1	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend 2	Statistički značajan	Smjer trenda	p	Trend unutar intervala pouzdanosti	Podaci unutar intervala predviđanja
Z-6	1998.-2014.	Da	Silazan	2,45E-10	1998.-2015.	Da	Silazan	6,47E-14	Da	Da	1998.-2014.	Da	Silazan	1,94E-05	1998.-2015.	Da	Silazan	3,21E-06	Da	Da
Z-7	1992.-2014.	Da	Silazan	8,85E-27	1992.-2015.	Da	Silazan	6,92E-29	Da	Da	1992.-2014.	Da	Silazan	5,03E-15	1992.-2015.	Da	Silazan	5,03E-15	Da	Da
Z-10	1992.-2014.	Da	Uzlazan	5,56E-07	1992.-2015.	Da	Uzlazan	1,81E-06	Da	Da	1992.-2014.	Da	Uzlazan	5,72E-03	1992.-2015.	Da	Uzlazan	8,37E-03	Da	Da
Z-13	2002.-2014.	Ne	-	9,46E-01	2002.-2015.	Ne	-	4,65E-01	Da	Da	2002.-2014.	Ne	-	8,47E-01	2002.-2015.	Ne	-	7,27E-01	Da	Da
Z-15	2002.-2012.	Da	Silazan	2,85E-02	2002.-2013.	Ne	-	9,96E-01	Ne	Ne	2002.-2012.	Ne	-	1,38E-01	2002.-2013.	Ne	-	7,82E-01	Da	Ne
Sk-16/2	2010.-2014.	Da	Silazan	2,45E-05	2010.-2015.	Da	Silazan	9,11E-10	Da	Da	2010.-2014.	Da	Silazan	7,65E-03	2010.-2015.	Da	Silazan	2,26E-04	Da	Da
Pp-11	1994.-2014.	Da	Silazan	2,04E-27	1994.-2015.	Da	Silazan	1,37E-32	Da	Da	1994.-2014.	Da	Silazan	8,54E-12	1994.-2015.	Da	Silazan	7,70E-14	Da	Da
Pp-13	1992.-2005.	Da	Silazan	5,82E-07	1992.-2006.	Da	Silazan	5,29E-08	Da	Da	1992.-2005.	Da	Silazan	2,66E-03	1992.-2006.	Da	Silazan	1,98E-03	Da	Da
Pp-14	1993.-2005.	Da	Silazan	5,95E-15	1993.-2006.	Da	Silazan	4,25E-17	Da	Da	1993.-2005.	Da	Silazan	9,52E-09	1993.-2006.	Da	Silazan	2,39E-09	Da	Da
Pp-16	1992.-2014.	Da	Silazan	8,26E-35	1992.-2015.	Da	Silazan	1,79E-40	Da	Da	1992.-2014.	Da	Silazan	1,29E-13	1992.-2015.	Da	Silazan	2,10E-15	Da	Da
Pp-20	1994.-2014.	Da	Silazan	8,08E-31	1994.-2015.	Da	Silazan	1,93E-35	Da	Da	1994.-2014.	Da	Silazan	3,75E-11	1994.-2015.	Da	Silazan	6,80E-13	Da	Da
Pr-4	1991.-2014.	Da	Silazan	2,54E-10	1991.-2015.	Da	Silazan	2,19E-15	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	1,48E-02	1991.-2015.	Da	Silazan	3,53E-03	Da	Da
Psl-4	1991.-2005.	Da	Silazan	1,55E-03	1991.-2006.	Da	Silazan	3,01E-06	Da	Da	1991.-2005.	Da	Silazan	3,98E-02	1991.-2006.	Da	Silazan	4,58E-03	Da	Da
Psl-5	1994.-2014.	Da	Silazan	4,80E-06	1994.-2015.	Da	Silazan	1,55E-05	Da	Da	1994.-2014.	Ne	-	2,43E-01	1994.-2015.	Ne	-	2,87E-01	Da	Da
Psl-6	1994.-2014.	Da	Silazan	1,45E-06	1994.-2015.	Da	Silazan	1,97E-07	Da	Da	1994.-2014.	Da	Silazan	2,43E-03	1994.-2015.	Da	Silazan	1,35E-03	Da	Da
Spb-10	1991.-2014.	Da	Silazan	8,55E-12	1991.-2015.	Da	Silazan	5,82E-22	Da	Da	1991.-2014.	Da	Silazan	7,51E-03	1991.-2015.	Da	Silazan	9,66E-04	Da	Da
Pr-7/2	2007.-2014.	Da	Uzlazan	6,15E-07	2007.-2015.	Da	Uzlazan	9,02E-11	Da	Da	2007.-2014.	Da	Uzlazan	3,54E-02	2007.-2015.	Da	Uzlazan	1,09E-02	Da	Da

Životopis

Zoran Kovač rođen je 8. travnja 1987. godine u Zagrebu. Srednjoškolsko obrazovanje stekao je 2005. godine završivši IX. opću gimnaziju u Zagrebu. Iste godine upisuje Preddiplomski studij geološkog inženjerstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu koji je završio 2008. godine obranom završnog rada pod nazivom *„Mogućnost pojave likvefakcije na lokaciji Nova loza, Zagreb"* (voditelj: izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić). Akademske godine 2008./2009. upisuje Diplomski studij geološkog inženjerstva, Smjer hidrogeologija i inženjerska geologija. Diplomirao je 15. prosinca 2010. godine na temi *„Kakvoća podzemne vode samoborskoga aluvijalnoga vodonosnika"* pod vodstvom prof. dr. sc. Andree Bačani. Zbog postignutog uspjeha na diplomskom studiju geološkog inženjerstva dobio je Dekanovu nagradu.

Od svibnja 2012. godine zaposlen je na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu kao znanstveni novak u suradničkom zvanju asistenta na međunarodnom znanstvenom FP-7 projektu GENESIS pod vodstvom prof. dr. sc. Zorana Nakića. Doktorski studij na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu upisuje akademske godine 2012./2013. Izvodi vježbe iz kolegija Hidrogeologija I, Hidrologija i hidrogeologija, Zaštita podzemnih voda, Ponašanje zagađivala u podzemnim vodama te kolegija Hidrogeologija za studente Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (smjer Geologija).

Tijekom svog rada sudjeluje na domaćim i međunarodnim stručnim i znanstvenim projektima, te domaćim i međunarodnim radionicama i konferencijama. Na kraju 2014. godine je bio na stručnom usavršavanju (Erasmus$^+$ program) u Universitat Politècnica de València. U 2016. godini završava stručno usavršavanje vezano uz mjerenje stabilnih izotopa vode pomoću laserske spektroskopije u Međunarodnoj agenciji za atomsku energiju u Beču. Od 1.1.2016. sudjeluje u IAEA TC projektu CRO7001 *(„Isotope Investigation of the Groundwater-Surface Water Interaction at the Well Field Kosnica in the Area of the City of Zagreb"*).

U razdoblju od ožujka 2015. do veljače 2017. godine obnašao je funkciju tajnika povjerenstva za završne i diplomske radove studija Geologije i Geološkog inženjerstva. Član je Hrvatskog društva za zaštitu voda, Hrvatskog geološkog društva, Međunarodnog udruženja hidrogeologa i Hrvatskog hidrološkog društva.

Popis radova (31.8.2017.):

1. Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:
    a. Kovač Z., Cvetković M. & Parlov J. (2017): Gaussian simulation of nitrate concentration distribution in the Zagreb aquifer. Journal of Maps 13 (1), 74-79. Doi: 10.1080/17445647.2017.1354786.
    b. Parlov J., Kovač Z., Bačani L. & Bačani A. (2016): Hydrogeological characteristics of south hills, Ivanščica Mountain. Journal of Maps 12 (1), 53-57. Doi: 10.1080/17445647.2016.1157833.
2. Znanstveni radovi u drugim časopisima:
    a. 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.
    b. Ružičić S., Kovač Z., Nakić Z. & Kireta D. (2017): Fluvisol permeability estimation using soil water content variability. Geofizika 34 (1), 141-155. Doi: 10.15233/gfz.2017.34.9.
    c. Pavlić K., Kovač Z. & Jurlina T. (2017): Trend analysis of mean and high flows in response to climate warming - evidence from karstic catchments in Croatia. Geofizika 34 (1), 157-174. Doi: 10.15233/gfz.2017.34.11.
3. Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:
    a. Kovač Z., Pavlić K. & Nakić Z. (2016): Influence of dissolved oxygen on nitrates concentration in Zagreb aquifer. 8th Croatian-Hungarian and 19th Hungarian geomathematical congress, Geomathematics – present and future of geological modelling, Trakošćan, Hrvatska, 89-96. ISBN: 978-953-59036-1-1.
    b. Pavlić K. & Kovač Z. (2016): Trend analysis of mean and high river flows from stations in karstic Kupa catchment. 8th Croatian-Hungarian and 19th Hungarian geomathematical congress, Geomathematics – present and future of geological modelling, Trakošćan, Hrvatska, 113-120. ISBN: 978-953-59036-1-1.
    c. Kovač Z., Nakić Z., Posavec K., Parlov J. & Bačani A. (2013): Ambient background concentrations of chemical parameters in groundwater of Samobor aquifer. 3rd International Conference, Waters in sensitive and protected areas, Zagreb, Hrvatska, 163-166. ISBN: 978-953-96071-3-3.