

# Modeliranje širenja onečišćenja nitratima u podzemnoj vodi i analiza utjecaja na vodocrpilište

---

Šrajbek, Marko

Doctoral thesis / Disertacija

2021

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:340356>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Marko Šrajbek

**MODELIRANJE ŠIRENJA  
ONEČIŠĆENJA NITRATIMA  
U PODZEMNOJ VODI I ANALIZA  
UTJECAJA NA VODOCRPILIŠTE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Rijeka, 2021.



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Marko Šrajbek

**MODELIRANJE ŠIRENJA  
ONEČIŠĆENJA NITRATIMA  
U PODZEMNOJ VODI I ANALIZA  
UTJECAJA NA VODOCRPILIŠTE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: Prof. dr. sc. Lado Kranjčević

Komentor: Izv. prof. dr. sc. Ivan Kovač

Rijeka, 2021.

UNIVERSITY OF RIJEKA  
FACULTY OF ENGINEERING

Marko Šrajbek

**NITRATE POLLUTION PROPAGATION  
IN GROUNDWATER AND WELLFIELD  
IMPACT ASSESSMENT**

DOCTORAL THESIS

Mentor: Professor Lado Kranjčević, PhD

Co-mentor: Associate professor Ivan Kovač, PhD

Rijeka, 2021.

Mentor rada: Prof. dr. sc. Lado Kranjčević

Komentor rada: Izv. prof. dr. sc. Ivan Kovač

Doktorski rad obranjen je dana \_\_\_\_\_ na Tehničkom fakultetu  
Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_

## **ZAHVALA**

Ovim putem iskrenu zahvalu upućujem mentoru prof. dr. sc. Ladi Kranjčeviću i komentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Kovaču na ukazanom povjerenju i strpljenju te savjetima, prenesenom znanju i vođenju kroz sve godine doktorskog studija.

Hvala Nikolini na razumijevanju, pruženoj podršci i motivaciji tijekom ovog vrlo izazovnog i intenzivnog razdoblja u životu.

Veliko hvala roditeljima na bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog obrazovanja, od osnovnoškolskog do doktorskog, jer bez njihovog razumijevanja i poticaja ovaj cilj ne bi bio ostvariv.

Hvala i svima drugima na podršci.

## SAŽETAK

Nitrati su u svijetu prepoznati kao jedno od najčešćih vrsta onečišćenja podzemnih voda u međuzrnskim vodonosnicima. Uslijed činjenice da su vodocrpilišta zbog utjecaja na tok podzemne vode posebno ranjiva, sve se više pažnje usmjerava na zaštitu njihovih utjecajnih zona, što je od krucijalnog značaja za kvalitetnu vodoopskrbu. Svrha ovog rada je dati znanstveni doprinos u razumijevanju pronosa onečišćenja u podzemnoj vodi na utjecajnom području vodocrpilišta te na temelju matematičkih, statističkih, geostatističkih i numeričkih metoda locirati i kvantificirati površinske i točkaste izvore onečišćenja.

U tu svrhu određeno je istražno područje koje obuhvaća tri vodocrpilišta na širem području grada Varaždina. Metode korištene u ovom radu mogu se primijeniti i na lokacijama drugih vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima, čime metode dobivaju na univerzalnosti. Međutim, svakoj lokaciji treba pristupiti individualno kako bi se ispravno postavio koncept istraživanja te dobili pouzdani rezultati.

Visoka koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na području istraživanja predstavljala je dugogodišnji problem u vodoopskrbi, uslijed čega je jedno vodocrpilište već zatvoreno, dok se na ostalima bilježi blagi porast koncentracije tog parametra. Iz navedenog razloga, lokacije ovih vodocrpilišta prikladne su za provedbu ovakve vrste znanstvenog istraživanja.

U okviru ovog rada analizirani su određeni parametri kvalitete podzemne vode na vodocrpilištima Varaždin, Bartolovec i Vinokovščak u razdoblju od 1993. do 2017. godine. Podzemna voda je u pravilu dobre kvalitete, osim u pogledu koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin, gdje su vrijednosti tog parametra iznad maksimalno dopuštene koncentracije.

Posljednjih godina povećava se količina crpljenja podzemne vode na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovščak, a u istom razdoblju uočeno je povećanje koncentracije nitrata, stoga je analizirana povezanost koncentracije nitrata o količini crpljenja. Uočena je dobra povezanost promatranih skupova podataka u gornjem, dok je povezanost izostala u donjem vodonosnom sloju.

Analizirana je povezanost količine oborina i koncentracije nitrata na promatranim vodocrpilištima i uočena je dobra do jaka povezanost dvaju skupova podataka na gotovo svim promatranim lokacijama, a vrijednosti koeficijenta korelacije u pravilu su veće od 0,75.



Na temelju izrađenih modela toka podzemne vode određena su utjecajna područja promatranih vodocrpilišta u radnim uvjetima te su locirani izvori onečišćenja nitratima, koji se općenito mogu podijeliti u površinske i točkaste izvore. Obzirom na vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku zaključuje se da su vodozaštitne zone sanitarne zaštite na sva tri promatrana vodocrpilišta obilježena u skladu s važećim pravilnikom.

Prostorne distribucije koncentracije nitrata na promatranim vodocrpilištima pokazuju povećanje koncentracije u nekom određenom smjeru, a na lokacijama vodocrpilišta Varaždin i Vinokovšćak to povećanje je u smjeru točkastih izvora onečišćenja.

Geostatističkom metodom su locirani točkasti izvori onečišćenja, a statističkom metodom je kvantificiran njihov utjecaj na vodocrpilištu Varaždin. Rezultati ukazuju da je odlagalište peradarskog materijala u utjecajnom području vodocrpilišta glavni izvor onečišćenja nitratima.

Na temelju izrađenog modela toka podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin provedena je simulacija transporta nitrata procesima advekcije i disperzije. Rezultati simulacije također ukazuju na lokaciju odlagališta peradarskog materijala kao najvećeg izvor onečišćenja nitratima, međutim značajan doprinos koncentraciji nitrata na vodocrpilištu pridonose i peradarske farme, koje se nalaze u utjecajnom području vodocrpilišta.

#### **KLJUČNE RIJEČI:**

- podzemna voda
- koncentracija nitrata
- model toka podzemne vode
- kvantifikacija izvora onečišćenja
- simulacija transporta nitrata

## **ABSTRACT**

Nitrates are worldwide recognized as one of the most common types of groundwater pollution in intergranular aquifers. Due to the fact that wellfields are particularly vulnerable because of its impact on groundwater flow, today more attention is focus to the protection of their impact zones. The purpose of this paper is to make a scientific contribution to understanding the transport of pollution in groundwater in the area of wellfield impact zones and based on mathematical, statistical, geostatistical and numerical methods to locate and quantify diffuse and point sources of pollution.

For this purpose, a research area has been determined and it includes three wellfields in the wider area of the town of Varaždin. The methods used in this paper can also be applied to the locations of other wellfields in intergranular aquifers. However, each wellfield case needs to be approached individually in order to properly set up the research concept and obtain reliable results.

The high nitrate concentration was a long-standing problem in groundwater in the study area, as a result of which one wellfield was already closed, while on the others a slight increase in the concentration of this parameter has been recorded. For this reason, the locations of these wellfields are suitable for conducting this type of scientific research.

Within this paper certain parameters of groundwater quality at wellfields Varaždin, Bartolovec and Vinokovščak in the period from 1993 to 2017 are analyzed. Groundwater is generally of good quality, except in terms of nitrate concentration at the Varaždin wellfield, where the values of this parameter are above the maximum allowable concentration.

In recent years, the pumping rate has been increasing at the wellfields Bartolovec and Vinokovščak and in the same period an increase in nitrate concentration was observed, therefore the relationship between nitrate concentration and pumping rate is analyzed. A good correlation of the data sets is observed in the upper aquifer, while the correlation is absent in the lower aquifer.

The correlation between precipitation and nitrate concentration at the observed wellfields is analyzed and a good to strong correlation between the two data sets is observed at almost all locations, and the values of the correlation coefficient are generally higher than 0,75.

Based on the developed groundwater flow models, the influential areas of the observed wellfields in working conditions are determined and the sources of nitrate pollution are located,

which can generally be divided into non-point and point sources. Considering the time of groundwater retention in the horizontal flow, it is concluded that the water protection zones at all three observed wellfields are marked in accordance with the applicable ordinance.

Spatial distributions of nitrate concentration at the observed wellfields obtained by the Kriging method show an increase in concentration in a certain direction, and at the locations of Varaždin and Vinokovščak wellfields the increase is in the direction of point sources of pollution.

The statistical and geostatistical methods are used to quantify the sources of pollution at the Varaždin wellfield, and the results indicate that the poultry dumpsite in the influential zone of the wellfield is the main source of nitrate pollution.

Based on the developed numerical groundwater flow model at the Varaždin wellfield, a simulation of nitrate transport by advection and dispersion processes is performed. The simulation results also indicate the location of the poultry dumpsite as the largest source of nitrate pollution, however, poultry farms, which are located in the area of influence of the wellfield, also contribute significantly to the nitrate concentration at the wellfield.

**KEY WORDS:**

- groundwater
- nitrate concentration
- groundwater flow model
- pollution sources quantification
- nitrate transport simulation

## SADRŽAJ

1	UVOD .....	1
1.1	Pregled dosadašnjih istraživanja.....	2
1.2	Zakonska regulativa.....	7
1.3	Svrha, ciljevi i hipoteza istraživanja.....	11
1.4	Struktura rada .....	12
2	MATEMATIČKI MODEL TOKA PODZEMNE VODE .....	14
2.1	Hipoteza kontinuuma.....	14
2.2	Poroznost, specifični prinos i specifično zadržavanje .....	15
2.3	Hidraulički gradijent.....	17
2.4	Darcyjev zakon .....	17
2.5	Hidraulička vodljivost .....	19
2.6	Anizotropija .....	20
2.7	Jednadžba trodimenzionalnog toka podzemne vode .....	21
2.8	Jednadžba pronosa onečišćenja .....	24
2.9	Advekcija.....	26
2.10	Difuzija .....	27
2.11	Disperzija .....	28
2.12	Hidrodinamička disperzija .....	29
2.13	Izvori onečišćenja .....	30
2.14	Rubni uvjeti.....	31
2.14.1	Rubni uvjet određenog potencijala.....	31
2.14.2	Rubni uvjet poznatog protoka .....	32
3	NUMERIČKI MODEL TOKA PODZEMNE VODE .....	33
3.1	Prostorna diskretizacija.....	33
3.2	Protok između ćelija .....	35

3.3	Vanjski izvori i ponori.....	36
3.4	Ravnoteža vode u ćeliji.....	37
3.5	Vremenska diskretizacija.....	38
3.6	Jednadžba protoka konačnih razlika kontrolnog volumena .....	39
3.7	Formulacija standardnih jednadžbi za dobivanje rješenja toka podzemne vode.....	40
3.8	Formulacija standardnih jednadžbi za dobivanje rješenja pronosa onečišćenja.....	41
3.9	Rubni uvjeti .....	42
4	METODOLOGIJA ZA DETEKCIJU ONEČIŠĆENJA .....	45
4.1	Utjecaj vodocrpilišta na tok podzemne vode.....	45
4.2	Klasifikacija izvora onečišćenja .....	48
4.3	Metodologija istraživanja .....	50
5	ISTRAŽNO PODRUČJE .....	52
5.1	Značajke promatranog područja .....	52
5.1.1	Zemljopisne značajke .....	52
5.1.2	Geološke značajke .....	54
5.1.3	Tektonski odnosi .....	57
5.1.4	Hidrološke značajke .....	57
5.1.5	Hidrogeološke značajke .....	60
5.1.6	Vodoopskrba promatranog područja .....	65
5.1.6.1	Vodocrpilište Varaždin .....	67
5.1.6.2	Vodocrpilište Bartolovec .....	68
5.1.6.3	Vodocrpilište Vinokovščak.....	69
5.2	Kvaliteta podzemne vode promatranog područja .....	71
5.2.1	Uzorkovanje podzemne vode .....	71
5.2.2	Eksperimentalni podaci .....	71
5.2.3	Vremenski nizovi određenih parametara kvalitete podzemne vode.....	72
5.2.3.1	pH vrijednost.....	73

5.2.3.2	Oksidativnost .....	74
5.2.3.3	Koncentracija amonijaka.....	75
5.2.3.4	Koncentracija klorida.....	76
5.2.3.5	Koncentracija nitrata .....	77
5.3	Čimbenici koji utječu na koncentraciju nitrata.....	80
5.3.1	Akumulacijska jezera .....	80
5.3.2	Količina crpljenja .....	85
5.3.2.1	Modeli .....	92
5.3.2.2	Kalibracija modela .....	95
5.3.2.3	Testiranje i usporedba modela .....	95
5.3.2.4	Rezultati za vodocrpilište Bartolovec 1 .....	96
5.3.2.5	Rezultati za vodocrpilište Varaždin 1 .....	98
5.3.3	Količina oborina .....	101
5.3.4	Antropogeni izvori onečišćenja.....	109
5.4	Numerički modeli toka podzemne vode na utjecajnom području promatranih vodocrpilišta .....	110
5.4.1	Prostorna diskretizacija .....	110
5.4.2	Hidrogeološki parametri modela.....	113
5.4.3	Rubni uvjeti .....	114
5.4.4	Kalibracija modela .....	116
5.5	Prostorna distribucija koncentracije nitrata i statistička kvantifikacija izvora onečišćenja .....	117
5.5.1	Prostorna distribucija koncentracije nitrata.....	117
5.5.2	Statistička kvantifikacija izvora onečišćenja na vodocrpilištu Varaždin .....	126
5.5.2.1	Matematički model .....	127
5.5.2.2	Kvantifikacijske jednadžbe.....	131
5.6	Numerički model širenja onečišćenja nitratima na vodocrpilištu Varaždin.....	131
5.6.1	Hidrodinamička disperzija .....	132

5.6.2	Rubni uvjeti .....	134
6	REZULTATI I RASPRAVA .....	135
7	ZAKLJUČAK .....	154
	LITERATURA.....	159
	POPIS TABLICA.....	169
	POPIS SLIKA .....	171
	PRILOZI.....	176
	POPIS KRATICA I OZNAKA .....	182
	ŽIVOTOPIS AUTORA S OBJAVLJENIM RADOVIMA .....	187

## 1 UVOD

Voda je jedna od najrasprostranjenijih tvari na Zemlji i neophodna za sav živi svijet. Jedno od najvažnijih svojstava vode je otapanje mnogih tvari svih agregatnih stanja. Već u atmosferi, gdje dolazi do nastajanja kapljica vode, ona otapa čestice plinova i mijenja, u većoj ili manjoj mjeri, svoja prirodna svojstva. Kada u obliku oborina dospije na površinu tla, otapa mnoge tvari koje se tamo nalaze te dopijeva u podzemlje. Takva voda naziva se podzemna voda i ona predstavlja glavni izvor vode za različite ljudske potrebe. Procjenjuje se da u zemljama Europske unije podzemna voda čini oko 80 % od ukupno potrošene vode za ljudsku upotrebu (Direktiva Vijeća 2000/60/EZ).

Ujedinjene Nacije su 1977. godine usvojile rezoluciju u kojoj stoji da svi ljudi, bez obzira na razinu razvoja, socijalni ili ekonomski status moraju imati pravo na pitku vodu odgovarajuće kvalitete barem u onoj mjeri da zadovolje svoje osnovne potrebe (Ujedinjeni narodi, 1977). Kvalitetna vodoopskrba jedan je od nužnih preduvjeta održivog razvoja, no u posljednjih nekoliko desetljeća uslijed sve intenzivnijih antropogenih utjecaja javlja se značajno opterećenje sustava vodoopskrbe. S jedne strane prisutan je stalan porast potreba za kvalitetnom vodom, a s druge strane uslijed povećane emisije štetnih tvari u okoliš degradacija kvalitete podzemne vode gotovo je neizbježna. Porastom ljudske populacije i povećanjem kvalitete života raste i potreba za pitkom vodom pa se tako procjenjuje da se globalna potrošnja vode povećala sedam puta od početka 20. stoljeća (Kundzewicz, 1997). Posljedično tome, povećavaju se količine crpljenja na postojećim vodocrpilištima ili se izgrađuju nova, što dovodi do dodatnog opterećenja vodoopskrbnih sustava. U svrhu održivog razvoja i dodatnog poboljšanja kvalitete života, zaštita podzemnih voda, kao glavnih izvorišta pitke vode treba biti jedan od glavnih globalnih prioriteta.

Poljoprivredna proizvodnja je u svijetu prepoznata kao jedan od glavnih izvora onečišćenja podzemnih voda, prvenstveno nitratima, koji su važna sastavnica mineralnih gnojiva. Rast i razvoj kulturne biljke, visoki i stabilni prinosi nisu mogući bez dostatne količine dušika. Međutim, nitrati koje biljka ne primi, lako i brzo se putem oborinske vode ispiru iz tla do podzemne vode. Nitrati uneseni u tlo mineralnim ili organskim gnojivima lako su topivi, ne vežu se na koloidni kompleks tla te se mogu isprati u površinske ili podzemne vode. U povoljnim uvjetima nitrati u podzemnoj vodi mogu biti akumulirani dugi vremenski period i transportirani na velike udaljenosti, čime predstavljaju opasnost od onečišćenja na vodozahvatnim građevinama.



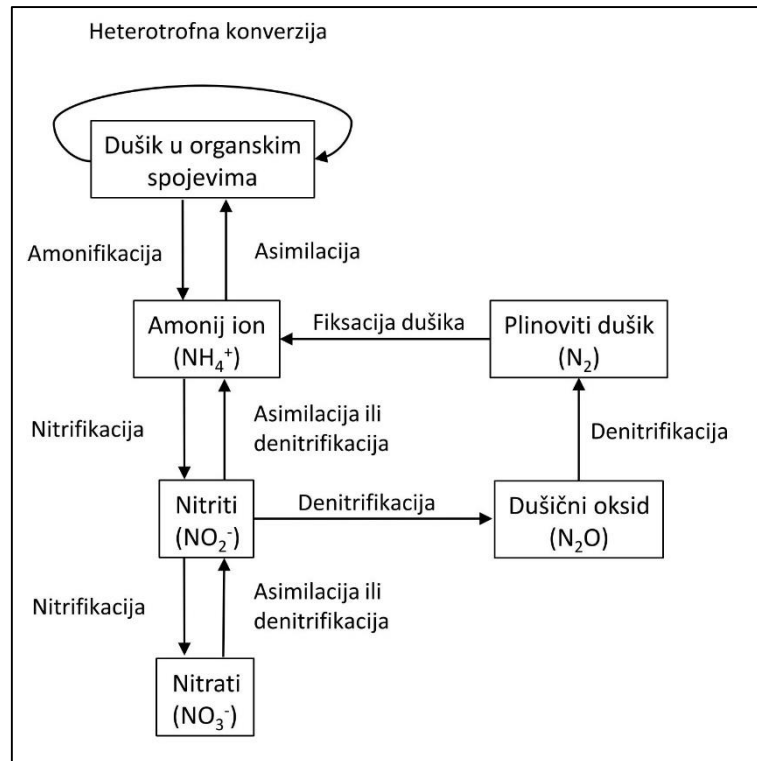
## 1.1 Pregled dosadašnjih istraživanja

Dušik je bazični element i sastavni je dio svih proteina te se nalazi u svim živim sustavima. Ukupna zastupljenost dušika na Zemlji iznosi 0,03 %, od čega se 97,76 % nalazi u tlu i stijenama, 2,01 % u atmosferi, a ostatak u biosferi (Hübner, 1986; Kendall i McDonnel, 1998). Dušični ciklus je važan zbog pretvorbe biljkama nedostupnog atmosferskog dušika, koji čini 78 % atmosfere u dostupne amonijske i nitratne ione. Mikrobi i bakterije u tlu, kao fiksatori dušika vežu atmosferski dušik i pretvaraju ga u amonijak i nitrate, spojeve dostupne biljci za korištenje. Biljke i alge koriste zatim te spojeve za izgradnju DNA i RNA i baze ostalih aminokiselina potrebnih za funkcioniranje metabolizma životinja koje ih dobiju konzumirajući biljke.

Ciklus dušika u prirodi se može podijeliti u nekoliko osnovnih faza (slika 1-1) (Madison i Brunett, 1985):

1. Fiksacija dušika, gdje se posredstvom bakterija plin dušik ( $N_2$ ) u tlu ili vodi pretvara u amonij ion ( $NH_4^+$ ).
2. Amonifikacija, gdje se organski dušik iz uginulih organizama mineralizacijom posredstvom bakterija pretvara u amonij ion ( $NH_4^+$ ), koji je koristan hranjivi ion, tj. anorganski oblik dušika (biljke ne mogu apsorbirati organski dušik).
3. Nitrifikacija amonij iona u nitrate i nitrite putem kemoautotrofnih bakterija (nitrosomonas i nitrobacter) u oksidativnim uvjetima.
4. Heterotrofna konverzija organskog dušika između organizma.
5. Asimilacija anorganskog dušika (amonija i nitrata) od strane biljaka i mikroorganizama.
6. Denitrifikacija nitrata u dušični oksid ( $N_2O$ ), molekularni dušik ( $N_2$ ) ili amonij ion ( $NH_4^+$ ) u reduktivnim uvjetima.

Dušik u okoliš može doći u obliku raznih varijeteta organskog i anorganskog dušika. Organski dušik se nalazi u sastavu aminokiselina, amina, proteina i humusnih spojeva s niskim sadržajem dušika, dok se anorganski dušik sastoji od amonijaka, nitrita i nitrata (Peña-Haro et al., 2009). Onečišćenje podzemnih voda, kao glavnih izvora vode za piće uvjetovano je brojnim čimbenicima, a najrasprostranjeniji takav izvor u svijetu je prepoznat u smislu poljoprivredne proizvodnje.



Slika 1-1 Ciklus dušika u prirodi  
(modificirano prema: Madison i Brunett, 1985)

Posljednjih nekoliko desetljeća kada sve više dolaze do izražaja negativni utjecaji industrijskog i poljoprivrednog razvoja te urbanih sredina na okoliš kvaliteta podzemne vode te njezine promjene u prostoru i vremenu postaju tema brojnih znanstvenih istraživanja. Brojni autori su istraživali utjecaj poljoprivrede na saturiranu i nesaturiranu zonu vodonosnika te su u nastavku neka istraživanja ukratko opisana.

Rezultati pokazuju da upotreba mineralnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji povećava koncentraciju nitrata u površinskim i podzemnim vodama (Almasri i Kaluarachchi, 2005; Donoso et al., 1999; McLay et al., 2001; Zalidis et al., 2002). Također, u svrhu povećanja poljoprivrednih površina i poboljšanja uvjeta za proizvodnju hrane primjenjuju se različite melioracijske mjere, koje također značajno doprinose degradaciji kvalitete podzemnih voda (Hubrechts et al., 2005; Sapek, 2005; Stockmarr i Nyegaard, 2005). Naime, nizinski sliv predstavlja osjetljiv ekosustav sa sporim tokom i visokom razinom podzemne vode (Müller et al., 2007; Schmalz et al., 2007), a takvi hidrogeološki uvjeti omogućuju da onečišćivala lagano prodiru od površine do podzemlja, gdje mogu biti akumulirani dugi vremenski period. Ovakvo stanje narušava prirodni balans vode i nutrijenata (Krause et al., 2007) te se povećava

koncentracija onečišćivala u podzemnim vodama (Sanches Perez et al., 2003). Također, rezultati brojnih istraživanja pokazuju da su maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) često puta prekoračene (Dević et al., 2013; Reddy et al., 2009; Sărmășan et al. 2008).

Addiscott et al. (1991) su pratili povećanje koncentracije nitrata u vremenu na globalnoj razini te su zaključili da porast koncentracije nitrata u posljednjih 30 godina pozitivno korelira s povećanjem poljoprivredne proizvodnje.

Elhatip et al. (2003) su pokazali da poljoprivredne aktivnosti utječu na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi izravno i neizravno. Izravno povećanje je konstantnim prijenosom nitrata, godinama, iz agrokemikalija u vodonosnik. Neizravno, agrokemikalije utječu na fizikalne, kemijske i biološke promjene u tlu, povećavaju kiselost tla što povećava ispiranje iz prirodnih izvora tla, od kojih je najveći humus tla. Smatraju da je jednako važno utjecati na neizravne čimbenike kako bi se smanjila infiltracija i reakcija tlo-voda čime bi se smanjilo ispiranje, odnosno biogeokemijske transformacije u tlu i vodonosniku koje uključuju otapanje i precipitaciju toksičnih tvari.

Visoku koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi porijeklom iz poljoprivrede navode i Obeidat et al. (2007). S obzirom da su nitrati vrlo mobilni i prisutni u poljoprivrednom i industrijskom otpadu te otpadu kućanstava mogu se smatrati indikatorom onečišćenja podzemnih voda. Rezultati ove studije pokazuju povećanje koncentracije nitrata u razdoblju 2001-2006, a preko 92 % svih uzoraka je sadržavalo koncentraciju nitrata veću od 20 mg/l  $\text{NO}_3^-$ , što smatraju posljedicom antropogenih izvora, prvenstveno iz poljoprivredne proizvodnje.

Porijeklo nitrata istraživali su Pacheco et al. (2001) ispitivanjem koncentracije nitrata na 12 bunara javne vodoopskrbe. Koncentracija nitrata u sedam bunara je bila u dozvoljenim granicama u cijelom razdoblju istraživanja, dok je u preostalim pet koncentracija nitrata povremeno prelazila maksimalno dozvoljene vrijednosti. Najviše zabilježene vrijednosti prelazile su preko 150 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Bunari kod kojih je uočena visoka koncentracija nitrata nalaze se u području intenzivne poljoprivrede pa autori zaključuju da je povećana koncentracija nitrata na tim bunarima poljoprivrednog porijekla.

Gardner i Vogel (2005) su ispitivali utjecaj načina korištenja tla na kvalitetu podzemne vode te su utvrdili varijacije i trendove koncentracija. U radijusu od otprilike 300 m od bunara utvrdili su način korištenja tla, a rezultati istraživanja su pokazali da je koncentracija nitrata na poljoprivrednom području bila značajno veća nego na drugim područjima istraživanja.

Zaključili su da su broj septičkih jama, zastupljenost šuma, nerazvijenost, poljoprivreda i gusta naseljenost područja u promjeru od oko 300 m od bunara preduvjeti kvalitete vode.

Jalali (2005) u svom istraživanju daje preporuku da se eksploatirana voda na javnim vodocrpilištima s koncentracijom nitrata iznad dozvoljenih granica može koristiti za navodnjavanje, čime bi se smanjila potreba primjene mineralnih gnojiva.

Neka istraživanja procjenjuju koliki se dio dušika, porijeklom iz poljoprivrede emitira u okoliš. Van Eerd i Fong (1998) izračunali su bilancu dušika te je koristili kao alat za monitoring dušika emitiranog iz poljoprivrede u okoliš. Koristili su dvije metode određivanja viška dušika iz poljoprivrede. Prva metoda odnosi se na izračun bilance dušika na poljoprivrednim gospodarstvima, u kojoj su za unos dušika uzeli primjenu mineralnih i organskih gnojiva i atmosfersku depoziciju dušika, a za izlaz stočarske i biljne proizvode, utrošak hrane za kućne ljubimce te prodaju hrane i gnojiva. Druga metoda bazirala se na praćenju unosa dušika u tlo i njegovu primanju od strane biljaka. Ove metode koristili su kako bi pratili efektivnost smanjenja dušika u tlu i podzemnim vodama u skladu s Nitratnom direktivom (Europski Parlament, 1991). Prema rezultatima istraživanja u razdoblju od 11 godina od 1986. do 1996. godine uočili su mali napredak u smanjenju viška dušika. Zaključili su da se 70 % unešenog dušika gubi u tlu i podzemnoj vodi.

Nemčić-Jurec et al. (2007) ukazuju na utjecaj poljoprivrede kao raspršenog i točkastog izvora onečišćenja pitke vode nitratima na području sjeverozapadne Hrvatske. Istraživane su tri različite lokacije s obzirom na potencijalna onečišćenja. Na lokaciji gdje se nisu očekivala onečišćenja, koja se koristila kao kontrolna skupina, utvrđena je vrlo niska koncentracija nitrata od 4,6 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Na ostale dvije lokacije, područje intenzivne poljoprivrede i suburbano područje, pokazalo se da je koncentracija nitrata statistički značajno različita i da iznosi 28,7 i 26,5 mg/l  $\text{NO}_3^-$ , što upućuje da su primjena mineralnih i organskih gnojiva te kanalizacija glavni izvori onečišćenja.

Kovač et al. (2017) istražuju podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika. Rezultati pokazuju da su nitrati pretežito organskog podrijetla, a većina analiza je pokazala izotopni sastav karakterističan za nitrata iz otpadnih voda i organskog gnojiva. Raspon vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  od 1,23 do 2,14 % ukazuje na nitrifikaciju organskih dušikovih spojeva, što upućuje da nitrifikacija predstavlja značajan proces u podzemnoj vodi promatranog područja. Također, vrijednosti stabilnih izotopa nitrata, usporedba koncentracija nitrata s  $\delta^{15}\text{N}$ -

$\text{NO}_3^-$  te izračunate vrijednosti faktora obogaćenja, ukazuju na nepostojanje značajnije denitrifikacije.

Kao ostali izvori dušika i onečišćenja podzemnih voda nitratima, osim poljoprivrednog utjecaja, istraživanja pokazuju povišene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi uzrokovane peradarskim i stočarskim uzgojem, poroznim septičkim jamama ili kanalizacijama te procjeđivanjem oborina kroz odlagališta komunalnog, industrijskog i drugog otpada (Almasri, 2003; Peña-Haro, 2009).

Madison i Brunett (1985) u studiji o nitratima u podzemnim vodama u SAD-u određuju pokazne granice koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju kojih je moguće identificirati antropogeni utjecaj. Rezultati studije pokazuju da se koncentracije nitrata manje od 1 mg/l  $\text{NO}_3^-$  mogu pripisati prirodnim nitratima u vodonosniku, koncentracije u intervalu 1-13 mg/l  $\text{NO}_3^-$  označuju kao prijelazno područje, tj. koncentracije koje mogu, ali i ne moraju upućivati na antropogeni utjecaj i koncentracije nitrata iznad 13 mg/l  $\text{NO}_3^-$  koje dokazuju antropogeni utjecaj.

Nitrati se u ljudski organizam najviše unose korištenjem vode, ali i hrane (Caballero et al., 2003). Naime, nitrati nisu termolabilni te se ne uklanjaju prokuhavanjem. Znanstveno je dokazano da povećana koncentracija nitrata u vodi za piće negativno utječe na zdravlje ljudi, a toksičnost nitrata za ljudski organizam posljedica je redukcije nitrata u nitrite. Naime, visoka koncentracija nitrita u ljudskom organizmu uzrokuje vazodilatarnu i kardiovaskularnu poremećaje, a niža koncentracija nitrita dovodi do bolesti methemoglobinemije, čemu su naročito izložena djeca (Hem, 1989). To je proces u kojem hemoglobin oksidira u methemoglobin, a s porastom methemoglobina smanjuje se mogućnost prijenosa kisika u krvnim žilama.

Abu Naser et al. (2007) proveli su analitičko istraživanje za 2002. godinu, s ciljem utvrđivanja frekvencije pojave methemoglobinemije u djece pri različitim koncentracijama nitrata u pitkoj vodi. Najviši sadržaj methemoglobina u djece bio je na području gdje je bila i najviša koncentracija nitrata te rezultati istraživanja naglašavaju veliku važnost odabira izvora pitke vode za konzumaciju.

Osim dokazanog utjecaja nitrata na pojavu methemoglobinemije, danas postoje znanstvena istraživanja s ciljem dokaza utjecaja visoke koncentracije nitrata na pojavu malignih bolesti. Tako Fan i Steinberg (1996) pokazuju da dužim unošenjem visokih razina nitrata nastaju

nitrozamini, koji potencijalno mogu uzrokovati kancerogena oboljenja, što je dokazano u pokusima na životinjama.

## 1.2 Zakonska regulativa

Usljed onečišćenja podzemnih voda uzrokovanih nitratima ova problematika vrlo je aktualna i u zakonodavnim okvirima Europske unije i Republike Hrvatske, kao njezine punopravne članice. U nastavku su opisani najvažniji zakoni i pravilnici, koji se odnose na gospodarenje i očuvanje podzemnih voda, kao i mjere donesene u svrhu prevencije i smanjenja onečišćenja voda nitratima.

Podzemne vode predstavljaju najvažniji i najobilniji izvor vode za piće u Europskoj uniji te se procjenjuje da pokrivaju više od 80 % ukupnih potreba za pitkom vodom (Direktiva Vijeća 2000/60/EZ). Europska unija donijela je niz mjera u svrhu zaštite i očuvanja vodnih resursa, od kojih su najznačajnije navedene u nastavku.

Direktiva Vijeća 91/676/EEZ od 12. veljače 1991. godine o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla, čiji je cilj smanjiti i spriječiti onečišćenje voda uzrokovano ili izazvano nitratima iz poljoprivrednih izvora, koja se kolokvijalno naziva *Nitratna direktiva*. Ova direktiva između ostalog predviđa definiranje ranjivih područja, a njihova se identifikacija provodi s obzirom na sadržaj nitrata u vodama i na postojeći trend. Tako se u slučaju podzemnih voda u ranjiva područja svrstavaju vodna tijela s koncentracijama nitrata većim od 50 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ili ona vodna tijela u kojima je trenutno stanje zadovoljavajuće, ali bi se u bliskoj budućnosti moglo promijeniti ukoliko se ne poduzmu odgovarajuće mjere. Nakon provedene identifikacije slijedi izrada i implementacija akcijskog programa te uspostavljanje odgovarajućeg monitoringa kojim se prati efikasnost njegovog provođenja. Navedene mjere za cilj imaju uspostavljanje ili očuvanje zadovoljavajućeg stanja voda.

Direktiva Vijeća 98/83/EZ od 3. studenog 1998. godine o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju, čiji je cilj zaštita zdravlja ljudi od negativnih učinaka bilo kakvog onečišćenja vode namijenjene za ljudsku potrošnju osiguravanjem njezine zdravstvene ispravnosti i čistoće.

Direktiva Europskog parlamenta i Vijeća 2000/60/EZ od 23. listopada 2000. godine o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike, čiji je cilj održavanje i unapređivanje vodenog okoliša u zemljama članicama.

Direktiva Europskog parlamenta i Vijeća 2006/118/EZ od 12. prosinca 2006. godine o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja stanja, čiji je cilj sprečavanje i nadzor nad onečišćenjem podzemnih voda.

Direktiva komisije 2009/90/EZ od 31. srpnja 2009. godine o utvrđivanju tehničkih specifikacija za kemijsku analizu i praćenje stanja voda u skladu s Direktivom Europskog parlamenta i Vijeća 2000/60/EZ. Ovom direktivom se utvrđuju minimalni kriteriji učinkovitosti metoda analize koje države članice trebaju primjenjivati u praćenju stanja voda, sedimenta i biota, kao i pravila za dokazivanje kvalitete rezultata analize.

Hrvatska je zemlja bogatih vodnih resursa i prema istraživanju UNESCO-a iz 2003. godine po dostupnosti i bogatstvu vodenih izvora se nalazi na petom mjestu u Europi te na 42. mjestu u svijetu. Stalne zalihe podzemnih voda se u Republici Hrvatskoj se procjenjuju na  $95.304 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/god, dok se obnovljive zalihe procjenjuju na  $30.260 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/god (Mayer, 1996).

Vodu su u Republici Hrvatskoj državne institucije definirale kao nacionalno blago te su o gospodarenju, očuvanju, unapređenju i zaštiti vodnih resursa dane brojne smjernice u zakonima, uredbama, aktima i strateškim dokumentima, koje su u potpunosti usklađene s zakonskom regulativom Europske unije.

Općenitim zakonom, *Zakonom o vodama* (NN 66/19), koji je na snazi od 18. srpnja 2019. godine uređuje se pravni status voda, vodnoga dobra i vodnih građevina, upravljanje kakvoćom i količinom voda, zaštita od štetnog djelovanja voda, detaljna melioracijska odvodnja i navodnjavanje, posebne djelatnosti za potrebe upravljanja vodama, institucionalni ustroj obavljanja tih djelatnosti i druga pitanja vezana za vode i vodno dobro. Prema ovom zakonu, voda nije komercijalni proizvod, nego je naslijeđe, koje treba čuvati, štiti te mudro i racionalno koristiti. Vodama se treba upravljati prema načelu jedinstva vodnog sustava i načelu održivog razvitka kojim se zadovoljavaju potrebe sadašnje generacije i ne ugrožavaju pravo i mogućnost budućih generacija da to ostvare za sebe, a upravljanje vodama prilagođava se globalnim klimatskim promjenama.

U sklopu navedenog zakona, Vlada Republike Hrvatske je 3. listopada 2019. godine donijela *Uredbu o standardu kakvoće voda* (NN 66/19), kojom se propisuje standard kakvoće voda za površinske, uključujući i priobalne vode i vode teritorijalnog mora te podzemne vode, posebni ciljevi zaštite voda, kriteriji za utvrđivanje ciljeva zaštite voda, uvjeti za produženje rokova za postizanje ciljeva zaštite voda, elementi za ocjenjivanje stanja voda, monitoring stanja voda i izvještavanje o stanju voda.

Najvažniji zakon u pogledu očuvanja podzemnih vodnih resursa, kao glavnih izvora vode za piće je *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju* (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18, 16/20). Ovim zakonom se uređuje zdravstvena ispravnost vode za piće s ciljem zaštite ljudskog zdravlja od nepovoljnih utjecaja bilo kojeg onečišćenja.

Na temelju ovog zakona donesen je *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* (NN 125/17). Ovim pravilnikom se između ostalog propisuju:

- parametri zdravstvene ispravnosti (mikrobiološki i kemijski), indikatorski parametri (mikrobiološki i kemijski) i parametri radioaktivnih tvari u vodi za ljudsku potrošnju,
- vrijednosti parametara, vrste i opseg analiza uzoraka te učestalost uzimanja uzoraka vode za ljudsku potrošnju,
- metode laboratorijskog ispitivanja vode za ljudsku potrošnju.

Maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) određenih kemijskih parametara zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju propisane navedenim pravilnikom prikazani su u tablici 1-1.

Tablica 1-1 Određeni parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (NN 125/17)

<b>Pokazatelj</b>	<b>MDK</b>	<b>Jedinica</b>
Nitrati	50	mg/l
Nitriti	0,5	mg/l
Amonijak	0,5	mg/l
pH vrijednost	6,5-8,5	-
Kloridi	250	mg/l
Oksidativnost	5,0	mg/l O <sub>2</sub>
Elektrovodljivost	2500	μS/cm /20 °C

Također, na temelju *Zakona o vodama za ljudsku potrošnju*, donesen je *Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta* (NN 66/11 i 47/13). Ovim se pravilnikom propisuju uvjeti za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta koja se koriste za javnu vodoopskrbu, mjere i ograničenja koja se u njima provode, rokovi i postupak donošenja odluka o zaštiti izvorišta.

Ovim se Pravilnikom u svrhu određivanja opsega vodoistražnih radova i utvrđivanja zona zaštite, izvorišta klasificiraju na izvorišta maksimalnog kapaciteta do 20 l/s, od 20 l/s do 100 l/s



i većeg od 100 l/s u smislu dinamike crpljenja. Određene su tri zone sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem vode iz vodonosnika s međuzrnskom poroznošću, a to su zona strogog režima zaštite i nadzora (I. zona), zona strogog ograničenja i nadzora (II. zona) i zona ograničenja i nadzora (III. zona).

Za izvorišta većeg maksimalnog kapaciteta od 100 l/s, kakva su promatrana vodocrpilišta, III. zona označava područje izvan granice II. zone do izračunate granice područja napajanja za minimalno vrijeme zadržavanja vode u podzemlju u trajanju od 25 godina horizontalnog toka, prije ulaza u vodozahvatnu građevinu. II. zona obuhvaća područje izvan granice I. zone do linije od koje podzemna voda ima minimalno vrijeme zadržavanja u podzemlju od 50 dana prije ulaska u vodozahvatnu građevinu. I. zona mora biti udaljena od vodozahvatnih građevina najmanje 10 m na sve strane i mora biti ograđena stabilnom ogradom visine dovoljne da spriječi ulazak neovlaštenim osobama.

U III. zoni sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem voda iz vodonosnika s međuzrnskom poroznošću zabranjuje se:

- ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda,
- skladištenje i odlaganje otpada, gradnja odlagališta otpada osim sanacija postojećeg u cilju njegovog zatvaranja, građevina za zbrinjavanje otpada uključujući spalionice otpada te postrojenja za obradu, uporabu i zbrinjavanje opasnog otpada,
- građenje kemijskih industrijskih postrojenja opasnih i onečišćujućih tvari za vode i vodni okoliš,
- izgradnja benzinskih postaja bez spremnika s dvostrukom stjenkom, uređajem za automatsko detektiranje i dojavu propuštanja te zaštitnom građevinom (tankvanom), podzemna i površinska eksploatacija mineralnih sirovina osim geotermalnih i mineralnih voda,
- građenje prometnica, aerodroma, parkirališta i drugih prometnih i manipulativnih površina bez kontrolirane odvodnje i odgovarajućeg pročišćavanja oborinskih onečišćenih voda prije ispuštanja u prirodni prijamnik.

U II. zoni sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem voda iz vodonosnika s međuzrnskom poroznošću primjenjuju se zabrane iz III. vodozaštitne zone, a dodatno se zabranjuje:

- poljoprivredna proizvodnja, osim ekološke proizvodnje uz primjenu dozvoljenih gnojiva i sredstava za zaštitu bilja prema posebnom propisu,
- stočarska proizvodnja, osim poljoprivrednog gospodarstva odnosno farme do 20 uvjetnih grla uz provedbu mjera zaštite voda propisanih odgovarajućim programom

zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla i načela dobre poljoprivredne prakse,

- ispuštanje pročišćenih i nepročišćenih otpadnih voda s prometnica,
- formiranje novih groblja i proširenje postojećih,
- skladištenje i odlaganje otpada, gradnja odlagališta otpada osim sanacija postojećih u cilju njihovog zatvaranja, građevina za zbrinjavanje otpada uključujući spalionice otpada, regionalnih i županijskih centara za gospodarenje otpadom, reciklažnih dvorišta i pretovarnih stanica za otpad ako nije planirana provedba mjera zaštite voda te postrojenja za obradu, oporabu i zbrinjavanje opasnog otpada,
- izvođenje istražnih i eksploatacijskih bušotina, osim onih vezanih uz vodoistražne radove za javnu vodoopskrbu i obnovljive izvore energije.

U I. zoni sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem voda iz vodonosnika s međuzrnskom poroznošću zabranjuju se sve aktivnosti osim onih koje su vezane za zahvaćanje, kondicioniranje i transport vode u vodoopskrbni sustav.

### **1.3 Svrha, ciljevi i hipoteza istraživanja**

U istraženju literaturi nitrati se navode kao jedan od najčešćih uzroka onečišćenja podzemnih voda, stoga je svrha ovog rada dati znanstveni doprinos u razumijevanju pronosa onečišćenja u podzemnoj vodi na utjecajnom području vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima te na temelju matematičkih, statističkih, geostatističkih i numeričkih metoda locirati i kvantificirati površinske i točkaste izvore onečišćenja.

Kao lokacije istražnog područja određena su vodocrpilišta na širem području grada Varaždina. Naime, visoka koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na tom području predstavljala je dugogodišnji problem u vodoopskrbi, uslijed čega je jedno vodocrpilište već zatvoreno, dok se na ostalima bilježi blagi porast koncentracije tog parametra. Iz navedenog razloga, lokacije ovih vodocrpilišta prikladne su za provedbu ovakve vrste znanstvenog istraživanja. Metode korištene u ovom radu mogu se primijeniti i na lokacijama drugih vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima, čime metode dobivaju na univerzalnosti. Međutim, svakom vodocrpilištu treba pristupiti individualno kako bi se ispravno postavio koncept istraživanja i odredili ulazni parametri te dobili pouzdani rezultati.

Cilj istraživanja ovog rada je na temelju postojećih teorijskih i praktičnih znanja odabrati odgovarajuće znanstvene metode i dovesti ih u interakciju za rješavanje problema od praktičnog značaja. U svrhu postizanja navedenog cilja, podciljevi provedenog istraživanja su dati doprinos u razumijevanju postojećeg stanja i predložiti mjere za očuvanje, odnosno poboljšanje kvalitete podzemne vode na području istraživanja.

Obzirom na navedeno postavljena je radna hipoteza istraživanja koja se temelji na konstataciji da se modelom kontinuuma toka podzemne vode i modelom pronosa tvari u interakciji sa statističkim i geostatističkim metodama mogu locirati i kvantificirati točkasti i površinski izvori onečišćenja nitratima u utjecajnom području vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima pod pretpostavkom poznavanja svih ulaznih podataka.

#### **1.4 Struktura rada**

Doktorska disertacija se sastoji od sedam međusobno povezanih cjelina i koncipirana je na način kako je opisano u nastavku

U prvom dijelu rada, UVODU, predstavljen je problem onečišćenja podzemnih voda nitratima te je dan pregled dosadašnjih istraživanja. Ukratko je predstavljena zakonska regulativa Europske unije i Republike Hrvatske, koja se odnosi na upravljanje vodama u općenitom smislu, propisane parametre kvalitete podzemne vode, kao i na problematiku onečišćenja podzemnih voda nitratima. Definirani su svrha i ciljevi rada te je postavljena radna hipoteza.

U drugom poglavlju, MATEMATIČKI MODEL TOKA PODZEMNE VODE, predstavljen je teorijski dio vezan uz hidrauliku podzemnih voda i pronos onečišćenja, a u trećem dijelu, NUMERIČKI MODEL TOKA PODZEMNE VODE, opisana je metoda koja se koristila u predmetnom istraživanju. Četvrto poglavlje pod naslovom METODOLOGIJA ZA DETEKCIJU ONEČIŠĆENJA predstavlja dio rada u kojem je iznesena metodologija istraživanja na temelju koje će se pokušati dokazati postavljena hipoteza.

Peto poglavlje, ISTRAŽNO PODRUČJE, predstavlja najopsešniji dio rada. U prvom dijelu ovog poglavlja su opisane značajke promatranog područja relevantne za istraživanu problematiku. Kako bi se dobio uvid u kvalitetu podzemne vode u prostoru i vremenu, u drugom dijelu ovog poglavlja je provedena analiza vremenskih nizova određenih parametara kvalitete na promatranim vodocrpilištima. Obzirom da je utvrđeno da je visoka koncentracija nitrata u podzemnoj vodi predstavljala dugogodišnji problem u vodoopskrbi promatranog područja te je

u posljednjih nekoliko godina uočeno ponovno povećanje koncentracije, ovaj parametar kvalitete je predmet razmatranja u svim narednim analizama. Iz tog razloga su analizirani čimbenici koji utječu na koncentraciju nitrata na promatranim vodocrpilištima. Na temelju rezultata prethodnih istraživanja izrađeni su modeli toka podzemne vode na užem području promatranih vodocrpilišta te su određene zone prihranjivanja. Također, izrađene su prostorne distribucije koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na promatranim vodocrpilištima. U ovom dijelu predstavljen je novi statistički pristup, kojim su se na temelju nelinearnih funkcija rasta kvantificirali točkasti i površinski izvori onečišćenja na vodocrpilištu Varaždin. Na osnovi prethodno navedenih analiza u završnom dijelu ovog poglavlja izrađen je model širenja onečišćenja nitratima na temelju advekcijско-disperzijskog pronosa te su locirani i kvantificirani točkasti izvori onečišćenja u zoni prihranjivanja na vodocrpilištu Varaždin.

Šesto poglavlje, REZULTATI I RASPRAVA, predstavlja dio rada u kojem su na temelju predstavljenih metoda i provedenih analiza prikazani rezultati istraživanja. U posljednjem poglavlju ZAKLJUČAK dan je pregled zaključaka do kojih se došlo na osnovu provedenih istraživanja u skladu s postavljenim ciljevima istraživanja i postavljenim hipotezama. Također, dane su smjernice za buduća istraživanja.

## 2 MATEMATIČKI MODEL TOKA PODZEMNE VODE

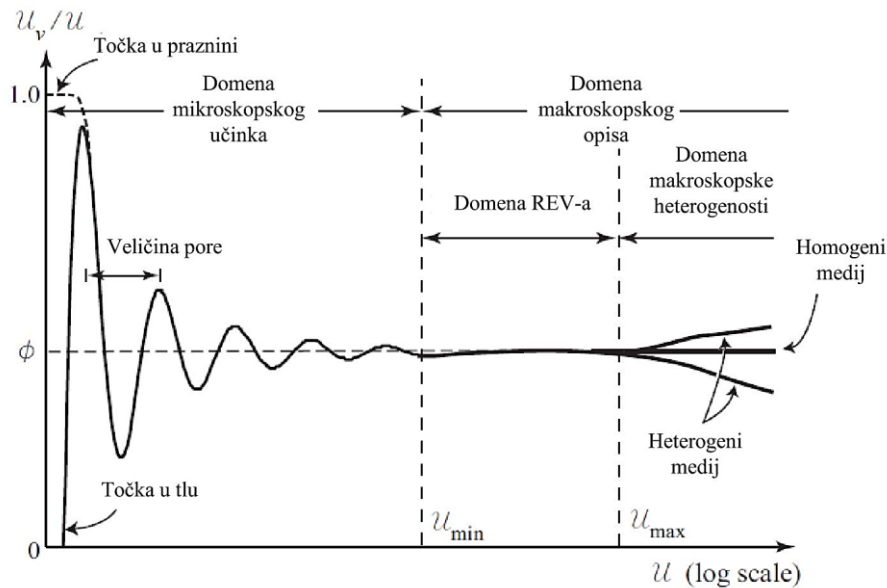
Ciklus vode između oceana, atmosfere i tla naziva se hidrološki ciklus, koji opisuje slijed vode koja iz atmosfere oborinama ulazi u tlo te se opet vraća isparavanjem u atmosferu. Dio oborina tvori površinsko otjecanje, a drugi dio se infiltrira u tlo te ispunjava šupljine u geološkim formacijama, koji se nazivaju vodonosnici. Ovisno o sredini kroz koju voda protječe razlikuju se vodonosnici s međuzrnskom (pijesak, šljunak) i vodonosnici s pukotinskom poroznosti. Nakon ulaska s površine, voda se kreće kroz nesaturiranu zonu do razine podzemne vode te ulazi u saturiranu zonu, gdje se dalje kreće prema dubljim dijelovima vodonosnika. Istraživanje u okviru ovog rada odnosi se na međuzrnske vodonosnike, stoga se sva daljnja razmatranja odnose na ovaj tip vodonosnika.

### 2.1 Hipoteza kontinuuma

Hidrogeološki sustav je višefazni sustav koji se sastoji od krutih čestica (čvrsta faza) i pora koje su ispunjene podzemnom vodom ili zrakom (fluidna faza). Veličina prostora u kojem se promatra tok podzemne vode i pronos onečišćenja može vrlo značajno varirati u mjerilu pa se tako razlikuju dva osnovna tipa mjerila, a to su mikroskopsko i makroskopsko. U mikroskopskom mjerilu se promatraju fizikalni, kemijski i mikrobiološki procesi, dok se u makroskopskom mjerilu, čija se veličina izražava u kilometrima promatra bilanca i smjer toka podzemne vode.

U mikroskopskom mjerilu se promatra točka unutar promatrane faze ili na granici između dviju faza. U tom mjerilu se podrazumijeva da se diskontinuiteti, koji su mali s obzirom na veličinu pore ili promjer čestice mogu jasno razabrati i opisati. U osnovnom konceptu mehanike kontinuuma to predstavlja osrednjavanje na molekularnoj razini.

U makroskopskom mjerilu se svojstva koja su definirana na mikroskopskom mjerilu osrednjavaju unutar jediničnog volumena pri čemu se diskontinuiteti koji se razmatraju na mikroskopskoj razini više nemogu uočiti. Taj volumen mora biti dovoljno velik u odnosu na pojedina zrna da osrednjavanje ima svoje opravdanje, a s druge strane dovoljno malen da se promatrani volumen može smatrati točkom u cjelokupnom promatranom prostoru. Ovakav model strujanja se naziva shema kontinuuma (slika 2-1), a volumen reprezentativni elementarni volumen (*REV*). U makroskopskom mjerilu se formiraju jednadžbe i hidrogeološki parametri.



Slika 2-1 Shema kontinuuma (modificirano prema: Bear &amp; Cheng, 2010)

## 2.2 Poroznost, specifični prinos i specifično zadržavanje

Tlo se općenito sastoji od čvrstih tvari i pora koje mogu, ali i ne moraju biti ispunjene vodom. Tla u kojima su pore ispunjene vodom zovu se saturirana tla, a tla u kojima pore nisu ispunjene vodom zovu se nesaturirana tla. Poroznost tla se definira kao omjer volumnog udjela šupljina i ukupnog volumena tla i izražava se sljedećim izrazom:

$$n = \frac{V - V_s}{V} = \frac{V_p}{V} \quad (2-1)$$

gdje je:

- $n$  - poroznost tla,
- $V$  - ukupni volumen tla uključujući pore ( $L^3$ ),
- $V_s$  - volumen čvrstih dijelova tla ( $L^3$ ),
- $V_p$  - volumen pora ( $L^3$ ).

Osim ukupne poroznosti razlikuje se i efektivna poroznost, koja se odnosi samo na onaj dio volumena pora koje su međusobno povezane, tako da se voda može slobodno kretati kroz porozni medij. Vrijednost efektivne poroznosti  $n_e$  je niža od ukupne poroznosti, jer isključuje izolirane pore koje sprječavaju protok vode i definira se sljedećim izrazom:

$$n_e = \frac{V_{pp}}{V} \quad (2-2)$$

gdje je:

$V_{pp}$  - volumen povezanih pora ( $L^3$ ).

Osnovna funkcija poroznog medija je sposobnost skladištenja i propuštanja vode koje se naziva specifični prinos. Ovim parametrom se određuje količina vode koja može isteći pod utjecajem gravitacije ili crpljenjem iz ukupnog volumena tla.

$$S_y = \frac{V_y}{V} \quad (2-3)$$

gdje je:

$S_y$  - specifični prinos,

$V_y$  - volumen istečene vode ( $L^3$ ).

Tijekom istjecanja dio vode zadržava se u tlu zbog utjecaja kapilarnih sila. Volumni omjer vode zadržane u tlu u odnosu na ukupan volumen tla naziva se specifično zadržavanje:

$$S_r = \frac{V_r}{V} \quad (2-4)$$

gdje je:

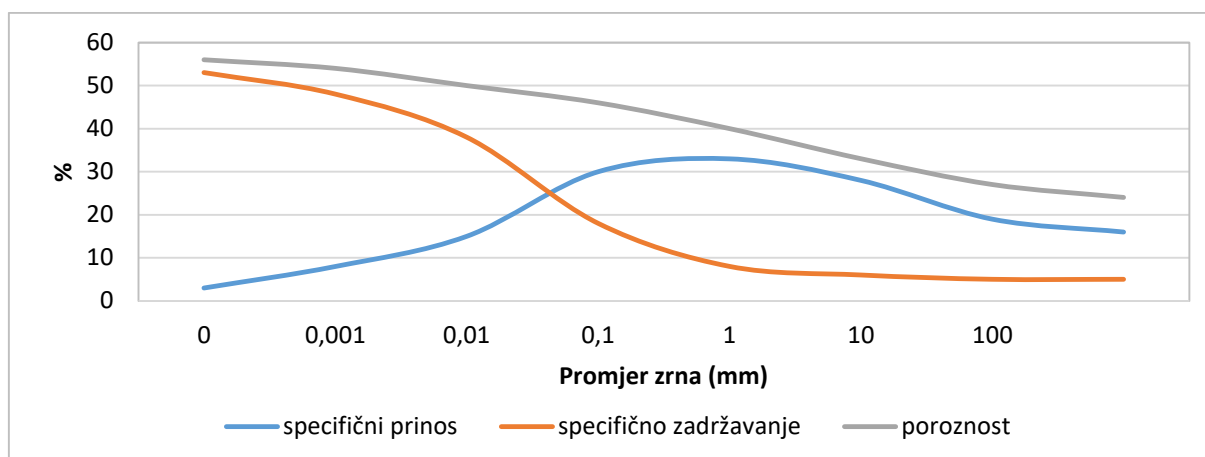
$S_r$  - specifično zadržavanje,

$V_r$  - volumen zadržane vode u tlu ( $L^3$ ).

Kada je tlo potpuno zasićeno zbroj specifičnog prinosa i specifičnog zadržavanja jednak je ukupnoj poroznosti:

$$n = S_y + S_r \quad (2-5)$$

Opisani hidrogeološki parametri ovise o granulometrijskom sastavu tla pa tako veće frakcije prevladavajućih zrna znače veće pore u poroznom mediju i veću vrijednost specifičnog prinosa, dok manje frakcije prevladavajućih zrna u granulometrijskom sastavu, iako je ukupna poroznost veća, znače manje pore i veće zadržavanje vode, stoga je vrijednost specifičnog prinosa manja (slika 2-2).



Slika 2-2 Odnos poroznosti, specifičnog prinosa, specifičnog zadržavanja i veličine zrna (modificirano prema: Berreta i Stevenazzi, 2018)

### 2.3 Hidraulički gradijent

Protok vode u tlu je moguć ako postoji razlika u ukupnoj energiji između dviju točaka, koja se naziva piezometarski potencijal te predstavlja vrijednost između izmjerenih razina podzemne vode. Fizikalna veličina koja definira promjenu potencijala na promatranom putu naziva se hidraulički gradijent i predstavlja se izrazom:

$$i = \frac{\Delta h}{\Delta L} \quad (2-6)$$

gdje je:

- $i$  - hidraulički gradijent,
- $\Delta h$  - razlika potencijala dviju točaka (L),
- $\Delta L$  - udaljenost mjernih točaka (L),

### 2.4 Darcyjev zakon

Za potrebe proračuna brzine toka podzemnih voda se u shemi kontinuuma uvodi pojam Darcyjeva brzina, koja se definira kao omjer protoka kroz neko područje (strujnu cijev) i površine proticajnog presjeka:

$$q = \frac{Q}{P} \quad (2-7)$$

gdje je:



$q$  - Darcyjeva brzina (L/T).

$Q$  - protok (L<sup>3</sup>/T),

$P$  - poprečni presjek (L<sup>3</sup>).

Kako se tok vode odvija samo kroz pore, stvarna brzina strujanja vode kroz porozni medij se dobiva omjerom Darcyjeve brzine i poroznosti:

$$v = \frac{q}{n} \quad (2-8)$$

gdje je:

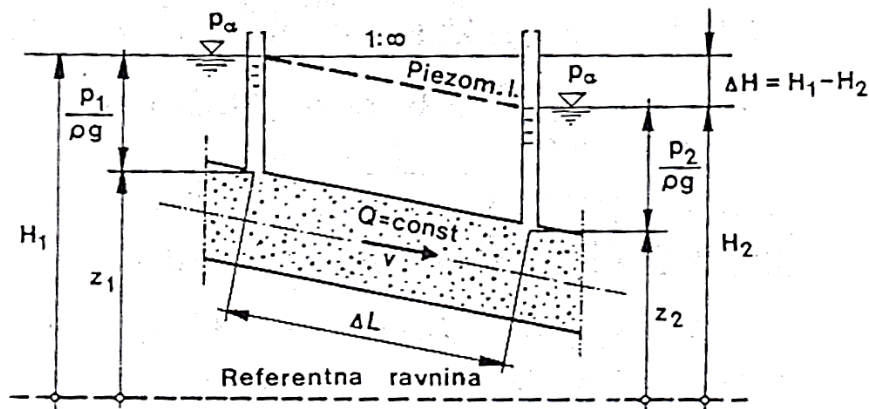
$v$  - stvarna brzina toka podzemne vode (L/T),

Zakon protoka vode kroz porozni medij s laminarnim gravitacijskim tokom naziva se Darcyjev zakon (slika 2-3), a brzina strujanja vode na temelju tog zakona glasi:

$$q = Ki = K \frac{\Delta h}{\Delta L} \quad (2-9)$$

gdje je:

$K$  - hidraulička vodljivost (L/T).



Slika 2-3 Darcyjev eksperiment (Gjetvaj, 2006)

Darcyjev zakon je ograničen na laminaran tok, koji se javlja kod malih brzina, odnosno kod malih Reynoldsovih brojeva, koji predstavlja omjer inercijskih i viskoznih sila. Kod strujanja u cijevima eksperimentalno je određena veza između koeficijenta trenja  $\lambda$  i Reynoldsovog broja  $Re$  i turbulentni režim se javlja kod  $Re > 2300$ , dok je kritični  $Re$  u poroznoj sredini reda veličine 1-10 (Bear, 1972), što zavisi od oblika zrna i poroznosti. Ova razlika se javlja uslijed činjenice da je oblik zrna i šupljina vrlo nepravilan pa kod filtracije dolazi do ranijeg prelaska iz

laminarnog u turbulentni režim toka. No, općenito je prihvaćeno da Darcyjev zakon vrijedi u slučajevima kad je  $Re < 10$ , jer su tada brzine male, režim strujanja je laminaran i viskozne sile dominantne.

## 2.5 Hidraulička vodljivost

Hidraulička vodljivost opisuje otpor tečenju fluida kroz poroznu sredinu i ovisi o karakteristikama porozne sredine i o karakteristikama fluida:

$$K = \frac{\rho g}{\eta} \cdot p \quad (2-10)$$

gdje je:

- $K$  - hidraulička vodljivost (L/T),
- $\rho$  - gustoća fluida (M/L<sup>3</sup>),
- $g$  - gravitacijsko ubrzanje (L/T<sup>2</sup>),
- $\eta$  - dinamička viskoznost tekućine (PT),
- $p$  - propusnost porozne sredine koji ovisi o obliku i rasporedu zrna.

Kako je hidraulička vodljivost određena veličinom i oblikom pora tla, krupnije granulacije poput šljunka imaju veće vrijednosti, a tla sitnije granulacije poput mulja i gline imaju manje vrijednosti.

Vrijednosti hidrauličke vodljivosti razlikuju se s obzirom na stupanj saturiranosti pa su tako vrijednosti za nesaturiranu sredinu manje u odnosu na saturiranu. Iz tog razloga se hidraulička vodljivost za nesaturiranu sredinu definira kao umnožak hidrauličke vodljivosti za saturiranu sredinu i relativne hidrauličke vodljivosti:

$$K_n = K \cdot K_r \quad (2-11)$$

gdje je:

- $K_n$  - hidraulička vodljivost nesaturirane sredine (L/T),
- $K_r$  - relativna hidraulička vodljivost.

Vrijednost relativne hidrauličke vodljivosti je u funkciji zasićenosti tla, koja ovisi o tlaku u porama te se može izraziti Van Genuchtenovim izrazom:

$$K_r = \sqrt{S} \left[ 1 - \left( 1 - S^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (2-12)$$

gdje je:

- $S$  - stupanj zasićenosti tla,
- $m$  - Van Genuchtenov parametar.

## 2.6 Anizotropija

Anizotropija je svojstvo materijala različitih karakteristika u različitim smjerovima, a u vodonosnim slojevima manifestira se različitim vrijednostima koeficijenta hidrauličke vodljivosti u različitim smjerovima, koja može biti posljedica taloženja i nehomogenosti vodonosnika. Naime, u procesu taloženja čestice tla u pravilu naliježu na dulju stranicu pa tako fluid u vertikalnom smjeru na svom putu zaobilazi dulju stranicu čestice tla, u odnosu na horizontalan smjer. Promatrajući veličinu prevaljenih puteva u jednakom vremenskom intervalu, promatrana čestica prevali bitno veću udaljenost u horizontalnom, nego u vertikalnom smjeru. Anizotropija se u praktičnim primjerima mjeri koeficijentom anizotropije, koja se može izraziti na sljedeći način:

$$a = \frac{K_h}{K_v} \quad (2-13)$$

gdje je:

- $a$  - koeficijent anizotropije,
- $K_h$  - hidraulička vodljivost u horizontalnom smjeru (L/T),
- $K_v$  - hidraulička vodljivost u vertikalnom smjeru (L/T).

U izotropnim sredinama hidraulička vodljivost ne ovisi o smjeru strujanja vode pa je brzina procjeđivanja određena Darcyjevim zakonom u kojem je koeficijent hidrauličke vodljivosti predstavljen skalarnom vrijednošću. Ukoliko se promatrano strujanje odvija unutar anizotropnog poroznog materijala, hidraulička vodljivost varira ovisno o smjeru toka podzemne vode. Kako bi u jednadžbama toka uzeli u obzir njezinu promjenjivost, skalarna vrijednost se zamjenjuje tenzorskom veličinom. Na taj način hidraulička vodljivost za trodimenzionalnu anizotropnu sredinu iskazana matričnim zapisom poprima sljedeću vrijednost, koja se naziva tenzor hidrauličke vodljivosti:

$$\begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix} \quad (2-14)$$

gdje je:

$K_{ii}$  - tenzor hidrauličke vodljivosti (L/T).

Analogno Darcyjevom zakonu, brzina procjeđivanja u trodimenzalnoj anizotropnoj sredini jednaka je umnošku hidrauličke vodljivosti i hidrauličkog gradijenta. Koristeći se pravilima matrične algebre, brzine procjeđivanja za pojedine smjerove toka vode moguće je izraziti kao:

$$\begin{aligned} q_x &= -K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} - K_{xy} \frac{\partial h}{\partial y} - K_{xz} \frac{\partial h}{\partial z} \\ q_y &= -K_{yx} \frac{\partial h}{\partial x} - K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} - K_{yz} \frac{\partial h}{\partial z} \\ q_z &= -K_{zx} \frac{\partial h}{\partial x} - K_{zy} \frac{\partial h}{\partial y} - K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \end{aligned} \quad (2-15)$$

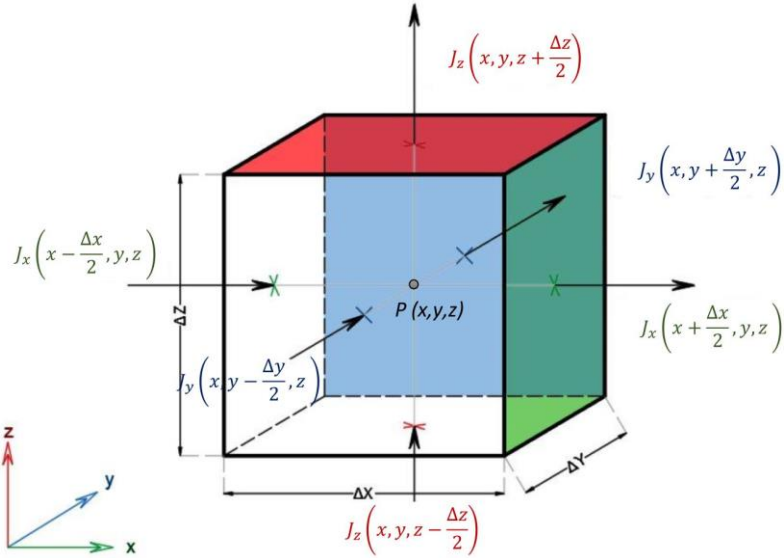
Dakle, hidraulička vodljivost opisuje propusne karakteristike tla u promatranoj točki i svaka komponenta predstavlja skalarnu vrijednost za odgovarajući pravac gibanja vode. Ukoliko se koordinantne osi Kartezijevog koordinatnog sustava podudaraju s pravcima za koje je definiran pojedini tenzor hidrauličke vodljivosti, brzine procjeđivanja za anizotropnu sredinu mogu se definirati kao umnožak odgovarajućeg tenzora hidrauličke vodljivosti i hidrauličkog gradijenta za pojedini pravac koordinantne osi.

## 2.7 Jednadžba trodimenzionalnog toka podzemne vode

Izvod jednadžbe trodimenzionalnog nestacionarnog toka vode se zasniva na principu očuvanja mase i zakona o očuvanju količine gibanja. Na slici 2-4 je prikazan reprezentativni elementarni volumen  $REV$  u obliku kvadrata sa stranicama duljine  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  i  $\Delta z$  s bridovima koji su paralelni Kartezijevim koordinatnim osima, u kojem se kretanje tekućine kroz porozni medij promatra kao nestlačiva tekućina ( $\rho = const$ ), gdje su:

$J_i$  - specifični protoci u smjeru osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  ( $M/L^2T$ ),

$\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  - bridovi kontrolnog volumena (L).



Slika 2-4 Reprezentativni elementarni volumen (*REV*) (modificirano prema: Freeze i Cherry, 1979)

Razlika mase vode  $\Delta m_x$  koja ulazi i izlazi iz *REV*-a u smjeru osi  $x$  za vrijeme  $\Delta t$  opisuje se sljedećim izrazom:

$$\Delta m_x = \rho \left[ J_x \left( x - \frac{\Delta x}{2}, y, z \right) - J_x \left( x + \frac{\Delta x}{2}, y, z \right) \right] \Delta y \Delta z \Delta t \quad (2-16)$$

gdje je:

- $\rho$  - gustoća fluida ( $M/L^3$ ),
- $J_x$  - specifični protok u smjeru osi  $x$  ( $M/L^2T$ ).

Razvojem funkcije  $J_x(x, y, z)$  u Taylor-ov red i zanemarivanjem članova s višom potencijom od  $\Delta x$  te analogno za  $\Delta y$  i  $\Delta z$  dobivaju se sljedeći izrazi:

$$\begin{aligned} \Delta m_x &= -\rho \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \\ \Delta m_y &= -\rho \frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \\ \Delta m_z &= -\rho \frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (2-17)$$

Ukupna promjena mase u kontrolnom volumenu jednaka je sumi promjene mase u  $x, y$  i  $z$  smjeru, što se može izraziti kao:

$$\Delta M = \Delta m_x + \Delta m_y + \Delta m_z = -\rho \left[ \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \quad (2-18)$$

Masa vode sadržana u kontrolnom volumenu  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  poroznog medija može se izraziti kao:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta M) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho n \Delta x \Delta y \Delta z) \quad (2-19)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (2-19) u jednadžbu (2-18) dobiva se sljedeći izraz:

$$-\rho \left[ \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial}{\partial t}(\rho n \Delta x \Delta y \Delta z) \quad (2-20)$$

Prema Bear-u (1972) desna strana jednadžbe (2-20) za saturirani tok može se izraziti kao:

$$\rho S_s \frac{\partial h}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2-21)$$

gdje je  $S_s$  koeficijent specifičnog uskladištenja, koji predstavlja količinu vode koju će uskladištiti ili otpustiti jedinični volumen porozne sredine kad se visina stupca vode spusti za jedinicu. Koeficijent uskladištenja  $S$  se odnosi na ukupnu debljinu saturiranog vodonosnog sloja što znači da je jednak umnošku koeficijenta specifičnog uskladištenja i debljine vodonosnog sloja.

Zamjenom desnog člana jednadžbe (2-20) s izrazom u jednadžbi (2-21) i dijeljenjem s  $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$  dobiva se sljedeći izraz:

$$-\left[ \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right] = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2-22)$$

Dobivena jednadžba pokazuje promjenu specifičnog protoka u svakoj točki vodonosnog sloja i naziva se jednadžba kontinuiteta.

Specifični protok na osnovi Darcyjevog zakona i pod pretpostavkom koaksijalnost može se izraziti kao:

$$\vec{J} = -k \text{ grad } h \quad (2-23)$$

Za anizotropnu sredinu u skalarnom obliku vrijedi:

$$\begin{aligned} J_x &= -K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \\ J_y &= -K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \\ J_z &= -K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \end{aligned} \quad (2-24)$$

Uvrštenjem jednadžbi prikazanih u (2-24) u jednadžbu (2-22) i dodavanjem člana za volumetrijski protok koji predstavlja izvore ili ponore dobiva se jednadžba koja opisuje nestacionarni tok podzemne vode u anizotropnoj sredini:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) + q_s = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2-25)$$

gdje je:

- $K_{ii}$  - vrijednost tenzora hidrauličke vodljivosti (L/T),
- $h$  - potencijometarska razina podzemne vode (L),
- $S_s$  - koeficijent specifičnog uskladištenja (1/L),
- $q_s$  - volumetrijski protok koji predstavlja izvore (pozitivna vrijednost) i ponore vode (negativna vrijednost u slučaju crpljenja vode iz sustava) (L<sup>3</sup>/T),
- $t$  - vrijeme (T).

U slučaju stacionarnog toka vode, kada ne postoji promjena potencijala u vremenu slijedi:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) + q_s = 0 \quad (2-26)$$

## 2.8 Jednadžba pronosa onečišćenja

Jednadžba pronosa onečišćenja u podzemnoj vodi zasniva se na osnovnoj jednadžbi o očuvanju mase, koja se može izraziti na sljedeći način:

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \text{div}(J) = S^+ \quad (2-27)$$

gdje je:

- $m$  - masena koncentracija (M/L<sup>3</sup>),
- $J$  - vektor masenog protoka,
- $S^+$  - lokalni izvori (M/L<sup>3</sup>T).

Vektor masenog protoka predstavlja masu koja ulazi kroz jediničnu površinu po jedinici vremena. Masena koncentracija u okviru jednadžbe (2-27) može se izraziti kao:

$$m = nC \quad (2-28)$$

Jednadžba pronosa onečišćenja, zasnovana na zakonu o očuvanju mase, kaže da je povećanje mase unutar jediničnog volumena jednaka masenom protoku koji uazi u taj volumen, plus povećanje ili smanjenje mase uslijed biotičkih i abiotičkih procesa. Diferencijalna jednadžba pronosa onečišćenja u trodimenzionalnom toku podzemne vode može se izraziti:

$$\frac{\partial(nC)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( nD_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (nv_i C) + q_s C_s + \sum R_n \quad (2-29)$$

gdje je:

- $C$  - koncentracija onečišćenja ( $M/L^3$ ),
- $n$  - poroznost,
- $t$  - vrijeme (T),
- $x_i$  - udaljenost duž odgovarajuće Kartezijeve koordinatne osi (L),
- $D_{ij}$  - vrijednost tenzora koeficijenata hidrodinamičke disperzije ( $L^2/T$ ),
- $v_i$  - brzina toka podzemne vode ( $L/T$ ),
- $q_s$  - protok po jedinici volumena vodonosnika koji predstavlja izvor (pozitivno) ili ponor (negativno) fluida u vodonosnik ( $1/T$ ),
- $C_s$  - koncentracija onečišćenja izvora ili ponora ( $M/L^3$ )
- $\sum R_n$  - kemijske reakcije ( $1/ML^3T$ ),

Kako se kemijske reakcije u okviru ovog rada neće razmatrati, njezin član se u okviru jednadžbe (2-29) može zanemariti pa jednadžba poprima oblik:

$$\frac{\partial(nC)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( nD_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (nv_i C) + q_s C_s \quad (2-30)$$

Pod pretpostavkom lokalne ravnoteže jednadžba (2-30) poprima sljedeći oblik:

$$Rn \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( nD_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (nv_i C) + q_s C_s \quad (2-31)$$

gdje je  $R$  retardacijski faktor izražen kao:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \quad (2-32)$$

gdje je:

- $R$  - bezdimenzijski retardacijski faktor,
- $\rho_b$  - zapreminska gustoća podzemnog medija (M/L),
- $\bar{C}$  - koncentracija sorbirana na podzemnim česticama (M/M).

U navedenim jednadžbama izražena je samo jedna vrsta poroznosti, koja se obično naziva efektivna poroznost i koja je manja od ukupne poroznosti, uslijed činjenice da neke pore nisu povezane te kroz njih nema toka podzemne vode. Kako je opisano u literaturi (Zheng and Bennett, 1995) efektivna poroznost nije lako mjerljiva na terenu zbog složnosti strukture pora, stoga vrijednost ovog parametra mora biti određena u postupku kalibracije na način da daje najbliži prikaz širenja onečišćenja i promatranog efekta akumulacije otopljene tvari.



Lokalni izvori u okviru jednadžba (2-27) i (2-31) mogu se izraziti kao:

$$S^+ = q_s C_s \quad (2-33)$$

Jednadžba pronosa onečišćenja može se povezati s jednadžbom protoka preko Darcyjevog zakona na sljedeći način:

$$v_i = \frac{q_i}{n} = -\frac{K_i}{n} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (2-34)$$

gdje je:

$$q \quad - \text{Darcyjeva brzina (M/L}^2\text{)}.$$

Kako je razvidno iz jednadžbe (2-30), postoje tri osnovna fizička mehanizma kojima se onečišćenje pronosi u podzemnoj vodi, a to su advekcija, difuzija i mehanička disperzija, koji su opisani u nastavku.

## 2.9 Advekcija

Podzemna voda svojim tokom pronosi otopljene tvari i takav pronos naziva se advekcija. Dakle, adveksijski protok opisuje pronos onečišćenja jednak brzinom toka podzemne vode te predstavlja najznačajniji proces u pronosu mase. Ukoliko  $q$  predstavlja prosječnu brzinu toka podzemne vode,  $C$  koncentraciju onečišćenja, advektivni protok se može izraziti sljedećim izrazom:

$$J_{adv} = qC \quad (2-35)$$

Osnovna jednadžba očuvanja mase za adveksijski pronos glasi:

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \text{div}(qC) = 0 \quad (2-36)$$

Jednadžba (2-36) u stacionarnim uvjetima i uvjetima ravnotežne linearne sorpcije poprima oblik:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \text{grad}(C) = 0 \quad (2-37)$$

U mnogim mjerilima proces advekcije je dominantan proces, stoga se za mjerenje stupca dominacije advekcije obično koristi bezdimenzijski Pecletov broj, koje se definira na sljedeći način:

$$P_e = \frac{|v|L}{D} \quad (2-38)$$

gdje je:

$$|v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad - \text{magnituda vektora brzine (L/T),}$$

$L$  - karakteristična duljina, koja se obično uzima kao širina ćelijske mreže,

$D$  - koeficijent disperzije ( $L^2/T$ ).

U slučajevima gdje je advekcija dominantan proces Pecletov broj ima veću vrijednost, a u slučajevima, gdje je prisutna samo advekcija Pecletov broj teži ka beskonačnosti.

## 2.10 Difuzija

Difuzija je proces masenog pronosa, koji je povezan sa slučajnim molekularnim gibanjem (Brownovo gibanje). Ovakvo gibanje rezultira pronos mase s područja veće u područje manje koncentracije. Dok se adveksijski proces razmatra na makroskopskoj razini, difuzija je pojava na molekularnoj razini. Na mikroskopskom mjerilu može se ustanoviti kontinuirano gibanje svake molekule i gibanje molekula u odnosu na druge molekule. Prvim Fickovim zakonom se opisuje maseni protok difuzijom u poroznoj sredini, što se može izraziti na sljedeći način:

$$J_{diff} = -nD_s grad(C) \quad (2-39)$$

gdje je:

$D_s$  - efektivni koeficijent molekularne difuzije u poroznoj sredini ( $L^2/T$ ).

Kao poteškoća u opisu difuzije u poroznoj sredini leži u fenomenološkom odnosu da je efektivni koeficijent molekularne difuzije ovisan o strukturi pora i saturiranosti različitih faza. Efektivni koeficijent difuzije u tlu je manji u odnosu na molekularni koeficijent difuzije u fluidu zbog činjenice da difuzna tvar slijedi vijugave putanje u poroznoj sredini. Vrijednosti efektivnog koeficijenta difuzije u saturiranoj sredini je mala i reda veličine  $10^{-4}$ - $10^{-7}$   $m^2/dan$  (Charbeneau, 2000). Odnos između efektivnog i molekularnog koeficijenta difuzije naziva se vijugavost i može se izraziti na sljedeći način:

$$\tau = \frac{D_s}{D_m} \quad (2-40)$$

gdje je:

$\tau$  - vijugavost,

$D_m$  - koeficijent molekularne difuzije ( $L^2/T$ ).

Uvrštenjem izraza (2-39) i (2-40) u jednadžbu očuvanja mase (2-27) slijedi:

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \nabla(-n\tau D_m \nabla C) = 0 \quad (2-41)$$

Pod pretpostavkom da su  $n$  i  $\tau$  konstante te uvjetima ravnotežne linearne sorpcije slijedi:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \tau D_m \nabla^2 C \quad (2-42)$$

Jednadžba (2-42) se može izraziti s retardacijskim koeficijentom difuzije  $D'_s$  pa slijedi:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D'_s \nabla^2 C \quad (2-43)$$

gdje je:

$$D'_s \quad - \text{retardacijski koeficijent difuzije: } D'_s = D_s / R \text{ (L}^2/\text{T)}.$$

Izraz (2-43) predstavlja drugi Fickov zakon u poroznim sredinama.

## 2.11 Disperzija

Treći mehanizam pronosa onečišćenja u podzemnoj vodi je povezan je s masenim kretanjem fluida i s prisutnošću poroznog medija s njegovim složenim, međusobno isprepletenim porama. Naime, čestice fluida koje se u jednom trenutku nalaze jedna do druge imaju tendenciju kretanja zasebno, uslijed najmanje četiri fizikalna mehanizma. Prvi, čestice fluida koje se nalaze bliže rubu pornog kanala gibaju se sporije od čestica koje se nalazi u centru. Drugo, varijacije u dimenzijama pora duž osi pora uzrokuju gibanje čestica različitim relativnim brzinama. Treće, susjedne čestice u jednom pornom kanalu mogu pratiti različite putanje do sljedećeg kanala. Te čestice kasnije mogu biti prenesene do sljedećeg kanala zajedno ili se dalje mogu nastaviti gibati odvojeno. Četvrti mehanizam je povezan s heterogenošću hidrauličke vodljivosti u prostoru, dopuštajući kretanje molekulama otopljene tvari različitim brzinama, iako je vrijednost hidrauličkog gradijenta konstantna. Kada se opisani mehanizmi pojave u prisutnosti s koncentracijskim gradijentom, rezultirajući pronos onečišćenja u odnosu na tok vode naziva se mehanička disperzija.

Promatrano statistički, advekcija predstavlja prosječnu brzinu kretanja, dok mehanička disperzija predstavlja odstupanja od srednje vrijednosti. Također, statistički gledano disperzija je ovisna o udaljenosti. Naime, što se čestica dalje giba u podzemlju, to je veći raspon heterogenosti hidrauličke vodljivosti. Primjerice, čestica se može pratiti od određene početne

točke, koja može biti u pijesku ili glini. Za manje udaljenosti gibanja, čestica će ostati u istoj vrsti materijala i koeficijent disperzije će biti karakteristika tog materijala. Za veće udaljenosti gibanja, čestica se može gibati kroz različite vrste materijala, pri čemu svaka jedinica ima svoju karakterističnu brzinu. Promatrajući dvije čestice, očito je da je očekivano odstupanje njihovih položaja od srednjeg položaja veće u aktualnom heterogenom, nego što bi bilo u idealiziranom homogenom sustavu.

Maseni protok mehaničke disperzije obično se modelira kao difuzijski ili Fickov tip postupka. Terenska i laboratorijska iskustva pokazuju da je stopa miješanja veća je u smjeru toka podzemne vode ili longitudinalnom smjeru, nego u transferzalnom smjeru. U stacionarnom toku u smjeru osi  $x$ , disperzijski protok u smjeru toka podzemne vode naziva se longitudinalna disperzivnost  $J_{dispL}$ , a okomito na taj smjer transferzalna disperzivnost (transferzalna horizontalna  $J_{dispTH}$  i transferzalna vertikalna  $J_{dispTV}$ ), što se može se izraziti na sljedeći način:

$$\begin{aligned} J_{dispL} &= -\alpha_L v \frac{\partial C}{\partial x} \\ J_{dispTH} &= -\alpha_{TH} v \frac{\partial C}{\partial y} \\ J_{dispTV} &= -\alpha_{TV} v \frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned} \quad (2-44)$$

gdje je:

- $\alpha_L$  - longitudinalna disperzivnost (L),
- $\alpha_{TH}$  - transferzalna horizontalna disperzivnost (L),
- $\alpha_{TV}$  - transferzalna vertikalna disperzivnost (L).

U laboratorijskim mjerenjima je ustanovljeno da je longitudinalna disperzivnost veća od pet do dvadeset puta u odnosu na transferzalnu disperzivnost. S druge strane, uobičajen je postupak da se izmjerene koncentracije polja simuliraju matematičkim modelima u kojima se kalibriraju vrijednosti disperzivnosti kako bi se dobilo odgovarajuće poklapanje.

## 2.12 Hidrodinamička disperzija

U praksi se obično uloga difuzije i disperzije objedinjuje jednim terminom, koji se naziva hidrodinamička disperzija ili jednostavno disperzija te se iskazuje koeficijentom hidrodinamičke disperzije. U okviru jednadžbe (2-30), tenzor hidrodinamičke disperzije  $D_{ij}$  definiran je sljedećim komponentnim oblicima (Bear, 1972; 1979):

$$\begin{aligned}
D_{xx} &= \alpha_L \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_{TH} \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_{TV} \frac{v_z^2}{|v|} + D_s \\
D_{yy} &= \alpha_L \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_{TH} \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_{TV} \frac{v_z^2}{|v|} + D_s \\
D_{zz} &= \alpha_L \frac{v_z^2}{|v|} + \alpha_{TH} \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_{TV} \frac{v_y^2}{|v|} + D_s \\
D_{xy} &= D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_{TH}) \frac{v_x v_y}{|v|} \\
D_{xz} &= D_{zx} = (\alpha_L - \alpha_{TV}) \frac{v_x v_z}{|v|} \\
D_{yz} &= D_{zy} = (\alpha_L - \alpha_{TV}) \frac{v_y v_z}{|v|}
\end{aligned} \tag{2-45}$$

gdje je:

$D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}$  - glavne komponente tenzora disperzije ( $L^2/T$ ),

$D_{xy}, D_{xz}, D_{yx}, D_{yz}, D_{zx}, D_{zy}$  - ukrštene vrijednosti tenzora disperzije ( $L^2/T$ ),

$\alpha_L$  -longitudinalna disperzivnost (L),

$\alpha_{TH}$  - horizontalna transferzalna disperzivnost (L),

$\alpha_{TV}$  - vertikalna transferzalna disperzivnost (L),

$D_s$  - efektivni koeficijent molekularne difuzije ( $L^2/T$ ),

$v_x, v_y, v_z$  - komponente vektora brzine duže osi  $x, y$  i  $z$  (L/T),

$|v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  - magnituda vektora brzine (L/T).

Molekularna difuzija je općenito sekundarna i zanemariva u usporedbi s učincima mehaničke disperzije, a postaje važna tek kad je brzina podzemne vode izuzetno mala, kada se primjerice promatra strujanje vode u glini (Bear & Cheng, 2010). U praksi se u okviru modeliranja pronosa onečišćenja u podzemnoj vodi u aluvijalnim šljunčanim sredinama uloga molekularne difuzije najčešće zanemaruje (Zheng i Wang, 1999). Iz tog razloga u okviru ovog rada uloga molekularne difuzije nije razmatrana.

### 2.13 Izvori onečišćenja

Član  $q_s C_s^k$ , koji predstavlja izvor onečišćenja u sustav u okviru jednadžbe pronosa onečišćenja (2-30) predstavlja masu otopljene tvari koja ulazi u domenu modela kroz izvore. Izvori se mogu klasificirati u generalno distribuirane i točkaste. Generalno distribuirani uključuju punjenje i evapotranspiraciju, dok točkasti uključuju bunare, odvođe i rijeke. Za izvore onečišćenja potrebno je navesti koncentraciju ponorne vode.

## 2.14 Rubni uvjeti

U rješavanju specifičnih fizičkih problema, kao što je tok vode kroz domenu saturirane porozne sredine, važno je od beskonačnog broja mogućih rješenja odabrati one koje zadovoljavaju uvjete fizičkih situacija na rubovima promatrane domene. Ova rješenja nazivaju se rubni uvjeti. Kada se promatra problem u kojem su varijable ovisne o vremenu, rubni uvjeti se trebaju definirati za svako vrijeme  $t \geq 0$ . Takvi uvjeti nazivaju se inicijalni uvjeti i oni moraju biti određeni u bilo kojoj točki domene koja se razmatra u određenom trenutku kada fizički proces započinje.

Općenito, bilo koja specifikacija rubnih uvjeta parcijalnih diferencijalnih jednadžbi drugog reda treba uključivati geometrijski oblik granice i uvjete kako ovisna varijabla  $f$  varira na granicama. U trodimenzionalnom Kartezijevom koordinatnom sustavu, fiksna granica na nekoj površini  $S$  matematički se može opisati općenitim izrazom:

$$f(x, y, z) = 0 \quad (2-46)$$

Ukoliko je  $In$  jedinični vektor, okomit na granicu u nekoj točki  $P$  i usmjeren prema unutra, ovaj jedinični vektor može se izraziti u jedinicama jediničnih vektora  $I_x, I_y, I_z$  u smjerovima  $x, y, z$ . Prema tome, za  $S$  slijedi:

$$\begin{aligned} |\nabla f| 1n &= \nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} 1x + \frac{\partial f}{\partial y} 1y + \frac{\partial f}{\partial z} 1z \\ |f|^2 &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \end{aligned} \quad (2-47)$$

Kutevi koje  $In$  čini s  $+x, +y$  i  $+z$  osima, označeni s  $\alpha_{nx}, \alpha_{ny}, \alpha_{nz}$  mogu se izraziti kao:

$$\begin{aligned} \cos \alpha_{nx} &= (\partial f / \partial x) / |\nabla f| \\ \cos \alpha_{ny} &= (\partial f / \partial y) / |\nabla f| \\ \cos \alpha_{nz} &= (\partial f / \partial z) / |\nabla f| \end{aligned} \quad (2-48)$$

### 2.14.1 Rubni uvjet određenog potencijala

U ovom rubnom uvjetu potencijal je poznat u svim točkama granice, što se u trodimenzionalnom slučaju može izraziti:

$$h = f(x, y, z, t) \quad (2-49)$$

U ovom slučaju granica je ekvipotencijalna površina, što znači da se ovim rubnim uvjetom definira granica u točkama između porozne sredine i površine tekućine.

Kada je granica ekvipotencijalna površina, vektor  $J = -\nabla f$  je okomit na granicu i paralelan s  $1n$ , stoga slijedi:

$$\begin{aligned} J \times 1n &= 0 \\ \nabla f \times 1n &= 0 \end{aligned} \quad (2-50)$$

S izrazom (2-48) za točke duž granice slijedi:

$$(\partial f / \partial x) / \cos \alpha_{nx} = (\partial f / \partial y) / \cos \alpha_{ny} = (\partial f / \partial z) / \cos \alpha_{nz} \quad (2-51)$$

Opisani tip granica nazive se Dirchletov rubni uvjet ili rubni uvjet prve vrste.

#### 2.14.2 Rubni uvjet poznatog protoka

Duž granice ovog tipa, protok okomit na površinu granice je opisan kao funkcija pozicije:

$$q_n = q \cdot 1n = q_n(x, y, z, t) \quad (2-52)$$

gdje je  $q_n$  komponenta od  $q$  okomita na granicu. U izotropnoj sredini u stacionarnim uvjetima ovaj rubni uvjet se može izraziti u smislu potencijala  $h$  na sljedeći način:

$$\nabla h \cdot 1n = \frac{\partial h}{\partial n} = f(x, y, z) \quad (2-53)$$

gdje je  $f(x, y, z)$  poznata funkcija u svim točkama granice, a  $n$  udaljenost duž  $1n$ .

U posebnom slučaju nepropusne granice kada je protok na granici jednak nula u izotropnoj sredini slijedi:

$$\nabla h \cdot \nabla f = \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial z} \quad (2-54)$$

Opisani tip granica nazive se Neumannov rubni uvjet ili rubni uvjet druge vrste.

Rubni uvjet treće vrste ili Cauchyjev rubni uvjet javlja se kada su potencijal i njegov normalni derivatna opisani granicom kombiniranog tipa, koja se može izraziti na sljedeći način:

$$\frac{\partial h}{\partial n} + \lambda(x, y, z)h = f(x, y, z) \quad (2-55)$$

gdje su  $\lambda$  i  $f$  poznate funkcije.

### 3 NUMERIČKI MODEL TOKA PODZEMNE VODE

Numerički modeli strujanja podzemne vode danas su učestale tehnike koje se koriste za potrebe gospodarenja vodnih resursa i oni u pravilu predstavljaju pojednostavljenu verziju realnog sustava i procesa koji se odvijaju unutar njega (Bear i Cheng, 2010; Bordas, 2005). Modelima se definiraju razine podzemnih voda i određuju priljevna područja vodocrpilišta, kao i vrijeme zadržavanja podzemnih voda prema zahvatnim građevinama. Dobiveni podaci služe za ocjenu rizika od onečišćenja izvorišta pitke vode, određivanje prioriteta sanacijskih radova, ali i za optimalno definiranje vodozaštitnih zona u svrhu očuvanja ili poboljšanja kvalitete podzemne vode na izvorištima.

Modeli predstavljaju fizikalno utemeljeni pristup analizi toka podzemne vode i pronosa onečišćenja u nesaturiranoj i saturiranoj zoni vodonosnika. U postupku definiranja modela prvi korak je izrada konceptualnog modela razmatranog područja. Konceptualizacija podrazumijeva niz pretpostavki kojima se domena toka podzemne vode simplificira u onoj mjeri koja je prihvatljiva s obzirom na ciljeve koji se žele postići modeliranjem. U drugom koraku konceptualni model se zamjenjuje matematičkim modelom, koji se sastoji od sustava parcijalnih diferencijalnih jednačbi koje u sprezi s početnim i rubnim uvjetima definiraju tok podzemne vode.

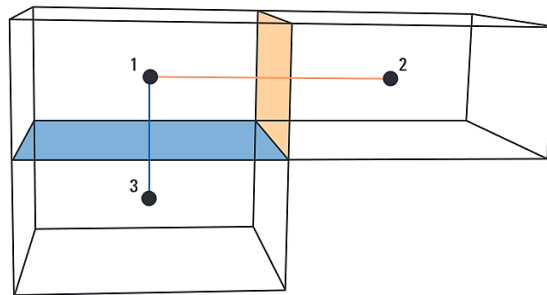
#### 3.1 Prostorna diskretizacija

Osim kod vrlo jednostavnih sustava, analitičko rješenje jednačbe (2-26) rijetko je moguće pa se za dobivanje približnih rješenja moraju koristiti razne numeričke metode. Postoji više tehnika numeričkog modeliranja od kojih se mogu izdvojiti metoda konačnih diferencija, metoda konačnih elemenata i metoda rubnih elemenata. Metode se razlikuju po načinu diskretizacije prostora i načinu formiranja sustava algebarskih jednačbi kojima se zamjenjuju parcijalne diferencijalne jednačbe. Princip se zasniva na zadovoljavanju jednačbi u jednom vremenskom koraku, a u slučaju modeliranja nestacionarnih pojava u vodonosnom horizontu potrebno je provesti i diskretizaciju tijekom vremena na niz inkremenata unutar kojih se strujanje smatra stacionarnim. Sukcesivnim povezivanjem stanja toka sa susjednih vremenskih razina realizira se napredovanje u vremenu. U okviru ovog istraživanja korišten je MODFLOW kod (engl. *Modular three-dimensional finite difference groundwater flow*) u sklopu



programskog alata GMS 10.3 (*Groundwater Modeling System*) te se primjenila metoda konačnih diferencija, stoga je ova metoda opisana u nastavku.

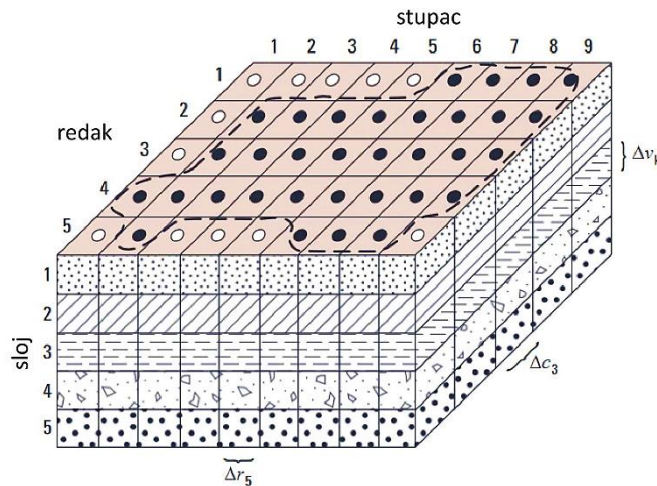
Primjenom metode konačnih diferencija promatrani prostor se dijeli na konačne, dovoljno male ćelije u kojima se može usvojiti linearizacija odnosa. Unutar svake ćelije postoji točka koja se naziva čvor u kojoj se računa razina podzemne vode. Postoje različite sheme za lociranje čvorova u ćelijama, a najčešća i koja je korištena u okviru ovog rada je pozicioniranje čvora u centar svake ćelije. Hidraulička komunikacija između ćelija zamišljena je u smislu vodljivih veza između čvorova. Veza između čvorova dviju ćelija ukazuje da su čvorovi u hidrauličkoj komunikaciji, gdje podzemna voda može teći između ćelija pod utjecajem hidrauličkog gradijenta. Veza može biti vodoravna i vertikalna (slika 3-1).



Slika 3-1 Veze između čvorova tri ćelije modela (Langevin et al., 2017)

Ćelije 1 i 2 imaju vodoravnu vezu, koja prelazi preko njihove zajedničke vertikalne strane.  
 Ćelije 1 i 3 imaju vertikalnu vezu, koja prelazi preko njihove zajedničke horizontalne strane.

Skup svih ćelija modela i njihovih veza naziva se mreža modela (*model grid*). Na slici 3-2 je prikazana prostorna diskretizacija vodonosnog sustava korištenjem pravilne MODFLOW mreže. Radi se o pravocrtnoj mreži ćelija, čije su lokacije opisane u smislu redaka, stupaca i slojeva. Slika prikazuje sustav s pet redaka, devet stupaca i pet slojeva. U formuliranju jednadžbi modela je pretpostavljeno da slojevi općenito odgovaraju vodoravnim geohidrološkim jedinicama ili intervalima. Dakle, u smislu Kartezijevog koordinatnog sustava, indeks sloja označava promjene duž vertikale  $z$ . Obzirom na numeriranje slojeva od vrha prema dnu razvidno je da povećanje indeksa sloja odgovara smanjenju nadmorske visine. Slično tome, retci su paralelni s osi  $x$ , tako da povećanje indeksa retka odgovara smanjenju na osi  $y$ , a stupci su paralelni s osi  $y$ , tako da povećanje indeksa stupca odgovara smanjenju na osi  $x$ .



Slika 3-2 Hipotetski prikaz vodonosnika diskretiziran pomoću pravilne MODFLOW mreže  
(modificirano prema: Harbaugh, 2005)

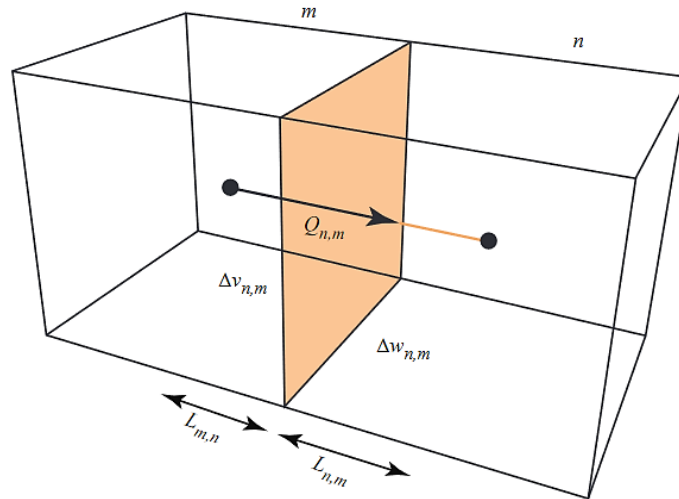
### 3.2 Protok između ćelija

Protoci između ćelija nazivaju se unutarnji protoci, a matematički izrazi su diskretni oblici Darcyjevog zakona. Protok između dviju ćelija može se izraziti kao umnožak hidrauličke vodljivosti i razlike u razini podzemne vode između promatranih ćelija (slika 3-3). Horizontalni tok između ćelija može se izraziti Darcyjevim zakonom:

$$Q_{n,m} = \overline{K}_{n,m} \Delta w_{n,m} \Delta v_{n,m} \frac{h_m - h_n}{L_{n,m} + L_{m,n}} \quad (3-1)$$

gdje je:

- $Q_{n,m}$  - brzina protoka u ćeliju  $n$  iz ćelije  $m$  ( $L^3/T$ ),
- $\overline{K}_{n,m}$  - efektivna hidraulička vodljivost između čvorova ( $L/T$ ),
- $\Delta w_{n,m}$  - širina lica kroz koje se protok odvija ( $L$ ),
- $\Delta v_{n,m}$  - visina lica kroz koje se protok odvija ( $L$ ),
- $h_m$  - razina vode u čvoru  $m$  ( $L$ ),
- $h_n$  - razina vode u čvoru  $n$  ( $L$ ),
- $L_{n,m}$  - udaljenost od središta ćelije  $n$  do zajedničkog lica s ćelijom  $m$  ( $L$ ),
- $L_{m,n}$  - udaljenost od središta ćelije  $m$  do zajedničkog lica s ćelijom  $n$  ( $L$ ),



Slika 3-3 Protok između ćelija

Jednadžba (3-1) izražava dotok kroz površinu ćelije  $n$  u smislu razine podzemnih voda, dimenzija mreže i hidrauličke vodljivosti. Ovaj zapis može se pojednostaviti kombiniranjem dimenzija mreže i hidrauličke vodljivosti u jednu konstantu, hidrauličku provodnost ili, jednostavnije provodnost pa slijedi:

$$C_{n,m} = \frac{\overline{K_{n,m}} \Delta w_{n,m} \Delta v_{n,m}}{L_{n,m} + L_{m,n}} \quad (3-2)$$

gdje je:

$C_{n,m}$  - provodnost između čvorova  $n$  i  $m$  ( $L^2/T$ ).

Zamjenom provodnosti iz jednadžbe (3-2) u jednadžbu (3-1) dobiva se izraz protoka zasnovan na provodnosti:

$$Q_{n,m} = C_{n,m} (h_m - h_n). \quad (3-3)$$

### 3.3 Vanjski izvori i ponori

Jednadžba (3-3) za računanje protoka u ćeliji  $n$  uzima u obzir protoke iz susjednih ćelija  $m$ . Da bi se uzeli u obzir protoci u ćeliju koji su značajka vodonosnika ili procesi izvan vodonosnika, poput rijeka, obnavljanja područja ili bunara potrebni su dodatni uvjeti. Ti vanjski protoci mogu biti ovisiti o razini u prijemnoj ćeliji, ali neovisni o svim ostalim razinama u vodonosnom sloju

ili mogu biti potpuno neovisni o razini u prihvatnoj ćeliji. Protok izvan vodonosnika može se predstaviti izrazom:

$$\sum_{isrc=1}^{nsrc} a_{n,isrc} = \sum_{isrc=1}^{nsrc} (p_{n,isrc} h_n) + \sum_{isrc=1}^{nsrc} q_{n,isrc} \quad (3-4)$$

gdje je:

$a_{n,isrc}$  - protok iz vanjskog izvora  $isrc$  u ćeliju  $n$  ( $L^3/T$ ),

$p_{n,isrc}$  - koeficijent razine vode korišten u proračunu protoka ( $L^2/T$ ),

$q_{n,isrc}$  - izraz neovisan o razini vode koji se koristi u proračunu protoka ( $L^3/T$ ).

Definiranjem  $P_n$  i  $Q_n$  sljedećim izrazima:

$$P_n = \sum_{isrc=1}^{nsrc} p_{n,isrc} \quad (3-5)$$

$$Q_n = \sum_{isrc=1}^{nsrc} q_{n,isrc} \quad (3-6)$$

dobiva se opći izraz vanjskog protoka:

$$Q_{n,s} = \sum_{isrc=1}^{nsrc} a_{n,isrc} = P_n h_n + Q_n \quad (3-7)$$

### 3.4 Ravnoteža vode u ćeliji

Razvoj jednadžbe protoka podzemne vode metodom konačnih diferencija dobiva se iz jednadžbe kontinuiteta, koja kaže da zbroj svih unutarnjih protoka u i iz ćelije te zbroj svih izvora i ponora mora biti jednak udjelu promjene unutar ćelije. Pod pretpostavkom da je gustoća podzemne vode konstantna, jednadžba kontinuiteta koja izražava ravnotežu protoka za ćeliju  $n$  glasi:

$$\sum_{m \in \eta_n} Q_{n,m} + Q_{n,s} - Q_{STO} = 0 \quad (3-8)$$

gdje je:

$\eta_n$  - popis ćelija povezanih sa ćelijom  $n$ ,

$Q_{n,m}$  - protoka u ćeliju  $n$  iz ćelije  $m$  ( $L^3/T$ ),

$Q_{n,s}$  - protoka izvora i ponora u ćeliju  $n$ ,

$Q_{STO}$  - promjena u volumenu vode pohranjene u ćeliji  $n$  ( $L^3/T$ ).

Promjena u volumenu vode pohranjene u ćeliji  $n$  može se izraziti kao:

$$Q_{STO} = SS_n \frac{\Delta h_n}{\Delta t} V_n \quad (3-9)$$

gdje je:

$SS_n$  - volumen vode koji se može dodati ili ukloniti po jedinici volumena vodonosnog materijala po jedinici promjene razine vode u ćeliji  $n$  (1/L),

$V$  - volumen ćelije  $n$  ( $L^3$ ),

$\Delta h$  - promjena razine vode u ćeliji  $n$  tijekom vremenskog intervala duljine  $\Delta t$  (L/T).

Izraz s desne strane jednadžbe (3-9) je ekvivalentan količini akumulirane ili ispuštene vode iz ćelije u vremenskom intervalu  $\Delta t$  dajući promjenu razine podzemne vode  $\Delta h$ . Obzirom na navedeno, izraz  $Q_{STO}$  je pozitivan kada se razina podzemne vode u ćeliji povećava (voda se akumulira u ćeliji), odnosno negativan kada se smanjuje (voda se ispušta iz ćelije). Proširenjem jednadžbe (3-8) koristeći opći pojam vanjskog protoka (3-7) i izraza za pohranu (3-9) dobiva se:

$$\sum_{m \in \eta_n} Q_{n,m} + P_n h_n + Q_n - SS_n V_n \frac{\Delta h_n}{\Delta t} = 0 \quad (3-10)$$

U uvjetima stacionarnog toka podzemne vode, izraz pohrane u jednadžbi (3-10) postaje nula pa jednadžba poprima oblik:

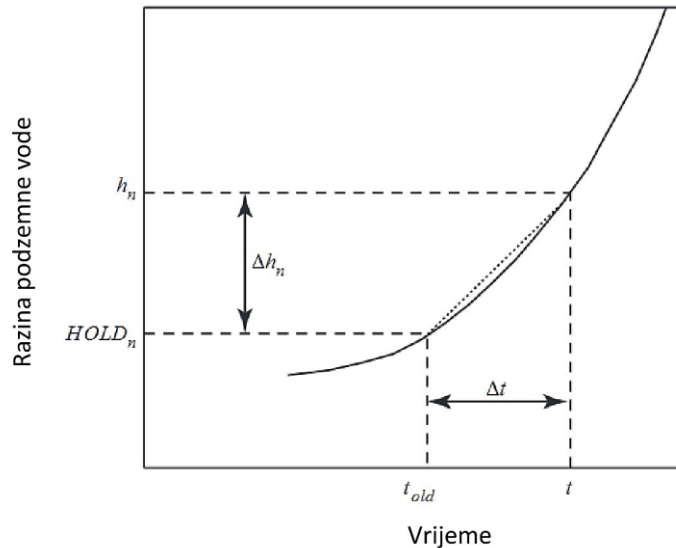
$$\sum_{m \in \eta_n} Q_{n,m} + P_n h_n + Q_n = 0 \quad (3-11)$$

Izraz (3-11) predstavlja jednadžbu ravnoteže unutarnjih i vanjskih protoka u uvjetima stacionarnog toka podzemne vode.

### 3.5 Vremenska diskretizacija

Aproksimacija konačnih razlika za vremenski derivat razine podzemne vode,  $\Delta h_n / \Delta t$ , mora se izraziti u razinama podzemne vode u ćeliji  $n$  u dva različita vremena. Na slici 3-4 je prikazan hidrogram vrijednosti razine podzemne vode na čvoru  $n$ . Na horizontalnoj osi su prikazane dvije vrijednosti vremena, a to su vrijeme u kojem se procjenjuju uvjeti protoka  $t$  i vrijeme koje prethodi vremenu  $t$ , koje je označeno s  $t_{old}$ . Vrijednosti razine podzemne vode na čvoru  $n$  povezane s tim vremenima su su označene kao  $h_n$ , odnosno  $HOLD_n$ . Aproksimacija vremenskog izvoda razine podzemne vode u trenutku  $t$  dobiva se kvocjentom razlike razine podzemne vode  $h_n - HOLD_n$  i vremenskog intervala  $t - t_{old}$ ; što se može prikazati na sljedeći način:

$$\frac{\Delta h_n}{\Delta t} \cong \frac{h_n - HOLD_n}{t - t_{old}} \quad (3-12)$$

Slika 3-4 Dijagram hidrograma za ćeliju  $n$  (modificirano prema: Harbaugh, 2005)

Dakle, nagib hidrograma ili vremenski derivat aproksimira se pomoću promjene razine podzemne vode na čvoru u vremenskom intervalu, koji prethodi i završava s vremenom u kojem se procjenjuje protok. To se naziva pristupom razlike unatrag, u kojem se  $\Delta h/\Delta t$  aproksimira u vremenskom intervalu, koji se proteže unatrag u vremenu, od vremena u kojem se izračunavaju uvjeti protoka  $t$  do prethodnog vremena u kojem je protok izračunat  $t_{old}$ .

### 3.6 Jednadžba protoka konačnih razlika kontrolnog volumena

Izraz protoka zasnovan na provodnosti (3-3) uvodi se u jednadžbu ravnoteže (3-10) dajući jednadžbu protoka konačnih razlika kontrolnog volumena za ćeliju  $n$ :

$$\sum_{m \in \eta_n} C_{n,m}(h_m - h_n) + P_n h_n + Q_n - SS_n V_n \frac{\Delta h_n}{\Delta t} = 0 \quad (3-13)$$

Jednadžba (3-13) može se izraziti pristupom razlike unatrag specificirajući tok na kraju vremenskog intervala  $t$  i vremenskog derivata razine podzemne vode u intervalu  $t_{old}$ :

$$\sum_{m \in \eta_n} C_{n,m}(h_m - h_n) + P_n h_n + Q_n - SS_n V_n \frac{h_n - HOLD_n}{t - t_{old}} = 0 \quad (3-14)$$

Izraz (3-14) predstavlja osnovnu jednadžbu za aproksimaciju parcijalno-diferencijalne jednadžbe protoka podzemne vode (2-25). U jednadžbi su poznate varijable različitih razina podzemnih voda, kao i razina na početku vremenskog koraka  $HOLD_n$ . Razine  $h_n$  i  $h_m$  na kraju

vremenskog koraka  $t$  su nepoznate, odnosno one su dio raspodjele razina koje se treba predvidjeti. Stoga, jednadžbu (3-14) nije moguće riješiti neovisno, jer ona predstavlja jednu jednadžbu s više nepoznanica. Međutim, jednadžba ovog tipa može se napisati za svaku aktivnu ćeliju mreže, a budući da za svaku ćeliju postoji samo jedna nepoznata razina, dobiva se sustav od  $N$  jednadžbi s  $N$  nepoznanica. Takav se sustav može istovremeno riješiti, podložno odgovarajućim početnim i rubnim uvjetima.

### 3.7 Formulacija standardnih jednadžbi za dobivanje rješenja toka podzemne vode

Za rješenje jednadžbe (3-14) u okviru ovog rada koristila se standardna metoda konačnih razlika. Kako bi se navedena jednadžba pripremila za rješavanje pomoću standardne formulacije, prikladno ju je preurediti tako da se svi članovi koji sadrže piezometarsku razinu na kraju trenutnog vremenskog intervala grupiraju na lijevoj strani, a svi pojmovi koji su neovisni o piezometarskoj razini na kraju trenutnog vremenskog intervala grupiraju na desnoj strani jednadžbe. Svi koeficijenti  $h_n$  koji ne uključuju provodnost između čvorova ili uskladištenje kombinirani su u jedan pojam,  $HCOF$ , a svi pojmovi s desne strane kombinirani su u pojam  $RHS$ . Rezultirajuća jednadžba glasi:

$$\sum_{m \in \eta_n} C_{n,m} h_m + \left( -\sum_{m \in \eta_n} C_{n,m} + HCOF_n - \frac{SS_n V_n}{t - t_{old}} \right) h_n = RHS_n \quad (3-15)$$

gdje je:

$$HCOF_n = P_n \quad (3-16)$$

$$RHS_n = -Q_n - SS_n V_n \frac{HOLD_n}{t - t_{old}} \quad (3-17)$$

Čitav sustav jednadžbi oblika jednadžbe (3-15), koji uključuje jednu jednadžbu za svaku ćeliju s promjenjivom i konstantnom piezometarskom razinom u mreži, može se napisati u matricnom obliku kao:

$$[A]h = b \quad (3-18)$$

gdje je:

$A$  - matrica koeficijenata razina koje se nalaze na lijevoj strani jednadžbe (3-15), za sve aktivne i konstantne razine ćelija u mreži,

$h$  - vektor vrijednosti razine na kraju vremenskog intervala, za sve aktivne i konstantne razine ćelija u mreži,

$b$  - vektor konstantnih članova *RHS*, za sve aktivne i konstantne razine ćelija u mreži.

Sastavljanje vektora  $b$  i pojmova koji sadrži matrica  $A$  odvija se kroz niz potprograma i metoda pomoću programa MODFLOW. Vektor  $b$  i pojmovi koji sadrži matrica  $A$  se zatim prenose u rješivač koji rješava matrične jednadžbe za vektor  $h$ . Za mnoge probleme podzemne vode jednadžba (3-18) je nelinearna u tome što su pojedinačni unosi u matricu  $A$  funkcija razine (ovisna varijabla). Te se nelinearnosti rješavaju iteracijom višestrukim formuliranjem i rješavanjem jednadžbe koristeći već izračunate razine iz  $A$  matrica dobivene prethodnom iteracijom.

### 3.8 Formulacija standardnih jednadžbi za dobivanje rješenja pronosa onečišćenja

Za riješenje jednadžbe (2-30) u okviru ovog rada koristila se standardna metoda konačnih razlika. Advekcijski član u okviru jednadžbe (2-30) može se izraziti kao:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(q_i C) = \frac{\partial}{\partial x}(q_x C) + \frac{\partial}{\partial y}(q_y C) + \frac{\partial}{\partial z}(q_z C) \quad (3-19)$$

Disperzijski član u okviru jednadžbe (2-30) može se izraziti kao:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{xz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{yx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{yz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \\ &\frac{\partial}{\partial z} \left( D_{zx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{zy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3-20)$$

U matričnom obliku jednadžba (2-30) za svaku aktivnu ćeliju  $n$  u modelu se može izraziti na sljedeći način:

$$[A]C = b \quad (3-21)$$

gdje je:

- $A$  - matrica koeficijenta koncentracija,
- $b$  - vektor koji sadrži sve poznate veličine, advekcijsku, disperziju te izvore i ponore,
- $C$  - vektor vrijednosti masene koncentracije na kraju vremenskog intervala, za sve aktivne ćelije u mreži



### 3.9 Rubni uvjeti

U okviru računalnog programa GMS 10.3 i MODFLOW koda koji su korišteni u izradi numeričkih modela u okviru ovog rada korišten je *specified head (CHD)* paket, koji predstavlja Dirichletov rubni uvjet. Ovaj paket omogućuje određivanje razine podzemne vode u aktivnim ćelijama modela, a tok podzemne vode se simulira brzinom dovoljnom za održavanje zadanog gradijenta. Paket postavlja unutarnji kod i vrijednost razine podzemne vode prema korisničkom unosu. Unutarnji kod pohranjen u modelu toka pokazuje da li razina podzemne vode varira s vremenom (ćelija s promjenjivom razinom), da li je razina konstantna (ćelija s konstantnom razinom) ili se protok unutar ćelije ne odvija (neaktivna ćelija). Naime, paket čita podatke u svakom stresnom razdoblju, što omogućava promjenu razine podzemne vode u ćelijama tijekom simulacije.

U okviru ovog rada Neumanovim rubnim uvjetom definirano je crpljenje podzemne vode, obnavljanje podzemne vode infiltracijom padalina i nepropusne granice podine vodonosnika.

U okviru korištenog računalnog programa, crpljenje vode na promatranim vodocrpilištima simulirano je *well* paketom, koji omogućava simulaciju dodavanja ili izvlačenja vode iz modela. Protok na bunaru određuje korisnik kao volumen fluida u jedinici vremena u kojem se voda dodaje ili izvlači iz modela. Negativne vrijednosti koriste se za izvlačenje vode iz modela (crpljenje), a pozitivne vrijednosti označavaju dodavanje. Bunari se redefinišu u svakom stresnom razdoblju, a izraz kojim se opisuje dodavanje ili izvlačenje vode iz modela glasi:

$$\frac{QWEL_n}{QWEL_{nb}} = \frac{T_n}{\sum T} \quad (3-22)$$

gdje je:

- $QWEL_n$  - protok iz ćelije  $n$  do bunara  $nb$  ( $L^3/T$ ),
- $QWEL_{nb}$  - ukupni protok za bunar  $nb$  ( $L^3/T$ ),
- $T_n$  - transmisivnost ćelije  $n$  ( $L^2/T$ ),
- $\sum T$  - zbroj transmisivnosti ćelija koje zahvaća bunar ( $L^2/T$ ).

Kod svake iteracije kada se formuliraju matrične jednadžbe, vrijednost  $QWEL_{nb}$  za svaki bunar se oduzima s desne strane jednadžbe (3-25) za ćeliju koja sadrži taj bunar. Kada više od jednog bunara spada u jednu ćeliju, proračun se ponavlja za svaki bunar. Dakle, korisnik određuje brzinu protoka za svaki pojedinačni bunar, koji se u programu zbrajaju da bi se dobio ukupni protok za tu ćeliju.

U okviru korištenog računalnog programa obnavljanje podzemnih voda definirano je *recharge* (*RCH*) paketom, kojim se simulira raspodijeljeno punjenje u sustav podzemne vode. Ovaj paket definiran je sljedećim izrazom:

$$QR_{nb} = I_{nb}M_{nb}A_n \quad (3-23)$$

gdje je:

$QR_{nb}$  - protok punjenja ( $L^3/T$ ),

$I_{nb}$  - količina punjenja izražena u jedinicama duljine po vremenu ( $L/T$ ) primjenjiva na području konceptualnog modela  $A_n$ ,

$M_{nb}$  - bezdimenzijski multiplikator površine koji se može koristiti za skaliranje  $I_{nb}$  (na primjer za visinsko podešavanje oborinskih podataka ili za određivanje nepropusnih područja konceptualnog modela),

$n$  - ćelija.

Vrijednosti količine punjenja  $I_{nb}$ , određuje korisnik u svakom razdoblju stresa. Unesene vrijednosti množe se s vodoravnim površinama ćelija  $A_n$  da bi se dobile vrijednosti protoka  $QR_{nb}$ . Brzina protoka punjenja,  $QR_{nb}$ , primjenjuje se na ćeliju  $nb$  koja sadrži rubni uvjet punjenja. U najjednostavnijem slučaju, ćelija  $nb$  predstavlja vrh sustava podzemne vode i predstavlja najvišu ćeliju u okomitom stupcu. Međutim, vertikalni položaj razine podzemne vode, koji se izračunava tijekom simulacije, može varirati u horizontalnom pomaku i s vremenom kako se razina podiže ili spušta. Stoga je potrebno definirati ćelije u kojima se odvija punjenje. U sklopu MODFLOW koda postoje tri opcije:

1. aktiviraj ćelije za punjenje u sloju 1,
2. aktiviraj ćelije za punjenje u sloju kojeg definira korisnik i
3. aktiviraj punjenje u najvišim aktivnim ćelijama modela.

Najčešće korišten pristup je aktiviranje ćelija u najvišim aktivnim ćelijama modela, koji je također primijenjen u izradi modela u sklopu ovog istraživanja.

U standardnoj formulaciji, protok punjenja  $QR_{nb}$  povezan s danom vodoravnom ćelijom  $n$ , koja je određena opcijom punjenja oduzima se s desne strane jednadžbe (3-26). Budući da je punjenje, kako je definirano, neovisno od piezometarske razine, na lijevoj strani jednadžbe (3-26) ništa se ne dodaje.

Granicom s nultim dotokom određen je kontakt vodonosnika s podinom, koja je izgrađena od glinenih i laporovitih slojeva.

U svrhu modeliranja pronosa onečišćenja korišten je MT3DMS kod (Zheng i Wang, 1999) u sklopu računalnog programa GMS 10.3. Kod modeliranja unosa onečišćenja u sustav korišten je Diriclet-ov rubni uvjet, koji se u okviru korištenog koda označava sa *specified concentration*. Za navedeni grnični uvjet koncentracija je navedena duž granice za cijelo vrijeme simulacije. Ova granica u modelu pronosa onečišćenja djeluje kao izvor, koji daje otopljenu masu domeni modela ili kao ponor, koji izvlači masu otopljene tvari iz domene modela.

## **4 METODOLOGIJA ZA DETEKCIJU ONEČIŠĆENJA**

Kao što je već spomenuto u Uvodu, podzemne vode čine glavni izvor vode za ljudske potrebe u Europskoj uniji i Republici Hrvatskoj. Iz tog razloga, zaštita podzemnih voda treba biti jedan od glavnih globalnih prioriteta, a u tom smislu od ključnog je značaja zaštititi vodocrpilišta od antropogenih utjecaja. Razumijevanje čimbenika, koji utječu na onečišćenje vode na vodocrpilištu je važno za ljudsko zdravlje, ali i za održivi ekonomski razvoj. U tom smislu, dobavljači vode moraju posebnu pažnju usmjeriti na praćenje kvalitete vode, kako bi voda dostavljena krajnjim korisnicima zadovoljavala propisane kriterije kvalitete. Naime, procesi uklanjanja onečišćenja iz vode namijenjene za piće su zahtjevni i skupi. Osim toga, mnogi javni vodovodni sustavi nisu projektirani za uklanjanje mnogih kemijskih onečišćenja, koja se danas nalaze u podzemnim vodama. Nitratna onečišćenja u današnje vrijeme predstavljaju jedan od najčešćih vrsta onečišćenja u podzemnim vodama, stoga je ova vrsta onečišćenja promatrana u okviru ovog rada.

U svrhu dokazivanja iznesene hipoteze, a kako bi se postavila metodologija istraživanja, u ovom poglavlju opisani su pojmovi koji se odnose na utjecaj vodocrpilišta u vodonosniku te su klasificirani izvori onečišćenja. Na temelju ovih spoznaja utemeljena je metodologija istraživanja na temelju koje su provedene analize na istražnom području.

### **4.1 Utjecaj vodocrpilišta na tok podzemne vode**

Usljed stalnog razvoja urbanih sredina i industrije u blizini vodocrpilišta, posljednjih se godina sve više pažnje posvećuje istraživanjima usmjerenim na precizniju definiciju nekih osnovnih parametara poput zone prihvanjivanja, zone utjecaja, radijusa konusa depresije i vremena pronosa onečišćenja. Poznavanjem takvih parametara, na terenu se omogućuje razgraničenje zaštitnog područja oko vodocrpilišta. S praktične točke gledišta, važno je poznavati veličinu vodonosnika na koju crpljenje utječe, odnosno udaljenost od bunara, gdje je pad razine podzemne vode zanemariv i gdje više nema utjecaja na tok podzemne vode. Na slici 4.1 su prikazani relevantni pojmovi vodonosnika uslijed aktivnog crpljenja vode na bunaru te su isti opisani u nastavku.

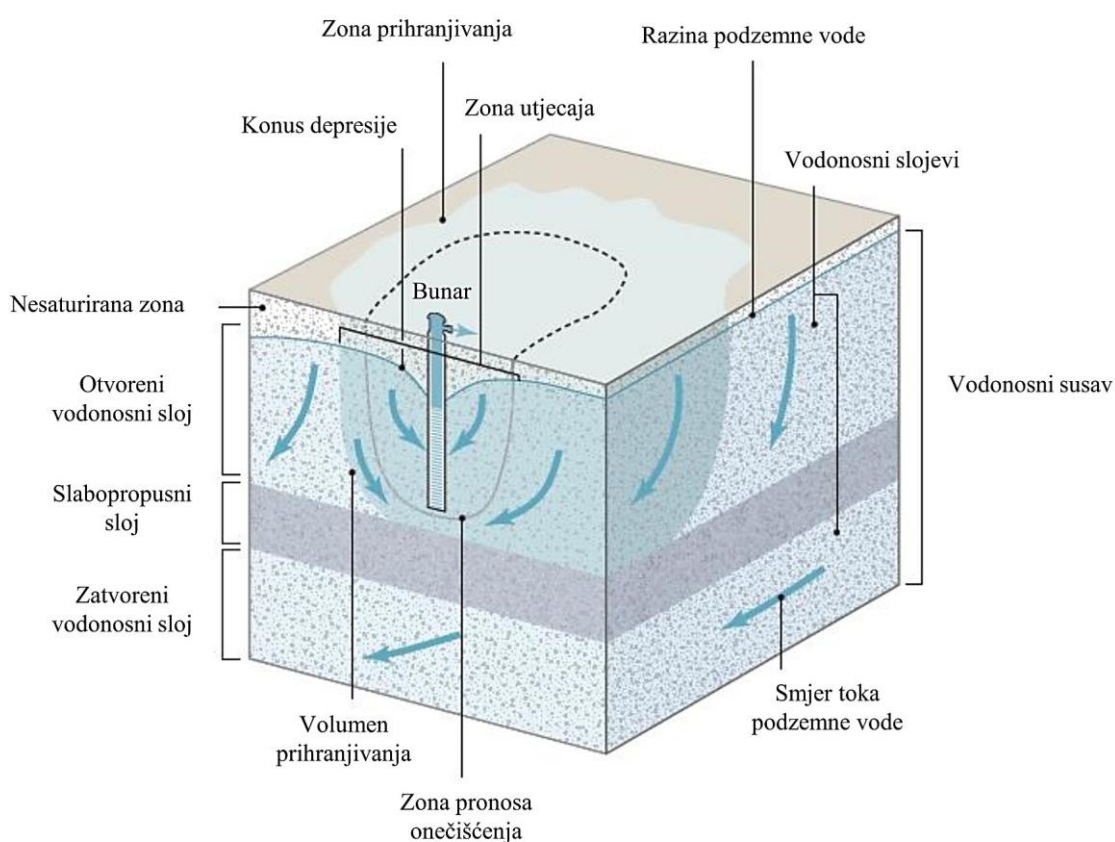
Zona prihvanjivanja predstavlja površinu na kojoj voda koja ulazi u vodonosni sustav i teče prema aktivnom bunaru u nekom određenom vremenu.

Zona utjecaja predstavlja površinu vodne plohe, odnosno piezometarske razine, koja se mijenja uslijed crpljenja vode na bunaru.

Konus depresije predstavlja depresiju u vodenom sloju, odnosno u piezometraskoj razini, koja se javlja oko bunara na kojem se crpi podzemna voda.

Volumen prihranjivanja predstavlja volumen vodonosnika, kroz koji voda teče prema aktivnom bunaru iz zone prihranjivanja.

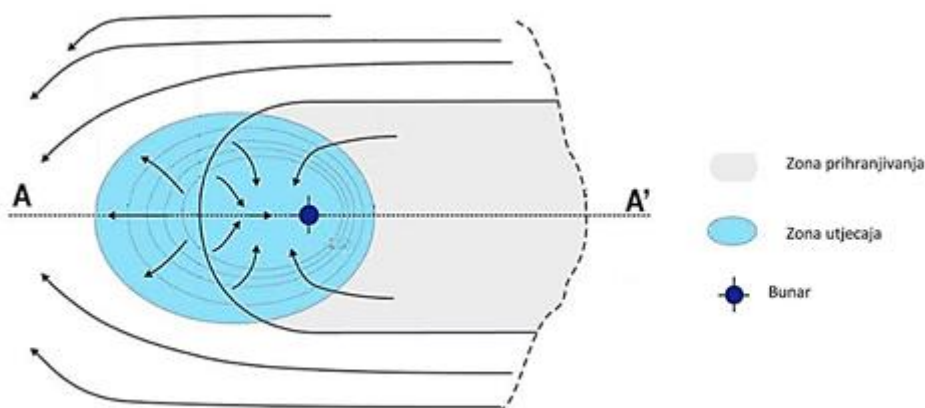
Zona pronosa onečišćenja predstavlja volumen koji dovodi vodu u bunar u određenom vremenu i uključuje samo onaj dio zone utjecaja iz kojeg se voda kreće prema aktivnom bunaru.



Slika 4-1 Prikaz vodonosnika s relevantnim pojmovima (modificirano prema: Eberts et al., 2013)

Dakle, važan koncept u svrhu zaštite vodocrpilišta se temelji na ocrtavanju zone prihranjivanja, odnosno površinu vodonosnika na kojoj voda koja ulazi u vodonosni sustav i teče prema aktivnom bunaru u nekom određenom vremenu. Organizacija *U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)* tu je zonu definirala kao područje zaštite bunara, koja se može opisati kao ono površinsko i podzemno područje koje okružuje bunar ili vodocrpilište kroz koju postoji

vjerojatnost da se onečišćenje kreće prema tom bunaru ili vodocrpilištu. Na slici 4-2 je prikazan koncept geometrije zone prihranjivanja i zone utjecaja s inicijalnom piezometarskom razinom podzemne vode. U stacionarnom toku podzemne vode s određenim hidrauličkim gradijentom ( $i \neq 0$ ), baza zone utjecaja u tlocrtnom pogledu poprima eliptični geometrijski oblik s glavnom osi duž smjera toka podzemne vode.



Slika 4-2 Zona utjecaja i zona prihranjivanja (modificirano prema: Fileccia, 2015)

Zona utjecaja vodocrpilišta ovisi o svojstvima vodonosnika i količini crpljene vode. Naime, povećanjem količine crpljene vode na bunaru se proširuje zona prihranjivanja, zona utjecaja i radijus konusa depresije. Nakon početka crpljenja radijus konusa depresije se kontinuirano povećava dok se ne uspostavi ravnoteža između crpljenja s jedne strane i prihranjivanja s druge strane. Stoga se s povećanjem količine crpljenja podzemne vode proširuje zona utjecaja crpljenja. Na taj se način smanjuje udio prve vodozaštitne zone, a povećava se udio druge i treće vodozaštitne zone. S obzirom da je rizik od onečišćenja u drugoj i trećoj zoni veći u odnosu na rizik u prvoj zoni, opravdano je pretpostaviti da se s povećanjem količine crpljenja povećava koncentracija onečišćivala u podzemnoj vodi na vodocrpilištu.

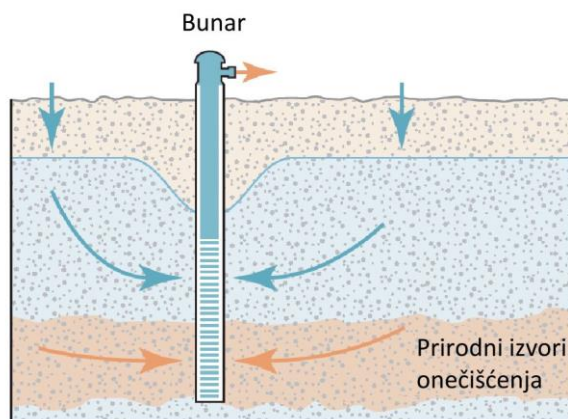
Postoje mnoge empirijske formule koje opisuju ovisnost količine crpljenja i određivanja radijusa konusa depresije. Ovakve metode se temelje na poznavanju vrijednosti hidrauličke vodljivosti, količini crpljenja vode i sniženju piezometarske razine na bunarima. Najčešće korištena je Sichartova formula, koja se može izraziti na sljedeći način:

$$R = 3000s\sqrt{K} \quad (4-1)$$

gdje je:

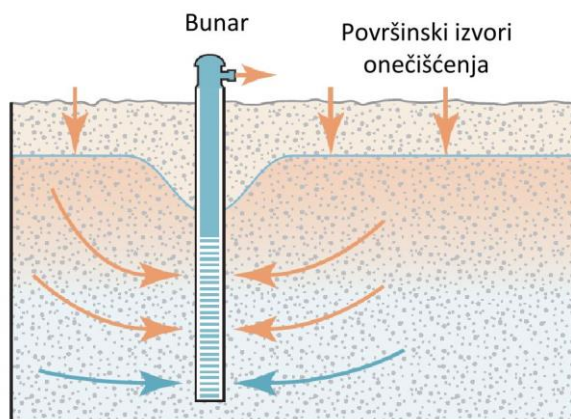


Geološki materijali od kojih su izgrađeni sedimenti vodonosnika mogu biti izvori onečišćenja podzemnih voda. Naime, u geološkim materijalima se uslijed određenih geokemijskih uvjeta minerali otpuštaju u podzemnu vodu (slika 4-4). Određeni kemijski elementi od kojih su ti minerali sastavljeni mogu biti štetni po ljudsko zdravlje.



Slika 4-4 Prirodni izvori onečišćenja (modificirano prema: Eberts et al., 2013)

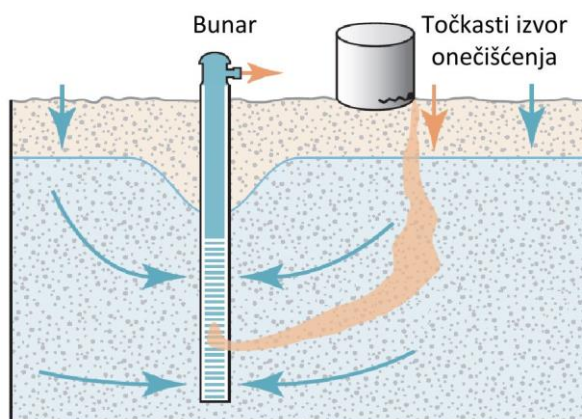
Površinski izvori onečišćenja predstavljaju raspršene izvore onečišćenja na površini (slika 4-5). Najčešći primjeri ovakvih vrsta onečišćenja su poljoprivredne površine tretirane mineralnim gnojivima, a najčešća vrsta ovog tipa onečišćenja su nitrati, koji kada dospiju u podzemnu vodu su vrlo perzistentni i mobilni. Ovakve vrste onečišćenja postaju aktivni kada kiša ili otopljeni snijeg na površini onečišćenje pronese kroz nesaturiranu zonu do saturirane zone. Iako koncentracije onečišćenja u podzemnoj vodi uzrokovane ovakvim tipom onečišćenja mogu biti relativno male, ovakvi izvori uslijed njihove raspršenosti mogu utjecati na vrlo veliki volumen podzemne vode.



Slika 4-5 Površinski izvori onečišćenja (modificirano prema: Eberts et al., 2013)



Točkasti izvori onečišćenja označavaju lokalizirano područje iz kojeg se ispušta onečišćenje. Koncentracija onečišćenja u blizini točkastih izvora je obično visoka, ali ovakva vrsta onečišćenja djeluje na manji volumen podzemne vode. S povećanjem udaljenosti od točkastog izvora onečišćenja, koncentracija onečišćenja relativno brzo opada (slika 4-6).



Slika 4-6 Točkasti izvori onečišćenja (modificirano prema: Eberts et al., 2013)

### 4.3 Metodologija istraživanja

U svrhu dokazivanja postavljene hipoteze da se modelom toka podzemne vode i modelom pronosa tvari u interakciji sa statističkim i geostatističkim metodama mogu locirati i kvantificirati točkasti i površinski izvori onečišćenja nitratima u zoni prihranjivanja vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima, istraživanje u okviru ovog rada podijeljeno je na nekoliko međusobno povezanih cjelina.

Na temelju matematičkog modela toka podzemne vode i upotrebom numeričkih metoda izrađeni su modeli toka podzemne vode u užem području promatranih vodocrpilišta. U tu svrhu potrebno je poznavati geometriju vodonosnika, hidrogeološke parametre, količinu oborina i količinu crpljenja na vodocrpilištu. Na temelju izrađenog modela mogu se odrediti zona prihranjivanja, zona utjecaja i radijus konusa depresije. Na temelju dobivene zone prihranjivanja određuje se onaj dio na površini vodonosnika iz kojeg voda koja ulazi u vodonosni sustav teče prema vodocrpilištu u aktivnim uvjetima rada.

Nakon toga, unutar zone prihranjivanja je potrebno odrediti vrstu i potencijalne izvore onečišćenja, koji utječu na kvalitetu podzemne vode na promatranom vodocrpilištu. Osim toga, na temelju dobivenih rezultata moguće je odrediti i vrijeme zadržavanja podzemne vode u

horizontalnom toku prema vodocrpilištu, što može poslužiti u određivanju vodozaštitnih zona oko vodocrpilišta.

U sljedećem koraku istraživanja, geostatističkom metodom dobivena je distribucija koncentracije nitrata unutar domene promatranih vodocrpilišta te je određen smjer povećanja koncentracije nitrata, na temelju čega je moguće odrediti prisutstvo aktivnih točkastih izvora onečišćenja. Obzirom na prirodu površinskih izvora onečišćenja (poljoprivrednih površina), koji utječu na veliki volumen podzemne vode u odnosu na promatrano vodocrpilište i njihovu rasprostranjenost u okolici promatranih vodocrpilišta, u radu je predstavljena nova statistička metoda na temelju koje se kvantificirao prosječni doprinos ovih izvora onečišćenja.

U posljednjem dijelu istraživanja, na temelju izrađenog modela toka podzemne vode, u svrhu kvantificiranja lociranih točkastih izvora onečišćenja izrađen je numerički model pronosa onečišćenja nitratima. U ovom modelu su korišteni rezultati kvantifikacije površinskih izvora onečišćenja dobiveni statističkom metodom te je simulirano onečišćenje iz točkastih izvora onečišćenja. Kada se dobilo dobro poklapanje koncentracije nitrata na kontrolnim točkama (bunarima i piezometrima) simulacija je zaustavljena. Na taj način kvantificirani su točkasti izvori onečišćenja nitratima, koji se nalaze unutar zone prihranjivanja vodocrpilišta.

## 5 ISTRAŽNO PODRUČJE

U svrhu potvrđivanja iznesene hipoteze određeno je područje istraživanja, koje obuhvaća tri vodocrpilišta u okolici grada Varaždina. U vodoopskrbnom sustavu istražnog područja postojao je dugogodišnji problem visoke koncentracije nitrata, stoga ovo područje predstavlja prikladno područje za ovakvu vrstu analize.

### 5.1 Značajke promatranog područja

Promatrano područje je jedno od najgušće naseljenih i gospodarski najrazvijenijih područja u Republici Hrvatskoj. Obzirom na intenzitet i način razvoja gospodarstva i poljoprivrede opravdano je pretpostaviti da će već ionako veliki problem vodoopskrbe biti jedan od glavnih preduvjeta za daljnji razvoj regije i poboljšanje kvalitete življenja.

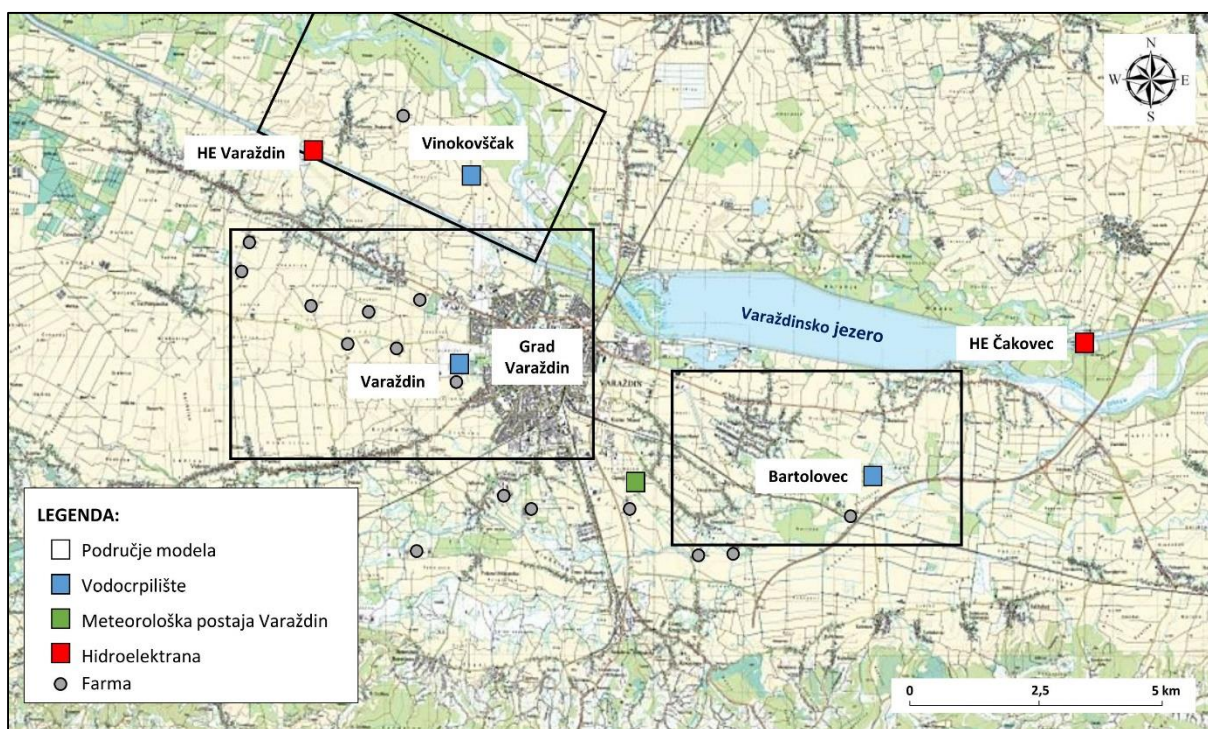
#### 5.1.1 Zemljopisne značajke

Područje istraživanja nalazi se na sjeveru Republike Hrvatske i u širem zemljopisnom smislu pripada zapadnom rubnom dijelu Panonske nizine, koje zbog svojih ravničarskih karakteristika predstavlja važno nacionalno i međunarodno prometno i gospodarsko čvorište. U teritorijalno-političkom smislu područje istraživanja nalazi se u sastavu Varaždinske županije (slika 5-1), koja prema popisu stanovništva iz 2011. godine broji 175.951 stanovnika na površini od 1.262 km<sup>2</sup> (DZS, 2011).

Mikrolokacija istraživanja obuhvaća uže područje tri vodocrpilišta u okolici grada Varaždina (slika 5-2). Grad Varaždin prema popisu stanovništva iz 2011. godine broji 46 946 stanovnika na površini od 59,45 km<sup>2</sup> (DZS, 2011), što predstavlja jedno od najgušće naseljenih područja u Republici Hrvatskoj. Grad predstavlja kulturno, gospodarsko, političko, obrazovno i sakralno središte Varaždinske županije. Tijekom posljednjeg desetljeća, prvenstveno zbog razvoja visokog obrazovanja i gospodarstva, utjecaj grada se širi na susjedne Koprivničko-križevačku, Krapinsko-zagorsku i Međimursku županiju. Obzirom da velik dio radne populacije dolazi iz okolice grada, vrlo su intenzivne dnevne migracije ljudi.



Slika 5-1 Zemljopisni položaj Varaždinske županije i grada Varaždina



Slika 5-2 Topografska karta promatranog područja

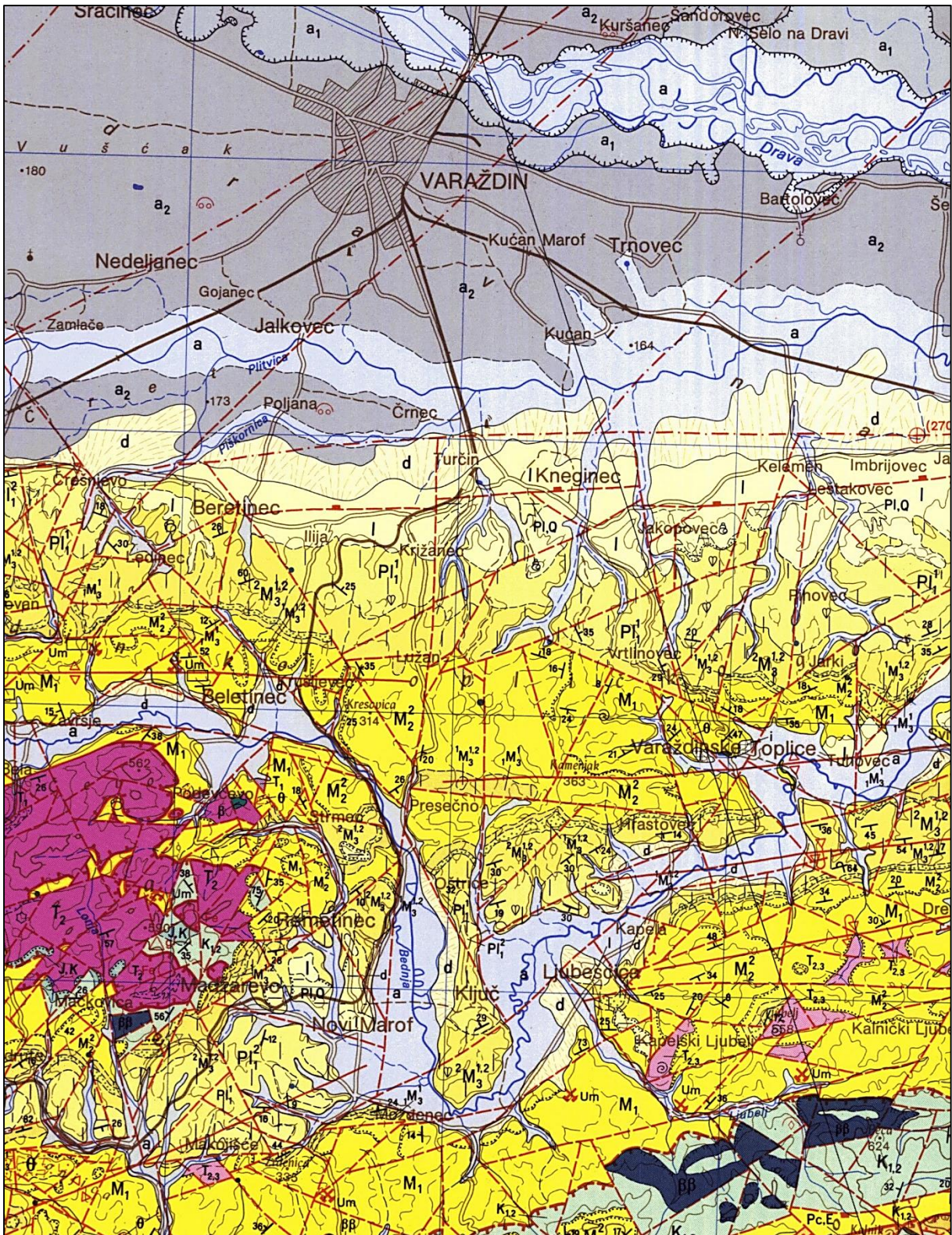
### 5.1.2 Geološke značajke

Obronci Ravne Gore na zapadu te Ivanščice i Varaždinsko-topličkog gorja na jugu čine granice šireg područja istraživanja, gdje sudjeluju naslage u rasponu starosti trijas-neogen. U užem području istraživanja na kojem su locirana promatrana vodocrpilišta sudjeluju naslage kvartarne starosti (slike 5-3 i 5-4).

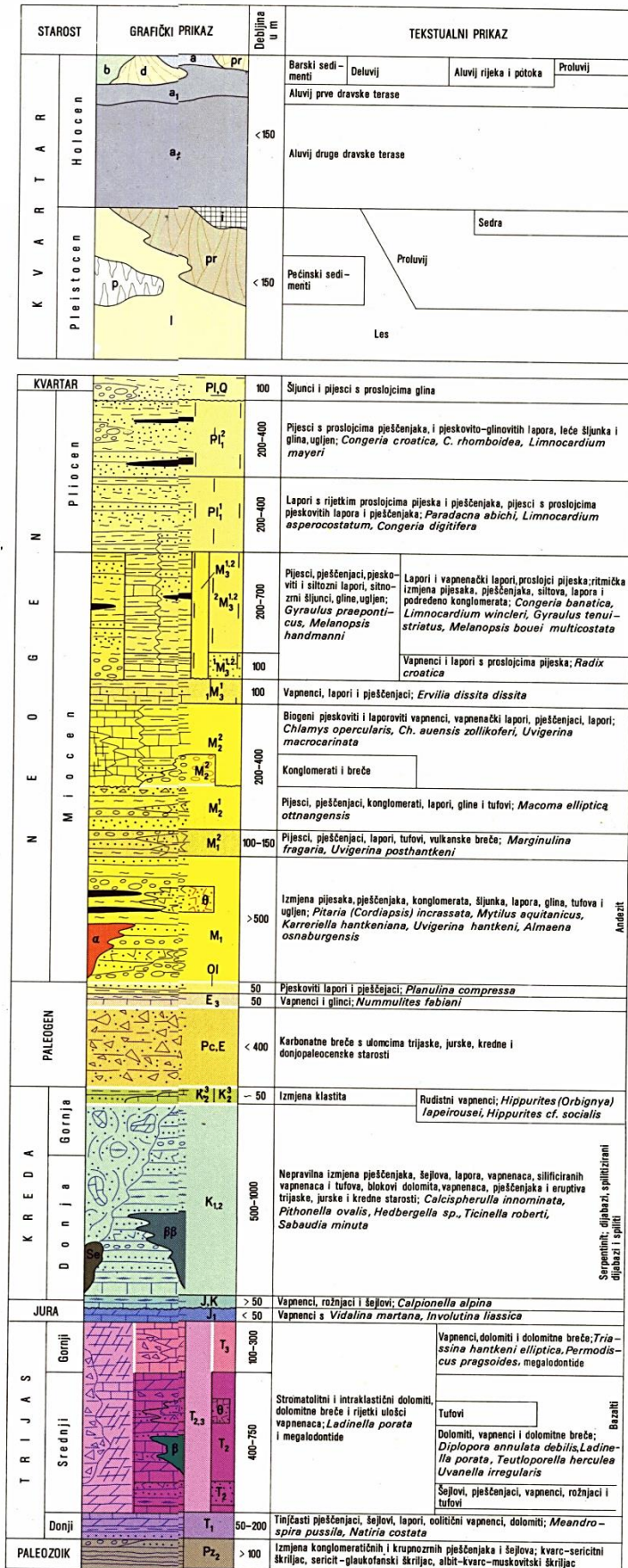
U trijaskom kompleksu stijena ( $T_{2,3}$ ) na jugozapadu promatranog područja, koji je na sjevernom dijelu omeđen naseljima Bela, Završje Podbelsko i Podevčevo mogu se izdvojiti dvije grupe naslaga. U prvu, zastupljeniju grupu spadaju srednjezrnati dolomiti i dolomitne intraformacijske breče, dok u drugu, manje zastupljeniju grupu spadaju sitnozrnati dolomiti, rekristalizirani vapnenci i vapnenačko-dolomitne breče (Šimunić et. al, 1982).

Sjeverno i istočno od trijaskog kompleksa stijena pruža se također brdovito područje, koje čini neogenski kompleks stijena i na sjeveru je omeđen naseljima Črešnjevo, Beretinec, Križanec i Jakopovec. Ove naslage mogu se podijeliti u dvije osnovne grupe, a to su miocenski ( $M$ ) i pliocenski ( $Pl$ ) sedimenti izgrađeni od pijeska i šljunka, pješčenjaka, konglomerata i breča, lapora, glina, tufova te vapnenaca i ugljena (Šimunić et. al, 1982).

Sjeverno od trijaskog kompleksa stijena, u nizinskom području, nastavljaju se kvartarne naslage, koje su raščlanjene na pleistocenske i holocenske starosti. Pleistocenske naslage su izgrađene uglavnom od lesa ( $l$ ) te su na sjeveru omeđene naseljima Poljana Biškupečka, Kneginec i Kelemen. Sjevernije se nastavljaju holocenske naslage u čijem su sastavu aluvij prve i druge dravske terase ( $a_1$  i  $a_2$ ), aluvij recentnih tokova ( $a$ ) te deluvijalni sedimenti ( $d$ ). U tim se naslagama višestruko izmjenjuju glina, pijesak i šljunak (Šimunić et. al, 1982). U ovom području se nalaze promatrana vodocrpilišta Bartolovec, Varaždin i Vinokovščak.



Slika 5-3 Osnovna geološka karta – list Varaždin (detalj) (Šimunić et. al, 1982)



Slika 5-4 Geološki stup (Osnovna geološka karta – list Varaždin) (Šimunić et. al, 1982)

### 5.1.3 Tektonski odnosi

Promatrano područje nalazi se u zapadnom rubnom dijelu Panonskog bazena i od srednjeg trijasa do danas zahvaćeno je mnogobrojnim tektonskim procesima, kao što su izdizanje okolnih planina, spuštanje Dravske potoline, boranje, navlačenje, smicanje duž rasjeda i rotacije struktura, koji su uvjetovali formiranje današnjeg reljefa (Šimunić et al., 1982).

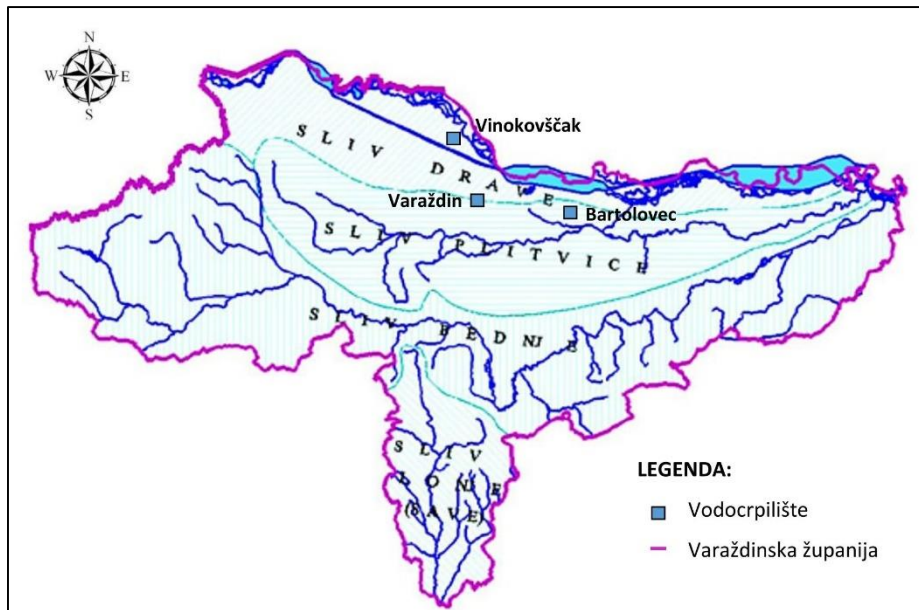
Stijene mezozoika na kojima su nataložene neogenske i kvartarne naslage nalaze se na površini okolnih planina promatranog područja, Ravne Gore i Ivanščice, dok su u potolini one spuštene do dubine oko -4500 m (Prelogović, 1975). Strukture su u osnovi tipa horstova i graba nastalih u neotektonskom razdoblju, a uslijed regionalnih tektonskih kretanja aktivirali su se rasjedi. Osim smicanja, duž njihovih trasa dolazi i do rotacije pojedinih struktura pa pojedini rasjedi postaju reverzni.

U strukturnom sklopu najvažniji su uzdužni rasjedi u pravcu pružanja od istok-zapad do sjeverozapad-jugoistok, duž kojih su pojedine strukture uzdignute ili spuštene. Ujedno su to najstariji rasjedi aktivni kroz cijelo neotektonsko razdoblje (rasjedi 1-3 na slici 5-6). Također, u strukturnom sklopu vrlo su važni i dijagonalni rasjedi u pravcu pružanja od sjever-jug do sjeverozapad-jugoistok. Najvažniji dijagonalni rasjed predstavlja rasjed Sokolovec-Tužno-Ptuj (rasjed 4 na slici 5-6), dok su ostali prateći rasjedi, od kojih se ističe Varaždinski rasjed (rasjed 5 na slici 5-6). U rasjedima su prisutne najmlađe kvartarne i recentne aktivnosti, jer se njihove trase odražavaju u pojedinim geomorfološkim oblicima. Debljina pješčano šljunkovitih kvartarnih naslaga, kao i debljine promatranog vodonosnika ukazuju na vertikalne pokrete za vrijeme i nakon taloženja tog kompleksa naslaga (Urumović et al., 1990).

### 5.1.4 Hidrološke značajke

Slivna područja na teritoriju Republike Hrvatske određena su temeljem *Pravilnika o granicama područja podslivova, malih slivova i sektora* (NN 97/10, 31/13), a promatrano područje pripada vodnom području rijeke Dunav, podslivu rijeke Drave i području malog sliva Plitvica-Bednja (slika 5-5).





Slika 5-5 Slivna područja Varaždinske županije (Službeni vjesnik Varaždinske županije, 2007)

Sliv rijeke Drave proteže se od sjeveroistoka Italije, preko Austrije, Slovenije, Hrvatske i Mađarske do istoka Hrvatske gdje se ulijeva u rijeku Dunav. Zapadni dio većim dijelom pripada području Alpi, dok istočni dio dopire u centralni dio panonske nizine. Ukupna duljina rijeke je 720 km, a slivna površina iznosi 15.632 km<sup>2</sup> (Kovač, 2004).

Rijeka Drava ima pluvijalno-glacijalni (kišno-ledenjački) vodni režim kojeg karakterizira mala vodnost zimi, a velika u drugoj polovici proljeća i ljeti. Najmanji protoci se javljaju u siječnju i veljači, dok se velike vode javljaju u svibnju, lipnju i srpnju uslijed otapanja snijega i leda te pojave godišnjih maksimuma oborina. Srednji protoci rijeke Drave u Hrvatskoj kreću se od oko 350 m<sup>3</sup>/s na granici sa Slovenijom do oko 550 m<sup>3</sup>/s na ušću u Dunav (Žabčić et al., 2002). U tablici 5-1 su prikazani godišnji protoci rijeke Drave u razdoblju od 2008. do 2017. godine na hidrološkoj postaji Botovo.

Rijeku Dravu karakteriziraju izrazite morfološke promjene u koritu, a kvartarne šljunčane i pjeskovite naslage, koje izgrađuju dravsku depresiju čine vodonosni kompleks sa značajnim količinama podzemne vode. Među panonskim rijekama Drava ima najveći prosječni pad od 163 mm/km pa je u svom donjem dijelu toka relativno brza (brzina toka kod Varaždina iznosi oko 1,7 m/s) (Žabčić et al., 2002).

Tablica 5-1 Godišnje vrijednosti protoka rijeke Drave u razdoblju 2008-2017 na hidrološkoj postaji Botovo (Hrvatske vode, 2018a)

<b>Godina</b>	<b>Minimalni protok (m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>Srednja vrijednost (m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>Maksimalni protok (m<sup>3</sup>/s)</b>
2008	112	413	998
2009	152	590	1388
2010	173	518	1707
2011	144	405	1127
2012	136	509	2071
2013	106	580	1427
2014	148	742	2399
2015	111	465	1646
2016	100	505	1303
2017	93	418	1727

Rijeka Plitvica čini desni pritok rijeke Drave, a njezin sliv se u cijelosti nalazi unutar područja Varaždinske županije. Proteže se od Vinica Brega na zapadu, preko Varaždinsko-topličkog gorja na južnoj strani do mjesta Mali Bukovec na istoku, gdje se ulijeva u rijeku Dravu. Duljina toka rijeke je 62,9 km, a površina sliva 283 km<sup>2</sup> (Kovač, 2004).

Rijeku Plitvicu karakterizira pluvijalni (kišni) vodni režim što znači da se maksimalni protoci očekuju neposredno nakon velikih kiša, odnosno u proljeće i u jesen (Leskovar i Barbir, 2018). U tablici 5-2 su prikazani godišnji protoci rijeke Plitvice u razdoblju od 2008. do 2017. godine na hidrološkoj postaji Vidovićevo mlin jugozapadno od Varaždina kod mjesta Gornji Kučan.

Tablica 5-2 Godišnje vrijednosti protoka rijeke Plitvice u razdoblju 2008-2017 na hidrološkoj postaji Vidovićevo mlin (Hrvatske vode, 2018b)

<b>Godina</b>	<b>Minimalni protok (m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>Srednja vrijednost (m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>Maksimalni protok (m<sup>3</sup>/s)</b>
2008	0,72	1,68	11,40
2009	0,88	1,81	16,80
2010	1,00	3,82	27,50
2011	0,49	0,93	2,12
2012	0,66	1,00	8,13
2013	0,77	3,89	26,60
2014	0,81	3,80	30,50
2015	1,04	2,79	26,80
2016	0,95	1,66	10,40
2017	0,57	1,60	32,40

### 5.1.5 Hidrogeološke značajke

Promatrano područje je relativno dobro istraženo, a početak istraživanja seže u šezdesete godine dvadesetog stoljeća kada *Hrvatski geološki institut* počinje provoditi kompleksna hidrogeološka mjerenja. Istraživanja su intenzivirana za potrebe projektiranja i izgradnje hidroelektrana Varaždin, Čakovec i Dubrava, a naslage ovog šljunčanog vodonosnika istraživana su i za potrebe vodoopskrbe i navodnjavanja. Uvid u prostorne značajke vodonosnika prikazuje Urumović (1971), a uvid u hidrogeološke odnose prikazuju Miletić et al. (1971), Šarin i Urumović (1986), Grđan (1989) i Urumović et al. (1990).

Varaždinski vodonosnik nalazi se u krajnjem zapadnom dijelu Dravske doline i izgrađen je uglavnom od šljunka i pijeska kvartarne starosti. U njima se rijetko pojavljuju sitnije frakcije gline i praha i to uglavnom kao proslojci u središnjim dijelovima. U nekim rubnim predjelima vodonosnika susreće se dispergirana pojava prašinih i glinovitih frakcija unutar dominantnih gruboklastičnih taložina.

Krovina vodonosnika je izgrađena od pijeska, praha i gline u različitim omjerima debljine. Udio praha i pijeska uglavnom prevladava, dok sadržaj gline rijetko prelazi 30 %. U središnjim dijelovima krovina vodonosnika često izostaje pa se na površini terena nalazi šljunčano-pješčani vodonosnik. Debljina krovine na područjima promatranih vodocrpilišta ne prelazi 5 m, a na jugu se debljina povećava, da bi na potezu Tužno-Jalžabet na nekim mjestima prelazila 9 m. Podinu vodonosnika na krajnjem zapadnom dijelu čine lapori i pješčenjaci, dok se u središnjem i istočnom području izmjenjuju glina, prah i lapor.

Vodonosnik je izdužen paralelno toku rijeke Drave i debljina mu se povećava od zapada prema istoku. Najmanja je na krajnjem zapadu u području između Križovljana i Ormoža, gdje iznosi oko 5 m. Struktura vodonosnika je u ovom dijelu asimetrična s nagnutom površinom terena od juga prema sjeveru i obrnutim nagibom podine vodonosnika, tako da na južnom dijelu zapadnog ruba debljina vodonosnika iznosi oko 15 m. Istočno se debljina vodonosnika povećava i kod mjesta Petrijanec neznatno premašuje 15 m, kod Varaždina iznosi oko 75 m, a u središnjem dijelu depresije između Vularije i Zamlake premašuje 110 m. Najveća debljina vodonosnika je izmjerena u Međimurskoj županiji kod Preloga, gdje iznosi 148 m, a zapadnije se debljina rapidno smanjuje, tako da kod Donje Dubrave ne prelazi 50 m (slika 5-6).

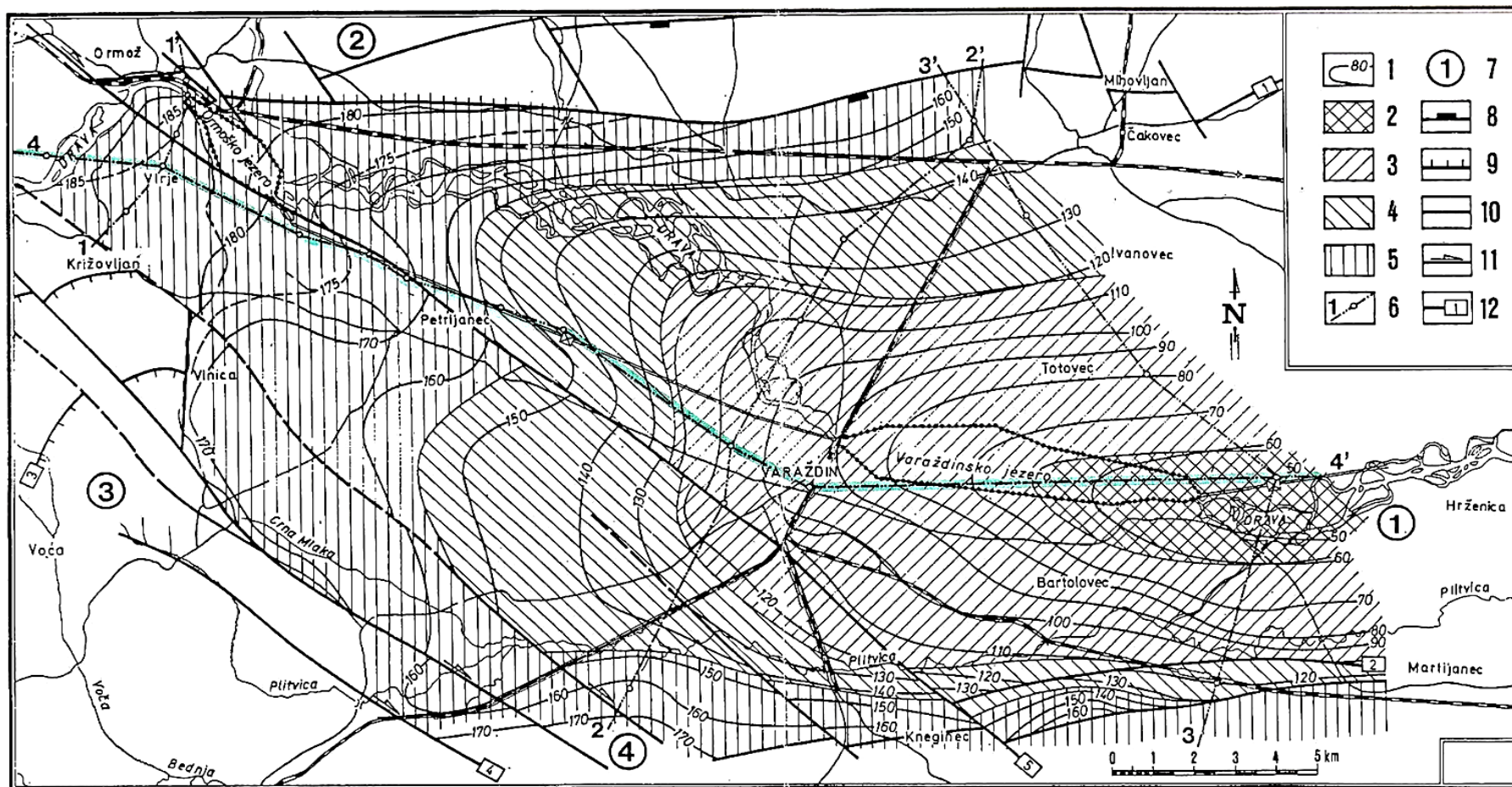
Vodonosnik se od zapadne granice na obroncima Ravne Gore do poteza Svibovec Podravski-Nedeljanec može promatrati kao jednoslojna cjelina, a istočnije se hidraulički odnosi mijenjaju pojavom slabopropusnog sloja gline, praha i prašinih pijeska, koji vodonosnik dijeli na dva

vodonosna sloja (slike 5-7 i 5-8). Sloj predstavlja diskontinuitet u uvjetima taloženja, blago je nagnut prema podini, pruža se paralelno toku rijeke Drave i debljine je oko 5 m. Kod Varaždina se pojavljuje na dubini od oko 40 m, a kod Vularije u neposrednoj blizini hidroelektrane Čakovec na oko 55 m. Granulometrijski sastavi vodonosnih slojeva se bitno ne razlikuju pa su tako u području Varaždina iste veličine, a kod Vularije frakcije donjeg sloja su blago sitnije u odnosu na gornji vodonosni sloj. Vodonosnik je u većem dijelu otvorenog tipa, dok se samo na perifernim područjima uz obronke Varaždinsko-topličkog gorja te istočno i jugoistočno od Trnovca Bartolovečkog nalazi pod tlakom.

U hidrauličkom smislu zapadnu granicu čini granica s dotjecajem, istočnu granica s otjecajem, južna granica je nepropusna, a na sjeveru je vodonosnik u kontaktu s rijekom Dravom i akumulacijskim jezerima hidroelektrana Varaždin, Čakovec i Dubrava. Gornju granicu vodonosnika u najvećoj mjeri čini vodna ploha, osim na mjestima gdje se nalazi pod tlakom, dok donju granicu čini podina vodonosnika, koja je praktički nepropusna. Glineni sloj, koji dijeli vodonosnik na dva vodonosna sloja u hidrauličkom smislu je slabopropusni sloj.

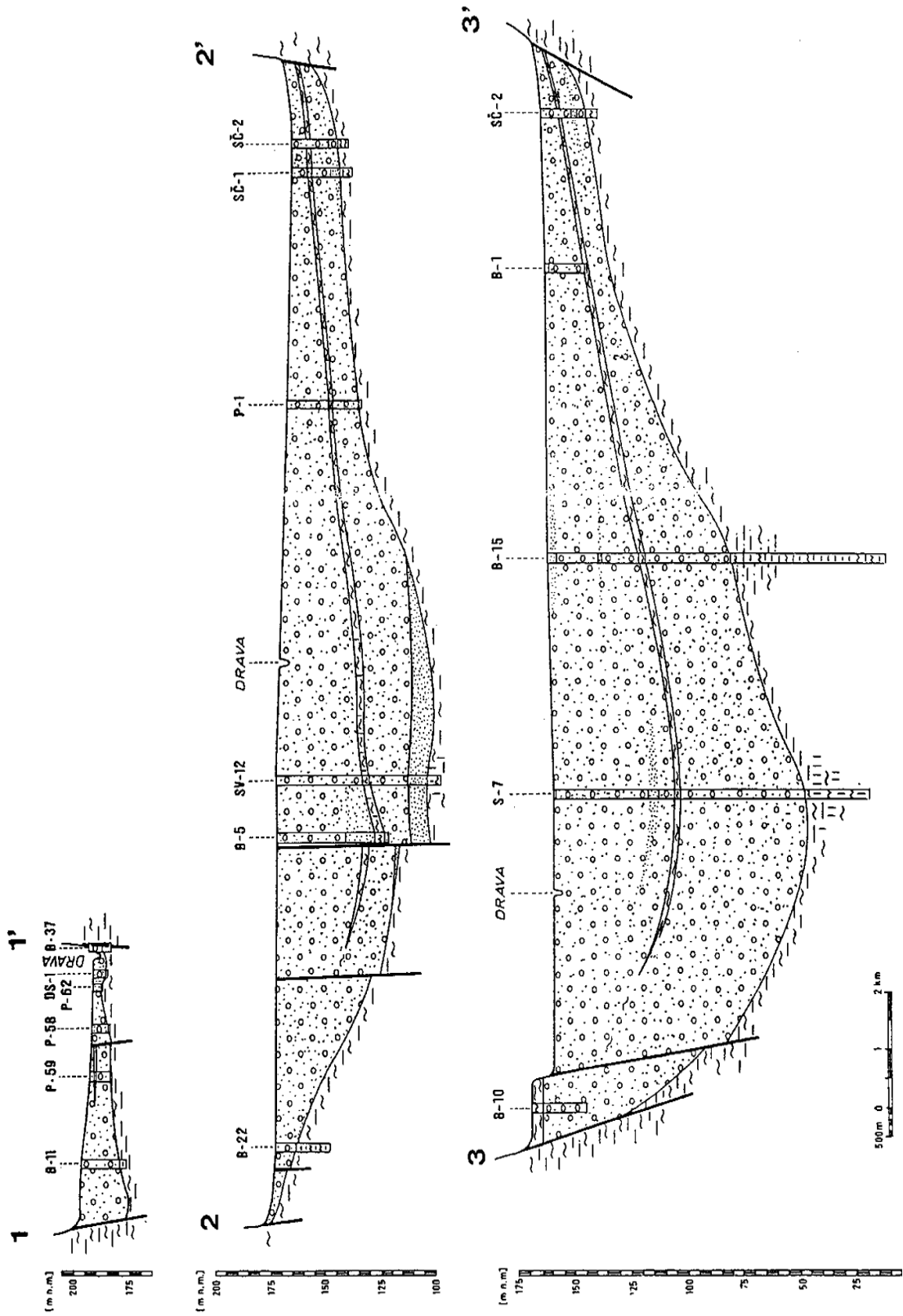
Obnavljanje podzemne vode u gornjem vodonosnom sloju realizira se procjeđivanjem oborina kroz nesaturiranu zonu, dotocima na zapadnoj i južnoj granici i procjeđivanjem vode iz akumulacija i dravskog korita. Obnavljanje podzemne vode u donjem vodonosnom sloju ostvaruje se procjeđivanjem kroz slabopropusni sloj i na mjestima njegovog isklinjavanja.

Tok podzemne vode je generalno u smjeru zapad-istok i paralelan je toku rijeke Drave. Prije izgradnje hidroenergetskih objekata većim dijelom je prevladavalo otjecanje podzemne vode u rijeku Dravu, dok se nakon izgradnje razina podzemne vode trajno podigla na utjecajnom području akumulacija, što je promijenilo strujnu sliku, tako da se u okolici akumulacijskih jezera odvija obnavljanje podzemne vode procjeđivanjem iz jezera.

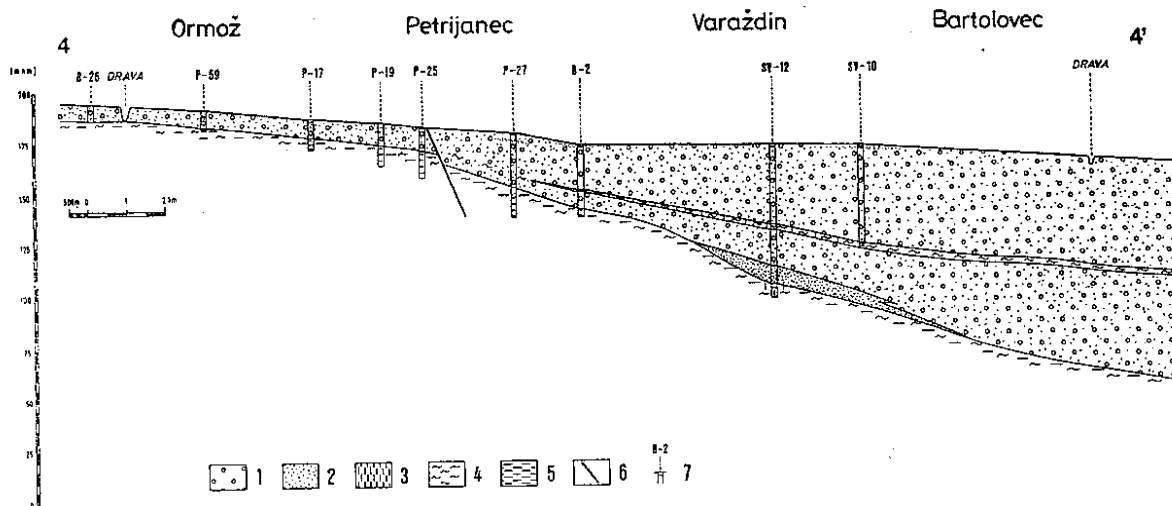


Slika 5-6 Strukturna karta po podinskoj plohi vodonosnika (Urumović et al., 1990)

LEGENDA: 1. izohipse podine vodonosnika, 2. debljine vodonosnika preko 100 m, 3. debljine vodonosnika 50-100 m, 4. debljine vodonosnika 25-50 m, 5. debljine vodonosnika 0-25 m, 6. trasa litoškog profila, 7. strukture (1-Varaždinska depresija, 2-Ormož-Selnica, 3-Ravna Gora, 4-Ivanščica), 8. normalni rasjed, 9. reversni rasjed, 10. rasjed bez oznake karaktera, 11. rasjed s horizontalnim pomakom, 12. važniji rasjed strukturnog sklopa (1-Ormoški rasjed, 2-Južni rubni rasjed Murske potoline, 3-Rasjed duž sjevernog krila Ravne Gore, 4-Rasjed Sokolovac-Tužno-Ptuj, 5-Varaždinski rasjed)



Slika 5-7 Poprečni litološki profili (Urumović et al., 1990)



Slika 5-8 Uzdužni litološki profil (Urumović et al., 1990)

Legenda: 1. Šljunak, 2. Pijesak, 3. Prah, 4. Glina, 5. Lapor, 6. Rasjed, 7. Bušotina

S aspekta strujanja podzemne vode Varaždinski vodonosnik je nehomogena i anizotropna sredina. Sukladno uvjetima sedimentacije, gdje se veličina granulometrijskih frakcija smanjuje u smjeru zapad-istok i vrijednosti hidrauličke vodljivosti u pravilu se postupno mijenjaju u planu te se prosječne vrijednosti smanjuju u istom smjeru. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti su nešto veće u gornjem u odnosu na donji vodonosni sloj. Najveća vrijednost hidrauličke vodljivosti izmjerena je na vodocrpilištu Bartolovec u gornjem vodonosnom sloju od 391 m/dan, dok se na vodocrpilištima Varaždin i Vinokovšćak kreće u granicama od 100 do 241 m/dan. Obzirom da je vodocrpilište Bartolovec smješteno istočnije od ostala dva promatrana crpilišta, visoka vrijednost hidrauličke vodljivosti na toj lokaciji može se objasniti lokalnim promjenama u uvjetima sedimentacije (Larva, 2009). Vrijednosti hidrauličke vodljivosti u donjem sloju su ujednačenije na sva tri promatrana vodocrpilišta i iznose oko 100 m/dan (tablica 5-3).

Transmisivnost vodonosnika mijenja se sukladno promjenama hidrauličke vodljivosti i debljine vodonosnika. Na krajnjem zapadnom dijelu, gdje debljina vodonosnika iznosi oko 5 m transmisivnost iznosi oko 730 m<sup>2</sup>/dan, u gornjem sloju na vodocrpilištu Varaždin iznosi do 10.000 m<sup>2</sup>/dan, a na vodocrpilištu Bartolovec vrijednosti premašuju 15.000 m<sup>2</sup>/dan. Vrijednosti transmisivnosti donjeg vodonosnog sloja su manje i kreću se u rasponu od 1.667 m<sup>2</sup>/dan za vodocrpilište Varaždin do 5.357 m<sup>2</sup>/dan za vodocrpilište Bartolovec (Larva, 2008).

Na području vodocrpilišta Vinokovšćak, polupropusni sloj gline, koji dijeli vodonosnik na dva dijela isklinjava te na toj lokaciji dolazi do miješanja vode iz vodonosnih slojeva.

Tablica 5-3 Hidrogeološki parametri Varaždinskog vodonosnika na promatranim vodocrpilištima (Larva, 2008)

Vodocrpilište	Opažajno mjesto	Vodonosni sloj	Transmisivnost T [m <sup>2</sup> /dan]	Hidraulička vodljivost K [m/dan]	Koeficijent uskladištenja S
Varaždin	B3	gornji	7776-10122	185,0-241,0	-
Varaždin	B11	donji	1667	92,6	0,000019
Bartolovec	B5	gornji	15638	391,0	-
Bartolovec	B3	donji	4665	101,0	0,0003
Bartolovec	B4	donji	4893	106,4	0,0002
Bartolovec	B6	donji	5357	110,7	-
Vinokovščak	B2	gornji i donji	4630	151,8	0,00058
Vinokovščak	B3	gornji i donji	2689	108,0	0,000024

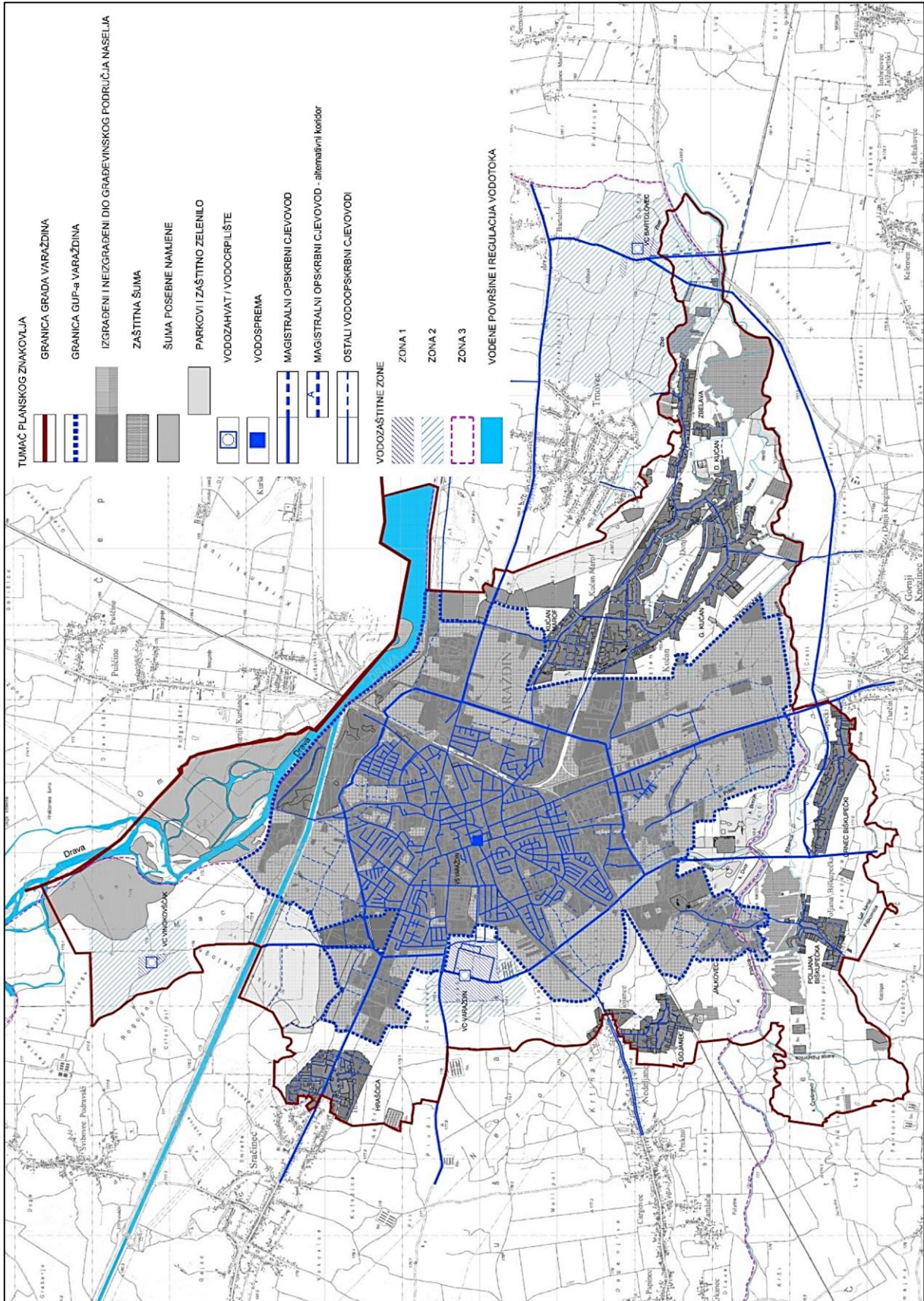
### 5.1.6 Vodoopskrba promatranog područja

Prije organizirane izgradnje sustava vodoopskrbe na području grada Varaždina građani su potrebu za pitkom vodom uglavnom rješavali kopanjem vlastitih bunara. Takvi bunari su se nalazili u dvorištu kuća i palačama bogatijih građana, dok su se ostali stanovnici služili bunarima javne namjene. Tehnološkim napretkom krajem 19. i početkom 20. stoljeća omogućilo se izvlačenje vode iz bunara pomoću crpki do željenih mjesta u stambene ili poslovne prostore. To je ujedno označilo početak vodovodnih sustava, najprije onih u individualnim stambenim objektima, a zatim organizirano u pojedinim dijelovima ulica, grada i naseljima.

Organizirana vodoopskrba u modernom smislu počinje šezdesetih godina 20. stoljeća kada je ustanovljen regionalni vodovod Varaždin, koji se danas sastoji od tri vodocrpilišta: Bartolovec, Varaždin, Vinokovščak te kaptaze na izvorištu Belski dol, 17 vodosprema, 12 prepumpnih stanica (Bolfan, Vinogradi Ludbreški, Poljanec, Pihovec, Melinec, Doljan, Petrijanec, Marčan, Ladanje, Falinić, Filipić i Topličica) te oko 4.500 hidranata duž vodovodne mreže. Ugrađena vodovodna mreža je dulja od 1.500 km bez dužine priključaka. Prosječni tlak u vodovodnim cijevima iznosi 5,1 bar, dok na nekim mjestima doseže i 12 bara, a ukupni gubici vode se procjenjuju na 40 % (Varkom, 2021a).

Danas je na regionalni vodovod Varaždin ukupno priključeno 216 naselja s ukupnim brojem priključaka od oko 46.000 te vodom opskrbljuje oko 151.000 stanovnika, što čini 82 % ukupnog stanovništva Varaždinske županije. Ukupna količina crpljene vode na svim vodocrpilištima u 2017. godini iznosila je 9.644.425 m<sup>3</sup>. Na slici 4-9 je prikazana vodoopkrbna mreža grada Varaždina (Varkom, 2021a).





Slika 5-9 Vodoopskrba mreža grada Varaždina  
(modificirano prema: GUP Varaždin, 2019)

#### 5.1.6.1 Vodocrpilište Varaždin

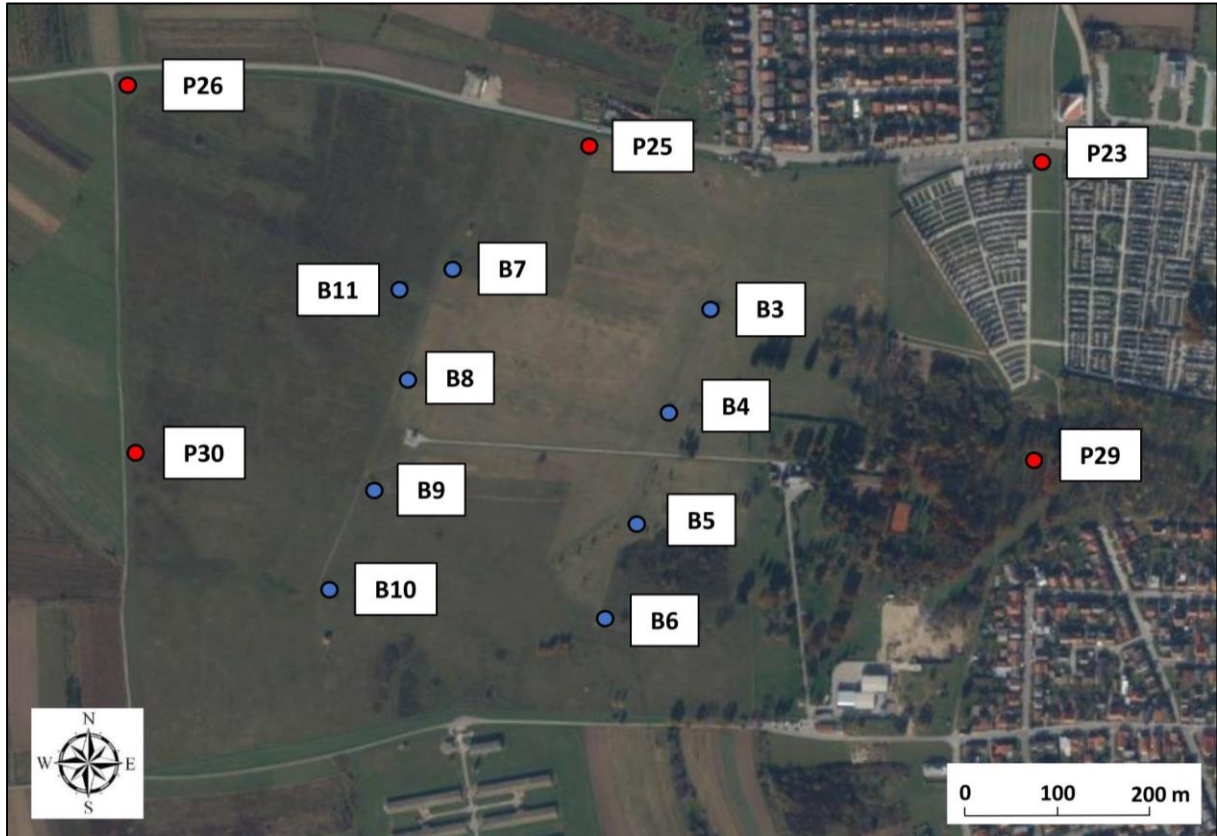
Na području današnjeg vodocrpilišta Varaždin 1947. godine započela su probna bušenja s ciljem utvrđivanja količina i kvalitete podzemne vode za potrebe izgradnje sustava vodoopskrbe. Početkom šezdesetih godina 20. stoljeća na toj lokaciji izbušena su prva dva bunara (*B1*, *B2*) te je izgrađena strojarnica. Istovremeno, s izgradnjom vodotornja u središtu grada pristupilo se gradnji tlačnog cjevovoda od vodocrpilišta prema vodotornju. Vodocrpilište Varaždin, zajedno s gradskim vodoopskrbnim sustavom službeno je pušteno u rad 1963. godine, što ujedno označava početak regionalne vodovodne mreže Varaždin (Varkom, 2021b).

Ubrzo je počelo širenje vodovodne mreže, najprije u naseljima smještenim zapadno uz grad, a kasnije i na ostale dijelove tadašnje općine Varaždin, koja je obuhvaćala područje od Cestice na sjeverozapadu do Jalžabeta na jugoistoku. Kako bi se zadovoljila povećana potražnja za pitkom vodom 1971. godine izbušena su još tri bunara pojedinačnih kapaciteta od 100 l/s (bunari *B3-B5*). Proširenjem vodoopskrbnog sustava na gotovo cijelu današnju Varaždinsku županiju u razdoblju od 1977. do 1979. godine izbušeno je još pet novih bunara (*B6-B10*), čime je kapacitet vodocrpilišta povećan na 900 l/s (Varkom, 2021b).

Vodocrpilište Varaždin je dugi niz godina imalo vodeću ulogu u vodoopskrbnom sustavu promatranog područja, međutim kvaliteta podzemne vode na toj lokaciji je bila zabrinjavajuća, prvenstveno u pogledu koncentracije nitrata. Naime, vrijednosti koncentracije nitrata na toj lokaciji često puta su premašivale maksimalno dozvoljenu koncentraciju. Zatvaranjem bunara *B1* i *B2* tijekom 1986. godine najavljeno je ograničenje rada vodocrpilišta Varaždin, a od 1997. godine količina crpljene vode je sustavno smanjivana, da bi se u konačnici vodocrpilište stavilo u stanje mirovanja 2004. godine. Razlog tome je bio upravo visoki udio nitrata u podzemnoj vodi. Nakon tog razdoblja vodocrpilište se uključuje u vodovodnu mrežu samo u vrijeme najveće potražnje vode. U današnje vrijeme, zbog povećanja količine crpljenja na drugim lokacijama gotovo da i nema potrebe da se vodocrpilište uključuje u vodovodni sustav.

Kada se sagleda veličina, značaj i uložena sredstva u vodocrpilište Varaždin, može se zaključiti da je ono neprocjenjivi gubitak velikih zaliha podzemne vode. Ukupni kapacitet tog vodocrpilišta, uz zadovoljavanje svih sigurnosnih propisa je 900 l/s, što je i danas količinski dovoljno za opskrbu svih korisnika regionalnog vodovoda Varaždin. Na vodocrpilištu danas postoji osam bunara iz gornjeg vodonosnog sloja (*B3-B10*) i jedan bunar iz donjeg vodonosnog sloja (*B11*), koji je izbušen 2004. godine i kapaciteta je 50 l/s. Vodocrpilište je omeđeno

piezometrima (*P23-P30*), koji služe u svrhu kontrole podzemne vode na samim granicama vodocrpilišta (slika 5-10).



Slika 5-10 Prostorni raspored bunara i piezometara na vodocrpilištu Varaždin

#### 5.1.6.2 Vodocrpilište Bartolovec

Vodocrpilište Bartolovec započelo je s radom 1972. godine, kao temelj vodoopskrbnog sustava grada Varaždinske Toplice. Iz dva bunara (*B1, B2*) ukupnog kapaciteta 150 l/s voda se dovodila u vodospremu Tonimir, iz koje je gravitacijskim padom opskrbljivala šire područje Varaždinskih Toplica. Kako voda na području grada Ludbrega nije bila zadovoljavajuće kvalitete, vodoopskrbni sustav tog dijela Varaždinske županije je kroz naselja Jalžabet i Vrbanovec priključen na vodocrpilište Bartolovec, koje dobiva sve veći značaj u regionalnom vodoopskrbnom sustavu.

Obzirom da podzemna voda na vodocrpilištu Varaždin nije bila zadovoljavajuće kvalitete u pogledu koncentracije nitrata, područje vodocrpilišta Bartolovec je određeno kao lokacija

novog glavnog vodocrpilišta. Tako je 1991. godine na toj lokaciji u rad pušten novi bunar (*B3*), kapaciteta 80 l/s i dubine 100 m iz kojeg se crpi voda iz donjeg vodonosnog sloja. Godine 1997. u rad je pušten još jedan bunar jednakih karakteristika (*B4*), dok su u razdoblju od 2003. do 2005. godine izbušena još četiri bunara, od kojih dva crpe vodu iz gornjeg (*B5*, *B7*), a dva iz donjeg vodonosnog sloja (*B6*, *B8*) (slika 5-11). Ukupni kapacitet svih osam bunara na vodocrpilištu Bartolovec je 500 l/s i time je ono u potpunosti preuzelo ulogu glavnog vodocrpilišta regionalnog vodovoda Varaždin.



Slika 5-11 Prostorni raspored bunara i piezometara na vodocrpilištu Bartolovec

### 5.1.6.3 Vodocrpilište Vinokovščak

Kako voda eksploatirana na vodocrpilištu Varaždin nije udovoljavala propisanim kriterijima vode za piće, a da bi se osigurala potrebna količina vode u regionalnom vodovodu Varaždin, javila se potreba za otvaranjem novog vodocrpilišta. Sjeverozapadno, nedaleko grada Varaždina određena je lokacija novog vodocrpilišta Vinokovščak, koje je počelo s radom 1997. godine, kada su u pogon puštena dva bunara (*B1*, *B2*). Tijekom 2002. godine izbušen je još jedan bunar (*B3*), koji je uslijed brzog pada razine podzemne vode i visoku prisutnost pijeska

isključen iz vodoopskrbe. Razlog tome je bila tehnički loša izvedba samog bunara, tako da je 2009. godine u blizini izbušen novi bunar (također oznaka B3). Danas na vodocrpilištu postoje tri bunara s ukupnim kapacitetom od 150 l/s (slika 5-12).

Glineni sloj koji dijeli Varaždinski vodonosnik na dva vodonosna sloja u području vodocrpilišta Vinokovščak isklinjava, tako da su na toj lokaciji vodonosni slojevi hidraulički međusobno povezani. Stoga na vodocrpilištu Vinokovščak dolazi do miješanja podzemnih voda iz vodonosnih slojeva.



Slika 5-12 Prostorni raspored bunara na vodocrpilištu Vinokovščak

## 5.2 Kvaliteta podzemne vode promatranog područja

Kvaliteta podzemne vode na promatranom području sustavno se prati već više od 50 godina. Na početku rada vodocrpilišta Varaždin, šezdesetih godina 20. stoljeća, kvalitetu vode kontrolirao je Zavod za javno zdravstvo do 1975. godine, kada je osnovan laboratorij unutar vodno-komunalnog poduzeća Varkom d.d., gdje je kemijskim analizama određivan niz parametara. Uz promjenu lokacije, ovaj laboratorij radi i danas.

### 5.2.1 Uzorkovanje podzemne vode

Podzemna voda na sva tri promatrana vodocrpilišta crpi se iz istog aluvijalnog vodonosnika iz gornjeg i donjeg vodonosnog sloja. Kako je propisano važećim pravilnikom (NN 125/17), voda se uzorkovala na aktivnim bunarima minimalno jednom tjedno i piezometrima minimalno jednom mjesečno u razdoblju od 1993. do 2017. godine.

U promatranom razdoblju na vodocrpilištu Bartolovec bilo je ukupno aktivnih osam bunara (četiri iz gornjeg i četiri iz donjeg) i dva piezometara iz gornjeg vodonosnog sloja. Na vodocrpilištu Varaždin bilo je aktivno osam bunara i pet piezometara iz gornjeg te jedan bunar iz donjeg vodonosnog sloja, dok su na vodocrpilištu Vinokovščak bila aktivna tri bunara koji uslijed isklinjavanja slabopropusnog sloja na toj lokaciji zahvaćaju vodu iz jedinstvenog vodonosnog sloja.

### 5.2.2 Eksperimentalni podaci

Na temelju rezultata kemijskih analiza kvalitete podzemne vode na tri promatrana vodocrpilišta formirane su baze podataka na temelju kojih su provedene daljnje analize. Kako se voda crpi zasebno iz oba vodonosna sloja na vodocrpilištima Bartolovec i Varaždin, na tim vodocrpilištima su analize provedene zasebno za svaki sloj. Rezultati koji se odnose na gornji vodonosni sloj označeni su oznakama Bartolovec 1 i Varaždin 1, a rezultati koji se odnose na donji vodonosni sloj označeni su oznakama Bartolovec 2 i Varaždin 2. Na vodocrpilištu Vinokovščak slabopropusni sloj gline koji dijeli vodonosnik na dva dijela isklinjava te na toj lokaciji postoji jedinstveni vodonosni sloj.

U razdoblju od 1993. do 2017. godine izračunati su godišnji prosjeci polja određenih parametara kvalitete podzemne vode na promatranim vodocrpilištima u svrhu utvrđivanja

kvalitete podzemne vode u općenitom smislu u navedenom razdoblju (prilog 1). Obzirom da su ostale analize provedene isključivo za parametar koncentracija nitrata, formirana je zasebna baza podataka za taj parametar kvalitete podzemne vode. Na temelju podataka za svako pojedinačno mjerenje na svim bunarima i piezometrima u razdoblju od 1993. do 2017. godine na sva tri promatrana vodocrpilišta izračunati su godišnji prosjeci koncentracije nitrata (prilog 2).

### 5.2.3 Vremenski nizovi određenih parametara kvalitete podzemne vode

Kvaliteta podzemne vode je dobra, a parametri kvalitete su u pravilu ujednačeni na svim promatranim vodocrpilištima, osim u pogledu koncentracije nitrata, koja bitno varira, kako u vremenu tako i u prostoru. Ranija istraživanja su pokazala da je kvaliteta podzemne vode u donjem vodonosnom sloju bitno veća u odnosu na gornji vodonosni sloj (Kovač, 2004, Šrajbek, 2009) (tablica 5-4). Osim toga, utvrđena je statistički značajna razlika u koncentraciji nitrata u vodonosnim slojevima na promatranim vodocrpilištima (Kovač et al., 2017).

Tablica 5-4 Aritmetičke sredine određenih parametara kvalitete podzemne vode u razdoblju 1993-2017 na promatranim vodocrpilištima

<b>Parametar</b>	<b>Varaždin 1</b>	<b>Varaždin 2</b>	<b>Bartolovec 1</b>	<b>Bartolovec 2</b>	<b>Vinokovščak</b>
pH	7,40	7,43	7,40	7,48	7,36
Oksidativnost	0,75	0,62	0,61	0,61	0,60
Amonijak	0,008	0,000	0,007	0,007	0,011
Nitrati	79,74	54,68	20,55	11,04	24,45
Kloridi	19,21	13,96	22,94	8,56	13,83

Sustavno praćenje kvalitete podzemne vode na području varaždinskih vodocrpilišta počinje početkom sedamdesetih godina prošlog stoljeća, gdje je kemijskim analizama određivan cijeli niz parametara, međutim samo za pH vrijednost, oksidativnost te koncentracije amonijaka, nitrata i klorida ima dovoljno podataka kroz godinu za pouzdanu statističku analizu.

Kako bi se dobio uvid u kvalitetu podzemne vode promatranog područja, ali i vrijednosti pojedinih parametara u vremenu, na temelju baze podataka prikazane u prilogu 1 izrađeni su vremenski nizovi navedenih parametara kvalitete podzemne vode u razdoblju od 1993. do 2017. godine. Također, izračunati su koeficijenti korelacije za svaki par vremenskih nizova istovrsnih

parametara na različitim lokacijama uzorkovanja, kako bi se utvrdila povezanost parametara u prostoru.

Korelacija opisuje stupanj povezanosti dvije varijable, gdje koeficijent korelacije poprima vrijednost između -1 i 1. Pozitivna vrijednost koeficijenta korelacije ukazuje na proporcionalnost promatranih varijabli, 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. Na osnovi vrijednosti koeficijenta korelacije definiran je intenzitet korelacije (tablica 5-5) (Udovičić et al., 2007).

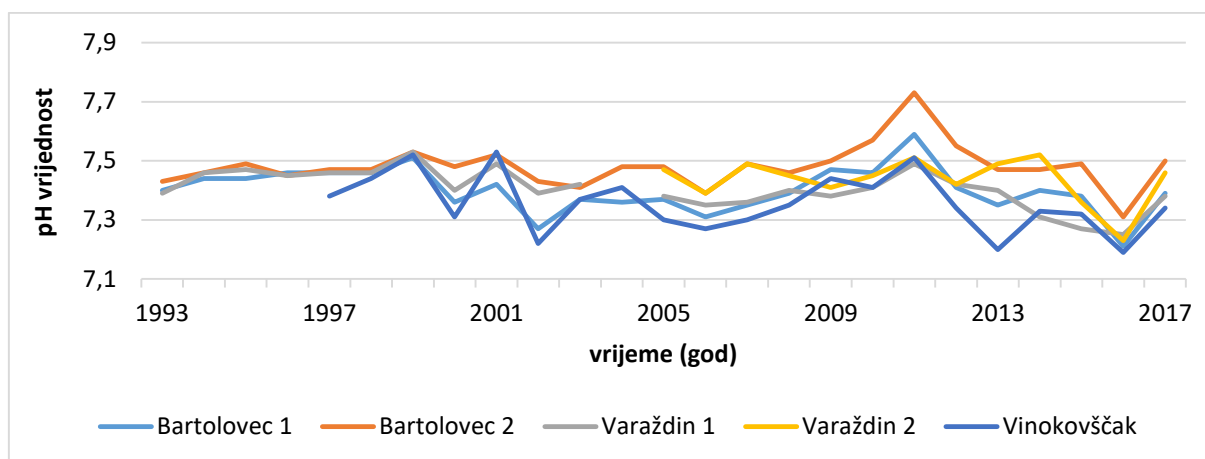
Tablica 5-5 Oznake intenziteta korelacije i pripadne vrijednosti koeficijenta korelacije (Udovičić et al., 2007)

$ r  \leq 0,25$	$0,25 \leq  r  < 0,50$	$0,50 \leq  r  < 0,75$	$0,75 \leq  r  < 0,1$	$ r  = 1$
beznačajna korelacija	slaba korelacija	dobra korelacija	jaka korelacija	funkcionalna povezanost

### 5.2.3.1 pH vrijednost

Prema važećem pravilniku (NN 125/17) granice dopuštenih vrijednosti za pH vrijednost su u intervalu od 6,5 do 8,5, a vrijednosti ustvari predstavljaju negativne dekadske logaritme molarne koncentracije  $H^+$  iona. Vrijednosti na svim lokacijama se kreću od 7,2 do 7,7. Tok krivulja ne ukazuje na postojanje podrazdoblja, već su vrijednosti ujednačene tijekom cijelog razdoblja. Ipak, najniže vrijednosti u pravilu su na vodocrpilištu Vinokovščak, a najviše na vodocrpilištu Bartolovec 2 (slika 5-13). Vrijednosti koeficijenta korelacije ukazuju na dobru do jaku povezanost pH vrijednosti na različitim lokacijama uzorkovanja pa su tako vrijednosti u pravilu veće od 0,50 (osim kombinacije Varaždin 2-Vinokovščak) (tablica 5-6).





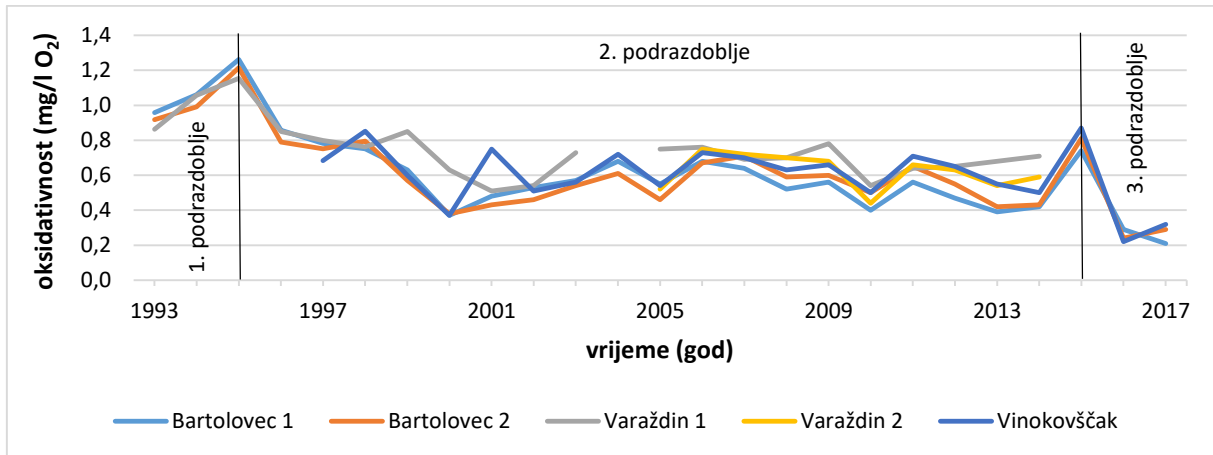
Slika 5-13 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka pH vrijednosti u razdoblju 1993-2017

Tablica 5-6 Korelacijska matrica pH vrijednosti

	Bartolovec 1	Bartolovec 2	Varaždin 1	Varaždin 2	Vinokovščak
Bartolovec 1	1				
Bartolovec 2	0,78	1			
Varaždin 1	0,79	0,51	1		
Varaždin 2	0,80	0,63	0,65	1	
Vinokovščak	0,81	0,65	0,73	0,42	1

### 5.2.3.2 Oksidativnost

Godišnje vrijednosti oksidativnosti se kreću u intervalu 0,2-1,2 mg/l O<sub>2</sub> i ispod su maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK = 5 mg/l O<sub>2</sub>). Tok krivulja godišnjih prosjeka ukazuje na postojanje tri podrazdoblja: prvo podrazdoblje od početka promatranog razdoblja do 1995. godine, drugo od 1995. do 2015. godine i treće nakon te godine. Prvo podrazdoblje karakteriziraju najveće vrijednosti oksidativnosti na promatranim lokacijama, koje se kreću u intervalu 0,8-1,3 mg/l O<sub>2</sub>. U drugom podrazdoblju vrijednosti su u intervalu 0,4-0,9 mg/l O<sub>2</sub>, a najmanje su u trećem podrazdoblju. Tijekom cijelog promatranog razdoblja krivulje su usklađene (slika 5-14), a vrijednosti koeficijenta korelacije ukazuju na dobru do jaku povezanost promatranog parametra u prostoru (tablica 5-7). Najniža vrijednost koeficijenta korelacije od 0,55 dobivena je za kombinaciju Varaždin 1-Varaždin 2, dok je najveća vrijednost od 0,97 dobivena za kombinaciju Bartolovec 1-Bartolovec 2.



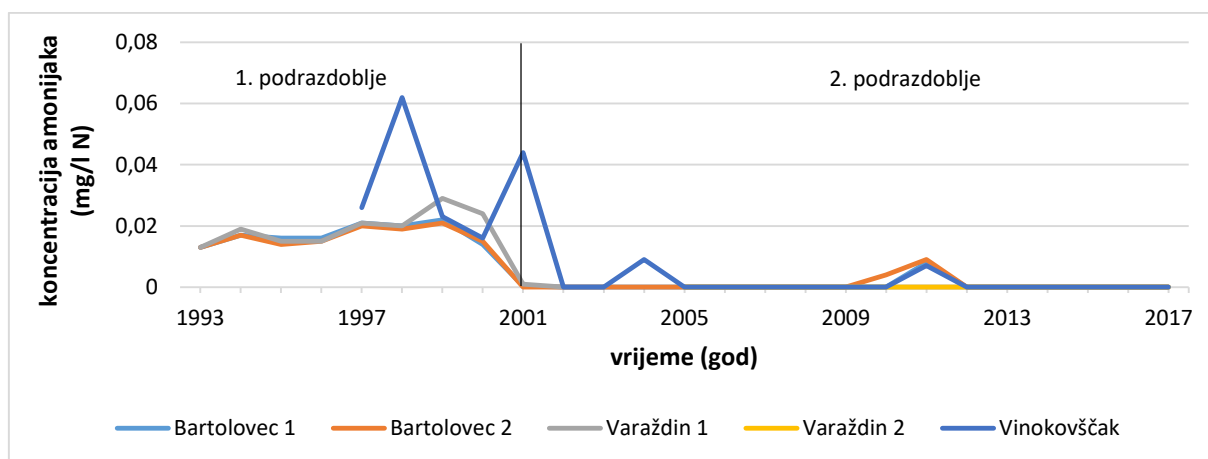
Slika 5-14 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka oksidativnosti u razdoblju 1993-2017

Tablica 5-7 Korelacijska matrica oksidativnosti

	Bartolovec 1	Bartolovec 2	Varaždin 1	Varaždin 2	Vinokovščak
Bartolovec 1	1				
Bartolovec 2	0,97	1			
Varaždin 1	0,88	0,85	1		
Varaždin 2	0,78	0,80	0,55	1	
Vinokovščak	0,84	0,89	0,64	0,87	1

### 5.2.3.3 Koncentracija amonijaka

Vrijednosti koncentracije amonijaka na svim lokacijama su daleko ispod granice maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK = 0,50 mg/l N). Tok krivulja godišnjih prosjeka ukazuje na postojanje dva podrazdoblja: prvo od početka promatranog razdoblja do 2001. godine i drugo nakon te godine. U prvom podrazdoblju vrijednosti koncentracije amonijaka su nešto veće, dok su u drugom podrazdoblju vrijednosti u većem dijelu ispod granice detekcije mjerne analize (slika 5-15). Iz tog razloga izračunati su koeficijenti korelacije samo za prvo podrazdoblje. Uočena je jaka povezanost ovog parametra na lokacijama Bartolovec 1 i 2 te Varaždin 1, dok nije uočena povezanost lokacija vodocrpilišta Vinokovščak s ostalim lokacijama (tablica 5-8). U prvom podrazdoblju vodocrpilište Varaždin 2 nije bilo u funkciji, a u drugom podrazdoblju su sve vrijednosti ovog parametra bile ispod granice detekcije, stoga se vrijednosti na ovoj lokaciji nisu mogle usporediti s vrijednostima na ostalim lokacijama.



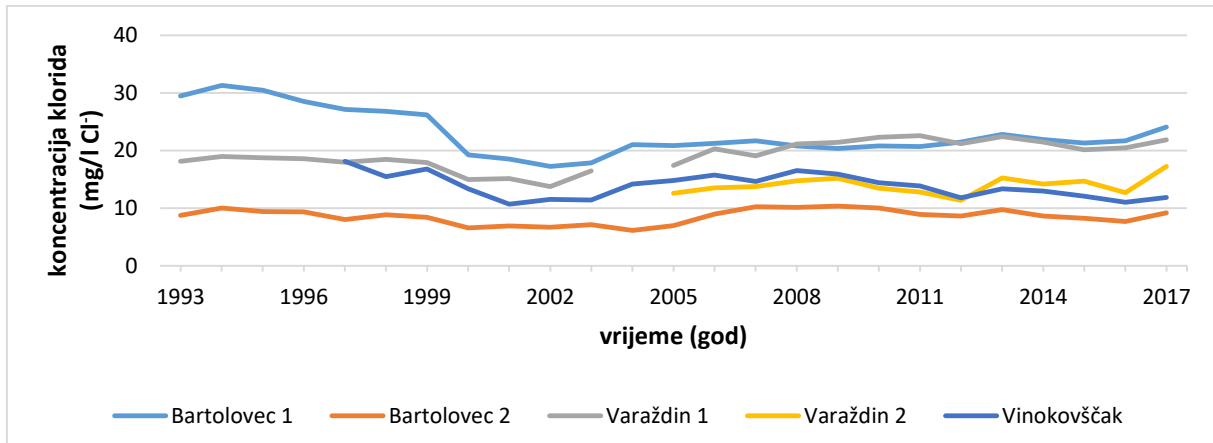
Slika 5-15 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije amonijaka u razdoblju 1993-2017

Tablica 5-8 Korelacijska matrica koncentracije amonijaka

	Bartolovec 1	Bartolovec 2	Varaždin 1	Varaždin 2	Vinokovščak
Bartolovec 1	1				
Bartolovec 2	0,99	1			
Varaždin 1	0,87	0,91	1		
Varaždin 2	-	-	-	1	
Vinokovščak	0,05	0,00	-0,25		1

#### 5.2.3.4 Koncentracija klorida

Vrijednosti koncentracije klorida na svim lokacijama su ispod maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK = 250 mg/l Cl<sup>-</sup>) i kreću se u intervalu 8-30 mg/l Cl<sup>-</sup>. Uočena je ovisnost koncentracije od lokacije uzorkovanja pa su tako najveće vrijednosti zabilježene na lokaciji vodocrpilišta Vinokovščak, a najmanje na lokaciji vodocrpilišta Bartolovec 2 (slika 5-16). Vrijednosti koeficijenta korelacije koje su u pravilu do 0,50 ne ukazuju na značajniju povezanost vrijednosti ovog parametra na različitim lokacijama (tablica 5-9).



Slika 5-16 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije klorida u razdoblju 1993-2017

Tablica 5-9 Korelacijska matrica koncentracije klorida

	Bartolovec 1	Bartolovec 2	Varaždin 1	Varaždin 2	Vinokovščak
Bartolovec 1	1				
Bartolovec 2	0,42	1			
Varaždin 1	0,10	0,72	1		
Varaždin 2	0,56	0,45	0,31	1	
Vinokovščak	0,57	0,38	0,16	0,07	1

### 5.2.3.5 Koncentracija nitrata

Kako najstariji podatak u bazi koja je korištena u ovom radu datira iz početka 1993. godine, a u svrhu dobivanja boljeg uvida u prostorno i vremensko kretanje koncentracije nitrata na promatranim vodocrpilištima, u svrhu ove analize podaci o godišnjim prosjecima iz ranijeg razdoblja preuzeti su iz dosadašnjih istraživanja (Kovač, 2004).

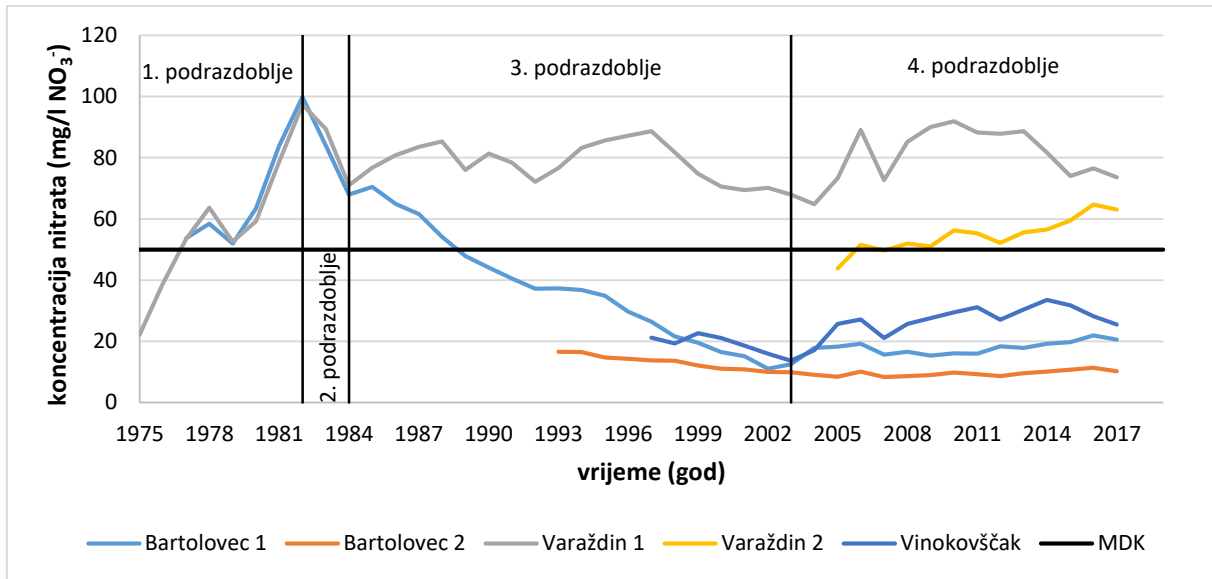
Tok krivulja godišnjih prosjeka koncentracije nitrata ukazuje na postojanje četiri podrazdoblja: prvo od 1975. do 1982. godine, drugo od 1982. do 1984. godine, treće od 1984. do 2003. godine i četvrto nakon 2003. godine (slika 5-17).

Na samom početku prvog podrazdoblja, gdje postoje mjerenja samo u gornjem vodonosnom sloju na vodocrpilištu Varaždin koncentracija nitrata je bila zadovoljavajuća i iznosila je oko 20 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Nakon toga je na vodocrpilištima Bartolovec 1 (pušteno u pogon 1977. godine) i Varaždin 1 zabilježen relativno brzi trend porasta koncentracije nitrata, tako da 1982. godine prosječne godišnje vrijednosti dosežu najveće vrijednosti u cijelom promatranom razdoblju od gotovo 100 mg/l  $\text{NO}_3^-$  na obje lokacije, što ujedno označava kraj prvog podrazdoblja.

U drugom podrazdoblju bilježi se promjena trenda i relativno brzi pad koncentracije nitrata na obje lokacije. U oba razdoblja su aktivna samo vodocrpilišta Bartolovec 1 i Varaždin 1, dok druge lokacije još nisu bile izgrađene. Bitno je napomenuti da su u oba podrazdoblja krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na oba vodocrpilišta usklađene uz relativno male razlike, što navodi na zaključak da isti utjecajni čimbenici i u jednakoj mjeri utječu na koncentraciju nitrata na oba vodocrpilišta. Koeficijent korelacije na ove dvije lokacije u prva dva podrazdoblja iznosi 0,97, što označava jaku povezanost dvaju skupova podataka.

Početak trećeg podrazdoblja karakterizira odvajanje krivulja godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na vodocrpilištima Bartolovec 1 i Varaždin 1 pa se tako na vodocrpilištu Bartolovec 1 kroz cijelo podrazdoblje bilježi konstantan pad i na kraju podrazdoblja u 2003. godini koncentracija nitrata iznosi 13,63 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Na vodocrpilištima Bartolovec 2 (pušteno u pogon 1993. godine) i Vinokovščak (pušteno u pogon 1997. godine) također se bilježi konstantan pad koncentracije nitrata (iznimka je 1999. godina za vodocrpilište Vinokovščak). Pad koncentracije nitrata u ovom podrazdoblju nije zabilježen na vodocrpilištu Varaždin 1. Naime, na toj lokaciji koncentracija nitrata u cijelom podrazdoblju varira od 60 do 90 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na vodocrpilištima Bartolovec 1 i 2 te vodocrpilištu Vinokovščak su dobro usklađene, ali dolazi do razdvajanja s krivuljom godišnjih prosjeka na vodocrpilištu Varaždin, što navodi na zaključak da se na lokaciji vodocrpilišta Varaždin pojavio dodatni izvor onečišćenja, koji je isključivo lokalnog karaktera i u velikoj mjeri utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi. Izračunata je vrijednost koeficijenta korelacije u ovom podrazdoblju na lokacijama Varaždin 1 i Bartolovec 1 od 0,43, što ukazuje na slabu povezanost dvaju skupova podataka.

U četvrtom podrazdoblju zabilježen je porast godišnjih prosjeka koncentracije nitrata, uz određene iznimke, na vodocrpilištima Bartolovec 1 i 2, Varaždin 2 i Vinokovščak. Koncentracija nitrata u tom razdoblju na vodocrpilištu Bartolovec 1 prelazi 20 mg/l  $\text{NO}_3^-$ , a na vodocrpilištu Vinokovščak 30 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Koncentracija nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1, kao i u prethodnom razdoblju, bitno varira, a donja granica se ne spušta ispod 60 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na vodocrpilištima Bartolovec 1 i 2 su dobro usklađene, a može se uočiti i određena usklađenost uz nešto veće razlike s vodocrpilištima Varaždin 2 i Vinokovščak. Povećanje koncentracije nitrata na lokacijama Bartolovec 1 i 2 te lokaciji vodocrpilišta Vinokovščak upućuje da su se početkom četvrtog podrazdoblja promijenili čimbenici koji utječu na koncentraciju nitrata, što dovodi do porasta koncentracije.



Slika 5-17 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u razdoblju 1975-2017

Vrijednosti koeficijenta korelacije za ukupno razdoblje ne ukazuju na značajniju povezanost ovog parametara na različitim lokacijama, osim na lokacijama Bartolovec 1-Bartolovec 2, što ustvari predstavlja istu lokaciju, ali u različitim vodonosnim slojevima te Bartolovec 2-Varaždin 2 (tablica 5-10). Ovdje je važno napomenuti da je korelacija u prva dva podrazdoblja na lokacijama Bartolovec 1-Varaždin 1 vrlo visoka i iznosi 0,97, što također ukazuje na promjenu čimbenika koji utječu na koncentraciju nitrata na dva promatrana vodocrpilišta.

Tablica 5-10 Korelacijska matrica koncentracije nitrata za cjelokupno razdoblje

	Bartolovec 1	Bartolovec 2	Varaždin 1	Varaždin 2	Vinokovščak
Bartolovec 1	1				
Bartolovec 2	0,89	1			
Varaždin 1	-0,01	0,12	1		
Varaždin 2	0,61	0,84	-0,14	1	
Vinokovščak	0,30	-0,20	0,63	0,40	1

Kako su pokazale prethodne analize (Kovač, 2004) te ova analiza vremenskih nizova koncentracije nitrata, visoke vrijednosti ovog parametra kvalitete podzemne vode predstavljaju dugogodišnji problem u vodoopskrbi promatranog područja. Uslijed visoke koncentracije nitrata vodocrpilište Varaždin je stavljeno u stanje mirovanja, a kako bi se korisnicima regionalnog vodovoda Varaždin isporučila zdravstveno ispravna voda za piće morali su se

povećati kapaciteti crpljenja na ostalim lokacijama, što je iziskivalo ulaganje značajnih novčanih sredstava u izgradnju nove infrastrukture na lokacijama vodocrpilišta Bartolovec i Vinokovščak. Obzirom na svoju veličinu i dugogodišnji značaj može se zaključiti kako je gubitak vodocrpilišta Varaždin neprocjenjiv u smislu vodoopskrbe promatranog područja, stoga su naredne analize u ovom radu provedene za parametar koncentracija nitrata, u svrhu očuvanja kvalitete podzemne vode na ostalim vodocrpilištima te davanjem doprinosa za poboljšanje kvalitete podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin.

### **5.3 Čimbenici koji utječu na koncentraciju nitrata**

Kako je pokazala analiza vremenskih nizova određenih parametara kvalitete, podzemna voda je u pravilu dobre kvalitete na svim promatranim vodocrpilištima, osim u pogledu koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin, gdje su vrijednosti tog parametra redovito iznad MDK. Iz tog razloga je to vodocrpilište stavljeno u stanje mirovanja, čime su dugoročno izgubljeni veliki resursi pitke vode na promatranom području. Osim toga, posljednjih godina ustanovljen je porast koncentracije nitrata na ostalim lokacijama, što dodatno opterećuje sustav vodoopskrbe. U svrhu očuvanja kvalitete podzemne vode na ostalim vodocrpilištima te davanjem doprinosa za poboljšanje kvalitete podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin u ovom poglavlju analizirani su čimbenici koji utječu na koncentraciju nitrata na promatranim vodocrpilištima. U tu svrhu analizirani su utjecaji akumulacijskih jezera hidroelektrana Varaždin i Čakovec, količine crpljenja, količine oborina i antropogenih izvora onečišćenja.

#### **5.3.1 Akumulacijska jezera**

Na promatranom području se nalaze dvije hidroelektrane: Varaždin i Čakovec (slika 5-2). Svaka hidroelektrana se sastoji od akumulacijskog jezera s obodnim nasipima i dovodnog kanala, pokretnog i nasutog dijela brane, ulazne građevine, strojarnice i odvodnog kanala.

HE Varaždin je najstarija višenamjenska hidroelektrana Dravskog sliva u Hrvatskoj. Početak izgradnje je bio 1970., a završetak i puštanje u pogon 1975. godine. To je najuzvodnija hidroelektrana koja koristi potencijal rijeke Drave za proizvodnju električne energije, povećava zaštitu od poplava, omogućuje gravitacijsko natapanje poljoprivrednih površina uz dovodni kanal te omogućuje uvjete za razvoj sporta i rekreacije. Prema tipu elektrana je protočna, niskotlačna, derivacijska hidroelektrana s akumulacijom. Ukupna priključna snaga elektrane je

94,635 MW (agregat A - 47 MW, agregat B - 47 MW, agregat C - 0,635 MW) i ukupni instalirani protok hidroelektrane je 450 m<sup>3</sup>/s. Priključak hidroelektrane Varaždin na elektroenergetski sustav izveden je preko dva dalekovoda 110 kV. Prosječna godišnja proizvodnja električne energije iznosi 450 GWh. Rekordna maksimalna godišnja proizvodnja zabilježena je 2014. godine s proizvedenih 636 GWh, a minimalna godišnja proizvodnja zabilježena je 2003. godine s proizvedenih 370 GWh električne energije (HEP proizvodnja, 2021a).

Akumulacijsko jezero HE Varaždin je površine 2,8 km<sup>2</sup> i korisnog volumena 2,85 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>, a zemljopisno se jednim dijelom nalazi u Sloveniji. Kako bi se osigurala nepropusnost obodni nasipi su na vodnim stranama obloženi asfalt-betonskom oblogom debljine oko 10 cm. Za prikupljanje procjednih voda iz akumulacijskog jezera uz obode su izgrađeni obodni kanali.

Dovodni kanal od akumulacijskog jezera do strojarnice HE Varaždin dug je oko 7,4 km, manji dio je ukopan, a veći dio se nalazi u nasipima. Također je na vodnim stranama i na dnu obložen slabo propusnim slojem asfalta i betona debljine 10 cm.

Odvodni kanal od strojarnice do ušća u rijeku Dravu je dug oko 7,2 km, u cijelom svom dijelu je ukopan te nije obložen brtvenim slojem, već je izgrađen od šljunčanih naslaga.

HE Čakovec je hidroelektrana smještena na rijeci Dravi nizvodno od HE Varaždin i prva je hidroelektrana u Hrvatskoj s cijevnim turbinama u strojarnici. To je višenamjensko postrojenje koje koristi potencijal rijeke Drave za proizvodnju električne energije, štiti taj prostor od poplava, omogućuje gravitacijsko natapanje poljoprivrednih površina uz dovodni kanal te omogućuje uvjete za razvoj sporta i rekreacije. Prema tipu elektrana je protočna, niskotlačna, derivacijska hidroelektrana s akumulacijom za dnevno i djelomično tjedno uređenje protoka. Raspoloživa snaga elektrane je 77,44 MW (agregat A - 38 MW, agregat B - 38 MW, agregat C - 1,1 MW i agregat D - 0,34 MW), a ukupni instalirani protok hidroelektrane je 500 m<sup>3</sup>/s. Priključak hidroelektrane na elektroenergetski sustav izveden je preko četiri dalekovoda 110 kV. Prosječna godišnja proizvodnja električne energije HE Čakovec iznosi 350 GWh. Rekordna maksimalna godišnja proizvodnja zabilježena je 2014. godine s proizvedenih 512 GWh, a minimalna godišnja proizvodnja zabilježena je 1983. godine s proizvedenih 255 GWh električne energije (HEP proizvodnja, 2021b).

Akumulacijsko jezero HE Čakovec je površine 10,5 km<sup>2</sup> i korisnog volumena 12,4 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> i teritorijalno je smješteno u Varaždinskoj i Međimurskoj županiji. Nasipi akumulacijskog jezera



su obloženi slabo propusnom asfalt-betonskom oblogom debljine oko 10 cm, a za prikupljanje procjednih voda su izgrađeni obodni kanali.

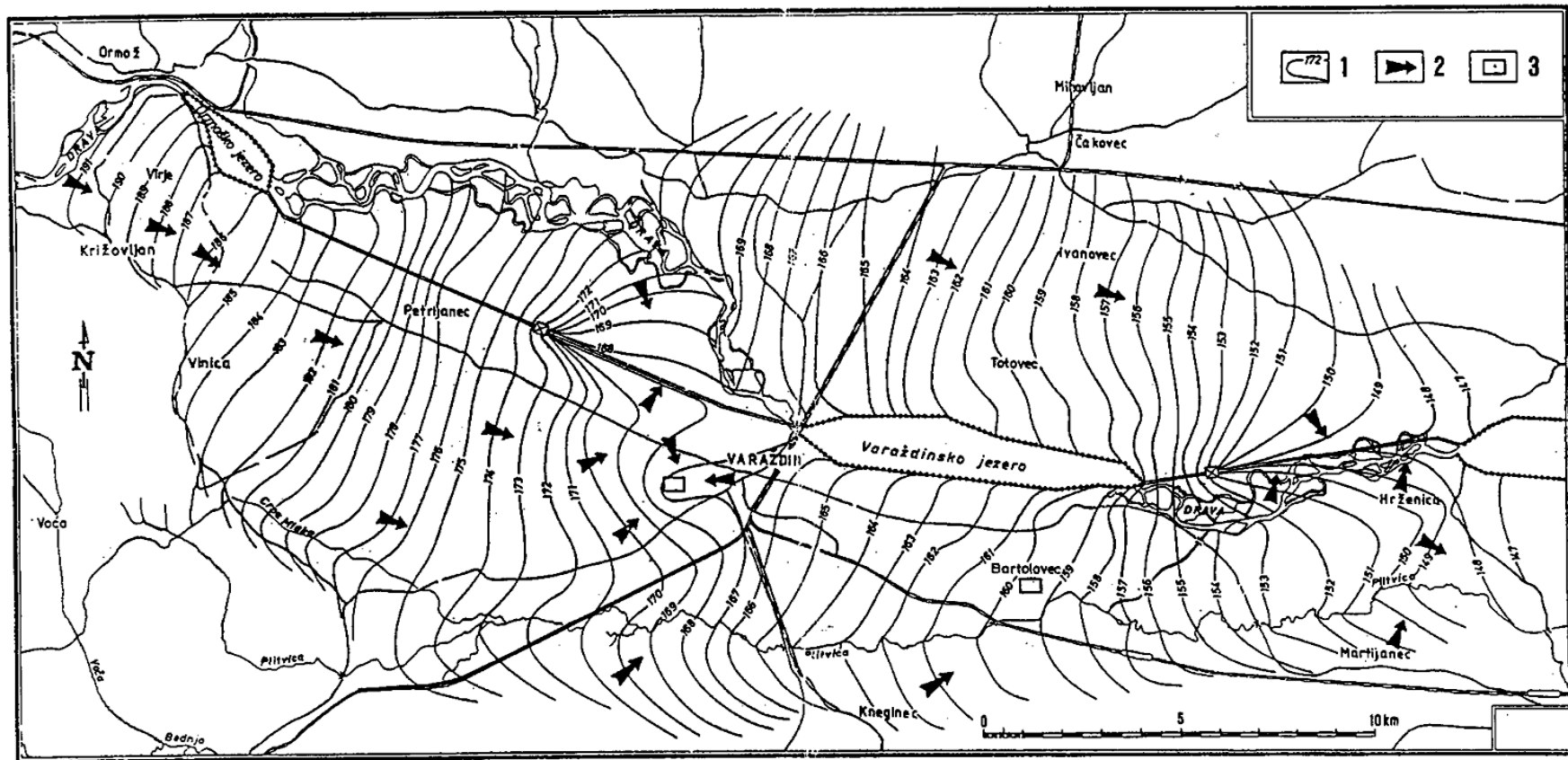
Dovodni kanal je dužine oko 1,8 km te je također obložen asfalt-betonskom oblogom debljine oko 10 cm za osiguranje vodonepropusnosti.

Odvodni kanal od strojarnice do ušća u rijeku Dravu je dug oko 6,5 km, u cijelom svom dijelu je ukopan te nije obložen brtvenim slojem, već je izgrađen od šljunčanih naslaga.

U vrijeme gradnje navedenih hidroelektrana uspostavljen je sustav monitoringa izgrađenih objekata, koji između ostalog obuhvaća praćenje vodostaja u akumulacijskim jezerima, neposredno prije ulaska vode i neposredno nakon izlaska vode iz strojarnice te praćenje razina podzemne vode na utjecajnom području.

Izgradnja hidroelektrana Varaždin i Čakovec prouzrokovala je drastične promjene u režimu tečenja podzemnih voda (Grđan, 1989). Naime, prije izgradnje hidroenergetskih objekata većim dijelom godine prevladavalo je otjecanje podzemne vode u rijeku Dravu, dok su nakon izgradnje razine podzemne vode trajno podignute na utjecajnom području akumulacijskih jezera (iako je njihov utjecaj ublažen djelovanjem odvodnih kanala s vanjske strane nasipa) te se u tom dijelu odvija obnavljanje podzemne vode procjeđivanjem iz jezera. Odvodni kanali, zbog svoje usječenosti u vodonosnik stvaraju snažan drenažni utjecaj i do nekoliko kilometara prema sjeveru i jugu, što je razvidno na karti rasporeda potencijala podzemnih voda (slika 5-18). Iz karte je također razvidno da se između odvodnog kanala HE Varaždin i restitucije formirala razvodnica, čime je suženo uzvodno priljevno područje vodocrpilišta Varaždin. Time je uzrokovano pomicanje nizvodne razvodnice prema istoku (Urumović et al., 1990).

Izgradnja hidroelektrana utjecala je na prirodne oscilacije razine podzemne vode na utjecajnom području. Na utjecajnom području akumulacijskog jezera HE Varaždin trajno su smanjene oscilacije minimalne i maksimalne razine podzemne vode, tako da su najniži vodostaji viši, a najviši vodostaji niži u odnosu na stanje prije izgradnje hidroenergetskog objekta. Na utjecajnom području HE Čakovec su pak trajno povišeni i najniži i najviši vodostaji (Grđan, 1989).



Slika 5-18 Karta rasporeda potencijala podzemnih voda

(preuzeto iz: Urumović et al., 1990)

Legenda: 1. Razina podzemne vode na dan 30. listopada 1985. godine, 2. Smjer toka podzemne vode, 3. Vodocrpilište

Opisane promjene u režimu tečenja podzemnih voda su bitno utjecale na kvalitetu podzemne vode promatranog područja. Naime, kao što je razvidno iz dijagrama godišnjih prosjeka koncentracije nitrata (slika 5-17), vrijednosti tog parametra kvalitete podzemne vode rastu od 1975. godine kada je napunjeno akumulacijsko jezero HE Varaždin do 1982. godine kada je napunjeno akumulacijsko jezero HE Čakovec. Povećanje je strmog karaktera i vrijednosti višestruko rastu u svega nekoliko godina. Naime, podizanjem razina podzemnih voda na utjecajnom području akumulacijskih jezera nataloženi nitrati u do tada nesaturiranoj zoni tla su se počeli ispirati. Iz karte rasporeda potencijala podzemnih voda (slika 5-18) razvidno je da se sva tri navedena vodocrpilišta nalaze u utjecajnim zonama akumulacijskih jezera. Otopljeni u vodi nitrati su mobilni i perzistentni te se u povoljnim uvjetima mogu transportirati na velike udaljenosti, a jedini proces koji utječe na smanjenje koncentracije nitrata je denitrifikacija (Eppinger i Walraevens, 2005). Obzirom na analizu jačine procesa denitrifikacije u Zagrebačkom vodonosniku, gdje je procijenjeno da ne postoji značajnija denitrifikacija (Kovač, 2017), opravdano je pretpostaviti da je upravo ispiranje nataloženih nitrata podizanjem razina podzemnih voda uzrokovano punjenjem HE Varaždin i Čakovec glavni uzrok povećanja koncentracije nitrata na vodocrpilištima Varaždin i Bartolovec.

Nakon punjenja akumulacijskih jezera navedenih hidroelektrana te ustaljivanja podzemne vodne plohe, koncentracija nitrata je počela padati na obje lokacije. Navedeni utjecaj je dugogodišnjeg karaktera, a koncentracija nitrata tek 2002. godine pada na razinu od prije izgradnje hidroenergetskih objekata, i to samo na vodocrpilištu Bartolovec. Na vodocrpilištu Varaždin pad koncentracije nitrata je kratkog vijeka, samo do 1984. godine. Obzirom da su krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata dobro usklađene na svim promatranim lokacijama, osim na vodocrpilištu Varaždin 1 od 1984. godine, opravdano je pretpostaviti da takvo stanje na toj lokaciji nakon te godine nije prouzrokovano samo utjecajem HE Varaždin i Čakovec, već se radi o lokalnom izvoru onečišćenja, što će potvrditi naredne analize.

### 5.3.2 Količina crpljenja

Potreba za eksploatacijom podzemne vode na području varaždinske regije posljednjih godina raste uglavnom zbog proširenja vodoopskrbne mreže regionalnog vodovoda Varaždin. Iz tog razloga opravdano je pretpostaviti da će se i u budućnosti povećavati količina crpljenja, a time možebitno i koncentracija nitrata. Stoga je analiziran utjecaj količine crpljenja na koncentraciju nitrata na promatranim vodocrpilištima, a na lokacijama gdje je ustanovljena povezanost dvaju parametara određena je vrijednost koncentracije nitrata koja se može očekivati s obzirom na porast količine crpljenja. Naravno, procjene vrijede ukoliko se ne promijene intenziteti antropogenih izvora onečišćenja na utjecajnom području vodocrpilišta ili se ne pojave novi izvori onečišćenja.

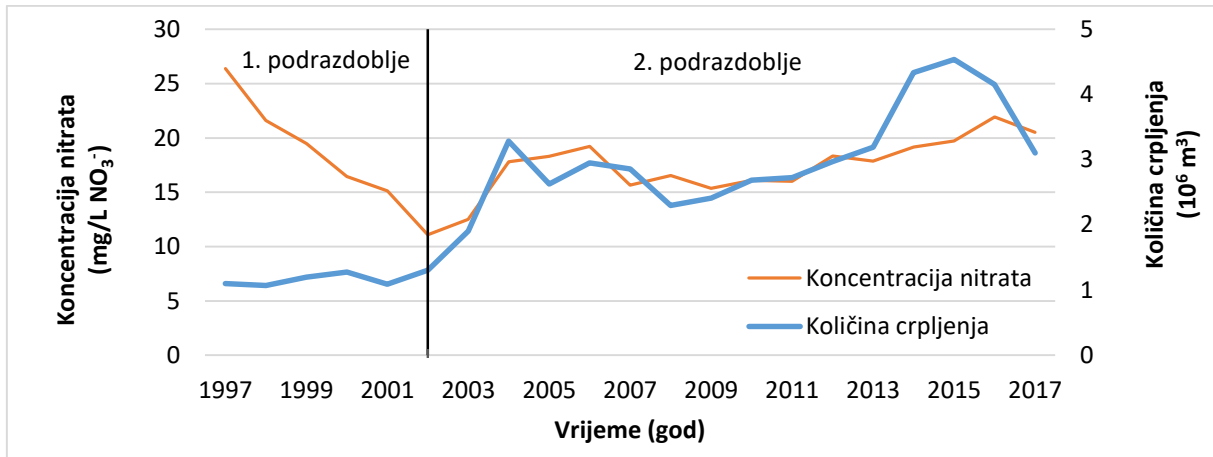
Na temelju rezultata mjerenja koncentracije nitrata na svim bunarima na sva tri promatrana vodocrpilišta u oba vodonosna sloja zasebno tijekom kalendarske godine izračunate su srednje vrijednosti koncentracije nitrata ( $\bar{c}$ ) i ukupne količine crpljene vode ( $Q$ ) u razdoblju od 1997. do 2017. godine (tablica 5-11). Naime, podaci o količini crpljene vode ne postoje za razdoblje prije 1997. godine.

Uzimajući u obzir sezonske promjene fizičkih parametara i potrošnje vode, godišnji prosjek pokazao se najboljom vremenskom mjerom, jer obuhvaća cjelokupni ciklus potrošnje koji se ponavlja na godišnjoj razini i uglavnom je uzrokovan poljoprivrednim i drugim antropogenim aktivnostima karakterističnim za promatrano područje. Godišnji prosjeci koncentracije nitrata izračunati su na temelju ukupnog broja podataka s pojedinačnim uzorcima na svakom aktivnom bunaru od minimalno jednom tjedno. Na taj način broj podataka je u kalendarskoj godini bio veći od 100. Rezultati su prikazani kao vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištima i uspoređeni su s godišnjim vrijednostima količine crpljenja.

Tablica 5-11 Godišnje količine crpljenja i godišnji prosjeci koncentracije nitrata

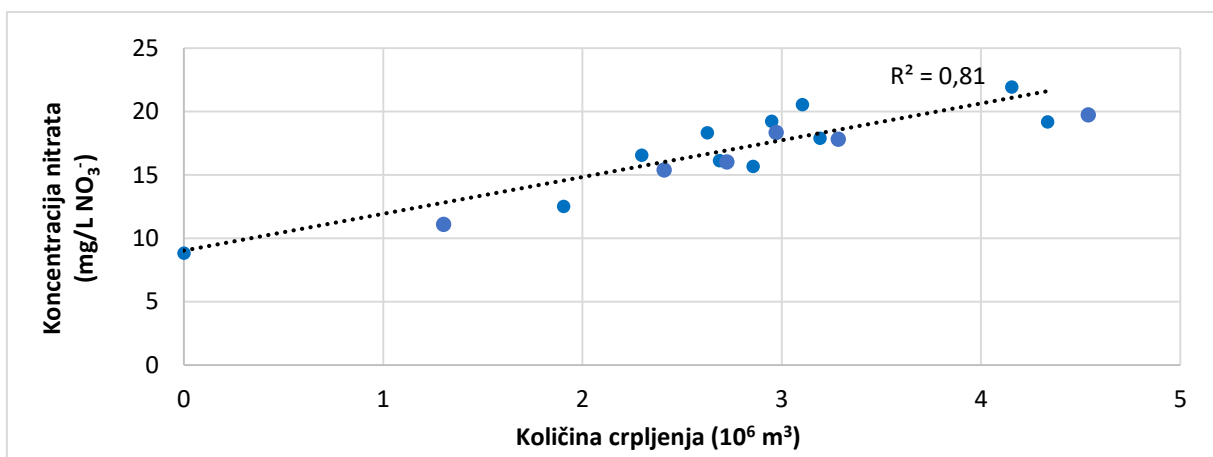
Godina	Bartolovec 1		Bartolovec 2		Varaždin 1		Varaždin 2		Vinokovščak	
	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	c (mg/l)	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	c (mg/l)	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	c (mg/l)	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	c (mg/l)	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	c (mg/l)
1997	1,10	26,39	2,47	13,73	9,18	88,69	-	-	-	-
1998	1,07	21,61	3,41	13,60	6,97	81,73	-	-	1,21	19,31
1999	1,19	19,48	2,99	12,09	4,20	74,73	-	-	4,79	22,64
2000	1,28	16,46	3,17	10,99	4,04	70,57	-	-	4,91	21,04
2001	1,09	15,13	2,50	10,81	3,67	69,46	-	-	3,80	18,61
2002	1,30	11,08	2,21	9,97	2,88	70,17	-	-	3,35	15,90
2003	1,90	12,50	2,07	9,83	1,66	67,93	-	-	4,12	13,64
2004	3,28	17,80	3,79	9,04	0,31	64,83	-	-	2,80	17,14
2005	2,63	18,30	4,01	8,46	-	-	1,84	43,80	3,00	25,66
2006	2,95	19,21	2,66	10,12	-	-	0,52	51,53	3,92	27,17
2007	2,86	15,66	4,89	8,29	-	-	0,34	49,59	3,85	21,12
2008	2,30	16,53	5,50	8,62	-	-	0,07	51,97	3,43	25,64
2009	2,41	15,37	6,20	8,89	-	-	0,11	51,05	3,10	27,56
2010	2,69	16,10	5,76	9,73	-	-	0,08	56,22	3,06	29,46
2011	2,72	16,00	4,51	9,29	-	-	-	-	2,91	31,08
2012	2,97	18,33	4,86	8,59	-	-	-	-	2,70	27,02
2013	3,19	17,88	4,73	9,59	-	-	-	-	2,55	30,36
2014	4,33	19,18	2,55	10,14	-	-	-	-	2,84	33,58
2015	4,54	19,73	1,48	10,74	-	-	-	-	2,73	31,80
2016	4,15	21,93	2,14	11,38	-	-	-	-	2,55	28,20
2017	3,10	20,52	3,06	10,16	-	-	-	-	2,56	25,44

U dijagramu vremenskih nizova godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Bartolovec 1 razabiru se dva podrazdoblja: prvo od početka promatranog razdoblja do 2002. godine i drugo nakon te godine (slika 5-19). U prvom podrazdoblju krivulje nisu usklađene pa se tako količina crpljenja neznatno mijenja, a koncentracija nitrata se osjetno smanjuje s početnih 26,36 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u 1997. godini na 11,08 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u 2002. godini. Kako je opisano u poglavlju 5.3.1, neusklađenost krivulja u ovom razdoblju ukazuje na dominantan utjecaj akumulacijskih jezera. Iz tog razloga daljnja analiza utjecaja količine crpljenja može se izraditi samo za drugo razdoblje, kada se postigla ravnoteža utjecajnih čimbenika. U drugom razdoblju krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne količine crpljenja su međusobno dobro usklađene.



Slika 5-19 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Bartolovec 1

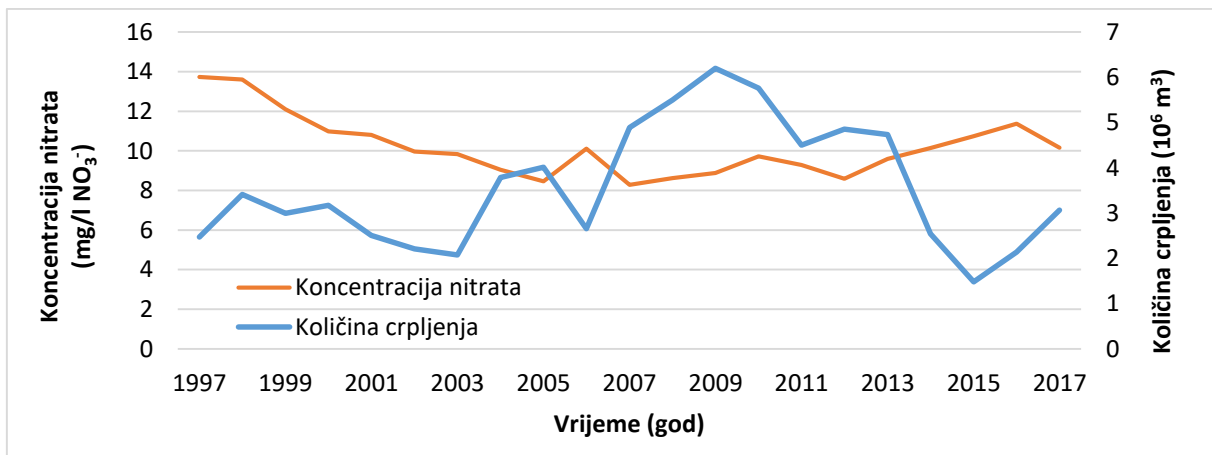
Na temelju podataka za drugo podrazdoblje prikazanih na slici 5-19 izrađen je dijagram disperzije (godišnja količina crpljenja - prosječna godišnja koncentracija nitrata) (slika 5-20). Tijekom promatranog razdoblja prikupljeno je 16 parova podataka. Koncentracija nitrata je mjerena i prije početka crpljenja 1971. godine te je iznosila 8,8 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Grđan et al., 1991). Na taj način je dobiven dodatni par podataka (0 m<sup>3</sup>, 8,8 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), dajući ukupan broj parova podataka 17. Izračunat je linearni koeficijent determinacije koji iznosi 0,81 ( $r = 0,90$ ), što ukazuje na jaku povezanost dvaju skupova podataka u promatranom razdoblju.



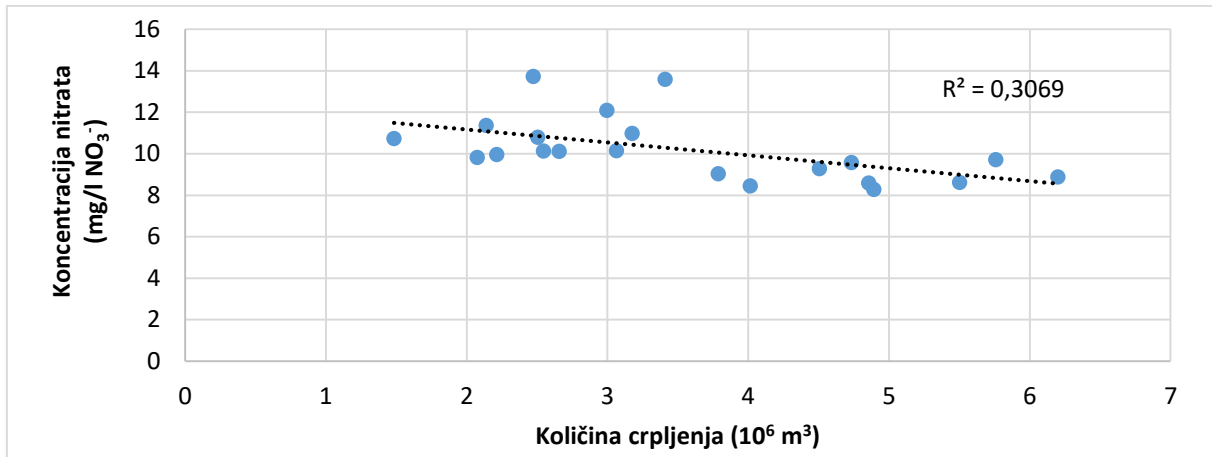
Slika 5-20 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja - godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1

Na vodocrpilištu Bartolovec 2 voda se crpi samo iz donjeg vodonosnog sloja. U tijeku promatranog razdoblja na toj lokaciji su puštena u rad dva nova bunara (*B6* 2004. godine i *B8* 2006. godine). Iz tog razloga primjetne su osjetne oscilacije u godišnjim količinama crpljenja pa tako na početku promatranog razdoblja iznosi  $2,47 \times 10^6 \text{ m}^3$ , da bi u 2009. godini narasla na  $6,20 \times 10^6 \text{ m}^3$ . Ipak, u zadnjem dijelu promatranog razdoblja količina crpljenja je smanjena, zbog čega je povećana na vodocrpilištu Bartolovec 1.

Kako je razvidno iz dijagrama vremenskih nizova godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Bartolovec 2, krivulje su samo djelomično usklađene tijekom ukupnog promatranog razdoblja (slika 5-21). Na temelju podataka za cijelo razdoblje izrađen je dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja - prosječna godišnja koncentracija nitrata, međutim nije ustanovljena jača korelacija dvaju skupova podataka na ovoj lokaciji, što potvrđuje vrijednost linearnog koeficijenta determinacije od 0,31 (slika 5-22).

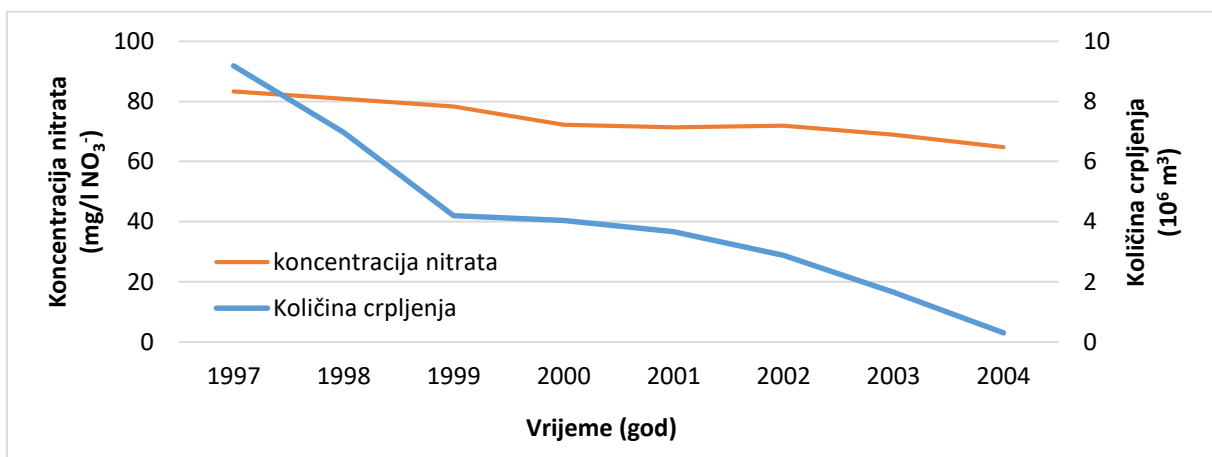


Slika 5-21 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Bartolovec 2



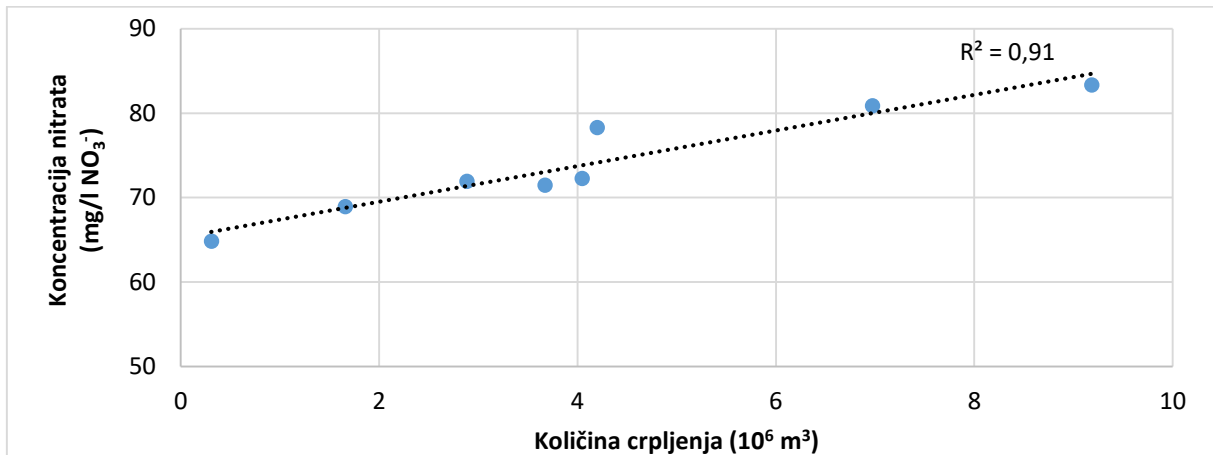
Slika 5-22 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja - godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2

Vodocrpilište Varaždin 1 je 2004. godine stavljeno u stanje mirovanja te se od tada više ne crpi podzemna voda, stoga se utjecaj količine crpljenja na koncentraciju nitrata može analizirati do te godine. Krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i godišnje količine crpljenja na ovom vodocrpilištu su usklađene pa se tako smanjenjem količine crpljenja smanjuje i koncentracija nitrata. Količina crpljenja se na ovoj lokaciji smanjivala relativno brzo u vremenu, kao posljedica povećanja količine crpljenja na drugim lokacijama. Na temelju podataka prikazanih na slici 5-23 izrađen je dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja - prosječna godišnja koncentracija nitrata (slika 5-24). Vrijednost linearnog koeficijenta determinacije iznosi 0,91 ( $r = 0,95$ ), što ukazuje na jaku povezanost dvaju varijabli.



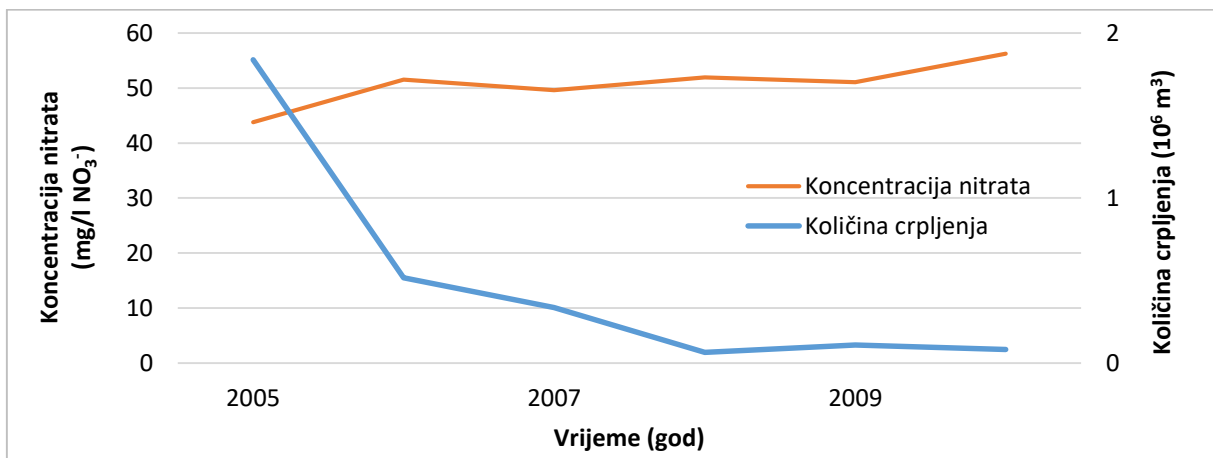
Slika 5-23 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Varaždin 1



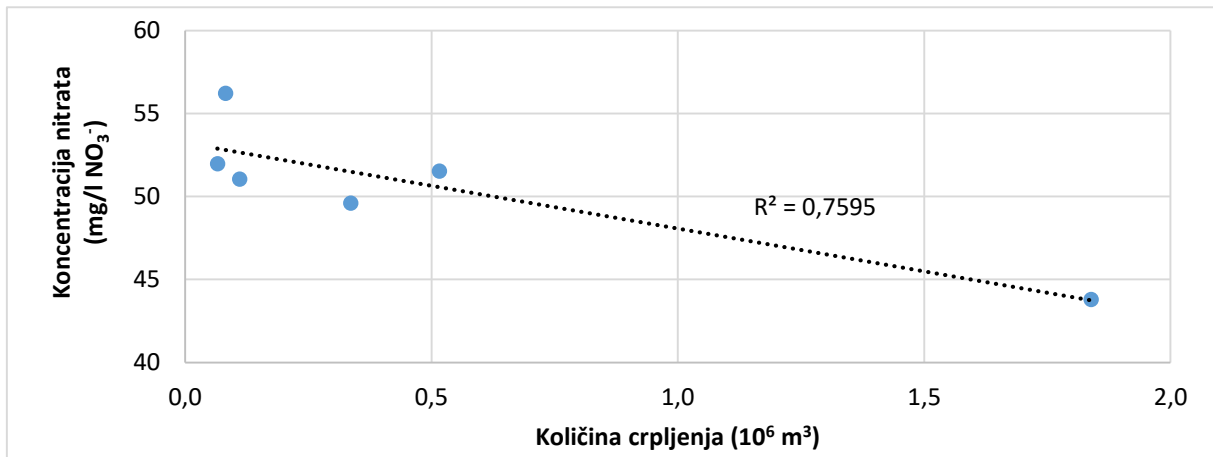


Slika 5-24 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja – godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1

Na vodocrpilištu Varaždin 2 voda se crpi iz jednog bunara (*B11*) koji zahvaća samo donji vodonosni sloj. Bunar je pušten u pogon 2005. godine, a od 2010. godine, zbog visoke koncentracije nitrata, više se ne uključuje u vodoopskrbni sustav regionalnog vodovoda Varaždin, stoga je ova analiza moguća samo u tom razdoblju. Krivulje godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i godišnje količine crpljenja nisu međusobno usklađene (slika 5-25), a vrijednost linearnog koeficijenta korelacije od  $-0,87$  ( $R^2 = 0,76$ ) ukazuje na negativnu povezanost dvaju skupova podataka (slika 5-26).

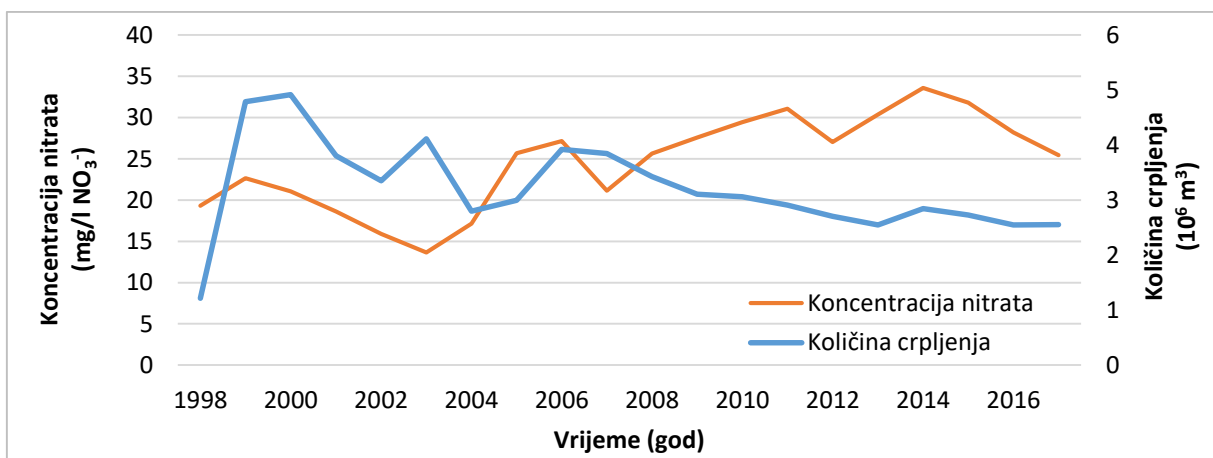


Slika 5-25 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Varaždin 2

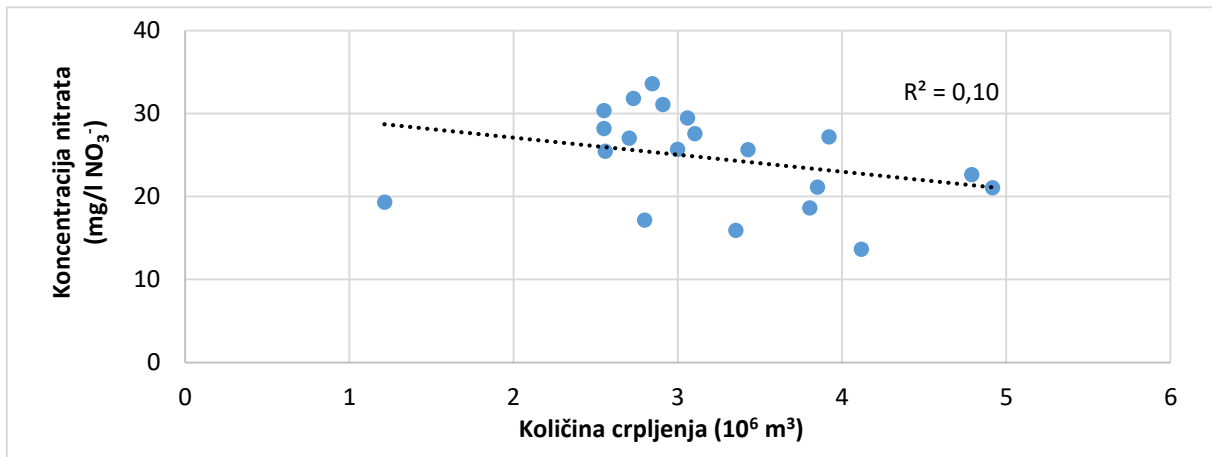


Slika 5-26 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja – godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 2

Vodocrpilište Vinokovščak je pušteno u pogon 1998. godine, tako da je analiza utjecaja količine crpljenja na koncentraciju nitrata moguća od te godine. Na temelju eksperimentalnih podataka izrađen je dijagram promjena godišnje količine crpljenja i godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak. Iako se u nekim godinama promatranog razdoblja donekle može uočiti određena povezanost analiziranih parametara, krivulje na ovoj lokaciji nisu usklađene (slika 5-27), što potvrđuje i vrijednost linearnog koeficijenta determinacije od 0,10 ( $r = -0,32$ ) (slika 5-28). Iz dobivenih rezultata se može zaključiti kako se u promatranom razdoblju intenzitet antropogenih izvora onečišćenja mijenja ili se pojavljuju novi izvori. Dakle, izvori onečišćenja koji utječu na koncentraciju nitrata u promatranom razdoblju nisu dosegili stabilno stanje te utječu na koncentraciju nitrata u većoj mjeri nego što utječe količina crpljenja.



Slika 5-27 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Vinokovščak



Slika 5-28 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja – godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak

Na temelju provedene analize može se zaključiti da količina crpljenja utječe na vrijednost koncentracije nitrata samo u gornjem vodonosnom sloju. Korelacija tih dviju varijabli je pozitivna što znači da koncentracija nitrata raste s povećanjem količine crpljenja i obrnuto, što je i razumljivo obzirom da se povećanjem količine crpljenja povećava utjecajno područje oko vodocrpilišta. S druge strane rezultati u donjem vodonosnom sloju pokazuju da količina crpljenja ne utječe na kvalitetu podzemne vode u pogledu koncentracije nitrata, odnosno da taj utjecaj nije dovoljno jak da bi se mogao detektirati ovakvom vrstom analize. Slabopropusni sloj gline, koji dijeli vodonosnik velikim dijelom štiti vodu iz donjeg vodonosnog sloja od antropogenih izvora onečišćenja s površine, a samim time i anulira utjecaj količine crpljenja na koncentraciju nitrata. Iz tog razloga, provedene analize u nastavku ovog poglavlja odnose se na vodocrpilišta Varaždin 1 i Bartolovec 1, koja zahvaćaju vodu iz gornjeg vodonosnog sloja.

### 5.3.2.1 Modeli

Kako bi se odredila vrijednost kojoj koncentracija nitrata konvergira s povećanjem količine crpljenja na vodocrpilištima Bartolovec 1 i Varaždin 1, potrebno je izraditi pouzdane modele koji opisuju ovisnost koncentracije nitrata o količini crpljenja. Stoga se regresijske krivulje, koje predstavljaju ovisnost količine crpljenja na koncentraciju nitrata, trebaju uklopiti u dijagram disperzije. Da bi se postavio pouzdan model u obzir treba uzeti sljedeće činjenice:

- U podzemnoj vodi je uvijek prisutna određena količina nitrata (*background level* -  $c_{bgl}$ ), koja nije posljedica antropogenih utjecaja već je značajka vodonosnika, odnosno ovisi o litološkom sastavu (Panno et al. 2006). Za Varaždinski vodonosnik utvrđena je  $c_{bgl}$  vrijednost pomoću Lepeltier metode koja iznosi 5,4 mg/l  $\text{NO}_3^-$  (Brkić et al., 2009). Dakle, koncentracija nitrata ne može biti manja od te vrijednosti. Nadalje, na promatranome vodocrpilištu prisutan je antropogeni utjecaj i bez crpljenja. Najveći doprinos koncentraciji nitrata u podzemnim vodama najčešće je posljedica upotrebe dušičnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji (Almasri i Kaluarachchi, 2005; Mao et al., 2006; McLay et al., 2001; Reddy et al., 2009). Utvrđena je jaka korelacija između stope primjene dušičnih gnojiva i koncentracije nitrata u podzemnim vodama (Kundu i Mandal, 2009). S obzirom da se uzvodno od vodocrpilišta nalaze poljoprivredne površine, jedan dio nitratnog onečišćenja se procjeđuje u podzemnu vodu i na taj način dolazi do vodocrpilišta. Stoga model mora ispunjavati sljedeći uvjet:

$$c_0 \geq c_{bgl} \quad (5-1)$$

Gdje je  $c_0$  koncentracija nitrata kada je količina crpljenja  $Q = 0$ . Razlika ( $c_0 - c_{bgl}$ ) predstavlja procjenu antropogenog utjecaja na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi prije aktivnosti crpljenja.

- Koncentracija nitrata se ne može povećavati u beskonačnost, već s povećanjem količine crpljenja konvergira nekoj konačnoj vrijednosti ( $c_{conv}$ ). Pod uvjetom da svi potencijalni izvori onečišćenja, koji utječu na kvalitetu vode na vodocrpilištima dosegnu stabilno stanje s obzirom na ispust onečišćenja te da je postignuta ravnoteža ulaza i izlaza, krivulja koncentracije nitrata na određenom vodocrpilištu asimptotski se približava nekoj određenoj vrijednosti. Ako se pojave novi izvori onečišćenja ili se promijeni intenzitet postojećih izvora, izračunata ravnoteža se gubi te je potrebno rekalibrirati model. Iz tog razloga model treba zadovoljiti sljedeći uvjet:

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} c(Q) = c_{conv} \quad (5-2)$$

Modeli korišteni u ovoj analizi ispunjavaju navedene uvjete i izrađeni su na osnovi logističke, Gompertz-ove i Richards-ove funkcije rasta. Svaki model ima gornju i donju granicu, a donja granica je određena na tri različita načina dajući tri tipa modela:

- Tip 1 je originalna funkcija i donja granica u ovom tipu jednaka je nuli.

- Tip 2 nastaje dodavanjem konstante kao donje granice (u ovom slučaju to je  $c_{bgl}$  vrijednost), a broj parametara modela se ne mijenja.
- Tip 3 nastaje dodavanjem novog parametra kao donje granice. Takav je pristup predstavljen u radu Koya i Goshu (2013), a primijenio se u modeliranju vremenskih serija koncentracije nitrata (Dobša i Kovač, 2017).

Svaki model predstavlja kombinaciju funkcije i tipa, a na taj način ukupno je formirano devet različitih modela (tablica 5-12).

Tablica 5-12 Pregled modela

Tip	Model	Linearizacija
Logistički: $y = \frac{ul^x}{1+Be^{-\lambda x}}$		
1	$c(Q) = \frac{c_{conv}}{1 + Be^{-\lambda Q}}$	$\lambda Q - \ln B = \ln[c(Q)] - \ln[c_{conv} - c(Q)]$
2	$c(Q) = bgl + \frac{c_{conv} - c_{bgl}}{1 + Be^{-\lambda Q}}$	$\lambda Q - \ln B = \ln[c(Q) - c_{bgl}] - \ln[c_{conv} - c(Q)]$
3	$c(Q) = A + \frac{c_{conv} - A}{1 + Be^{-\lambda Q}}$	$\lambda Q - \ln B = \ln[c(Q) - A] - \ln[c_{conv} - c(Q)]$
Gompertz: $y = \frac{ul}{e^{(B/e^{\lambda x})}}$		
1	$c(Q) = \frac{c_{conv}}{e^{(B/e^{\lambda Q})}}$	$\ln B - \lambda Q = \ln\{\ln(c_{conv}) - \ln[c(Q)]\}$
2	$c(Q) = bgl + \frac{c_{conv} - c_{bgl}}{e^{(B/e^{\lambda Q})}}$	$\ln B - \lambda Q = \ln\{\ln(c_{conv} - c_{bgl}) - \ln[c(Q) - bgl]\}$
3	$c(Q) = A + \frac{c_{conv} - A}{e^{(B/e^{\lambda Q})}}$	$\ln B - \lambda Q = \ln\{\ln(c_{conv} - A) - \ln[c(Q) - A]\}$
Richards: $y = \frac{ul}{(1+Be^{-\lambda x})^{1/m}}$		
1	$c(Q) = \frac{c_{conv}}{(1 + Be^{-\lambda Q})^{1/m}}$	$\ln B - \lambda Q = \ln\{e^{m[\ln(c_{conv}) - \ln(c(Q))]} - 1\}$
2	$c(Q) = bgl - \frac{c_{conv} - c_{bgl}}{(1 + Be^{-\lambda Q})^{1/m}}$	$\ln B - \lambda Q = \ln\{e^{m[\ln(c_{conv} - c_{bgl}) - \ln(c(Q) - bgl)]} - 1\}$
3	$c(Q) = A - \frac{c_{conv} - A}{(1 + Be^{-\lambda Q})^{1/m}}$	$\ln B - \lambda Q = \ln\{e^{m[\ln(c_{conv} - A) - \ln(c(Q) - A)]} - 1\}$

\*  $ul$  = gornja granica

U predstavljenim modelima vrijednost  $c_{conv}$  označava gornju granicu,  $\lambda$  je parametar brzine rasta, a parametar  $B$  omjer asimptotske koncentracije (za  $x \rightarrow \infty$ ) i koncentracije na početku krivulje. Donja granica u modelu tipa 1 nije definirana, u tipu 2 je  $c_{bgl}$ , a u modelu tipa 3 označena je parametrom  $A$ . Richards funkcija ima dodatni parametar  $m$  koji definira oblik krivulje.

### 5.3.2.2 Kalibracija modela

Regresijske krivulje na osnovi logističke, Gompertzove i Richardsove krivulje su uklopljene u podatke. Zbroj kvadratnih razlika  $SS$  između izmjerenih i procijenjenih vrijednosti ovise o parametrima  $A$ ,  $B$ ,  $\lambda$ ,  $m$  i  $c_{conv}$ . Dane su inicijalne vrijednosti za svaki parametar, a postupak uklapanja je proveden u računalnom programu *MiniTab* na način da je  $SS$  vrijednost minimalna za svaki model.

### 5.3.2.3 Testiranje i usporedba modela

Obzirom da su modeli nelinearni, a da bi se odredila njihova pouzdanost potrebno ih je linearizirati. Jednadžbe linearnih modela prikazane su u tablici 5-12, a u svrhu ocjene pouzdanosti korišten je t-test:

$$t = r \cdot \sqrt{\frac{df}{1-r^2}} \quad (5-3)$$

gdje  $df$  označava broj stupnjeva slobode, a  $r$  je koeficijent korelacije.

Dobivene t-vrijednosti su uspoređene s kritičnom t-vrijednošću ( $t_\alpha$ ) na razini značajnosti od 5 %.

Model se smatra pouzdanim ukoliko zadovoljava sljedeći uvjet:

$$t > t_\alpha \quad (5-4)$$

Dobivene t-vrijednosti su prikazane u tablici 5-13, stupac  $t$  za vodocrpilište Bartolovec 1, odnosno u tablici 5-14, stupac  $t$  za vodocrpilište Varaždin 1.

Vrijednosti koeficijenta determinacije  $R^2$  mogu se koristiti kod usporedbe modela, međutim  $R^2$  vrijednosti se povećavaju s povećanjem broja parametara modela. Obzirom da se modeli međusobno razlikuju po broju parametara za usporedbu modela korišten je tzv. Akaike informacijski kriterij ( $AIC$ ). Taj kriterij osim ukupne sume razlike kvadrata ( $SS$ ) uzima u obzir broj parametara modela. Vrijednosti  $AIC$  su određeni sljedećim izrazom:

$$AIC = N \cdot \ln\left(\frac{SS}{N}\right) + 2K \quad (5-5)$$

gdje je  $N$  broj točaka podataka u dijagramu disperzije, a  $K$  je broj parametara. Ukoliko je omjer ukupnog broja podataka i ukupnog broja parametara modela manji od 40, treba primijeniti korigiranu  $AIC$  vrijednost:

$$AIC_c = AIC + \frac{2K(K+1)}{N-K+1} \quad (5-6)$$

Najbolji model je onaj s najmanjom  $AIC_c$  vrijednošću. Dobivene vrijednosti  $AIC$  i  $AIC_c$  za sve tipove modela prikazane su u tablici 5-13 za vodocrpilište Bartolovec 1, odnosno u tablici 5-14 za vodocrpilište Varaždin 1.

#### 5.3.2.4 Rezultati za vodocrpilište Bartolovec 1

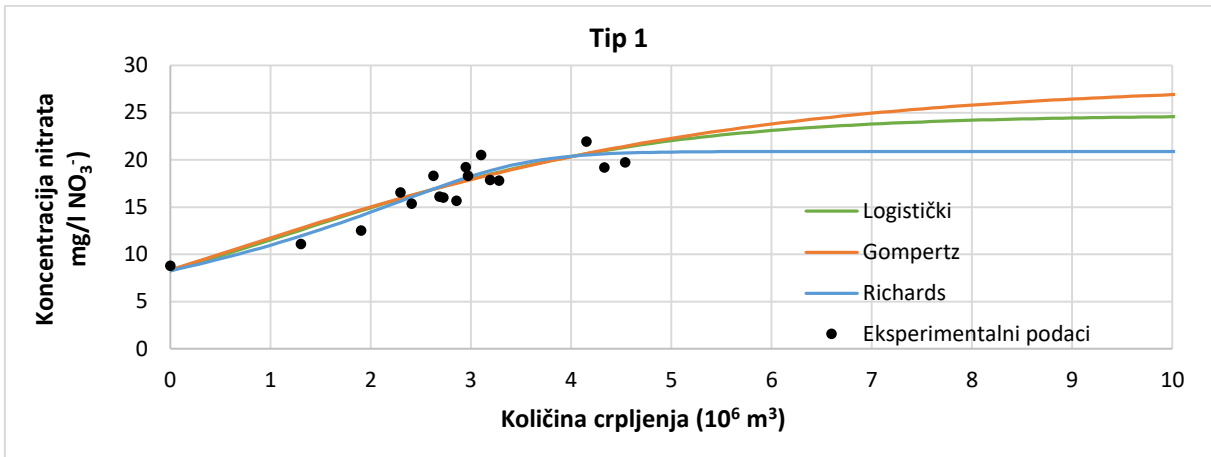
Prosječna koncentracija nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1 je ispod MDK i kreće se u rasponu od 11,08 mg/l  $\text{NO}_3^-$  do 21,93 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Iz dijagrama disperzije količina crpljenja - koncentracija nitrata (slika 5-19) je razvidno da koncentracija nitrata ovisi o količini crpljenja. Zbog toga su u taj dijagram uklapani različiti nelinearni modeli koji opisuju ovisnost koncentracije nitrata u podzemnoj vodi o količini crpljenja. U tablici su prikazane vrijednosti optimiziranih parametara nakon kalibracije modela. Koeficijenti determinacije, koji se kreću u rasponu od 0,814 za model logistički tip 1 do 0,847 za model Gompertz tip 3 prikazuju dobru uklopljenost modela u eksperimentalne podatke.

Obzirom na matematičku prirodu uklapanje krivulje, koncentracija nitrata kod svih modela konvergira konačnoj vrijednosti, što je vidljivo na grafovima modela za svaku funkciju (slike 5-29, 5-30, 5-31). Najniža procjena  $c_{\text{conv}}$  od 20,224 mg/l  $\text{NO}_3^-$  dobivena je za model Richards tip 1, dok je najviša procjena  $c_{\text{conv}}$  od 25,833 mg/l  $\text{NO}_3^-$  dobivena za model Gompertz tip 1. Sve procjene  $c_{\text{conv}}$  navedene su u tablici 5-13.

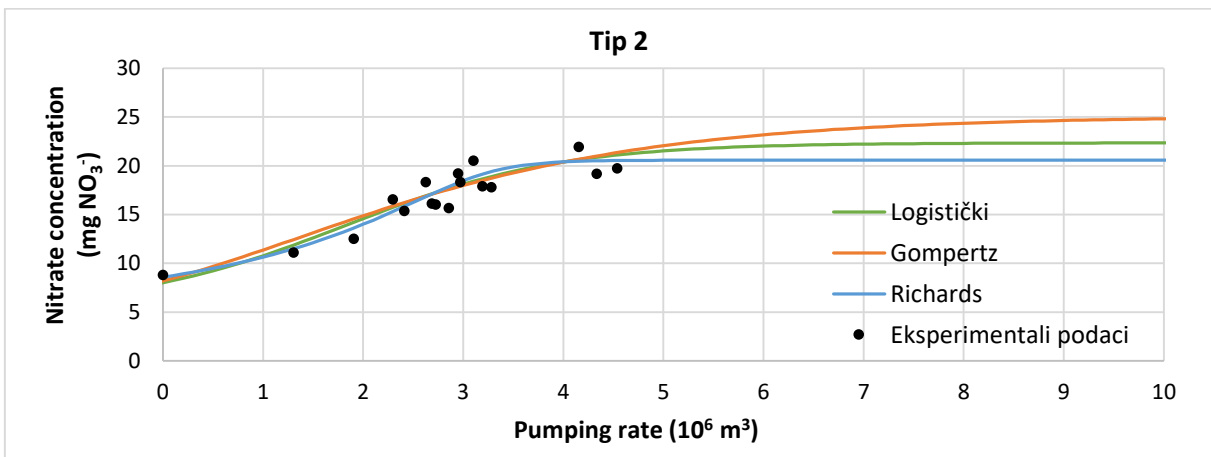
Tablica 5-13 Vrijednosti parametara modela na vodocrpilištu Bartolovec 1

MODEL funkcija	tip	Parametri							Usporedba				
		A	B	$\lambda$	m	$c_{\text{conv}}$	$c_0$	t	R <sup>2</sup>	K	SS	AIC	AICc
Log.	1	0	1.872	0.583	-	23.506	8.186	5.925	0.814	3	28.379	15.169	16.883
	2	5.4 (bgl)	5.394	0.957	-	21.668	7.944	5.207	0.827	3	26.360	13.988	15.702
	3	8.482	43.778	1.748	-	20.398	8.748	5.319	0.846	4	23.483	14.139	17.216
Gomp.	1	0	1.137	0.366	-	25.833	8.284	6.114	0.808	3	29.225	15.639	17.353
	2	5.4 (bgl)	1.907	0.523	-	23.745	8.125	7.364	0.815	3	28.205	15.071	16.785
	3	8.776	14.498	1.382	-	20.560	8.776	3.411	0.847	4	23.299	14.013	17.090
Rich.	1	0	573659	3.914	15.251	20.224	8.478	7.188	0.841	4	24.300	14.686	17.763
	2	5.4 (bgl)	4798.21	2.729	5.505	20.258	8.586	6.889	0.843	4	23.900	14.421	17.498
	3	8.776	-1.635	1.177	-0.238	20.265	8.776	6.673	0.832	5	25.578	18.437	23.437

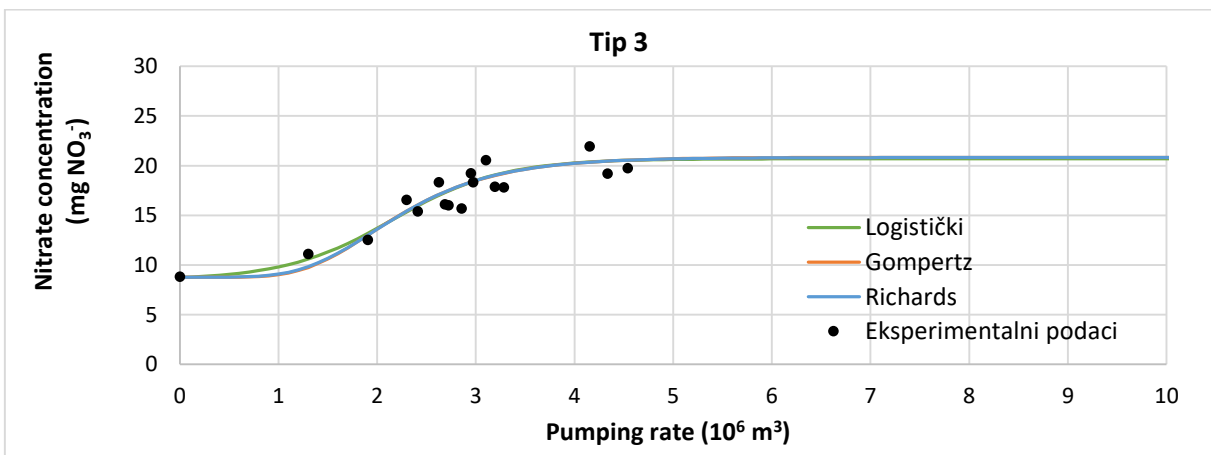
$t\alpha=2.110$



Slika 5-29 Uklapanje modela na vodocrpilištu Bartolovec 1 - tip 1



Slika 5-30 Uklapanje modela na vodocrpilištu Bartolovec 1 - tip 2



Slika 5-31 Uklapanje modela na vodocrpilištu Bartolovec 1 - tip 3



Ovi rezultati daju odgovor do koje će se vrijednosti povećavati koncentracija nitrata s daljnjim povećanjem količine crpljenja te se može zaključiti da vrijednost MDK neće biti prekoračena. Međutim, treba napomenuti da su procijenjene vrijednosti  $c_{conv}$  blizu 50 % MDK, a najveća procjena čak prelazi tu vrijednost (slika 5-29). Vrijednost od 50 % MDK može se lako prekoračiti u budućnosti ukoliko se na području zahvaćenom crpljenjem i uzvodno od crpilišta pojave novi izvori onečišćenja.

Pouzdanosti modela procijenjene su pomoću t-testa. Sve dobivene t-vrijednosti (Tablica 5-13, stupac t), su veće od  $t_\alpha$ , stoga se svi modeli mogu smatrati pouzdanima na razini značajnosti od 95 %, potvrđujući time ovisnost koncentracije nitrata o količini crpljenja. Uzimajući u obzir visoke vrijednosti koeficijenta determinacije  $R^2$  za svaki model, može se zaključiti da su vrijednosti kojima koncentracija nitrata konvergira s povećanjem količine crpljenja pouzdane.

Modeli se međusobno razlikuju po broju parametara, što utječe na  $R^2$  vrijednost, stoga su korištene  $AIC_c$  vrijednosti za usporedbu modela. Najniža od svih  $AIC_c$  vrijednosti dobivena je za logistički model tip 2, a procijenjena vrijednost  $c_{conv}$  za taj model je 21,668 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Zbog najniže  $AIC_c$  vrijednosti ta se vrijednost  $c_{conv}$  može smatrati najboljom procjenom.

Ovaj rezultat je važan za planiranje proširenja javne vodoopskrbe, jer će proširenje vodovodne mreže iziskivati povećanje količine crpljenja na ovoj lokaciji. Konačno, koncentracija nitrata u podzemnoj vodi ostati će na ovoj razini samo pod uvjetom da se u zoni utjecaja crpljenja ne pojave novi izvori onečišćenja. Zbog toga je neophodan kontinuirani monitoring i dosljedna primjena Nitratne direktive (Direktiva Vijeća 91/676/EEZ). Rezultati ovih istraživanja o utjecaju količine crpljenja na koncentraciju nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1 su objavljeni u Kovač et al. (2020).

#### 5.3.2.5 Rezultati za vodocrpilište Varaždin 1

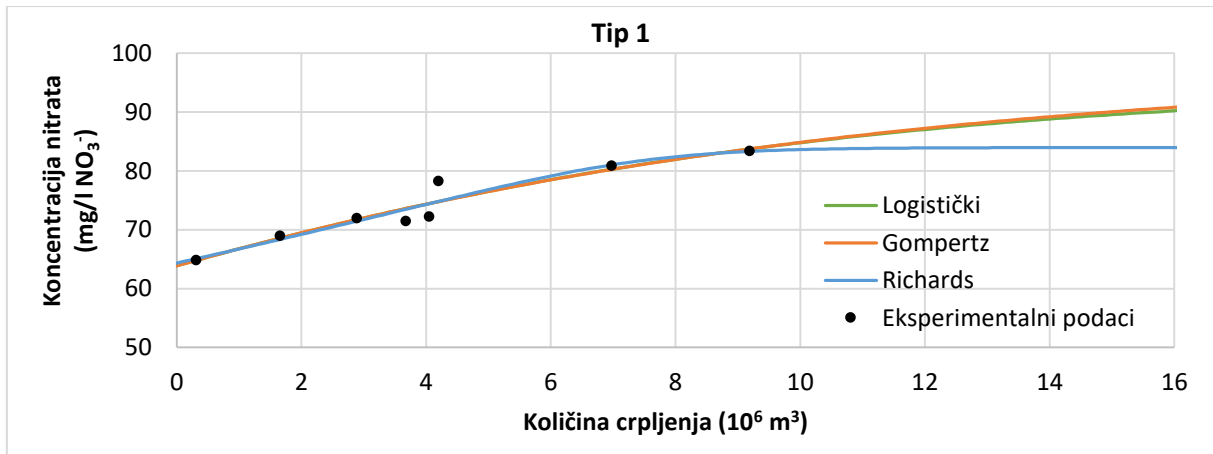
Dobivene vrijednosti godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin su iznad MDK i kreću se u rasponu od 64,83 mg/l  $\text{NO}_3^-$  do 83,34 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Iz dijagrama disperzije količina crpljenja - koncentracija nitrata (slika 5-23) je razvidno da koncentracija nitrata ovisi o količini crpljenja. Zbog toga su u taj dijagram uklapani nelinearni modeli koji opisuju ovisnost koncentracije nitrata u podzemnoj vodi o količini crpljenja. U tablici 5-14 prikazane su vrijednosti parametara modela, mjera pouzdanosti i mjere uspješnosti uklapanja modela u eksperimentalne podatke.

Tablica 5-14 Vrijednosti parametara modela na vodocrpilištu Varaždin 1

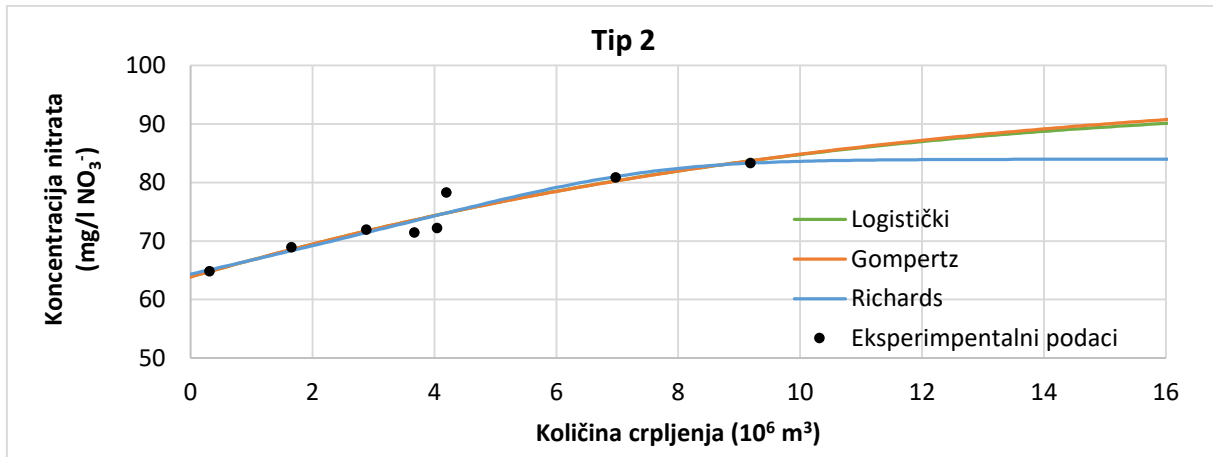
MODEL funkcija	tip	parametri							usporedba				
		A	B	$\lambda$	m	$c_{conv}$	$C_0$	t	R <sup>2</sup>	K	SS	AIC	AICc
Log.	1	0	0,483	0,141	-	94,742	63,89	9,527	0,919	3	22,327	14,211	18,211
	2	5,4 (bgl)	0,521	0,146	-	94,352	63,90	9,527	0,919	3	22,313	14,206	18,206
	3	57,946	0,308	-0,382	-	85,912	64,53	9,657	0,921	4	21,737	15,997	23,997
Gomp.	1	0	0,424	0,111	-	97,552	63,86	9,527	0,919	3	22,404	14,238	18,238
	2	5,4 (bgl)	0,452	0,113	-	97,267	63,86	9,527	0,919	3	22,396	14,236	18,236
	3	61,076	2,057	0,272	-	87,654	64,47	9,657	0,921	4	21,911	16,060	24,060
Rich.	1	0	465,02	0,845	23,095	83,960	64,35	9,724	0,922	4	21,477	15,900	23,900
	2	5,4 (bgl)	411,18	0,832	20,964	83,973	64,36	9,724	0,922	4	21,478	15,901	23,901
	3	-7,233	537,22	0,859	25,971	83,944	64,34	9,724	0,922	5	21,477	17,900	32,900

 $\tau=2.306$ 

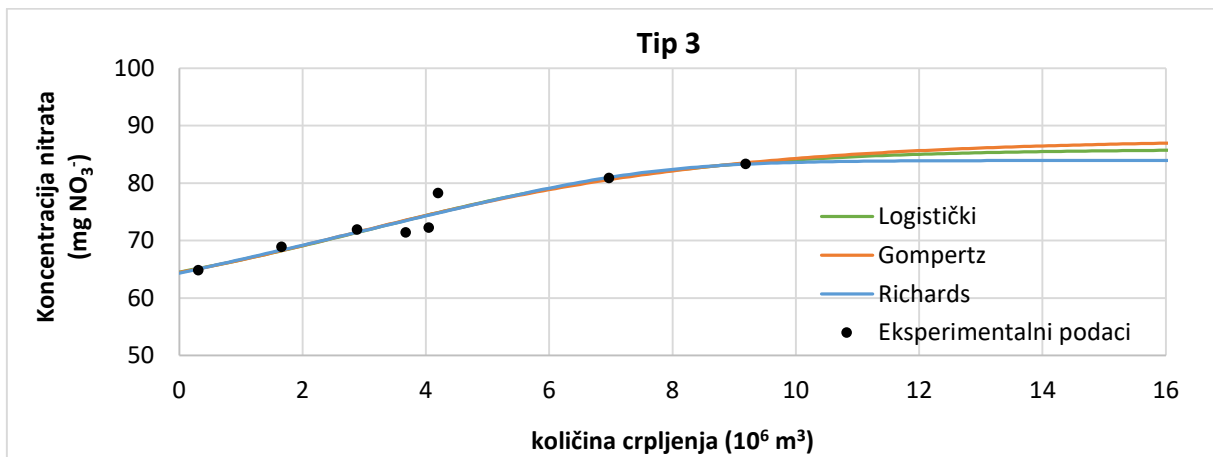
Kod svih modela koncentracija nitrata konvergira konačnoj vrijednosti, što znači da je na toj lokaciji postignuta ravnoteža ulaza i izlaza onečišćenja te se s povećanjem količine crpljenja koncentracija nitrata asimptotski približava nekoj određenoj vrijednosti. Najniža procjena  $c_{conv}$  od 83,960 dobivena je za model Richards tip 1, a najviša od 97,522 za model Gompertz tip 1. Sve procjene  $c_{conv}$  navedene su u tablici 6-4 i prikazane su na slikama 5-32, 5-33, 5-34.



Slika 5-32 Uklapanje modela na vodocrpilištu Varaždin 1 - tip 1



Slika 5-33 Uklapanje modela na vodocrpilištu Varaždin 1 - tip 2



Slika 5-34 Uklapanje modela na vodocrpilištu Varaždin 1 - tip 3

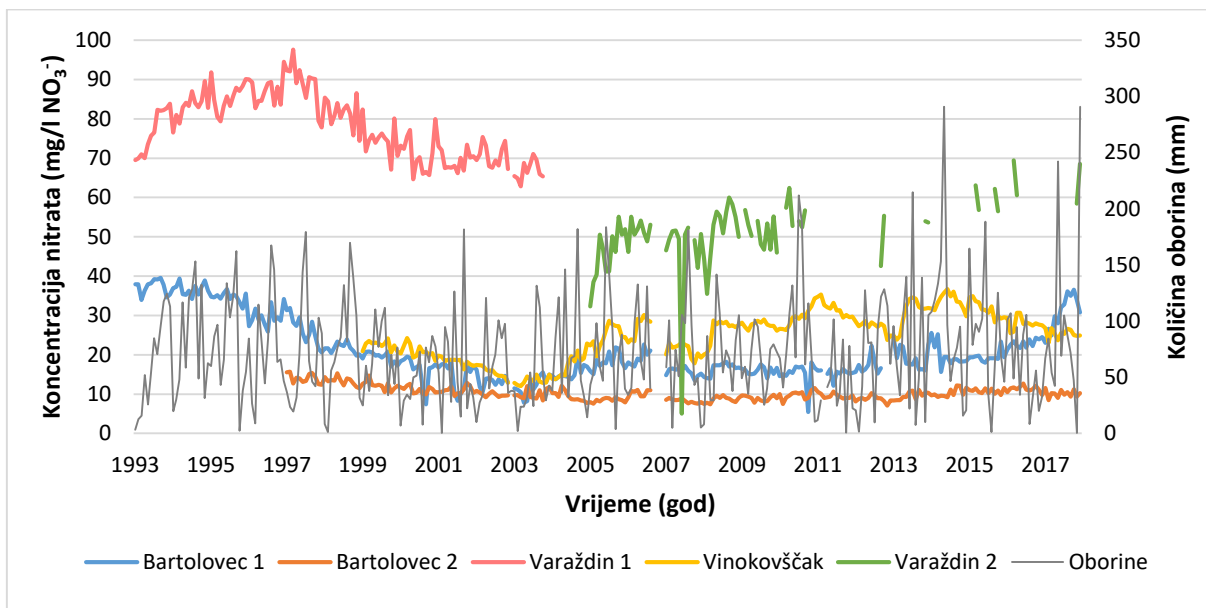
Vrijednosti koeficijenta determinacije variraju od 0,919 za modele logistički i Gompertz tipa 1 i 2 do 0,922 za modele Richards tipa 1,2, i 3. Te vrijednosti potvrđuju dobru uklopljenost modela u eksperimentalne podatke. Pouzdanost modela je također procijenjena pomoću t-testa. Sve dobivene t-vrijednosti veće su od  $t_\alpha$  te se prikazani modeli mogu smatrati pouzdanima.

Modeli se međusobno razlikuju po broju parametara, što utječe na  $R^2$  vrijednost te je iz tog razloga za međusobnu usporedbu korišten  $AIC_c$ . Najniža od svih  $AIC_c$  vrijednosti dobivena je za logistički model tip 2. Procijenjena vrijednost za  $c_{conv}$  je  $94,35 \text{ mg/l NO}_3^-$ , a zbog najniže  $AIC_c$  vrijednosti ta se vrijednost  $c_{conv}$  može smatrati najboljom procjenom.

Koncentracija nitrata na vodocrpilištu Varaždin ovisi o količini crpljenja, međutim iako je to vodocrpilište 2004. godine stavljeno u stanje mirovanja te se podzemna voda od tada više ne crpi koncentracija nitrata je i dalje iznad MDK. Iz tog razloga opravdano je pretpostaviti da se u blizini samog vodocrpilišta nalaze dodatni antropogeni izvori onečišćenja, koji u velikoj mjeri utječu na koncentraciju nitrata.

### 5.3.3 Količina oborina

Na promatranom području nalazi se jedna meteorološka postaja Varaždin, koja je smještena u južnom dijelu grada, između vodocrpilišta Varaždin i Bartolovec (slika 5-2). Na temelju dnevnih rezultata mjerenja količine oborina u razdoblju od 1993. do 2017. godine izračunate su mjesečne količine oborina (prilog 3). Također, na temelju rezultata mjerenja koncentracije nitrata na svim bunarima na sva tri promatrana vodocrpilišta u oba vodonosna sloja zasebno izračunate su srednje mjesečne vrijednosti koncentracije nitrata u istom razdoblju (slika 5-35).



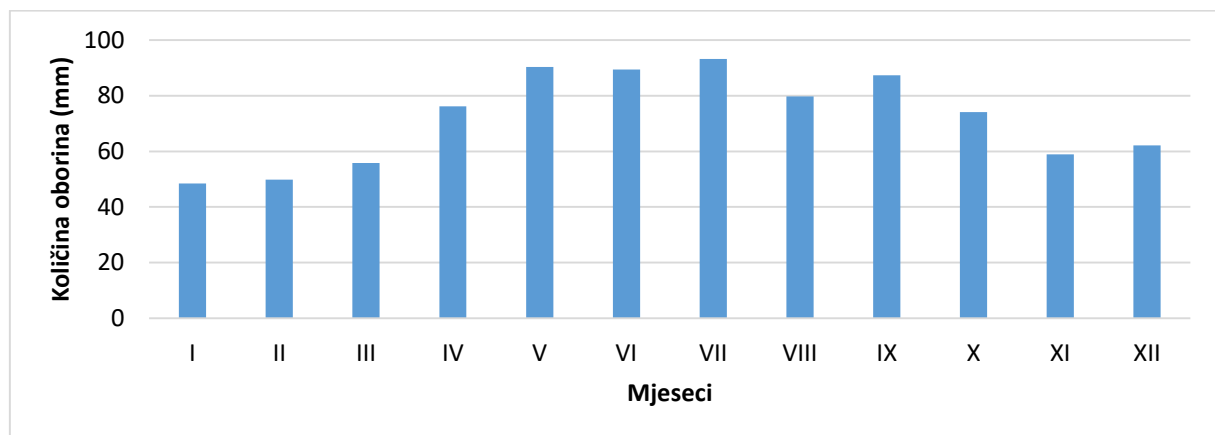
Slika 5-35 Vremenski nizovi mjesečnih prosjeka koncentracija nitrata i količine oborina

Mjesečne količine oborina predstavljaju optimalnu vremensku mjeru, jer obuhvaćaju cjeloviti godišnji hod količina oborina. Naime, osnovna karakteristika godišnjeg hoda mjesečnih količina oborina na promatranom području je pojava maksimuma u srpnju (Tablica 5-15), dok

najmanje mjesečne količine oborina padaju u siječnju i veljači, što je karakteristika kontinentalnog oborinskog režima (slika 5-36).

Tablica 5-15 Srednje mjesečne količine oborina (u mm) na meteorološkoj postaji Varaždin

Meteorološka postaja Varaždin (1993-2017)												
mj (mm)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	49	50	56	76	90	89	93	80	87	74	59	52



Slika 5-36 Srednje mjesečne količine oborina (u mm) na meteorološkoj postaji Varaždin u razdoblju 1993-2017

Kako je razvidno sa slike 5-35 uočene su velike oscilacije u mjesečnim količinama oborina, što je razumljivo obzirom na prirodu tog parametra, odnosno prikazani godišnji hod količina oborina, ali i odstupanja od srednjih mjesečnih količina u pojedinim godinama. Naime, bilo je godina kada u pojedinim mjesecima nije uopće bilo oborina, kao i godina kada je u pojedinim mjesecima količina oborina višestruko premašila prosjek tog mjeseca. Stoga, zbog velikih oscilacija podataka za daljnju je analizu korištena *RAPS* metoda opisana u nastavku.

Metoda *RAPS* (*Rescaled Adjusted Partial Sums*) je zasnovana na analizi vremenske raspodjele promatranih veličina metodom sumarne krivulje odstupanja te omogućava prevladavanje malih sustavnih i slučajnih promjena, grešaka i varijabilnosti u analiziranom vremenskom nizu, a grafički prikaz upućuje na postojanje više podrazdoblja i trendova, naglih skokova i padova vrijednosti, neregularnih fluktuacija, postojanja periodičnosti i drugo (Garbrecht i Fernandez, 1994; Bonacci et al., 2008). Ova metoda dosad je korištena kod analize nizova povezanosti

hidroloških i meteoroloških pokazatelja i kod određivanja hidroloških režima vodotoka (Bonacci et al., 2009; Lojken et al., 2009; Bonacci, 2010; Tadić, 2012). Također, korištena je i kod analize povezanosti pokazatelja kakvoće otpadne vode s temperaturom i oborinama (Đurin et al., 2017), a tom metodom provedeno je istraživanje o utjecaju nitrata na podzemne vodne resurse (Šrajbek et al., 2018).

Izraz za proračun *RAPS* metode definiran je sljedećom jednadžbom:

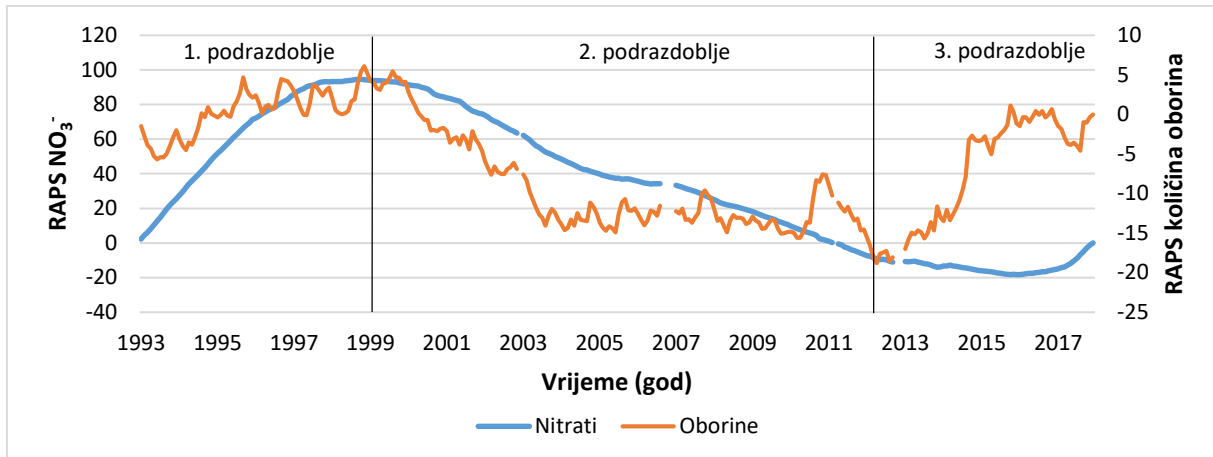
$$RAPS_N = \sum_{i=1}^N \frac{Y_i - \bar{Y}}{S_Y} \quad (5-7)$$

gdje je:

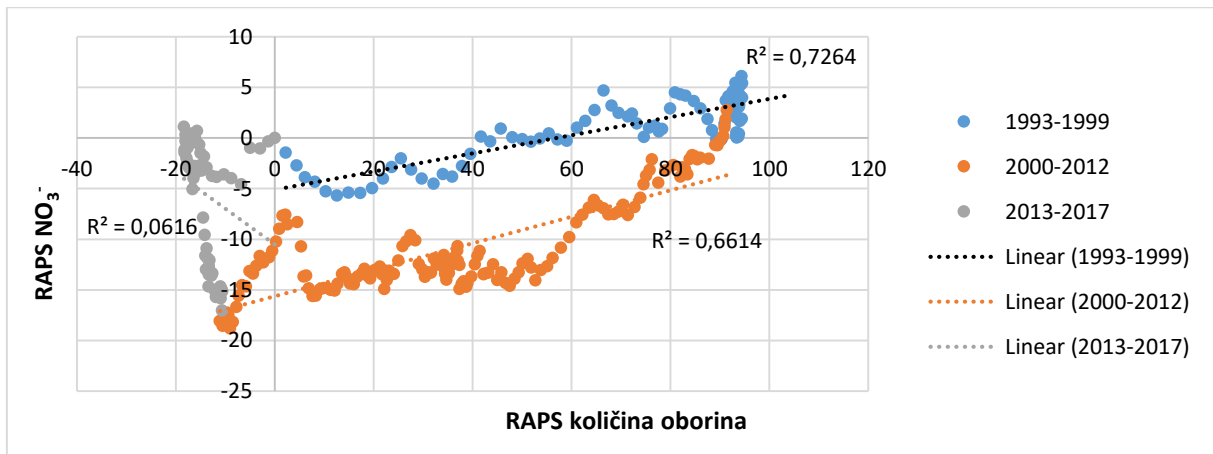
- $Y_i$  - vrijednost pojedinačnog uzorka  $i = 1, 2, \dots, N$ ,
- $\bar{Y}$  - prosječna vrijednost promatranog uzorka,
- $S_Y$  - vrijednost standardne devijacije vremenskog niza,
- $N$  - broj podataka u vremenskom nizu.

*RAPS* metodom analizirane su mjesečne količine oborina i srednje mjesečne koncentracije nitrata na svim lokacijama u razdoblju 1993-2017 te se nastojala utvrditi njihova međusobna povezanost.

Na vodocrpilištu Bartolovec 1 uočena je povezanost promatranih skupova podataka, a iz dijagrama vremenskih nizova *RAPS* podataka mogu se razabrati tri podrazdoblja: prvo od početka promatranog razdoblja do 1999. godine, drugo od 1999. do 2012. godine i treće nakon te godine (slika 5-37). Vrijednost koeficijenta korelacije za ukupno razdoblje iznosi 0,51, što označava osrednju korelaciju. Međutim, kako je analiza vremenskih nizova *RAPS* podataka ukazala na postojanje tri podrazdoblja, tako je analizirana linearna korelacija zasebno za svako podrazdoblje. Prvo podrazdoblje karakterizira uzlazni trend, a vrijednost koeficijenta korelacije iznosi 0,85, što označava jaku povezanost (slika 5-38). U drugom podrazdoblju trend je silazni, a vrijednost koeficijenta korelacije iznosi 0,81, što također označava jaku povezanost. Treće podrazdoblje karakterizira razdvajanje krivulja *RAPS* podataka promatranih varijabli, što potvrđuje vrijednost koeficijenta korelacije od -0,24. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da na ovoj lokaciji količina oborina utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi u prvom i drugom podrazdoblju, dok je takva povezanost izostala u trećem podrazdoblju.

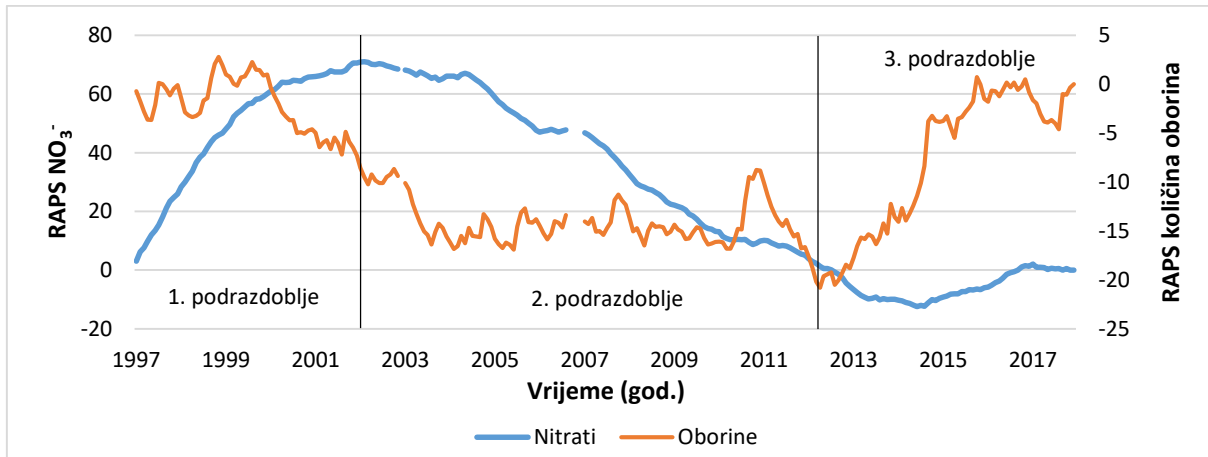


Slika 5-37 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1

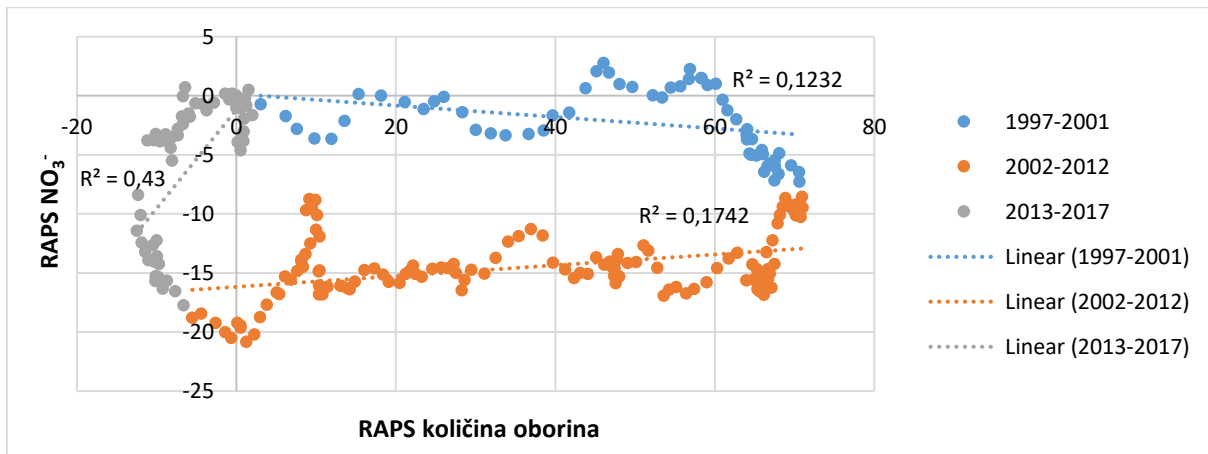


Slika 5-38 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1

Iz dijagrama krivulja vremenskih nizova *RAPS* podataka na vodocrpilištu Bartolovec 2 mogu se također razabrati tri podrazdoblja: prvo do 2002. godine, drugo od 2002. do 2012. godine i treće nakon te godine (slika 5-39). Korelacijska analiza nije pokazala značajniju povezanost promatranih skupova podataka ni u jednom podrazdoblju pa tako koeficijenti korelacije u prvom i drugom podrazdoblju iznose -0,35, odnosno 0,42, što označava slabu korelaciju. U trećem podrazdoblju vrijednost koeficijenta korelacije iznosi -0,66, što označava negativnu korelaciju (slika 5-40). Rezultati analize ukazuju da na ovoj lokaciji količina oborina ne utječe ili slabo utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi.



Slika 5-39 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2

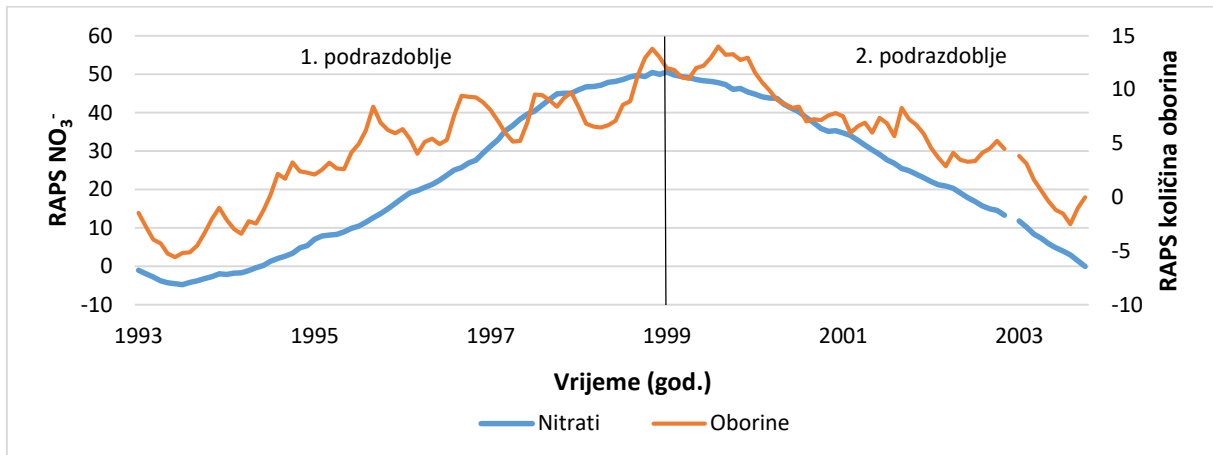


Slika 5-40 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2

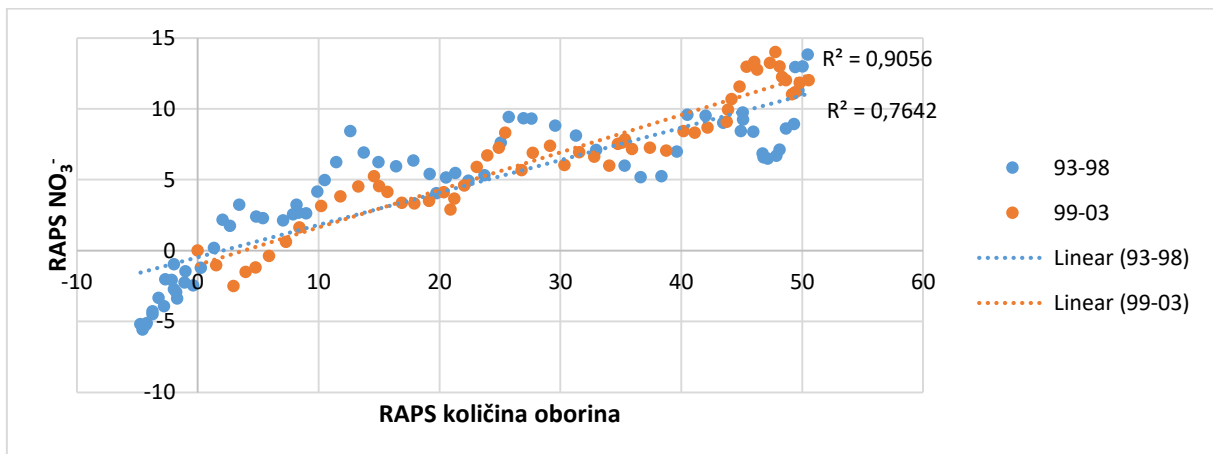
Kako je vodocrpilište Varaždin 1 2004. godine stavljeno u stanje mirovanja te se na toj lokaciji od tada više ne crpi podzemna voda, a broj uzorkovanja je praktički zanemariv, analiza je moguća samo do te godine. Krivulje vremenskih nizova *RAPS* podataka su međusobno dobro usklađene tijekom cijelog promatranog razdoblja, a obzirom na trend mogu se razabrati dva podrazdoblja: prvo do 1999. i drugo nakon te godine (slika 5-41). Prvo podrazdoblje karakterizira uzlazni trend, a drugo silazi trend. Vrijednosti koeficijenta korelacije u oba podrazdoblja su visoka i iznose 0,87 za prvo, odnosno 0,95 za drugo podrazdoblje (slika 5-42). Kako se iz točaka na dijagramu disperzije ne razabiru dva skupa podataka, izračunat je



koeficijent korelacije za cijelo razdoblje koji iznosi 0,91. Ova analiza potvrđuje visoku povezanost dviju varijabli, odnosno pokazuje da količina oborina znatno utječe na vrijednost koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na lokaciji vodocrpilišta Varaždin 1.



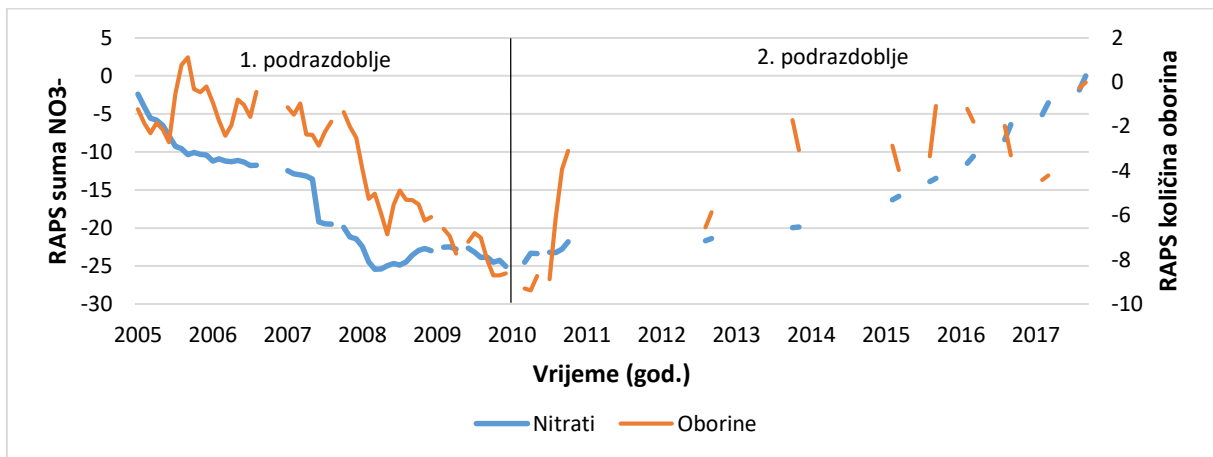
Slika 5-41 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1



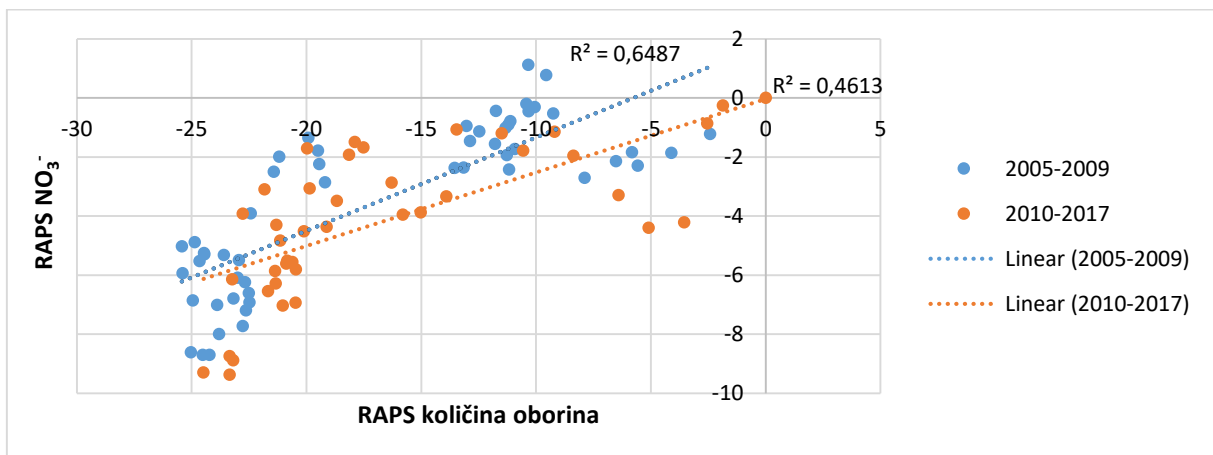
Slika 5-42 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1

Vodocrpilište Varaždin 2 pušteno je u pogon 2005. godine te se do 2010. godine voda kontinuirano crpila na toj lokaciji. Zbog visoke koncentracije nitrata ova lokacija je također stavljena u stanje mirovanja u 2011. godini, nakon čega se samo povremeno uključuje u vodoopskrbni sustav. Iako je nakon 2011. godine broj uzorkovanja podzemne vode nešto manji

ova analiza je provedena i za pasivno razdoblje rada vodocrpilišta. Iz dijagrama vremenskih nizova *RAPS* podataka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata mogu se razabrati dva podrazdoblja: prvo do 2010. godine i drugo nakon te godine (slika 5-43). U prvom podrazdoblju prisutan je silazni, a u drugom uzlazni trend, a krivulje *RAPS* podataka su međusobno dobro usklađene tijekom cijelog promatranog razdoblja. Vrijednost koeficijenta korelacije u prvom podrazdoblju iznosi 0,80, a u drugom 0,68 što označava jaku, odnosno dobru korelaciju (slika 5-44). Kako se iz točaka na dijagramu disperzije ne razabiru dva skupa podataka, izračunat je i koeficijent korelacije za cijelo razdoblje te iznosi 0,74. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da i na ovoj lokaciji količina oborina utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi.

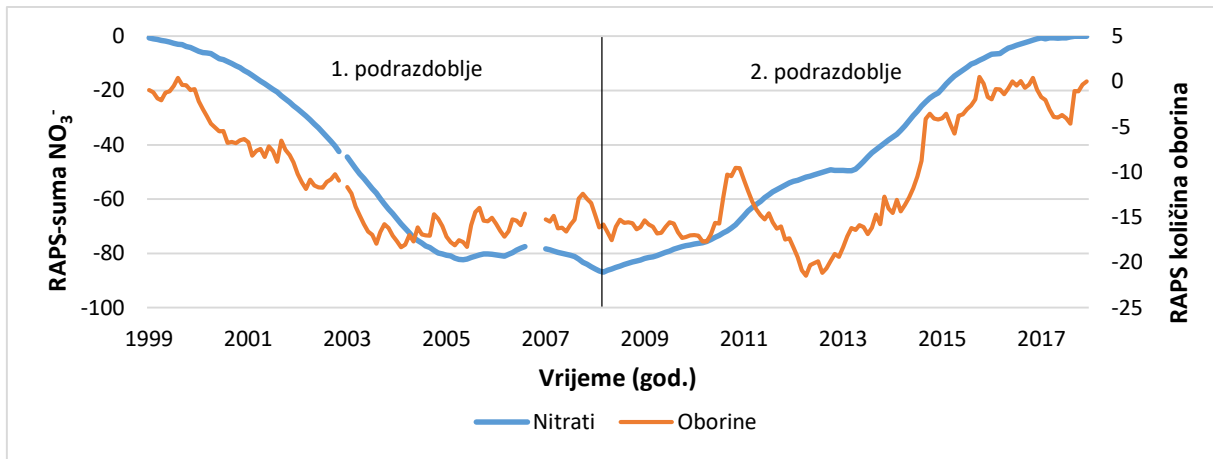


Slika 5-43 Vremenski nizovi *RAPS* podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 2

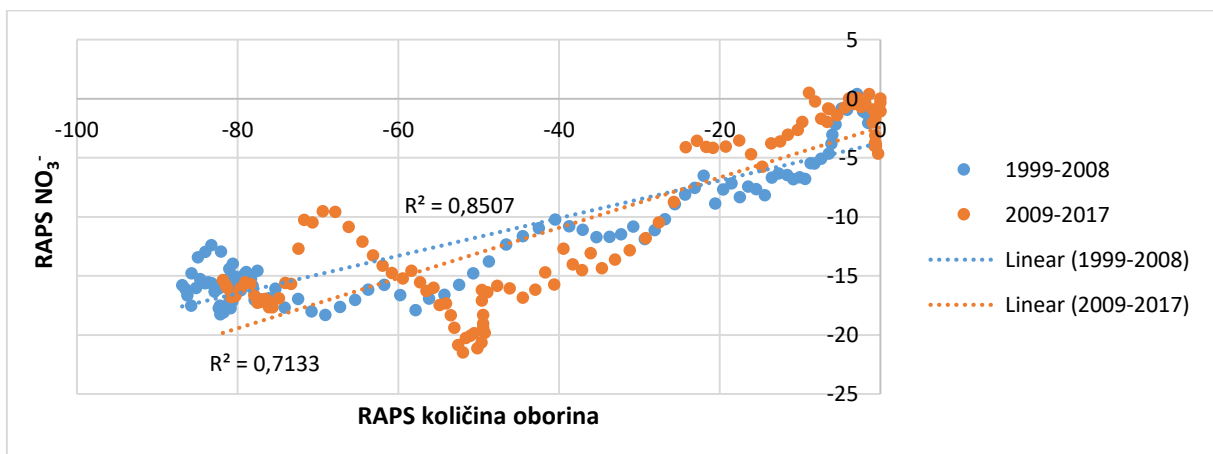


Slika 5-44 Dijagram disperzije *RAPS* podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 2

Na vodocrpilištu Vinokovščak analiza je provedena od 1999., kada je vodocrpilište pušteno u pogon do 2017. godine. Vremenski nizovi RAPS podataka kroz cijelo promatrano razdoblje su dobro usklađeni te se razabiru dva podrazdoblja: prvo do 2008. i drugo nakon te godine. Prvo podrazdoblje karakterizira silazni, a drugo uzlazni trend (slika 5-45). Vrijednost koeficijenta korelacije u prvom podrazdoblju iznosi 0,92, a u drugom je ta vrijednost nešto niža i iznosi 0,84, što označava jaku korelaciju (slika 5-46). Kako se iz točaka na dijagramu disperzije ne razabiru dva skupa podataka, izračunat je i koeficijent korelacije za cijelo razdoblje koji iznosi 0,86. Dakle, rezultati ove analize pokazuju da na lokaciji vodocrpilišta Vinokovščak količina oborina značajno utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi.



Slika 5-45 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak



Slika 5-46 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak

Rezultati ove analize pokazuju da količina oborina utječe na koncentraciju nitrata na gotovo svim promatranim vodocrpilištima. Naime, jedino na vodocrpilištu Bartolovec 2 nije uočena povezanost promatranih skupova podataka. Zabilježena je veća povezanost u gornjem vodonosnom sloju u odnosu na donji, što je razumljivo obzirom da je taj sloj pod bitno većim utjecajem antropogenih izvora onečišćenja na površini.

#### 5.3.4 Antropogeni izvori onečišćenja

Na području promatranih vodocrpilišta postoji nekoliko važnih antropogenih izvora onečišćenja koji utječu na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi, koji se općenito mogu podijeliti na točkaste i površinske izvore. U površinske antropogene izvore onečišćenja spadaju poljoprivredne površine, kanalizacijska mreža grada Varaždina i okolnih naselja te varaždinsko groblje, dok u točkaste antropogene izvore onečišćenja prije svega spada niz peradarskih farmi, koje se nalaze na užem ili širem području promatranih vodocrpilišta (slika 5-2).

Promatrano područje nalazi se u ravničarskom kraju s razvijenom poljoprivrednom proizvodnjom i poljoprivredne površine većim dijelom omeđuju područje grada Varaždina i okolnih naselja. Vodocrpilište Varaždin je lokacijski smješteno uz zapadni rubni dio grada Varaždina, dok su vodocrpilišta Bartolovec i Vinokovšćak nešto udaljenija od naseljenih područja. Sve tri lokacije promatranih vodocrpilišta su većim dijelom omeđena obradivim poljoprivrednim područjima. Radi boljeg i većeg prinosa usjevi se tretiraju mineralnim gnojivima, a kako je Varaždinski vodonosnik izgrađen uglavnom od šljunka i pijeska te je vrlo ranjiv na antropogena onečišćenja (Larva, 2004.), nitrati vrlo lako dospijevaju u podzemne vode te u određenoj mjeri završavaju u vodi koja se crpi na vodocrpilištima te pridonose ukupnoj količini nitrata.

Uz istočni rub vodocrpilišta Varaždin smješteno je gradsko groblje, koje predstavlja određenu vrstu hortikulturnog parka u kojem se primjenjuju poljoprivredne mjere za rast različitih vrsta biljaka. Obzirom na veličinu i blizinu opravdano je pretpostaviti da ovaj izvor onečišćenja u određenoj mjeri utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Varaždin.

Osim utjecaja mineralnih gnojiva i groblja na zastupljenost nitrata u podzemnoj vodi važno je spomenuti i utjecaj kanalizacije. Grad Varaždin i okolna naselja u velikoj mjeri imaju uređenu sanitarnu mrežu. Međutim kako je ona izgrađena prije više desetaka godina upitno je njezino stanje. Naime, kanalizacijska mreža u velikoj mjeri je postavljena otprilike kada i vodovodna

mreža, a gubici vode u vodovodnoj mreži iznose oko 40 % uslijed starih i trošnih cijevi. Stoga je opravdano pretpostaviti da je i poroznost kanalizacijske mreže visoka te da taj izvor onečišćenja također utječe na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi.

U bližoj ili široj okolici svih vodocrpilišta smještene su peradarske farme. Udaljenost farmi od vodocrpilišta bitno varira od lokacije do lokacije i najmanja je kod vodocrpilišta Varaždin, a najveća kod vodocrpilišta Bartolovec, što je obrnuto proporcionalno vrijednostima koncentracije nitrata na tim vodocrpilištima. Iz tog je razloga opravdano pretpostaviti da peradarske farme, kao točkasti izvori onečišćenja bitno utječu na kvalitetu podzemne vode.

U narednim analizama navedeni antropogeni izvori onečišćenja su locirani te je kvantificiran njihov utjecaj.

#### **5.4 Numerički modeli toka podzemne vode na utjecajnom području promatranih vodocrpilišta**

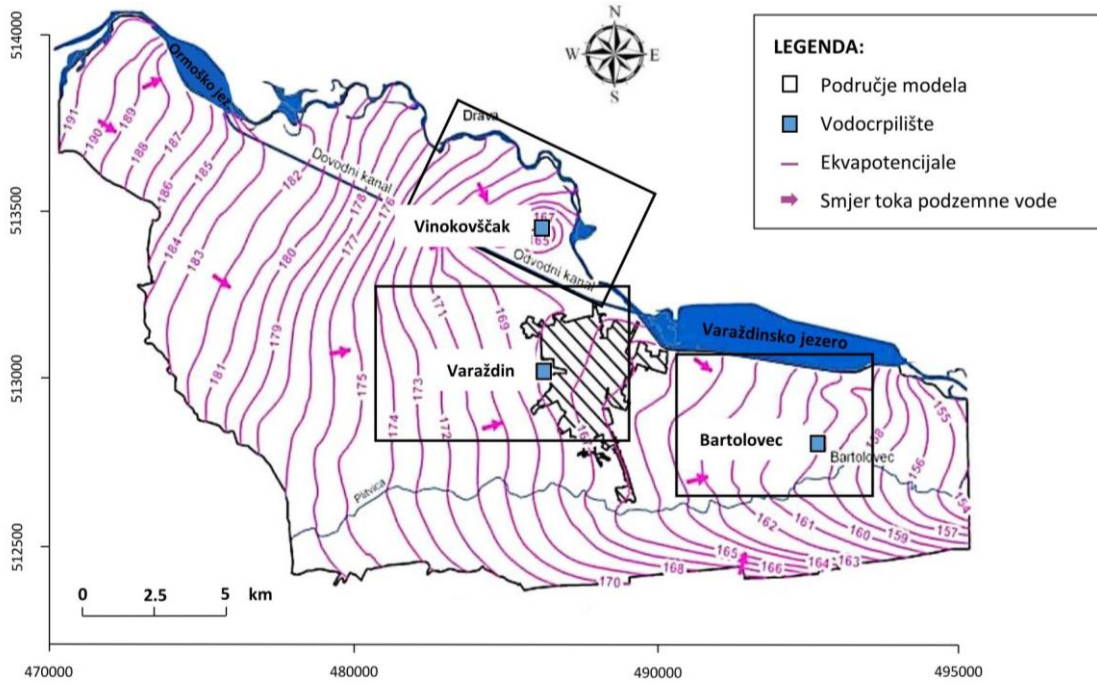
U svrhu određivanja područja utjecaja promatranih vodocrpilišta u radnim uvjetima i lociranja izvora onečišćenja nitratima u okviru ovog rada izrađeni su modeli toka podzemne vode u području svakog promatranog vodocrpilišta. Prilikom kreiranja modela strujanja podzemnih voda korišten je MODFLOW kod (engl. *Modular three-dimensional finite difference groundwater flow*) u sklopu programskog alata GMS 10.3 (*Groundwater Modeling System*). MODFLOW je razvijen 1984. godine unutar organizacije *United States Geological Survey* (USGS), a predstavlja računalni program za trodimenzionalni prikaz strujanja podzemnih voda u višeslojnim sredinama uz različite rubne uvjete. Simulacija je provedena za stacionarne uvjete strujanja (McDonald i Harbaugh, 1988).

##### **5.4.1 Prostorna diskretizacija**

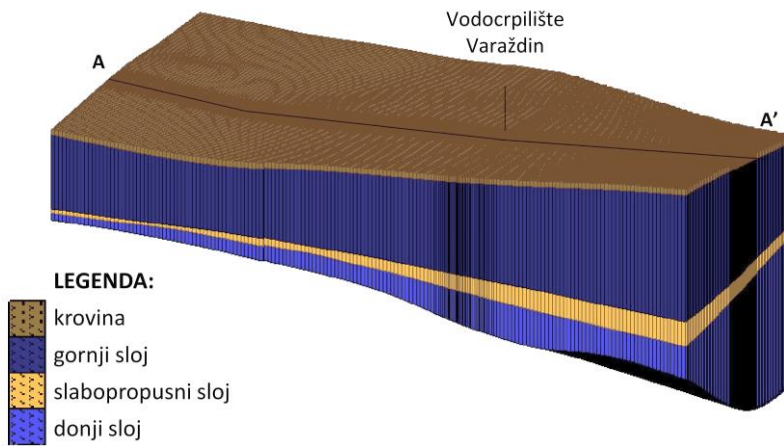
Na promatranom području postoje numerički modeli simulacija toka podzemne vode, koji obuhvaćaju čitavo područje Varaždinskog vodonosnika te daju širu sliku o razinama i toku podzemne vode (Urumović, 1990; Larva, 2008). U svrhu određivanja područja utjecaja promatranih vodocrpilišta na temelju postojećeg modela dobivenog od Larva (2008) izrađeni su modeli toka podzemne vode na području svakog promatranog vodocrpilišta. U navedenom istraživanju je model toka podzemne vode kalibriran prema razinama podzemne vode u piezometrima na čitavom području Varaždinskog vodonosnika na dan 20. ožujka 2003. godine

(slika 5-47). Naime, analizom oscilacija podzemne vode u piezometrima za razdoblje od 2000. do 2004. godine je zaključeno da stanje na navedeni datum odgovara srednjim hidrološkim uvjetima u vodonosniku. Rezultati navedenog istraživanja su korišteni u svrhu kalibracije u izradi novih modela, koji obuhvaćaju uže područje svakog promatranog vodocrpilišta. Na temelju dobivenih modela odredit će se zone utjecaja i zone prihranjivanja promatranih vodocrpilišta u radnim uvjetima te će se u tom području locirati izvori onečišćenja nitratima.

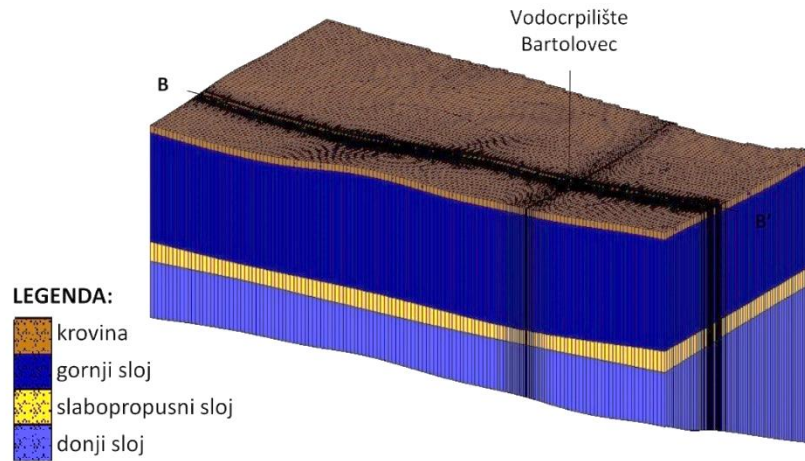
Inicijalne vrijednosti zone utjecaja vodocrpilišta na tok podzemne vode određene su na temelju prethodnih istraživanja o zoni prihranjivanja i zoni utjecaja crpljenja u međuzrnskim vodonosnicima (Hansen, 1991; Fileccia, 2015; El-Hames, 2019). Te vrijednosti su prilagođene u postupku kalibracije modela. Dakle, geometrija modela je određena u postupku kalibracije na način da se odredila dovoljna udaljenost u svim smjerovima od svakog pojedinog bunara na vodocrpilištu tako da u radnim uvjetima bunari nemaju utjecaj na tok podzemne vode u graničnim područjima modela (Slika 5-47). Horizontalna diskretizacija učinjena je ortogonalnom mrežom metodom konačnih diferencija. Početna veličina prostornih elemenata iznosi 50x50 m, da bi u području vodocrpilišta bila smanjena na veličinu 20x20 m, zbog točnijeg prikaza strujanja u područjima većih gradijenata. Vertikalna diskretizacija je napravljena pomoću četiri sloja koji predstavljaju krovinske naslage vodonosnika, zatim prvi vodonosni sloj, slabopropusni sloj i drugi vodonosni sloj. Krovinske naslage na područjima vodocrpilišta Bartolovec i Varaždin ne prelaze 2,5 m, dok na području vodocrpilišta Vinokovščak iznose preko 5 m (Larva, 2008). Slabopropusni sloj gline je na područjima vodocrpilišta Varaždin i Bartolovec debljine oko 5 m, dok na području vodocrpilišta Vinokovščak isklinjava te je na toj lokaciji modeliran samo jedan vodonsni sloj. Kote krovinskih naslaga su digitalizirane na temelju Osnovne geološke karte, listovi Varaždin i Čakovec (Šimunić et al., 1982) i dodatno su kalibrirane na temelju litološke determinacije jezgra bušotina bunara. Debljine vodonosnih slojeva i slabopropusnog sloja su određene rezultatima prethodnih istraživanja (Larva, 2008), a također su dodatno kalibrirane na temelju litološke determinacije jezgra bušotina bunara na svakoj lokaciji. Trodimenzionalni prikazi modeliranih područja promatranih vodocrpilištima prikazani su na slikama 5-48, 5-49 i 5-50.



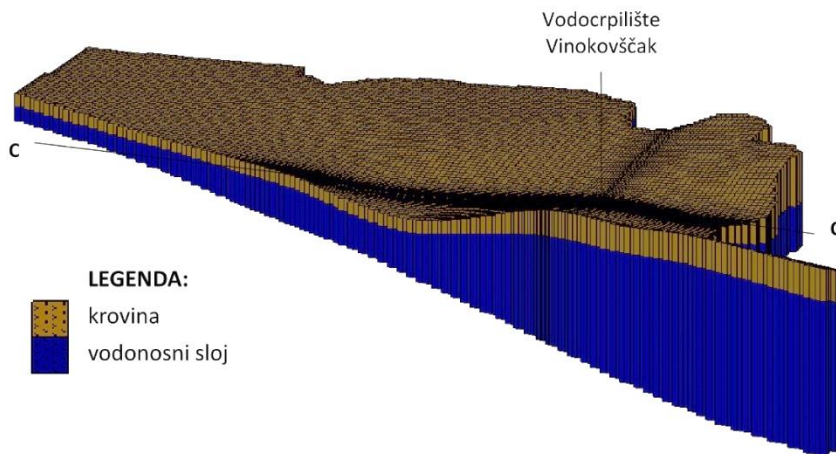
Slika 5-47 Područje modela vodocrpilišta Bartolovec, Varaždin i Vinokovščak s ekvipotencijalama na dan 20. ožujka 2003 dobiven od Larva (2008)



Slika 5-48 Trodimenzionalni prikaz modeliranog područja na vodocrpilištu Varaždin



Slika 5-49 Trodimenzionalni prikaz modeliranog područja na vodocrpilištu Bartolovec



Slika 5-50 Trodimenzionalni prikaz modeliranog područja na vodocrpilištu Vinokovščak

#### 5.4.2 Hidrogeološki parametri modela

U svrhu izrade modela toka podzemne vode svakoj ćeliji prostorne mreže potrebno je dodijeliti odgovarajuće hidrogeološke parametre. Vrijednost hidrauličke vodljivosti predstavlja bazičnu vrijednost u modeliranju strujanja podzemne vode na temelju koje se, uz definiranu debljinu sloja, u sklopu programskog rješenja računa transmisivnost vodonosnih slojeva. Osim toga, za uspješno određivanje vektora brzina strujanja, pomoću kojih se definira priljevno područje vodocrpilišta i vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku, potrebno je poznavati vrijednosti efektivne poroznosti vodonosnih slojeva.

Vrijednosti hidrauličkih vodljivosti na sve tri promatrane lokacije mjerene su na temelju rezultata pokusnih crpljenja, a za potrebe izrade modela vrijednosti su prilagođene kalibriranim



vrijednostima iz prethodnih istraživanja (Larva, 2008). Na numeričkom modelu vodocrpilišta Varaždin u gornjem vodonosnom sloju je usvojena vrijednost od 250 m/dan, a u donjem 90 m/dan. Na području vodocrpilišta Bartolovec u gornjem vodonosnom sloju je usvojena vrijednost od 280 m/dan, a u donjem 100 m/dan. Na području vodocrpilišta Vinokovšćak, gdje postoji samo jedan vodonosni sloj je usvojena vrijednost od 160 m/dan. Vrijednosti horizontalne i vertikalne hidrauličke vodljivosti krovinske naslage iznose 0.1 m/day i 0.01 m/day, a slabopropusnog sloja gline, koji dijeli vodonosnik na dva dijela iznose  $1E-3$  m/day i  $1E-4$  m/day (Larva, 2008). U područjima modela pretpostavljena je horizontalna izotropnost, dok je vertikalna anizotropnost izražena omjerom  $K_h/K_v = 1/10$  (Larva, 2008). Podina vodonosnika je određena kao nepropusna granica.

Podaci o efektivnoj poroznosti vodonosnih slojeva su procijenjeni na temelju litološkog sastava vodonosnika i preuzeti su iz prethodnih istraživanja (Gjetvaj, 1990). Za oba vodonosna sloja vrijednost efektivne poroznosti iznosi 23 %.

#### 5.4.3 Rubni uvjeti

Prilikom modeliranja toka podzemne vode na područjima promatranih vodocrpilišta u okviru programskog modeliranja u GMS programu korišteni su rubni uvjeti *specified head (CHD)*, *recharge* i *well*, koji su opisani u poglavlju 3.9.

Rubnim uvjetom *specified head (CHD)* simulirane su poznate razine podzemne vode na granicama modela preuzete iz modela toka podzemne vode, koji je izrađen za srednje hidrološke uvjete vodonosnika (Slika 5-47) (Larva, 2008).

Obnavljanje podzemne vode infiltracijom oborina je definirano *recharge (RCH)* paketom u prvoj aktivnoj ćeliji promatrajući od površine terena, koji predstavlja granicu sa stalnim dotokom. Vrijednost koja se unosi u model predstavlja količinu vode koja ulazi u sustav podzemne vode, a ne količinu oborina, stoga je potrebno definirati vrijednost infiltracije. S ciljem određivanja vertikalne bilance podzemne vode razmotren je režim oborina na hidrometeorološkoj postaji Varaždin u razdoblju od 1993. do 2017. godine. U tom je razdoblju prosječna godišnja količina oborina iznosila 880 mm. Na područjima vodocrpilišta Bartolovec i Varaždin debljina krovinskih naslaga iznosi 2,5 m, stoga je usvojena vrijednost efektivne infiltracije od 35 % ukupnih oborina (308 mm/god), dok na području vodocrpilišta Vinokovšćak krovinske naslage prelaze 2,5 m te je usvojena vrijednost efektivne infiltracije od

20 % ukupnih oborina (176 mm/god), što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima (Patrčević, 1995).

Crpljenje vode na promatranim vodocrpilištima simulirano je *well* paketom, koji omogućava simulaciju crpljenja vode iz modela. Nakon stavljanja u mirovanje vodocrpilišta Varaždin, količina crpljenja podzemne vode povećavala se na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovšćak da bi se u posljednjih nekoliko godina dosegla konstantna razina, obzirom na trenutne potrebe za pitkom vodom u regionalnom vodovodu Varaždin. Kako prikupljeni podaci o količinama crpljene vode datiraju do 2017. godine, upravo su podaci iz te godine odabrani u postupku izrade modela toka podzemne vode na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovšćak. Na vodocrpilištu Bartolovec su tada bila aktivna četiri bunara iz gornjeg (*B1, B2, B5, B7*) i četiri bunara iz donjeg vodonosnog sloja (*B3, B4, B6, B8*), što odgovara današnjoj situaciji. Na lokaciji vodocrpilišta Vinokovšćak postoje tri bunara (*B1, B2, B3*), koji uslijed isklinjavanja slabopropusnog sloja gline na toj lokaciji crpe vodu iz jedinstvenog vodonosnog sloja u kojem dolazi do miješanja vode iz oba vodonosna sloja. Na vodocrpilištu Varaždin količina crpljenja podzemne vode sustavno se smanjivala od 1998. do 2004. godine kada je to vodocrpilište stavljeno u fazu mirovanja. Kako bi se odredio utjecaj vodocrpilišta u radnim uvjetima, kod izrade modela toka podzemne vode simulirano je crpljenje iz 1997. godine, koja predstavlja zadnju godinu prije smanjivanja količine crpljenja. U toj godini na vodocrpilištu je bilo aktivno osam bunara iz gornjeg vodonosnog sloja (*B3-B10*), dok je jedan bunar iz donjeg vodonosnog sloja (*B11*) pušten u pogon tek 2005. godine. Kako bi se odredio utjecaj tog bunara u donjem vodonosnom sloju, u modelu toka podzemne vode je simulirano crpljenje iz 2005. godine kada je količina crpljenja iz tog bunara bila najveća.

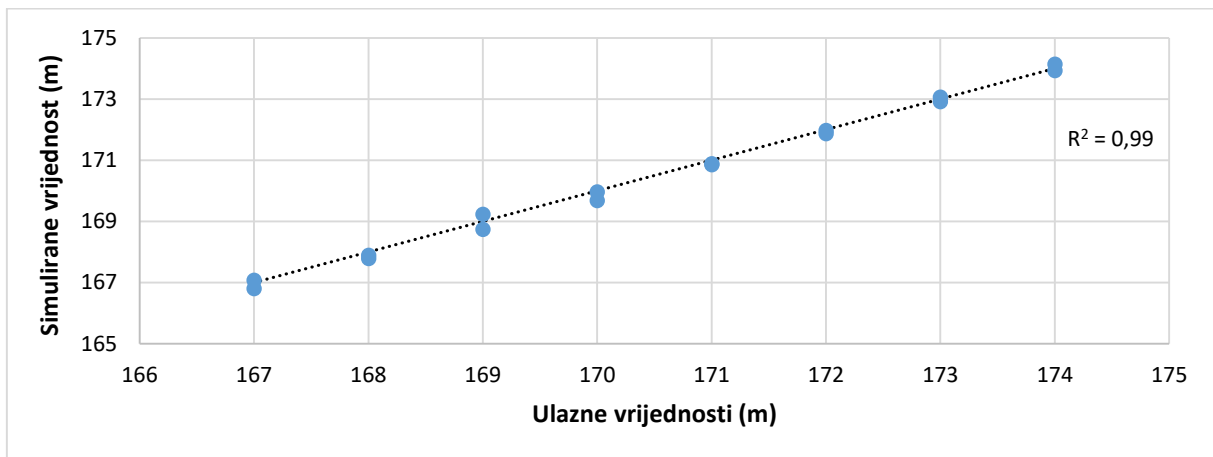
Kako su se tijekom promatranog jednogodišnjeg razdoblja mijenjali aktivni bunari na sve tri lokacije na način da je na jednom bunaru u određenom trenutku količina crpljenja bila veća, a u drugom manja ili crpljenja uopće nije bilo, iz ukupne godišnje količine crpljenja izračunat je dnevni prosjek (tablica 5-16) te je taj podatak korišten u simulaciji.

Tablica 5-16 Simulirane količine crpljenja

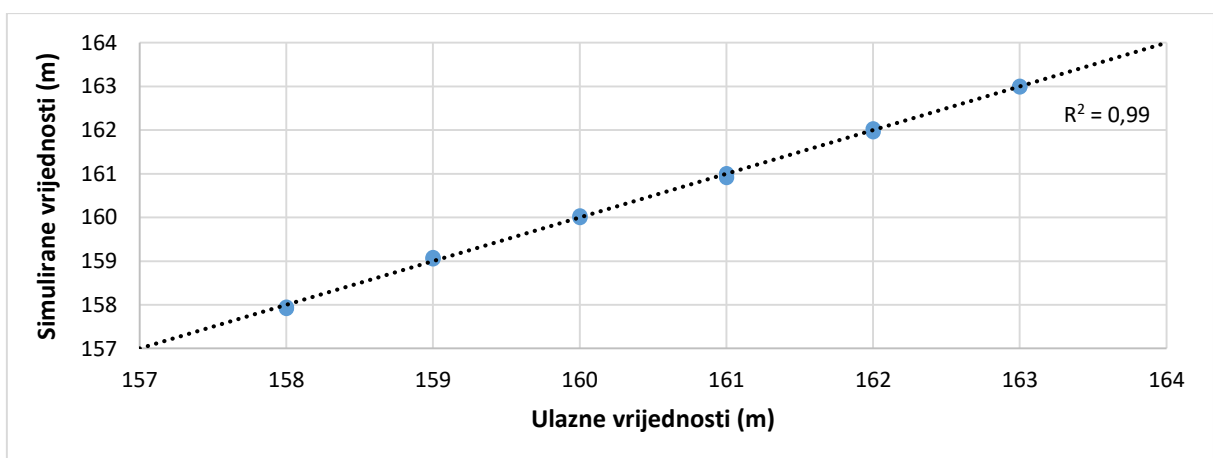
<b>Bartolovec</b>	<b>Količina crpljenja (m<sup>3</sup>/dan)</b>	<b>Varaždin</b>	<b>Količina crpljenja (m<sup>3</sup>/dan)</b>	<b>Vinokovšćak</b>	<b>Količina crpljenja (m<sup>3</sup>/dan)</b>
B1-B8	2111,93	B3-B10	3145,01	B1-B3	2334,45
		B11	1842,62		

5.4.4 Kalibracija modela

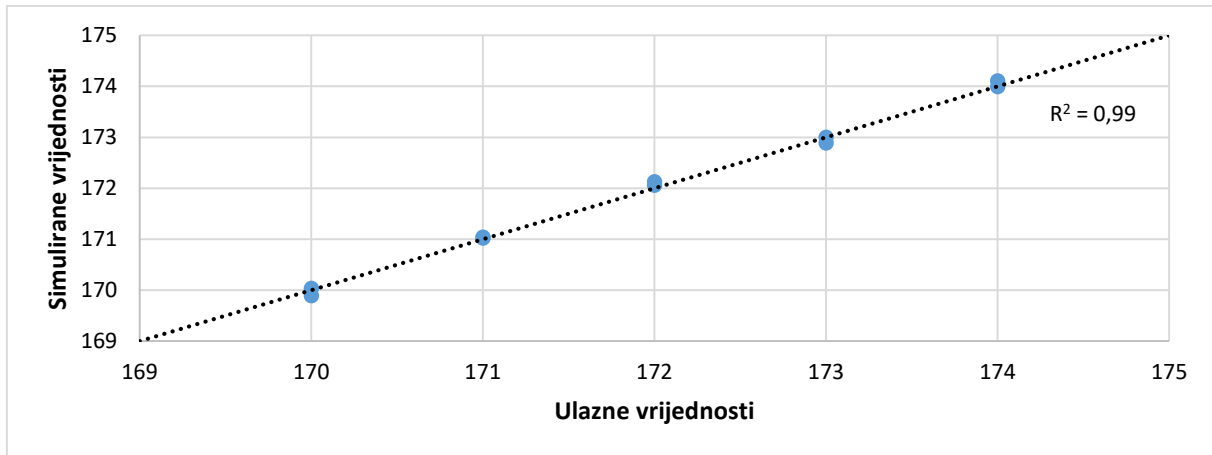
Kao referentne vrijednosti za kalibraciju modela uzete su poznate vrijednosti razine podzemne vode u rubnim područjima modela i onim područjima unutar domene, koji ne ovise o simuliranoj količini crpljenja na bunarima, a preuzete su iz kalibriranog modela toka podzemne vode za srednje hidrološke uvjete u vodonosniku, koje su prikazane na slici 5-47 (Larva, 2008). Vrijednosti su prilagođavane dok nije postignuti zadovoljavajući stupanj slaganja ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode. Na slikama 5-51, 5-52 i 5-53 su prikazani dijagrami usporedbe ulaznih i simuliranih piezometarskih razina na promatranim vodocrpilištima u gornjem vodonosnom sloju. Koeficijent determinacije u odnosu na pravac savršenog uklapanja na svim lokacijama je veći od 0,99.



Slika 5-51 Usporedba ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode na lokaciji vodocrpilišta  
Varaždin



Slika 5-52 Usporedba ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode na lokaciji vodocrpilišta  
Bartolovec



Slika 5-53 Usporedba ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode na lokaciji vodocrpilišta Vinokovščak

Rezultati toka podzemne vode na tri promatrana vodocrpilišta, dobiveni na temelju podataka opisanih u ovom potpoglavlju, prikazani su u poglavlju 6.

## 5.5 Prostorna distribucija koncentracije nitrata i statistička kvantifikacija izvora onečišćenja

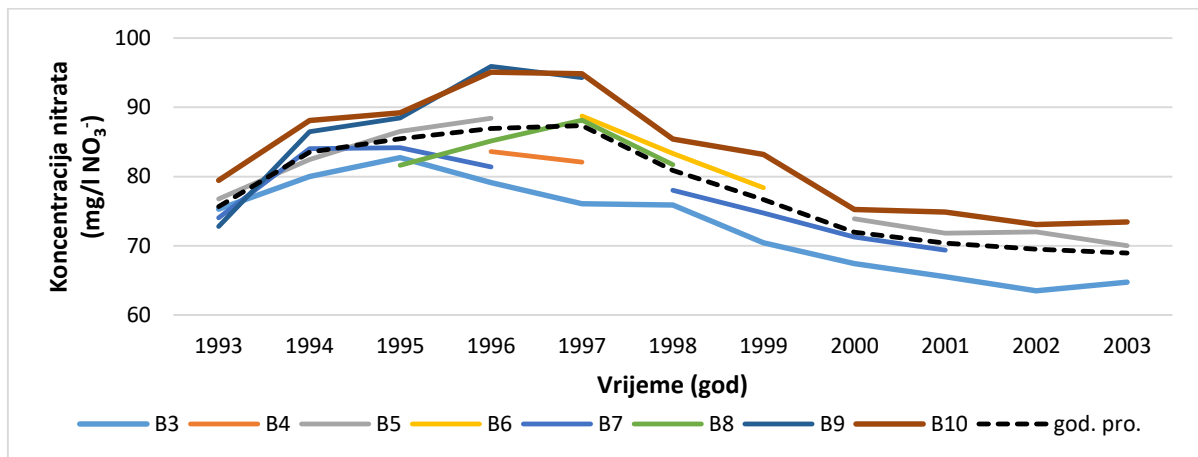
Kvaliteta podzemne vode na promatranim vodocrpilištima kontrolira se na bunarima i piezometrima na način kako je opisano u poglavlju 5.2.1. U svrhu uvida u prostornu distribuciju koncentracije nitrata na svim promatranim vodocrpilištima promatrani su godišnji prosjeci koncentracije nitrata na bunarima. Na vodocrpilištu Varaždin određeno je desetogodišnje razdoblje od 1994. do 2003. godine, kada je to vodocrpilište bilo aktivno, dok je na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovščak određeno posljednje promatrano desetogodišnje razdoblje, dakle od 2008. do 2017. godine. Zbog samo jednog aktivnog bunara na vodocrpilištu Varaždin 2 (*B11*) na toj lokaciji nije moguće provesti ovakvu vrstu analize.

### 5.5.1 Prostorna distribucija koncentracije nitrata

Prvi korak u određivanju prostorne distribucije koncentracije nitrata na vodocrpilištu je analiza vremenskih nizova na svakom bunaru unutar polja vodocrpilišta kako bi se utvrdilo postojanje pravilnih odnosa koncentracije nitrata u vremenu na svakoj lokaciji. Ukoliko se ovakvi pravilni

odnosi utvrde potrebno je interpolacijskom metodom odrediti prostornu distribuciju koncentracije nitrata.

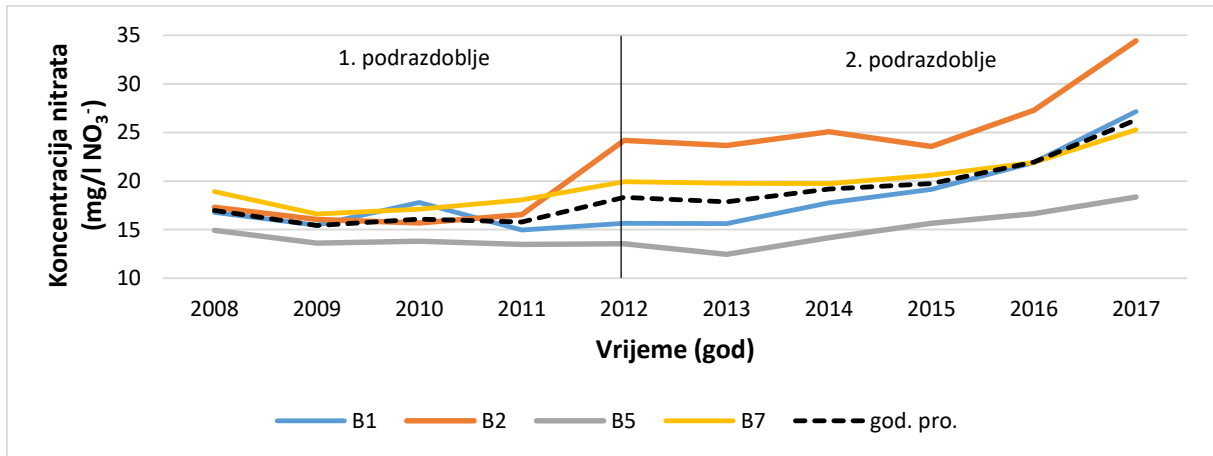
Na svim lokacijama je uočeno da je tijekom cijelog promatranog razdoblja na nekim bunarima koncentracija nitrata bila viša u odnosu na druge bunare. Tako je na vodocrpilištu Varaždin 1 najniža koncentracija nitrata zabilježena na bunaru *B3*, a najviša na bunaru *B10*, dok su vrijednosti na ostalim bunarima unutar tog intervala (slika 5-54). Također je uočena dobra usklađenost krivulja godišnjih prosjeka pa kako raste koncentracija na jednom bunaru raste i na drugom bunaru i obratno, što potvrđuje vrijednost koeficijenta korelacije godišnjih prosjeka koncentracije nitrata na bunarima *B3* i *B10* koja iznosi 0,86.



Slika 5-54 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Varaždin 1

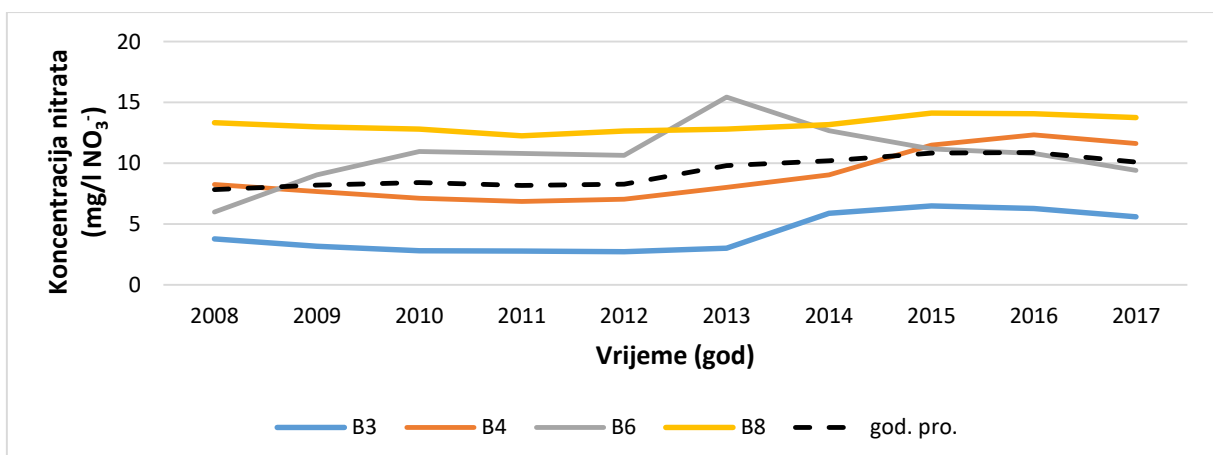
U gornjem vodonosnom sloju na vodocrpilištu Bartolovec 1 vremenski nizovi ukazuju na postojanje dva podrazdoblja, prvo do 2012. i drugo nakon te godine. U prvom podrazdoblju nisu utvrđeni pravilni odnosi prostorne distribucije koncentracije nitrata na bunarima, dok su se u drugom podrazdoblju ustalili odnosi u vrijednostima koncentracije. Obzirom na oscilacije u vrijednostima koncentracije nitrata na bunarima u prvom podrazdoblju i nepostojanju pravilnih odnosa između njih, u daljnjoj analizi korišteni su podaci iz drugog razdoblja. Kako drugo podrazdoblje traje do kraja promatranog razdoblja, naredne analize odražavaju aktualno stanje na promatranom vodocrpilištu. Najniža koncentracija nitrata je zabilježena na bunaru *B5*,

a najviša na bunaru *B2* (slika 5-55). Vrijednost koeficijenta korelacije na bunarima *B2* i *B5* iznosi 0,84, što ukazuje na jaku povezanost dvaju skupova podataka.



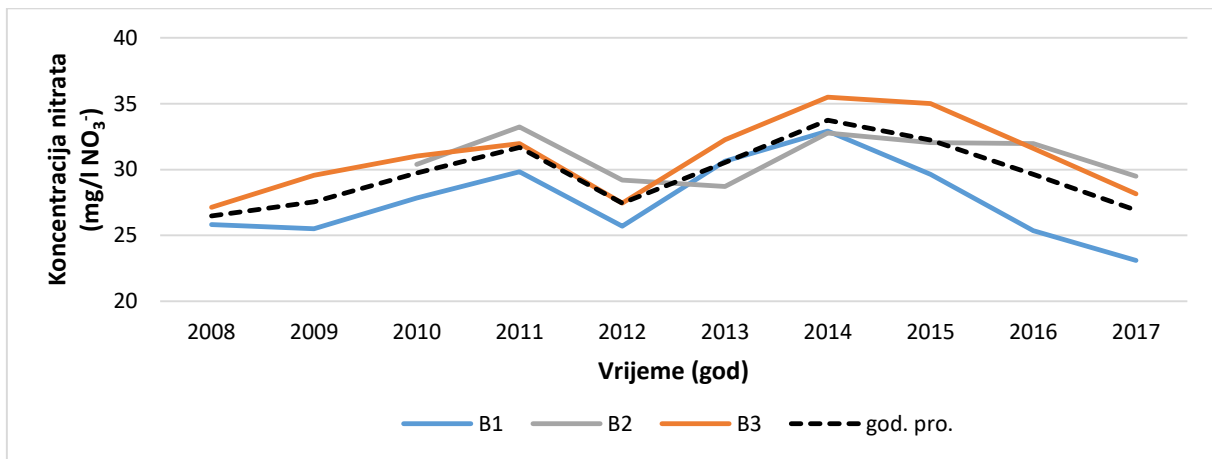
Slika 5-55 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Bartolovec 1

U donjem vodonosnom sloju na vodocrpilištu Bartolovec 2 uočena je dobra povezanost u vrijednostima koncentracije nitrata na bunarima tijekom cijelog promatranog razdoblja. Najniža koncentracija nitrata zabilježena je na bunaru *B3*, a najviša na bunaru *B8* (slika 5-56). Izuzetak je bunar *B6*, u kojem vrijednosti osciliraju na način da je u nekim godinama vrijednost koncentracije nitrata viša, a u drugima manja u odnosu na bunare *B4* i *B8*. Ipak, u pravilu se vrijednosti koncentracije nitrata na ovom bunaru nalaze između vrijednosti na bunarima *B3* i *B8*, uz izuzetak u 2013. godini. Vrijednost koeficijenta korelacije između bunara *B3* i *B8* iznosi 0,89.



Slika 5-56 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Bartolovec 2

Na vodocrpilištu Vinokovščak najniža koncentracija nitrata je zabilježena na bunaru *B1*, a najviša na bunaru *B3* tijekom gotovo cijelog promatranog razdoblja. Koncentracija nitrata na bunaru *B2* oscilira u vremenu pa je tako u nekim godinama na tom bunara koncentracija nitrata najviša, a u nekim najniža (5-57). Vrijednost koeficijenta korelacije između bunara *B1* i *B3* iznosi 0,83 što ukazuje na dobru povezanost dvaju skupova podataka.



Slika 5-57 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Vinokovščak

U tablici 5-17 su prikazane vrijednosti koeficijenta korelacije na promatranim vodocrpilištima između bunara na kojima je zabilježena najmanja, odnosno najveća koncentracija nitrata. Sve vrijednosti su veće od 0,75, što ukazuje na jaku povezanost dvaju skupova podataka. U svrhu ocjene pouzdanosti korišten je t-test i sve vrijednosti su veće od kritične vrijednosti na razini značajnosti od 95 %, tako da se dobivene vrijednosti koeficijenta korelacije mogu smatrati pouzdanima. Na svim lokacijama je utvrđeno postojanje pravilnih odnosa koncentracije nitrata u vremenu, stoga se na temelju te činjenice mogu izraditi prostorne distribucije koncentracije nitrata na promatranim vodocrpilištima.

Tablica 5-17 Vrijednosti koeficijenta korelacije između pojedinih bunara na promatranim vodocrpilištima

<b>Varaždin 1</b> B3 - B10	<b>Bartolovec 1</b> B2 - B5	<b>Bartolovec 2</b> B3 - B8	<b>Vinokovščak</b> B1 - B3
0,86	0,84	0,89	0,83

U svrhu izrade prostorne distribucije koncentracije nitrata na promatranim vodocrpilištima korištena je metoda običnog kriginga, a u tu svrhu korišten je programski alat *Surfer 13*. Prostorna distribucija izrađena je u interpoliranom području, dakle samo u prostoru koje je omeđeno kontrolnim točkama (bunarima i piezometrima).

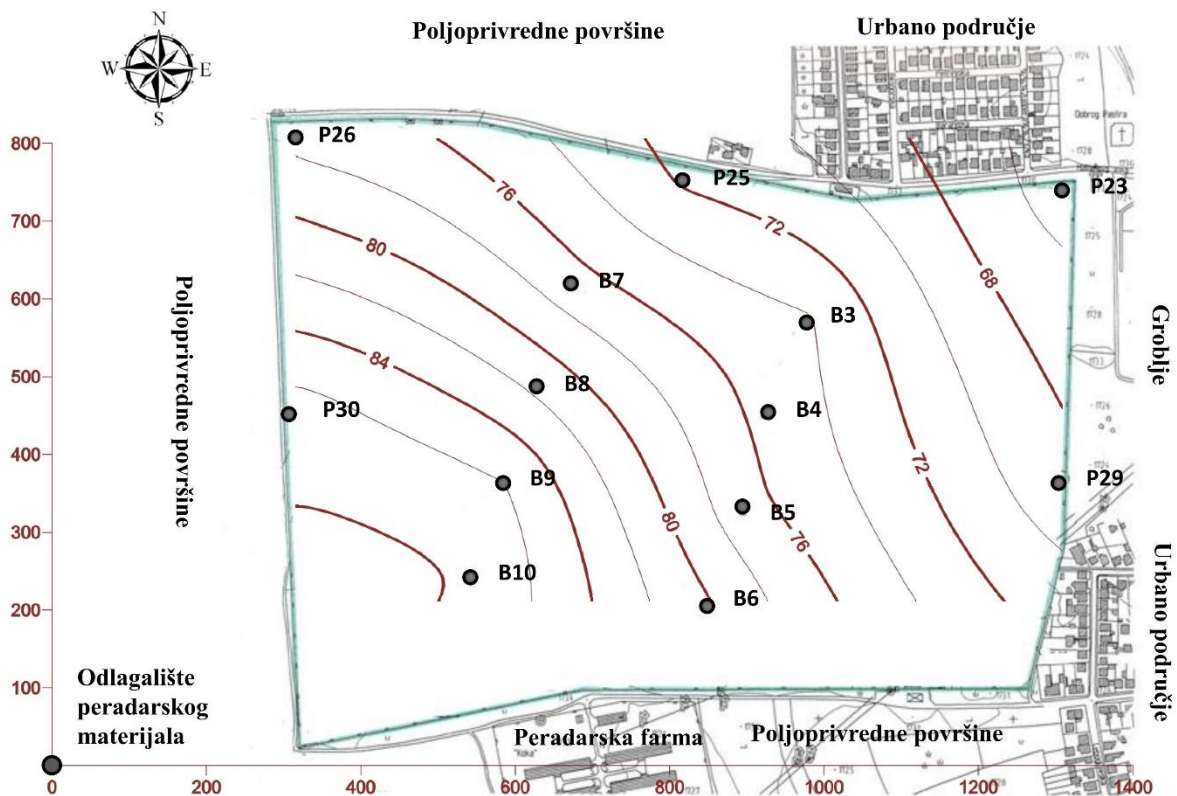
Kao ulazni podaci koncentracije nitrata, odnosno kontrolne točke na vodocrpilištu Varaždin, izračunate su aritmetičke sredine na bunarima i piezometrima u razdoblju od 1994. do 2003. godine, kada je to vodocrpilište bilo aktivno. U tom razdoblju je bilo aktivno osam bunara (*B3-B10*) i pet piezometara (*P23, P25, P6, P29, P30*) koji zahvaćaju gornji vodonosni sloj. Kako se u tom razdoblju nije zahvaćala voda iz donjeg vodonosnog sloja, analizu nije bilo moguće provesti u tom sloju. Bunar *B11*, koji je pušten u rad 2005. godine jedini zahvaća donji vodonosni sloj, međutim zbog samo jednog mjesta uzorkovanja analizu u tom sloju nije bilo moguće provesti ni u kasnijem razdoblju. U tablici 5-18 su prikazane kontrolne koncentracije nitrata i reziduali ( $\Delta$ ) dobiveni metodom Kriginga.

Tablica 5-18 Kontrolne vrijednosti koncentracije nitrata i reziduali na vodocrpilištu Varaždin

<b>Bunar / piezometar</b>	<b>Kontrolne koncentracije</b>	
	<b>nitrata</b> (mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	<b><math>\Delta</math></b> (mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
B3	74,14	0,0497
B4	75,35	-0,0052
B5	76,70	-0,0312
B6	80,04	0,0146
B7	76,71	-0,0250
B8	81,42	0,0037
B9	85,92	0,0651
B10	87,80	0,0499
P23	65,03	-0,0334
P25	71,67	-0,0313
P26	77,40	-0,0307
P29	68,62	-0,0372
P30	87,00	0,0354



Kako je razvidno sa slike 5-58 distribucija izolinija pokazuje povećanje koncentracije nitrata u smjeru sjeveroistok-jugozapad. Povećanje je poprilično izraženo u promatranom interpoliranom području pa tako na udaljenosti od otprilike 1000 m od piezometra P23 do bunara B10 raste s početnih 65,03 mg/l  $\text{NO}_3^-$  na 87,80 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Obzirom na tok podzemne vode i procijenjen utjecaj vodocrpilišta u radnim uvjetima te porast koncentracije u koncentričnim kružnicama ova analiza ukazuje na postojanje dominantnog točkastog izvora onečišćenja u smjeru porasta koncentracije nitrata. Naime, jugozpadno od lokacije vodocrpilišta nalazi se odlagalište peradarskog materijala iz peradarskih farmi. Na uzvodnom, zapadnom dijelu od odlagališta na udaljenosti od oko 700 m nalazi se piezometar PDS7 koji zahvaća gornji vodonosni sloj (slika 6-7). U periodu od 2004. do 2006. godine uzorkovna voda na toj lokaciji nije premašivala vrijednost od 41 mg  $\text{NO}_3^-$ /l (Larva, 2008). Iz tog razloga je opravdano pretpostaviti da je lokacija odlagališta glavni izvor onečišćenja nitratima. Narednim analizama kvantificirat će se utjecaj odlagališta na koncentraciju nitrata na vodocrpilištu.



Slika 5-58 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1

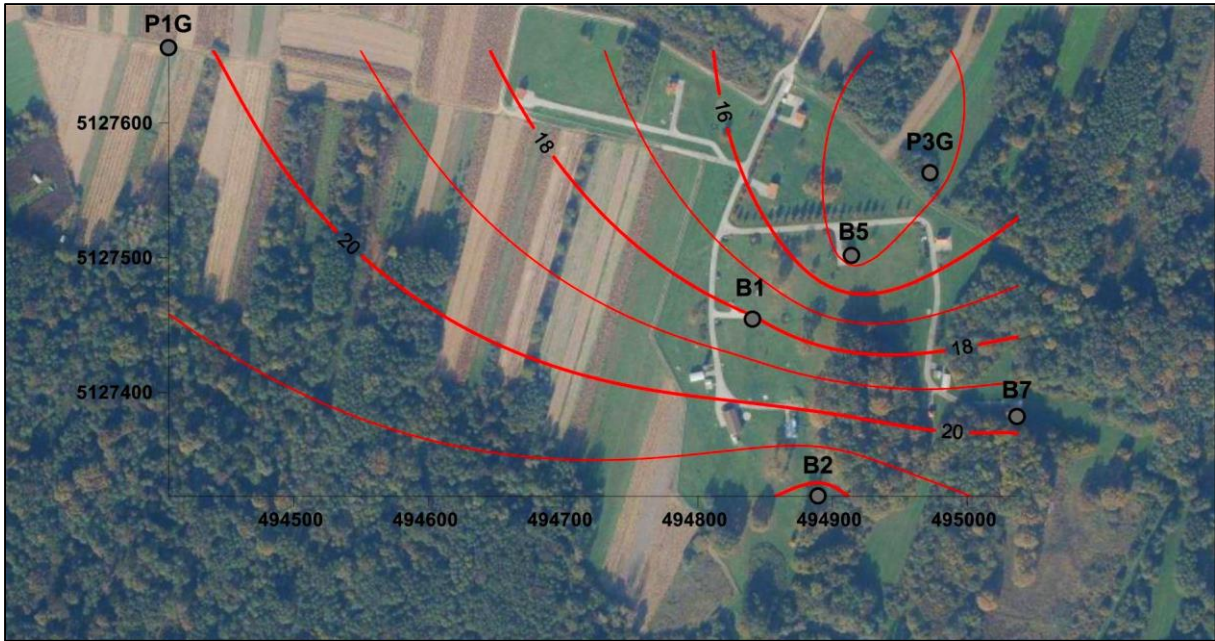
Kao ulazni podaci koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec izračunate su aritmetičke sredine na bunarima i piezometrima u razdoblju od 2008. do 2017. za donji vodonosni sloj

(Bartolovec 2), odnosno od 2012. do 2017. godine za gornji vodonosni sloj (Bartolovec 1), kada je utvrđeno postojanje pravilnih odnosa koncentracije nitrata u vremenu. Na toj lokaciji je u promatranom razdoblju bilo aktivno četiri bunara (*B1, B2, B5, B7*) i dva piezometra (*P1G, P3G*) koji zahvaćaju vodu iz gornjeg te četiri bunara (*B3, B4, B6, B8*) koji zahvaćaju vodu iz donjeg vodonosnog sloja. Prostorne distribucije koncentracija nitrata na ovoj lokaciji zasebno su izrađene za gornji i zasebno za donji vodonosni sloj, a kontrolne koncentracije nitrata i reziduali ( $\Delta$ ) za oba sloja su prikazani u tablici 5-19.

Tablica 5-19 Kontrolne vrijednosti koncentracije nitrata i reziduali na vodocrpilištu Bartolovec

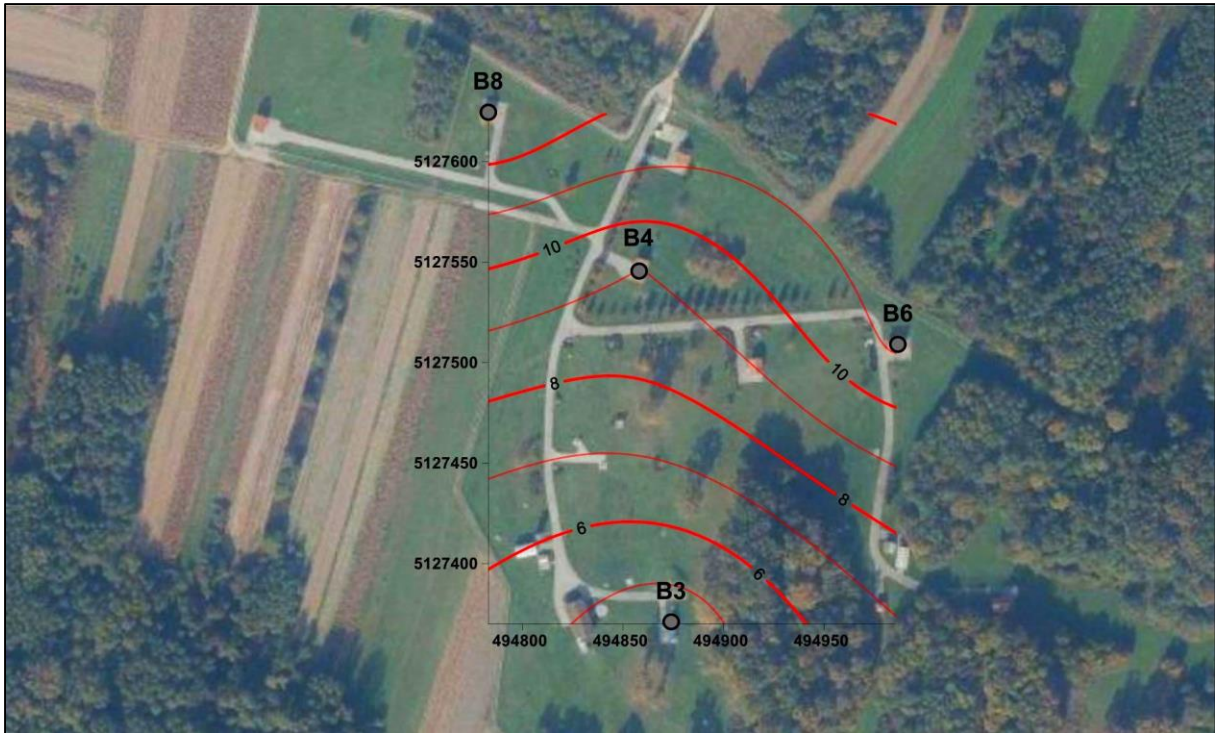
Bunar / piezometar	Kontrolne koncentracije	
	nitrata (mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	$\Delta$ (mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
B1 - gornji sloj	18,22	0,0065
B2 - gornji sloj	22,37	0,0119
B3 - donji sloj	4,30	-0,0258
B4 - donji sloj	9,02	-0,0299
B5 - gornji sloj	14,67	-0,0720
B6 - donji sloj	11,21	0,0227
B7 - gornji sloj	19,79	0,0030
B8 - donji sloj	13,07	-1,65 x 10 <sup>-13</sup>
P1G - gornji sloj	20,28	1,87 x 10 <sup>-10</sup>
P3G - gornji sloj	14,81	-0,0146

Distribucija izolinija koncentracije nitrata u gornjem vodonosnom sloju na vodocrpilištu Bartolovec 1 pokazuje porast koncentracije iz smjera sjevera prema jugu i jugozapadu (slika 5-59). Unutar interpoliranog područja koncentracija nitrata se relativno sporo mijenja u prostoru i takvi rezultati ne ukazuju na postojanje točkastih izvora onečišćenja u blizini samog vodocrpilišta, već se ovakva distribucija koncentracije nitrata može objasniti površinskim izvorima onečišćenja, kao što su poljoprivredne površine, kojima je u većoj mjeri vodocrpilište omeđeno. Obilaskom terena u priljevnom području vodocrpilišta nisu uočeni potencijalni točkasti izvori onečišćenja. Za razliku od vodocrpilišta Varaždin, na ovoj lokaciji postoji manji broj mjesta uzorkovanja te se u okolici vodocrpilišta nalaze samo dva aktivna piezometra na sjevernoj strani, što smanjuje točnost ovakve vrste analize.



Slika 5-59 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1

Distribucija izolinja koncentracije nitrata u donjem vodonosnom sloju na vodocrpilištu Bartolovec 2 pokazuje porast koncentracije u smjeru jug-sjever, što je u suprotnosti u odnosu na gornji vodonosni sloj (slika 5-60). Iako je u ovom vodonosnom sloju kvaliteta vode bitno veća u odnosu na gornji vodonosni sloj, što je i razumljivo obzirom na prisutnost slabo propusnog sloja gline koji dijeli dva sloja, analiza utjecaja vodocrpilišta je pokazala da je utjecaj crpljenja vode bitno veći u donjem sloju, odnosno putanje priljevnog područja zahvaćaju veću površinu prema sjeveru i jugu. Bitno većim utjecajem crpljenja u donjem u odnosu na gornji sloj može se objasniti inverzna prostorna distribucija koncentracije nitrata u vodonosnim slojevima. Međutim, za detaljniju analizu i u ovom sloju potrebno je uspostaviti mrežu piezometara.



Slika 5-60 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2

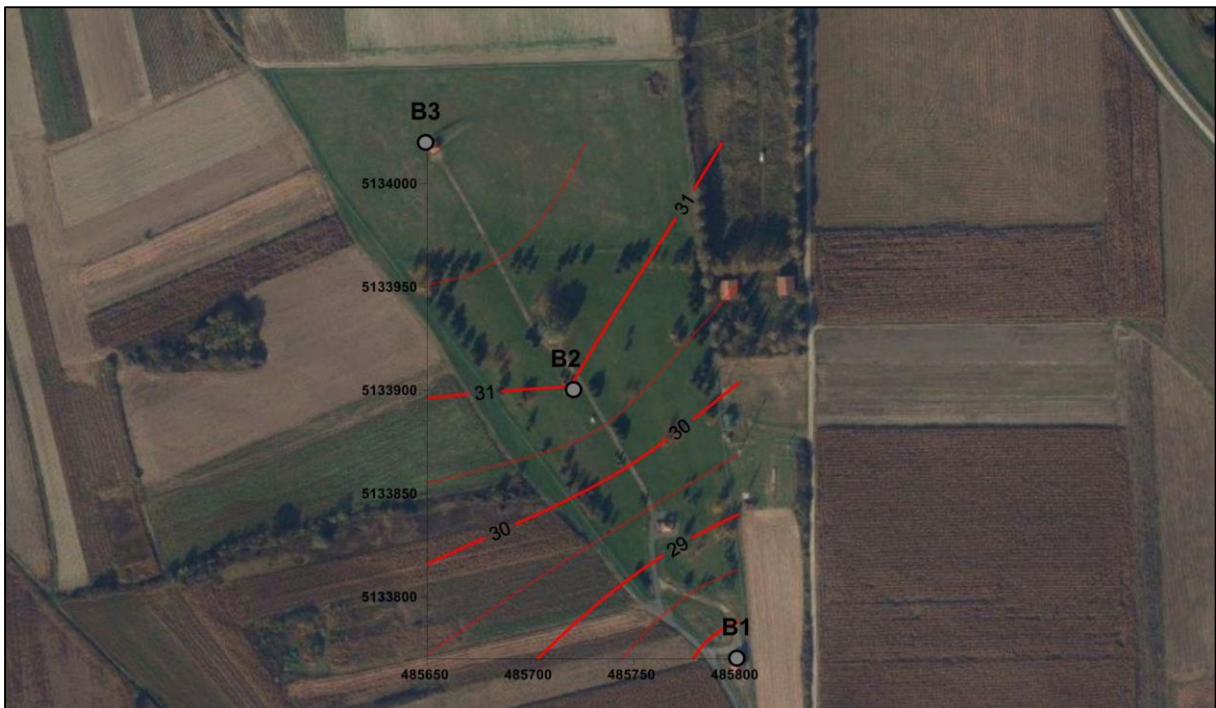
Za ulazne, odnosno kontrolne podatke za izradu prostorne distribucije koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak izračunate su aritmetičke sredine na raspoloživim bunarima (B1, B2, B3) u razdoblju od 2008. do 2017. godine (tablica 5-20), koji crpe vodu iz jedinstvenog vodonosnog sloja. Naime, unutar užeg prostora na ovom vodocrpilištu ne postoji mreža aktivnih piezometara te je analiza ograničena samo na bunare.

Tablica 5-20 Kontrolne vrijednosti koncentracije nitrata i reziduali na vodocrpilištu Vinokovščak

Bunar / piezometar	Kontrolne koncentracije	
	nitrata (mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Δ (mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
B1	27,64	3,62 x 10 <sup>-13</sup>
B2	30,97	0,0074
B3	31,98	-7,46 x 10 <sup>-14</sup>

Distribucija izolinija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak pokazuje porast koncentracije u smjeru jugoistok-sjeverozapad (slika 8-8), što je u skladu sa smjerom priljevnog područja vodocrpilišta, obzirom na tok podzemne vode i utjecaj crpljenja (slika 7-14). U

usporedbi s vrijednostima koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1, gdje se voda crpi iz gornjeg vodonosnog sloja, na ovom vodocrpilištu vrijednosti koncentracije nitrata su veće u prosjeku za oko 10 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Obilaskom terena u okolici vodocrpilišta locirana je stočarska farma, koja se nalazi na samom rubu priljevnog područja na sjeverozapadnoj strani od vodocrpilišta (slika 5-61). Navedena veća koncentracija nitrata na ovom vodocrpilištu u odnosu na lokaciju vodocrpilišta Bartolovec 1 može biti zbog utjecaja farme, kao točkastog izvora onečišćenja. Međutim, uzrok može biti i veća količina gnojiva korištena na poljoprivrednim površinama, koje omeđuju cijelo vodocrpilište. U svrhu procjene utjecaja locirane farme na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi na ovoj lokaciji potrebno je uspostaviti mrežu piezometara oko šireg područja vodocrpilišta, prvenstveno u priljevnom području.



Slika 5-61 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak

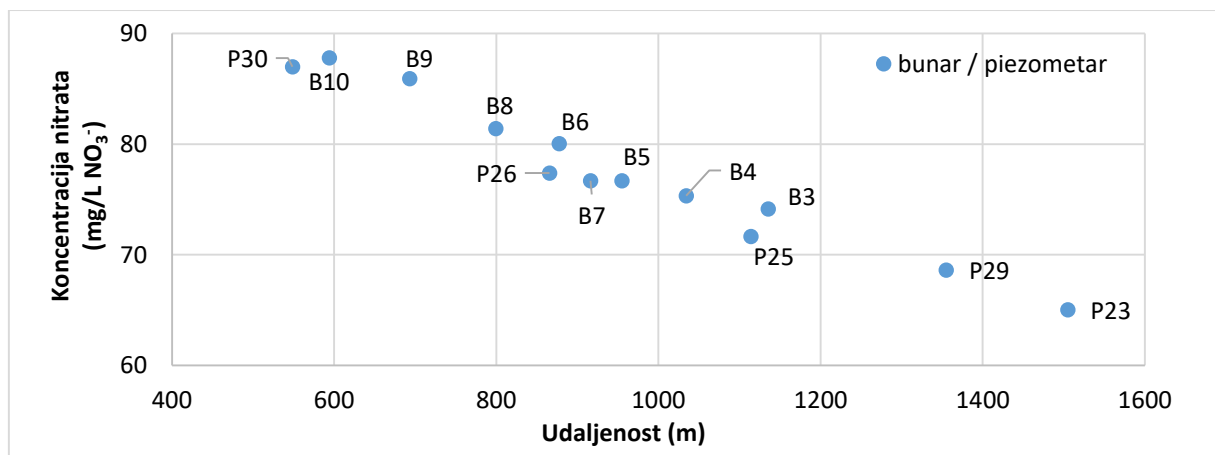
### 5.5.2 Statistička kvantifikacija izvora onečišćenja na vodocrpilištu Varaždin

Kako su pokazale analize vremenskih nizova koncentracije nitrata na bunarima i analize prostornih distribucija koncentracije nitrata, na svim lokacijama je uočen porast vrijednosti u nekom određenom smjeru. Na lokaciji vodocrpilišta Varaždin porast koncentracije nitrata je u smjeru točkastog izvora onečišćenja, koji se nalazi u priljevnom području vodocrpilišta, dok na

lokacijama vodocrpilišta Bartolovec 1 i 2 nisu locirani potencijalni točkasti izvori onečišćenja. Kako na lokaciji vodocrpilišta Vinokovšćak postoji premali broj mjesta uzorkovanja, u narednim analizama u svrhu kvantifikacije izvora onečišćenja korištena je lokacija vodocrpilišta Varaždin 1.

#### 5.5.2.1 Matematički model

Na temelju aritmetičkih sredina koncentracije nitrata na bunarima i piezometrima te izmjerenim linearnim udaljenostima od točkastog izvora onečišćenja (odlagalište peradarskog materijala) izrađen je dijagrami disperzije (slika 5-62). Udaljenost od točkastog izvora onečišćenja do bunara i piezometra postavljene su na apscisu (h), a aritmetičke sredine koncentracije nitrata na ordinatu (c). Ishodište koordinatnog sustava postavljeno je u točkasti izvor onečišćenja (slika 5-58).



Slika 5-62 Dijagram disperzije: udaljenost - koncentracija nitrata

Kako bi se stvorio pouzdan model koji opisuje ovisnost koncentracije nitrata o udaljenosti od točkastog izvora onečišćenja u obzir treba uzeti sljedeće činjenice:

- Koncentracija nitrata u podzemnoj vodi ne može doseći nultu vrijednost. Čak i bez antropogene aktivnosti, određena količina nitrata uvijek je prisutna u podzemnoj vodi (prirodna koncentracija nitrata -  $c_{bgl}$ ), što je posljedica litološkog sastava vodonosnika (Panno et al., 2006). Za promatrani vodonosnik  $c_{bgl}$  je definiran Lepeltier metodom i utvrđeno je da iznosi 5,4 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Brkić et al., 2009).

- Vodocrpilište Varaždin je omeđeno površinskim izvorima onečišćenja, i to poljoprivrednim površinama na sjeveru, zapadu i jugu, urbanim područjem na sjeveroistoku te grobljem na istoku. Naime, varaždinsko groblje predstavlja određenu vrstu hortikulturnog parka u kojem se primjenjuju poljoprivredne mjere za rast različitih vrsta biljaka. Ovakve vrste onečišćenja utječu na koncentraciju nitrata na području vodocrpilišta, stoga sljedeći uvjet treba biti ispunjen:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} c(h) = c_{ll} \quad (5-8)$$

gdje je:

$c_{ll}$  - vrijednost kojoj koncentracija nitrata konvergira s povećanjem udaljenosti od točkastog izvora onečišćenja te predstavlja zbroj prirodne koncentracije nitrata  $c_{bgl}$  i površinskih izvora onečišćenja  $c_{diff}$ .

- Doprinos površinskih izvora onečišćenja na interpoliranom području vodocrpilišta nije stalan. Međutim, s obzirom na karakteristike takve vrste onečišćenja, ali i s obzirom na njihovu raspodjelu oko vodocrpilišta, njihov se utjecaj sporije mijenja u prostoru u odnosu na utjecaj točkastih onečišćenja. Stoga se pretpostavlja da je promjena njihovog utjecaja na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi zanemariva i da se koncentracija  $c_{ll}$  može smatrati konstantnom u interpoliranom području vodocrpilišta:

$$c_{ll} = const. \quad (5-9)$$

Matematički modeli korišteni u ovoj analizi zadovoljavaju navedene pretpostavke, a izrađeni su na temelju eksponencijalne, logističke, Gompertz-ove i Richards-ove funkcije rasta (tablica 5-21). Naime, točkasti izvori onečišćenja mogu se opisati eksponencijalnom i nelinearnim funkcijama rasta s asimptotskim svojstvima (Nazaroff i Alvarez-Cohen, 2001), a prethodna istraživanja su pokazala da su vremenske serije koncentracije nitrata dobro prilagođene nelinearnim funkcijama rasta (Dobša i Kovač, 2017), što opravdava navedeni pristup.

Tablica 5-21 Pregled modela

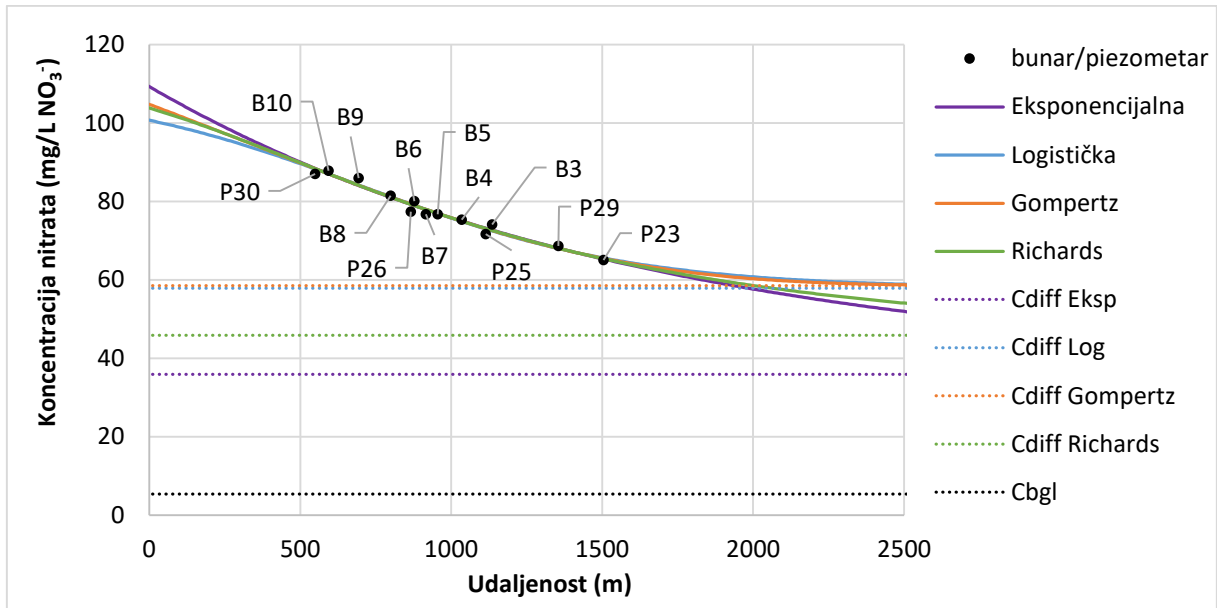
Tip funkcije	Model
modificirana eksponencijalna	$c(h) = \frac{c_{ul} - c_{ll}}{e^{\lambda h}} + c_{ll}$
modificirana logistička	$c(h) = \frac{c_{ul} - c_{ll}}{1 + B e^{\lambda h}} + c_{ll}$
modificirana Gompertzova	$c(h) = \frac{c_{ul} - c_{ll}}{e^{\left(\frac{B}{e^{\lambda h}}\right)}} + c_{ll}$
modificirana Richardsova	$c(h) = \frac{c_{ul} - c_{ll}}{(1 + B e^{\lambda h})^{\frac{1}{m}}} + c_{ll}$

U predstavljenim modelima vrijednost  $c_{ll}$  označava donju granicu ili graničnu vrijednost za  $h \rightarrow \infty$ ,  $c_{ul}$  je gornja granica ili granična vrijednost za  $h \rightarrow -\infty$ ,  $\lambda$  je parametar brzine rasta, dok je parametar  $B$  omjer konvergirajuće koncentracije i koncentracije u ishodištu krivulje. Richardsova funkcija ima dodatni parametar  $m$  koji definira oblik krivulje.

Na temelju aritmetičkih sredina koncentracija nitrata na bunarima i piezometrima te izmjerenim udaljenostima od točkastih izvora onečišćenja, u dijagrame disperzije uklopljene su regresijske krivulje na temelju opisanih funkcija rasta (slika 5-63). Statistički programski alat *MiniTab 17* je korišten u tu svrhu. Zbroj razlike kvadrata  $SS$  između izmjerenih i procijenjenih vrijednosti koncentracije ovisi o parametrima  $c_{ll}$ ,  $c_{ul}$ ,  $\lambda$ ,  $B$  i  $m$ . Metodom najmanjih kvadrata određene su vrijednosti parametara, uz uvjet da suma  $SS$  najmanja (tablica 5-22):

$$\frac{\partial SS}{\partial c_{ll}} = 0, \frac{\partial SS}{\partial c_{ul}} = 0, \frac{\partial SS}{\partial \lambda} = 0, \frac{\partial SS}{\partial m} = 0 \quad (5-10)$$





Slika 5-63 Uklapanje modela

Kako se modeli međusobno razlikuju po broju parametara, što utječe na vrijednost  $R^2$  primijenjen je Akaike-ov informativni kriteriji (AIC) na način kako je opisano u poglavlju 6.2.3., a rezultati su prikazani u tablici 5-22.

Tablica 5-22 Vrijednosti parametara, pouzdanost i mjere usporedbe

Mod. model	Parametri						usporedba				
	$c_{ul}$	$c_{ul}$	$c_0$	$\lambda$	B	m	$R^2$	K	SS	AIC	AICc
Eksp.	35,92	$\infty$	109,26	0,00061	-	-	0,9697	3	17,4343	9,8154	11,9972
Logistički	57,89	109,79	100,69	0,00219	0,21	-	0,9702	4	17,1041	11,5668	15,5668
Gompertz	58,50	156,52	104,74	0,00084	0,29	-	0,9769	4	17,2816	11,7010	15,7010
Richards	45,89	114,82	103,80	0,00300	-0,82	3,43	0,9701	5	17,1563	13,6064	19,1620

**LEGENDA:**

$c_{ul}$	donja granica koncentracije nitrata
$c_{ul}$	gornja granica koncentracije nitrata
$c_0$	koncentracija nitrata kod $h = 0$
$\lambda$	parametar stope rasta
B	omjer između $c_{ul}$ i $c_{ul}$ za $x \rightarrow \infty$
m	parametar koji definira oblik krivulje u Richardsovoj funkciji
$R^2$	koeficijent determinacije
K	broj parametara
SS	zbroj razlike kvadrata
AIC	vrijednost Akaike-ovog informativnog kriterija
AICc	ispravljena vrijednost Akaike-ovog informativnog kriterija

### 5.5.2.2 Kvanitifikacijske jednadžbe

Izvori onečišćenja nitratima mogu se klasificirati na sljedeći način: točkasti izvori onečišćenja  $c_{point}$ , površinski izvori onečišćenja  $c_{diff}$  i prirodna koncentracija nitrata  $c_{bgl}$ . Prosječna koncentracija nitrata ( $\bar{c}$ ) u podzemnoj vodi u interpoliranom području vodocrpilišta za različite tipove modela tijekom promatranog razdoblja određuje se prema teoremu srednje vrijednosti za integrale:

$$\bar{c} = \frac{1}{h_{max} - h_{min}} \int_{h_{min}}^{h_{max}} c(h) dh \quad (5-11)$$

Prosječna koncentracija nitrata ( $\bar{c}$ ) može se također izraziti kao zbroj doprinosa iz svih izvora onečišćenja:

$$\bar{c} = c_{point} + c_{diff} + c_{bgl} \quad (5-12)$$

Slijedi da su doprinosi definirani sljedećim izrazima:

$$c_{point} = \bar{c} - c_{ll} \quad (5-13)$$

$$c_{diff} = c_{ll} - c_{bgl} \quad (5-14)$$

Rezultati ove analize opisani su u poglavlju 6.

## 5.6 Numerički model širenja onečišćenja nitratima na vodocrpilištu Varaždin

U prethodnom poglavlju statističkim metodama su kvantificirani izvori onečišćenja koji utječu na koncentraciju nitrata na vodocrpilištu Varaždin, a kako bi se rezultati te analize potvrdili, odnosno locirali drugi potencijalni izvori onečišćenja, u ovom poglavlju izrađena je simulacija koncentracije nitrata.

Rješenje jednadžbe 2-29 je provedeno numeričkim putem metodom konačnih diferencija. U tu svrhu korišten je MT3DMS kod (Zheng i Wang, 1999) u sklopu programskog alata GMS 10.3 (*Groundwater Modeling System*). MT3DMS služi za simulaciju promjena koncentracije onečišćenja u trodimenzionalnim sustavima protoka podzemne vode s obzirom na advekciju, disperziju i neke osnovne kemijske reakcije s definiranim rubnim uvjetima, izvorima i ponorima. Sučelje je razvijeno unutar organizacije *United States Geological Survey* (USGS) te predstavlja nadogradnju na model protoka podzemne vode metodom konačnih diferencija MODFLOW, stoga rezultati simulacije transporta ovise o modelu toka podzemne vode.

Zbog visoke topivosti nitrati imaju tendenciju pronosa vodom. Gardner (1965) je primijetio da su dva glavna procesa uključena u transport dušika, a to su advekcija i disperzija. Obzirom na nedostatak istraživanja u promatranom području, odnosno nepostojanje pouzdanih podataka, simulacija je provedena kao advekcijsko-disperzijski pronos nitrata te nisu razmatrani procesi koji utječu na retardaciju i razgradnju onečišćivala. Iako se na mjestima s većim udjelima sitnozrnatog sedimenta i organske tvari u vodonosniku može odvijati proces denitrifikacije, istraživanja pokazuju da su ti procesi vrlo slabi ili čak beznačajni (Kovač et al., 2018). Stoga su nitrati vrlo mobilni i perzistentni i u povoljnim uvjetima mogu biti transportirani na velike udaljenosti. Navedeni slabi utjecaj denitrifikacije opravdava pristup transporta nitrata advekcijom i disperzijom. Kako advekcijaska komponenta pronosa onečišćenja opisuje pronos onečišćenja jednak brzini toka podzemne vode, koji su dobiveni u modelu toka podzemne vode opisanim u poglavlju 5.4, u svrhu modeliranja pronosa onečišćenja potrebno je definirati vrijednost hidrodinamičke disperzije.

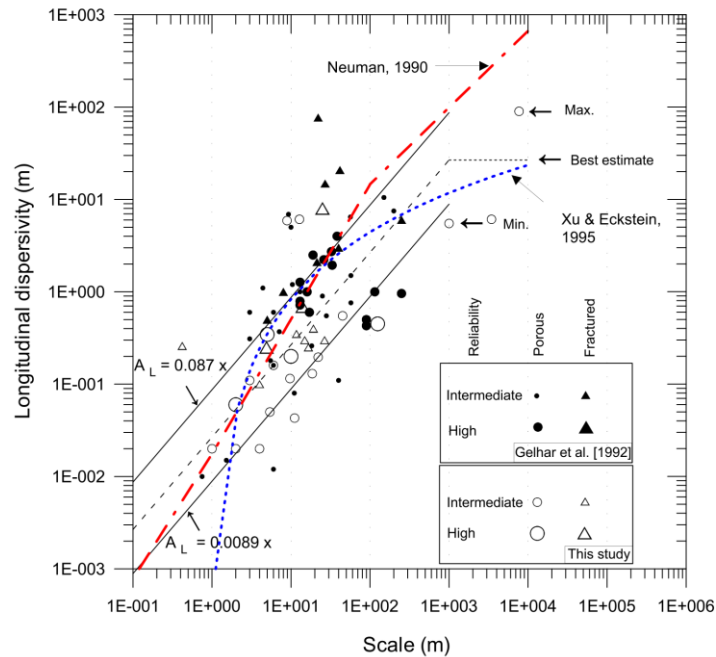
#### 5.6.1 Hidrodinamička disperzija

Koeficijent hidrodinamičke disperzije definiran je kao zbroj efektivne molekularne difuzije u tlu i mehaničke disperzije, kako je opisano u poglavlju 2.12. Uloga molekularne difuzije u transportu onečišćenja podzemnom vodom je vrlo mala te se u modeliranju pronosa onečišćenja može zanemariti (Zheng i Wang, 1999) pa ovaj proces nije razmatran u okviru ovog istraživanja.

Disperzivnost je parametar transporta koji se mijenja s udaljenošću na putanji onečišćenja. Prva dobra aproksimacija longitudinalne disperzivnosti je korištenje vrijednosti jedne desetine transportne udaljenosti (Anderson, 1984), a Mallants et al. (1998) su dali najbolju procjenu longitudinalne disperzivnosti na temelju nekoliko eksperimentalnih studija i empirijskih formula danih od nekoliko autora (Neuman, 1990; Gelhar et al., 1985; Xu i Eckstein, 1995). Uzimajući u obzir odnose disperzivnosti dobiva se empirijska jednadžba, koja uzima u obzir istraživanja dobivena od navedenih autora (slika 5-64). Na taj se način empirijska jednadžba može ugraditi u numerički model dajući sigurnost da su relevantna znanstvena istraživanja ugrađena u model. Krivulje koje su stvorili Neuman (1990) te Xu i Eckstein (1995) imaju dvije zajedničke točke, koje su korištene u konstrukciji nove krivulje. One predstavljaju eksperimentalne laboratorijske i terenske vrijednosti disperzije u rasponu udaljenosti do 250 m. Vrijednosti disperzivnosti za udaljenosti veće od 250 m dobivaju se pomoću numeričkih

vrijednosti danih od strane Gelhar et al. (1985) na način da je prosječna točka izračunata na temelju numeričkih vrijednosti grupiranih unutar raspona udaljenosti od 280 m do 1000 m. Četvrta točka izračunata je kao prosječna točka Gelhar-ovih numeričkih vrijednosti grupiranih u rasponu udaljenosti 2000-10000 m. Linearna regresija kroz četiri spomenute točke daje sljedeću linearnu jednadžbu:

$$\alpha_L = 0,0267x \quad (5-15)$$



Slika 5-64 Vrijednosti longitudinalne disperzivnosti (preuzeto iz: Mallants et al., 1998)

Za potrebe kvantificiranja efekta trodimenzionalne disperzije potrebno je osim longitudinalne disperzivnosti ( $\alpha_L$ ) odrediti i vrijednosti transverzalne horizontalne ( $\alpha_{TH}$ ) i transverzalne vertikalne disperzivnosti ( $\alpha_{TV}$ ). Najbolje uklapanje ovih parametara preuzeto je iz Mallants et al. (1998) te su vrijednosti izražene omjerima  $\alpha_L$  i  $\alpha_{TH}$  te omjera  $\alpha_{TH}$  i  $\alpha_{TV}$ . Vrijednost  $\alpha_L$  daje vrijednost  $\alpha_{TH} = \alpha_L / 5,08$ , a vrijednost  $\alpha_H$  vrijednost  $\alpha_{TV} = \alpha_{TH} / 22,7$  (Mallants et al., 1998). U svrhu izrade modela u sklopu ovog istraživanja ove vrijednosti su prilagođene u postupku kalibracije modela.

Na temelju iznesenih činjenica usvojena je vrijednost longitudinalne disperzivnosti od 30 m, transferzalne horizontalne 12 m i transferzalne vertikalne 1 m.

### 5.6.2 Rubni uvjeti

Unos nitrata u vodnosnik ostvaruje se procjeđivanjem vode kroz nesaturiranu zonu, a količina nitrata u procjednim vodama ovisi prije svega o antropogenim izvorima na površini. U svrhu izrade prostorne distribucije koncentracije nitrata u saturiranoj zoni, područje modela je podijeljeno prema vrsti izvora onečišćenja na sljedeći način:

- površinski izvori onečišćenja koje čine poljoprivredne površine, naseljena područja, i kanalizacija,
- točkasti izvori onečišćenja koje čine odlagalište otpada iz peradarske farme te peradarske farme.

Uvažavajući rezultate kvantifikacije izvora onečišćenja statističkim metodama, kao ulazna vrijednost koncentracije nitrata površinskih onečišćenja iz poljoprivrednih površina i naseljenog područja korištena je vrijednost za najbolje uklopljeni model te iznosi 35,92 mg/l  $\text{NO}_3^-$ .

Vrijednost koncentracije nitrata u procjednim vodama sa šumskih površina i livada, u koju spada i prva vodozaštitna zona vodocrpilišta, pretpostavljena je vrijednošću prirodne koncentracije nitrata  $c_{bgl}$  koja je za Varaždinski vodonosnik procijenjena na 5,4 mg/l  $\text{NO}_3^-$  (Brkić et al., 2009).

Kao početna vrijednost koncentracije nitrata iz odlagališta peradarskog materijala, kao točkastog izvora onečišćenja, također je korištena vrijednost dobivena statističkom analizom najbolje uklopljenog modela. U procesu kalibracije ta je vrijednost mijenjana dok se nije dobilo najbolje poklapanje vrijednosti koncentracije nitrata na jugozapadnom graničnom interpoliranom području vodocrpilišta. Vrijednosti koncentracije nitrata na području farmi, koje se nalaze u priljevnom području vodocrpilišta određene su u postupku kalibracije modela.

## 6 REZULTATI I RASPRAVA

Razvijenim konceptualnim modelima, koji su definirani hidrogeološkim parametrima i rubnim uvjetima, a kalibrirani na temelju prethodnih istraživanja dobivene su simulacije toka podzemne vode na užem području sva tri promatrana vodocrpilišta. Tok podzemne vode je generalno u smjeru zapad-istok, međutim od lokacije do lokacije se bitno razlikuje u kutu priljeva podzemne vode prema vodocrpilištu. Tako je na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovščak tok podzemne vode u smjeru sjeverozapad-jugoistok, dok je na vodocrpilištu Varaždin pod blagim kutom u smjeru jugozapad-sjeveroistok.

Na sve tri promatrane lokacije uočava se bitan utjecaj crpljenja na tok podzemne vode te je razvidno stvaranje konusa depresije, odnosno hidrauličkog lijevka. Na vodocrpilištu Varaždin razvidan je veći utjecaj na tok podzemne vode u gornjem u odnosu na donji vodonosni sloj, što je razumljivo obzirom da su u gornjem vodonosnom sloju simulirane bitno veće količine crpljenja (slike 6-1 i 6-2). Obrnuta situacija je uočena na vodocrpilištu Bartolovec, gdje je simulirana jednaka količina crpljenja u oba vodonosna sloja, međutim zbog bitno manje propusnosti donjeg sloja veći utjecaj na tok podzemne vode uočava se u tom sloju (slike 6-3 i 6-4). Kako je opisano u poglavlju 5.3.1 hidroelektrana Varaždin bitno utječe na tok podzemne vode na užem prostoru vodocrpilišta Vinokovščak, što je razvidno na slici 6-5 pa je tako zona prihranjivanja na toj lokaciji gotovo u smjeru sjever-jug.

U svrhu procjene utjecaja crpljenja izvedena je simulacija praćenja čestica te se na taj način utvrdilo vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku na svakom promatranom vodocrpilištu. Za simulaciju praćenja čestica korišten je programski kod MODPATH, koji predstavlja nadogradnju na simulirani tok podzemne vode. Program koristi poluanalitičku shemu praćenja čestica koja omogućuje dobivanje analitičkog izraza putanje čestice unutar svake ćelije metodom konačnih razlika. Put čestice izračunava se praćenjem čestice od jedne do druge ćelije, pod pretpostavkom da se sve čestice kreću efektivnom brzinom protoka vode, dok ne dosegne granicu modela ili zadovolji drugi kriterij završetka. Kako bi se utvrdila zona prihranjivanja vodocrpilišta obzirom na tok podzemne vode i stvaranje hidrauličkog lijevka u radnim uvjetima vodocrpilišta, simuliran je tzv. *backward particle tracking*, gdje se čestice prate od krajnje točke, u ovom slučaju bunara u reverznom smjeru prema granicama modela. Granica simulacije je određena na 4000 dana.

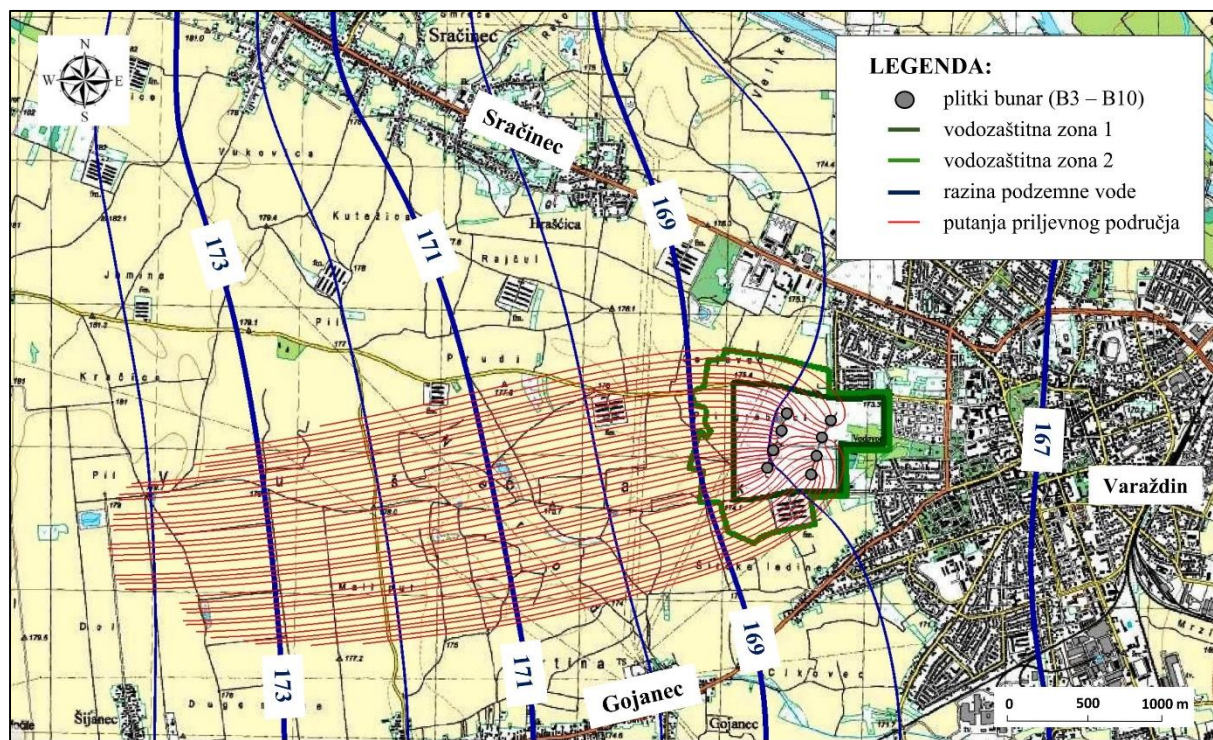
Simulacija praćenja čestica na području vodocrpilišta Varaždin pokazuje da se zona prihranjivanja vodocrpilišta proteže blago jugozapadno te otprilike 750 m na sjevernu i na južnu

stranu od središta vodocrpilišta u gornjem vodonosnom sloju (slika 6-1). Zbog manje količine crpljenja utjecaj prema sjeveru i jugu je bitno manji u donjem vodonosnom sloju (slika 6-2). Također, rezultati simulacije pokazuju da su vodozaštitne zone obilježene u skladu s važećim *Pravilnikom o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta* (NN 97/10, 31/13) pa je tako procijenjeno vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku od granica prve vodozaštitne zone do bunara oko 200 dana, a od druge vodozaštitne zone do bunara oko 400 dana. Na zapadnoj strani zone prihranjivanja većim dijelom se nalaze poljoprivredne površine, koje se mogu promatrati kao površinsko onečišćenje. Osim toga, u zoni prihranjivanja locirane su tri peradarske farme, jedna na južnoj i dvije na sjeverozapadnoj strani, koje se klasificiraju u točkaste izvore onečišćenja. Naselja u okolici u pravilu ne ulaze u zonu prihranjivanja vodocrpilišta Varaždin, tek se na sjeveroistoku granica zone dodiruje s rubnim dijelom naselja. Na istočnom rubu vodocrpilište graniči s gradskim grobljem Varaždin te zona utjecaja praktički seže do samog groblja. Obzirom da je simulacija provedena s prosječnom količinom crpljenja na svim bunarima, a u stvarnosti se tijekom vremena mijenjao broj aktivnih bunara i količina crpljenja, u vremenu kada je na bunaru B3 bila veća količina crpljenja od simulirane vrijednosti utjecajno područje crpljenja obuhvaćalo je dio površine gradskog groblja, ali i naseljenog dijela na sjevernoj strani.

Simulacija praćenja čestica na vodocrpilištu Bartolovec pokazuje da se zona prihranjivanja vodocrpilišta proteže sjeverozapadno od lokacije vodocrpilišta te na oko 400 m na sjeveroistočnu i na jugozapadnu stranu od središta vodocrpilišta u gornjem (slika 6-3), odnosno 1000 m u donjem vodonosnom sloju (slika 6-4). Vodozaštitne zone i na ovoj lokaciji obilježene su u skladu s važećim pravilnikom pa je tako procijenjeno vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku od granice prve vodozaštitne zone do bunara procijenjeno na otprilike 70 dana, a od druge vodozaštitne zone do bunara na otprilike 2200 dana u gornjem, odnosno 3700 dana u donjem vodonosnom sloju. Zona prihranjivanja na sjeverozapadu obuhvaća poljoprivredne površine, a u udaljenijem dijelu obuhvaća površinu naselja Trnovec, koje graniči s drugom vodozaštitnom zonom.

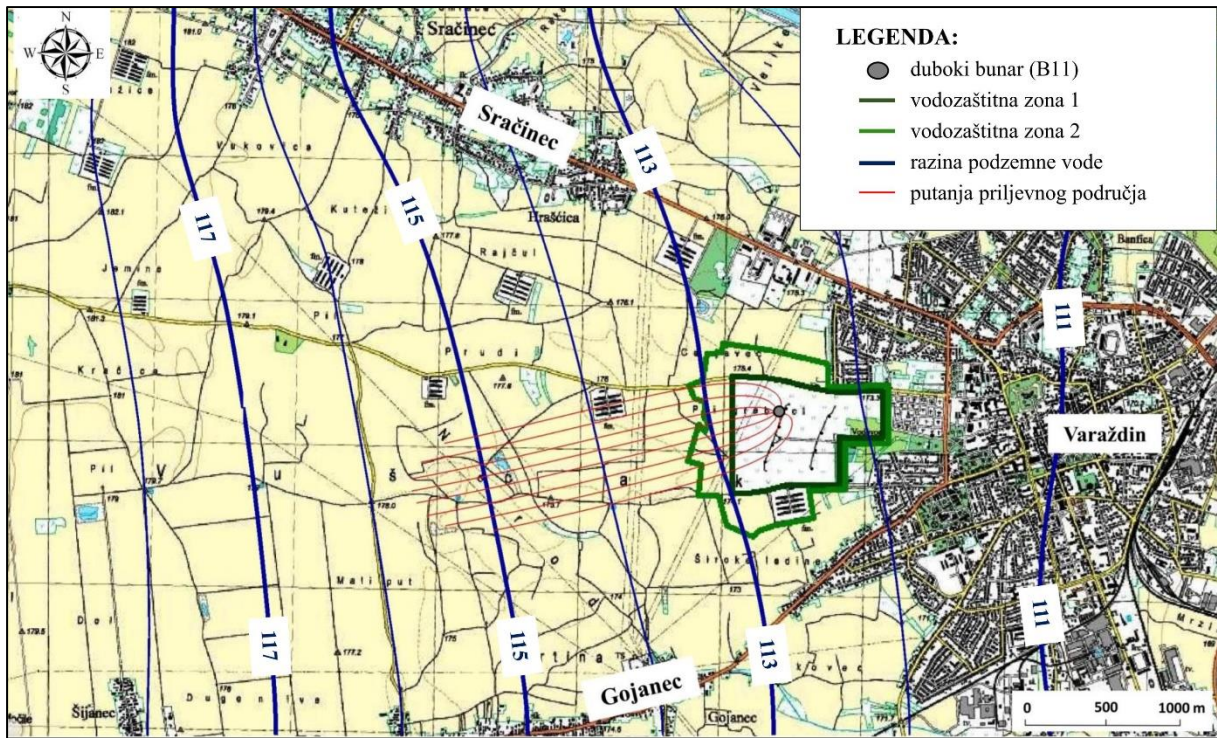
Simulacija praćenja čestica na vodocrpilištu Vinokovščak pokazuje da se zona prihranjivanja vodocrpilišta proteže sjeverno i sjeverozapadno od lokacije vodocrpilišta te na oko 700 m na istočnu i na zapadnu stranu od središta vodocrpilišta (slika 6-5). Vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku od granice prve vodozaštitne zone do bunara je procijenjeno na svega 30 dana, a od druge vodozaštitne zone do bunara oko 700 dana, što je u skladu sa važećim pravilnikom. Zona prihranjivanja gotovo u cijelosti obuhvaća poljoprivredne površine koje se

nalaze na svim stranama oko vodocrpilišta. Također, putanje priljevnog područja graniče s lokacijom farme koja se nalazi sjeverozapadno od vodocrpilišta, a vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku od rubnog dijela farme do zone bunara iznosi oko 3000 dana.

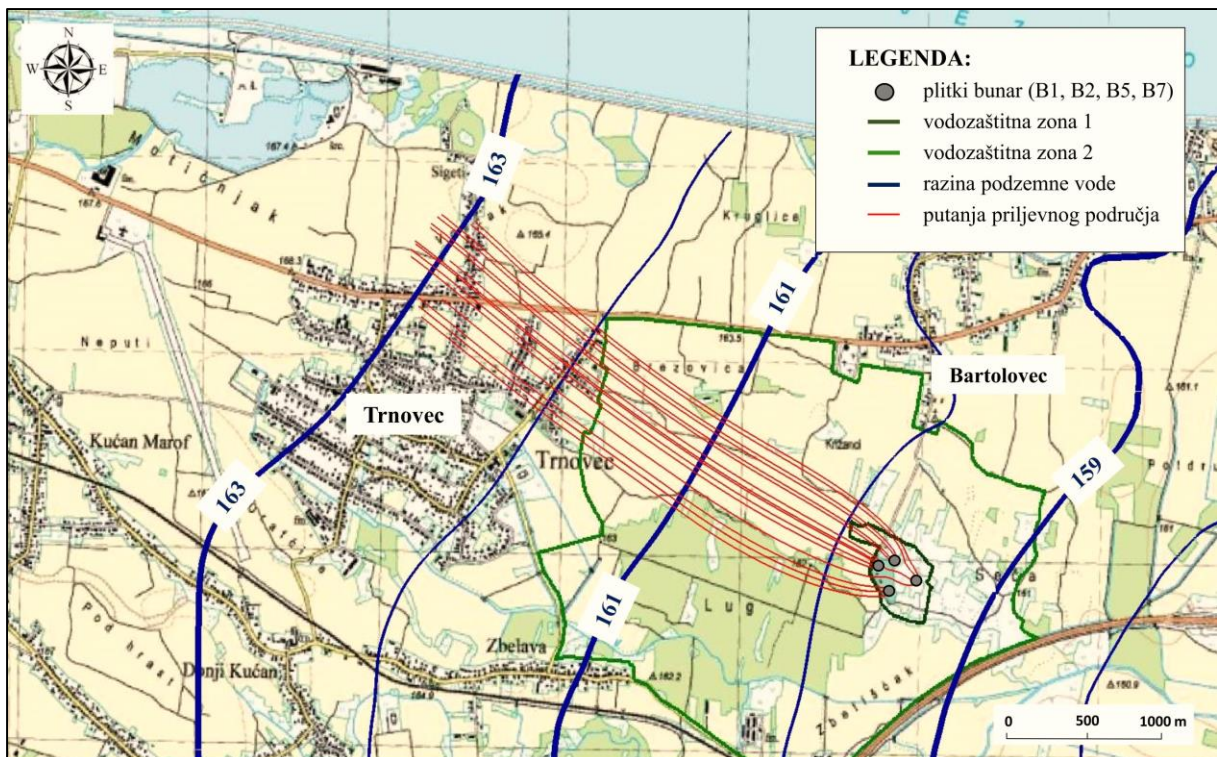


Slika 6-1 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin 1

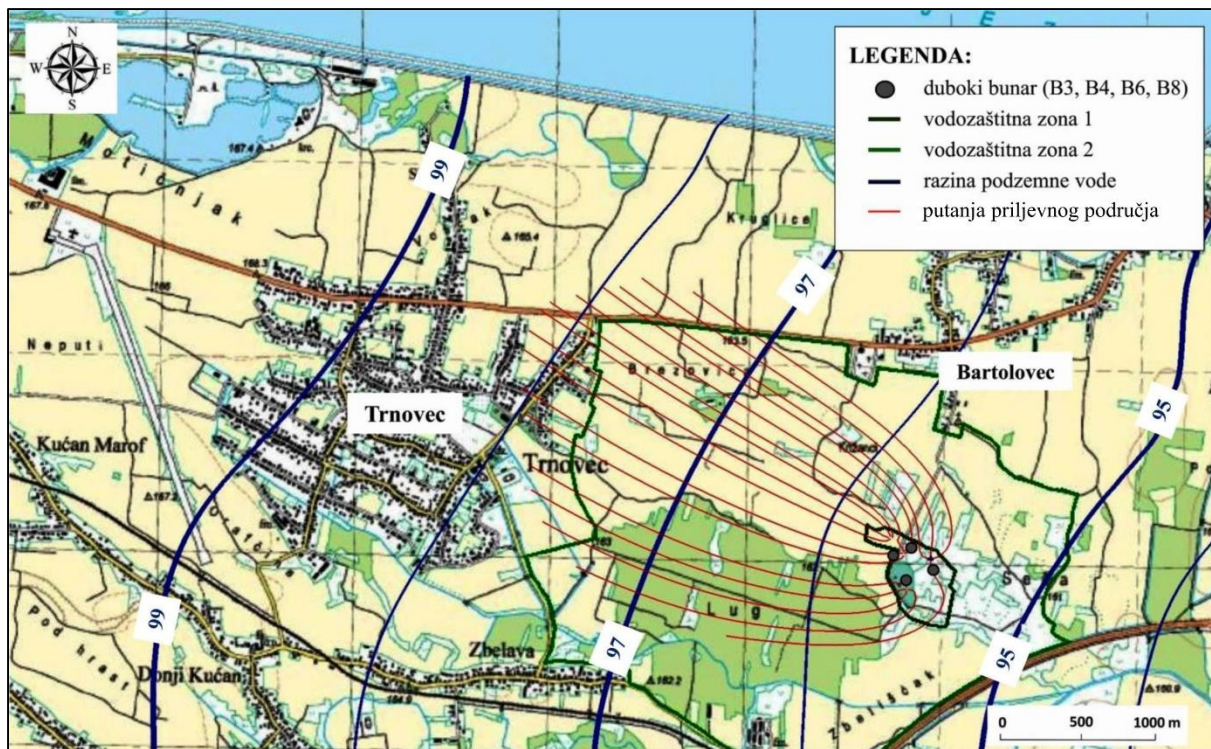




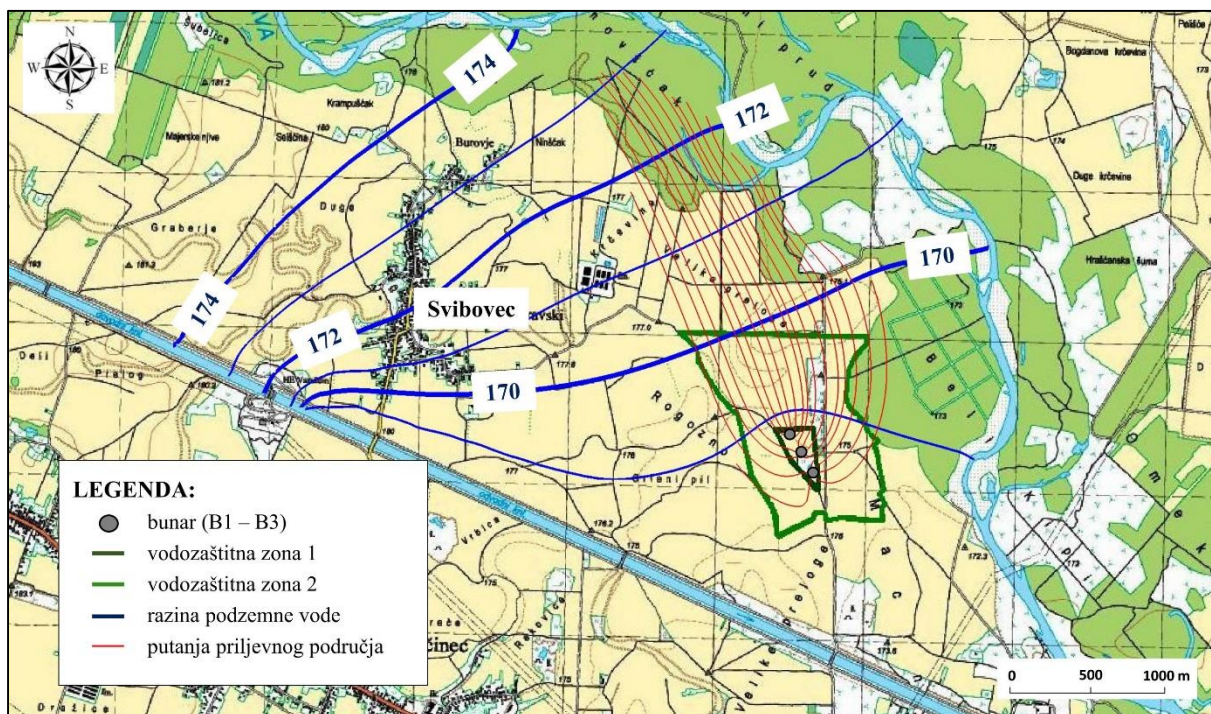
Slika 6-2 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin 2



Slika 6-3 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Bartolovec 1



Slika 6-4 Simulacija toka podzemne vode na vodocpilištu Bartolovec 2



Slika 6-5 Simulacija toka podzemne vode na vodocpilištu Vinokovščak

Provedenom statističkom analizom, kako je opisano u poglavlju 5.5.2 kvantificirani su površinski izvori onečišćenja. Vrijednosti koeficijenta determinacije  $R^2$  potvrđuju da se modeli dobro uklapaju u podatke i oni iznose oko 0,97 za sve modele (tablica 5-22). Obzirom da se modeli međusobno razlikuju po broju parametara, što utječe na vrijednost  $R^2$ , za usporedbu je korištena  $AICc$  vrijednost. Najniža vrijednost  $AICc$  dobivena je za modificirani eksponencijalni model, stoga se ovaj model može smatrati kao najbolje uklopljeni model (tablica 5-22, slika 5-63). Da bi se procijenila pouzdanost ovaj model je lineariziran i proveden je t-test na razinu značajnosti od 5 %. Dobivena vrijednost  $t$  od 19,83 opravdava pouzdanost modela (kritična vrijednost  $t_\alpha$  iznosi 2,20).

Najniža procjena  $c_{ul}$  koja predstavlja koncentraciju na početku krivulje dobivena je za modificirani logistički model (109,79 mg/l  $\text{NO}_3^-$ ), a najviša za modificirani Gompertz-ov model (156,52 mg/l  $\text{NO}_3^-$ ). Zbog karakteristike eksponencijalne funkcije, vrijednost parametra  $c_{ul}$  za ovaj tip modela teži ka beskonačnosti te predstavlja matematičku aproksimaciju koja ne odgovara stvarnosti, ali nema utjecaja na konačni rezultat procjene u ovom području krivulje. Vrijednosti  $c_0$  koje predstavljaju koncentraciju nitrata za  $h = 0$  se kreću u intervalu 100,69-109,26 mg/l  $\text{NO}_3^-$  za modificirani logistički, odnosno modificirani eksponencijalni model.

Procijenjene vrijednosti na mjestima uzorkovanja (bunarima i piezometrima) dobivene za sve modele prikazane su u tablici 6-1.

Tablica 6-1 Udaljenosti od izvora onečišćenja i procijenjene vrijednosti koncentracije nitrata

Bunar/ piezometer	Udaljenost od točkastog izvora onečišćenja (m)	Izmjerene konc. nitrata	Procijenjene koncentracije nitrata (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )			
			Mod. eksp.	Mod. logistička	Mod. Gompertz	Mod. Richards
B3	1135,40	74,14	72,68	72,46	72,55	72,61
B4	1034,39	75,35	75,01	74,89	74,95	74,97
B5	954,88	76,70	76,95	76,94	76,95	76,94
B6	877,74	80,04	78,92	79,02	78,98	78,95
B7	916,27	76,71	77,93	77,97	77,96	77,93
B8	799,49	81,42	81,02	81,19	81,12	81,08
B9	693,24	85,92	84,03	84,21	84,12	84,10
B10	593,89	87,80	87,03	87,02	87,01	87,03
P23	1504,97	65,03	65,28	65,57	65,45	65,37
P25	1113,95	71,67	73,17	72,96	73,05	73,10
P26	865,69	77,40	79,24	79,35	79,30	79,27
P29	1355,01	68,62	68,09	67,97	68,00	68,06
P30	548,67	87,00	88,45	88,27	88,35	88,39

Za procjenu kvantifikacije izvora onečišćenja primijenjeni se izrazi (5-12, 5-13 i 5-14), a rezultati su prikazani u tablici 6-2.

Rezultati pokazuju da se prosječni doprinos točkastog izvora onečišćenja kreće u rasponu 17,23-39,83 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> za modificiranu Gompertzovu, odnosno modificiranu eksponencijalnu funkciju. Ovi rezultati predstavljaju doprinos prosječnoj koncentraciji nitrata podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin 1 u promatranom razdoblju. Kako bi se dobio bolji uvid izračunati su relativni doprinosi, koji se kreću u rasponu 22,75-52,58 % (tablica 6-2).

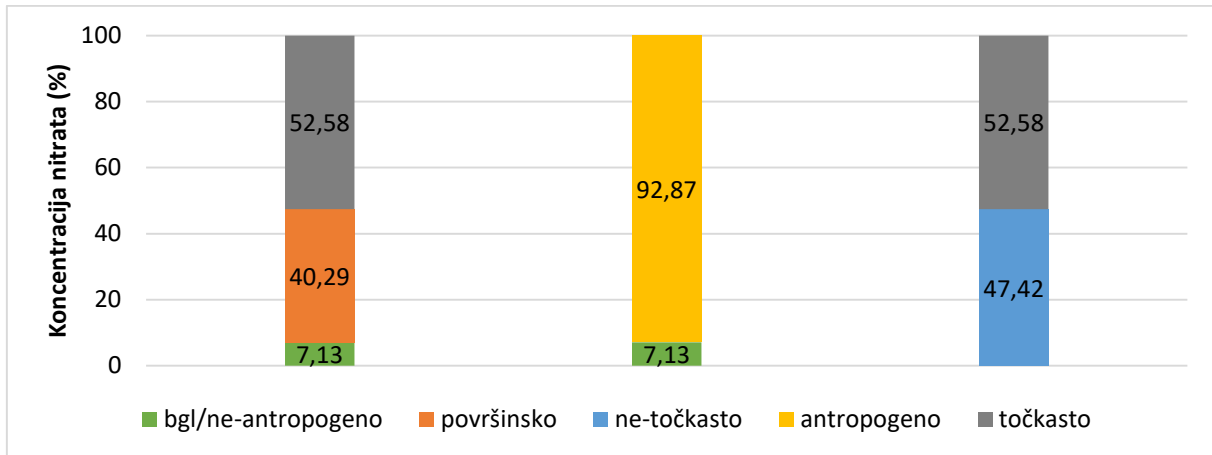
Koncentracija nitrata  $c_{bgl}$  prirodna je karakteristika vodonosnika, stoga se izvori onečišćenja mogu podijeliti na antropogenu (točkasti i površinski) i neantropogenu skupinu ( $c_{bgl}$ ). Apsolutni doprinos antropogenih izvora je procijenjen na 92,87 % (tablica 6-2).

Izvori onečišćenja se još mogu klasificirati kao točkasti i ne-točkasti (površinski izvori i prirodna koncentracija nitrata). Relativni doprinos ne-točkastih izvora procjenjuje se u rasponu 47,42-77,25 % za modificirani eksponencijalni, odnosno modificirani Gompertzov model (tablici 6-2). Rezultati ove analize pokazuju da bi bez doprinosa točkastih izvora prosječna koncentracija nitrata bila znatno niža, a za modificirani eksponencijalni i Richardsov model bi

bila ispod MDK vrijednosti. Na slici 6-6 su grafički prikazani relativni rezultati kvantifikacije dobivene na temelju eksponencijalnog modela, kao najbolje uklopljenog modela. Rezultati istraživanja za vodocrpilište Varaždin opisani u ovom poglavlju su objavljeni u Šrajbek et al. (2020).

Tablica 6-2 Kvantifikacija izvora onečišćenja na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Varaždin 1

Mod. model	Izvor	Aps. (mg/L)	Rel. (%)	Izvor	Aps. (mg/L)	Rel. (%)	Izvor	Aps. (mg/L)	Rel. (%)
Eksp.	bgl	5.40	7.13	ne-antr.	5.40	7.13	ne-točk.	35.92	47.42
	površ.	30.52	40.29	antr.	70.35	92.87	točk.	39.83	52.58
	točk.	39.83	52.58						
	$\bar{c}$	75.75	100	$\bar{c}$	75.75	100	$\bar{c}$	75.75	100
Logistički	bgl	5.40	7.13	ne-antr.	5.40	7.13	ne-točk.	57.89	76.44
	površ.	52.49	69.31	antr.	70.33	92.87	točk.	17.84	23.56
	točk.	17.84	23.56						
	$\bar{c}$	75.73	100	$\bar{c}$	75.73	100	$\bar{c}$	75.73	100
Gompertz	bgl	5.40	7.13	ne-antr.	5.40	7.13	ne-točk.	58.50	77.25
	površ.	53.10	70.12	antr.	70.33	92.87	točk.	17.23	22.75
	točk.	17.23	22.75						
	$\bar{c}$	75.73	100	$\bar{c}$	75.73	100	$\bar{c}$	75.73	100
Richards	bgl	5.40	7.13	ne-antr.	5.40	7.13	ne-točk.	45.89	60.58
	površ.	40.49	53.45	antr.	70.35	92.87	točk.	29.86	39.42
	točk.	29.86	39.42						
	$\bar{c}$	75.75	100	$\bar{c}$	75.75	100	$\bar{c}$	75.75	100



Slika 6-6 Kvantifikacija izvora onečišćenja prema prosječnoj koncentraciji nitrata u podzemnoj vodi koristeći model najbolje procjene (eksponencijalni modificirani model)

Provedena simulacija pronosa nitrata na vodocrpilištu Varaždin je stacionarna, što znači da je unos nitrata konstantan tijekom cijelog promatranog razdoblja. Kalibracija modela je provedena na osnovi najboljeg poklapanja vrijednosti koncentracije nitrata na bunarima i piezometrima kao kontrolnim točkama (*B3-B10* i *P23-P30*). U procesu kalibracije simulacije transporta nitrata uočeno je da se na osnovi samo jednog točkastog izvora onečišćenja jugozapadno od vodocrpilišta (odlagalište peradarskog materijala) ne može zadovoljiti uvjet poklapanja koncentracije nitrata na južnom i sjeverozapadnom području, već je u tim smjerovima od vodocrpilišta potrebno simulirati veće koncentracije nitrata. U tim područjima se nalaze peradarske farme, a kako je pokazala analiza utjecaja vodocrpilišta one se nalaze unutar zone prihranjivanja vodocrpilišta Varaždin, stoga je opravdano pretpostaviti da se navedeni objekti mogu promatrati kao točkasti izvori onečišćenja. Naime, dosadašnja istraživanja pokazuju da procjedne vode koje se ispuštaju iz peradarskih farmi mogu sadržavati vrijednosti koncentracije nitrata i do 180 mg/l  $\text{NO}_3^-$  (Marković, 2007). Tijekom kalibracijskog postupka modela mijenjane su inicijalne vrijednosti točkastih izvora onečišćenja dok se nije postiglo najbolje poklapanje na kontrolnim točkama.

Obzirom na adveksijsko-disperzijske procese i rubne uvjete procijenjene su vrijednosti koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u području točkastih izvora onečišćenja i rezultati su prikazani u tablici 6-3.

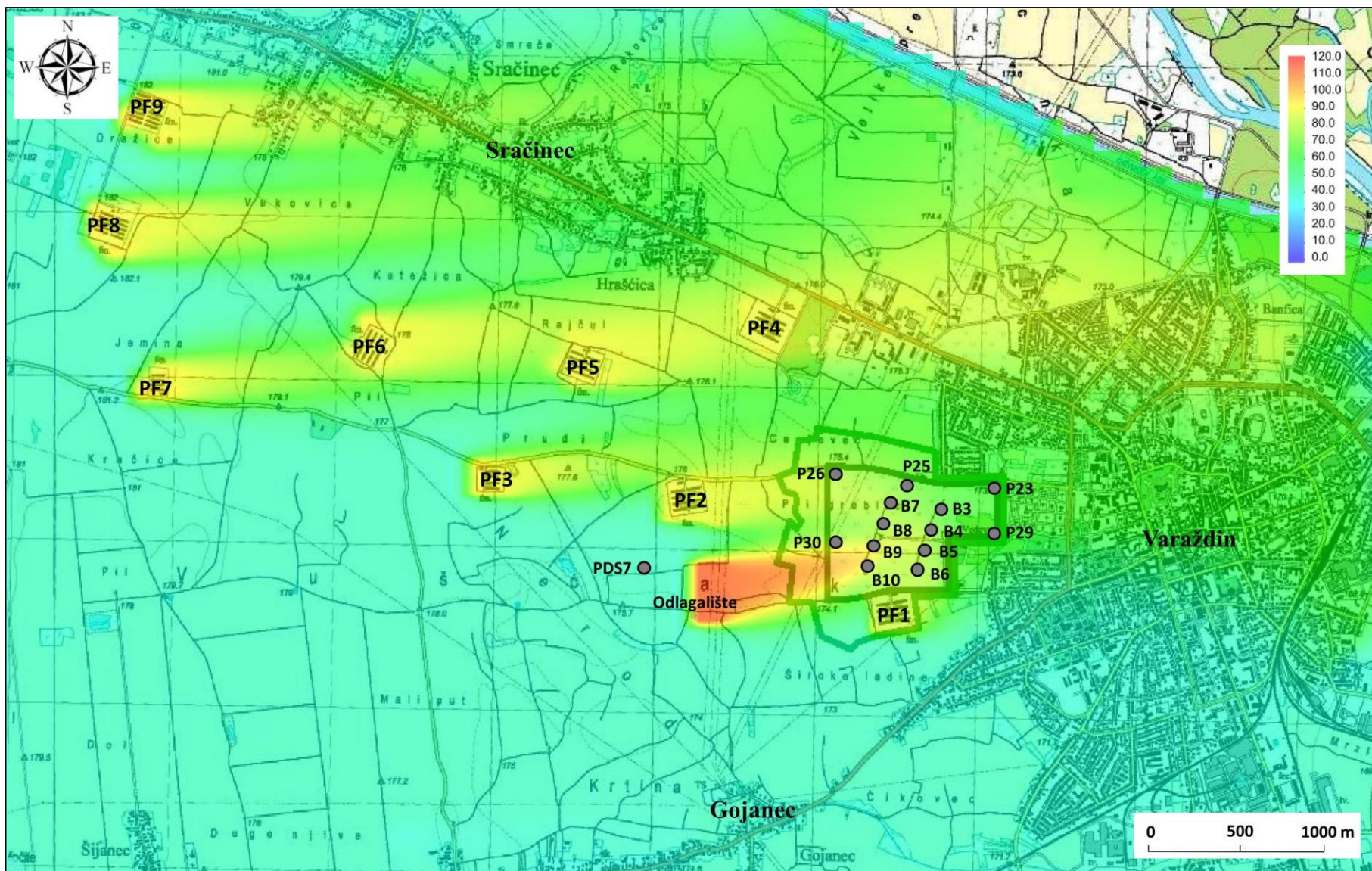
Tablica 6-3 Procijenjene vrijednosti koncentracije nitrata u točkastim izvorima onečišćenja

Točkasti izvor onečišćenja	Procijenjena vrijednost NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)
Odlagalište peradarskog materijala	114
Peradarska farma (PF1)	80
Peradarska farma (PF2)	86
Peradarska farma (PF3)	87

Na uzvodnom zapadnom području od lokacije odlagališta peradarskog materijala se nalazi piezometar PDS7 (slika 6-7) iz kojeg se uzorkovala podzemna voda u gornjem vodonosnom sloju u razdoblju od 2004. do 2006. godine. U navedenom razdoblju na ovoj mjernoj lokaciji koncentracija nitrata nije premašivala vrijednost od 41 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l (Larva, 2008). Ovakvi rezultati pokazuju da je na uzvodnom području od odlagališta koncentracija nitrata manja u odnosu na nizvodno područje, gdje je smješteno vodocrpilište Varaždin. Iz tog razloga je opravdano pretpostaviti da je upravo lokacija odlagališta peradarskog materijala dominantan izvor onečišćenja nitratima.

Rezultati simulacije ukazuju da točkasti izvori onečišćenja u najvećoj mjeri utječu na koncentraciju nitrata na području vodocrpilišta Varaždin (slika 6-7). Procijenjena inicijalna vrijednost u području odlagališta peradarskog materijala iznosi 114 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> te se ova vrijednost razlikuje samo za 4,74 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> od vrijednosti procijenjene statističkom metodom, što potvrđuje točnost rezultata provedenih analiza.

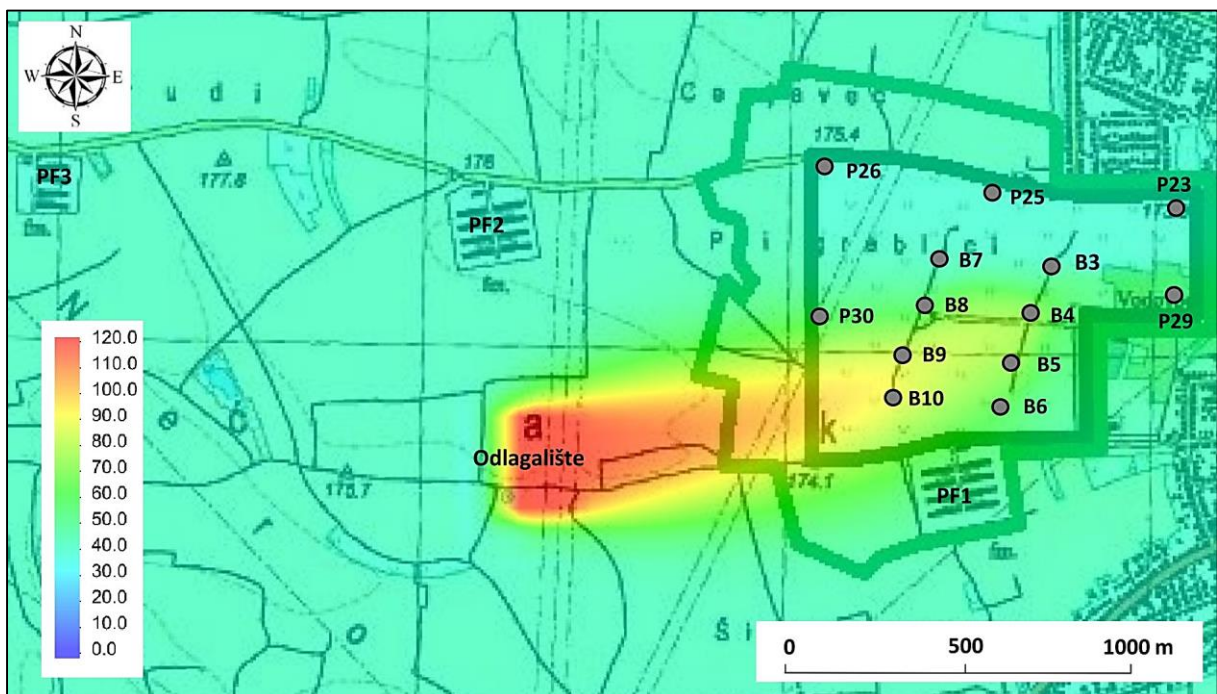
Obzirom da se na širem sjeverozapadnom području vodocrpilišta Varaždin nalazi niz peradarskih farmi sličnih karakteristika, provedena je simulacija transporta nitrata kako bi se dobio uvid u širenje onečišćenja iz tih lokacija. Kao inicijalne koncentracije nitrata na tim lokacijama točkastih izvora onečišćenja koristila se procijenjena vrijednost iz peradarske farme PF3, kao najveća procijenjena vrijednost iz peradarskih farmi u utjecajnom području vodocrpilišta. Ovom simulacijom dobio se uvid u širenje onečišćenja iz tih lokacija. Rezultati simulacije prikazuju pozitivan utjecaj hidroelektrane Varaždin na kvalitetu podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin. Naime, iako su hidroelektrane uzrokovale drastične promjene u režimu tečenja podzemne vode i dugogodišnji porast koncentracije nitrata na vodocrpilištima, uslijed rada hidroelektrane Varaždin i promijene toka podzemne vode, onečišćenje koje nastaje na lokacijama ostalih peradarskih farmi (PF4-PF9) širi se sjeverno od vodocrpilišta Varaždin, kao posljedica promjena toka podzemne vode na tom području (slika 6-7).



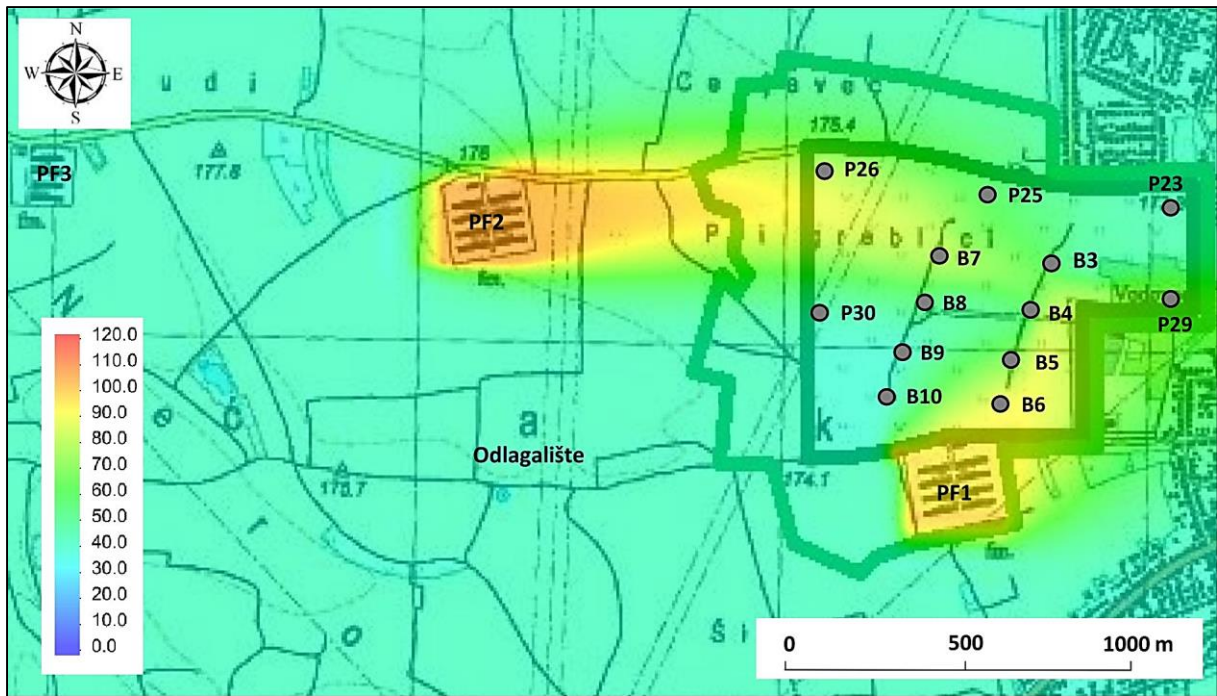
Slika 6-7 Simulacija transporta nitrata - varijanta 1



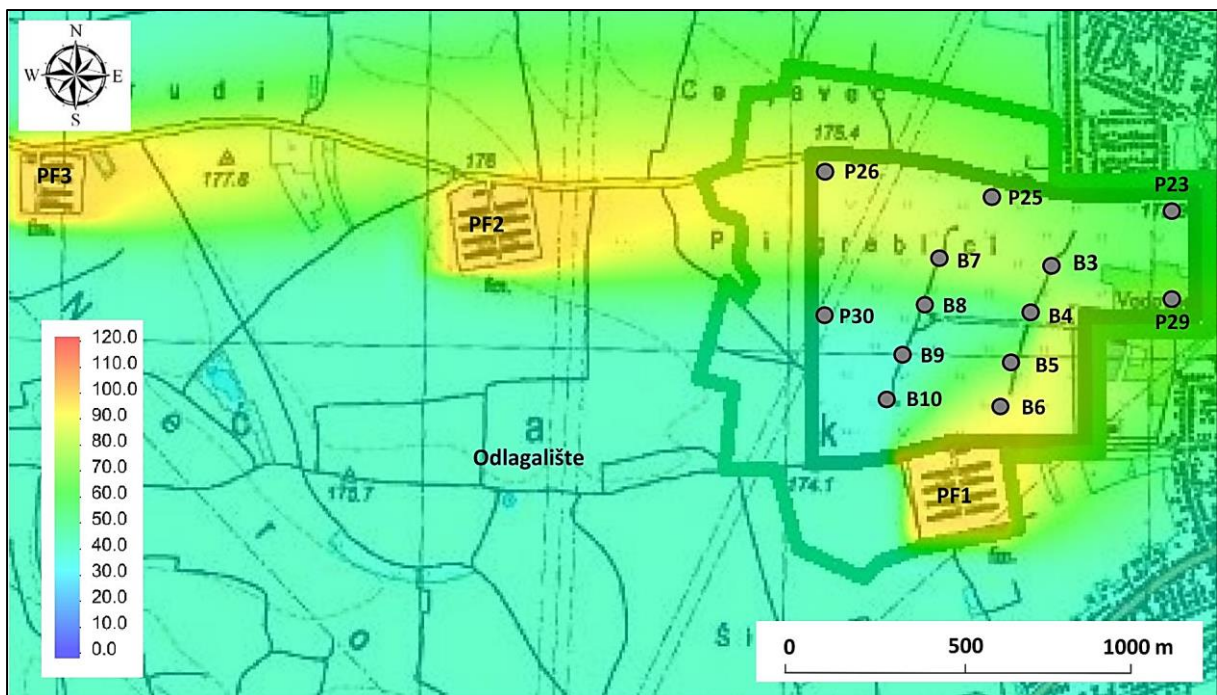
Kako bi se potvrdili rezultati kvantifikacije točkastih izvora onečišćenja provedene su simulacije koje isključuju pojedini točkasti izvor onečišćenja, a u tu svrhu su izrađene još tri dodatne varijante simulacija. Dakle, varijanta 1 predstavlja već opisanu simulaciju koja uključuje sve locirane točkaste izvore onečišćenja (slika 6-7). U varijanti 2 je simuliran unos onečišćenja nitratima samo iz odlagališta peradarskog materijala te nije simulirano onečišćenje s lokacija peradarskih farmi (slika 6-8). U varijanti 3 simuliran je unos onečišćenja nitratima iz peradarskih farmi PF1 i PF2, dok nije simulirano onečišćenje iz peradarske farme PF3 i odlagališta peradarskog materijala (slika 6-9). U posljednjoj varijanti 4 je simuliran unos nitrata iz sve tri peradarske farme koje se nalaze u prijevnom području vodocrpilišta (PF1-PF3), ali nije simuliran unos nitrata iz odlagališta peradarskog materijala (slika 6-10). U varijantama 2, 3 i 4 nije se postiglo odgovarajuće poklapanje koncentracije nitrata na kontrolnim točkama. Naime, ukoliko se poveća unos nitrata sa odlagališta peradarskog materijala poklapanje je moguće na jugozapadnoj strani, dok su vrijednosti koncentracija preniske na sjevernoj i južnoj strani (slika 6-8). Također, ukoliko se poveća unos nitrata na lokacijama peradarskih farmi, poklapanje je moguće na sjevernoj i južnoj strani, dok su vrijednosti koncentracije nitrata preniske na jugozapadnoj strani, što ne odgovara stvarnoj situaciji (slike 6-9 i 6-10).



Slika 6-8 Simulacija transporta nitrata - varijanta 2



Slika 6-9 Simulacija transporta nitrata - varijanta 3

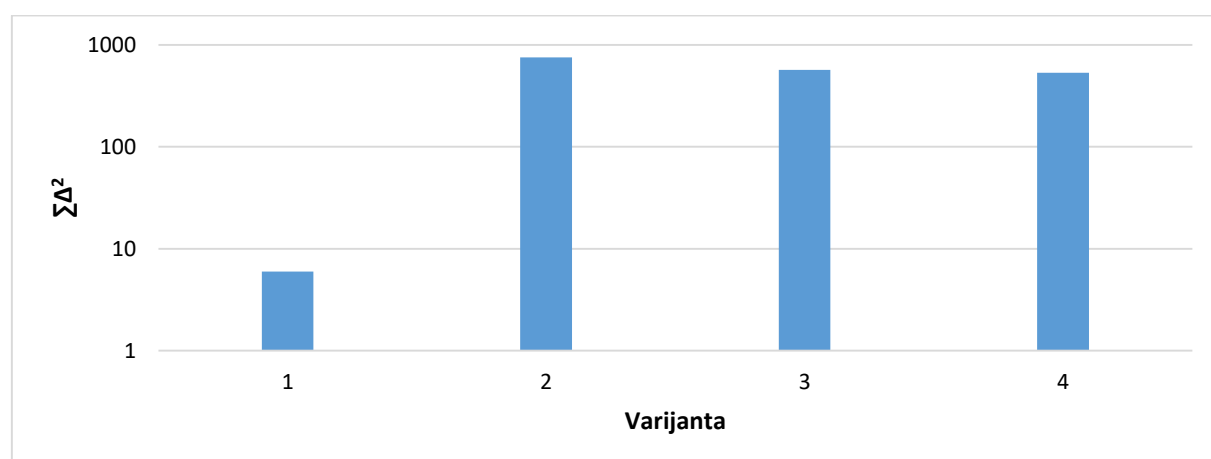


Slika 6-10 Simulacija transporta nitrata - varijanta 4

Vrijednosti reziduala ( $\Delta$ ) i kvadriranih reziduala ( $\Delta^2$ ) simuliranih i izmjerenih vrijednosti na kontrolnim točkama za sve četiri varijante su prikazane u tablici 6-4 i kao što je razvidno u varijantama 2, 3 i 4 nije postignuto zadovoljavajuće poklapanje. Prosjek kvadriranih reziduala ( $\bar{\Delta}^2$ ) na svim bunarima i piezometrima je daleko najmanji u varijanti 1, stoga se rezultati simulacije u ovoj varijanti mogu smatrati najboljom procjenom (slika 6-11).

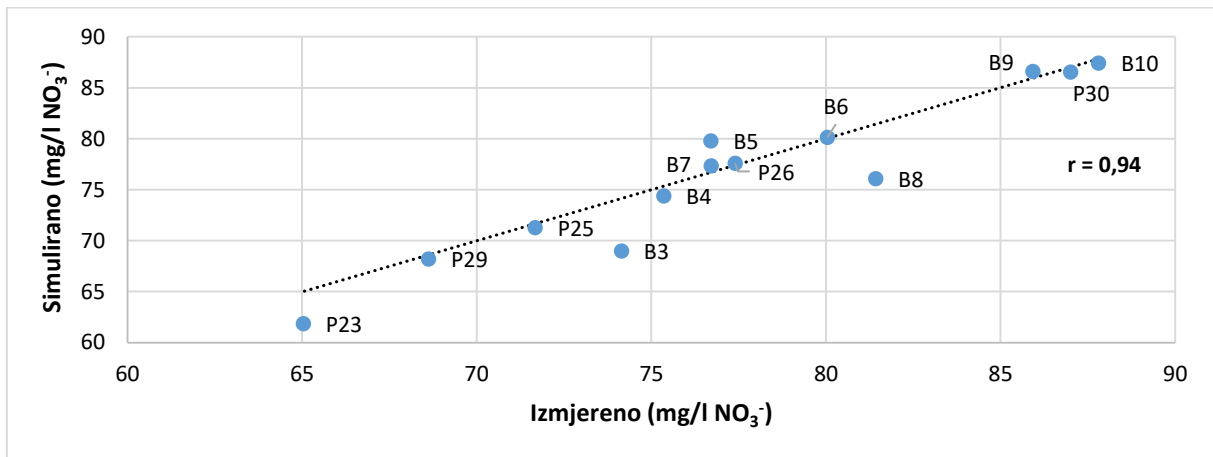
Tablica 6-4 Vrijednosti odstupanja na bunarima i piezometrima po varijantama

bunar/ piezo.	varijanta 1		varijanta 2		varijanta 3		varijanta 4	
	$\Delta$	$\Delta^2$	$\Delta$	$\Delta^2$	$\Delta$	$\Delta^2$	$\Delta$	$\Delta^2$
B3	5,18	26,83	37,48	1404,75	19,41	376,75	8,57	73,44
B4	0,98	0,96	26,34	693,80	9,00	81,00	8,54	72,93
B5	-3,08	9,49	9,09	82,63	8,97	80,46	9,24	85,38
B6	-0,08	0,01	19,13	365,96	-0,76	0,58	-0,73	0,53
B7	-0,60	0,36	39,70	1576,09	-0,80	0,64	0,95	0,90
B8	5,34	28,52	32,08	1029,13	11,80	139,24	18,21	331,60
B9	-0,67	0,45	5,45	29,70	42,14	1775,78	43,62	1902,70
B10	0,39	0,15	-0,18	0,03	48,19	2322,28	48,78	2379,49
P23	3,18	10,11	28,84	831,75	23,81	566,92	9,79	95,84
P25	0,40	0,16	34,05	1159,40	3,86	14,90	-0,31	0,10
P26	-0,18	0,03	40,45	1636,20	-0,03	0,00	0,18	0,03
P29	0,44	0,19	30,56	933,91	1,23	1,51	1,70	2,89
P30	0,47	0,22	-1,71	2,92	44,66	1994,52	44,23	1956,29
$\sum \Delta^2$		77,48		9746,27		7354,57		6902,14
$\bar{\Delta}^2$		5,96		749,71		565,74		530,93

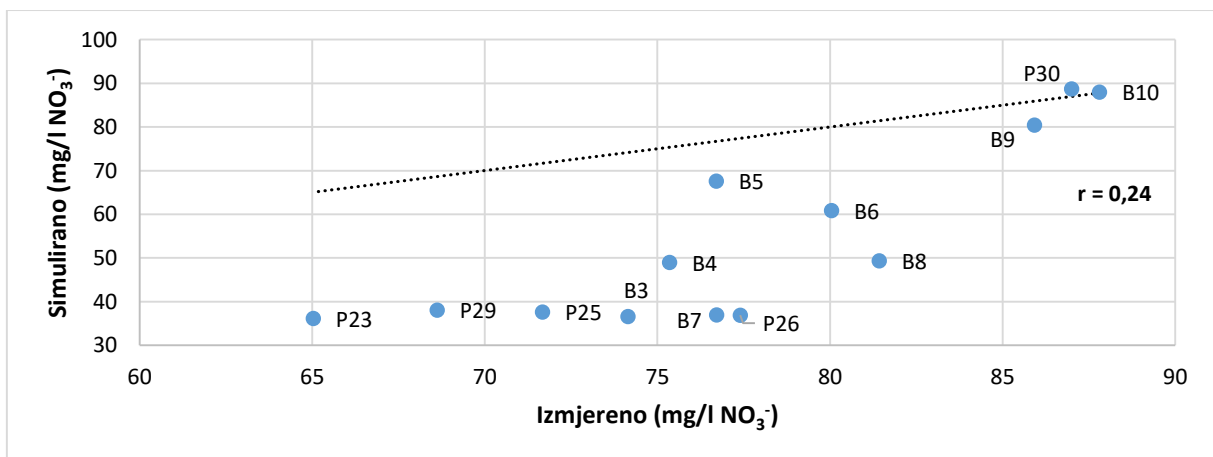


Slika 6-11 Prosjek kvadriranih reziduala na kontrolnim točkama po varijantama

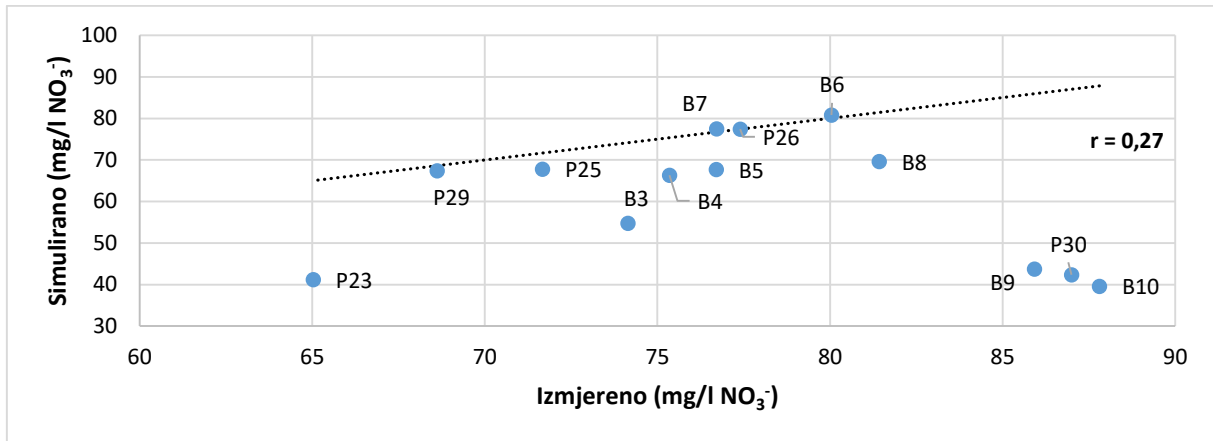
Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracije nitrata na svim bunarima i piezometrima u svim varijantama su prikazane na slikama 6-12, 6-13, 6-14 i 6-15. Koeficijent korelacije u odnosu na pravac savršenog uklapanja u varijanti 1 iznosi 0,94, što predstavlja jaku povezanost dvaju skupova podataka, dok su vrijednosti koeficijenta korelacije u ostalim varijantama manje od 0,30, što predstavlja beznačajnu povezanost. Proveden je t-test za varijantu 1 i dobivena vrijednost  $t = 9,14$  je veća od kritične vrijednosti  $t_{\alpha} = 2,20$  na razini značajnosti od 95 %, stoga se model može smatrati pouzdanim.



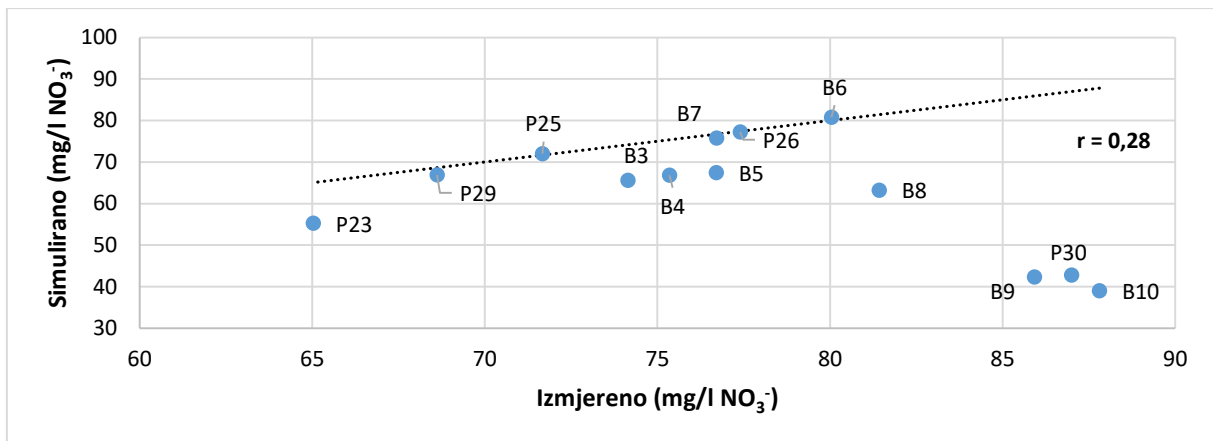
Slika 6-12 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 1



Slika 6-13 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 2



Slika 6-14 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 3



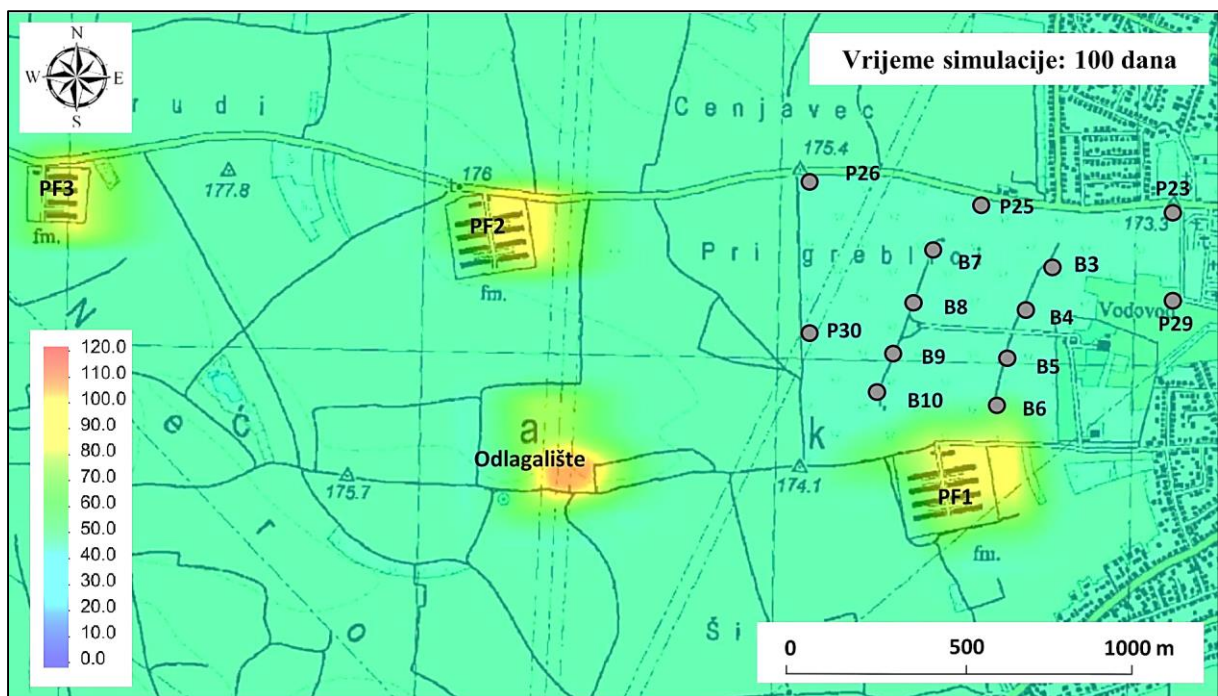
Slika 6-15 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 4

Najveće vrijednosti reziduala simuliranih i izmjerenih vrijednosti u varijanti 1 uočene su na kontrolnim točkama u središtu interpoliranog područja (tablica 6-4). Naime, tijekom promatranog desetogodišnjeg razdoblja mijenjao se broj aktivnih bunara, kao i količina crpljenja, što je utjecalo na promjene utjecajnih zona pojedinih bunara unutar interpoliranog područja. Primjerice, kada je bunar koji se nalazi bliže točkastom izvoru onečišćenja bio neaktivan i u tom razdoblju se na toj mjernoj lokaciji nije uzrokovala podzemna voda, koncentracija nitrata na aktivnom susjednom bunaru je bila veća nego kada bi prvi spomenuti bunar bio aktivan. Iz tog razloga je u tom području zabilježeno najslabije poklapanje simuliranih i izmjerenih vrijednosti, dok je poklapanje na granicama interpoliranog područja manje od 0,50 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

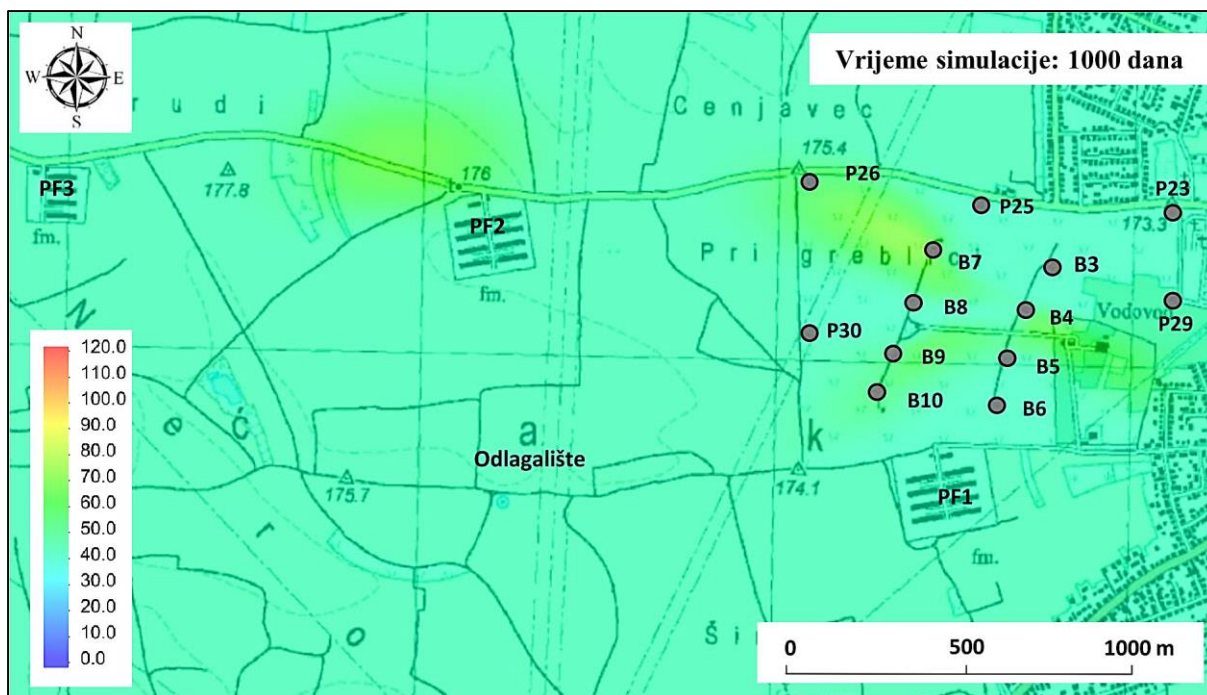
Provedene analize ukazuju da su točkasti izvori onečišćenja u okolici vodocrpilišta Varaždin dominantni izvori onečišćenja nitratima na samom vodocrpilištu, stoga je provedena dodatna

simulacija kako bi se procijenilo vrijeme koje je potrebno da se onečišćenje procesima advekcije i disperzije pronese od lociranih točkastih izvora onečišćenja do izvan granice vodocrpilišta na istočnoj, nizvodnoj strani. Unos nitrata iz područja točkastih izvora onečišćenja simuliran je samo kao impulsni uvjet, dok u ostalom dijelu simulacije nema unosa nitrata iz tih izvora. Simulacija je provedena u slučaju kada nema crpljenja, čime se simuliralo aktualno stanje na vodocrpilištu.

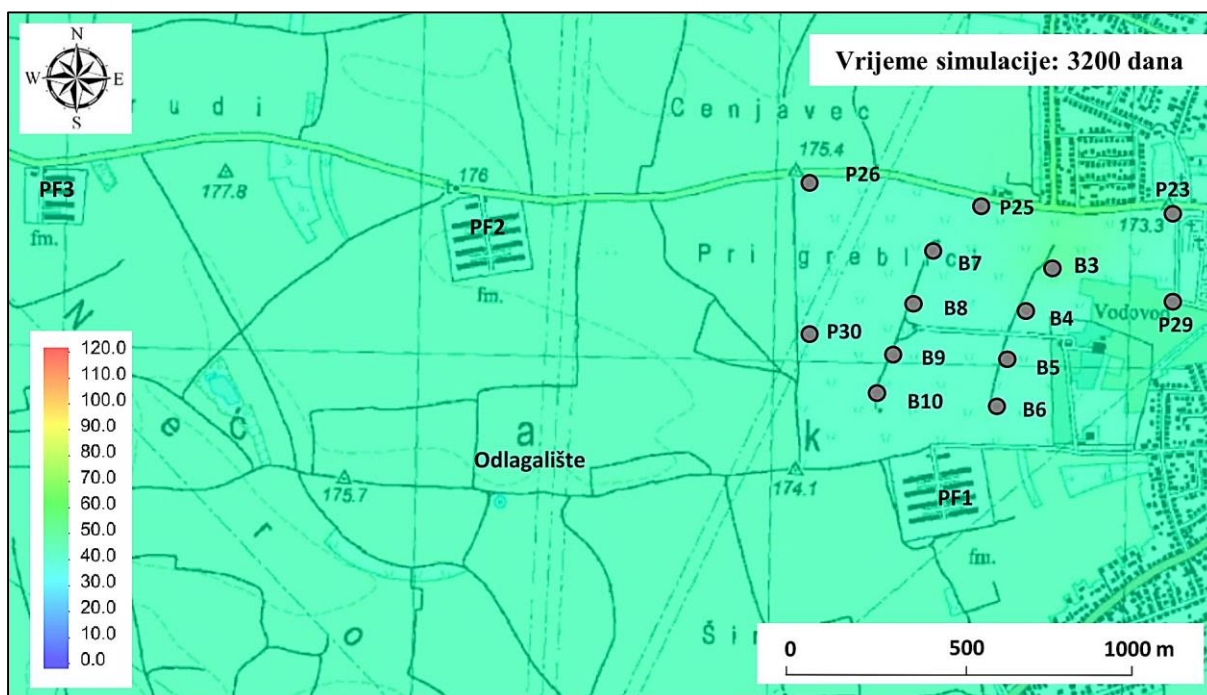
Na slici 6-16 je prikazano stanje simulacije nakon 100 dana. Procijenjeno vrijeme koje je potrebno da na vodocrpilištu nestane utjecaj odlagališta peradarskog materijala kada taj izvor ne bi bio aktivan iznosi oko 1000 dana (slika 6-17), dok je vrijeme koje je potrebno da nestane utjecaj najudaljenije peradarske farme na sjeverozapadnom dijelu od vodocrpilišta procijenjeno na oko 3200 dana (slika 6-18). Ovakvi rezultati su razumljivi obzirom da je peradarska farma udaljenija od vodocrpilišta te je potrebno i duže vrijeme da se procesima advekcije i disperzije onečišćenje pronese izvan granica vodocrpilišta.



Slika 6-16 Simulacija transporta nitrata - 100 dana



Slika 6-17 Simulacija transporta nitrata - 1000 dana



Slika 6-18 Simulacija transporta nitrata - 3200 dana

Provedene simulacije transporta nitrata pokazuju da je od ključnog značaja locirati sve točkaste izvore onečišćenja u okolici vodocrpilišta, kako bi se dobili pouzdani rezultati kvantifikacije, jer se izostankom samo jednog izvora točnost simulacije bitno smanjuje. Rezultati ukazuju da je najveći točkasti izvor onečišćenja na području vodocrpilišta Varaždin odlagalište peradarskog materijala, a značajan doprinos pridonose i peradarske farme koje se nalaze u priljevnom području. Međutim, za konaču potvrdu ovih rezultata ipak su potrebna dodatna opširna mjerenja na terenu u smislu uzorkovanja podzemne vode u neposrednim uzvodnim i nizvodnim područjima točkastih izvora onečišćenja.

U svrhu poboljšanja kvalitete podzemne vode na promatranom vodocrpilištu je prije svega potrebno ukloniti locirano odlagalište te regulirati ispust onečišćenja iz peradarskih farmi. Obzirom da je vrijeme koje je potrebno da se izgube utjecaji lociranih točkastih izvora dugo predlaže se provesti daljnja istraživanja s ciljem provedbe remedijacije tla.



## 7 ZAKLJUČAK

Sve intenzivniji industrijski i gospodarski razvoj utječe na sve sastavnice okoliša pa tako i na vodonosnike, koji općenito predstavljaju najvažniji izvor vode za ljudske potrebe. U tom pogledu, iako vrlo izdašni, posebno su ranjivi međuzrnski vodonosnici. Uslijed intenzivne poljoprivredne, peradarske i stočarske proizvodnje, veliki problem u takvim vodonosnicima predstavlja onečišćenje nitratima, koji postaju tema brojnih znanstvenih i stručnih istraživanja.

Shodno tome, provedeno znanstveno istraživanje zasnovano je na spoznajama objavljenim u znanstvenoj i stručnoj literaturi o nitratnim onečišćenjima podzemne vode, kao i u području modeliranja toka podzemne vode, pronosa onečišćenja te na statističkim i geostatističkim metodama. Uslijed činjenice da su vodocrpilišta zbog utjecaja na tok podzemne vode posebno ranjiva, sve se više pažnje usmjerava na zaštitu njihovih utjecajnih zona, što je od krucijalnog značaja za kvalitetnu vodu. Na temelju provedenog istraživanja potvrđena je radna hipoteza da se modelom kontinuuma toka podzemne vode i modelom pronosa tvari u interakciji sa statističkim i geostatističkim metodama, uz poznavanje ili aproksimaciju ulaznih parametara, mogu locirati i kvantificirati točkasti i površinski izvori onečišćenja nitratima u utjecajnom području vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima. Korištene metode mogu se primijeniti i na lokacijama drugih vodocrpilišta u međuzrnskim vodonosnicima, uz individualni pristup svakoj lokaciji zasebno, kako bi se pravilno odredili svi potrebni ulazni parametri.

U svrhu dokazivanja postavljene hipoteze odabrano je istražno područje, koje je prikladno za provedbu ovakve vrste istraživanja, stoga su u okviru ovog rada doneseni zaključci na području istraživanja, koji mogu poslužiti u svrhu očuvanja, odnosno poboljšanja kvalitete podzemne vode promatranog područja te su izneseni u nastavku.

Na području varaždinske regije postoje tri vodocrpilišta (Varaždin, Bartolovec i Vinokovščak), koja s ostalim pratećim građevinama i infrastrukturom čine regionalni vodovod Varaždin. Podzemna voda se crpi iz aluvijalnog šljunčano-pješčanog vodonosnika, a u ovom radu su obrađeni podaci kemijskih analiza uzoraka podzemne vode prikupljeni na tri promatrana vodocrpilišta u razdoblju od 1993. do 2017. godine. U svrhu uvida u kvalitetu podzemne vode u općenitom smislu u prostoru i vremenu analizirani su sljedeći parametri kvalitete: pH vrijednost, oksidativnost te koncentracija amonijaka, klorida i nitrata. Provedene obrade podataka i analize dobivenih rezultata omogućile su donošenje sljedećih zaključaka:

- Kemijski sastav podzemne vode na promatranim vodocrpilištima uglavnom zadovoljava kriterije propisane važećim pravilnikom (NN 125/2017), osim u pogledu koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin. Na tom vodocrpilištu je koncentracija nitrata iznad maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK = 50 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) tijekom cijelog promatranog razdoblja.
- Obzirom na dugogodišnji problem visoke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin te uočen trend porasta koncentracije na ostalim lokacijama, analizirani su čimbenici koji utječu na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi, i to akumulacijska jezera, količina crpljenja i količina oborina te su locirani i klasificirani antropogeni izvori onečišćenja na površini.

Izgradnja hidroenergetskih objekata prouzrokovala je drastične promijene u režimu tečenja podzemnih voda, što je bitno utjecalo na kvalitetu podzemne vode, prvenstveno na povećanje koncentracije nitrata. Zabilježeno povećanje koncentracije je bilo dugogodišnjeg karaktera, međutim danas negativnog utjecaja u tom smislu više nema.

Usljed povećanja količine crpljenja na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovšćak uočeno je povećanje koncentracije nitrata, stoga je analizirana povezanost koncentracije nitrata o količini crpljenja. Rezultati pokazuju dobru povezanost u gornjem, dok je ista izostala u donjem vodonosnom sloju. Obzirom na utvrđenu povezanost izrađeni su modeli kako bi se ustanovila vrijednost kojoj koncentracija nitrata konvergira s povećanjem količine crpljenja. Rezultati na vodocrpilištu Bartolovec 1 pokazuju da će se povećanjem količine crpljenja povećati i koncentracija nitrata, ali će vrijednosti i dalje biti ispod MDK. Kako se na vodocrpilištu Varaždin 1 više ne crpi podzemna voda zabilježen je pad vrijednosti koncentracije nitrata na toj lokaciji. Kada bi se vodocrpilište ponovno stavilo u aktivno stanje i ukoliko se ne uklone izvori onečišćenja u utjecajnom području vodocrpilišta može se očekivati ponovni porast koncentracije nitrata na toj lokaciji.

Analizirana je povezanost količine oborina i koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. Rezultati pokazuju postojanje određenih podrazdoblja u ukupnom promatranom razdoblju pa je analiza provedena unutar svakog pojedinog podrazdoblja. Uočena je dobra povezanost dvaju skupova podataka na gotovo svim promatranim lokacijama. Samo na vodocrpilištu Bartolovec 2 nije zabilježena povezanost analiziranih skupova podataka. Također, uočena je nešto bolja povezanost u gornjem u odnosu na donji vodonosni sloj.

U užem području promatranih vodocrpilišta locirani su potencijalni antropogeni izvori onečišćenja koji utječu na koncentraciju nitrata. Obzirom na karakteristike, onečišćenja su podijeljena na površinske i točkaste izvore.

- U svrhu određivanja utjecaja priljevnog područja promatranih vodocrpilišta izrađeni su numerički modeli toka podzemne vode. Na sve tri lokacije u oba vodonosna sloja uočen je bitan utjecaj crpljenja na tok podzemne vode. Iako su vrijednosti transmisivnosti vodonosnika veće u gornjem sloju, uslijed bitno veće količine crpljenja u tom sloju na vodocrpilištu Varaždin u odnosu na donji vodonosni sloj uočen je veći utjecaj crpljenja na tok podzemne vode u gornjem sloju. Obrnuta situacija je zabilježena na vodocrpilištu Bartolovec, gdje je simulirana jednaka količina crpljenja u oba vodonosna sloja, međutim zbog bitno manje transmisivnosti donjeg sloja veći utjecaj na tok podzemne vode uočava se u tom sloju. Također, i na prostoru vodocrpilišta Vinokovščak uočen je znatan utjecaj crpljenja na tok podzemne vode.

U utjecajnom području svih promatranih vodocrpilišta locirane su poljoprivredne površine kao površinski izvori onečišćenja nitratima. Osim toga, na vodocrpilištu Varaždin locirani su točkasti izvori onečišćenja, i to peradarske farme i odlagalište peradarskog materijala. U graničnom području utjecaja vodocrpilišta Vinokovščak locirana je stočarska farma kao točkasti izvor onečišćenja nitratima, dok u utjecajnom području vodocrpilišta Bartolovec nisu locirani točkasti izvori onečišćenja.

Obzirom na vrijeme zadržavanja podzemne vode u horizontalnom toku zaključuje se da su vodozaštitne zone sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem voda iz vodonosnika s međuzrnskom poroznosti na sva tri promatrana vodocrpilišta određena u skladu s važećim pravilnikom (NN 97/10, 31/13). Međutim, locirana peradarska farma se nalazi na južnom dijelu od vodocrpilišta Varaždin u II. vodozaštitnoj zoni, što nije u skladu s važećim pravilnikom.

- Tijekom promatranog razdoblja na svim vodocrpilištima je uočeno da je koncentracija nitrata na nekim bunarima veća u odnosu na druge. Rezultati prostorne distribucije koncentracije nitrata dobivene Kriging metodom pokazuju povećanje koncentracije u nekom određenom smjeru. Na lokaciji vodocrpilišta Varaždin porast koncentracije nitrata je u smjeru odlagališta peradarskog materijala, koji predstavlja točkasti izvor onečišćenja. Također, na lokaciji vodocrpilišta Vinokovščak je uočen porast koncentracije nitrata u smjeru stočarske farme, kao točkastog izvora onečišćenja. Kako na lokaciji vodocrpilišta

Vinokovščak postoji premali broj mjesta uzorkovanja podzemne vode daljnja analiza je provedena samo za vodocrpilište Varaždin 1.

- Predstavljenom statističkom i geostatističkom metodom kvantificirani su locirani izvori onečišćenja nitratima na vodocrpilištu Varaždin 1. Rezultati najbolje uklopljenog modela pokazuju da je odlagalište peradarskog materijala u utjecajnom području vodocrpilišta glavni izvor onečišćenja nitratima na promatranom vodocrpilištu.
- U svrhu potvrde rezultata kvantifikacije izvora onečišćenja predstavljenim statističkom i geostatističkom metodom te u svrhu kvantifikacije ostalih lociranih točkastih izvora izrađen je model transporta nitrata na temelju advekcijsko-disperzijskih procesa. Rezultati simulacije ukazuju na lokaciju odlagališta peradarskog materijala kao najveći izvor onečišćenja nitratima, međutim značajan doprinos koncentraciji nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1 pridonose i peradarske farme, koje se nalaze u utjecajnom području vodocrpilišta. Međutim, za konaču potvrdu da su locirani točkasti izvori dominantni izvori onečišćenja na vodocrpilištu Varaždin, ipak su potrebna dodatna opširna mjerenja na terenu u smislu uzorkovanja podzemne vode u neposrednim uzvodnim i nizvodnim područjima točkastih izvora onečišćenja.

Obzirom na tok podzemne vode, onečišćenje s lokacija ostalih peradarskih farmi, koje se nalaze na sjeverozapadnoj strani od vodocrpilišta širi se sjeverno te lokacije tih točkastih izvora onečišćenja ne utječu direktno na koncentraciju nitrata na vodocrpilištu Varaždin.

Vrijeme koje je potrebno da nestane utjecaj odlagališta peradarskog materijala kada taj izvor više ne bi bio aktivan procijenjeno je na oko 1000 dana, dok je vrijeme koje je potrebno da nestane utjecaj peradarskih farmi na sjeverozapadnom dijelu procijenjeno na oko 3200 dana.

Obzirom na dugogodišnji problem u vodoopskrbi promatranog područja, prvenstveno visoku koncentraciju nitrata, kvalitetna pitka voda bit će je jedan od glavnih preduvjeta za daljnji razvoj regije. U svrhu poboljšanja kvalitete podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin potrebno je ukloniti odlagalište peradarskog materijala te regulirati rad peradarskih farmi, koje se nalaze u utjecajnom području vodocrpilišta, kako bi se što manje nitrata onečišćenja ispustilo iz tih lokacija. Ukoliko će biti moguće, u dugoročnom planu trebalo bi pronaći rješenje za preseljenje ovih gospodarskih objekata. Naime, iako su vodozaštitne zone sanitarne zaštite izvorišta označene u skladu s važećim pravilnikom, rezultati u ovom radu pokazuju da je u svrhu

poboljšanja kvalitete podzemne vode na ovoj lokaciji neophodno dodatno zaštititi priljevno područje vodocrpilišta te smanjiti broj točkastih antropogenih izvora onečišćenja.

Koncentracija nitrata na vodocrpilištima Bartolovec i Vinokovščak je u dozvoljenim granicama, međutim posljednjih godina uočen je blagi porast vrijednosti koncentracije tog parametra. U svrhu očuvanja kvalitete podzemne vode na ovim vodocrpilištima, kao glavnih izvorišta pitke vode varaždinske regije potrebno je proširiti mrežu piezometara na širem priljevnom području vodocrpilišta, što bi omogućilo bolje praćenje kvalitete, odnosno lociranje svih potencijalnih izvora onečišćenja i kvantificiranje njihovih utjecaja. To je polazna osnova za osiguranje kvalitetne vodoopskrbe u budućnosti.

## LITERATURA

- [1] Abu Naser A.A., Ghbn N., Khoudary R. (2007): Relation of nitrate contamination of groundwater with methaemoglobin level among infants in Gaza, East Mediterr Health 13, 994-1004.
- [2] Addiscott, T.M., Whitmore, A.P. i Powlson, Farming, D.S. (1991): Fertilizers and the Nitrate Problem, CAB International, Wallingford.
- [3] Almasri, M.N. (2003): Optimal management of nitrate contamination of groundwater, PhD Dissertation, Utah State University, Logan, Utah, 229 p.
- [4] Almasri, M.N. i Kaluarachchi, J.J. (2005): Modular neural network to predict the nitrate distribution in groundwater using the on ground nitrogen loading and recharge data. Environmental Modelling and Software, 20, 851–871.
- [5] Anderson, M.P. (1979): Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems, CRC Critical Rev. Environ. Control., 9(2), 97-156.
- [6] Anderson, M.P. (1984): Movement of contaminants in groundwater: Groundwater transport-advection and dispersion. In: Groundwater Contamination, Studies in Geophysics, National Academy Press, Washington, DC., p. 37-45.
- [7] Bear, J. (1972): Dynamics of Fluids in Porous Media, Elsevier Scientific Publishing Company, 764 str.
- [8] Bear, J. (1979): Hydraulics of groundwater, McGraw-Hill International Book Company, 567 str.
- [9] Bear, J., Cheng, A.H.-D. (2010): Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 815p.
- [10] Bonacci, O. (2010): Analiza nizova srednje godišnje temperature zraka u Hrvatskoj, Građevinar, 62 (9), 781-791.
- [11] Bonacci, O., Pekarova, P., Miklanek, P. (2009): Analiza dugih vremenskih nizova protoka i temperatura vode Dunava kod Bratislave, Hrvatske vode, 17, 68; 103-112.
- [12] Bonacci, O., Trninić, D., Roje-Bonacci, T. (2008): Analysis of the water temperature regime of the Danube and its tributaries in Croatia, Hydrogeological Processes 22 (7), 1014-1021.

- [13] Bordas, J.M. (2005.): Modeling groundwater flow and contaminant transport in fractured aquifers. PhD thesis, Air Force Institute of Technology, Ohio, 106.
- [14] Brkić, Ž., Lavra, O. and Marković, T. (2009): PROJEKT: Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Croatian Geological Survey, 133–136.
- [15] Caballero Mesa, J.M., Armendariz, C.R., Hardisson de la Torre A. (2003): Nitrate intake from drinking water on Tenerife island (Spain), *The Science of the total Environment* 302, 85-92.
- [16] Charbeneau, R.J. (2000): *Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport*, The University of Texas at Austin, Waveland Press, Inc., 593.
- [17] Dević, G., Đorđević, D., Sakan, S. (2013): Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in Serbia, *Science of Total Environment*, 468-469C, 933-942.
- [18] Direktiva Vijeća (1991): 91/676/EEC o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla, *Službeni list Europske unije*, L 375/1, 31.12.1991., Brussels.
- [19] Direktiva Vijeća (1998): 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju, *Službeni list Europske unije*, L 330/32, 03.11.1998., Brussels.
- [20] Direktiva Vijeća (2000): 2000/60/EZ o uspostavi okvira za djelovanje zajednice u području vodne politike, *Službeni list Europske unije*, L 327/1, 23.10.2000., Brussels.
- [21] Direktiva Vijeća (2006): 2006/118/EZ o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja stanja, *Službeni list Europske unije*, L 372/19, 12.12.2006., Brussels.
- [22] Direktiva Vijeća (2009): 2009/90/EZ o utvrđivanju tehničkih specifikacija za kemijsku analizu i praćenje stanja voda u skladu s Direktivom 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, L 201/36, 31.07.2009., Brussels.
- [23] Dobša, J. i Kovač, I. (2017) Nonlinear growth models for modelling time series of groundwater nitrate concentrations. *Environmental Modeling and Assessment*, 23, 175–184.
- [24] Donoso, G., Cancino, J., Magri, A. (1999): Effects of agricultural activities on water pollution with nitrate and pesticides in the central valley of Chile, *Water Science i Technology*, 39, 49-60.

- [25] Državni zavod za statistiku, 2011, Kontingenti stanovništva po gradovima/općinama, popis 2011  
([https://www.dzs.hr/hrv/censuses/census2011/results/htm/H01\\_01\\_03/h01\\_01\\_03\\_zup05.htm](https://www.dzs.hr/hrv/censuses/census2011/results/htm/H01_01_03/h01_01_03_zup05.htm)), pristupano dana: 30.01.2021.
- [26] Đurin, B., Ptiček Siročić, A., Muhar, A. (2017): Analiza povezanosti pokazatelja kakvoće otpadne vode s temperaturom i oborinama pomoću RAPS metode. *Hrvatske vode*, 25 (102), 247-252.
- [27] Eberts, S.M., Thomas, M.A., Jagucki, M.L. (2013): Factors affecting public-supply well vulnerability to contamination: understanding observed water quality and anticipating future water quality, .S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 132 p.
- [28] El-Hames, A.S. (2019): Development of a simple method for determining the influence radius of a pumping well in steady-state condition, *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 8 (2), 97-107.
- [29] Elhatip, H., Afsim, M., Kuscu, I., Dirik K. Kurmac, Y., Kaviurmaci, M. (2003): Influences of human activities and agriculture on groundwater quality of Kayseri-Incesu-Dokuzpinar springs, central Anatolian part of Turkey, *Environmental Geology* 44, 490-494.
- [30] Eppinger, R. i Walraevens, K. (2005): Spatial distribution of nitrate in Cenozoic sedimentary aquifers controlled by a variable reactivity system. In: Razowska-Jaworek, L. i Sadurski, A. (eds): *Nitrates in Groundwater*. Balkema, 50-58, Leiden, The Netherlands.
- [31] Fan, A.M. i Steinberg, V.E. (1996): Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: An Update on Methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 23, 35-43.
- [32] Freeze, R. A. i Cherry, J. A. (1979): *Groundwater*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, New Jersey, 603 p.
- [33] Fileccia, A. (2015): Some simple procedures for the calculation of the influence radius and well head protection areas (theoretical approach and a field case for a water table aquifer in an alluvial plain), *Italian Journal of Groundwater*, AS14065: 007 – 023.
- [34] Garbrecht, J. i Fernandez, G.P. (1994): Visualization of trends and fluctuations in climatic records, *Water Resources Bulletin*, 30 (2), 297-306.



- [35] Gardner, K.K., Vogel, R.M. (2005): Predicting ground water nitrate concentration from land use, *Groundwater* 43, (343-352).
- [36] Gardner, W.H. (1965): *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*, 9.1, Water content, Poglavlje u knjizi, 82-127 p.
- [37] Gelhar, L.W., Mantaglou, A., Welty, C., Rehfeldt, K. R. (1985): *A review of Field Scale Physical Solute Transport Processes in Unsaturated and Saturated Porous Media*, EPRI Topical Report EA-4190, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.
- [38] Generalni urbanistički plan grada Varaždina (GUP) (2019): Službeni vjesnik Grada Varaždina, 7 (2019), Varaždin.
- [39] Gjetvaj, G. (1990): Identifikacija parametara disperzivnosti u radijalnom toku. Zbornik radova X. savjetovanja Jugoslavenskog društva za hidraulička istraživanja, 436-440, Sarajevo.
- [40] Gjetvaj, G. (2006): Skripta iz predmeta Hidraulika, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- [41] Grđan, D. (1989): Utjecaj površinskih akumulacija na režim podzemnih voda (na primjeru akumulacija na rijeci Dravi), Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- [42] Grđan, D., Durman, P. and Kovačev-Marinčić, B. (1991): Odnos promjene režima i kvalitete podzemnih voda na crpilištima Varaždin i Bartolovec, *Geološki vjesnik* 44, 301–308.
- [43] Hansen, C.V. (1991): Description and evaluation of selected methods used to delineate wellhead-protection areas around public--supply wells near Mt. Hope, Kansas, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 49 p.
- [44] Harbaugh, A.W. (2005): MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey modular ground-water model - the Groundwater Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A16.
- [45] Hem, J.D. (1989): Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, U.S. Geological Survey Water - Supply Papers, 2254, 263.
- [46] HEP proizvodnja d.o.o. (2021a):(<https://www.hep.hr/proizvodnja/hidroelektrane-1528/pp-he-sjever/he-varazdin/1532>), pristupano dana: 30.01.2021.

- [47] HEP proizvodnja d.o.o. (2021b):(<https://www.hep.hr/proizvodnja/hidroelektrane-1528/pp-he-sjever/he-cakovec/1533>), pristupano dana: 30.01.2021.
- [48] Hrvatske vode (2018a): Karakteristične godišnje vrijednosti protoka za razdoblje od 2008. do 2017. godine, hidrološka postaja Botovo, Hrvatske vode, Varaždin.
- [49] Hrvatske vode (2018b): Karakteristične godišnje vrijednosti protoka za razdoblje od 2008. do 2017. godine, hidrološka postaja Vidovićevo mlin, Hrvatske vode, Varaždin.
- [50] Hübner, H. (1986): Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere. In: P. Fritz i J.C. Fontes (Eds). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 2b, The Terrestrial Environment, Elsevier, 361-425.
- [51] Hubrechts, L., Feyen, J., Patyn, J., Bronders, J., Refsgaard, A., Basberg, L., Larsen, O., Vlieghe, C., Buysee, M. (2005) Development of a groundwater abstraction modelling environment for drinking water supply, In: Razowska-Jaworek, L. i Sadurski, A. (Eds), Nitrate in Groundwater. Balkema, 101-111, Leiden, The Netherlands, 221-233.
- [52] Jalali, M. (2005): Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. Agriculture, Ecosystems and Environment 110 (3-4), 210-218.
- [53] Kendall, C. i McDonnell, J.J. (1998): Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p.
- [54] Kovač, I. (2004): Statističko-variografska analiza kemijskog sastava podzemne vode varaždinske regije, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Doktorska disertacija, 124 str.
- [55] Kovač, I., Kovačev-Marinčić, B., Novotni-Horčička, N., Mesec, J., Vugrinec, J. (2017): Komparativna analiza koncentracije nitrata u gornjem i donjem sloju Varaždinskog vodonosnika, Radovi Zavoda za znanstveni rad Varaždin, 28, 41-57.
- [56] Kovač, I., Šrajbek, M., Kranjčević, L., Novotni-Horčička, N. (2020): Nonlinear models of the dependence of nitrate concentrations on the pumping rate of a water supply system, Geosciences Journal, 24, 585-595.
- [57] Kovač, Z. (2017): Podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Doktorska disertacija, 255 p.

- [58] Kovač, Z., Nakić, Z., Barešić, J., Parlov, J. (2018): Nitrate origin in the Zagreb aquifer system, *Geofluids*, Volume 2018, Article ID 2789691, 15 p.
- [59] Koya, P.R. i Goshu, A.T. (2013) Generalized mathematical model for biological growths, *Open Journal of Modelling and Simulation*, 1, 42–53.
- [60] Krause, S., Bronstert, A., Zehe, E. (2007): Ground water - surface water interactions in a North German lowland floodplain - implications for the river discharge dynamics and riparian water balance, *Journal of Hydrology*, 347, 404-417.
- [61] Kundu, M.C. and Mandal, B. (2009): Agricultural activities influence nitrate and fluoride contamination in drinking groundwater of an intensively cultivated district in India. *Water, Air and Soil Pollution*, 198, 243–252.
- [62] Kundzewicz, Z.W. (1997): Water resources for sustainable development, *Hydrological Sciences Journal*, 42, 467–480.
- [63] Larva, O. (2008): Ranjivost vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Doktorska disertacija, 198 p.
- [64] Langevin, C.D., Hughes, J.D., Banta, E.R., Niswonger, R.G., Panday, S., Provost, A.M. (2017): Documentation for the MODFLOW 6 Groundwater Flow Model, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 197 str.
- [65] Leskovar, K., Barbir, L. (2018): Hidrološka analiza rijeke Plitvice pored Varaždina, *Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu*, 9-2, 51-56.
- [66] Lojken, S., Trkov, A., Ščančar, J., Vasquez-Navarro, J.A., Cukrov, N. (2009): Continuous 60-year stable isotopic and earth-alkali elements records in a modern laminated tufa (Jaruga, river Krka, Croatia): Implications for climate reconstruction. *Chemical Geology*, 258, 242-250.
- [67] Madison, R. i Brunett, J. (1985): Overview of the occurrence of nitrate in ground water of the United States. *National Water Summary 1985 – Hydrologic Events, Selected Water - Quality Trends and Ground-Water Resources*, Water-Supply Paper 2275, USGS, Reston, Virginia.
- [68] Mallants, D., Marivoet, J., Volckaert, G. (1998): Review of recent literature on the dispersivity parameter for saturated and fractured porous media. Technical Note 44, Dept. WiD, SCK-CEN, Mol, Belgium.

- [69] Mao, X., Prommer, H., Barry, D.A., Langevin, C.D., Panteleit, B. and Li, L. (2006): Three-dimensional model for multi-component reactive transport with variable density groundwater flow, *Environmental Modelling and Software*, 21, 615–628.
- [70] Marković, T. (2007): *Određivanje osjetljivosti nesaturirane zone geokemijskim modeliranjem*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Doktorska disertacija, 146 str.
- [71] Mayer, D. (1996): *Zalihe pitkih voda u Republici Hrvatskoj*, Rudarsko geološko naftni zbornik, 8, 27-35.
- [72] McDonald, M.G. i Harbaugh, A.W. (1988): *A modular three-dimensional finite difference ground-water flow model*, Techniques of Water-Resources Investigations of the U.S. Geological Survey. Book 6. Chapter A1. Open-File Report 83-875.
- [73] McLay, C.D.A., Dragten, R., Sparling, G., Sevarajah, N. (2001): *Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use: a comparison of three approaches*, *Environmental Pollution*, 115, 191–204.
- [74] Müller, L., Behrendt, A., Schindler, U. (2007): *Structure aspects of the soil landscape and soil properties of two lowland sites in North-East Germany*, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 50, 289-307.
- [75] Narodne novine (2013a): *Pravilnik o granicama područja podslivova, malih slivova i sektora (NN 97/10 i 31/13)*.
- [76] Narodne novine (2013b): *Pravilnikom o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN 97/10, 31/13)*.
- [77] Narodne novine (2017): *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe*, Narodne novine NN 125/2017, 20.12.2017., Zagreb.
- [78] Narodne novine (2019): *Zakon o vodama*, Narodne novine NN 66/19, 05.07.2019., Zagreb.
- [79] Narodne novine (2020): *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju*, Narodne novine NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18, 16/20, 20.02.2020., Zagreb.

- [80] Nemčić-Jurec, J., Mesić, M., Bašić, F., Kisić, I., Zgorelec, Ž. (2007): Nitrate concentration in drinking water from wells at three different locations in northwest Croatia, *Cereal Research Communications* 35, (845-848).
- [81] Neuman, S.P. (1990): Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research*, 26 (8), 1749-1758.
- [82] Novotni-Horčička, N., Šrajbek, M., Kovač, I. (2010): Nitrati u Regionalnom vodovodu Varaždin. *Voda i javna vodoopskrba Baška*, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 123–131.
- [83] Obeidat, M.M., Massadeh, A.M., Al-Ajlouni, A.M., Athamneh, F.S. (2007): Analysis and evaluation of nitrate levels in groundwater at Al-Hashimiya area, Jordan, *Environmental Monitoring and Assessment* 135, (1-3).
- [84] Pacheco, J., Marin L., Cabrera A., Steinich B., Escolero O. (2001): Nitrate temporal and spatial patterns in 12 water-supply wells, Yucatan, Mexico, *Environmental geology* 40, (708-715).
- [85] Panno, S.V., Kelly, W.R., Martinsek, A.T. and Hackley, K.C. (2006): Estimating Background and Threshold Nitrate Concentrations Using Probability Graphs. *Groundwater*, 44, 697–709.
- [86] Patrčević, V. (1995): Hidrološka analiza vertikalne vodne bilance podzemnih voda na prostoru riječnog aluvija. Doktorska disertacija, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 161 str., Zagreb.
- [87] Peña-Haro, S. (2009): A hydro-economic modeling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture, PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia.
- [88] Peña-Haro, S., Pulido-Velazquez, M. i 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.
- [89] Prelogović, E. (1975): Neotektonska karta SR Hrvatske, *Geološki vjesnik*, 28, 97- 108, Zagreb.
- [90] Reddy, A.G.S., Kumar, K.N., Rao, D.S. and Rao, S.S. (2009): Assessment of nitrate contamination due to groundwater pollution in north eastern part of Anantapur District. *Environmental monitoring and assessment*, 148, 463–476.

- [91] Sanches Perez, J.M., Antigüedad, I., Arrate, I., Garcia-Linares, C., Morell, I. (2003): The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country: a case study. *Science of Total Environment*, 317, 173-187.
- [92] Sapek, A. (2005): Agricultural activities as a source of nitrate in groundwater, In: Razowska-Jaworek, L. i Sadurski, A. (Eds), *Nitrate in Groundwater*, Balkema, 101-111, Leiden, The Netherlands 3-13.
- [93] Sărmășan, C., Drăghici, S., Daina, L. (2008): Identification, communication and management of risks relating to drinking water pollution in Bihor County, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, 769-774.
- [94] Schmalz, B., Tavares, F., Fohrer, N. (2007): Assessment of nutrient entry pathways and dominating hydrological processes in lowland catchments, *Advances in Geosciences*, European Geosciences Union, 11, 107-112.
- [95] Stockmarr, J., Nyegaard, P. (2005): Nitrate in Danish groundwater, In: Razowska-Jaworek, L. i Sadurski, A. (Eds), *Nitrate in Groundwater*, Balkema, 101-111, Leiden, The Netherlands, 187-199.
- [96] Šarin, A. i Urumović, K. (1986): Hidrogeološka karta, M 1:200.000. Vodoprivredna radna organizacija vodnog područja Drave i Dunava, Geološki zavod, Zagreb.
- [97] Šimunić, An., Pikija, M., Hećimović, I., Šimunić, Al. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ, Tumač za list Varaždin, Geološki zavod Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.
- [98] Šrajbek, M., Đurin, B., Sakač, N., Ptiček Siročić, A. (2018): Effect of nitrates on underground water resources - analysis by RAPS method. *Journal of Agriculture and Animal Production Science for Rural Development*, 8 (2), 75-79.
- [99] Šrajbek, M., Kovač, I., Novotni-Horčička, N., Kranjčević, L. (2020): Assessment of average contributions of point and diffuse pollution sources to nitrate concentration in groundwater by nonlinear regression, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (1), 95-104.
- [100] Tadić, L. (2012): Criteria for Evaluation of Agricultural Land Suitability for Irrigation in Osijek County Croatia. *Problems, Perspectives and Challenges of Agricultural Water Management*, 2012, 311 – 332.

- [101] Udovičić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L. i Petrovečki, M. (2007): Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije? *Biochemia Medica* 17-1, 10-15.
- [102] Ujedinjeni narodi (1977): Izvješće vodne konferencije Ujedinjenih naroda, Publikacija Ujedinjenih naroda, E.77.II.A.12, 181 str., Mar del Plata, Argentina.
- [103] Urumović, K. (1971): O kvartnom vodonosnom kompleksu u području Varaždina, *Geološki vjesnik*, 24, Zagreb.
- [104] Urumović, K., Prelogović, E., Hlevnjak, B, Mayer, D. (1990): Hidrogeološki odnosi varaždinskog vodonosnika, *Geološki vjesnik*, 43, 149-158 , Zagreb.
- [105] Van Eerdt, M.M., Fong, P.K.N. (1998): The monitoring of nitrogen surpluses from agriculture, *Environmental Pollution* 102, (227-233).
- [106] Varkom d.d. (2021a): (<https://www.varkom.hr/stranica/vodovod>), pristupano dana: 30.01.2021.
- [107] Varkom d.d. (2021b): (<https://www.varkom.hr/stranica/povijest-vodopskrbe>), pristupano dana: 30.01.2021.
- [108] Xu, M.J., Eckstein, Y. (1995): Use of Weighted Least-Squares Method in Evaluation of the Relationship Between Dispersivity and Field Scale. *Ground Water* 33 (6), 905 – 908.
- [109] Zalidis, G., Stamatiadis, S., Takavakoglou, V., Eskridge, K., Misopolinos, N. (2002): Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 88, 133-146.
- [110] Zheng, C., Bennett, G. D. (1995): Applied contaminant transport modeling: Theory and practice, Wiley, 464 str.
- [111] Zheng, C., Wang, P.P. (1999): MT3DMS - A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, Contract Report for U.S. Army Corps of Engineers, SERDP 99, 239, Tuscaloosa, Alabama.

## POPIS TABLICA

Tablica 1-1 Određeni parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (NN 125/17) .....	9
Tablica 5-1 Godišnje vrijednosti protoka rijeke Drave u razdoblju 2008-2017 na hidrološkoj postaji Botovo (Hrvatske vode, 2018a).....	59
Tablica 5-2 Godišnje vrijednosti protoka rijeke Plitvice u razdoblju 2008-2017 na hidrološkoj postaji Vidovićevo mlin (Hrvatske vode, 2018b) .....	59
Tablica 5-3 Hidrogeološki parametri Varaždinskog vodonosnika na promatranim vodocrpilištima (Larva, 2008).....	65
Tablica 5-4 Aritmetičke sredine određenih parametara kvalitete podzemne vode u razdoblju 1993-2017 na promatranim vodocrpilištima .....	72
Tablica 5-5 Oznake intenziteta korelacije i pripadne vrijednosti koeficijenta korelacije (Udovičić et al., 2007).....	73
Tablica 5-6 Korelacijska matrica pH vrijednosti .....	74
Tablica 5-7 Korelacijska matrica oksidativnosti .....	75
Tablica 5-8 Korelacijska matrica koncentracije amonijaka .....	76
Tablica 5-9 Korelacijska matrica koncentracije klorida.....	77
Tablica 5-10 Korelacijska matrica koncentracije nitrata za cjelokupno razdoblje .....	79
Tablica 5-11 Godišnje količine crpljenja i godišnji prosjeci koncentracije nitrata .....	86
Tablica 5-12 Pregled modela.....	94
Tablica 5-13 Vrijednosti parametara modela na vodocrpilištu Bartolovec 1.....	96
Tablica 5-14 Vrijednosti parametara modela na vodocrpilištu Varaždin 1.....	99
Tablica 5-15 Srednje mjesečne količine oborina (u mm) na meteorološkoj postaji Varaždin .....	102
Tablica 5-16 Simulirane količine crpljenja .....	115
Tablica 5-17 Vrijednosti koeficijenta korelacije između pojedinih bunara na promatranim vodocrpilištima.....	121
Tablica 5-18 Kontrolne vrijednosti koncentracije nitrata i reziduali na vodocrpilištu Varaždin .....	121
Tablica 5-19 Kontrolne vrijednosti koncentracije nitrata i reziduali na vodocrpilištu Bartolovec .....	123
Tablica 5-20 Kontrolne vrijednosti koncentracije nitrata i reziduali na vodocrpilištu Vinokovščak.....	125



Tablica 5-21 Pregled modela.....	129
Tablica 5-22 Vrijednosti parametara, pouzdanost i mjere usporedbe .....	130
Tablica 6-1 Udaljenosti od izvora onečišćenja i procijenjene vrijednosti koncentracije nitrata .....	141
Tablica 6-2 Kvantifikacija izvora onečišćenja na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Varaždin 1 .....	142
Tablica 6-3 Procijenjene vrijednosti koncentracije nitrata u točkastim izvorima onečišćenja .....	144
Tablica 6-4 Vrijednosti odstupanja na bunarima i piezometrima po varijantama .....	148

## POPIS SLIKA

Slika 1-1 Ciklus dušika u prirodi.....	3
Slika 2-1 Shema kontinuuma (modificirano prema: Bear & Cheng, 2010).....	15
Slika 2-2 Odnos poroznosti, specifičnog prinosa, specifičnog zadržavanja i veličine zrna.....	17
Slika 2-3 Darcyjev eksperiment (Gjetvaj, 2006).....	18
Slika 2-4 Reprezentativni elementarni volumen ( <i>REV</i> ) (modificirano prema: Freeze i Cherry, 1979).....	22
Slika 3-1 Veze između čvorova tri ćelije modela (Langevin et al., 2017).....	34
Slika 3-2 Hipotetski prikaz vodonosnika diskretiziran pomoću pravilne MODFLOW mreže (modificirano prema: Harbaugh, 2005).....	35
Slika 3-3 Protok između ćelija .....	36
Slika 3-4 Dijagram hidrograma za ćeliju <i>n</i> (modificirano prema: Harbaugh, 2005) .....	39
Slika 4-1 Prikaz vodonosnika s relevantnim pojmovima (modificirano prema: Eberts et al., 2013).....	46
Slika 4-2 Zona utjecaja i zona prihvanjivanja (modificirano prema: Fileccia, 2015).....	47
Slika 4-3 Varijacija radijusa utjecaja uslijed promjene hidrauličke vodljivosti i pada razine podzemne vode (Fileccia, 2015) .....	48
Slika 4-4 Prirodni izvori onečišćenja (modificirano prema: Eberts et al., 2013).....	49
Slika 4-5 Površinski izvori onečišćenja (modificirano prema: Eberts et al., 2013) .....	49
Slika 4-6 Točkasti izvori onečišćenja (modificirano prema: Eberts et al., 2013) .....	50
Slika 5-1 Zemljopisni položaj Varaždinske županije i grada Varaždina .....	53
Slika 5-2 Topografska karta promatranog područja.....	53
Slika 5-3 Osnovna geološka karta – list Varaždin (detalj) (Šimunić et. al, 1982).....	55
Slika 5-4 Geološki stup (Osnovna geološka karta – list Varaždin) (Šimunić et. al, 1982).....	56
Slika 5-5 Slivna područja Varaždinske županije (Službeni vjesnik Varaždinske županije, 2007) .....	58
Slika 5-6 Strukturna karta po podinskoj plohi vodonosnika (Urumović et al., 1990) .....	62
Slika 5-7 Poprečni litološki profili (Urumović et al., 1990) .....	63
Slika 5-8 Uzdužni litološki profil (Urumović et al., 1990) .....	64
Slika 5-9 Vodoopskrbna mreža grada Varaždina.....	66
Slika 5-10 Prostorni raspored bunara i piezometara na vodocrpilištu Varaždin.....	68
Slika 5-11 Prostorni raspored bunara i piezometara na vodocrpilištu Bartolovec.....	69
Slika 5-12 Prostorni raspored bunara na vodocrpilištu Vinokovščak .....	70

Slika 5-13 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka pH vrijednosti u razdoblju 1993-2017 .....	74
Slika 5-14 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka oksidativnosti u razdoblju 1993-2017.....	75
Slika 5-15 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije amonijaka u razdoblju 1993-2017.....	76
Slika 5-16 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije klorida u razdoblju 1993-2017 .....	77
Slika 5-17 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u razdoblju 1975-2017 .....	79
Slika 5-18 Karta rasporeda potencijala podzemnih voda.....	83
Slika 5-19 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Bartolovec 1 .....	87
Slika 5-20 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja - godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1 .....	87
Slika 5-21 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Bartolovec 2 .....	88
Slika 5-22 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja - godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2 .....	89
Slika 5-23 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Varaždin 1 .....	89
Slika 5-24 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja – godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1 .....	90
Slika 5-25 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Varaždin 2 .....	90
Slika 5-26 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja – godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 2 .....	91
Slika 5-27 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata i ukupne godišnje količine crpljenja na vodocrpilištu Vinokovščak .....	91
Slika 5-28 Dijagram disperzije: godišnja količina crpljenja – godišnji prosjek koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak.....	92
Slika 5-29 Uklapanje modela na vodocrpilištu Bartolovec 1 - tip 1 .....	97
Slika 5-30 Uklapanje modela na vodocrpilištu Bartolovec 1 - tip 2 .....	97
Slika 5-31 Uklapanje modela na vodocrpilištu Bartolovec 1 - tip 3 .....	97
Slika 5-32 Uklapanje modela na vodocrpilištu Varaždin 1 - tip 1 .....	99
Slika 5-33 Uklapanje modela na vodocrpilištu Varaždin 1 - tip 2 .....	100

Slika 5-34 Uklapanje modela na vodocrpilištu Varaždin 1 - tip 3 .....	100
Slika 5-35 Vremenski nizovi mjesečnih prosjeka koncentracija nitrata i količine oborina ...	101
Slika 5-36 Srednje mjesečne količine oborina (u mm) na meteorološkoj postaji Varaždin u razdoblju 1993-2017 .....	102
Slika 5-37 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1 .....	104
Slika 5-38 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1 .....	104
Slika 5-39 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2.....	105
Slika 5-40 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2 .....	105
Slika 5-41 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1.....	106
Slika 5-42 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1 .....	106
Slika 5-43 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 2.....	107
Slika 5-44 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 2 .....	107
Slika 5-45 Vremenski nizovi RAPS podatka mjesečne količine oborina i mjesečne prosjeke koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak .....	108
Slika 5-46 Dijagram disperzije RAPS podataka količine oborina i koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak.....	108
Slika 5-47 Područje modela vodocrpilišta Bartolovec, Varaždin i Vinokovščak s ekvipotencijalama na dan 20. ožujka 2003 dobiven od Larva (2008) .....	112
Slika 5-48 Trodimenzionalni prikaz modeliranog područja na vodocrpilištu Varaždin .....	112
Slika 5-49 Trodimenzionalni prikaz modeliranog područja na vodocrpilištu Bartolovec .....	113
Slika 5-50 Trodimenzionalni prikaz modeliranog područja na vodocrpilištu Vinokovščak..	113
Slika 5-51 Usporedba ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode na lokaciji vodocrpilišta Varaždin .....	116
Slika 5-52 Usporedba ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode na lokaciji vodocrpilišta Bartolovec .....	116

Slika 5-53 Usporedba ulaznih i simuliranih vrijednosti razina podzemne vode na lokaciji vodocrpilišta Vinokovščak .....	117
Slika 5-54 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Varaždin 1 .....	118
Slika 5-55 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Bartolovec 1 .....	119
Slika 5-56 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Bartolovec 2 .....	120
Slika 5-57 Vremenski nizovi godišnjih prosjeka koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na vodocrpilištu Vinokovščak.....	120
Slika 5-58 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Varaždin 1.....	122
Slika 5-59 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 1 .....	124
Slika 5-60 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Bartolovec 2.....	125
Slika 5-61 Prostorna distribucija koncentracije nitrata na vodocrpilištu Vinokovščak .....	126
Slika 5-62 Dijagram disperzije: udaljenost - koncentracija nitrata .....	127
Slika 5-63 Uklapanje modela .....	130
Slika 5-64 Vrijednosti longitudinalne disperzivnosti (preuzeto iz: Mallants et al., 1998)....	133
Slika 6-1 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin 1.....	137
Slika 6-2 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Varaždin 2.....	138
Slika 6-3 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Bartolovec 1.....	138
Slika 6-4 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Bartolovec 2.....	139
Slika 6-5 Simulacija toka podzemne vode na vodocrpilištu Vinokovščak .....	139
Slika 6-6 Kvantifikacija izvora onečišćenja prema prosječnoj koncentraciji nitrata u podzemnoj vodi koristeći model najbolje procjene (eksponencijalni modificirani model).....	143
Slika 6-7 Simulacija transporta nitrata - varijanta 1 .....	145
Slika 6-8 Simulacija transporta nitrata - varijanta 2.....	146
Slika 6-9 Simulacija transporta nitrata - varijanta 3.....	147
Slika 6-10 Simulacija transporta nitrata - varijanta 4.....	147
Slika 6-11 Prosjek kvadriranih reziduala na kontrolnim točkama po varijantama .....	148
Slika 6-12 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 1 .....	149
Slika 6-13 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 2 .....	149

Slika 6-14 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 3	
.....	150
Slika 6-15 Usporedba izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija nitrata u varijanti 4	
.....	150
Slika 6-16 Simulacija transporta nitrata - 100 dana .....	151
Slika 6-17 Simulacija transporta nitrata - 1000 dana .....	152
Slika 6-18 Simulacija transporta nitrata - 3200 dana .....	152

## PRILOZI

### Prilog 1 Godišnji prosjeci određenih parametara kvalitete podzemne vode

<b>Bartolovec 1</b>					
<b>godina</b>	<b>pH</b>	<b>oksidativnost</b>	<b>amonijak</b>	<b>kloridi</b>	<b>nitriti</b>
1993	7,4	0,96	0,017	29,47	37,30
1994	7,44	1,06	0,022	31,33	36,72
1995	7,44	1,26	0,020	30,46	34,86
1996	7,46	0,86	0,020	28,54	29,64
1997	7,46	0,78	0,027	27,12	26,39
1998	7,46	0,75	0,026	26,82	21,61
1999	7,51	0,63	0,028	26,19	19,48
2000	7,36	0,37	0,018	19,27	16,46
2001	7,42	0,48	0,000	18,54	15,13
2002	7,27	0,53	0	17,22	11,08
2003	7,37	0,57	0	17,85	12,50
2004	7,36	0,68	0	21,01	17,80
2005	7,37	0,55	0	20,84	18,3
2006	7,31	0,68	0	21,27	19,21
2007	7,35	0,64	0	21,68	15,66
2008	7,39	0,52	0	20,8	16,53
2009	7,47	0,56	0	20,37	15,37
2010	7,46	0,40	0	20,82	16,1
2011	7,59	0,56	0,008	20,68	16
2012	7,41	0,47	0	21,47	18,33
2013	7,35	0,39	0	22,78	17,88
2014	7,4	0,42	0	21,94	19,18
2015	7,38	0,74	0	21,31	19,73
2016	7,21	0,29	0	21,71	21,93
2017	7,39	0,21	0	24,1	20,52

<b>Bartolovec 2</b>					
<b>godina</b>	<b>pH</b>	<b>oksidativnost</b>	<b>amonijak</b>	<b>kloridi</b>	<b>nitriti</b>
1993	7,43	0,92	0,017	8,73	16,57
1994	7,46	0,99	0,022	10,04	16,44
1995	7,49	1,21	0,018	9,39	14,66
1996	7,45	0,79	0,019	9,33	14,31
1997	7,47	0,75	0,026	8,03	13,73
1998	7,47	0,79	0,024	8,86	13,60
1999	7,53	0,57	0,027	8,43	12,09
2000	7,48	0,38	0,019	6,58	10,99
2001	7,52	0,43	0,000	6,93	10,81
2002	7,43	0,46	0	6,71	9,97
2003	7,41	0,54	0	7,16	9,83
2004	7,48	0,61	0	6,15	9,04
2005	7,48	0,46	0	6,98	8,46
2006	7,39	0,67	0	8,97	10,12
2007	7,49	0,71	0	10,22	8,29
2008	7,46	0,59	0	10,13	8,62
2009	7,5	0,60	0	10,38	8,89
2010	7,57	0,50	0,004	10,04	9,73
2011	7,73	0,65	0,009	8,9	9,29
2012	7,55	0,55	0	8,62	8,59
2013	7,47	0,42	0	9,76	9,59
2014	7,47	0,43	0	8,65	10,14
2015	7,49	0,81	0	8,24	10,74
2016	7,31	0,24	0	7,67	11,38
2017	7,5	0,29	0	9,18	10,16



<b>Varaždin 1</b>					
<b>godina</b>	<b>pH</b>	<b>oksidativnost</b>	<b>amonijak</b>	<b>kloridi</b>	<b>nitriti</b>
1993	7,39	0,86	0,017	18,14	76,59
1994	7,46	1,06	0,024	18,97	83,20
1995	7,47	1,15	0,019	18,77	85,63
1996	7,45	0,85	0,019	18,58	87,18
1997	7,46	0,80	0,027	17,99	88,69
1998	7,46	0,76	0,026	18,49	81,73
1999	7,53	0,85	0,037	17,94	74,73
2000	7,4	0,63	0,031	14,98	70,57
2001	7,49	0,51	0,001	15,16	69,46
2002	7,39	0,54	0	13,73	70,17
2003	7,42	0,73	0	16,47	67,93
2004	-	-	-	-	64,83
2005	7,38	0,75	0	17,42	73,3
2006	7,35	0,76	0	20,3	89,06
2007	7,36	0,69	0	19,06	72,71
2008	7,4	0,70	0	21,11	85,23
2009	7,38	0,78	0	21,43	90,06
2010	7,41	0,54	0	22,29	91,9
2011	7,49	0,64	0	22,58	88,3
2012	7,42	0,65	0	21,2	87,88
2013	7,4	0,68	0	22,44	88,62
2014	7,31	0,71	0	21,45	81,61
2015	7,27	-	0	20,12	73,98
2016	7,25	-	0	20,48	76,55
2017	7,38	-	0	21,85	73,63

<b>Varaždin 2</b>					
<b>godina</b>	<b>pH</b>	<b>oksidativnost</b>	<b>amonijak</b>	<b>kloridi</b>	<b>nitriti</b>
2005	7,47	0,52	0	12,56	43,8
2006	7,39	0,75	0	13,5	51,53
2007	7,49	0,72	0	13,77	49,59
2008	7,45	0,70	0	14,77	51,97
2009	7,41	0,68	0	15,18	51,05
2010	7,45	0,44	0	13,48	56,22
2011	7,51	0,66	0	12,78	55,29
2012	7,42	0,63	0	11,33	52,16
2013	7,49	0,54	0	15,26	55,58
2014	7,52	0,59	0	14,18	56,54
2015	7,36		0	14,7	59,5
2016	7,23		0	12,67	64,66
2017	7,46		0	17,25	63,01

<b>Vinokovščak</b>					
<b>godina</b>	<b>pH</b>	<b>oksidativnost</b>	<b>amonijak</b>	<b>kloridi</b>	<b>nitriti</b>
1997	7,38	0,68	0,033	18,14	21,13
1998	7,44	0,85	0,079	15,46	19,31
1999	7,52	0,60	0,029	16,81	22,64
2000	7,31	0,37	0,020	13,35	21,04
2001	7,53	0,75	0,044	10,69	18,61
2002	7,22	0,51	0	11,54	15,90
2003	7,37	0,56	0	11,41	13,64
2004	7,41	0,72	0,009	14,18	17,14
2005	7,3	0,54	0	14,82	25,66
2006	7,27	0,73	0	15,76	27,17
2007	7,3	0,70	0	14,63	21,12
2008	7,35	0,63	0	16,55	25,64
2009	7,44	0,66	0	15,89	27,56
2010	7,41	0,50	0	14,39	29,46
2011	7,51	0,71	0,007	13,84	31,08
2012	7,34	0,65	0	11,78	27,02
2013	7,2	0,55	0	13,34	30,36
2014	7,33	0,50	0	12,96	33,58
2015	7,32	0,87	0	12,09	31,8
2016	7,19		0	20,48	76,55
2017	7,34		0	21,85	73,63

**Prilog 2** Godišnji prosjeci koncentracije nitrata na bunarima i piezometrima

<b>Bartolovec</b>									
<b>godina</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>	<b>B7</b>	<b>B8</b>	<b>P1G</b>
2008	16,78	17,31	3,78	8,24	14,93	5,99	18,91	13,34	14,63
2009	15,46	16,04	3,16	7,66	13,6	9,03	16,62	12,98	15,45
2010	17,78	15,68	2,8	7,11	13,82	10,95	17,11	12,81	22,62
2011	14,97	16,55	2,76	6,84	13,5	10,81	18,07	12,26	15,42
2012	15,65	24,19	2,72	7,04	13,54	10,64	19,93	12,65	12,62
2013	15,61	23,64	3,01	8,02	12,47	15,43	19,76	12,79	17,45
2014	17,75	25,08	5,89	9,04	14,16	12,66	19,75	13,17	17,01
2015	19,14	23,54	6,49	11,49	15,65	11,18	20,6	14,12	14,9
2016	21,92	27,26	6,27	12,34	16,64	10,81	21,92	14,07	15,73
2017	27,15	34,4	5,58	11,62	18,37	9,41	25,27	13,76	16,95

<b>Varaždin</b>													
<b>god.</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>	<b>B7</b>	<b>B8</b>	<b>B9</b>	<b>B10</b>	<b>P23</b>	<b>P25</b>	<b>P26</b>	<b>P29</b>	<b>P30</b>
1994	75,27	-	76,77	75,22	74,03	76,11	72,78	79,43	80,23	77,66	-	84,17	-
1995	80,01	80,01	82,44	-	84,04	-	86,47	88,11	74,47	112,9	-	63,84	-
1996	82,71	-	86,52	-	84,17	81,60	88,48	89,22	82,89	86,96	-	61,62	-
1997	79,12	83,59	88,42	-	81,38	85,14	95,91	95,07	76,90	82,84	-	64,72	-
1998	76,06	82,09	-	88,73	-	88,16	94,29	94,85	73,94	69,55	76,68	69,11	102,2
1999	75,89	-	-	83,33	78,01	81,73	-	85,41	69,46	66,05	74,96	65,17	86,21
2000	70,44	-	-	78,37	74,73	-	-	83,20	60,34	64,86	64,59	54,09	69,51
2001	67,42	-	73,89	-	71,28	-	-	75,22	57,77	55,69	38,10	56,00	64,37
2002	65,52	-	71,81	-	69,37	-	-	74,87	59,85	66,67	70,57	58,56	75,71
2003	63,48	-	71,99	-	-	-	-	73,05	51,03	62,11	69,86	54,93	-

<b>Vinokovščak</b>			
<b>godina</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>
2008	25,83	27,13	-
2009	25,51	29,57	-
2010	27,83	31,02	30,38
2011	29,83	31,98	33,23
2012	25,7	27,46	29,2
2013	30,64	32,26	28,72
2014	32,93	35,5	32,78
2015	29,64	35,01	32,04
2016	25,36	31,61	31,98
2017	23,1	28,16	29,49

**Prilog 3** Mjesečne količine oborina na meteorološkoj postaji Varaždin (mm)

mjesec	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
1	3,3	19,7	59,8	84,5	36,6	8,3	24,8	6,8	54,1
2	12,5	30,1	86,5	26,7	23,4	1,2	60,3	29,3	0,3
3	15,9	48,0	96,6	8,8	19,5	55,9	37,7	34,6	94,8
4	52,1	116,7	43,2	114,6	32,1	63,5	61,7	30,6	81,6
5	25,8	58,6	65,5	81,1	70,3	76,6	110,5	50,1	27,9
6	52,9	120,9	133,8	44,5	143,4	85,6	77,1	51,3	126,4
7	84,6	128,6	103,2	84,3	179,4	132,1	99,9	72,7	45,8
8	70,4	153,1	121,9	167,3	64,5	81,5	111,8	7,7	14,8
9	94,5	48,8	162,3	145,6	46,0	169,7	34,1	76,4	181,5
10	117,5	132,3	2,4	63,6	42,0	139,5	69,9	63,3	22,3
11	124,4	31,4	38,0	65,8	103,0	105,0	44,0	86,8	44,0
12	113,0	62,5	54,9	46,7	88,9	31,7	76,4	77,2	31,9
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
1	10,1	37,3	38,1	43,3	34,3	58,8	8,0	49,0	66,8
2	27,5	2,1	85,2	53,1	40,5	100,6	86,6	59,3	40,8
3	34,5	23,7	121,3	98,0	99,0	4,9	29,4	35,2	71,3
4	120,6	23,8	35,9	59,9	132,6	74,5	29,4	74,4	106,9
5	40,1	32,1	145,9	46,9	63,7	50,9	141,5	101,5	131,7
6	59,7	54,3	32,2	183,7	48,0	105,5	107,0	94,9	67,7
7	70,2	24,3	67,2	139,9	130,8	98,0	54,2	64,6	211,7
8	100,6	131,5	68,7	92,1	40,2	180,9	73,9	25,6	186,1
9	84,6	112,2	182,0	3,8	103,19	96,5	66,4	40,0	61,4
10	97,6	50,9	47,4	67,9	70,51	43,2	37,8	75,1	115,8
11	36,0	29,5	33,0	88,0	63,76	49,5	82,9	79,4	67,4
12	38,0	42,6	14,3	39,6	55,21	5,2	105,3	72,7	10,5
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017		
1	11,9	20,6	95,5	108,5	164,6	101,3	66,7		
2	29,4	1,4	60,4	118,8	78,8	106,9	84,5		
3		41,8	33,9	133,5	97,5	48,9	54,0		
4	41,1	127,6	103,2	153,1	90,3	94,6	42,2		
5	48,6	80,4	139,4	290,7	102,0	34,3	242,1		
6	101,6	81,1	22,0	96,7	188,4	88,0	69,0		
7	24,7	9,8	214,8	46,5	35,1	105,6	104,9		
8	36,0	94,5	7,4	66,0	1,2	8,5	88,0		
9	83,7	121,7	48,5	76,1	58,2	32,4	71,8		
10	0,6	128,2	138,6	95,0	125,3	56,0	47,2		
11	77,8	113,4	10,1	15,7	68,3	20,1	0,3		
12	22,2	62,0	105,3	20,7	46,1	32,5	290,7		

## POPIS KRATICA I OZNAKA

### KRATICE:

B	- bunar
Bartolovec 1	- vodocrpilište Bartolovec - gornji sloj
Bartolovec 2	- vodocrpilište Bartolovec - donji sloj
BLUE	- Best linear unbiased estimator
EEZ	- Europska ekonomska zajednica
EU	- Europska unija
GMS	- Groundwater modeling system
MDK	- maksimalno dozvoljena koncentracija
MODFLOW	- Modular three-dimensional finite difference groundwater flow
MT3DMS	- Modular three-dimensional transport model
P	- piezometar
PF	- peradarska farma
RAPS	- Rescaled Adjusted Partial Sums
REV	- Reprezentativni elementarni volumen
USGS	- United States Geological Survey
Varaždin 1	- vodocrpilište Varaždin - gornji sloj
Varaždin 2	- vodocrpilište Varaždin - donji sloj

### OZNAKE:

$A$	- donja granica modela u modelu ovisnosti koncentracije nitrata o količini crpljenja
$a$	- koeficijent anizotropije
$AIC$	- vrijednost Akaike-ovog informativnog kriterija
$AIC_C$	- ispravljena vrijednost Akaike-ovog informativnog kriterija
$a_{n,src}$	- protok iz vanjskog izvora $src$ u ćeliju $n$ ( $L^3/T$ )
$B$	- omjer između $c_{11}$ i $c_{01}$ za $x \rightarrow \infty$
$C$	- koncentracija onečišćivala ( $M/L^3$ )
$c_0$	- koncentracija nitrata kod $h = 0$ ( $M/L^3$ )
$c_{bgl}$	- prirodna koncentracija nitrata ( $M/L^3$ )
$c_{conv}$	- konvergirajuća koncentracija nitrata ( $M/L^3$ )
$c_{diff}$	- površinski izvori onečišćenja ( $M/L^3$ )

- $C^k$  - je otopljena koncentracija onečišćenja vrste  $k$  ( $M/L^3$ )
- $c_{ll}$  - donja granica koncentracije nitrata ( $M/L^3$ )
- $C_{n,m}$  - provodnost između čvorova  $n$  i  $m$  ( $L^2/T$ )
- $c_{point}$  - točkasti izvori onečišćenja ( $M/L^3$ )
- $C_s$  - koncentracija onečišćenja izvora ili ponora ( $M/L^3$ )
- $c_{ul}$  - gornja granica koncentracije nitrata ( $M/L^3$ )
- $D$  - koeficijent disperzije ( $L^2/T$ )
- $d$  - poprečni presjek pora ( $L^2$ )
- $D^*$  - efektivni koeficijent molekularne difuzije ( $L^2/T$ )
- $df$  - broj stupnjeva slobode u t-testu
- $D_{ii}$  - vrijednost tenzora koeficijenata hidrodinamičke disperzije ( $L^2/T$ )
- $D_{ij}$  - vrijednost tenzora koeficijenata hidrodinamičke disperzije ( $L^2/T$ )
- $D_m$  - koeficijent hidrodinamičke disperzije ( $L^2/T$ )
- $D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}$  - glavne komponente tenzora disperzije ( $L^2/T$ )
- $D_{xy}, D_{xz}, D_{yx}, D_{yz}, D_{zx}, D_{zy}$  - ukrštene vrijednosti tenzora disperzije ( $L^2/T$ )
- $f$  - koeficijent koji procjenjuje doprinos oblika pora
- $g$  - gravitacijsko ubrzanje ( $L/T^2$ )
- $h$  - potencijometarska razina podzemne vode ( $L$ )
- $h_m$  - razina vode u čvoru  $m$  ( $L$ )
- $h_n$  - razina vode u čvoru  $n$  ( $L$ )
- $i$  - hidraulički gradijent
- $I_{nb}$  - količina punjenja izražena u jedinicama duljine po vremenu ( $L/T$ ) primjenjiva na području konceptualnog modela  $A_n$
- $J_i$  - specifični protoci u smjeru osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  ( $L^3/T$ )
- $K$  - hidraulička vodljivost ( $L/T$ )
- $K_h$  - hidraulička vodljivost u horizontalnom smjeru ( $L/T$ )
- $K_{ii}$  - vrijednost tenzora hidrauličke vodljivosti ( $L/T$ )
- $K_n$  - hidraulička vodljivost nesaturirane sredine ( $L/T$ )
- $K_r$  - relativna hidraulička vodljivost
- $K_v$  - hidraulička vodljivost u vertikalnom smjeru ( $L/T$ )
- $L$  - karakteristična duljina, koja se obično uzima kao širina ćelijske mreže,
- $L_{m,n}$  - udaljenost od središta ćelije  $m$  do zajedničkog lica s ćelijom  $n$  ( $L$ )
- $L_{n,m}$  - udaljenost od središta ćelije  $n$  do zajedničkog lica s ćelijom  $m$  ( $L$ )
- $m$  - parametar koji definira oblik krivulje u Richardsovoj funkciji

- $M_{nb}$  - bezdimenzijski multiplikator površine koji se može koristiti za skaliranje  $I_{nb}$  (na primjer za visinsko podešavanje oborinskih podataka ili za određivanje nepropusnih područja konceptualnog modela)
- $M_{nb}$  - bezdimenzijski multiplikator površine koji se može koristiti za skaliranje  $I_{nb}$  (na primjer za visinsko podešavanje oborinskih podataka ili za određivanje nepropusnih područja konceptualnog modela)
- $N$  - broj točaka podataka u dijagramu disperzije
- $n$  - ćelija
- $n$  -poroznost
- $n_e$  - efektivna poroznost
- $P$  - površinski presjek porozne tvari ( $L^2$ )
- $p$  - propusnost porozne sredine koji ovisi o obliku i rasporedu zrna
- $p_{n,iscr}$  - koeficijent razine vode korišten u proračunu protoka ( $L^2/T$ )
- $Q$  - protok ( $L^3/T$ )
- $q_{n,iscr}$  - izraz neovisan o razini vode koji se koristi u proračunu protoka ( $L^3/T$ )
- $Q_{n,m}$  - brzina protoka u ćeliju  $n$  iz ćelije  $m$  ( $L^3/T$ )
- $Q_{n,m}$  - protoka u ćeliju  $n$  iz ćelije  $m$  ( $L^3/T$ )
- $Q_{n,s}$  - protoka izvora i ponora u ćeliju  $n$
- $QR_{nb}$  - protok punjenja ( $L^3/T$ )
- $QR_{nb}$  - protok punjenja ( $L^3/T$ )
- $q_s$  - protok po jedinici volumena vodonosnika koji predstavlja izvor (pozitivno) ili ponor (negativno) fluida u vodonosnik ( $1/T$ )
- $Q_{STO}$  - promjena u volumenu vode pohranjene u ćeliji  $n$  ( $L^3/T$ )
- $QWEL_n$  - protok iz ćelije  $n$  do bunara  $nb$  ( $L^3/T$ )
- $QWEL_{nb}$  - ukupni protok za bunar  $nb$  ( $L^3/T$ )
- $r$  - koeficijent korelacije
- $R^2$  - koeficijent determinacije
- $Re$  - Reynolds-ov broj
- $S$  - koeficijent uskladištenja
- $S_r$  - specifično zadržavanje
- $S_s$  - koeficijent specifičnog uskladištenja
- $SS$  - zbroj razlike kvadrata
- $SS_n$  - volumen vode koji se može dodati ili ukloniti po jedinici volumena vodonosnog
- $S_y$  - specifični prinos

$t$	- vrijednost t-testa
$t$	- vrijeme (T)
$T_n$	- transmisivnost ćelije $n$ ( $L^2/T$ ),
$t_{old}$	vrijeme koje prethodi vremenu $t$ (T)
$t_\alpha$	- kritična t vrijednost
$v$	- Darcy-eva brzina ( $L/T$ )
$V$	- ukupni volumen tla ( $L^3$ )
$V$	- volumen ćelije $n$ ( $L^3$ )
$v_i$	- brzina toka podzemne vode ( $L/T$ )
$V_p$	- volumen pora ( $L^3$ )
$V_{pp}$	- volumen povezanih pora ( $L^3$ )
$V_r$	- volumen zadržane vode u tlu ( $L^3$ )
$v_s$	- stvarna brzina toka podzemne vode ( $L/T$ )
$V_s$	- volumen čvrstih dijelova tla ( $L^3$ )
$V_y$	- volumen istečene vode ( $L^3$ )
$x_i$	- udaljenost duž odgovarajuće Kartezijeve koordinatne osi (L)
$\alpha_i$	- disperzivnost (L)
$\alpha_L$	-longitudinalna disperzivnost (L)
$\alpha_{TH}$	- horizontalna transferzalna disperzivnost (L)
$\alpha_{TV}$	- vertikalna transferzalna disperzivnost (L)
$\Delta$	- rezidual
$\Delta^2$	- kvadrirani rezidual
$\Delta h$	- promjena razine vode u ćeliji $n$ tijekom vremenskog intervala duljine $\Delta t$ ( $L/T$ )
$\Delta h$	- razlika potencijala (L)
$\Delta L$	- udaljenost mjernih točaka (L)
$\Delta M$	- Ukupna promjena mase u kontrolnom volumenu
$\Delta m_i$	- razlika mase vode u smjerovima osi x, y i z (M)
$\Delta v_{n,m}$	- visina lica kroz koje se protok odvija (L)
$\Delta w_{n,m}$	- širina lica kroz koje se protok odvija (L)
$\eta$	- dinamička viskoznost tekućine (PT)
$\eta_n$	- popis ćelija povezanih sa ćelijom $n$
$\lambda$	- parametar stope rasta
$\rho$	- gustoća fluida ( $ML^3$ )
$\rho_v$	- gustoća vode ( $ML^3$ )



- $\bar{c}$  - prosječna koncentracija nitrata (M/L<sup>3</sup>)  
 $C_S^k$  - koncentracija onečišćenja izvora ili ponora (M/L<sup>3</sup>)  
 $K_{n,m}$  - efektivna hidraulička vodljivost između čvorova (L/T)  
 $\bar{Y}$  - prosječna vrijednost promatranog uzorka kod RAPS metode  
 $Y_i$  - vrijednost pojedinačnog uzorka  $i = 1, 2, \dots, N$  kod RAPS metode  
 $|v|$  - magnituda vektora brzine (L/T)  
 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  - bridovi kontrolnog volumena (L)  
 $\sum R_n$  - kemijska reakcija (1/ML<sup>3</sup>T)  
 $\sum T$  - zbroj transmisivnosti ćelija koje zahvaća bunar (L<sup>2</sup>/T)

## **ŽIVOTOPIS AUTORA S OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Marko Šrajbek rođen je 8. studenog 1986. godine u Ivancu, a osnovno i srednjoškolsko obrazovanje završava u Varaždinu. Godine 2005. upisuje sveučilišni preddiplomski studij Geoinženjerstvo na Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, koji završava 2009. godine obranom završnog rada „Analiza kvalitete podzemne vode na vodocrpilištu Bartolovec“ pod mentorskim vodstvom izv.prof.dr.sc. Ivana Kovača. Iste godine upisuje diplomski studij Geoinženjerstvo, smjer Inženjerstvo okoliša kojeg završava obranom diplomskog rada „Procjena utjecaja zagađivača na kvalitetu podzemne vode“, također pod mentorskim vodstvom izv.prof.dr.sc. Ivana Kovača.

Tijekom fakultetskog obrazovanja dobitnik je Rektorove nagrade Sveučilišta u Zagrebu, Godišnje nagrade Hrvatskih voda za najbolji diplomski rad iz drugih područja koja se odnose na vodno gospodarstvo te Nagrade za izvrsnost Rotary kluba Varaždin.

Akadske godine 2014/15. upisuje poslijediplomski doktorski studij na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, gdje pod mentorskim i komentorskim vodstvom prof.dr.sc. Lade Kranjčevića i izv.prof.dr.sc. Ivana Kovača započinje izradu doktorske disertacije pod naslovom „Modeliranje širenja onečišćenja nitratima u podzemnoj vodi i analiza utjecaja na vodocrpilište“.

Autor je i koautor nekoliko znanstvenih i stručnih radova iz područja inženjerstva okoliša.

### **Radovi u časopisima:**

[1] Kovač, I., Šrajbek, M., Kranjčević, L., Novotni-Horčička, N. (2020): Nonlinear models of the dependence of nitrate concentrations on the pumping rate of a water supply system, *Geosciences Journal*, 24 (5), 585-595.

[2] Šrajbek, M., Kovač, I., Novotni-Horčička, N., Kranjčević, L. (2019): Assessment of average contributions of point and diffuse pollution sources to nitrate concentration in groundwater by nonlinear regression, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (1), 95-104.

[3] Šrajbek, M., Đurin, B., Sakač, N., Ptiček Siročić, A. (2018): Effect of nitrates on underground water resources-analysis by RAPS method, *Journal of Agriculture and Animal Production Science for Rural Development*, 8 (2), 75-79.

[4] Đurin, B., Ptiček Siročić, A., Sakač, N., Šrajbek, M. (2018): Using of Fuzzy logic for determining the appropriateness of planting different agricultural crops, *AGROFOR International Journal*, 3 (3), 24-30.

**Radovi u zbornicima skupova:**

[1] Kranjčević, L., Šrajbek, M., Grbčić, L., Čarija, Z. (2018): Analysis of well field nitrates pollution distribution in agricultural area, *Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium / Katalinić, Branko (ur.)*. Beč: DAAAM International Vienna, str. 1053-1058.

[2] Šrajbek, M., Kovač, I., Mesec, J. (2010): Korelacijska analiza kvalitete podzemne vode na crpilištu Bartolovec, *Voda i javna vodoopskrba / Dadić, Željko (ur.)*, Zagreb: Hrvatski zavod za javno zdravstvo, str. 113-122.

[3] Novotni-Horčička, N., Šrajbek, M., Kovač, I. (2010): Nitrati u Regionalnom vodovodu Varaždin, *Voda i javna vodoopskrba / Dadić, Željko (ur.)*, Zagreb: Hrvatski zavod za javno zdravstvo, str. 123-131.