

# Prisutnost dušikovih spojeva u podzemnoj vodi priljevnog područja crpilišta Strmec

---

Glagolić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:075076>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



---

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Ana Glagolić

**PRISUTNOST DUŠIKOVIH SPOJEVA U  
PODZEMNOJ VODI PRILJEVNOG PODRUČJA  
CRPILIŠTA STRMEC**

Seminar III  
Sveučilišni prijediplomski studij Geologija

Mentor:  
izv. prof. dr. sc. Zoran Kovač

Zagreb, 2024.

---

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Seminar III

### PRISUTNOST DUŠIKOVIH SPOJEVA U PODZEMNOJ VODI PRILJEVNOG PODRUČJA CRPILIŠTA STRMEC

Ana Glagolić

**Rad je izrađen na:** Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb 10 000

**Sažetak:** U ovom završnom radu definirana je prisutnost dušikovih spojeva u priljevnom području crpilišta Strmec. Određeno je da su nitrati dominantna forma dušikovih spojeva u podzemnoj vodi crpilišta Strmec. Također, testirano je koji parametri utječu na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi i koliki je antropogeni utjecaj na koncentracije nitrata. Statističke metode korelacije i regresije korištene su za definiranje odnosa između promatranih varijabli, a rezultati su prikazani dijagramima izrađenim u MS Excelu i softveru TIBCO Statistica (14.0.0.15). Dobiveni rezultati kod dijagrama raspršenja prikazuju da se povišenjem električne vodljivosti povisuje i koncentracija nitrata, nešto manje kod otopljenog kisika u vodi i još manje kod pH vrijednosti, a kod povišenja temperature se smanjuje. Izvori onečišćenja i povišenja koncentracija nitrata mogu biti utjecaj poljoprivrede, nepravilno odlaganje otpada ili neki drugi čimbenici.

**Ključne riječi:** nitrati, korelacija, regresija, onečišćenje, podzemna voda

**Rad sadrži:** 37+IV stranica, 20 slika, 5 tablica, 37 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Zoran Kovač

**Ocjenjivači:** izv. prof. dr. sc. Zoran Kovač

izv. prof. dr. sc. Hana Fajković

doc. dr. sc. Maja Martinuš

**Datum završnog ispita:** 19. rujna 2024.

---

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Seminar III

## THE PRESENCE OF NITROGEN COMPOUNDS IN THE GROUNDWATER OF THE INFLOW AREA OF THE STRMEC WELL FIELD

Ana Glagolić

**Thesis completed in:** Institute of Geology and Geological Engineering, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb 10 000

**Abstract:** In this Final Seminar, statistical methods were used to determine how different parameters affect the presence of nitrogen compounds in the inflow area of the Strmec well field. It was determined that nitrates are the dominant form of nitrogenous compounds in the underground water of the Strmec well field. It was tested which parameters affect nitrate concentrations in groundwater and how much anthropogenic influence there is on nitrate concentrations. Different piezometers capture different depths of the alluvial aquifer, and the concentrations of parameters and nitrates change. Correlation and regression statistical methods were used to determine the relationship between the observed variables and the results were presented with diagrams created in MS Excel and Tibco Statistica software (14.0.0.15). The obtained results in the scatter diagrams show that the increase in electrical conductivity also increases the concentration of nitrates, slightly less in the case of dissolved oxygen in water and even less in the pH value, and decreases in the case of an increase in temperature. Sources of pollution and increased nitrate concentrations can be the influence of agriculture, improper disposal of waste or some other factors.

**Keywords:** nitrates, correlation, regression, pollution, groundwater

**Seminar contains:** 37+IV pages, 20 figures, 5 tables, 37 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Geological Library, Department of Geology, Faculty of Science

**Supervisor:** PhD Zoran Kovač, Associate Professor

**Reviewers:** PhD Zoran Kovač, Associate Professor

PhD Hana Fajković, Associate Professor

PhD Maja Martinuš, Assistant Professor

**Date of the final exam:** September 19, 2024

**SADRŽAJ**

1.	UVOD .....	1
2.1.	Geografske značajke terena .....	2
2.2.	Geološke značajke terena .....	3
2.3.	Hidrogeološke i hidrološke značajke terena .....	4
3.	CIKLUS DUŠIKA .....	8
3.1.	Ciklus dušika .....	8
3.2.	Spojevi dušika .....	9
4.	MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....	11
4.1.	Parametri.....	11
4.2.	Korelacija.....	13
4.3.	Linearna regresija .....	15
4.5.	Kutijasti dijagrami .....	17
5.	REZULTATI I RASPRAVA.....	18
5.1.	Podaci .....	18
5.2.	Rezultati korelacijske i regresijske analize.....	21
5.3.	Dijagrami raspršenja kod statistički značajnih rezultata .....	27
5.4.	Prisutnost antropogeno uvjetovanih koncentracija nitrata.....	31
6.	ZAKLJUČAK.....	33
7.	LITERATURA .....	34
8.	POPIS SLIKA I TABLICA IZ RADA .....	IV

## 1. UVOD

Priljevno područje crpilišta Strmec smješteno je u Svetoj Nedelji, zapadno od grada Zagreba. Podzemna voda u priljevnom području crpilišta Strmec važna je jer vodom uz ostala vodocrpilišta opskrbljuje grad Zagreb i okolne manje gradove. Kapacitet protoka (Q) crpilišta strmec iznosi 700 L/s. Oko 100 do 150 L/s opskrbljuje grad Samobor i grad Svetu Nedelju, a preostala količina koristi se za podmirenje potreba zapadnih dijelova grada Zagreba.<sup>1</sup>

Podzemna voda važna je u svakodnevnom životu jer se koristi za piće, higijenu, u poljoprivredi i industriji. Utjecajem vanjskih čimbenika i ljudskom aktivnošću ona može postati onečišćena. Za očuvanje ljudskog zdravlja kvaliteta svih vodenih ekosustava je izuzetno važna.

U ovome radu određena je prisutnost dušikovih spojeva u podzemnoj vodi priljevnog područja crpilišta Strmec te je testiran utjecaj drugih fizikalno-kemijskih parametara (temperatura, električna vodljivost, pH vrijednost i otopljeni kisik) na dušikove spojeve. Statističkim metodama korelacije i regresije proveden je niz analiza na podacima kakvoće vode koji su ustupljeni od strane Hrvatskih voda.

---

<sup>1</sup> Vodoopskrba Zagrebacke županije – Osnovne postavke koncepcije razvitka. Dostupno na: <https://voda.hr/sites/default/files/dokumenti/PUVP1%20-%20OUE%20-%200026.pdf>. Pristupljeno: 21.08.2024.

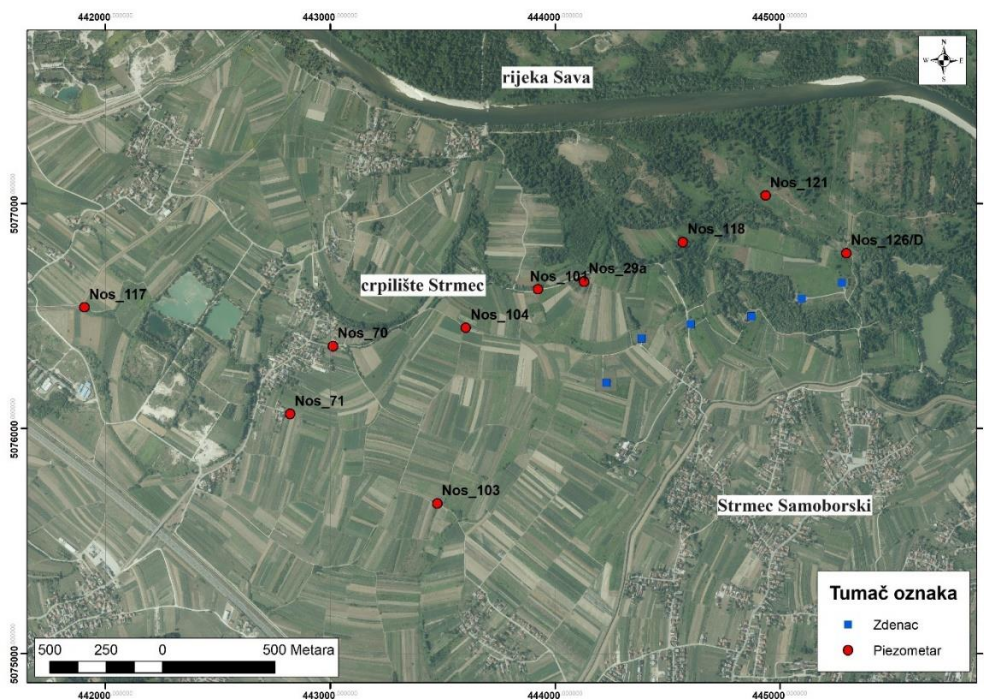
## 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Geografske značajke terena

Samoborsko-zaprešićki vodonosnik nalazi se zapadno od grada Zagreba. Na području vodonosnika nalaze se tri crpilišta; Bregana, Šibice i Strmec. Crpilište Strmec nalazi se u Svetoj Nedelji, odnosno sjeverozapadno od naselja Strmec Samoborski (slika 2.1.1). Sa sjeverne strane okruženo je rijekom Savom, na sjeveru preko rijeke Save nalazi se grad Zaprešić, s istočne Podsused, a jugozapadno grad Samobor.



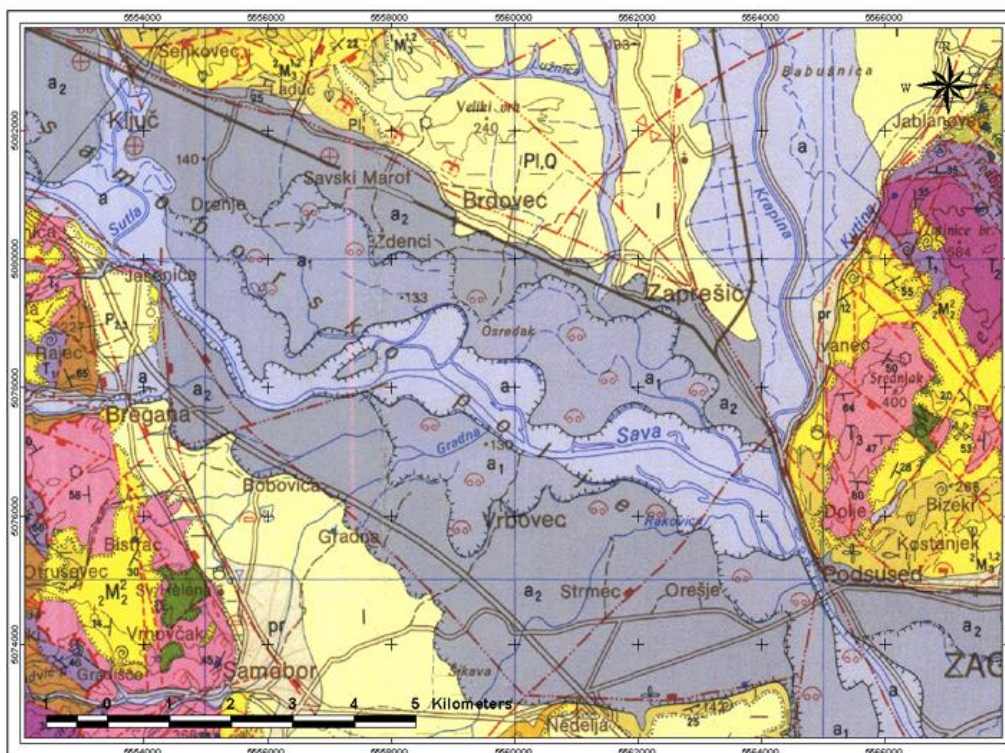
Slika 2.1.1a. Google Earth prikaz istraživanog područja (URL 2)



Slika 2.1.1b. Karta područja Strmec napravljena u ArcMap 10.8.1

## 2.2. Geološke značajke terena

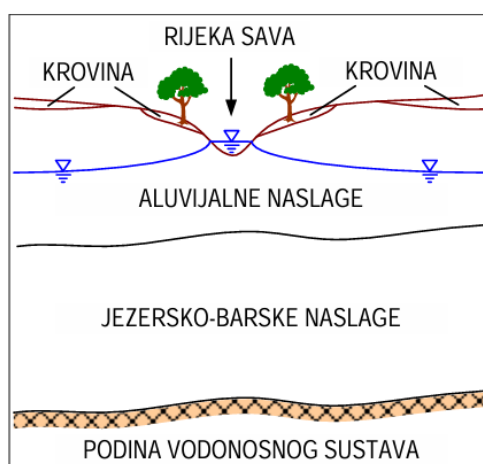
Samoborsko-zaprešićki vodonosnik sastoji se od dva vodonosna sloja. Starosti naslaga oba sloja su srednji i mlađi pleistocen te holocen (slika 2.2.2). Donji sloj srednjopleistocenske starosti sastoji se od šljunčano-pjeskovitih naslaga debljine oko 40 m, odnosno jezersko-barskih naslaga. Sortiranost šljunkovitih pijesaka je loša i oni ne sadrže vapnenačke valutice, dok se iznad njih nalaze šljunci i pjeskoviti šljunci s vapnenačkim valuticama. Gornji vodonosni sloj samoborsko-zaprešićkog vodonosnika holocenske je starosti i zahvaća aluvijalne naslage izgrađene uglavnom od šljunka i pijeska. Aluvijalne naslage nastaju nakupljanjem sedimenta transportiranog vodenim tokom. Njihova debljina na području samoborsko-zaprešićkog vodonosnika iznosi najviše 20 metara (slika 2.2.3). Uslijed tektonskih i klimatskih promjena u holocenu, rijeka Sava prodire na istraživano područje i donosi materijal iz smjera Alpa (VELIĆ i DURN, 1993; ČUPIĆ, 2011). Vodonosnik je anizotropan zbog litološkog sastava sedimenta koji sadrže čestice koje veličinom variraju od krupnozrnastih čestica šljunka i pijesaka do sitnozrnastih čestica kao što su silt i glina (VELIĆ i DURN, 1993; ČUMBELIĆ, 2013).



Slika 2.2.2. Isječak geološke karte područja samoborsko-zaprešićkog vodonosnika (ŠIKIĆ i sur., 1978; ČUMBELIĆ, 2013) Tumač oznaka: a – aluvij: šljunci, pijesci i gline;



$a_1$  – najniža terasa: šljunci, pijesci, podređeno gline;  $a_2$  – srednja terasa: šljunci i pijesci;  $pr$  – proluvij: šljunci, pijesci i gline;  $l$  – kopneni beskarbonatni les: glinoviti silt;  $lb$  – barski les: siltozne gline;  $Pl, Q$  – šljunci, pijesci i gline (pliopleistocen);  $Pl_1^1$  – lapori, laporovite gline, podređeno pijesci, pješčenjaci, šljunci i konglomerati (donji pont);  $^2M_3^{1,2}$  – vapnoviti lapori, podređeno pijesci, pješčenjaci, šljunci i konglomerati (gornji panon);  $^2M_2^2$  – organogeni i bioklastični vapnenci, pješčenjaci, vapnoviti i glinoviti lapori (gornji torton);  $T_3$  – dolomiti, podređeno vapnenci, dolomitični vapnenci i šejlovi;  $T_2$  – dolomiti, podređeno vapnenci, dolomitični vapnenci i šejlovi



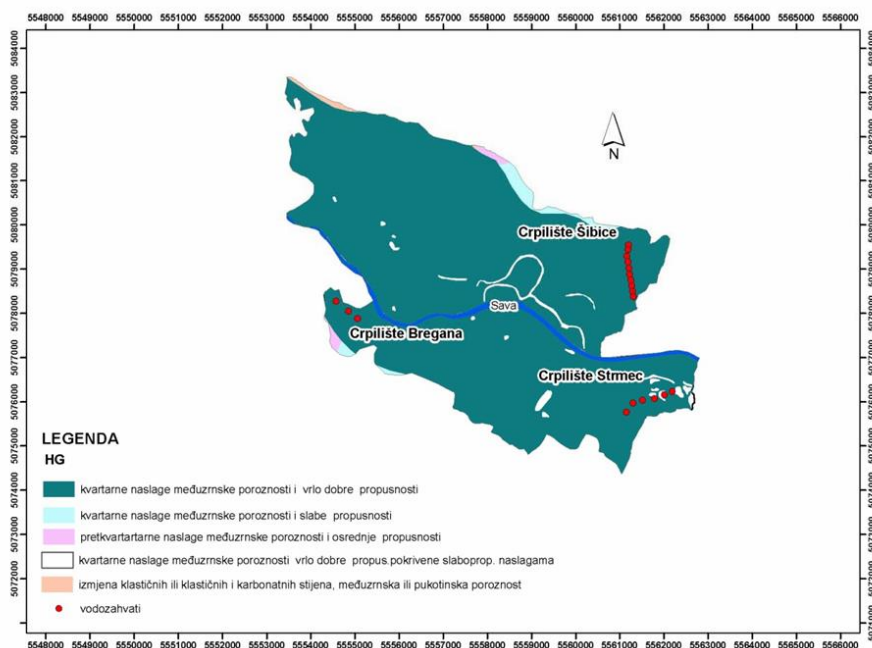
Slika 2.2.3. Shematski profil samoborskog vodonosnog sustava (POSAVEC, 2006)

### 2.3. Hidrogeološke i hidrološke značajke terena

Hidrogeološka karta prikazuje tri vodocrpilišta na području samoborsko-zaprešićkog vodonosnika koji se dominantno sastoji od kvartarnih naslaga (slika 2.3.1). Samoborsko-zaprešićki vodonosnik otvoreni je tip vodonosnika. Krovina je omeđena sa slabo propusnim naslagama debljine svega nekoliko metara ili one uopće nisu prisutne, a podina sa slabo propusnim naslagama. Smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku, odnosno prati tok rijeke Save. Vodonosnik se napaja infiltracijom vode oborinama s površine, iz rijeke Save, dotjecanjem iz aluvija Krapine i infiltracijom rijeke Sutle koja napaja vodonosnik. Pomoću pokusnog crpljenja određuju se hidrogeološki parametri, a jedan od njih je

hidraulička vodljivost (K). Na području priljevnog područja crpilišta Strmec hidraulička vodljivost iznosi oko 1500 m/dan (ČUPIĆ, 2011).

Također, debljina vodonosnika na zapadu varira od 10 do 15 metara, dok debljina vodonosnika kod Strmca ide i do dubine 50 metara. Piezometri Nos\_101, Nos\_118, Nos\_121 označeni su u tablici 2.3.1. žutom bojom jer vrlo vjerojatno zahvaćaju oba vodonosna sloja u samoborsko-zaprešićkom vodonosniku (tablica 2.3.1). Piezometar Nos 126/D označen je narančastom bojom i zahvaća samo donji, dublji, vodonosni sloj. Svi ostali piezometri zahvaćaju samo gornji vodonosni sloj koji se nalazi u plićim djelovima (tablica 2.3.1). Filter obuhvaća sito i šljunčani zasip te se u otvorenom vodonosniku ugrađuje u donju polovicu vodonosnika.

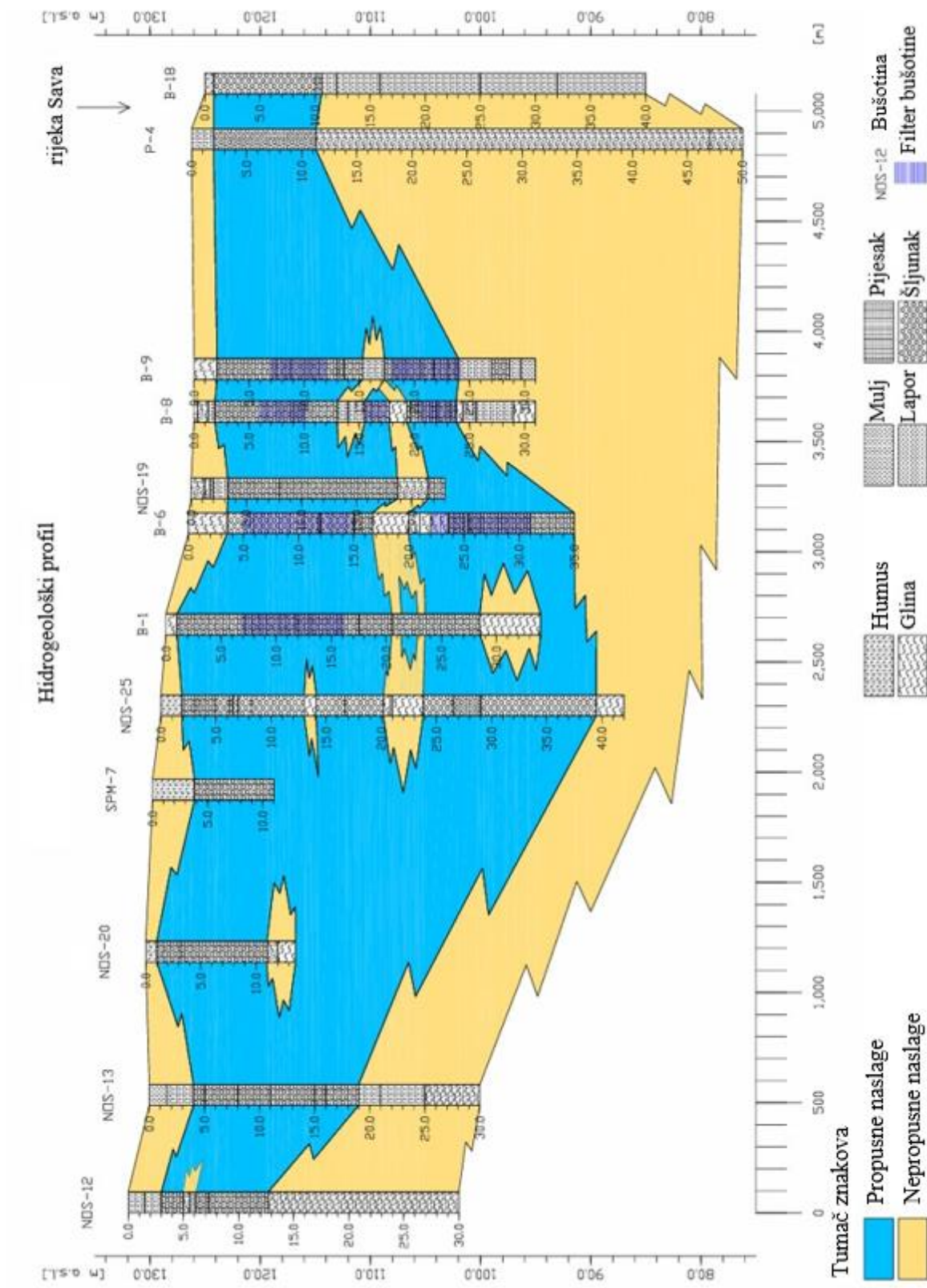


Slika 2.3.1. Hidrogeološka karta samoborsko-zaprešićkog vodonosnika M 1:300 000 (ČUPIĆ, 2011)

Na slici 2.3.2 prikazan je postojeći hidrogeološki profil koji presijeca područje istraživanja. Na njemu su vidljivi slojevi propusnih i nepropusnih naslaga i piezometri na temelju kojih su konstruirani. Profil prikazuje pliće i dublje naslage kao povezane naslage koje se prostiru do otprilike 40 metara dubine.

Tablica 2.3.1. Tablični prikaz dubina bušotina i položaja filtera (NAKIĆ i sur., 2018)

Piezometar	Dubina bušotine (m)	Zahvaćeni slojevi	Položaj filtera (m)
Nos_101	36	Oba sloja	2,5-12; 21-34,4
Nos_103	26,5	Gornji (20 m)	3-11,5
Nos_104	23	Gornji (20 m)	3-14; 17,5-19,5
Nos_117	14	Gornji (20 m)	3-11,7
Nos_118	41	Oba sloja	2-12,5; 14,5-19,5; 24-36
Nos_121	30,5	Oba sloja	2-10,5; 16,5-18,5; 19,5-22,5
Nos_29a	16	Gornji (20 m)	8-14
Nos_126/D	35	Donji (otprilike 40 m)	28-31
Nos_70	12	Gornji (20 m)	4-11,6
Nos_71	12	Gornji (20 m)	4-11,5



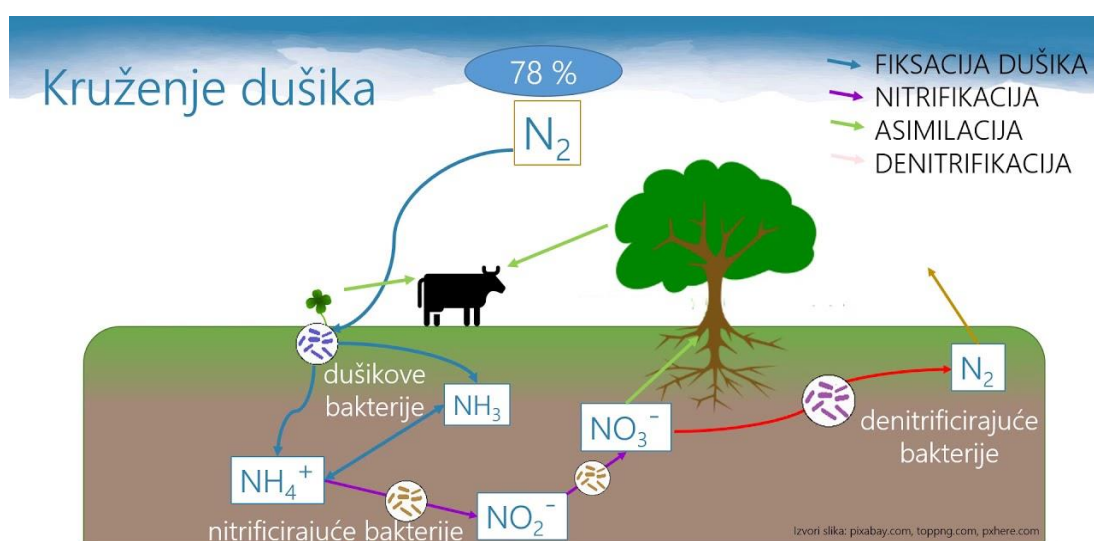
Slika 2.3.2. Hidrogeološki profil u priljevnom području crpilišta Strmec (VLAHOVIĆ i sur., 2008)

### 3. CIKLUS DUŠIKA

#### 3.1. Ciklus dušika

Dušik je inertan plin bez boje, mirisa i okusa. Postoji nekoliko oksidacijskih stanja u kojima se pojavljuje, kao  $N(0)$  koji se pojavljuje u dušikovom plinu ( $N_2$ ), dok u dušikovim spojevima ima raspon od  $-3$ , kao u amonijevom ionu ( $NH_4^+$ ) do  $+5$ , kao u nitratnom ionu ( $NO_3^-$ ).<sup>2</sup>

Ciklus kruženja dušika (slika 3.2.1) u prirodi sastoji se od nekoliko procesa: *fiksacija dušika*, *nitrifikacija*, *asimilacija* i *denitrifikacija*.



Slika 3.2.1. Ciklus kruženja dušika (preuzeto iz URL 4)

Fiksacija dušika pretvara atmosferski dušik u amonijak i kasnije u nitrate. Fiksatori u tlu koji pretvaraju dušik u amonijev ion su dušikove bakterije iz tla kao primjerice rod *Rhizobium*, modrozelenne alge u tlu i vodi, *Nitrobacter*, *Cyanobacteria*, *Clostridium* koje asimiliraju  $N_2$  u  $NH_4^+$  (FILIPOVIĆ i SUR., 2013; DEBELJAK, 2018).

<sup>2</sup> URL 3: Oxidation States of Nitrogen – LibreTexts. Dostupno na: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Organic\\_Chemistry\)/Amines/Properties\\_of\\_Amines/Oxidation\\_States\\_of\\_Nitrogen#:~:text=Nitrogen%20compounds%2C%20on%20the%20other.oxidation%20states%20of%20that%20element](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Amines/Properties_of_Amines/Oxidation_States_of_Nitrogen#:~:text=Nitrogen%20compounds%2C%20on%20the%20other.oxidation%20states%20of%20that%20element). Pristupljeno: 21.08.2024.

Biološko pretvaranje organskog dušika u amonijev ion naziva se amonifikacija (REDDY & PATRICK, 1981; DEBELJAK, 2018).



Nitrifikacija je proces prelaska amonijeva iona ( $\text{NH}_4^+$ ) u nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) u oksidativnim uvjetima (MUŠIĆ, 2012; REC, 2020).



Nitrifikacija ovisi o temperaturi, pH vrijednosti, kakvoći otpadne vode, koncentraciji otopljenog kisika, prisustvu toksičnih sastojaka, alkalitetu vodenog okoliša i vrsti mikroorganizama (MUŠIĆ, 2012; REC, 2020).

Denitrifikacija je proces prelaska nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) u dušik ( $\text{N}_2$ ) i povratak dušika u atmosferu. Odvija se u reduktivnim, anaerobnim uvjetima. Dušik se iz tla gubi ispiranjem nitrata. Ispriranje se događa za vrijeme obilnih oborina i kada na površini nema uzgajne kulture (MUŠIĆ, 2012; REC, 2020).



Eutrofikacija je proces u vodenom ekosustavu kojim dolazi do intenzivnog rasta organske tvari, alga, biljnih vrsta uslijed djelovanja ljudske aktivnosti kao što je neodgovorno odlaganje otpadnih voda.<sup>3</sup>

### 3.2. Spojevi dušika

Spojevi dušika ovise o pH i redoks uvjetima. U podzemnoj vodi mogu se pronaći u obliku amonijevog iona ( $\text{NH}_4^+$ ), nitratnog iona ( $\text{NO}_3^-$ ) i nitritnog iona ( $\text{NO}_2^-$ ). U vodene sredine dolaze uglavnom razlaganjem organske materije ili oborinama (ČUMBELIĆ, 2013). Također, nepravilno zbrinjavanje septičkih jama, kanalizacija te utjecaj poljoprivrede može doprinjeti povišenju koncentracija dušikovih spojeva u vodi.

<sup>3</sup> URL 5: Eutrofikacija – Hrvatska enciklopedija. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/eutrofikacija> . Pristupljeno 03.05.2024.

Soli amonijaka u vodenim otopinama daju amonijev ion (azanijev ion,  $\text{NH}_4^+$ ). Otopine grijanjem postaju hlapljive i raspadaju se.<sup>4</sup> Proces nitrifikacije ovisi o temperaturi, stoga  $\text{NH}_4^+$  može preći u  $\text{NO}_3^-$ , odnosno nitrate.

Nitratni ioni ( $\text{NO}_3^-$ ) i nitritni ioni ( $\text{NO}_2^-$ ) dušikovi su spojevi koji se prirodno nalaze u tlu i vodi.<sup>5</sup> U vodi se nalaze kao otopljene soli u obliku  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NO}_2^-$  iona. Koncentracije više od 50  $\text{NO}_3$  mg/L<sup>6</sup> u pitkoj vodi opasne su za ljudsko zdravlje, ali njih obično ima u manjim količinama. Nitrati se smatraju najznačajnijim onečišćivačima podzemnih voda u Hrvatskoj (BRKIĆ i KUHTA, 2020). Nalaze se u vodonosnim sredinama s visokom koncentracijom otopljenog kisika.

---

<sup>4</sup> URL 6: [Amonij – Wikipedija](#). Dostupno na: [Amonij – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#). Pristupljeno 22.04.2024.

<sup>5</sup> URL 7: Nitrati i nitriti - CleanWaterGroup. Dostupno na: [Nitrati i Nitriti – CWG d.o.o. – Clean Water Group](#). Pristupljeno 22.04.2024.

<sup>6</sup> URL 8: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Dostupno na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008\\_04\\_47\\_1593.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html). Pristupljeno 01.08.2024.

## 4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

Za analizu prisutnosti dušikovih spojeva u priljevnom području crpilišta Strmec korišteni su podaci o kakvoći vode dobiveni od Hrvatskih voda u razdoblju od 2008. do 2022. godine. Podaci su obrađeni u MS Excelu koji se nalazi u Office paketu.

Korištenim statističkim metodama određeno je koji parametri utječu, a koji ne na prisutnost dušikovih spojeva na pojedinom piezometru kod priljevnog područja crpilišta Strmec.

### 4.1. Parametri

U ovome radu korišteni su parametri: temperatura vode, električna vodljivost, pH i otopljeni kisik u vodi.

Temperatura (T, °C) je jedna od osnovnih fizikalnih veličina. Opisuje toplinsko stanje i sposobnost tijela ili tvari da izmjeni toplinu s okolinom. Kao abiotički čimbenik utječe na sve životne procese pa se tako promjenom temperature vode vodi mijenja njena gustoća, sposobnost otapanja tvari, promjena parcijalnih tlakova, djelovanje plinova itd.<sup>7 8</sup>

Električna vodljivost (engl. *electrical conductivity*, EC ( $\sigma$ )  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), važan je parametar kod promatranja podzemne vode. Električna vodljivost ima sposobnost da provodi električnu struju preko iona. Ioni predstavljaju nabijene čestice zaslužne za protok struje u vodi ili u vodenj otopini. Više iona u vodi rezultira većom električnom vodljivošću i obrnuto.

---

<sup>7</sup> URL 9: [Temperatura \(abiotički čimbenik\) – Wikipedija](#). Dostupno na: [Temperatura \(abiotički čimbenik\) – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#). Pristupljeno 20.04.2024.

<sup>8</sup> URL 10: [Temperatura – Wikipedija](#). Dostupno na: [Temperatura – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#). Pristupljeno 22.04.2024.



Ultračista voda (voda gotovo bez iona) ima vodljivost od 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na 25 °C. Promjena vodljivosti ovisi o koncentraciji iona i o temperaturi.<sup>9</sup>

Vrijednost pH koristi se za određivanje mjere kiselosti ili lužnatosti vodenih otopina. Vrijednost pH varira od 0 do 14, vrijednosti manje od 7 označavaju kisele, a više od 7 lužnate sredine. U čistoj vodi koncentracija vodikovih iona ( $\text{H}^+$ ) i hidroksidnih iona ( $\text{OH}^-$ ) na 25 °C iznosi  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>, tj. pH je neutralan i iznosi 7. Određuje se pomoću pH metra ili manje precizno pomoću indikator papira i svaka razlika u mjeri daje različitu boju papira ovisno o kiselosti ili lužnatosti otopine.<sup>10</sup>

Otopljeni kisik (engl. *dissolved oxygen*, DO, mgO<sub>2</sub>/L) predstavlja količinu kisika koji je u plinovitom stanju, a nalazi se u vodi. Stupanj zdravlja vode pogodan za život nekog akvatičnog sustava ovisi o količini otopljenog kisika u vodi. Najveća količina otopljenog kisika naziva se koncentracija zasićenja. Količina kisika u vodi obrnuto je proporcionalna temperaturi vode, tj. povišenjem temperature vode, smanjuje se iznos zasićenja jer se molekule kisika kreću brže. Osim količine otopljenog kisika i drugi parametri kao što su tlak i salinitet ovisni su o temperaturi vode. Čimbenici koji također pospješuju ulazak kisika u vodene sredine su vjetar, valovi, struje, izravnom apsorpcijom iz atmosfere, fotosintezom biljaka u vodi, dubina vode, itd.<sup>11 12</sup>

### Oksični i anoksični uvjeti u podzemnoj vodi

U zapadnom dijelu panonske Hrvatske prevladavaju otvoreni vodonosni slojevi u kojima prevladavaju oksični uvjeti. Dominantno su prisutni šljunak i pijesak s vrlo malim udjelom

---

<sup>9</sup> URL 11: Vodljivost EC – HANNA instruments. Dostupno na: [Vodljivost EC - Hanna Instruments Hrvatska \(hannaservice.eu\)](https://www.hannainstruments.com/hrvatska/). Pristupljeno 22.04.2024.

<sup>10</sup> URL 12: [pH – Wikipedija](https://hr.wikipedia.org/wiki/pH). Dostupno na: [pH – Wikipedija \(wikipedia.org\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/pH). Pristupljeno 20.04.2024.

<sup>11</sup> URL 13: Otopljeni kisik - GEMET. Dostupno na: [otopljeni kisik \(europa.eu\)](https://www.gemet.com/hr/otopljeni-kisik). Pristupljeno 20.04.2024.

<sup>12</sup> URL 14: Otopljeni kisik - HACH. Dostupno na: [Otopljeni kisik \(DO\) – Pregled parametra kvalitete vode i proizvodi | Hach](https://www.hach.com/hr/otopljeni-kisik). Pristupljeno 20.04.2024.

praha i gline. Debljina krovinskih slabopropusnih naslaga je vrlo mala ili one čak nedostaju te ima dovoljno otopljenog kisika iz atmosfere (BRKIĆ i KUHTA, 2020).

Oksični uvjeti predstavljaju uvjete s puno otopljenog kisika u vodi. Otopljeni kisik smatra se najznačajnijim elektro donorom u podzemnoj vodi te je nakon kisika sljedeći najpovoljniji elektro donor nitratni ion ( $\text{NO}_3^-$ ) (BRKIĆ i KUHTA, 2020).

Anoksični uvjeti u vodi nastaju nedostatkom otopljenog kisika u podzemnoj vodi. U takvim uvjetima brzina bakterijske oksidacije organske tvari veća je od opskrbe otopljenim kisikom. U takvim uvjetima povišena je koncentracija amonij iona (BRKIĆ i KUHTA, 2020).

## 4.2. Korelacija

Korelacijskom analizom prikazuje se odnos između promatranih varijabli, odnosno veličina jedne varijable može se predvidjeti poznavanjem veličine druge varijable.<sup>13</sup> Njihov linearni odnos i jačina odnosa prikazuje se koeficijentom korelacije ( $r$ ) (TREMLJAN, 2019). Pozitivna korelacija označava zajedničko povećanje ili smanjenje dviju varijabli, dok negativna korelacija označava da jedna varijabla raste, dok druga opada (PERIĆ, 2023). Postoje dvije varijable koje se koriste kod izračuna korelacije. Nezavisna varijabla ( $X$ ) varijabla je za koju se pretpostavlja da uzrokuje promjenu u drugoj, zavisnoj varijabli ( $Y$ ).

### Koeficijent korelacije ( $r$ )

Govori o snazi povezanosti. Vrijednosti koeficijenta korelacije mogu varirati od -1 do +1. Kada koeficijent korelacije iznosi -1, postoji potpuna negativna korelacija, odnosno jedna varijabla raste, a druga opada. Koeficijent korelacije +1 ukazuje na pozitivan odnos između dvije promatrane varijable. Kada koeficijent korelacije iznosi 1 označava potpunu pozitivnu vezu između dvije varijable, a kada je nula ukazuju na nepostojanje linearnog odnosa između

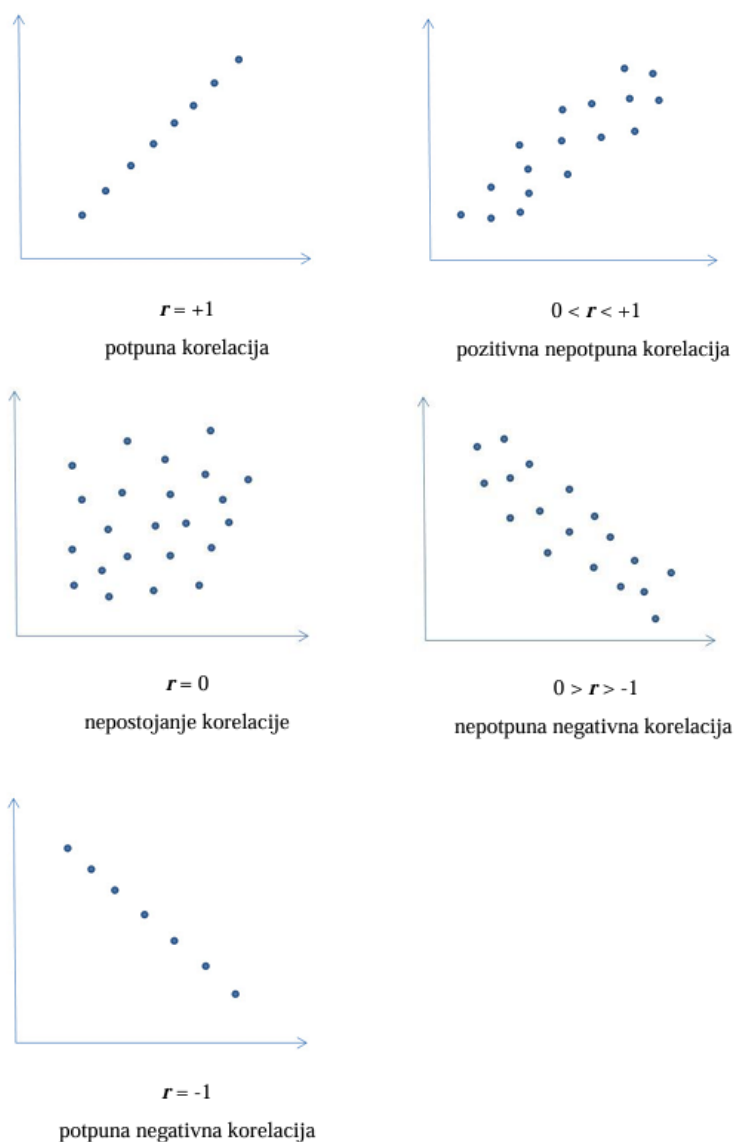
---

<sup>13</sup> URL 15: Koeficijent korelacije – Wikipedija. Dostupno na: [https://bs.wikipedia.org/wiki/Koeficijent\\_korelacije#](https://bs.wikipedia.org/wiki/Koeficijent_korelacije#). Pristupljeno 24.06.2024.

dvije varijable (PERIĆ, 2023). U ovome radu za izračun Pearsonovog koeficijenta korelacije korišten je omjer kovarijancije dvije varijable,  $cov XY$ , i umnoška njihovih standardnih devijacija,  $sXsY$  (GULIĆ, 2018):

$$\frac{cov XY}{sXsY} = rX \quad (4-1)$$

Grafički prikaz rezultata koeficijenta korelacije pomoću dijagrama raspršenja prikazan je na slici 4.2.1. Koeficijent korelacije izračunat je pomoću funkcije Correl u Excelu.



Slika 4.2.1. Dijagrami raspršenja (URL 16; TREMLJAN, 2019)

### 4.3. Linearna regresija

Dok se korelacijskom analizom mjeri stupanj povezanosti između promatranih varijabli, u regresijskoj analizi cilj analize je predvidjeti jednu varijablu na temelju jedne ili više prediktorskih varijabli uz prikladan model. Kod nje se promatra odstupanje podešene linije, odnosno odstupanje regresijskog modela od aritmetičke sredine zavisne varijable Y što je vidljivo jednačinom podešene linije:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_i \quad (4-2)$$

$\hat{y}_i$  – procijenjena vrijednost  $\hat{y}_i$  za odnosnu vrijednost  $x_i$ ,

$b_0$  – odsječak na osi Y,

$b_1$  – koeficijent smjera pravca,

$x_i$  – pojedinačna mjerenja.

Varijabla koja se istražuje, npr. nitrati, je zavisna ili regresirana varijabla. Označava se sa Y i predstavlja slučajnu varijablu. Nezavisna varijabla naziva se regresor. Označava se sa X i ta varijabla je fiksna (GULIĆ, 2018).

#### Koeficijent determinacije ( $R^2$ )

Koeficijent determinacije ( $R^2$ ) potreban je za određivanje mjere podešenosti linije tj. regresijskog modela.

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (4-3)$$

$SS_T$  = ukupna suma kvadrata (engl. *total sum of squares*),

$SS_R$  = suma kvadrata zbog regresije (engl. *sum of squares due to regression*).

Koeficijent determinacije varira između 0 i 1. Vrijednosti blizu 1 označavaju da regresijski model dobro predstavlja mjerene vrijednosti, dok vrijednosti blizu 0 označavaju odsutnost veze između promatranih varijabli.  $R^2$  daje postotak podataka koji su najbliže podešenoj liniji, odnosno regresijskom modelu. Na primjer, ako je  $R^2 = 0,80$ , onda se 80 % ukupnog odstupanja varijable Y od podešene linije može objasniti linearnim odnosom X i Y varijabli tj. podešenom linijom. Ostalih 20 % ukupnog odstupanja ostaje neobjašnjeno.

Vrijednosti koeficijentata determinacije i jačine veze između varijabli prema Chadocku su prikazani na tablici 4.3.1 (GULIĆ, 2018). Regresijska analiza napravljena je u Excelu (*Data, Data Analysis, Regression Analysis*).

Tablica 4.3.1. *Chadockova ljestvica pojašnjava jakost linearne veze između dvije varijable*

Koeficijent determinacije $R^2$	Značenje
0,00	odsutnost veze
0,00 – 0,25	slaba veza
0,25 – 0,64	veza srednje jakosti
0,64 – 1,00	čvrsta veza
1,00	potpuna veza

#### 4.4. T-test

T-test statistička je metoda koja se koristi za testiranje statističke značajnosti razlike između srednjih vrijednosti dvije promatrane sredine.<sup>14</sup> Veća t-vrijednost ukazuje na značajnost razlike srednjih vrijednosti dvije sredine, a to ukazuje na manju vjerojatnost da se dobivena razlika dobila slučajno.

Pomoću p-vrijednosti (engl. *probability*) u analitičkoj statističkoj analizi može se analizirati je li nešto statistički značajno ili nije. Govori kolika je vjerojatnost da je neki rezultat točan ili netočan. Ako p-vrijednost daje rezultat koji je manji od 0,05 to ukazuje na značajan linearni odnos između dvije promatrane varijable, odnosno na 95 % pouzdanosti da nagib regresijskog modela (linije) nije nula. Drugim riječima, vjerojatnost slučajnog ili netočnog rezultata je manja od 5 %. Ako je vrijednost veća od 0,05 nagib tog regresijskog modela može biti nula i ukazuje na nedostatak dokaza da bi regresijski model bio značajan.

<sup>14</sup> URL 17: T – test – Wikipedija. Dostupno na: [T-test – Wikipedija \(wikipedia.org\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/T-test). Pristupljeno 19.04.2024.

## 4.5. Kutijasti dijagrami

Kutijasti dijagrami (engl. *box plot*) prikazuju raspodjelu podataka. Na dijagramu se mogu vidjeti medijan, interkvartilni raspon i unutar njega kvartile (25 % i 75 %), stršeće vrijednosti (vrijednosti podataka su puno više ili niže naspram drugih podataka) i ekstremne vrijednosti koje su prikazane daleko od medijana.<sup>15</sup> Kutijasti dijagrami napravljeni su u softveru Tibco Statistica (14.0.0.15). Na slici 4.5.1 vidljiv je primjer kutijastog dijagrama s njegovim komponentama.



Slika 4.5.1. Primjer kutijastog dijagrama (preuzeto iz URL 19)

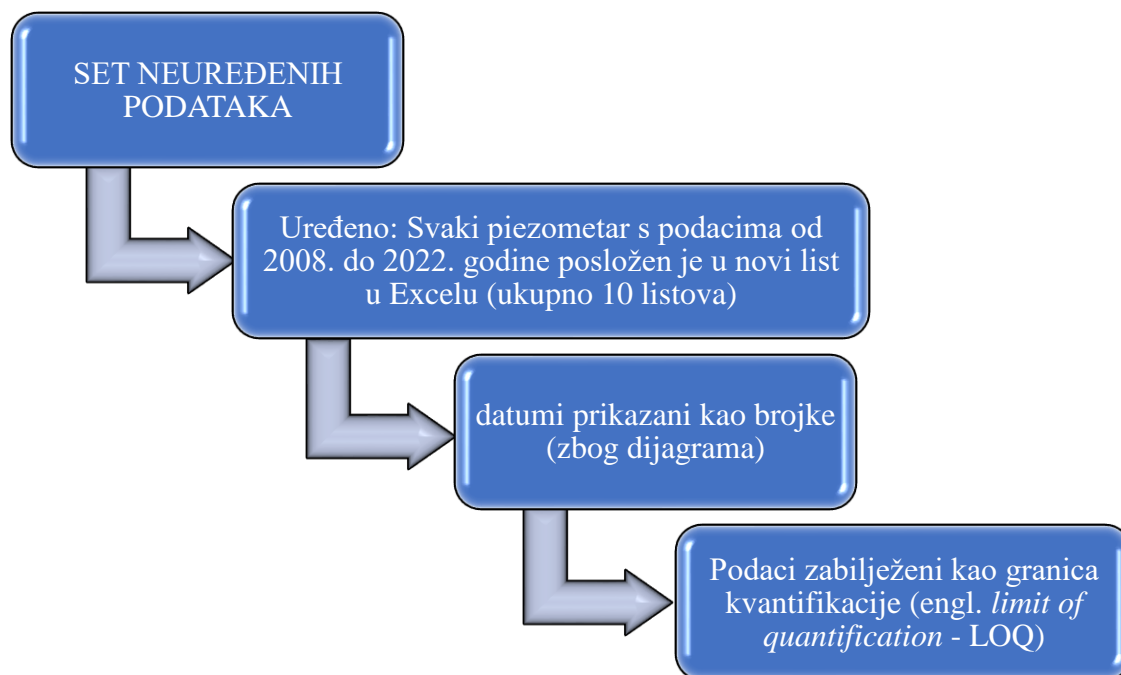
<sup>15</sup> URL 18: Kutijasti dijagram – stedy.hr. Dostupno na: [Kutijasti dijagram - Opisivanje podataka - Stedy](#). Pristupljeno 06.04.2024.

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Podaci

U ovome radu obrađeni su podaci s piezometara u priljevnom području crpilišta Strmec od početka 2008. do kraja 2022. godine, koji su ustupljeni od strane Hrvatskih voda. Obradeno je 10 piezometara s različitih lokacija koji se nalaze u priljevnom području crpilišta Strmec.

Slika 5.1.1 opisuje postupak uređenja dobivenih neuređenih podataka. Podaci s piezometara posloženi su u nove listove tako da svaki piezometar u jednom listu prikazuje podatke od 15 mjerenih godina. Zatim, datume od mjerenih godina je bilo potrebno prikazati kao brojke radi lakše upotrebe podataka u dijagramima. Naime, navedeni podaci su dobiveni u tekstualnom obliku. Konačno, bilo je potrebno odrediti koji podaci su zabilježeni ispod granice kvantifikacije kako bi se oni dalje mogli urediti i koristiti.



Slika 5.1.1. Shematski prikaz uređenja podataka u MS Excelu

#### Granica kvantifikacije (engl. limit of quantification - LOQ)

Kod dobivenih podataka promatrani dušikovi spojevi imali su određen broj podataka čije su koncentracije ispod granice kvantifikacije (npr. <0,11). Također, na nekim piezometrima nisu dostupni svi podaci, odnosno nedostaju podaci temperature ili električne vodljivosti ili

pH vrijednosti, te su zbog toga podaci uz taj datum izbačeni iz daljnje obrade podataka. Cilj prikaza tablice (tablica 5.1.1) bio je utvrditi koji podaci mogu biti korišteni za prikaz rezultata i u statističkim analizama.

Nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ) su izbačeni iz daljnjeg računanja jer su kod svih promatranih piezometara koncentracije ispod granice kvantifikacije instrumenata.

Amonijev ion ( $\text{NH}_4^+$ ) je kod svih piezometra niži od granice kvantifikacije (LOQ), osim u piezometru Nos\_101, stoga je kod svih ostalih piezometara izbačen iz obrade.

Podaci su najprije svedeni u jednu tablicu (tablica 5.1.1) koja prikazuje ukupan broj analiza odrađenih na pojedinom promatranom piezometru, slijedi broj analiza (prikazanih kao brojke), zatim postotak stvarno izmjerenih koncentracija koji mora biti viši od 50 %. Postotak je dobiven dijeljenjem broja analiza prikazanih kao brojka s ukupnim brojem analiza. Posljednje, određen je postotak podataka prikazanih u obliku granice kvantifikacije koji mora biti manji od 50 % kako bi se parametar na određenom piezometru koristio u daljnjoj analizi. Konačna vrijednost dobivena je oduzimanjem 100 % od postotka izmjerenih koncentracija.

Koncentracije nitrata niže od granice kvantifikacije (LOQ) zabilježene su na pet piezometara koji su označeni narančastom bojom: Nos\_118, Nos\_121, Nos\_29a, Nos\_126/D i Nos\_70. Također, obojan je i piezometar Nos\_101 koji bilježi podatke s koncentracijama nižim od granice kvantifikacije kod amonijevog iona ( $\text{NH}_4^+$ ).

Nakon definiranja kod kojih piezometara je postotak izmjerenih koncentracija bio veći od 50 % podaci prikazani kao „manje od“ (npr. <0,11) promijenjeni su u cijele brojeve (0,11). Tamo gdje su podaci imali više od 50 % LOQ podataka oni nisu bili korišteni u daljnjoj analizi.



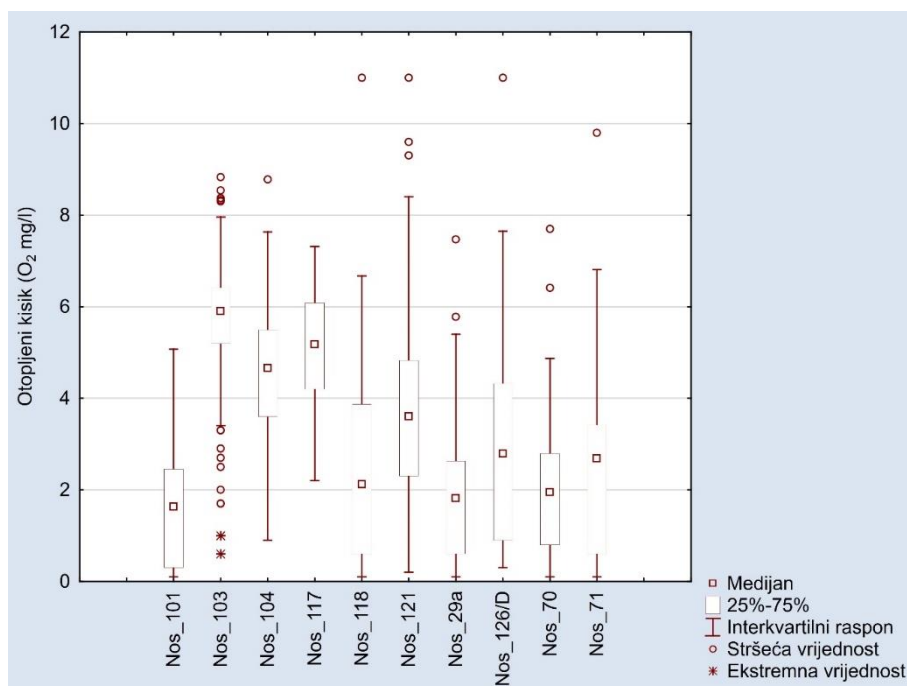
Tablica 5.1.1. Tablični prikaz analiza po piezometrima

Piezometar		T (°C)	EC (µS/cm)	pH	AMONIJ (mgN/L)	NITRATI (mgN/L)	OT O <sub>2</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)
Nos_101	br analiza	169	169	169	169	169	169
	br analiza prikazan kao brojka	169	169	169	95	30	169
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	<b>56,21</b>	17,75	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	<b>43,79</b>	82,25	0
Nos_103	br analiza	166	166	166	166	166	166
	br analiza prikazan kao brojka	166	166	166	3	166	166
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	1,81	100	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	98,19	0	0
Nos_104	br analiza	165	165	165	165	165	165
	br analiza prikazan kao brojka	165	165	165	7	165	165
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	4,24	100	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	95,76	0	0
Nos_117	br analiza	58	58	58	58	58	58
	br analiza prikazan kao brojka	58	58	58	0	58	58
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	0	100	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	100	0	0
Nos_118	br analiza	164	164	164	164	164	164
	br analiza prikazan kao brojka	164	164	164	5	96	164
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	3,05	<b>58,54</b>	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	96,95	41,46	0
Nos_121	br analiza	161	161	161	161	161	161
	br analiza prikazan kao brojka	161	161	161	2	157	161
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	1,24	<b>97,52</b>	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	98,76	2,48	0
Nos_29a	br analiza	168	168	168	168	168	168
	br analiza prikazan kao brojka	168	168	168	6	164	168
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	3,57	<b>97,62</b>	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	96,43	2,38	0
Nos_126/D	br analiza	168	168	168	168	168	168
	br analiza prikazan kao brojka	168	168	168	6	164	168
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	3,57	<b>97,62</b>	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	96,43	2,38	0
Nos_70	br analiza	167	167	167	167	167	167
	br analiza prikazan kao brojka	167	167	167	36	163	167
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	21,56	<b>97,60</b>	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	78,44	2,40	0
Nos_71	br analiza	166	166	166	166	166	166
	br analiza prikazan kao brojka	166	166	166	5	166	166
	<b>konc (%) &gt; 50 %</b>	100	100	100	3,01	100	100
	<b>Postotak LOQ</b>	0	0	0	96,99	0	0

## 5.2. Rezultati korelacijske i regresijske analize

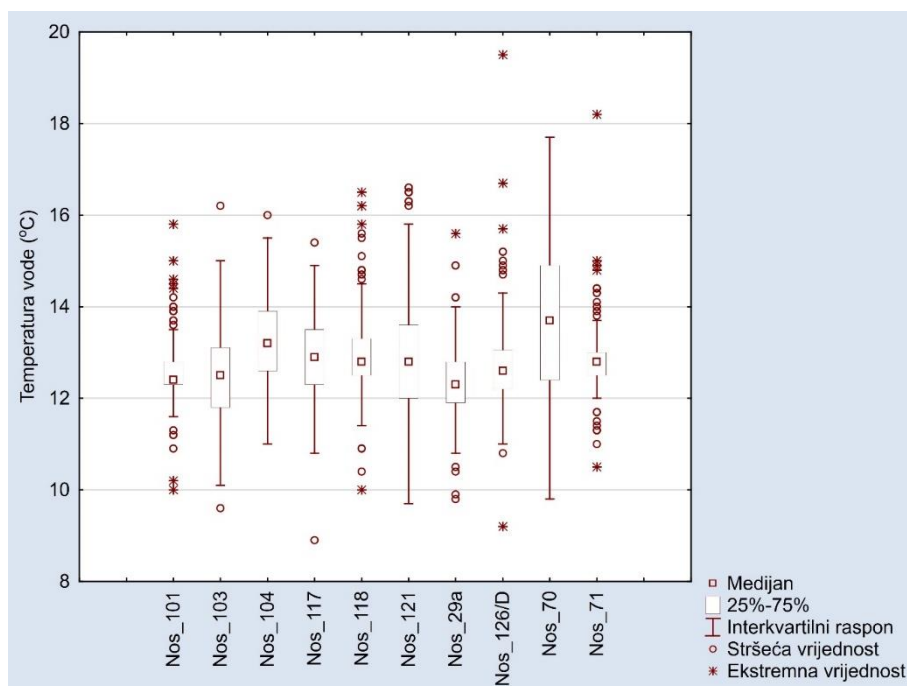
### Kutijasti (engl. *box plot*) dijagrami

Medijan kod otopljenog kisika kod svih piezometara kreće se u rasponu od 1,6 do 5,7 mg O<sub>2</sub>/L. Minimum vrijednosti otopljenog kisika kreću se do najviše 2,2 mg O<sub>2</sub>/L, a maksimum vrijednosti od 5 do najviše 8,5 mg O<sub>2</sub>/L. Stršeće vrijednosti variraju do različitih brojki, ali najviše se ističe ekstremno niska vrijednost kod piezometra Nos\_103, od 0,6 mg O<sub>2</sub>/L, kao što se može vidjeti i na kutijastom dijagramu (slika 5.2.1).



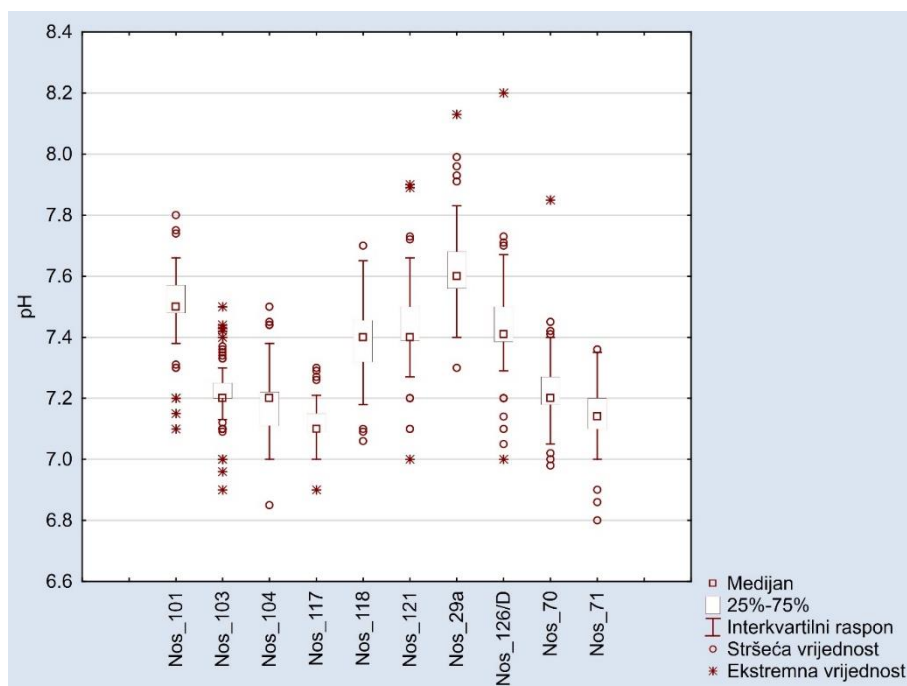
Slika 5.2.1. Kutijasti dijagram otopljenog kisika u vodi na svim piezometrima

Medijan temperature vode kod svih piezometara varira od 12,4 do 13,7 °C (slika 5.2.2). Stršeće i ekstremne vrijednosti pojavljuju se kod skoro svih piezometara, ali ostaju u granicama normalnih vrijednosti temperatura podzemnih voda crpilišta Strmec, između 9,7 i 18,2 °C (ČUPIĆ, 2011).



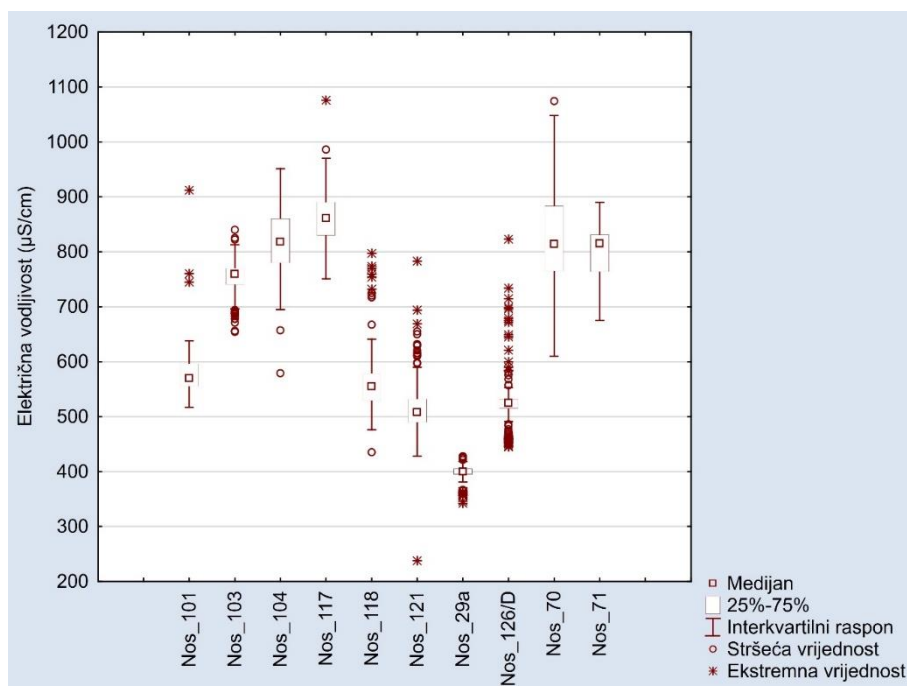
Slika 5.2.2. Kutijasti dijagram temperatura na svim piezometrima

Srednje vrijednosti pH prikazane su na kutijastim dijagramima (slika 5.2.3) i variraju od 7,1 do 7,6. Medij vode je prema prikazanom dijagramu neutralan do slabo lužnat, što se podudara s vrijednostima prethodnih istraživanja u kojima su zabilježene vrijednosti između 6,91 i 8,26 (ČUPIĆ, 2011). Stršeće i ekstremne vrijednosti ovdje se također pojavljuju kod skoro svih piezometara i ostaju u granicama normalne pH vrijednosti podzemne vode u priljevnom području crpilišta Strmec.



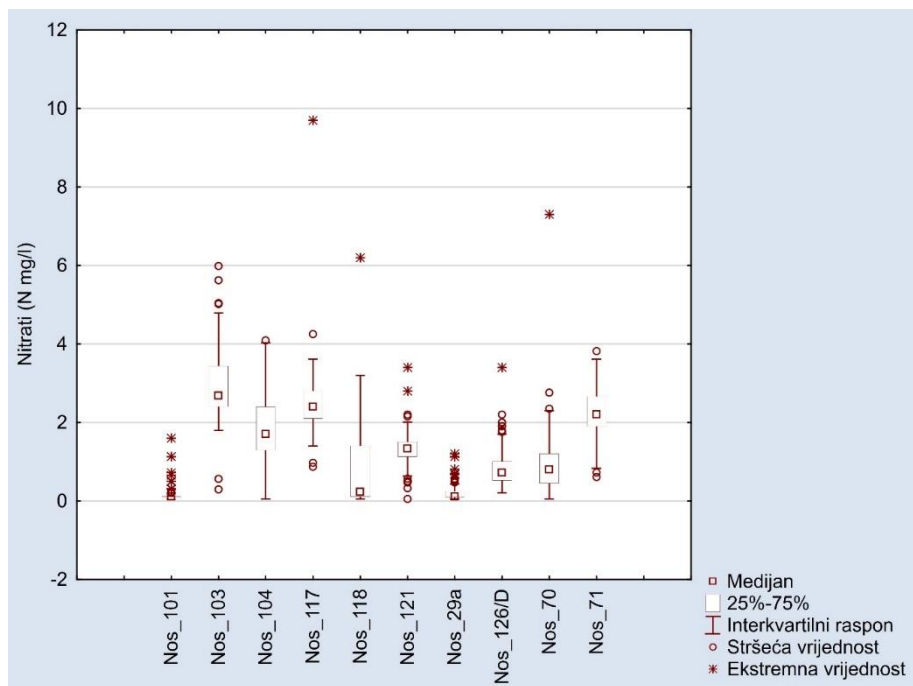
Slika 5.2.3. Kutijasti dijagram pH vrijednosti na svim piezometrima

Kutijasti dijagram kod vrijednosti električne vodljivosti (slika 5.2.4) razlikuje se od prethodno analiziranih kutijastih dijagrama u radu. Vrijednosti na prikazanome dijagramu nisu podjednake na svim piezometrima. Također, prijašnja istraživanja ukazala su na vrijednosti vodljivosti kod crpilišta Strmec od 395 do 960  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (ČUPIĆ, 2011). Na piezometru Nos\_121 zabilježena je najniža električna vodljivosti na svega 237,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . S druge strane, u piezometru Nos\_117 izmjeren je podatak vodljivosti od 1076  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , što je u odnosu na piezometar s najnižim podatkom (Nos\_121) čak 4,5 puta više. Slična vrijednost zabilježena je i kod piezometra Nos\_70.



Slika 5.2.4. Kutijasti dijagram električne vodljivosti na svim piezometrima

Srednja vrijednost koncentracija nitrata kod crpilišta Strmec iznosi 8,6 NO<sub>3</sub> mg/L (ČUPIĆ, 2011). Slika 5.2.5 prikazuje koncentracije kao N, stoga je potrebno pomnožiti brojke iz dijagrama sa 4,427 kako bi se dobila koncentracija u obliku nitrata (NO<sub>3</sub>). Vrijednosti medijana nitrata ne prelaze vrijednosti od 13,3 NO<sub>3</sub> mg/L (3 N mg/L). Jako ekstremne vrijednosti nitrata uočavaju se na nekoliko piezometrima, a najvišu vrijednost od 42,9 NO<sub>3</sub> mg/L (9,7 N mg/L) doseže piezometar Nos\_117, dok najnižu vrijednost od 0,22 mg/L NO<sub>3</sub> (0,05 N mg/L) ima piezometar Nos\_118. Srednja vrijednost koncentracija nitrata iznosi 5,7 NO<sub>3</sub> mg/L. U odnosu na prijašnja istraživanja gdje srednja vrijednost iznosi 8,6 NO<sub>3</sub> mg/L vrijednost je manja.



Slika 5.2.5. Kutijasti dijagram nitrata na svim piezometrima

Regresijska analiza (tablica 5.2.1) napravljena je u Excelu (Data, Data Analysis, Regression Analysis). Uspoređivani su nitrati kao zavisna varijabla (Y) u odnosu na ostale parametre (temperatura, električna vodljivost, pH vrijednost, otopljeni kisik) koji su prikazani kao nezavisna varijabla (X).

Tablica 5.2.1. *Prikaz regresijske analize*

SUMMARY OUTPUT		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> VS T						
<i>Regression Statistics</i>								
Multiple R	0,0311816							
R Square	0,0009723							
Adjusted R Square	-0,00501							
Standard Error	0,1973904							
Observations	169							
<i>ANOVA</i>								
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>			
Regression	1	0,006333	0,006333	0,162531	0,687353			
Residual	167	6,506815	0,038963					
Total	168	6,513148						
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	0,2534144	0,273599	0,926225	0,355666	-0,28674	0,793573	0,28674	0,793573
X Variable 1	-0,008756	0,02172	-0,40315	0,687353	-0,05164	0,034124	0,05164	0,034124

Ukupno je napravljeno 40 regresijskih analiza s nitratima kao zavisnom varijablom. Obojana polja označavaju statistički značajne rezultate kod dobivenih analiza. Pomoću p-vrijednosti određeno je je li rezultat statistički značajan ili nije. Ako je rezultat statistički značajan, označen je crvenom bojom (tablica 5.2.2).

Korelacijska analiza napravljena je pomoću Excel formule =CORREL i također dobiveno je ukupno 40 analiza. Koeficijent korelacije (Multiple R) isto se tako nalazi u dobivenim podacima u regresijskoj analizi, ali ga je potrebno izračunati i pomoću navedene funkcije kako bi rezultat imao predznak.

Tablica 5.2.2. Tablični prikaz značajnih rezultata baziranih na p-vrijednosti

		Nos_101	Nos_103	Nos_104	Nos_117	Nos_118	Nos_121	Nos_29a	Nos_126/D	Nos_70	Nos_71
NO <sub>3</sub> vs T	p- v.	0,69	3,05E-04	4,14E-03	0,35	0,16	0,78	0,10	0,45	0,29	0,80
	R <sup>2</sup>	9,72E-04	0,08	0,05	0,02	0,01	4,89E-04	0,02	3,45E-03	6,67E-03	3,83E-04
	r	-0,03	-0,28	-0,22	0,13	0,11	-0,02	-0,13	0,06	0,08	0,02
NO <sub>3</sub> vs EC	p- v.	0,29	0,84	0,13	0,77	5,59E-06	0,01	1,68E-05	4,26E-12	0,84	0,71
	R <sup>2</sup>	6,80E-03	2,54E-04	0,01	1,55E-03	0,12	0,04	0,11	0,25	2,40E-04	8,56E-04
	r	0,08	0,02	0,12	0,04	0,35	0,20	0,33	0,50	-0,02	0,03
NO <sub>3</sub> vs pH	p- v.	0,27	0,62	0,05	0,93	1,46E-06	6,63E-10	2,22E-04	5,25E-05	0,76	0,04
	R <sup>2</sup>	7,29E-03	1,47E-03	0,02	1,22E-04	0,13	0,21	0,08	0,09	5,68E-04	0,03
	r	0,09	0,04	-0,15	-0,01	-0,37	-0,46	0,28	-0,31	0,02	-0,16
NO <sub>3</sub> vs ot. O <sub>2</sub>	p- v.	0,04	7,36E-05	0,98	0,86	1,30E-18	3,66E-04	4,02E-03	0,01	0,51	0,10
	R <sup>2</sup>	0,02	0,09	3,04985E-06	5,21E-04	0,38	0,08	0,05	0,04	2,59E-03	0,02
	r	0,16	-0,30	-1,75E-03	0,02	0,62	0,28	0,22	0,20	0,05	-0,13

### 5.3. Dijagrami raspršenja kod statistički značajnih rezultata

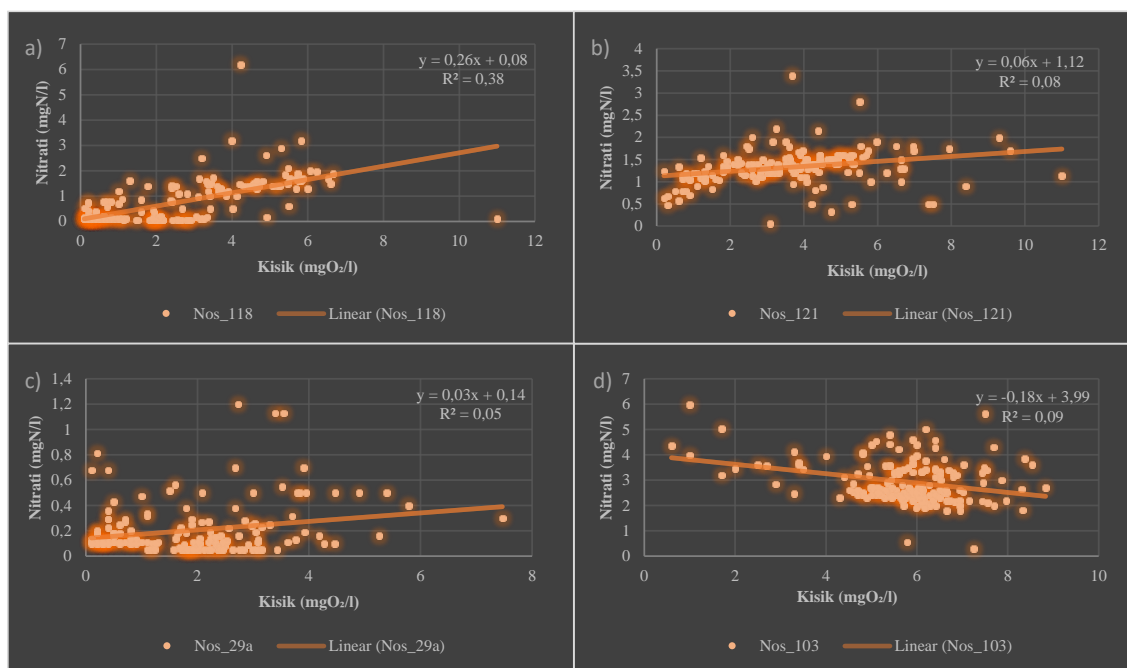
Koncentracije nitrata od 2008. do 2022. godine u odnosu na parametre u podzemnoj vodi priljevnog područja crpilišta Strmec prikazane su točkastim dijagramima.

Slika 5.3.1. prikazuje četiri točkasta dijagrama s nitratima u odnosu na otopljeni kisik. Kod piezometra Nos\_118 (slika 5.3.1.a) koncentracije nitrata variraju od 0,05 do 6,2 mgN/L. Piezometar Nos\_121 (slika 5.3.1.b) prikazuje nešto niže koncentracije u odnosu na piezometar Nos\_118 (slika 5.3.1.a), od 0,05 do 3,4 mgN/L. Kod piezometra Nos\_29a (slika



5.3.1.c) koncentracije nitrata su najniže i kreću se od 0,05 do maksimalno 1,2 mgN/L. Također, sva tri prikazuju pozitivnu nepotpunu korelaciju, odnosno zajedničko povećanje obje varijable, nitrati i otopljeni kisik. Koeficijent determinacije u piezometru Nos\_118 (slika 5.3.1.a) je puno veći u odnosu na piezometar Nos\_121 (slika 5.3.1.b) i Nos\_29a (slika 5.3.1.c) što ukazuje na vezu srednje jakosti, dok ostala dva piezometra ukazuju na slabu vezu.

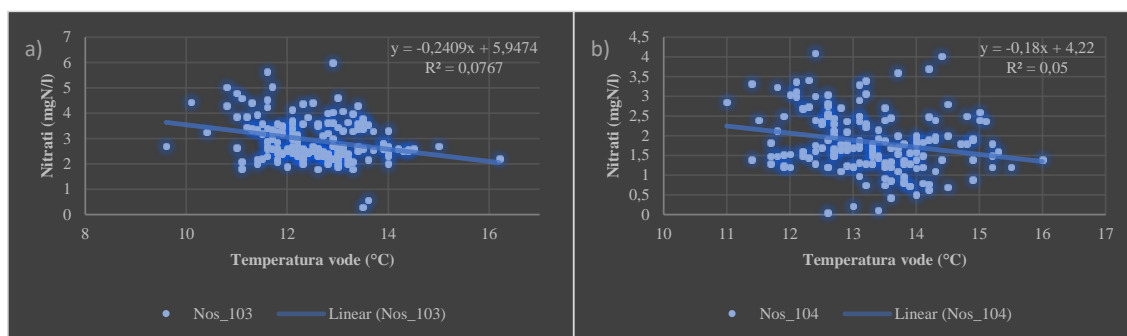
Kod piezometra Nos\_103 (slika 5.3.1.d) povišenjem koncentracije otopljenog kisika, koncentracija nitrata se snizuje. Koncentracije nitrata variraju od 0,29 mgN/L do maksimalno 6 mgN/L. Koncentracija nitrata snizuje se s povišenjem koncentracije otopljenog kisika te je stoga prisutna negativna nepotpuna korelacija. Koeficijent determinacije je nizak, blizak nuli te se koncentracije nitrata ne mogu pouzdano procijeniti pomoću koncentracija otopljenog kisika.



Slika 5.3.1. Grafički prikaz nitrata u odnosu na otopljeni kisik

Oba dijagrama (slika 5.3.2) prikazuju temperature u podzemnoj vodi u rasponima od 9,6 °C do 16,2 °C. Kod piezometra Nos\_103 (slika 5.3.2.a) nešto je viša koncentracija nitrata i kreće se od 0,29 mgN/L do 6 mgN/L u odnosu na piezometar Nos\_104 (slika 5.3.2.b) gdje je od 0,05 do 4,1 mgN/L. Oba dijagrama prikazuju negativnu nepotpunu korelaciju, odnosno

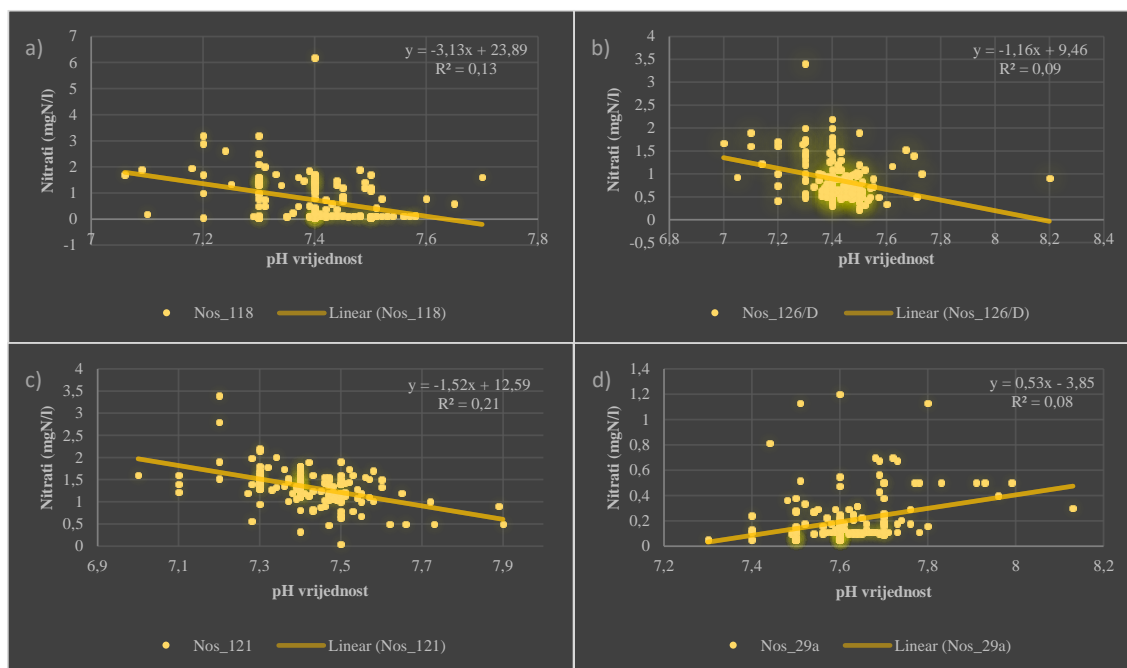
povišenjem temperature podzemne vode nitrata se blago snizuje koncentracija. Koeficijent determinacije kod oba dijagrama (slika 5.3.2) prikazuje slabu vezu između dvije varijable.



Slika 5.3.2. Grafički prikaz nitrata u odnosu na temperaturu

Svi dijagrami koji prikazuju pH vrijednost u podzemnoj vodi upućuju na to da se pH kreće između 7 i 8,2. Piezometri Nos\_118 (slika 5.3.3.a), Nos\_126/D (slika 5.3.3.b) i Nos\_121 (slika 5.3.3.c) prikazuju negativnu nepotpunu korelaciju i koeficijent determinacije ukazuje na slabu vezu. Sva tri dijagrama (slika 5.3.3.a, b, c) prikazuju nešto više koncentracije nitrata u odnosu na piezometar Nos\_29a (slika 5.3.3.d). Iako je vidljiva slaba veza između pH i koncentracije nitrata, druga istraživanja su također dokazala da se povećanjem pH vrijednosti koncentracija nitrata smanjuje i voda je bazičnija (DADGAR i PAYANDEH, 2017). Također, piezometri koji zahvaćaju aluvijalni vodonosni sloj na većim dubinama imaju veću aktivnost vodikovih iona (VLAHOVIĆ i sur., 2008).

Kod piezometra Nos\_29a (slika 5.3.3.d) raspon koncentracije nitrata vrlo je nizak u odnosu na ostale piezometre. Varira od 0,05 do 1,2 mgN/L. Koeficijent korelacije upućuje na to da korelacije nema. Jednadžba s koeficijentom determinacije prikazuje slabu vezu između dvije varijable.

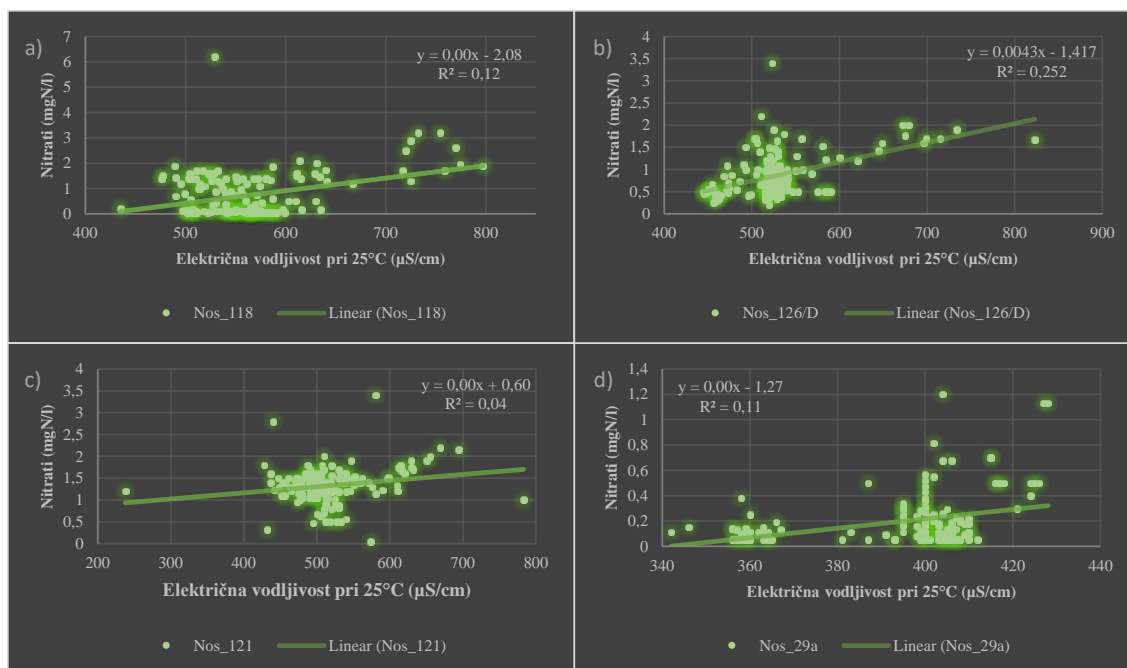


Slika 5.3.3. Grafički prikaz nitrata u odnosu na pH vrijednost

Sva četiri dijagrama prikazuju pozitivnu nepotpunu korelaciju jer povišenjem koncentracije iona raste i električna vodljivost. Koeficijent determinacije na piezometru Nos\_126/D (slika 5.3.4.b) je veći nego na ostala tri piezometra i ukazuje na vezu srednje jakosti. Ostala tri ukazuju na slabu vezu između dvije varijable. Piezometri Nos\_118 (slika 5.3.4.a) i Nos\_126/D (slika 5.3.4.b) imaju električnu vodljivost u intervalima od 435  $\mu\text{S}/\text{cm}$  do 823  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Piezometar Nos\_121 (slika 5.3.4.c) ima raspon električne vodljivosti u odnosu na nitrate od minimalno 237,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  do maksimalno 783  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , s time da je koncentracija 237,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  najvjerojatnije izuzetak, odnosno anomalija.

S druge strane, na piezometru Nos\_29a (slika 5.3.4.d) koncentracije nitrata grupiraju se u dvije skupine, jednu kod oko 360  $\mu\text{S}/\text{cm}$  i drugu kod oko 390 do 410  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Također, cijeli raspon električne vodljivosti varira od 342  $\mu\text{S}/\text{cm}$  do 428  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , što je vidno različito od druga tri prikazana piezometra gdje je električna vodljivost između 400 i 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Električna vodljivost rijeke Save iznosi od 230 do 530  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dok u podzemnoj vodi priljevnog područja crpilišta Strmec električna vodljivost iznosi između 400 i 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (VLAHOVIĆ i sur., 2008).



Slika 5.3.4. Grafički prikaz nitrata u odnosu na električnu vodljivost

#### 5.4. Prisutnost antropogeno uvjetovanih koncentracija nitrata

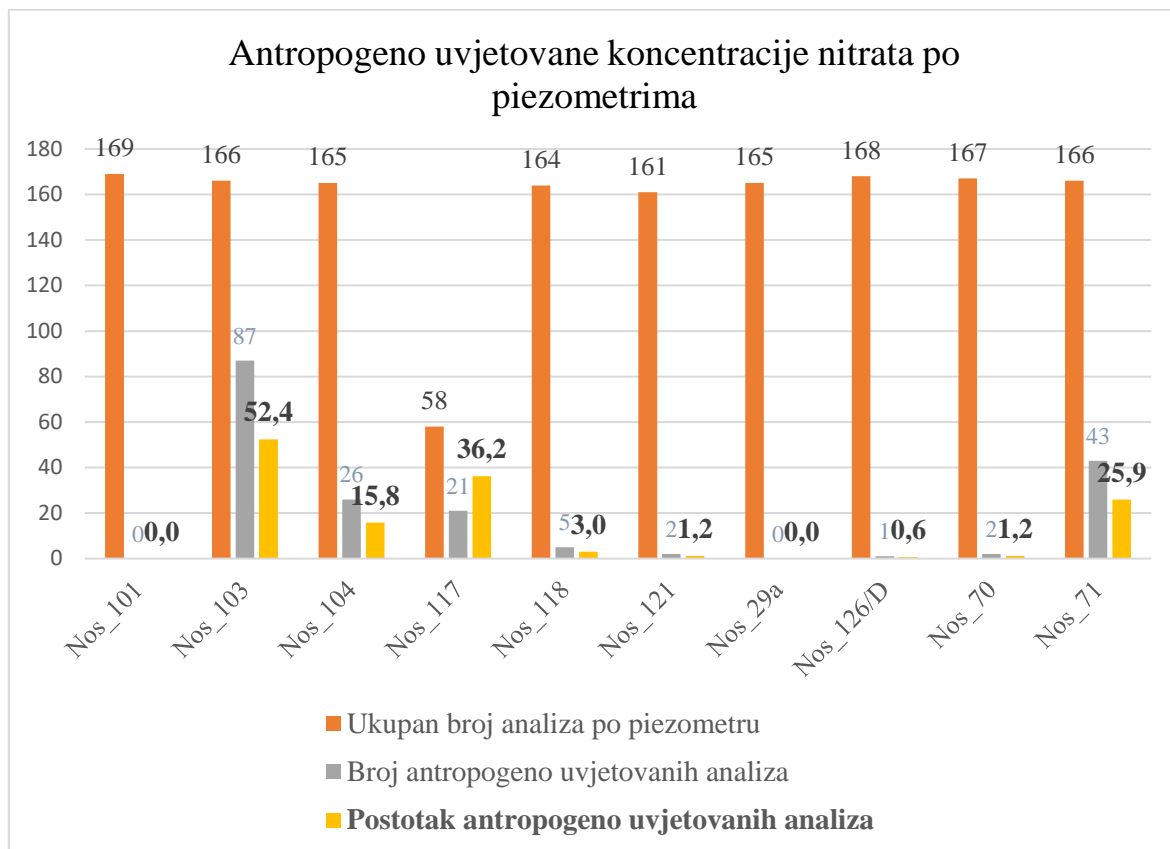
Na širem istraživanom području, u nekoliko navrata su procijenjene vrijednosti prirodnih pozadinskih koncentracija nitrata. KOVAČ i sur. (2013) u svom radu naveli su da je raspon pozadinskih koncentracija nitrata u samoborskom vodonosniku od 0 do 14,9 mg/L  $\text{NO}_3^-$ .

NAKIĆ i sur. (2016) u svom radu naveli su da je raspon pozadinskih koncentracija nitrata za grupirano tijelo podzemne vode Zagreb, u koji spada samoborsko-zaprešićki vodonosnik, od 0 do 18,9 mg/L  $\text{NO}_3^-$ .

BUŠKULIĆ i sur. (2023) u svom su članku naveli da je raspon pozadinskih koncentracija nitrata u priljevnom području crpilišta Velika Gorica od 0 do oko 7,3 mg/L  $\text{NO}_3^-$ . Premda su NAKIĆ i suradnici (2016) uključili cijelo grupirano tijelo podzemne vode Zagreb, u koji pripada i samoborsko-zaprešićki vodonosnik, podaci pozadinskih koncentracija nitrata za izračun potencijalno antropogeno uvjetovanih koncentracija nitrata preuzeti su iz rada KOVAČ i suradnici (2013) jer on sadrži podatke za samo Samoborsko područje. Na slici 5.4.1 grafički je prikazan postotak dobivenih koncentracija nitrata koje su antropogeno uvjetovane odnosno više od 14,9 mg/L  $\text{NO}_3^-$ . Dobiveni rezultati kod piezometara Nos\_103,

Nos\_104, Nos\_117 i Nos\_71 prikazuju viši postotak nitrata, što je vrlo vjerojatno posljedica antropogenog utjecaja.

Vidljivo je da je na većini piezometara taj postotak dosta nizak. Izuzetak je piezometar Nos\_103 za koji se smatra da je preko 50 % koncentracija nitrata antropogeno uvjetovano.



Slika 5.4.1. Grafički prikaz antropogeno uvjetovanih koncentracija nitrata

## 6. ZAKLJUČAK

Ovim radom utvrđeno je da su nitrati dominantna forma dušikovih spojeva u promatranim piezometrima, s izuzetkom piezometra Nos\_101 gdje je dominantan amonijev ion. Razlog tome može biti pojava reduktivnih uvjeta na što upućuje i medijan otopljenog kisika na piezometru Nos\_101 koji iznosi 1,6 mgO<sub>2</sub>/L. Također, to je jedini piezometar gdje se koncentracije amonij iona pojavljuju u više od 50 % analiza, što može dodatno upućivati i na postojanje određene vrste onečišćenja. Izvor onečišćenja može biti nepravilno odlaganje otpada kao i poljoprivredna aktivnost koja je prisutna na tom području. Dodatno, niske koncentracije kisika u određenim razdobljima onemogućuju na tom piezometru proces nitrifikacije, odnosno proces prelaska amonijeva iona u nitrate.

Pomoću korelacijske i regresijske analize testirano je kako osnovni parametri temperature, električne vodljivosti, pH vrijednosti i otopljenog kisika utječu na koncentracije nitrata. Statistički značajni rezultati određeni pomoću značajnosti p vrijednosti prikazani su dijagramima. Kod značajnih rezultata koeficijent determinacije prema Chadockovoj ljestvici prikazuje povezanost dviju promatranih varijabli sa slabom vezom kod svih piezometara osim kod piezometra Nos\_118, gdje povezanost sa srednje jakom vezom iznosi 0,38 i kod Nos\_126/D gdje iznosi 0,25 što je na granici između slabe i srednje jakosti veze.

Izmjerene koncentracije kisika otopljenog u vodi različitih su vrijednosti. Niže vrijednosti mogu ukazivati na manju dostupnost kisika za nitrifikaciju koja se odvija u oksidativnim uvjetima i koja povisuje koncentraciju nitrata i obrnuto. Razlike u temperaturnim vrijednostima mogu biti posljedica zahvaćenosti aluvijalnog vodonosnog sloja na različitim dubinama. Temperatura je u plićem dijelu viša u odnosu na dublji gdje je temperatura niža. Također, denitrifikacijom nitrati prelaze u elementarni dušik u reduktivnim uvjetima te taj proces može biti razlog snižene koncentracije nitrata. Viša temperatura ukazuje na bržu kemijsku reakciju. Piezometri u blizini rijeke Save mogu imati malo veći pH jer dolazi do miješanja vode. Aktivnost vodikovih iona u rijeci Savi iznosi od 6,9 do 8,5.

Prema VLAHOVIĆ I SUR. (2008) nakon obilnih kiša, kada je površinsko onečišćenje isprano i dovedeno u plići dio vodnosnika vrijednosti električne vodljivosti su najveće, te se električna vodljivost može povezati s navedenim unosom onečišćenja i može se utvrditi da je ona veća u plićim djelovima. Također, piezometri blizu Save zbog miješanja vode s rijekom Savom mogu imati manju električnu vodljivost.

## 7. LITERATURA

- BRKIĆ, Ž., KUHTA, M. (2020): Monitoring starosti podzemne vode za potrebe definiranja učinkovitosti mjera zaštite. Zagreb: str. 5, 6, 7, 15, 89
- BUŠKULIĆ, P., PARLOV, J., KOVAČ, Z., NAKIĆ, Z. (2023): Estimation of Nitrate Background Value in Groundwater under the Long-Term Human Impact. Hydrogeology: str. 11, 15
- ČUMBELIĆ, I. (2013): Hidrogeokemijske značajke Samoborskoga vodonosnoga sustava. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet: str. 3, 36
- ČUPIĆ, D. (2011): Implementacija okvirne direktive o vodama u dijelu koji se odnosi na ranjivost vodonosnika na Samoborskom području. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko - geološko - naftni fakultet: str. 27, 120
- DADGAR, P., ESKANDARI PAYANDEH, P. (2017): Investigation of Nitrate Concentration and Its Correlation with Water pH in Drinking Water Distribution Network of the City of Tabriz. MSc of Health, Safety and Environmental Management, Department of Environmental Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, 2 MSc of civil and Environmental, Department of Environment, University of Tehran, Aras International Campus, Jolfa, Iran: str. 730, 726-731
- DEBELJAK, I. (2018): Utjecaj poljoprivredne aktivnosti na kakvoću podzemne vode varaždinskog aluvijalnog vodonosnika. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovno-matematički fakultet: str. 11, 12, 51
- GULIĆ, A. (2018): Korelacijsko, kroskorelacijsko i regresijsko modeliranje interakcije oborina i razina podzemne vode na području jugoistočnog dijela zagrebačkog vodonosnika. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet: str. 14, 16 – 19, 39
- HABIJANEC, T. (2020): Određivanje ukupnog dušika u površinskim vodama. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet: str. 10, 11, 61

- KOVAČ, Z., BAREŠIĆ, J., PARLOV, J., SIRONIĆ, A. (2022): Impact of Hydrological Conditions on the Isotopic Composition of the Sava River in the Area of the Zagreb Aquifer. *Water*: str. 6, 14
- KOVAČ, Z., NAKIĆ, Z., POSAVEC, K., PARLOV, J., BAČANI, A. (2013): Ambient background concentrations of chemical parameters in groundwater of samobor aquifer. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet: str. 3, 4
- MIJATOVIĆ, K. (2023): Analiza varijance. Završni rad, Sveučilište Jurja Dobrile u Puli: str. 22, 58
- NAKIĆ, Z., PARLOV, J., PERKOVIĆ, D., KOVAČ, Z., BUŠKULIĆ, P., ŠPOLJARIĆ, D., UGRINA, I., STANEK, D., SLAVINIĆ, P. (2017): Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Studija: str. 2-66, 11-9
- NAKIĆ, Z., BAČANI, A., PARLOV, J., PERKOVIĆ, D., KOVAČ, Z., TUMARA, D., MIJATOVIĆ, I. (2016), Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Studija: str. 4-51, 9-10, 20-6
- PERIĆ, L. (2023): Odnos rijeke Save i podzemne vode na području Slavenskog Broda. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet: str. 9, 16
- POSAVEC, K., BAČANI, A. (2014): Elaborat o zonama zaštite izvorišta Strmec, Šibice i Bregana. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet: str. 17, 77, 105
- REC, D. (2020): Utjecaj poljoprivredne proizvodnje na kakvoću podzemnih voda na području Biđ-bosutskog polja u razdoblju 2016. – 2018. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet: str. 18, 54
- TREMLJAN, A. (2019): Identifikacija utjecaja oborina na istjecanje izvora Rakovac primjenom metoda korelacije, kroskorelacije i regresije. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet: str. 1, 10, 28
- VLAHOVIĆ, T., BAČANI, A., POSAVEC, K. (2008): Hydrogeochemical stratification of the unconfined Samobor aquifer (Zagreb, Croatia): str. 1712, 1713, 1720.



## Web izvori:

URL 1: Vodoopskrba Zagrebacke županije – Osnovne postavke koncepcije razvitka.

Dostupno na: <https://voda.hr/sites/default/files/dokumenti/PUVP1%20-%20OUE%20-%200026.pdf> . Pristupljeno: 21.08.2024.

URL 2: Google Earth prikaz istraživanog područja. Dostupno na:

<https://earth.google.com/web/search/Strmec+Samoborski,+Strmec/@45.79817173,15.91233001,104.67056773a,94477.72165348d,35y,0h,0t,0r/data=CoQBGloSVAolMHg0NzY1Y2U2NGM0Njg4YjhmOjB4MjQ5OTg1ZDQ2YTQ5N2Y3ORnle0YiNOhGQCFb6EoEgo8vQCoZU3RybWVjIFNhbW9ib3Jza2ksIFN0cm11YxgCIAEiJgokCfx4nD9DUDAEWvCSoh-wEZAGRxdlfKmrjBAIaqin5L4tS1AOgMKATA> . Pristupljeno: 21.08.2024.

URL 3: Oxidation States of Nitrogen – LibreTexts. Dostupno na:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Organic\\_Chemistry\)/Amines/Properties\\_of\\_Amines/Oxidation\\_States\\_of\\_Nitrogen#:~:text=Nitrogen%20compounds%2C%20on%20the%20other,oxidation%20states%20of%20that%20element](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Amines/Properties_of_Amines/Oxidation_States_of_Nitrogen#:~:text=Nitrogen%20compounds%2C%20on%20the%20other,oxidation%20states%20of%20that%20element). Pristupljeno: 21.08.2024.

URL 4: Ciklus kruženja dušika

<https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=JN1Ug32CCq8>

URL 5: Eutrofikacija – Hrvatska enciklopedija. Dostupno na:

<https://www.enciklopedija.hr/clanak/eutrofikacija> . Pristupljeno 03.05.2024.

URL 6: Amonij – Wikipedija. Dostupno na: [Amonij – Wikipedija \(wikipedia.org\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Amonij) .

Pristupljeno 22.04.2024.

URL 7: Nitrati i nitriti - CleanWaterGroup. Dostupno na: [Nitrati i Nitriti – CWG d.o.o.](https://www.cleanwatergroup.com/en-us/our-work/education-and-research/nitrate-and-nitrite)

[– Clean Water Group](https://www.cleanwatergroup.com/en-us/our-work/education-and-research/nitrate-and-nitrite). Pristupljeno 22.04.2024.

URL 8: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Dostupno na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008\\_04\\_47\\_1593.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html) . Pristupljeno 01.08.2024.

URL 9: Temperatura (abiotički čimbenik) – Wikipedija. Dostupno na: [Temperatura](https://hr.wikipedia.org/wiki/Temperatura_(abiotički_%C4%87imbenik))

[Temperatura \(abiotički čimbenik\) – Wikipedija \(wikipedia.org\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Temperatura_(abiotički_%C4%87imbenik)). Pristupljeno 20.04.2024.

- URL 10: Temperatura – Wikipedija. Dostupno na: [Temperatura – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#). Pristupljeno 22.04.2024.
- URL 11: Vodljivost EC – HANNA instruments. Dostupno na: [Vodljivost EC - Hanna Instruments Hrvatska \(hannaservice.eu\)](#). Pristupljeno 22.04.2024
- URL 12: pH – Wikipedija. Dostupno na: [pH – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#). Pristupljeno 20.04.2024.
- URL 13: Otopljeni kisik - GEMET. Dostupno na: [otopljeni kisik \(europa.eu\)](#). Pristupljeno 20.04.2024.
- URL 14: Otopljeni kisik - HACH. Dostupno na: [Otopljeni kisik \(DO\) – Pregled parametra kvalitete vode i proizvodi | Hach](#). Pristupljeno 20.04.2024.
- URL 15: Koeficijent korelacije – Wikipedija. Dostupno na: [https://bs.wikipedia.org/wiki/Koeficijent\\_korelacije#](https://bs.wikipedia.org/wiki/Koeficijent_korelacije#). Pristupljeno 24.06.2024.
- URL 16: Korelacije - ZnanostBlog.com. Dostupno na: <http://www.znanostblog.com/korelacije/>. Pristupljeno 06.04.2024.
- URL 17: T – test – Wikipedija. Dostupno na: [T-test – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#). Pristupljeno 19.04.2024.
- URL 18: Kutijasti dijagram – stedy.hr. Dostupno na: [Kutijasti dijagram - Opisivanje podataka - Stedy](#). Pristupljeno 06.04.2024.
- URL 19: Outliers and Extremes – Tibco. Dostupno na: [Outliers and Extremes \(tibco.com\)](#) Pristupljeno 05.04.2024.

## 8. POPIS SLIKA I TABLICA IZ RADA

Slika 8.1a. *Google Earth prikaz istraživanog područja (URL 2)*

Slika 2.1.1b. *Karta područja Strmec napravljena u ArcMap 10.8.1*

Slika 2.2.2. *Isječak geološke karte područja samoborsko-zaprešićkog vodonosnika (ŠIKIĆ i sur., 1978; ČUMBELIĆ, 2013)*

Slika 2.2.3. *Shematski profil samoborskog vodonosnog sustava (POSAVEC, 2006)*

Slika 2.3.1. *Hidrogeološka karta samoborsko-zaprešićkog vodonosnika M 1:300 000 (ČUPIĆ, 2011)*

Slika 2.3.2. *Hidrološki profil u priljevnom području crpilišta Stremec (preuzeto iz VLAHOVIĆ T., BAČANI A., POSAVEC K., (2008): Hydrogeochemical stratification of the unconfined Samobor aquifer (Zagreb, Croatia))*

Slika 3.2.1. *Ciklus kruženja dušika (preuzeto iz URL 4)*

Slika 4.2.1. *Dijagrami raspršenja (URL 16; TREMLJAN, 2019)*

Slika 4.5.1. *Primjer kutijastog dijagrama (preuzeto iz URL 19)*

Slika 5.1.1. *Shematski prikaz uređenja podataka u MS Excelu*

Slika 5.2.1. *Kutijasti dijagram otopljenog kisika u vodi na svim piezometrima*

Slika 5.2.2. *Kutijasti dijagram temperatura na svim piezometrima*

Slika 5.2.3. *Kutijasti dijagram pH vrijednosti na svim piezometrima*

Slika 5.2.4. *Kutijasti dijagram električne vodljivosti na svim piezometrima*

Slika 5.2.5. *Kutijasti dijagram nitrata na svim piezometrima*

Slika 5.3.1. *Grafički prikaz nitrata u odnosu na otopljeni kisik*

Slika 5.3.2. *Grafički prikaz nitrata u odnosu na temperaturu*

Slika 5.3.3. *Grafički prikaz nitrata u odnosu na pH vrijednost*

Slika 5.3.4. *Grafički prikaz nitrata u odnosu na električnu vodljivost*

Slika 5.4. 2. *Grafički prikaz antropogeno uvjetovanih koncentracija nitrata*

Tablica 2.3.1. *Tablični prikaz dubina bušotina i položaja filtera (NAKIĆ i sur., 2018)*

Tablica 4.3.1. *Chaddockova ljestvica pojašnjava jakost linearne veze između dvije varijable*

Tablica 5.1.1. *Tablični prikaz analiza po piezometrima*

Tablica 5.2.1. *Prikaz regresijske analize*

Tablica 5.2.2. *Tablični prikaz značajnih rezultata baziranih na p-vrijednosti*