

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

**IZRADA KARATA PROSJEČNIH GODIŠNJIH KONCENTRACIJA
NITRATA POMOĆU METODA INTERPOLACIJE ZA PRILJEVNO
PODRUČJE „MALA MLAKA“**

Diplomski rad

Luka Bumbak

GI 66

Zagreb, 2015.

Zahvaljujem

Dr. sc. Dariu Perkoviću, docentu RGNF-a, na stručnom vodstvu i pomoći tijekom izrade diplomskog rada

Članovima povjerenstva dr. sc. Andrei Bačani, redovitoj profesorici RGNF-a i dr. sc. Jeleni Parlov, docentici RGNF-a, na savjetima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada

Kolegi i prijatelju Zoranu Kovaču na strpljenju, te uloženom trudu i vremenu

Posebno se zahvaljujem roditeljima na velikom strpljenju i podršci tijekom studiranja

IZRADA KARATA PROSJEČNIH GODIŠNJIH KONCENTRACIJA NITRATA
POMOĆU METODA INTERPOLACIJE ZA PRILJEVNO PODRUČJE „MALA
MLAKA“

LUKA BUMBAK

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

Sažetak

Korištenjem podataka iz baze podataka projekta EGPV (Evidencija i gospodarenje podzemnim vodama Republike Hrvatske), pomoću četiri metode interpolacije *Spline*, *Natural Neighbour*, *Inverse Distance Weighted* i *Kriging*, napravljene su karte prosječnih godišnjih koncentracija nitrata za priljevno područje crpilišta Mala Mlaka. Karte su napravljene kako bi se utvrdilo jesu li metode interpolacije iskoristive i koja od metoda interpolacije je najbolja za primjenu. *Spline* metoda interpolacije se pokazala kao najbolja, dok su preostale tri metode bile gotovo neiskoristive.

Ključne riječi: nitrati, interpolacija, Mala Mlaka

Diplomski rad sadrži: 53 stranica, 37 slika, 2 tablice i 70 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Doc. dr. sc. Dario Perković
Pomoć pri izradi: Zoran Kovač, mag. ing. geol.
Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Dario Perković, RGNF
Prof. dr. sc. Andrea Bačani, RGNF
Doc. dr. sc. Jelena Parlov, RGNF

Datum obrane: 30. rujna 2015.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

CREATING A MAP OF AVERAGE ANNUAL CONCENTRATION OF NITRATE
USING METHODS OF INTERPOLATION FOR A WELL FIELD CATCHMENT AREA
„MALA MLAKA“
LUKA BUMBAK

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

Abstract

Using the data from the database of project EGPV (Recording of data and economy of groundwater resources, croatian abbreviation: EGPV), with four interpolation methods Spline, Natural Neighbour, Inverse Distance Weighted and Kriging, are made maps of average annual concentration of nitrate for a well field catchment area „Mala Mlaka“. Maps are made in order to determine whether the methods of interpolation are usable and which method of interpolation is best for the application. Spline interpolation method has proven to be the best, while the other three methods were almost unusable.

Keywords: nitrates, interpolation, Mala Mlaka

Thesis contains: 53 pages, 37 figures, 2 tables, and 70 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Dario Perković, PhD

Technical support and assistance: Zoran Kovač, MEng

Reviewers: Assistant Professor Dario Perković, PhD

Full Professor Andrea Bačani, PhD

Assistant Professor Jelena Parlov, PhD

Date of defense: September 30th 2015

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Geološke i hidrogeološke značajke	2
2.1. Geološke značajke	2
2.2. Hidrogeološke značajke.....	4
3. Nitrati u podzemnoj vodi.....	7
4. Nitrati u podzemnoj vodi istraživanog područja	12
5. Izrada karata koncentracija nitrata na istraživanom području	17
5.1. Kriging.....	18
5.2. Natural Neighbour (NN).....	20
5.3. Inverse Distance Weighted (IDW)	21
5.4. Spline.....	22
6. Karte prosječnih godišnjih koncentracija nitrata na istraživanom području	25
7. Zaključak	47
8. Literatura	48

Popis slika

Slika 3-1. Prosječne koncentracije nitrata u rijekama i njihove promjene u svijetu (Filipović i dr., 2013)	8
Slika 3-2. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović i dr., 2013)	9
Slika 4-1. Karta istraživanog područja	12
Slika 4-2. Koncentracije NO ₃ (mg/l) za piezometar 5204.....	14
Slika 4-3. Koncentracije NO ₃ (mg/l) za piezometar 5205.....	15
Slika 4-4. Koncentracije NO ₃ (mg/l) za piezometar 5278	15
Slika 4-5. Koncentracije NO ₃ (mg/l) za piezometar 6004.....	16
Slika 4-6. Koncentracije NO ₃ (mg/l) za piezometar 6011	16
Slika 5-1. Pomoćne karte za 2010. godinu	17
Slika 5-2. Prikaz <i>Natural Neighbourhood</i> područja (http://lazarus.elte.hu)	21
Slika 6-1. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1991. godini	25
Slika 6-2. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1992. godini	26
Slika 6-3. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1993. godini	27

Slika 6-4. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1994. godini	28
Slika 6-5. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1995. godini	29
Slika 6-6. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1996. godini	30
Slika 6-7. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1997. godini	31
Slika 6-8. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1998. godini	31
Slika 6-9. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1999. godini	32
Slika 6-10. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2000. godini	33
Slika 6-11. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2001. godini	33
Slika 6-12. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2002. godini	34
Slika 6-13. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2003. godini	35
Slika 6-14. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2004. godini	35
Slika 6-15. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2005. godini	36
Slika 6-16. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2006. godini	37
Slika 6-17. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2007. godini	37
Slika 6-18. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2008. godini	38
Slika 6-19. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2009. godini	39
Slika 6-20. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2010. godini	40
Slika 6-21. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2011. godini	41
Slika 6-22. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2012. godini	42
Slika 6-23. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2013. godini	42
Slika 6-24. Karta koncentracija nitrata napravljena <i>IDW</i> metodom.....	43
Slika 6-25. Karta koncentracija nitrata napravljena <i>Kriging</i> metodom.....	44
Slika 6-26. Karta koncentracija nitrata napravljena <i>NN</i> metodom.....	44
Slika 6-27. Karta koncentracija nitrata napravljena <i>Spline</i> metodom	45

Popis tablica

Tablica 4-1. Srednja, minimalna i maksimalna koncentracija nitrata	13
Tablica 6-1. Minimalne i maksimalne koncentracije NO ₃ (mg/l)	46

1. Uvod

Posljednjih nekoliko desetljeća onečišćenje podzemnih voda nitratima (NO_3^-) postao je veliki problem širom svijeta. Osim negativnih posljedica na ljudsko zdravlje, povišene koncentracije nitrata također mogu izazvati i negativne utjecaje na okoliš. Razvoj i širenje poljoprivredne proizvodnje predstavljaju najveću prijetnju onečišćenju podzemnih voda nitratima. Hrvatska je Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 56/13) odredila graničnu vrijednost nitrata u podzemnoj vodi, a ona iznosi 50 mg/l, što je ujedno i vrijednost propisana Nitratnom direktivom (91/676/EEC) u zemljama EU.

Cilj ovoga rada bio je ispitati mogućnosti korištenja softvera ArcMap (verzija 10.1), odnosno njegovih pomoćnih alata za crtanje koji se temelje na interpolaciji, a sve u svrhu boljeg monitoringa i kontrole onečišćenja uzrokovanih nitratima. Za crtanje karata koncentracija onečišćenja korištene su *Kriging*, *Natural Neighbour*, *Spline* i *Inverse Distance Weighted* metode za interpolaciju, a koje se nalaze unutar opcija *Spatial Analyst* alata.

Kao model za ispitivanje određeno je područje od 23,6 km² u okviru kojeg se nalazi vodocrpilište Mala Mlaka, a koje je i samo u blizini poljoprivrednih površina, odnosno pod mogućim utjecajem onečišćenja izazvanih prekomjernim i nekontroliranim korištenjem gnojiva.

2. Geološke i hidrogeološke značajke

2.1. Geološke značajke

Zagrebački vodonosnik sastoji se od dva vodonosna sloja. Slojevi su sačinjeni od srednje i gornje pleistocenskih te holocenskih naslaga. Na tom području tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena nalazila su se jezera i močvare, a okolno gorje (Medvednica, Marijagorička Brda i Žumberačko gorje) bila su kopna izložena intenzivnoj eroziji i denudaciji. Trošeni materijal nošen je potocima i taložen u jezerima i močvarama (Velić i Saftić, 1991). Početkom holocena, klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Zbog čestih klimatskih promjena transport materijala bio je promjenjivog intenziteta. Za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja intenzitet transporta je bio pojačan, dok se za vrijeme suhih i hladnih razdoblja intenzitet transporta smanjivao. Osim na klimu, tektonika je imala utjecaja i na procese taloženja. Posljedica takvih uvjeta taloženja je heterogenost i anizotropija vodonosnika te neujednačena debljina naslaga (Velić i dr., 1999).

Na Slici 2-1. vidljivo je kako se aluvijalne naslage na sjeveru naslanjaju na proluvijalne, pretežito glinovite naslage, koje zatim prelaze u slabopropusne tercijarne naslage južnih obronaka Medvednice. Zbog male kontaktne površine na zapadnom rubu, komunikacija zagrebačkog vodonosnika sa samoborskim je slaba. Istočni rub sustava je izlazni, ali je zbog smanjene propusnosti ograničenog protoka. Zagrebački vodonosnik se na jugu naslanja na klastične sedimente Stupničke terase koji bočno prelaze u naslage gornje paludinskih slojeva, koji izgrađuju sjeverne padine Vukomeričkih Gorica. Na površini su samo naslage gornjeg pleistocena, čiji je postanak u svezi s klimatskim promjenama toga doba i taloženjem čestica veličine silta, koje su donošane vjetrom. Naslage srednjeg pleistocena odlikuju se velikom propusnošću zbog izraženije količine pjeskovitog i šljunkovitog materijala, za razliku od glinovitih slojeva kojih ima manje i koji su tanji. Približno od 150 metara dubine na više počinju uglavnom sitno i srednjezrnati šljunci, dok prema višim nivoima krupnoća zrna raste (Bačani i Posavec, 2009).

nanosu prevladava pijesak, dok je šljunak podređeno prisutan. Proluvijalne i deluvijalnoproluvijalne naslage se teško mogu međusobno razlikovati zbog vrlo sličnog litološkog sastava koji je u tijesnoj svezi sa sastavom stijena koje izgrađuju njihovo neposredno zaleđe. Debljina ovih sedimentata nije veća od 10 metara. Sedimenti poplava leže na sedimentima terasa kao tanki pokrivač, na širokom prostoru doline Save. Sedimenti su nastali taloženjem sitnozrnastog materijala (siltozne gline, pjeskovito–glinoviti siltovi), zaostalog na širokim prostorima nakon poplava i vraćanja riječnog toka u matično korito. Barski sedimenti istaloženi su u području recentnih močvarišta. Zbog nepropusne podloge, voda se ovdje zadržavala veći dio godine s vrlo polaganim taloženjem glinovitih siltova. Talosi su neznatnih debljina (Bačani i dr., 2005).

2.2. Hidrogeološke značajke

Zagrebački vodonosnik je otvoreni vodonosnik. Rubne granice vodonosnika čine u hidrauličkom smislu nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu, granica dotjecanja na jugu te granica otjecanja na istoku. Generalni smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku/jugoistoku (Bačani i Posavec, 2009).

Napajanje vodonosnika se pretežito ostvaruje (1) infiltracijom iz rijeke Save; (2) infiltracijom oborina; (3) infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; (4) dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika; te (5) dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica (Bačani i Posavec, 2008).

Analizom karata ekvipotencijala utvrđeno je da Sava za vrijeme visokih voda napaja vodonosnik duž cijelog toka, dok za vrijeme srednjih i niskih voda na pojedinim dijelovima toka dolazi do dreniranja vodonosnika što nepovoljno utječe na razine podzemne vode, a s time i na raspoložive količine za vrijeme dužih sušnih razdoblja. Sava je svojim koritom usječena u aluvijalne holocenske naslage koje su dominantno zastupljene šljuncima izrazito visoke hidrauličke vodljivosti (Bačani i Posavec, 2008). U zapadnim predjelima vodonosnika hidraulička vodljivost je vrlo visoka i premašuje 3000 m/dan, dok dalje prema istoku opada pa tako kod Črnkovca iznosi oko 2000 m/dan, a nešto istočnije i manje od 1000 m/dan (Urumović i Mihelčić, 2000). Transmisivnost vodonosnika doseže najveće vrijednosti na području Črnkovca (50.000 m²/dan) zbog visokih iznosa kako hidrauličke vodljivosti tako i debljine vodonosnog sloja (Brkić i Biondić, 2000). Uspoređujući nivograme Save s nivogramima razina podzemne vode mjerenih na piezometrima u neposrednoj blizini Save

duž cijelog toka na istraživanom području zapaža se izuzetno dobra povezanost vodostaja Save i razina podzemne vode. Miletić i Bačani (1999) temeljem vodne bilance za 1998. godinu zaključuju da doprinos Save u obnavljanju količina podzemne vode iznosi oko 73%.

Analiza kretanja razina podzemne vode u razdoblju od 1950. godine, tj. od kada mjerenja traju, pa do danas pokazala je da su razine podzemne vode od 1950. godine opadale sve do sredine 1993. godine u prosjeku 1-2 m svakih 10 godina na području cijelog vodonosnika. Početkom devedesetih trend opadanja razina nakratko je zaustavljen izgradnjom vodnih stuba na rijeci Savi kod termoelektrane-toplane (TE–TO) Zagreb i to na području uzvodno od odvodnih stuba, no ubrzo nakon izgradnje trend opadanja je nastavljen sličnim intenzitetom (Bačani i Posavec, 2008). Razlozi opadanja razina podzemne vode mogu se najvećim dijelom potražiti u (1) izgradnji nasipa za obranu od poplava duž rijeke Save koji su spriječili povremena plavljenja zaobalnog područja, a time i potencijalnu infiltraciju vode s poplavljenih područja u vodonosnik; (2) procesu snižavanja korita rijeke Save koje je najvećim dijelom uzrokovano izgradnjom akumulacija na Savi uzvodno od Zagreba, regulacijom pritoka i šljunčarenjem iz korita Save (Bonacci i Trninić, 1986), a za posljedicu ima snižavanje vodostaja rijeke Save; te (3) u sve većoj eksploataciji podzemne vode za potrebe vodoopskrbe Grada Zagreba. Ukupna crpna količina na zagrebačkim crpilištima se od 1983. godine, kada je iznosila oko 3300 l/s, povećavala, pa je 1993. godine iznosila oko 4000 l/s, a 2003. godine oko 5400 l/s. 2013. godine ukupna crpna količina na zagrebačkim crpilištima je iznosila oko 4400 l/s. Povećanje crpne količine od 1993., pa do 2003. godine nije povezano samo s ubrzanim razvojem grada i povećanjem broja stanovnika, nego i sa sve starijom vodoopskrbnom mrežom čiji procijenjeni gubici prema podacima Vodoopskrbe i odvodnje d.o.o. (2003) iznose oko 40%. Pad ukupne crpne količine od 2003. godine prema danas može se pripisati smanjenju potreba za vodom koja se isporučuje gospodarstvu, te smanjenju industrijske potražnje, što nije samo posljedica propadanja industrije, već i razvoja novih tehnologija koje omogućuju veće proizvodne kapacitete uslijed korištenja manjih količina vode (Kovač, 2015).

Na razine podzemne vode zagrebačkog vodonosnika u velikoj mjeri utječu i vodne stube kod termoelektrane-toplane (TE–TO). Prosječni pad vodostaja Save duž toka na području Zagreba iznosi oko 0,4 m/km dok na dijelu toka od hidrološke stanice “TE–TO dovodni kanal” do hidrološke stanice “TE–TO donja voda”, čija je međusobna udaljenost oko 620 m, iznosi u prosjeku oko 5 ili 8 m/km. Ovakva razlika vodostaja Save na ovako maloj udaljenosti uzrokuje oko 20 puta veći prosječni pad vodostaja Save nego na ostalim

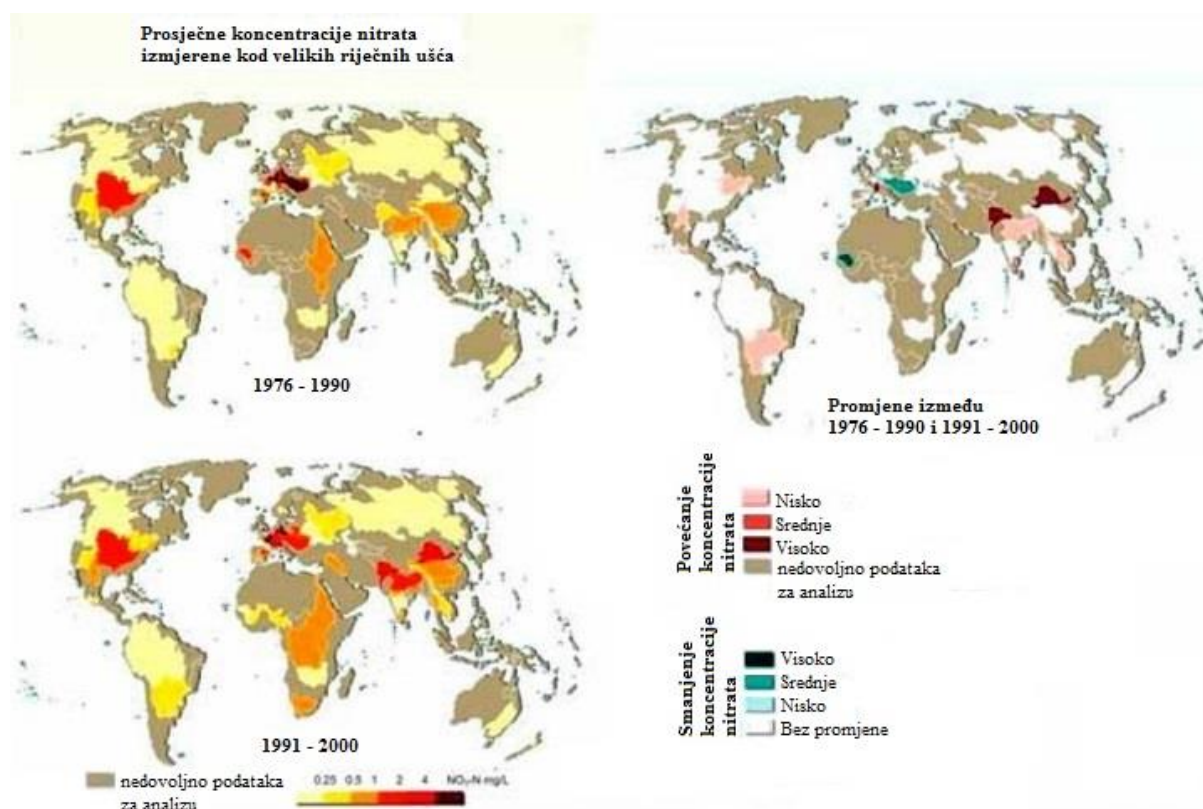
dijelovima toka, a što se u velikoj mjeri odražava i na razine podzemne vode (Bačani i dr., 2011). Čipčić (2008) određuje i kvantificira utjecaj vodne stube na razine podzemne vode temeljem analize nivograma piezometara na području uzvodno i oko vodne stube i zaključuje da se područje utjecaja vodne stube nalazi uzvodno od vodne stube sve do podsusedskog praga, a bočne granice su odsjeci savske terase s time da je utjecaj najveći u neposrednoj blizini vodne stube i iznosi nešto više od 3 m, a kod podsusedskog praga se približava nuli.

3. Nitrati u podzemnoj vodi

Potreba biljaka za dušikom čini ga jednim od esencijalnih elemenata za održivost poljoprivrede (Delgado, 2002; Shrestha i Ladha, 2002; Lake i dr., 2003; Schröder i dr., 2004). Međutim onečišćenje podzemnih voda nitratima je problem širom svijeta (Goodchild, 1998; Joosten i dr., 1998; Birkinshaw i Ewen, 2000; Saadi i Maslouhi, 2003; Kyllmar i dr., 2004; Liu i dr., 2005). Kontinuirano širenje poljoprivredne proizvodnje dovelo je do negativnih posljedica za okoliš poput: erozije tla, smanjenja biološke raznolikosti, onečišćenja tla, podzemnih i površinskih voda. Najveći negativni utjecaj uzrokovan je prevelikom upotrebom organskih i anorganskih gnojiva, te pesticida koji služe za održavanje plodnosti tla i zaštitu bilja. Korištenje dušika, odnosno nekih njegovih oblika (nitrati dušik) u prekomjernoj količini može uzrokovati zdravstvene probleme kod djece i odraslih. Zbog svega navedenog važno je dobro razumjeti procese koji se javljaju u ciklusu kruženja dušika poput: nitrifikacije, denitrifikacije, ispiranja nitrata ili volatilizacije amonijaka. Nitrati su topljivi i negativno nabijeni, te stoga imaju veliku pokretljivost i potencijal za gubitak iz nesaturirane zone ispiranjem (DeSimone i Howes, 1998; Chowdary i dr., 2005). Široka upotreba gnojiva smatra se glavnim raspršenim izvorom nitrata koji se ispiru u podzemnu vodu (Postma i dr., 1991; Baker, 1992; Hubbard i Sheridan, 1994; Chowdary i dr., 2005). Osim toga, točkasti izvori nitrata, kao što su septičke jame, također doprinose onečišćenju podzemnih voda nitratima (MacQuarrie i dr., 2001).

Još u 1970-im, onečišćenje podzemnih voda nitratima (NO_3^-) je postao značajni ekološki problem koji se javio u mnogim dijelovima svijeta (Burden, 1982; Spalding i Exner, 1993; EEA, 2000; Beeson i Cook, 2004; Roy i dr., 2007). Posljedice povišenih koncentracija nitrata u vodi mogu biti razne bolesti kod djece i odraslih, primjerice methemoglobinemija i rak želuca (Lee, 1992; Wolfe i Patz, 2002). Osim zdravstvenih problema, povišene koncentracije nitrata mogu negativno utjecati i na okoliš. Povišene koncentracije nitrata su značajan čimbenik u procesu eutrofikacije u obalnim područjima gdje su dušični spojevi ograničavajući faktor odgovoran za onečišćenje (Howarth i Marino, 2006). Nakić i dr. (2001) navode kako su najčešći antropogeni izvori onečišćenja u područjima vodocrpilišta upravo nitrati koji su dospjeli u podzemne vode poljoprivrednim aktivnostima. Nadalje, istjecanje iz septičkih jama, neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi, atmosferska depozicija i primjena organskih gnojiva također doprinose onečišćenju nitratima. Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija su postavile granicu koncentracije od 11,3 mg

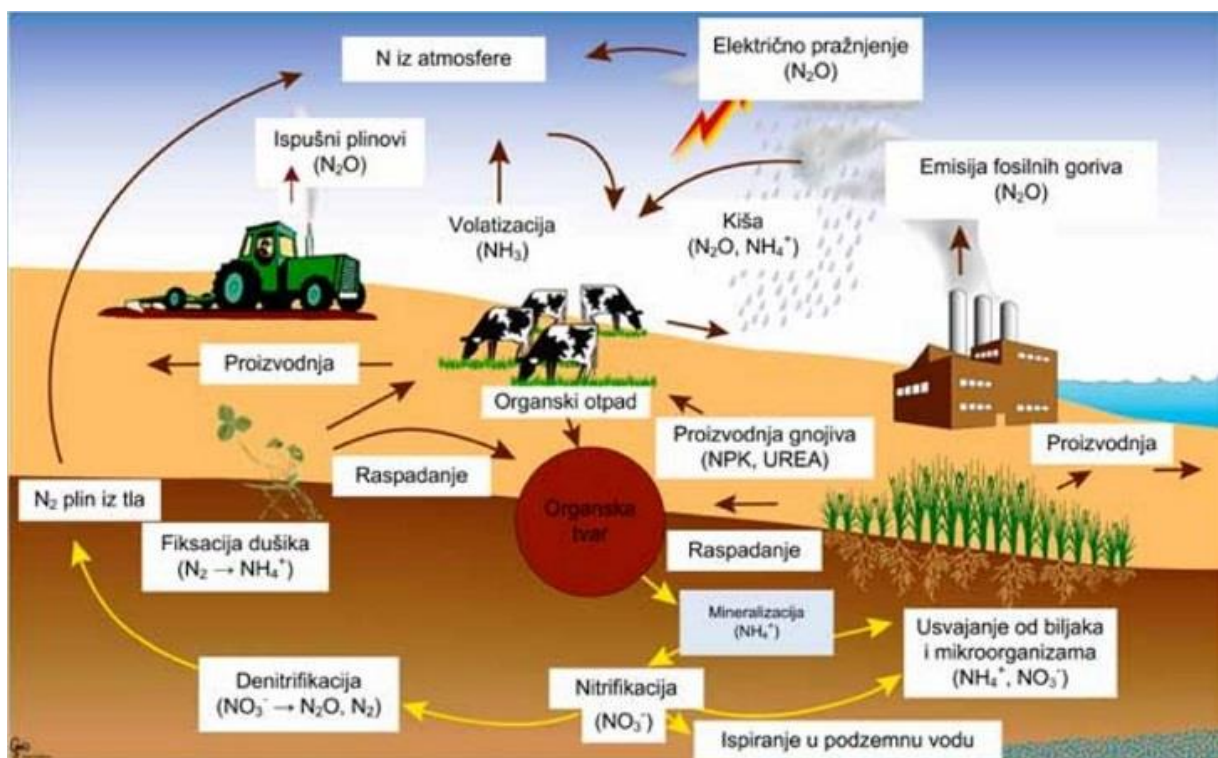
dušika (N) po litri, što je jednako 50 mg NO₃⁻ po litri (Drinking Water Directive 98/83/EC; WHO, 2004.). *Okvirna direktiva o vodama* (2000/60/EC) zahtijeva da svi podzemni vodonosnici postignu dobro stanje do 2015. godine. Na ozbiljnost problema onečišćenja podzemnih voda nitratima ukazala je Europska agencija za okoliš (engl. European Environment Agency - EEA) podacima o koncentracijama nitrata u zemljama EU (EEA, 2007). Udio vodonosnika s prosječnom koncentracijom nitrata većom od 25 NO₃⁻mg/l u 2003. godini je iznosio 80% u Španjolskoj, 50% u Ujedinjenom Kraljevstvu Velike Britanije, 36% u Njemačkoj, 34% u Francuskoj i 32% u Italiji (Filipović i dr., 2013). Iznimke su u skandinavskim zemljama i baltičkim zemljama gdje je manje od 3% vodonosnika sadržavalo prosječne koncentracije nitrata više od 25 NO₃⁻ mg/l (Filipović i dr., 2013). Uspoređujući podatke iz dva desetljeća, koncentracije nitrata u sjevernoameričkim i europskim rijekama su ostale nepromijenjene, dok velike rijeke južne, srednje, i jugoistočne Azije bilježe povišenje koncentracija nitrata (Slika 3-1.).



Slika 3-1. Prosječne koncentracije nitrata u rijekama i njihove promjene u svijetu (Filipović i dr., 2013)

Dušik je najvažniji nutrijent koji se koristi za ishranu bilja i generalno se dodaje u tlo u velikim količinama (Stevenson, 1982; Mengel i dr., 2006). U prirodi se javlja u obliku dva

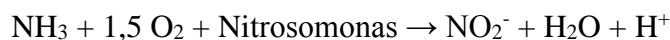
izotopa ^{14}N - 99,62 % i ^{15}N - 0,38 %, dok se njegova najveća količina javlja u atmosferi u obliku elementarnog plina N_2 (Filipović i dr., 2013). Dušik se još javlja u obliku dušičnog oksida (NO_x) i u vrlo maloj količini u obliku amonijaka. Ciklus dušika je uvjetovan različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima (Follet i Hattfield, 2001; Galloway, 1998). Izvori dušika za biljke mogu biti organski (stajski gnoj, gnojovka), anorganski (mineralna gnojiva), simbiozna fiksacija atmosferskog dušika kod nekih biljaka, električno pražnjenje u atmosferi i organska tvar u tlu (Bielek, 1984). Količina mineralnog dušika u tlu je formirana procesima mineralizacije i imobilizacije iz prirodnih i antropogenih izvora, te gubitcima iz tla (Nyle i Ray, 2002). Azam i dr. (1995) navode kako od ukupnog dušika dodanog u tlo oko 50% uzima biljka, oko 25% se veže u tlu i oko 25% se gubi putem ispiranja, denitrifikacije i drugih mehanizama. Vrlo je važno razumjeti procese koji se javljaju u ciklusu kruženja dušika kao što su: nitrifikacija, denitrifikacija, ispiranje nitrata ili volatilizacija amonijaka (Slika 3-2., Filipović, 2012; Filipović, 2013)



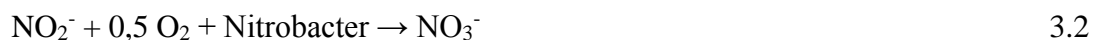
Slika 3-2. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović i dr., 2013)

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijevih iona, a odvija se u dva koraka: prvi korak je oksidacija amonijevih iona do nitrita, a zatim u drugom koraku u nitrata. Da bi

se proces odvijao, važna je prisutnost kemoautotrofnih bakterija koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika te tako pospješuju reakcije. Reakcije se mogu opisati formulama:



3.1



Nitrati nastali gore opisanim reakcijama biljci su dostupni, utječu na rast biljke ili mogu biti reducirani procesom denitrifikacije. Denitrifikacija je proces redukcije nitrata u plinovite oblike (N_2O i N_2). Redukcija se odvija u nekoliko koraka, a pospješuju ju heterotrofne bakterije kojima je potreban organski ugljik kao izvor energije.



Denitrifikacija se odvija pri specifičnim uvjetima u kontinentalnim i obalnim područjima (Seitzinger i dr., 2006). Općenito, denitrifikacija se odvija u uvjetima slabe prisutnosti kisika te su bakterije primorane koristiti kisik iz drugih izvora. Zbog visoke koncentracije kisika u atmosferi, denitrifikacija se odvija u anaerobnim okolišnim uvjetima gdje potrošnja kisika premašuje zalihe i gdje su na raspolaganju dovoljne zalihe nitrata (Canter, 1997). Takvi uvjeti mogući su u pojedinim tlima, podzemnoj vodi, močvarnim područjima te morskim i riječnim sedimentima.

Volatilizacija se događa kod svih dušičnih gnojiva koji su na bazi amonijaka (urea, NPK) (Jones, 2006).



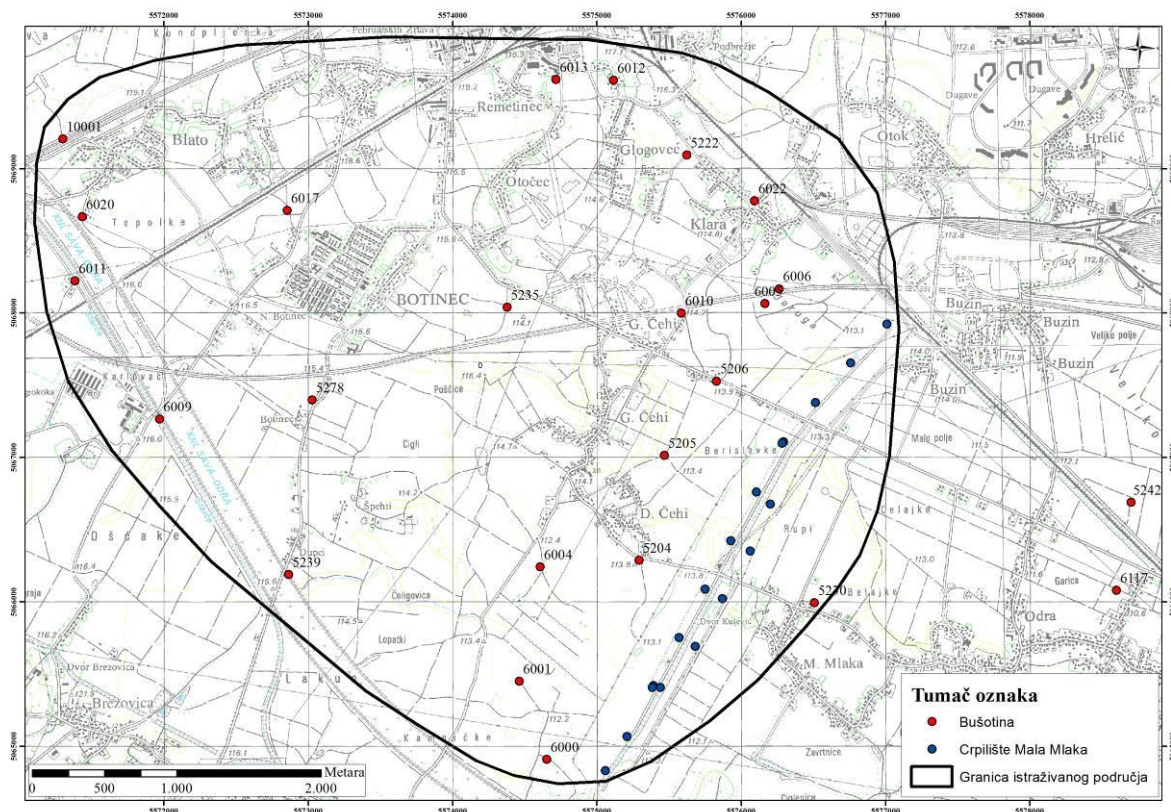
Posljednjih godina urea se intenzivno koristi u poljoprivrednoj proizvodnji zbog pristupačne cijene i visokog sadržaja dušika. Primjenom uree na površini tla može doći do volatilizacije u oblik NH_3 . Razgradnja uree do amonijaka je vrlo brza, jer je urea vrlo topiva u vodi budući da oko 1080 g/l može biti otopljeno pri 20°C (Wahl i dr., 2006). Povećanjem temperature, povećavaju se topivost i razgradnja uree. Kiselost tla također utječe na proces

volatilizacije (Ferguson i dr., 1984; Meisinger i Jokela, 2000). Veće brzine vjetra pridonose većim NH_3 gubitcima kroz povećanje prijenosa mase i razmijene zraka između površine tla i atmosfere, što ima i izravan utjecaj na brzinu volatilizacije (Fillery i dr., 1984; Sommer i Ersbøll, 1994). Također, sadržaj vode u tlu, ali i količina oborina usko su povezani s volatilizacijom uree. Sadržaj vode u tlu utječe na razgradnju i kretanje uree u tlu, procese hidrolize i konačno na kretanje produkata hidrolize uree (Ferguson i Kissel, 1986). Kako je sadržaj vode u tlu pod snažnim utjecajem oborina, Craig i Wollum (1982) u svojim istraživanjima zaključuju da se pri malim količinama oborina (<15 mm) povećava volatilizacija i smanjuje ispiranje u dublje slojeve tla. Raspored oborina isto tako utječe na proces volatilizacije, obzirom da se najviše gubitaka NH_3 događa u prvih nekoliko dana nakon primjene uree (Mugasha i Pluth, 1995; Van Der Weerden i Jarvis, 1997).

Nitratni ioni, zbog nesposobnosti vezanja na adsorpcijski kompleks tla su podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu (Wendland i dr., 2005; Mkandawire, 2008), a iz podzemne vode mogu se ukloniti samo procesima redukcije (Appelo i Postma, 2005). Količina i raspored oborina važniji su čimbenici koji utječu na koncentracije nitrata u podzemnim vodama. Pauwels i dr. (2000) su provedenim istraživanjima utvrdili da procesi denitrifikacije i razrijeđenja utječu na koncentracije NO_3^- u podzemnoj vodi, ali i da se povećanjem količine oborina povećava koncentracija nitrata. Mesić i dr. (2002) su u svojim istraživanjima zaključili da promjene u načinu korištenja tla mogu utjecati na povećanje ili smanjenje ispiranja dušika, a da su pritom osobito važni procesi mineralizacije organske tvari. Mustać i dr. (2011) navode da vremenska varijabilnost oborina uvelike uvjetuje procjeđivanje onečišćivala, a izraženija je u humidnijim područjima kroz višak vode koji utječe i na povišenje razine podzemne vode. Proces razgradnje gnojiva i brzina procjeđivanja nitrata ovise o oborinama, te se povećanjem količine oborina povećava i koncentracija dušika u podzemnim vodama. Monitoring podzemnih voda često pokazuje veliku prostornu i vremensku varijabilnost koncentracije onečišćivala koja je prisutna u plitkim vodonosnicima (Bjerg i Christensen, 1992; Hackten Broeke i dr., 1996). Velika je razlika u procesima kretanja onečišćivala između suhog i vlažnog dijela godine, te između zimskog razdoblja (bez usjeva) i razdoblja kada je na tlu uzgajana neka kultura. Vremenska varijabilnost koncentracija NO_3^- u podzemnoj vodi uvjetovana je aktivnostima na poljoprivrednim površinama, rasporedu i intenzitetu oborina, prihrani vodonosnika, navodnjavanju, unosu dušika, uzgajanoj kulturi itd., a svi ti faktori tijekom godine variraju (Hallberg, 1987; Macpherson, 1998; Filipović, 2013).

4. Nitrati u podzemnoj vodi istraživanog područja

U priljevnom području crpilišta Mala Mlaka odabrana su 22 piezometra čiji su podaci korišteni za izradu karata prosječnih godišnjih koncentracija nitrata. Koristili su se podaci od 1991. do 2013. godine. Karte su izrađene na površini od 23,6 km² (Slika 4-1.).



Slika 4-1. Karta istraživanog područja

Za potrebe izrade karata korišteni su podaci iz baze podataka projekta EGPV (Puni naziv: „Evidencija i gospodarenje podzemnim vodama“). Iz baze podataka projekta EGPV izdvojene su koncentracije nitrata iz 22 piezometra. Za svaku pojedinu godinu uzorkovanja na piezometrima izdvojene su maksimalna i minimalna koncentracija nitrata, dok je srednja koncentracija nitrata određena metodom aritmetičke sredine. Ukupno su napravljene 424 analize od mogućih 506, a sve zbog toga što na pojedinim piezometrima uzorkovanja nisu provedena svake godine. Svi proanalizirani podaci prikazani su u Tablici 4-1.

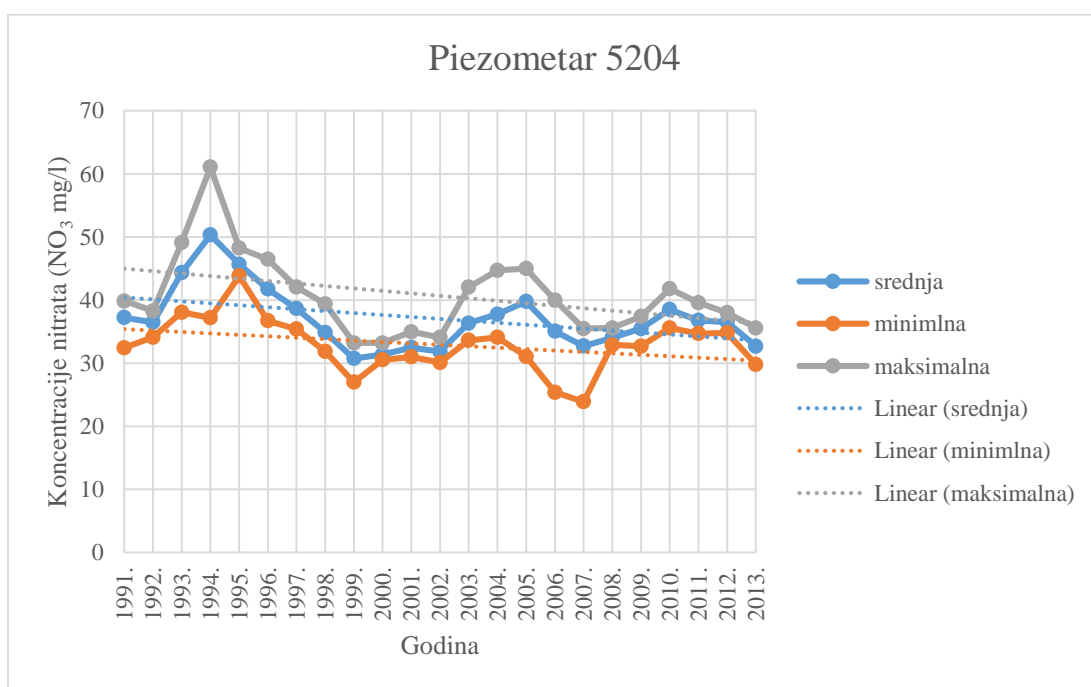
Tablica 4-1. Srednja, minimalna i maksimalna koncentracija nitrata

Šifra postaje	5204 (broj analiza)	5205 (broj analiza)	5206 (broj analiza)	5222 (broj analiza)	5230 (broj analiza)	5235 (broj analiza)	5239 (broj analiza)	5278 (broj analiza)	6000 (broj analiza)	6001 (broj analiza)	6004 (broj analiza)	6005 (broj analiza)	6006 (broj analiza)	6009 (broj analiza)	6010 (broj analiza)	6011 (broj analiza)	6012 (broj analiza)	6013 (broj analiza)	6017 (broj analiza)	6020 (broj analiza)	6022 (broj analiza)	10001 (broj analiza)
1991	srednja	37,23	39,68	27,91	21,04	-	-	34,24	23,02	25,38	-	-	-	-	-	-	9,05	7,77	-	-	16,2	-
	min	32,45	32,98	25,72	16,38	-	-	32,76	21,52	22,27	-	-	-	-	-	-	7,92	6,68	-	-	15,05	-
	max	39,84	43,38	30,1	26,56	-	-	35,42	25,23	27	-	-	-	-	-	-	10,18	8,85	-	-	17,35	-
1992	srednja	36,47	35,56	28,34	37,13	-	-	37,54	26,09	25,5	35,76	20,08	27,8	-	-	-	10,39	8,96	22,98	27,55	15,95	-
	min	34,13	33,56	25,1	20,19	-	-	37,45	25,37	23,24	34,49	17,75	16,96	-	-	-	7,92	6,68	11,95	25,54	13,46	-
	max	38,29	37,81	30,55	70,39	-	-	37,72	27,36	29,22	37,19	21,34	35,68	-	-	-	14,25	10,62	28,73	29,22	28,73	-
1993	srednja	44,34	43,07	32,76	35,04	-	-	44,78	32,87	28,42	44,57	23,73	36,35	-	-	-	9,23	9,12	35,27	31,87	20,31	-
	min	38,07	38,51	26,56	20,36	-	-	40,29	30,99	23,02	38,07	21,25	19,48	-	-	-	4,43	7,53	33,2	30,1	13,28	-
	max	49,14	50,03	35,42	87,65	-	-	47,81	37,19	34,97	53,57	26,12	54,45	-	-	-	10,62	10,62	38,51	34,09	31,87	-
1994	srednja	50,32	52,98	38,74	33,05	-	-	31,76	50,09	37,88	36,94	51,22	30,9	49,19	39,05	35,56	12,17	12,66	43,97	34,53	27,67	-
	min	37,19	39,4	33,65	27,45	-	-	28,33	39,84	31,43	28,78	22,14	31,87	34,97	25,68	-	8,41	8,85	40,73	29,66	18,15	-
	max	61,09	65,96	43,38	37,19	-	-	34,97	61,09	42,06	49,58	61,54	38,07	43,38	49,58	-	17,27	17,27	47,81	39,4	44,27	-
1995	srednja	45,68	48,7	40,57	31,43	-	-	30,28	47,81	29,22	29,33	43,14	21,85	35,02	36,67	26,56	43,05	8,94	9,03	43,37	32,65	19,86
	min	43,83	42,94	36,74	19,04	-	-	28,78	42,5	26,56	28,78	17,27	28,33	34,97	23,02	11	42,5	7,08	5	39,84	23,46	15,49
	max	48,25	58,88	47,37	65,52	-	-	31,43	55,34	37,19	32,76	47,81	25,23	47,37	38,96	30,55	44,27	11,95	6,64	45,6	38,51	24,35
1996	srednja	41,76	41,17	34,16	23,34	31,21	-	25,93	40,51	25,9	28,78	39,73	18,59	30,84	31,62	20,84	37,45	9,59	9,21	26,34	22,14	-
	min	36,74	34,53	30,55	17,27	25,23	-	19,92	30,1	22,58	34,97	15,94	20,36	17,27	20,36	17,27	34,97	7,97	5	24,79	19,04	6
	max	46,48	45,6	38,96	30,1	37,19	-	44,27	49,58	27,89	33,2	45,16	21,25	38,96	35,42	24,35	38,96	11,51	11,07	27,89	25,23	-
1997	srednja	38,65	36,42	36,3	25,23	-	-	21,43	36,66	26,32	23,62	36,3	18,19	32,92	33,29	22,32	40,73	9,74	8,96	14,83	28,89	21,25
	min	35,42	30,55	30,1	17,71	6	-	17,71	33,2	22,14	19,92	29,66	6,2	22,58	18,33	5	17,71	7,97	4	7,08	12,4	6
	max	42,06	42,94	39,84	30,99	-	-	32,32	38,96	28,78	31,87	42,06	34,53	40,73	37,63	25,23	50,47	10,62	10,18	18,59	31,87	27,89
1998	srednja	34,89	33,36	28,47	21,03	-	-	17,44	30,19	20,4	20,44	29,66	13,4	20,69	28,51	15,67	44,05	7,86	7,75	9,3	23,17	15,27
	min	31,87	31,43	23,02	16,82	6	-	14,17	17,71	11	18,15	11	10,62	11	18,59	11	13,28	7,08	4	8,85	21,69	12,4
	max	39,4	39,4	35,86	25,68	-	-	19,04	33,2	26,12	27,45	32,76	21,69	24,35	31,87	17,71	65,08	8,41	9,3	9,74	23,91	21,25
1999	srednja	30,74	29,66	28,16	24,86	33,42	-	20,22	31,95	24,51	30,27	16,93	35,76	31,95	20,02	33,42	9,52	9,3	11,73	22,36	18,3	-
	min	27	24,79	23,91	17,27	27,45	2	-	18,59	21,69	19,48	13	14,17	12	16,38	13	30,1	7,08	4	6,2	10,18	4
	max	33,2	37,19	30,55	31,43	39,4	-	-	21,25	36,74	29,66	27,89	36,3	18,59	40,29	52,25	22,58	37,19	11,95	11,07	13,72	25,23
2000	srednja	31,39	27,63	30,03	19,12	30,55	-	21,16	35,15	22,25	24,64	28,07	14,28	30,1	17,56	35,56	8,12	7,67	10,29	25,57	14,34	-
	min	30,55	24,79	26,56	13,72	29,22	2	-	19,48	32,76	20,36	21,69	12	11,51	12	25,68	12,4	34,53	5,31	4,87	24,79	12,4
	max	33,2	30,1	31,43	31,43	31,87	-	-	23,02	37,63	25,23	28,78	30,1	20,36	43,38	32,32	20,36	37,63	9,74	11,51	26,12	16,82
2001	srednja	32,46	31,62	26,56	20,14	28,33	-	22,43	36,67	25,2	30,66	30,47	16,68	25,12	32,83	18,04	36,74	8,74	7,97	10,4	22,58	20,54
	min	30,99	28,33	23,91	12,84	26,12	2	-	18,15	31,87	21,25	27	12	11,95	12	19,04	13,72	5,31	4	6,2	9,74	4
	max	34,97	36,3	29,66	29,66	30,55	-	-	26,56	50,03	27,89	34,09	34,53	19,48	33,2	40,73	20,81	43,83	10,62	9,3	11,07	25,68
2002	srednja	31,83	31,43	29,86	20,19	29	-	21,16	35,56	25,28	24,91	29,66	15,35	24,5	35,86	17,51	37,04	6,79	7,3	10,98	26,78	15,67
	min	30,1	28,78	26,12	9,74	27,89	2	-	18,15	31,87	23,02	24,91	12,4	9	18,15	9	11,07	9	33,2	4,87	6	6
	max	34,09	38,07	31,43	29,22	30,1	-	-	25,23	39,84	29,66	34,53	33,65	18,15	30,99	41,61	21,25	38,96	11,07	11,07	11,95	32,76
2003	srednja	36,34	33,5	33,08	20,81	21,03	-	21,78	38,18	26,97	29,77	32,14	17,09	27,52	39,4	21,5	37,78	6,05	7,08	13,87	25,53	19,39
	min	33,65	31,43	28,33	12,84	19,92	2	-	19,48	37,19	23,91	24,79	12	30,1	13,28	18,59	30,99	4	17,71	9	4,43	3
	max	42,06	38,51	35,86	29,22	22,14	-	-	25,23	40,29	30,99	37,19	19,48	32,76	46,93	23,91	38,96	7,53	8,85	16,82	27	37,19
2004	srednja	37,78	36,45	31,34	21,91	17,93	-	20,03	36,63	28,28	31,38	35,56	17,18	25,06	42,28	19,26	40,08	7,97	8,26	11,81	25,23	16,16
	min	34,09	31,43	29,66	11,95	15,94	2	-	18,15	34,97	23,02	30,99	9	12,4	15,49	10	34,53	4	15,05	10	36,3	3
	max	44,71	45,16	32,76	33,2	19,92	-	-	23,02	39,4	34,09	40,29	40,73	22,58	36,3	53,57	23,46	44,27	14,17	12,4	13,28	26,56
2005	srednja	39,78	40,8	34,57	-	19,75	-	23,65	42,65	34,69	36,9	40,07	19,57	31,02	44,1	22,71	42,04	9,2	9,5	13,17	26,7	20,55
	min	31,07	36,6	30,7	-	13,6	2	-	21,9	37,5	32	10	32,9	10	37,3	11	17,2	12	26,5	4	18,2	11
	max	45	45,2	42,3	-	25,9	-	-	25,6	45	42,3	41,5	42,5	21,5	36,5	45,8	25,7	45,3	11,3	11,4	13,2	28
2006	srednja	35,06	35,76	36,07	-	8,65	-	19,65	37,6	27,95	28,69	33,27	18,88	27,38	39,05	22,87	36,37	18,83	11,3	11,1	14,4	26,93
	min	25,4	29,2	26,5	-	6,6	2	-	18,7	33,6	24,8	9	23	8	28,9	11	10,2	10	22,6	10	34,3	4
	max	40	44,2	38	-	10,7	-	-	21,1	42,9	33,1	37,4	24,6	35,4	41,02	26,9	38,9	13,7	12,6	16,8	27,8	23,4
2007	srednja	32,73	29,73	31,73	-	20,17	30,38	20,03	29,45	24,24	23,99	29,07	-	23,29	32,55	17,54	31	-	9,27	10,7	21,03	15,4
	min	23,9	22,8	22,3	-	8,7	3	-	21	18,6	27,4	4	21,9	12	20	12	24,4	12	20,1	12	29,6	4
	max	35,5	32,8	36,3	-	30,9	35,4	21	32,6	25,9	30,9	-	-	-	26,8	35,9	18,8	-	10,6	11,2	23,3	18,4
2008	srednja	34,04	33,69	27,82	-	20,77	30,78	18,95	28,45	25,88	25,53	30,24	-	27,66	33,35	16,4	27,43	-	8,37	10,2	13,57	14,45
	min	32,9	30,2	20,2	-	7,3	3	29,8	17,3	4	27,6	4	25,2	12	22,7	12	27,8	12	25,2	12	32,7	4
	max	35,6	58,8	34,2	-																	

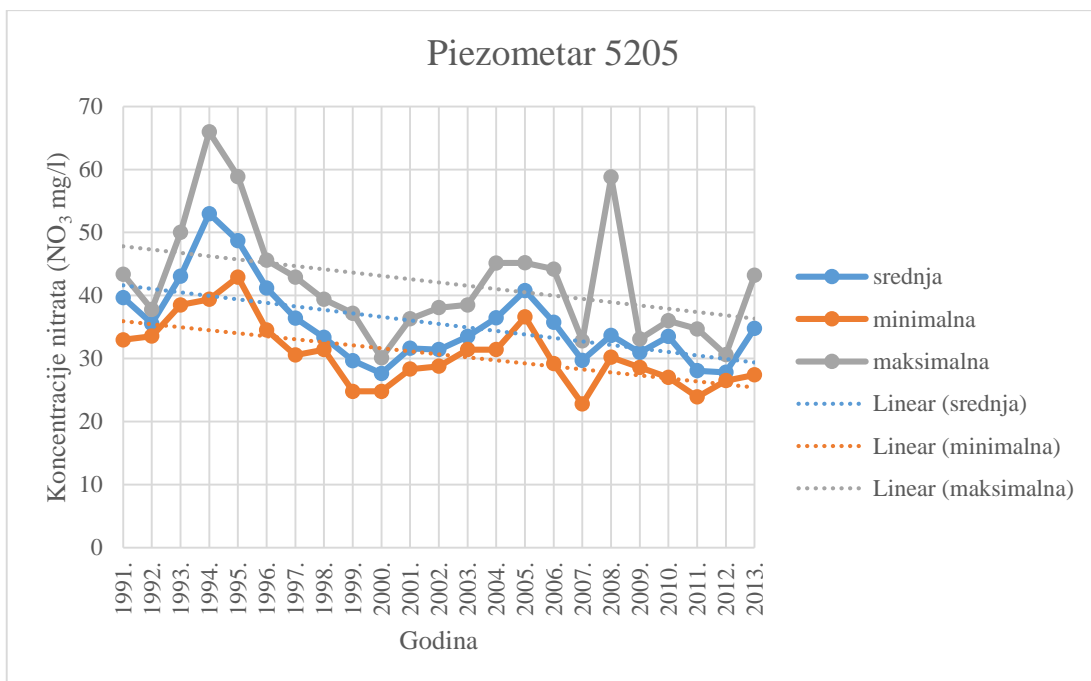
Analizom podataka iz Tablice 4-1. ustanovljene su najviše srednje godišnje koncentracije NO₃ (mg/l) na piezometrima 5204 – 37,02 NO₃ mg/l (Slika 4-2.), 5205 – 35,49 NO₃ mg/l (Slika 4-3.), 5278 – 36,05 NO₃ mg/l (Slika 4-4.), 6004 – 35,27 NO₃ mg/l (Slika 4-5.) i 6011 – 35,82 NO₃ mg/l (Slika 4-6.). Najveća koncentracija NO₃ (mg/l) izmjerena je 23. studenog 1993. godine na postaji broj 5222, a iznosila je 87,65 NO₃ mg/l, dok je najmanja koncentracija NO₃ mg/l izmjerena 20. studenog 2009. godine na postaji broj 10001 i iznosila je 1,8 NO₃ mg/l. Na Slikama 4-2. do 4-6. prikazane su maksimalne i minimalne godišnje koncentracije nitrata.

Na svih pet piezometara karakterističan je blago opadajući trend koncentracija nitrata, ukoliko se promatra cijelo razdoblje monitoringa u trajanju od 22 godine. Međutim, kada bi se dijagrami podijelili na manje segmente vidjelo bi se da to baš i nije tako. Može se vidjeti da u prvih desetak godina trendovi na svih pet dijagrama odražavaju pravo stanje, odnosno koncentracije opadaju u skladu s trendom, ali ako se gleda samo posljednjih sedam godina, vidljivo je da koncentracije NO₃ rastu, odnosno da su trendovi blago uzlazni.

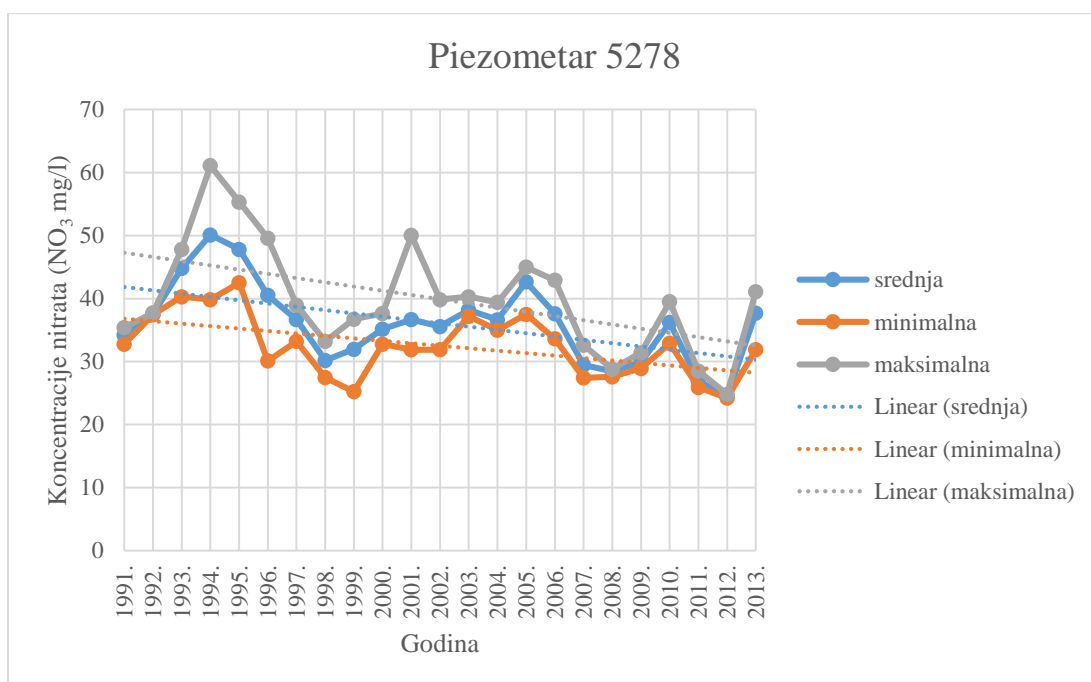
Obzirom da je Mala Mlaka područje s razvijenom poljoprivredom i brojnim oranicama, velika je vjerojatnost da najveći utjecaj na kretanje koncentracija NO₃ ima upravo poljoprivredna proizvodnja, odnosno korištenje raznih gnojiva i ostalih nadomjestaka kojima se povećava plodnost tla.



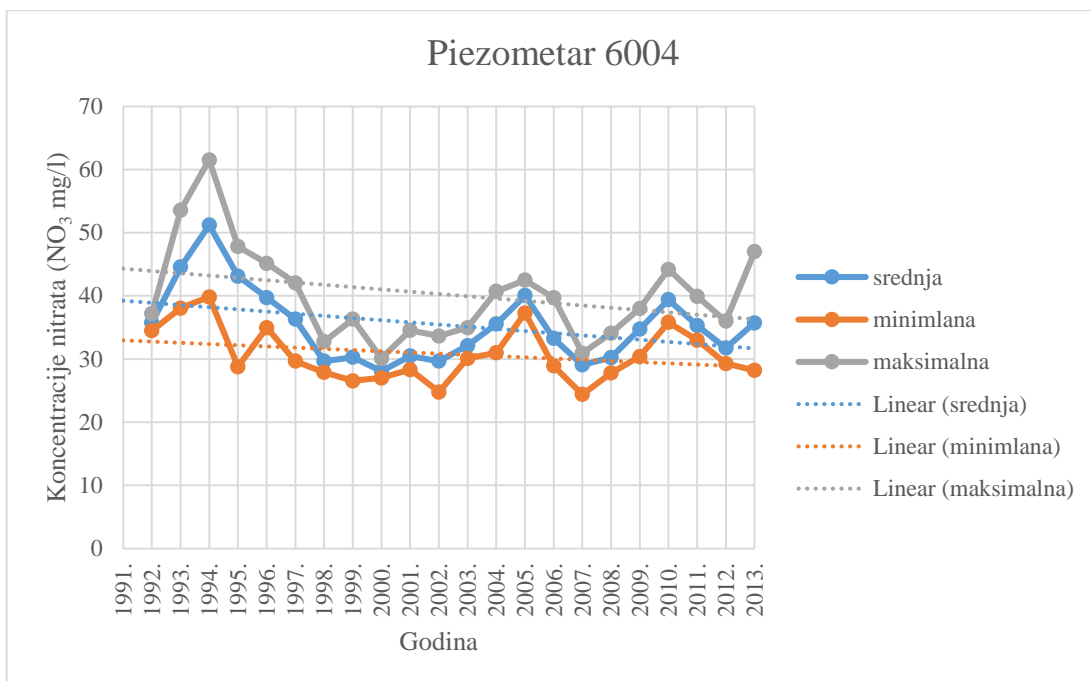
Slika 4-2. Koncentracije NO₃ (mg/l) za piezometar 5204



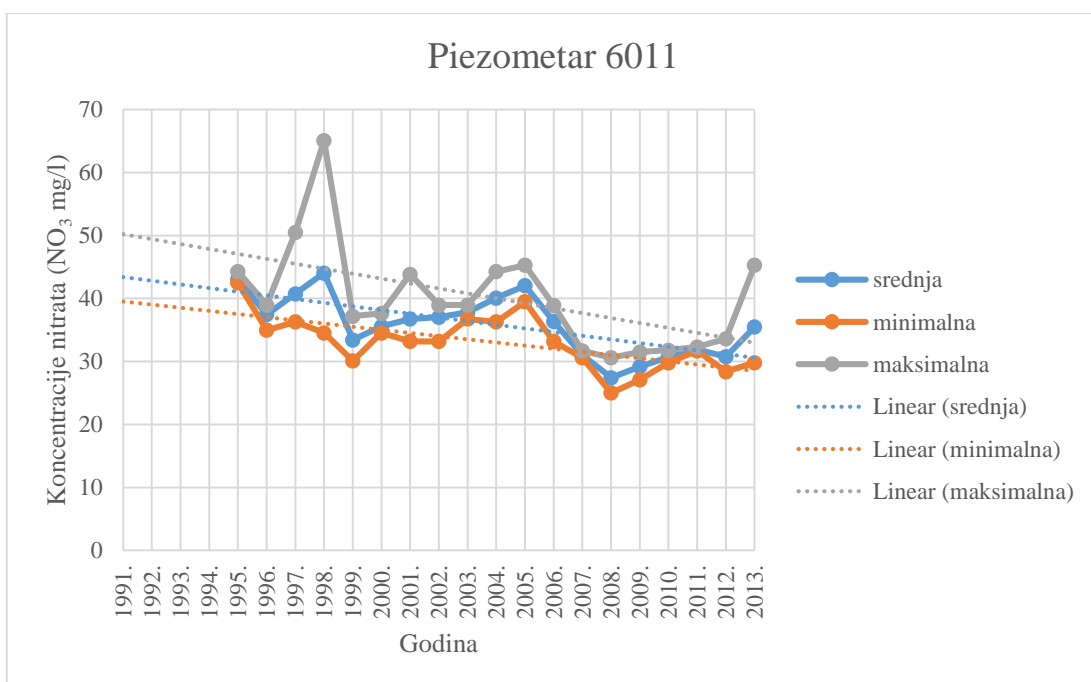
Slika 4-3. Koncentracije NO₃ (mg/l) za piezometar 5205



Slika 4-4. Koncentracije NO₃ (mg/l) za piezometa 5278



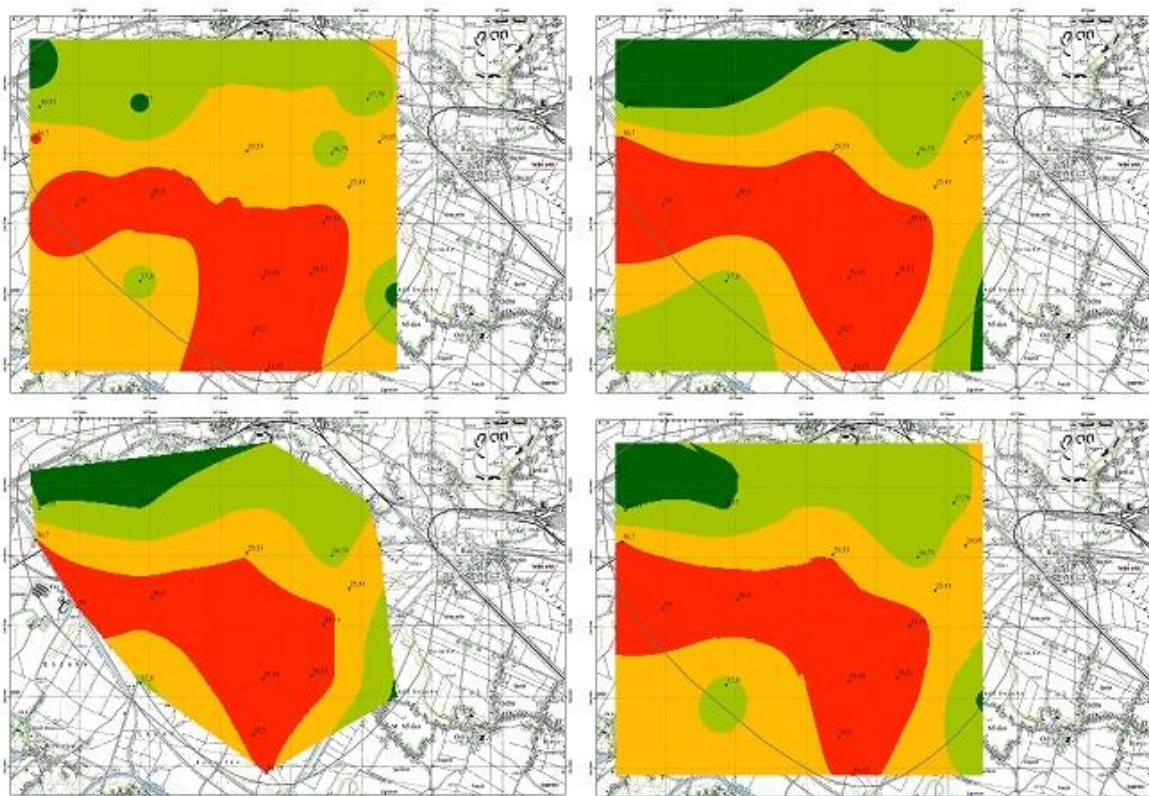
Slika 4-5. Koncentracije NO₃ (mg/l) za piezometar 6004



Slika 4-6. Koncentracije NO₃ (mg/l) za piezometar 6011

5. Izrada karata koncentracija nitrata na istraživanom području

Za izradu karata koncentracija nitrata korištene su srednje godišnje koncentracije nitrata iz Tablice 4.1. Podaci su uneseni i obrađeni u softveru ArcMap 10.1. Pomoću dodatne ekstenzije *Spatial Analyst*, koja se nalazi unutar *ArcToolbox-a*, napravljene su po četiri pomoćne karte za svaku godinu monitoringa, s četiri različite metode interpolacije (Slika 5-1.). Korištene metode interpolacije su: *Inverse Distance Weighted*, *Kriging*, *Natural Neighbour* i *Spline*. Nakon što su napravljene 4 pomoćne karte trebalo ih je analizirati i odabrati najbolju i najtočniju pomoćnu kartu, odnosno dijelove karte koji će se kasnije koristiti za izradu konačne karte. Analiza i odabir najboljih i najtočnijih karata napravljeni su na temelju do sad stečenih iskustava i znanja u interpoliranju. Prvenstveno se tražilo da korištene koncentracije budu u za njih predviđenim bojama na karti, tj. da se podudaraju sa legendom, a zatim da linije i oblici poligona budu što pravilniji, zaobljeniji i jednostavniji. U slučaju kada ni jedna od navedenih karata, odnosno metoda interpolacije nije davala zadovoljavajuće rješenje pristupilo se ručnoj izradi, bolje rečeno metodi linearne interpolacije.



Slika 5-1. Pomoćne karte za 2010. godinu

5.1. Kriging

Postupak *kriginga* smatra se naprednom interpolacijskom metodom za procjenu vrijednosti regionalizirane varijable u točkama odabrane mreže. Pojam mreže češće se u praksi zamijenjuje izrazom *grid* koji je korišten u daljnjem tekstu. Pod pojmom regionalizirane varijable podrazumijeva se vrijednost distribuirana u prostoru poput debljine sedimenata, poroziteta, tlaka u ležištu itd. Regionalizirana varijabla često je i slučajna varijabla, barem u geologiji. Pod pojmom „slučajna” misli se da su vrijednosti te varijable dobivene prema nekoj funkciji razdiobe, poput normalne ili uniformne razdiobe (Malvić, 2005).

Kriging kao statistička metoda procjene imenovana je prema južnoafričkom inženjeru Krigeu (1951) koji ju je prvi upotrijebio i opisao prilikom procjene koncentracije rudače u ležištima zlata. Zatim je vremenom uslijedio daljnji teoretski razvoj metode, najvećim dijelom u francuskih znanstvenika, primjerice Matherona (1965).

Procjena *krigingom* se temelji na upotrebi postojećih točaka (tzv. kontrolne točke) čiji je utjecaj na procjenu izražen odgovarajućim težinskim koeficijentima. Pod izrazom „kontrolne točke“ u naftnoj geologiji uglavnom se podrazumijevaju lokacije bušotina s pripadajućim izmjerenim vrijednostima (Malvić, 2005).

Procjena načinjena *krigingom* podrazumijeva da su zadovoljeni određeni kriteriji. Prema njima procjena mora biti nepristrana te načinjena tako da je varijanca razlike između stvarnih i procjenjenih vrijednosti u odabranim točkama najmanja moguća. To se naziva još i varijanca *kriginga*. Nakon završetka procjene na odabranom gridu algoritam *kriginga* također računa predviđenu i stvarnu grešku procjene. Te vrijednosti se mogu usporediti s mjerenom vrijednošću na kontrolnoj točki koja je upotrijebljena kao ulazni podatak. Na taj način se određuje pouzdanost procjene te kvaliteta odabranog prostornog modela (Malvić, 2005).

Prilikom procjene vrijednosti *krigingom* svakom podatku uključenom u postupak dodijeljen je određeni težinski koeficijent (λ), kojim je procijenjen njegov utjecaj na ukupni proračun. Odnosi između postojećih vrijednosti i točke u kojoj se ona procjenjuje izražavaju se vrijednostima kovarijance ili variograma. Na taj način su određene zavisnosti i utjecaji pojedine lokacije obzirom na njezinu udaljenost od točke čija se vrijednost procjenjuje. Osnovna pravila kojima su definirane jednadžbe *kriginga* su sljedeća (Malvić, 2005):

- 1) Veličina i oblik područja (broj točaka grida) za koje se radi procjena vrijednosti određeni su izrazom $C(Z_k, Z_k)$, odnosno kovarijancom između vrijednosti izračunate *krigingom* sa samom sobom;
- 2) Udaljenost između točke koja se procjenjuje („k”) te kontrolne točke „i” određena je kovarijancom $C(Z_k, Z_i)$;
- 3) Raspored i međusobna udaljenost dviju kontrolnih točaka „i” i „j” predstavljena je vrijednošću kovarijance $C(Z_i, Z_j)$;
- 4) Kvaliteta procjene težinskih koeficijenata ovisi o načinjenom variogramskom modelu. U pravilu, model s većim brojem kontrolnih točaka, većim dosegom, manjim odstupanjem i bez anizotropije ima puno veću pouzdanost kod procjene težinskih koeficijenata.

Iz gornjih odnosa proizlazi nekoliko elementarnih pravila koja se povezuju uz algoritam *kringinga*. Vidljivo je kako se međusobni odnosi između kontrolnih točaka i točaka procjene definiraju preko kovarijanci. Uz kovarijance moguće je upotrebljavati sličan „alat”, odnosno semivariogramske krivulje kojima se također definira prostorna zavisnost podataka. U oba slučaja težinski koeficijent vezan uz pojedinu lokaciju postaje samo mjera njezine udaljenosti od točke procjene, a ne i stvarne vrijednosti podatka na toj lokaciji. Porast vrijednosti kovarijance ili semivariograma ukazuje na porast "reda" ili pouzdanosti procjene, odnosno veća vrijednost dobivena za neki par pokazuje da je i međusobni utjecaj tih točaka veći (Malvić, 2005). Dodatnu kvalitetu procjeni daje što pravilniji raspored kontrolnih točaka. U svakom slučaju *kriging* je svrstan među statističke interpolacijske tehnike označene kao "BLUE". Prevedeno s engleskog to bi značilo najbolji linearni nepristrani procjenitelj (engl. Best Linear Unbiased Estimators).

Princip rada *kringinga* najjednostavnije je prikazati nizom jednadžbi kojima je definiran. *Kringingom* se procjenjuju vrijednosti regionalizirane varijable na odabranoj lokaciji (Z_k), a na temelju postojećih okolnih vrijednosti (Z_i). Svako od tih postojećih vrijednosti pridružen je odgovarajući težinski koeficijent (λ_i), a način njihova proračuna je najzahtjevniji dio algoritma *kringinga*.

Vrijednost regionalizirane i slučajne geološke varijable može se definirati kao:

$$Z_i = Z(x_i) \tag{5.1}$$

gdje je x_i točka u kojoj je očitana vrijednost.

Vrijednost varijable procijenjene krigingom na temelju n okolnih kontrolnih točaka je:

$$Z_k = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times Z_i \quad (5.2)$$

gdje su:

λ_i - težinski koeficijenti (weights) za svaku lokaciju

Z_i - okolne poznate vrijednosti, tzv. kontrolne točke (control points)

Z_k - vrijednost procijenjena *krigingom*.

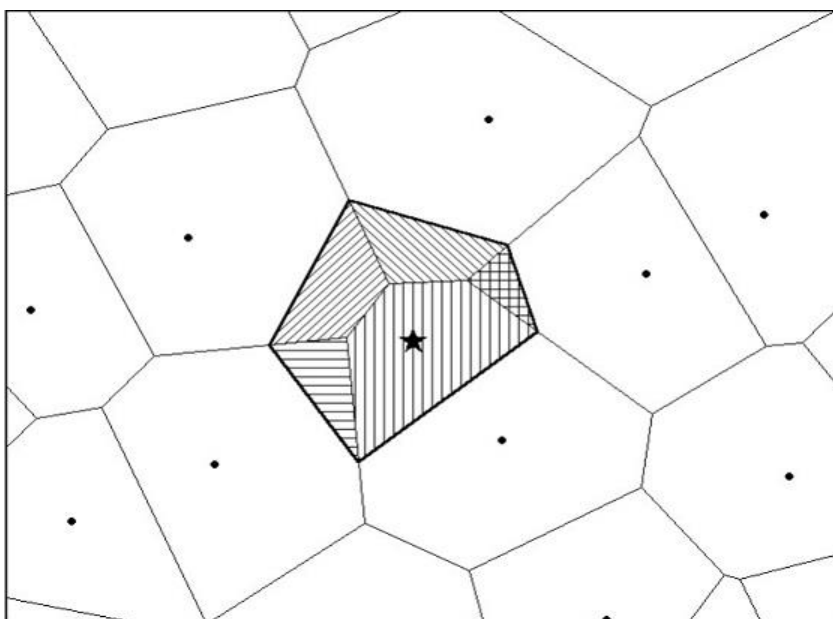
Sljedeći korak izračuna *kriginga* usmjeren je na procjenu odgovarajućih težinskih koeficijenata te na kraju na procjenu same vrijednosti Z_k . Do tih vrijednosti se dolazi rješavanjem sustava linearnih jednadžbi *kriginga*. Takvo znanje je neophodno za razumijevanje metode *kriging*, odnosno najučinkovitiju primjenu različitih tehnika te metode (Malvić, 2005).

5.2. Natural Neighbour (NN)

Metoda *Natural Neighbour* je tehnika geometrijske procjene koja koristi susjedna područja generirana oko svake točke u skupu podataka. Metoda je osobito učinkovita kod korištenja različitih prostornih podataka koji su grupirani ili linearno raspoređeni. Ova tehnika je napravljena tako da posebno naglašava lokalne minimume i maksimume u točkama i može biti postavljena tako da ograničava korištenje podataka koji idu iznad lokalnih maksimalnih vrijednosti, ili ispod lokalnih minimalnih vrijednosti. Metoda time omogućava stvaranje točnih površinskih modela iz skupova podataka koji su ili jako rijetko distribuirani ili jako linearni u prostoru.

Jednostavno rečeno, metoda *Natural Neighbour* koristi *area-stealing*, ili *area-weighting* tehniku za određivanje novih vrijednosti za svaki čvor mreže (grid node). Kao što je prikazano na Slici 5-1., *Natural Neighbourhood područje* najprije se određuje za svaku točku. Nakon toga, na svakom čvoru nove mreže, generira se novo *natural neighbourhood* područje tako da učinkovito pokriva različite dijelove okružujućih *natural neighbourhood*

područja, definirajući svaku točku. Vrijednost nove mreže računa se kao prosjek vrijednosti okolnih točaka proporcionalno otežana obzirom na sjecište svake točke (<http://lazarus.elte.hu>).



Slika 5-2. Prikaz *Natural Neighbourhood* područja

(<http://lazarus.elte.hu>).

5.3. Inverse Distance Weighted (IDW)

Inverse Distance Weighted metoda procjenjuje vrijednosti ćelije osrednjavanjem vrijednosti točaka uzorkovanja u blizini svake pojedine ćelije. Što se točka nalazi bliže centru ćelije, to će njen utjecaj biti veći u procesu osrednjavanja. Ova metoda pretpostavlja da varijabla koja je unijeta u kartu (kartirana) ima sve manji utjecaj na proces, što joj se udaljenost od lokacije uzorkovanja povećava (McCoy i Johnston, 2002).

S *Inverse Distance Weighted* metodom se može kontrolirati značaj poznatih točaka naspram interpoliranih vrijednosti, na temelju njihove udaljenosti od izlazne točke. Definiranjem velike snage, veći se značaj stavlja na bliže točke, i dobivena površina imat će više detalja. Definiranjem manje snage dat će se veći značaj udaljenijim točkama, što će rezultirati manjim brojem detalja (McCoy i Johnston, 2002).

Značajke interpolirane površine također mogu biti kontrolirane korištenjem fiksnog ili varijabilnog radijusa pretrage, koji ograničava broj ulaznih točaka koje se mogu koristiti za računanje svake interpolirane ćelije (McCoy i Johnston, 2002).

Fiksni radijus traženja zahtijeva udaljenost i minimalan broj točaka. Udaljenost određuje veličinu korištenog radijusa. Veličina radijusa je konstantna, tako je za svaku pojedinu ćeliju, radijus kruga koji se koristi za pronalazak ulazne točke jednak. Minimalan broj točaka ukazuje na minimalan broj mjernih točaka koje će se koristiti. Sve mjerne točke koje se nalaze unutar radijusa koriste se za izračun svake interpolirane ćelije. Kada je broj točaka u blizini manji od zadanog minimuma, radijus traženja se povećava dok ne obuhvati minimalan broj zadanih točaka. Fiksni radijus koristi se za svaku interpoliranu ćeliju. Shodno tome, ako mjerene točke nisu raspršene podjednako, što je rijetkost, vjerojatnije je da će broj mjerenih točaka biti različit za različita predviđanja (McCoy i Johnston, 2002).

S varijabilnim radijusom traženja, broj točaka korištenih za računanje vrijednosti interpolirane ćelije je zadan, što znači da će radijus varirati za svaku interpoliranu ćeliju, ovisno o tome koliko daleko će morati tražiti oko interpolirane ćelije kako bi dosegao zadani broj točaka. Također se može odrediti maksimalna udaljenost, koju radijus traženja ne smije premašiti. Ako radijus za pojedino susjedstvo dosegne maksimalnu udaljenost prije nego zahvati određeni broj točaka, predviđanje za lokaciju bit će izvedeno s onoliko mjernih točaka koliko ih je unutar maksimalne udaljenosti (McCoy i Johnston, 2002).

5.4. Spline

Često je u praksi neka funkcija poznata samo na nekom diskretnom skupu točaka. Potrebno je odrediti takvu aproksimaciju ove funkcije, koja se sa zadanom funkcijom podudara na tom skupu točaka. Ovaj problem naziva se problem interpolacije. Najčešće se aproksimacijska funkcija traži na prostoru polinoma kao interpolacijski polinom. Međutim, kada je broj točaka velik, interpolacijski polinom je visokog stupnja i kao takav neuporabiv u primjenama. Umjesto toga koristi se polinomna interpolacija po dijelovima. Najpoznatija interpolacija po dijelovima je *spline* interpolacija. Od svih *spline* funkcija, kubični interpolacijski *spline* je vjerojatno najviše korišten i najbolje izučen u smislu aproksimacije i brojnih primjena, od aproksimacije u raznim normama, do rješavanja rubnih problema za obične diferencijalne jednačbe. Ime „*spline*” označava elastičnu letvicu koja se mogla učvrstiti na rebra brodova kako bi se modelirao oblik oplata broda. Točna etimologija riječi

pomalo je zaboravljena, a u matematičkom smislu pojavljuje se prvi put u Eulerovim radovima, oko 1700. godine, i slijedi mehaničku definiciju elastičnog štapa (Grahovac, 2010).

Kubni *spline* je najčešći *spline* u primjenama. Za to postoje dva glavna razloga. Prvi je što je stupanj tri relativno nizak, pa računi nisu komplicirani. Drugi je što je taj stupanj dovoljno visok. Naime, graf polinoma trećeg stupnja u pravilu ima područja rasta i pada, lokalni minimum i lokalni maksimum, te točku infleksije. Ta važna svojstva grafa odgovaraju važnim karakteristikama opisa inženjerskog procesa. (<http://matematika.fkit.hr/novo>).

Općenito, za n zadanih točaka $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots (X_n, Y_n)$ računamo n kubnih funkcija $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)$ koje zadovoljavaju sljedeće uvjete:

1. Prva kubna funkcija prolazi kroz prvu i drugu točku, druga kroz drugu i treću, itd., dok posljednja funkcija prolazi kroz pretposljednju i posljednju točku. To znači da će, ukupno gledano, kubni *spline* prolaziti kroz sve točke;
2. Uvjet da susjedne kubne funkcije u zajedničkoj točki imaju jednake prve derivacije – to znači da postoji brzina promjene u točkama interpolacije, odnosno da postoji tangenta na graf kubnog *spline-a*;
3. Uvjet da susjedne kubne funkcije u zajedničkoj točki imaju jednake druge derivacije – to znači da postoji akceleracija u točkama interpolacije;
4. Uvjet koji omogućuje da *spline* bude jedinstveno određen – ako nema dodatnih informacija smatra se da su to tzv. prirodni uvjeti: $f_1''(X_1)=0$ i $f_n''(X_n)=0$

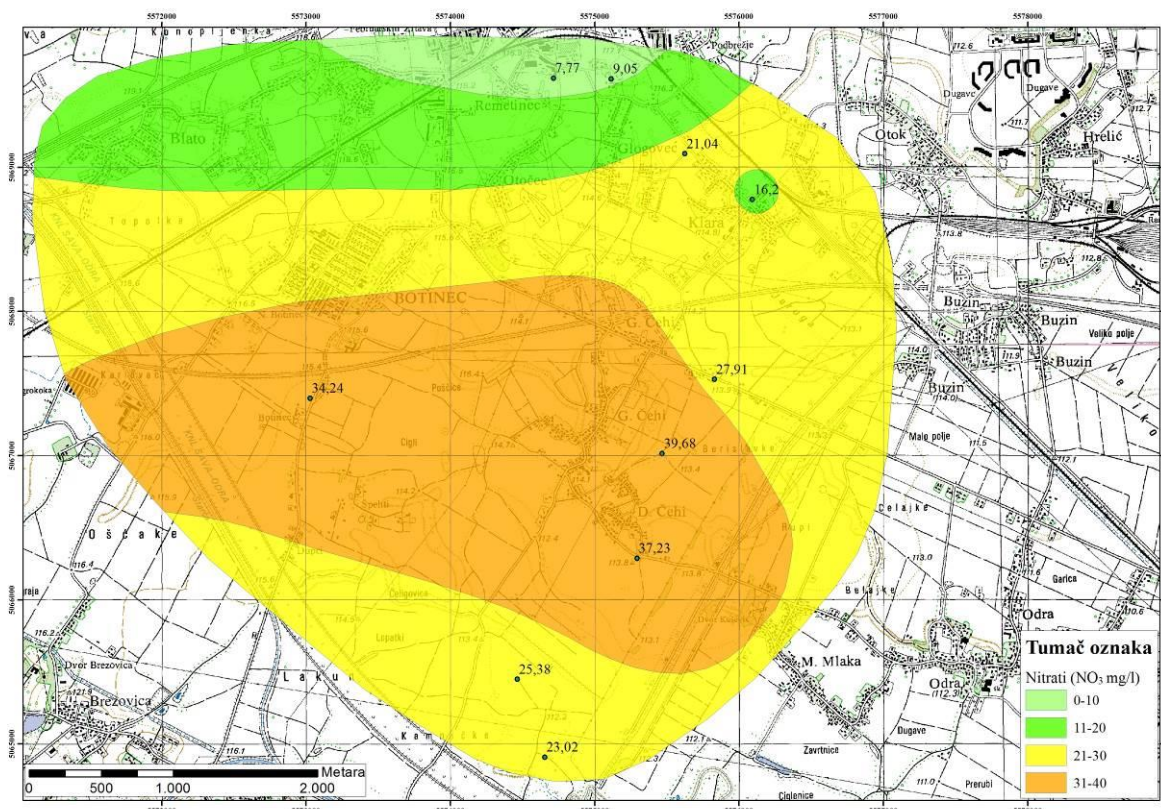
Spline procjenjuje vrijednosti koristeći matematičke funkcije koje umanjuju ukupnu zakrivljenost površine, što rezultira glatkim površinama koje prolaze točno kroz zadane točke. Ova metoda je najbolja za blago varirajuće površine, kao što su uzvišenja, razine podzemnih voda ili koncentracije onečišćenja (McCoy i Johnston, 2002).

U *ArcMap-u* postoje dvije *Spline* metode: *regularized* i *tension*. *Regularized* metoda stvara glatke, postupno promjenjive površine s vrijednostima koje mogu biti izvan raspona podataka uzorkovanja. *Tension* metoda podešava ukočenost površine prema karakteru modeliranog fenomena. Metoda stvara manje glatke površine s vrijednostima mnogo više

ograničenima rasponom podataka uzorkovanja. Za *regularized* metodu, težina definira treću derivaciju površine u izrazu za smanjenu zakrivljenost. Što je veća težina, to je glađa površina. Vrijednosti koje se unose moraju biti jednake ili veće od nule. Tipične vrijednosti su 0, 0,001, 0,01, 1, 5. Za *tension* metodu težina definira težinu naprezanja. Što je veća težina, to je grublja površina. Vrijednosti koje se unose moraju biti jednake ili veće od nule. Tipične vrijednosti su 0, 1, 5 i 10. Broj točaka identificira broj točaka korištenih u izračunu za svaku interpoliranu ćeliju. Što imamo više definiranih ulaznih točaka, to je svaka ćelija pod većim utjecajem udaljenijih točaka i površina je glađa (McCoy i Johnston, 2002).

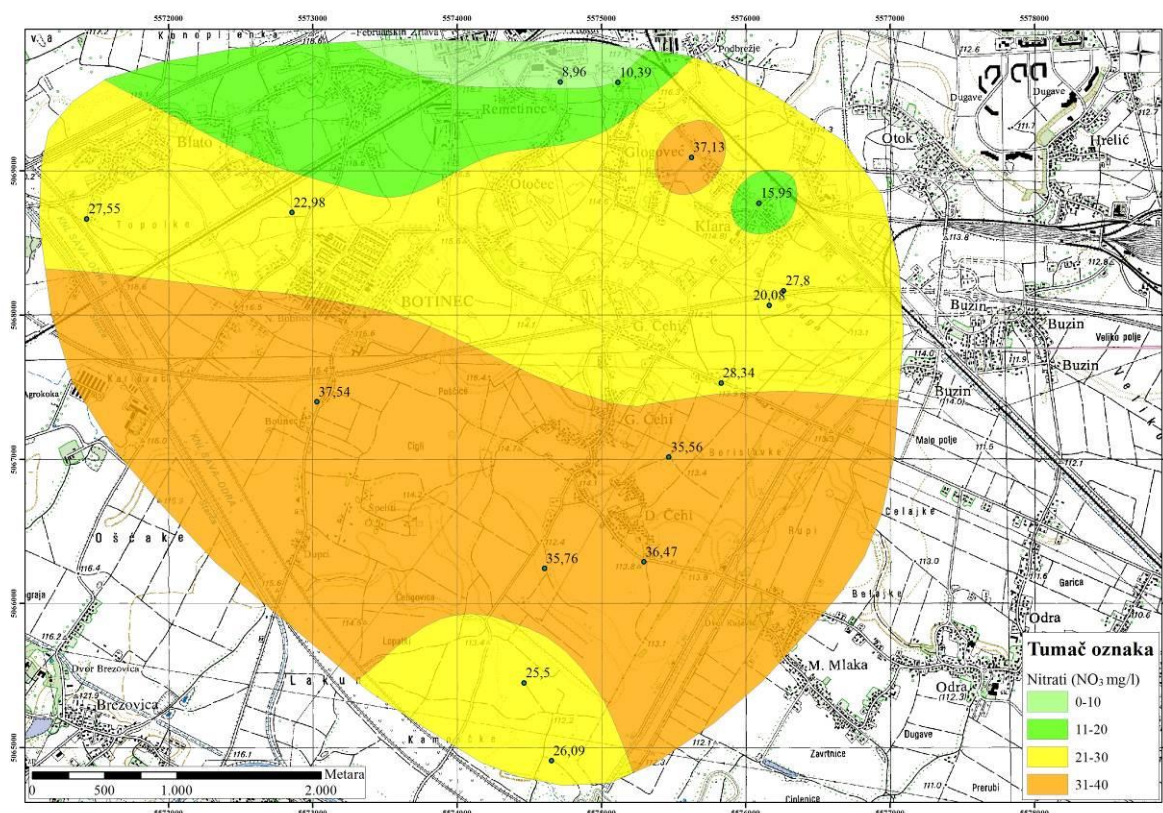
6. Karte prosječnih godišnjih koncentracija nitrata na istraživanom području

Na Slici 6-1. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1991. godinu. 1991. godine na istraživanom području uzimani su uzorci na samo 10 piezometara, a i broj uzetih uzoraka na pojedinom piezometru bio je vrlo mali, od dva, pa do maksimalnih pet uzoraka. Napravljene su tri pomoćne karte od četiri moguće, jer se metodom *Inverse Distance Weighted* iz nepoznatih razloga karta nije mogla napraviti. Pri izradi konačne karte korištena je samo pomoćna karta napravljena *Spline* metodom interpolacije, a dijelove koje nije bilo moguće napraviti uz pomoć navedene karte, zbog nedovoljnog broja piezometara i njihovog nepovoljnog rasporeda, napravljeni su ručno i metodom linearne interpolacije. Metoda linearne interpolacije korištena je za rubne dijelove, te u najvećoj mjeri za zapadni dio istraživanog područja, jer kako je vidljivo na samoj slici, devet od deset piezometara nalazi se na istočnom dijelu istraživanog područja.



Slika 6-1. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1991. godini

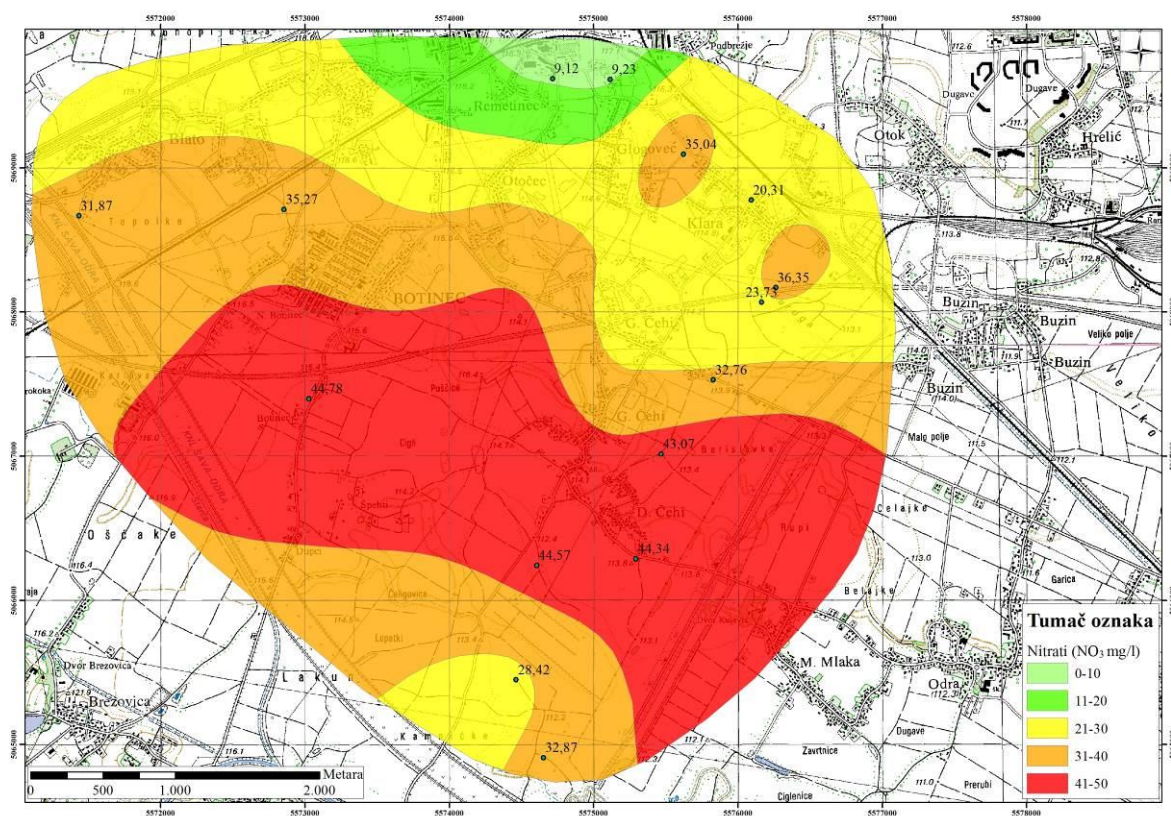
Na Slici 6-2. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1992. godinu. 1992. godine na istraživanom području uzimani su uzorci na 15 piezometara. Kao i godinu prije, broj uzetih uzoraka na piezometrima nije prelazio pet. Za ovu godinu napravljene su sve četiri pomoćne karte, a pri izradi konačne karte koristila se u najvećoj mjeri karta napravljena *Spline* metodom interpolacije, dok se za mali dio oko piezometara 5222 i 6022 koristila karta dobivena *Inverse Distance Weighted* metodom. Iako je broj piezometara korištenih za izradu karte veći nego na prijašnjoj slici, pomoćne karte napravljene opisanim metodama interpolacije nisu dovoljno velike da pokriju cijelo istraživano područje, te su i u ovom slučaju rubni dijelovi na nekim mjestima napravljeni ručno.



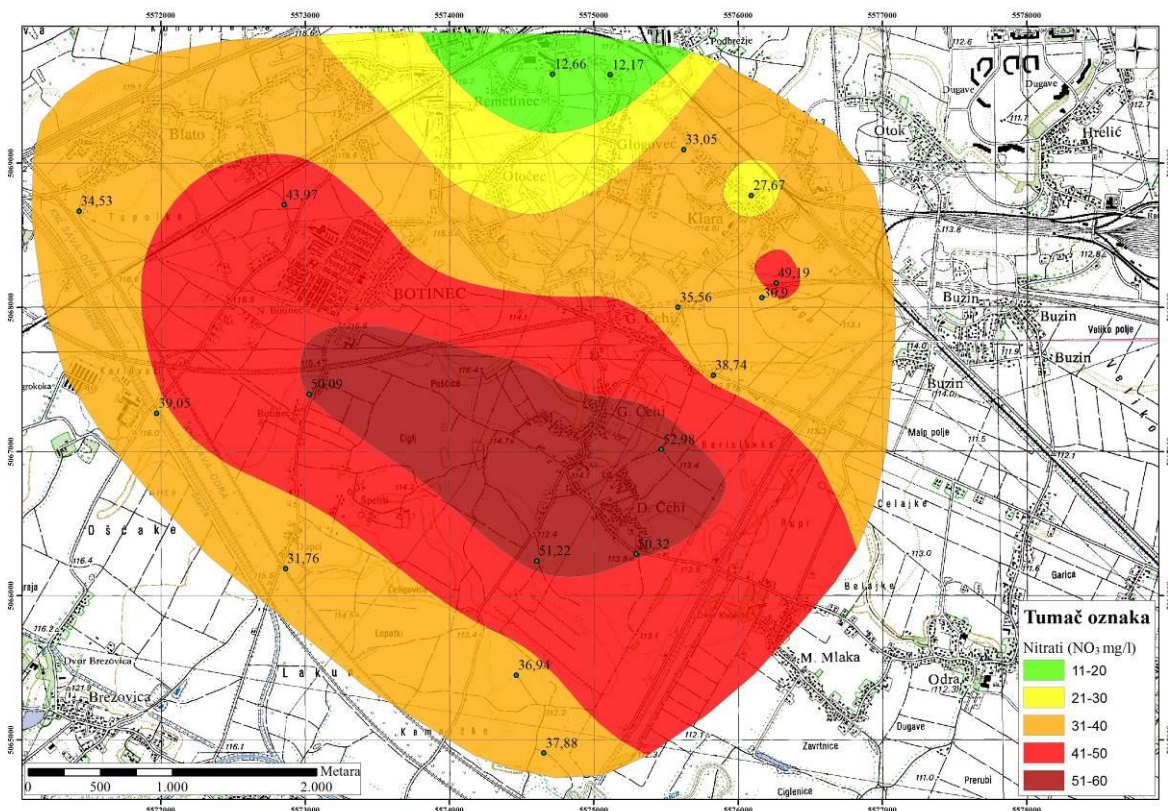
Slika 6-2. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1992. godini

Na Slici 6-3. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1993. godinu. 1993. godine na istraživanom području nalazilo se 15 piezometara koji su korišteni pri izradi ove karte. Za razliku od 1991. i 1992. godine, broj uzoraka uzetih na piezometrima se povećao, te bi stoga slika trebala biti reprezentativnija nego prijašnje dvije. Za izradu konačne karte koristila se pomoćna karta napravljena *Spline* metodom interpolacije i metoda linearne interpolacije kojom je napravljen istočni i sjeveroistočni rubni dio karte.

Na Slici 6-4. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1994. godinu. Četiri pomoćne karte napravljene su korištenjem podataka s 18 piezometara koji su se nalazili na istraživanom području 1994. godine. Konačna karta napravljena je na osnovi pomoćnih karata napravljenih *Spline* i *Inverse Distance Weighted* metodama interpolacije, te manji dio metodom linearne interpolacije. Kombinacijom *IDW* metode i metode linearne interpolacije napravljen je samo mali sjeveroistočni dio, dok je za preostali dio karte korištena karta napravljena *Spline* metodom. Na ovoj slici vidi se dobra prostorna pokrivenost istraživanog područja piezometrima, a i broj uzetih uzoraka je veći, te je stoga i veća vjerojatnost da slika pokazuje realniju sliku koncentracija nitrata u podzemlju nego prethodno izrađene karte.

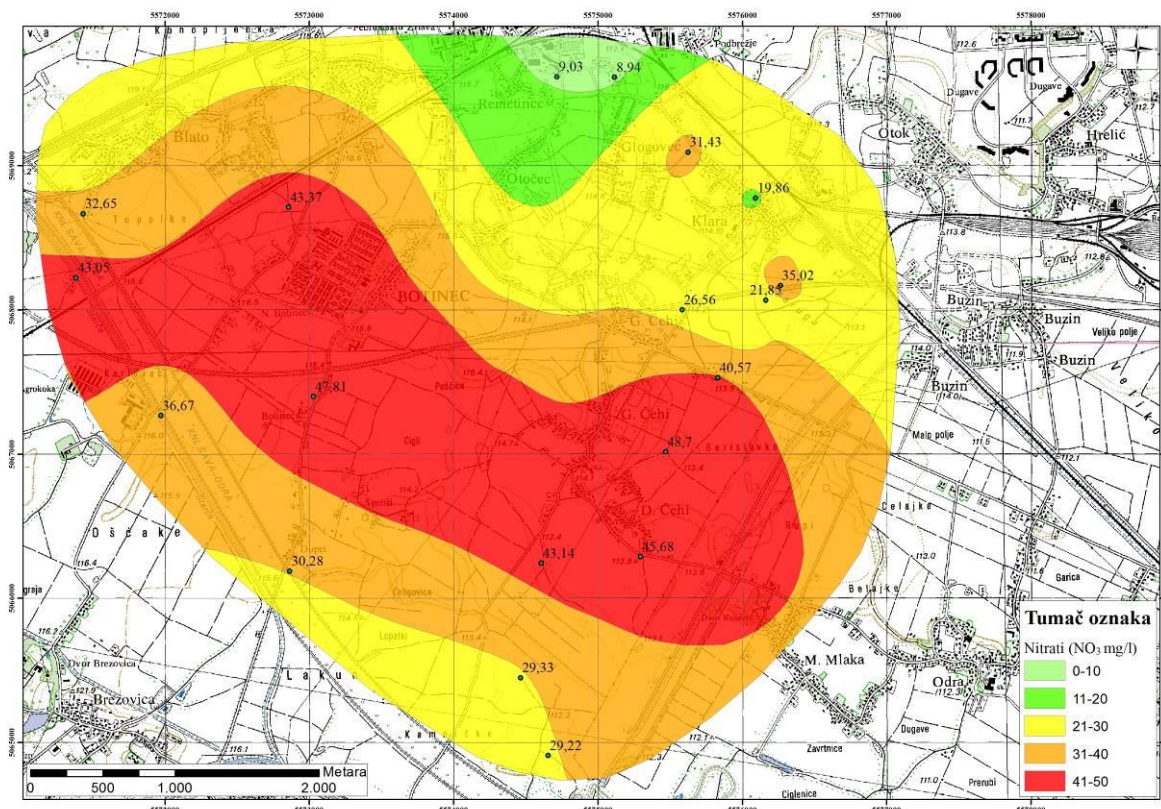


Slika 6-3. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1993. godini



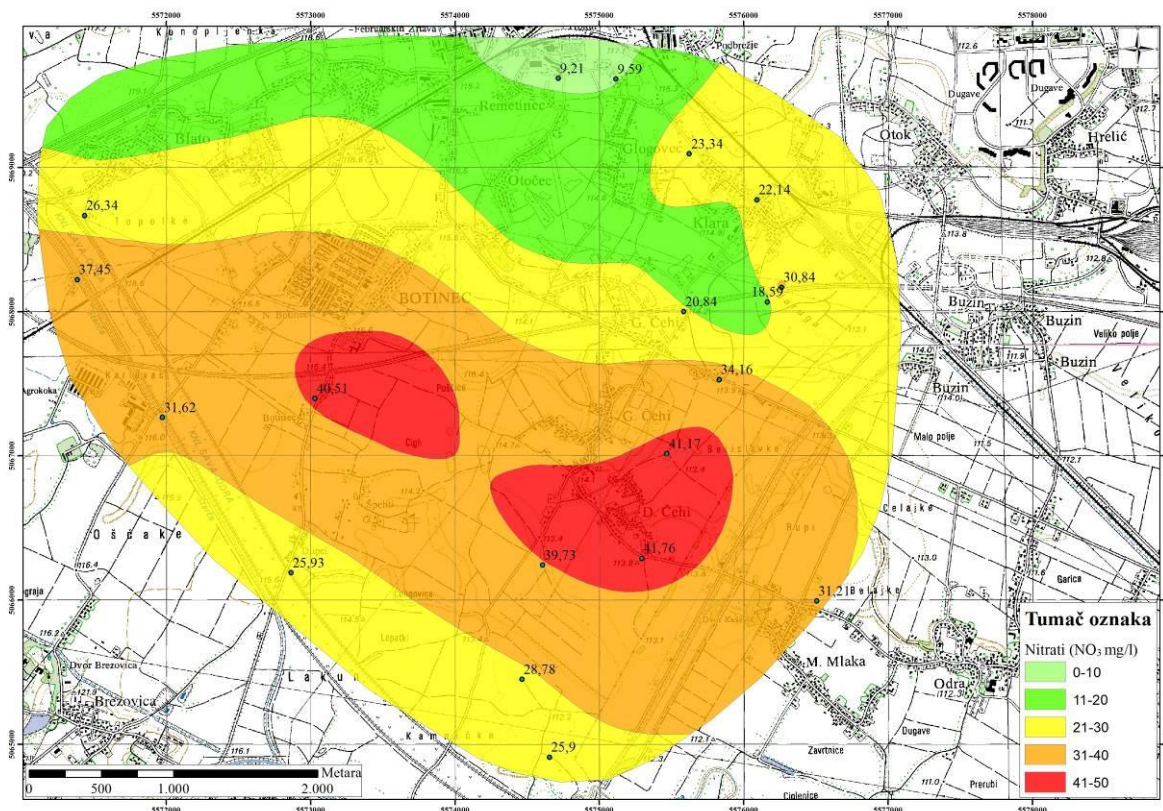
Slika 6-4. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1994. godini

Na Slici 6-5. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1995. godinu. 1995. godine obavljeno je uzorkovanje na 19 piezometara koji se nalaze na istraživanom području. Konačna karta napravljena je na osnovi pomoćnih karata napravljenih *Spline* i *Inverse Distance Weighted* metodama interpolacije, te malim dijelom metodom linearne interpolacije. Područje oko piezometara 5222, 6005, 6006 i 6022 napravljeno je na temelju *Inverse Distance Weighted* pomoćne karte. Metodom linearne interpolacije napravljen je rubni dio istraživanog područja od sjeveroistoka pa do jugoistoka, a preostali dio konačne karte napravljen je u skladu sa *Spline* pomoćnom kartom.



Slika 6-5. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1995. godini

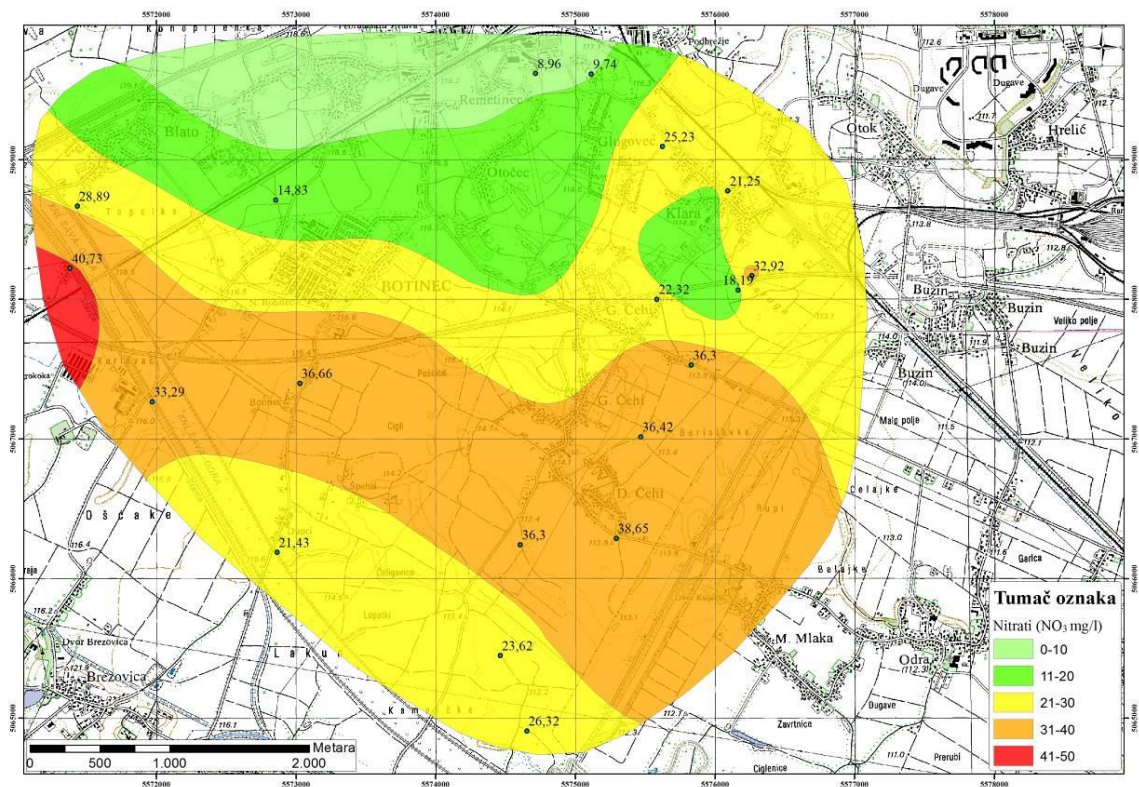
Na Slici 6-6. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1996. godinu. Na istraživanom području tada se nalazilo 19 piezometara iz kojih su uzimani uzorci. Pri izradi konačne karte, od četiri napravljene pomoćne karte, korištena je samo ona napravljena *Spline* metodom interpolacije. Ponovno su mali dio na sjeveroistoku, te rubni dio od sjeveroistoka do jugoistoka napravljeni metodom linearne interpolacije.



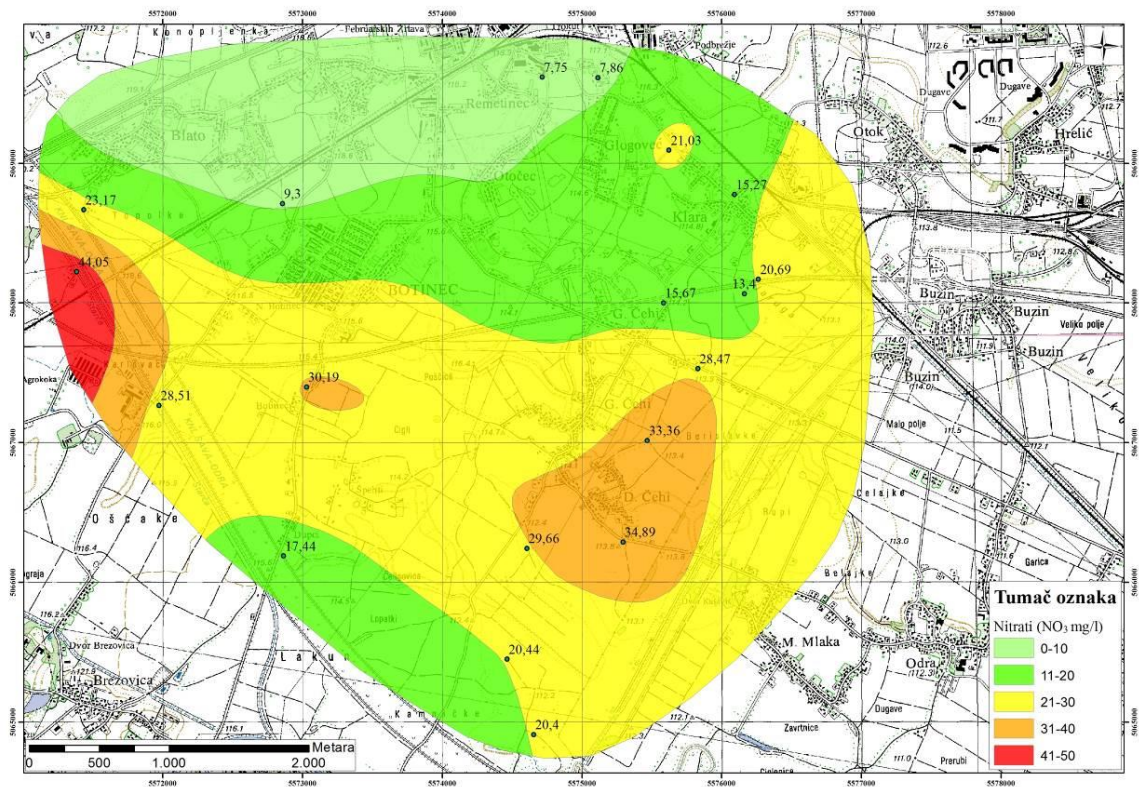
Slika 6-6. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1996. godini

Na Slici 6-7. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1997. godinu. Te godine uzorci su uzimani iz 19 piezometara. Iako su i za ovo godinu napravljene sve 4 pomoćne karte, odnosno koristile su se 4 metode interpolacije, pri izradi se koristila samo ona napravljena *Spline* metodom interpolacije. Krajnji desni dio istraživanog područja napravljen je metodom linearne interpolacije kao i na prethodnim slikama.

Na Slici 6-8. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1998. godinu. Za izradu karte koristili su se podaci iz 19 piezometara. Napravljene su 4 pomoćne karte s već prije spomenutim metodama interpolacije. Iako je središnji dio karte napravljen *Spline* metodom interpolacije možda izgledao nelogično, i za ovu godinu se koristila samo ta pomoćna karta, jer druge metode također nisu dale smisleniji izgled središnjeg dijela. Zbog nedovoljno velikih pomoćnih karata, odnosno nepostojanja piezometara na krajnjem istočnom dijelu, taj dio napravljen je ručno.

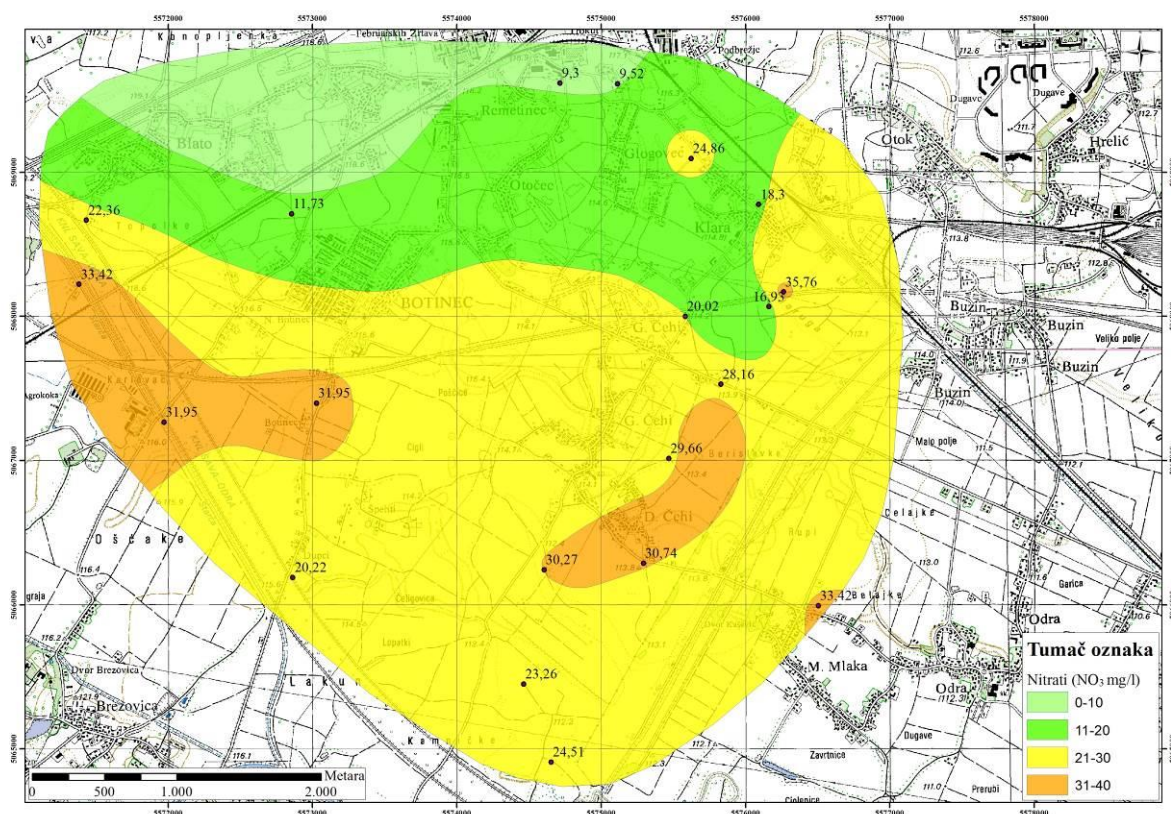


Slika 6-7. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1997. godini



Slika 6-8. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1998. godini

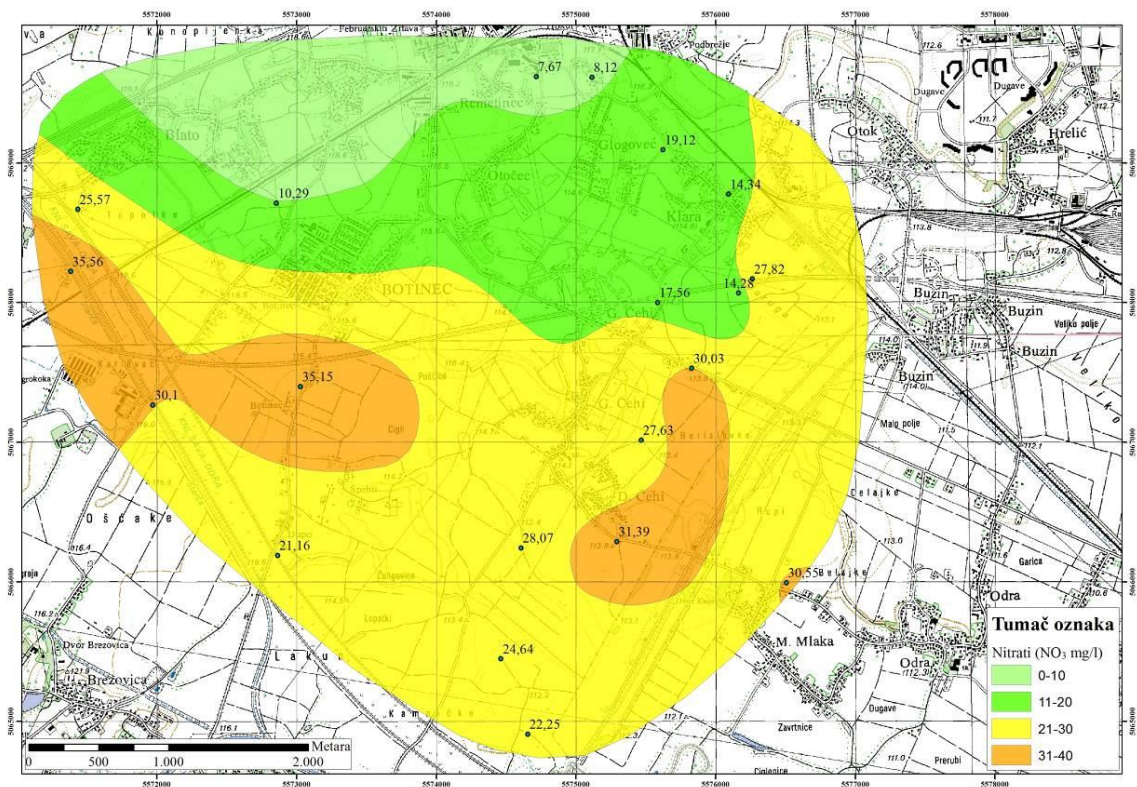
Na Slici 6-9. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 1999. godinu. U ovoj godini uzimani su uzorci iz 19 piezometara. Pri izradi konačne karte koristila se samo pomoćna karta napravljena *Spline* metodom interpolacije, ali samo za sjeverni i sjeverozapadni dio. Ova karta je za razliku od prijašnjih, velikim dijelom napravljena metodom linearne interpolacije.



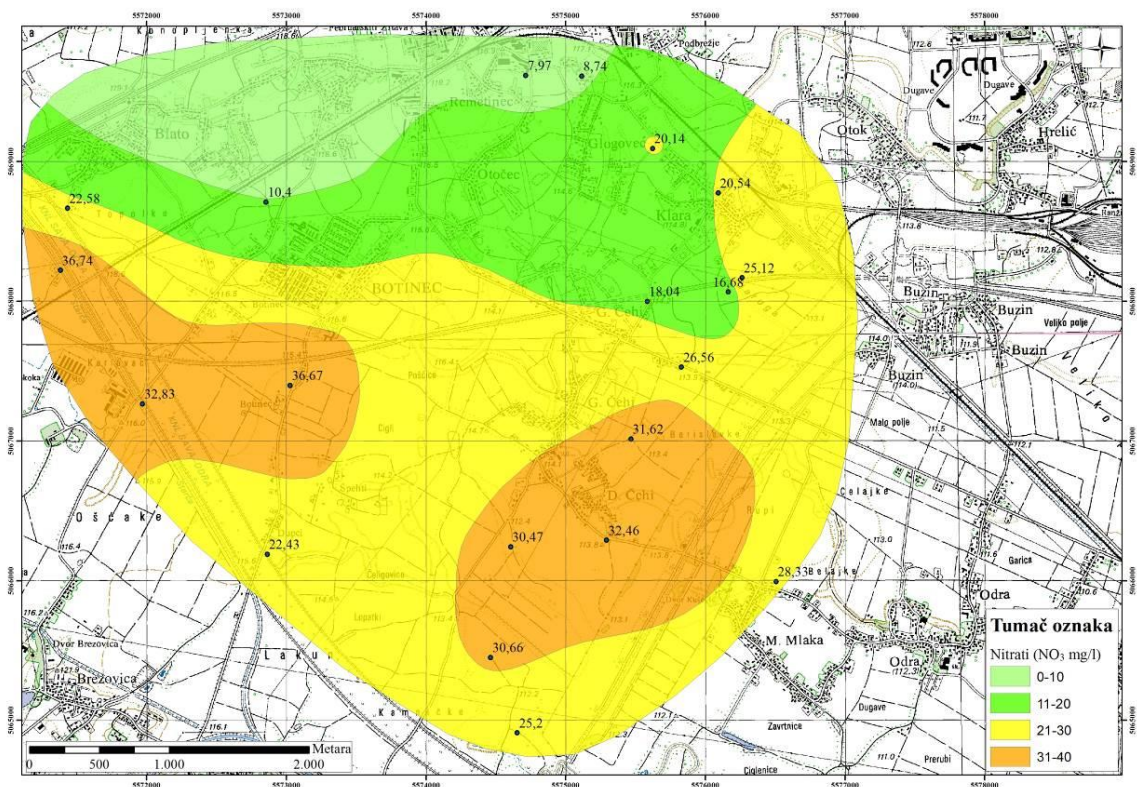
Slika 6-9. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 1999. godini

Na Slici 6-10. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2000. godinu. 2000. godine na istraživanom području nalazilo se 20 piezometara. Pri izradi konačne karte korištena je samo pomoćna karta napravljena *Spline* metodom interpolacije. Istočni rubni dio karte napravljen je metodom linearne interpolacije, jer kao i do sad, pomoćne karte nisu pokrivala taj dio.

Na Slici 6-11. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2001. godinu. Za izradu pomoćnih karata korišteni su podatci iz 21 piezometra. Konačna karta napravljena je na temelju dviju pomoćnih karata. Za rubne dijelove koristila se pomoćna karta napravljena *Spline* metodom, a za središnji dio pomoćna karta napravljena *Kriging* metodom. Istočni rubni dio napravljen je metodom linearne interpolacije.

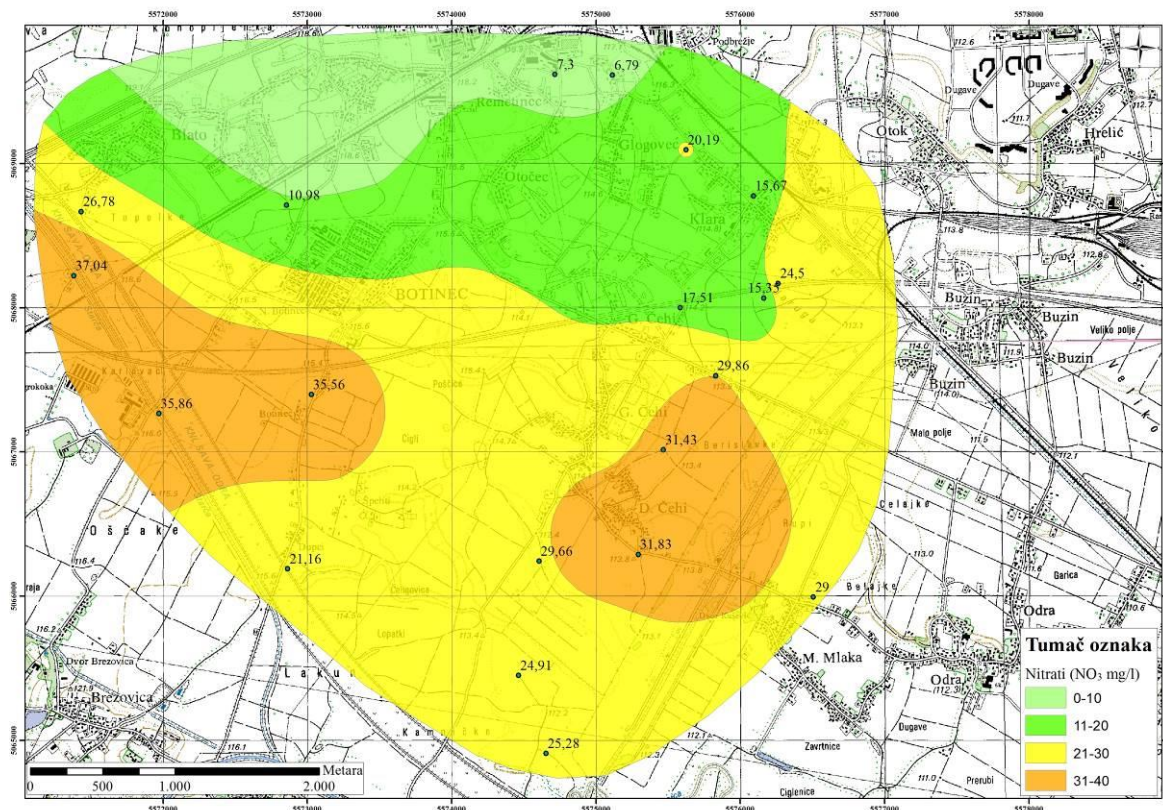


Slika 6-10. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2000. godini



Slika 6-11. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2001. godini

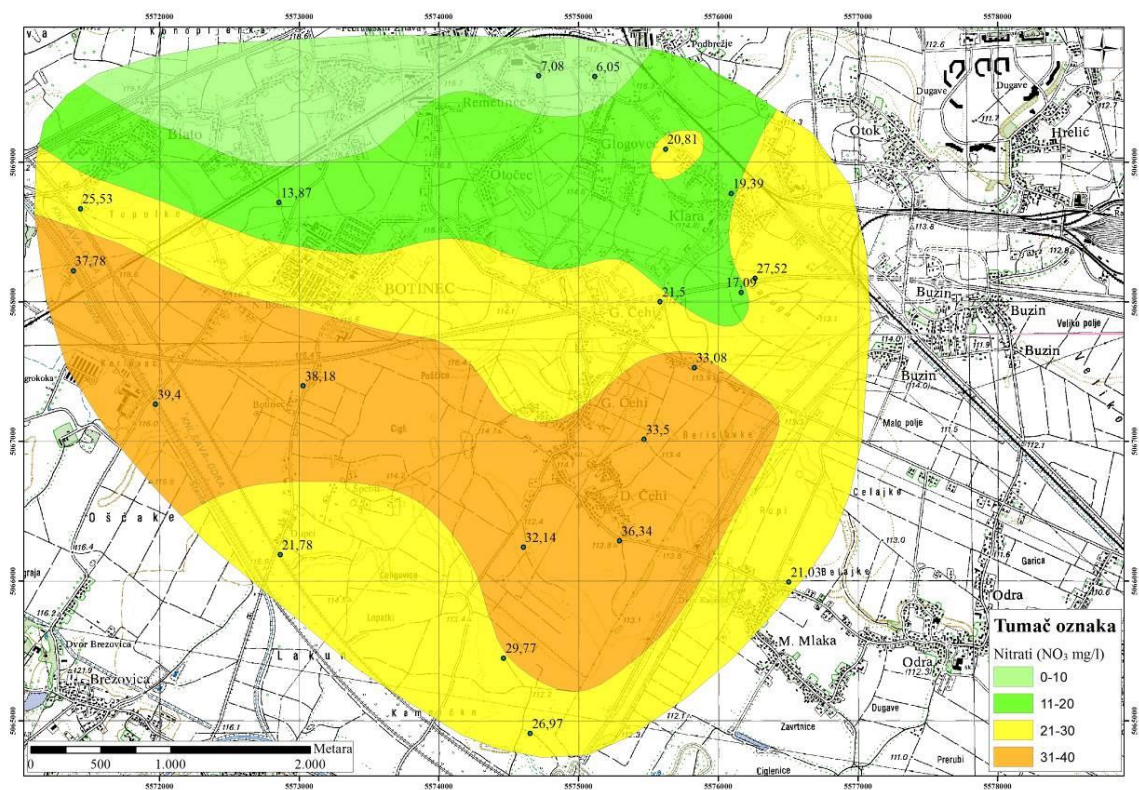
Na Slici 6-12. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2002. godinu. 2002. uzimani su uzorci iz 20 piezometara. Kao i za kartu prije, za rubne dijelove koristila se pomoćna karta napravljena *Spline* metodom interpolacije, a za središnji dio, ona napravljena *Kriging* metodom.



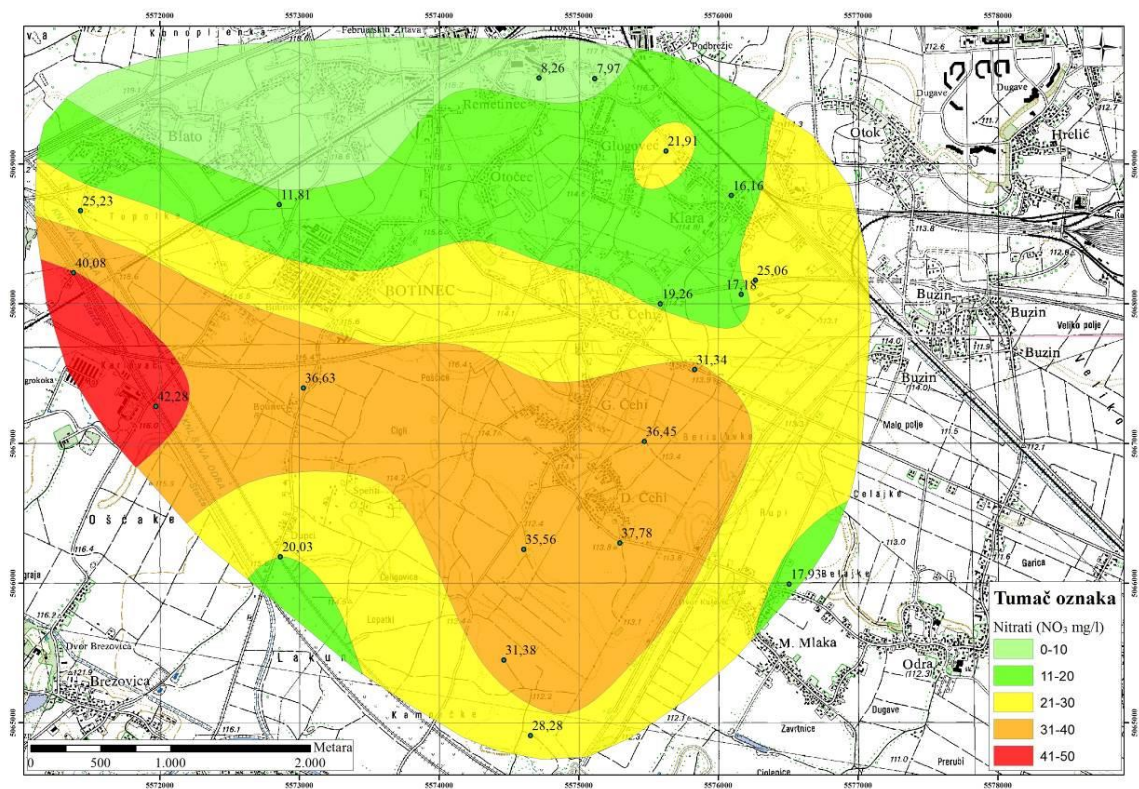
Slika 6-12. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2002. godini

Na Slici 6-13. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2003. godinu. Za izradu pomoćnih karata korišteni su podatci iz 20 piezometara, koliko ih se nalazilo 2003. godine na istraživanom području. Iako su pomoćne karte napravljene *Spline* i *Kriging* metodama interpolacije relativno slične, pri izradi konačne karte korištena je ona napravljena *Spline* metodom, jer su linije puno ravnije, a poligoni pravilnijih oblika. Rubni dio, od sjeveroistoka pa do istoka, napravljen je metodom linearne interpolacije.

Na Slici 6-14. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2004. godinu. Na istraživanom području nalazilo se 20 piezometara. Napravljene su sve 4 pomoćne karte, a ponovno su karte napravljene *Kriging* i *Spline* metodama interpolacije imale velike sličnosti, ali kao i godinu prije, linije su bile puno ravnije, a poligoni puno pravilniji na onoj napravljennoj *Spline* metodom, te je i u ovom slučaju za izradu konačne karte u potpunosti korištena samo ona.

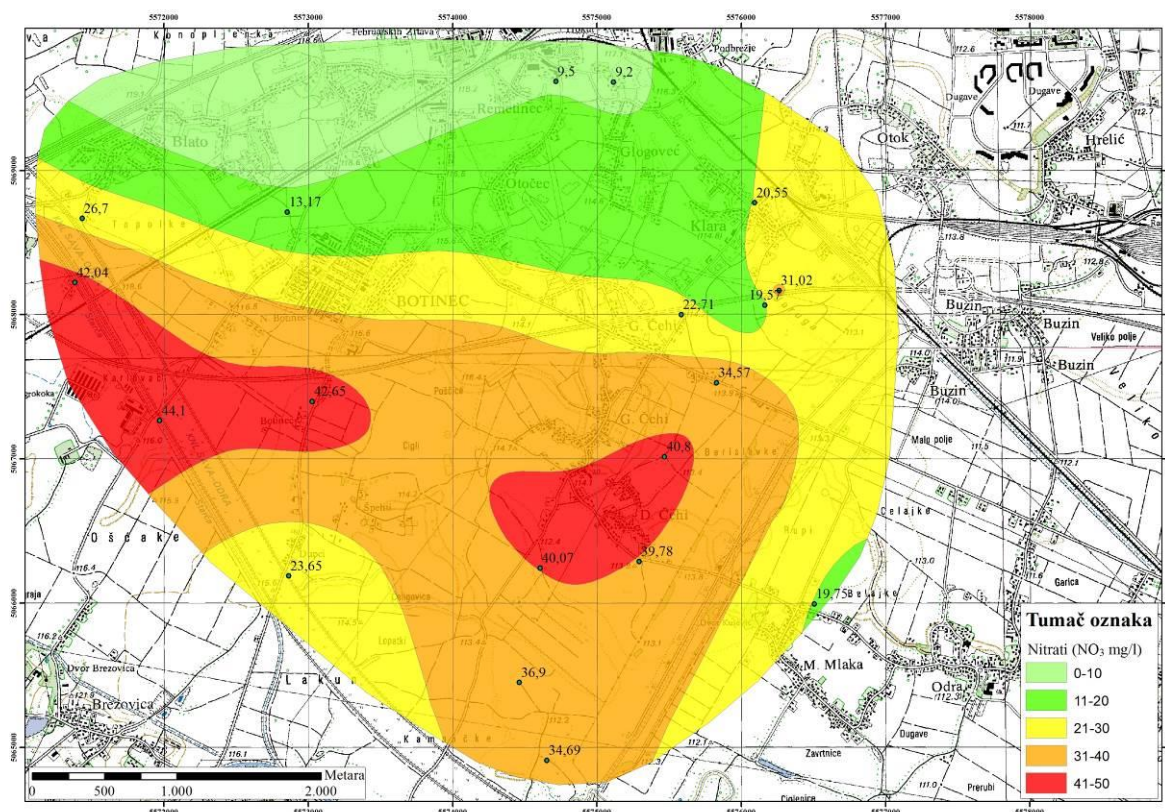


Slika 6-13. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2003. godini



Slika 6-14. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2004. godini

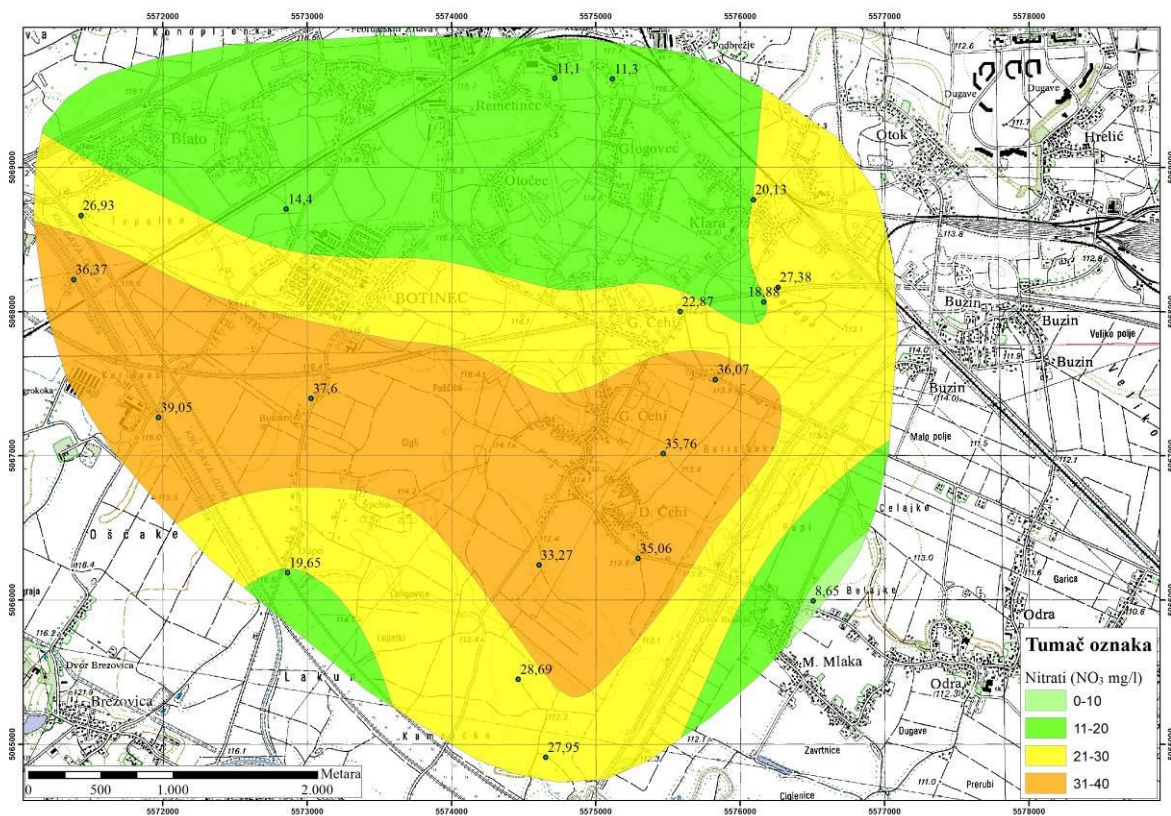
Na Slici 6-15. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2005. godinu. 2005. godine na istraživanom području uzimani su uzorci iz 19 piezometara. Konačna karta napravljena je samo na temelju *Spline* metode interpolacije, dok je mali dio oko piezometra broj 6006 napravljen metodom linearne interpolacije.



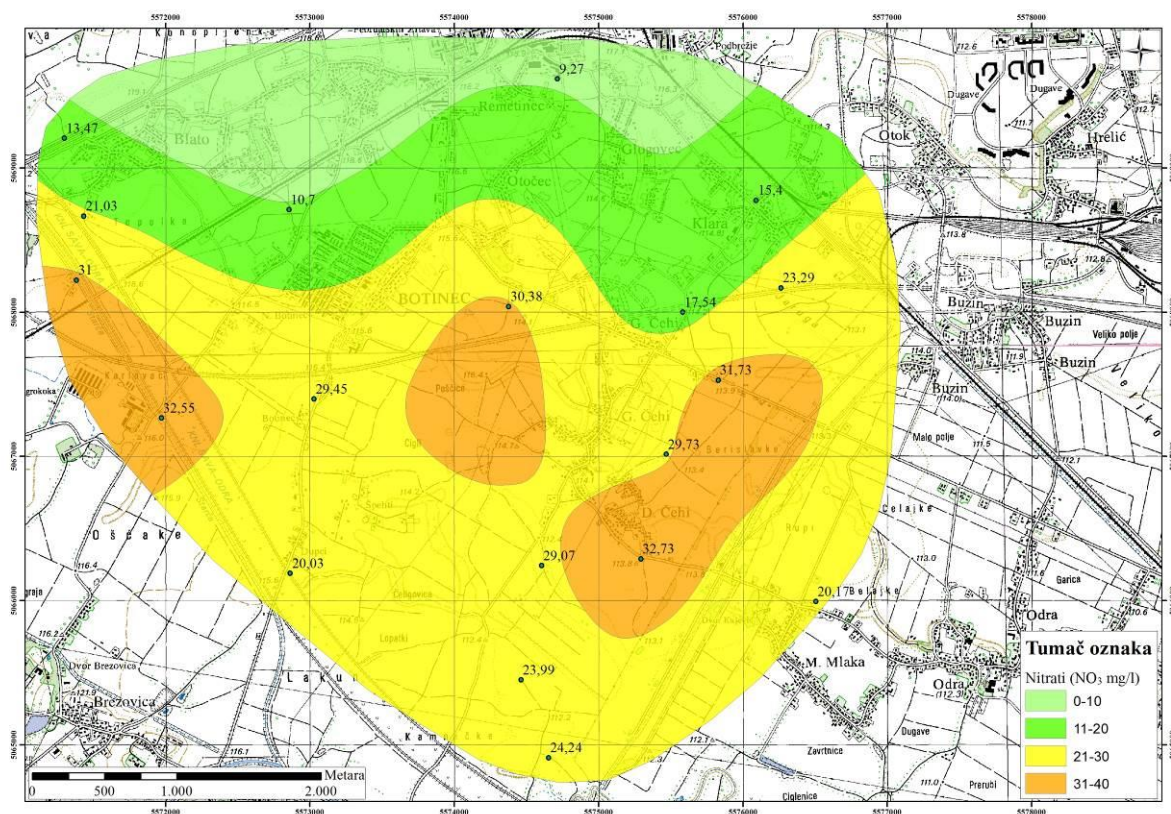
Slika 6-15. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2005. godini

Na Slici 6-16. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2006. godinu. Pri izradi pomoćnih karata koristili su se podaci iz 19 piezometara. Ovo je jedina godina u kojoj su sve 4 pomoćne karte bile slične i mogle su se koristiti za izradu konačne karte, ali kao i u svim slučajevima do sada, ona napravljena *Spline* metodom interpolacije u potpunosti je bila sa zaglađenim linijama i oblicima.

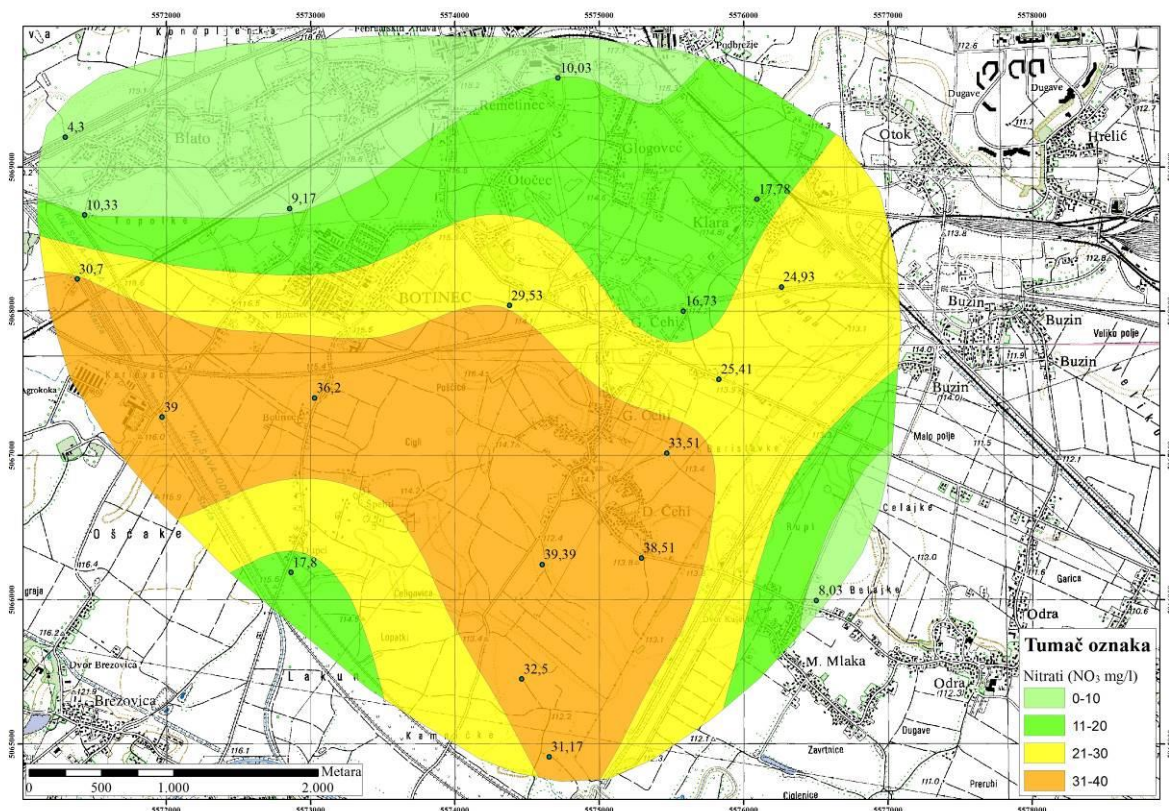
Na Slici 6-17. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2007. godinu. Na istraživanom području nalazilo se 19 piezometara. Konačna karta je napravljena na temelju *Spline* metode interpolacije. Za razliku od nekoliko prijašnjih godina, kada su pomoćne karte napravljene ostalim metodama imale sličnosti, za ovu godinu to nije bio slučaj.



Slika 6-16. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2006. godini

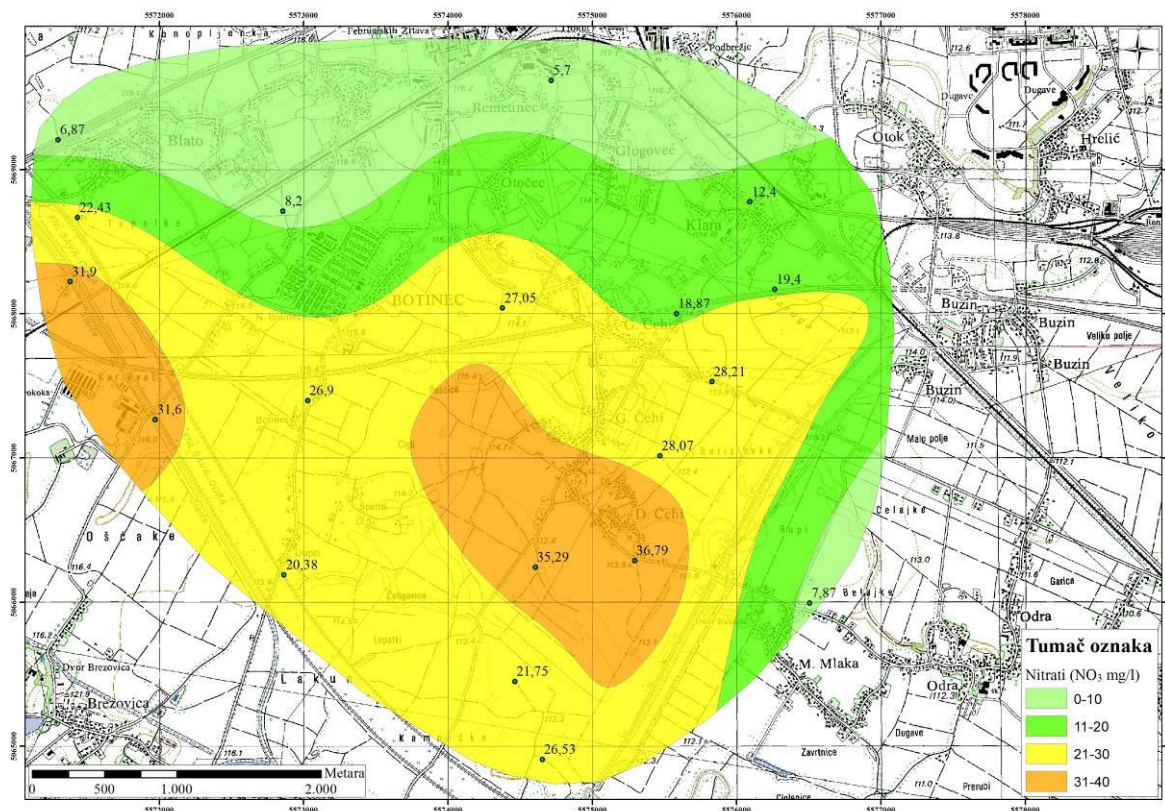


Slika 6-17. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2007. godini



Slika 6-20. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2010. godini

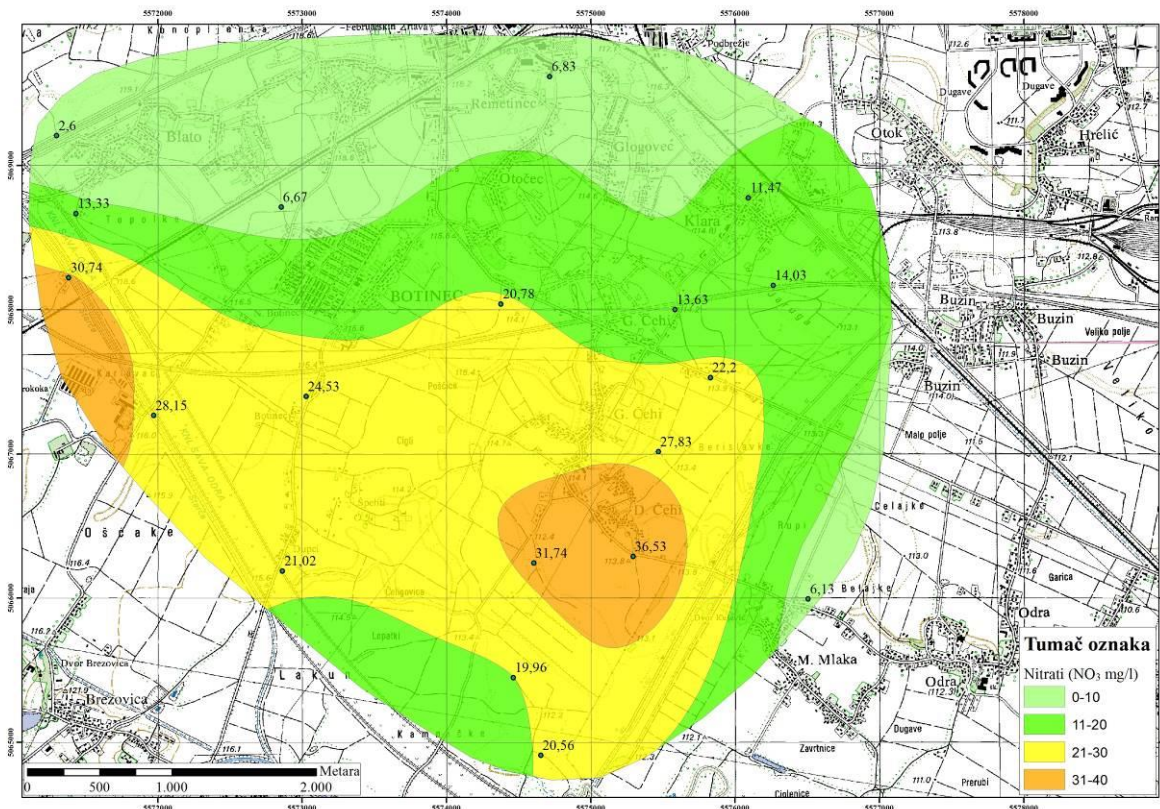
Na Slici 6-21. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2011. godinu. Pri izradi konačne karte korištena je samo *Spline* metoda interpolacije. Mali rubni dio na istočnoj strani istraživanog područja napravljen je ručno, s obzirom da istočnije nema piezometara na temelju kojih se može interpolirati.



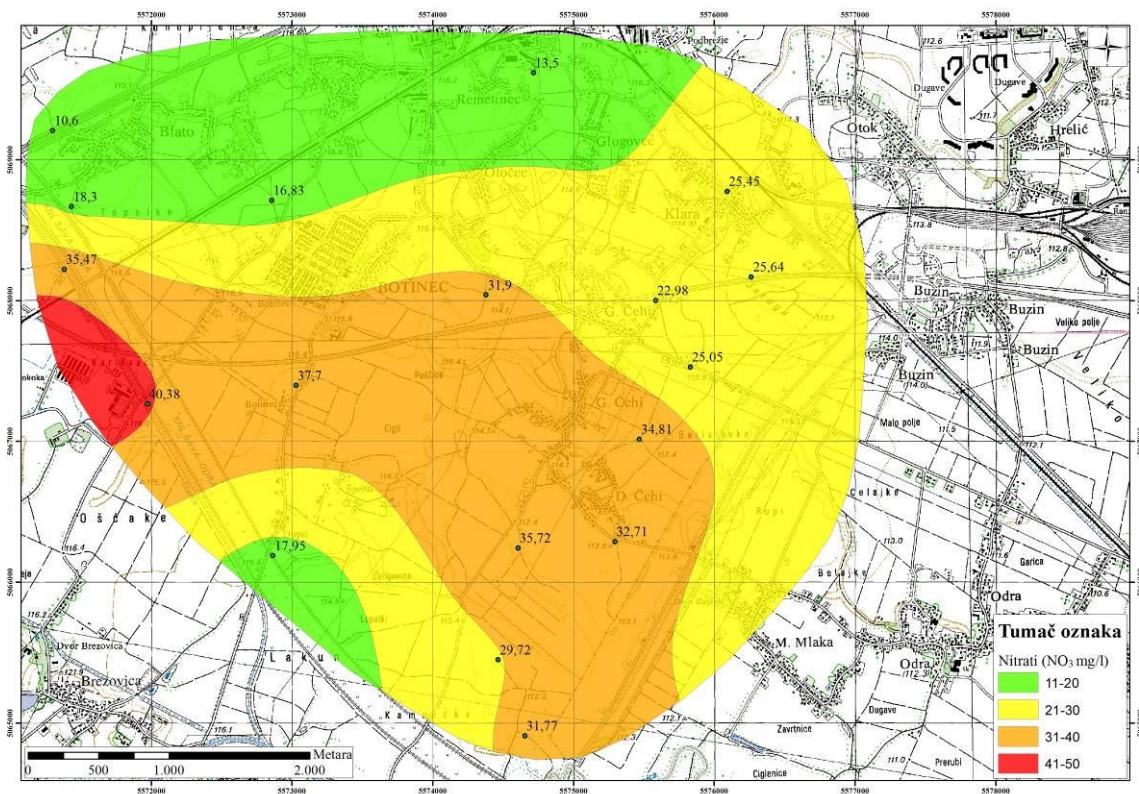
Slika 6-21. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2011. godini

Na Slici 6-22. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2012. godinu. 2012. godine uzimani su uzorci iz 19 piezometara na istraživanom području. Od napravljene pomoćne karte, veliku sličnost pokazuje one napravljene *Spline* i *Natural Neighbour* metodama. Kao i u pojedinim slučajevima prije, korištena je samo pomoćna karta napravljena *Spline* metodom jer u njenom slučaju nije bilo potrebe za dodatnom ručnom doradom linija. Krajnji istočni dio, također je napravljen ručno iz istog razloga kao i na karti prije.

Na Slici 6-23. prikazana je karta prosječnih koncentracija nitrata za 2013. godinu. 2013. godine uzimani su uzorci iz 19 piezometara. Sve četiri pomoćne karte koje su napravljene imaju velike sličnosti i iskoristive su, ali kao i uvijek do sada korištena je *Spline* metoda interpolacije zbog jednostavnosti za daljnje korištenje pri izradi konačne karte.

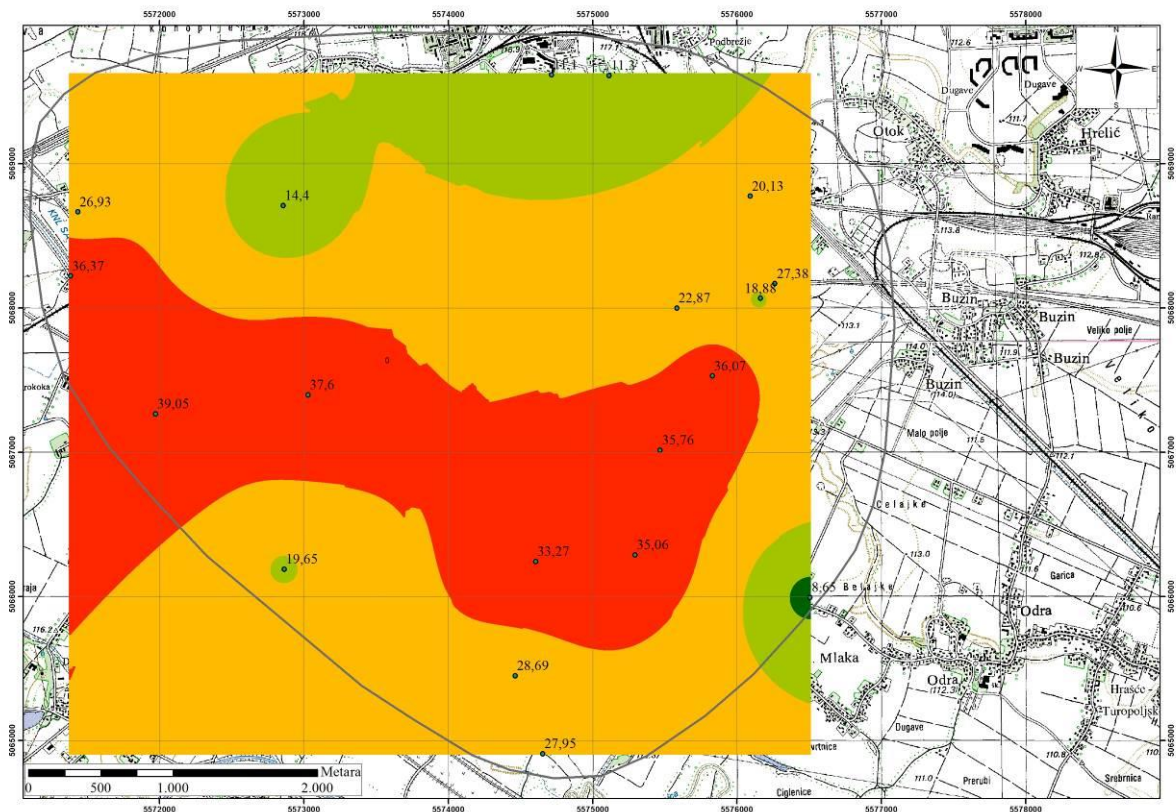


Slika 6-22. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2012. godini

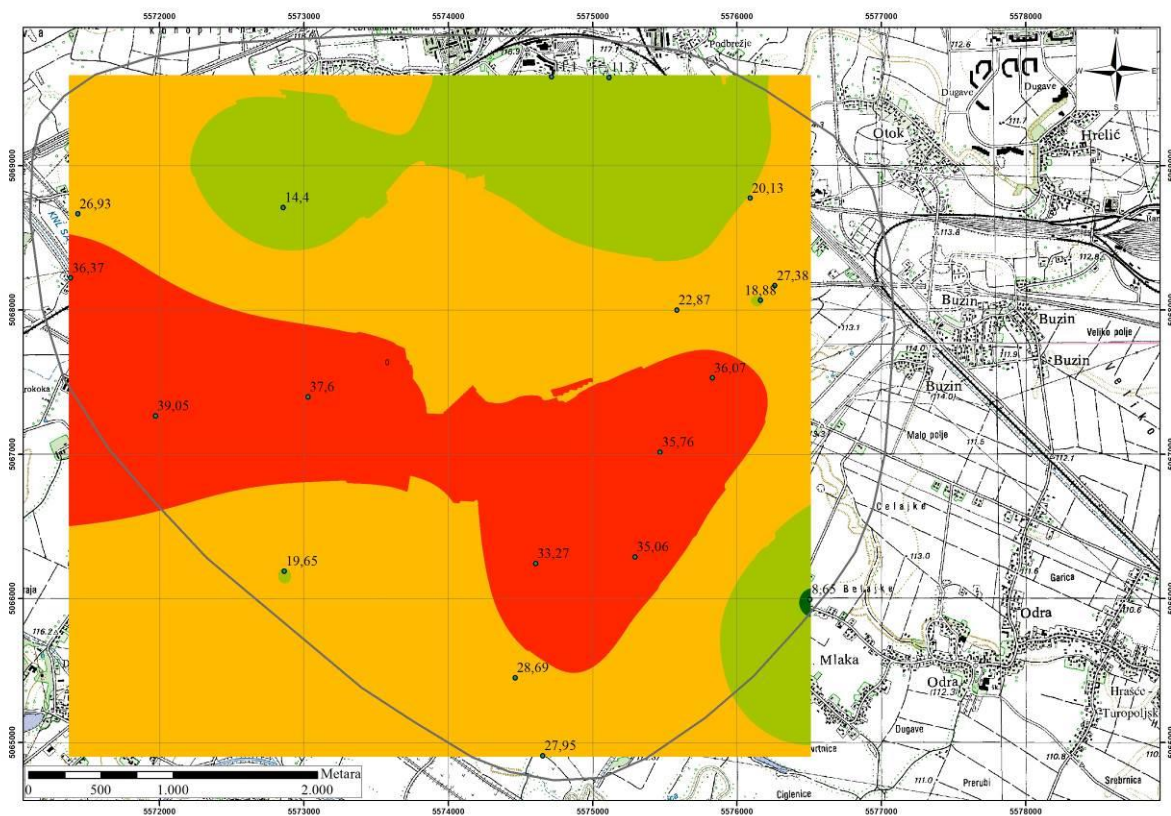


Slika 6-23. Karta prosječnih koncentracija nitrata u 2013. godini

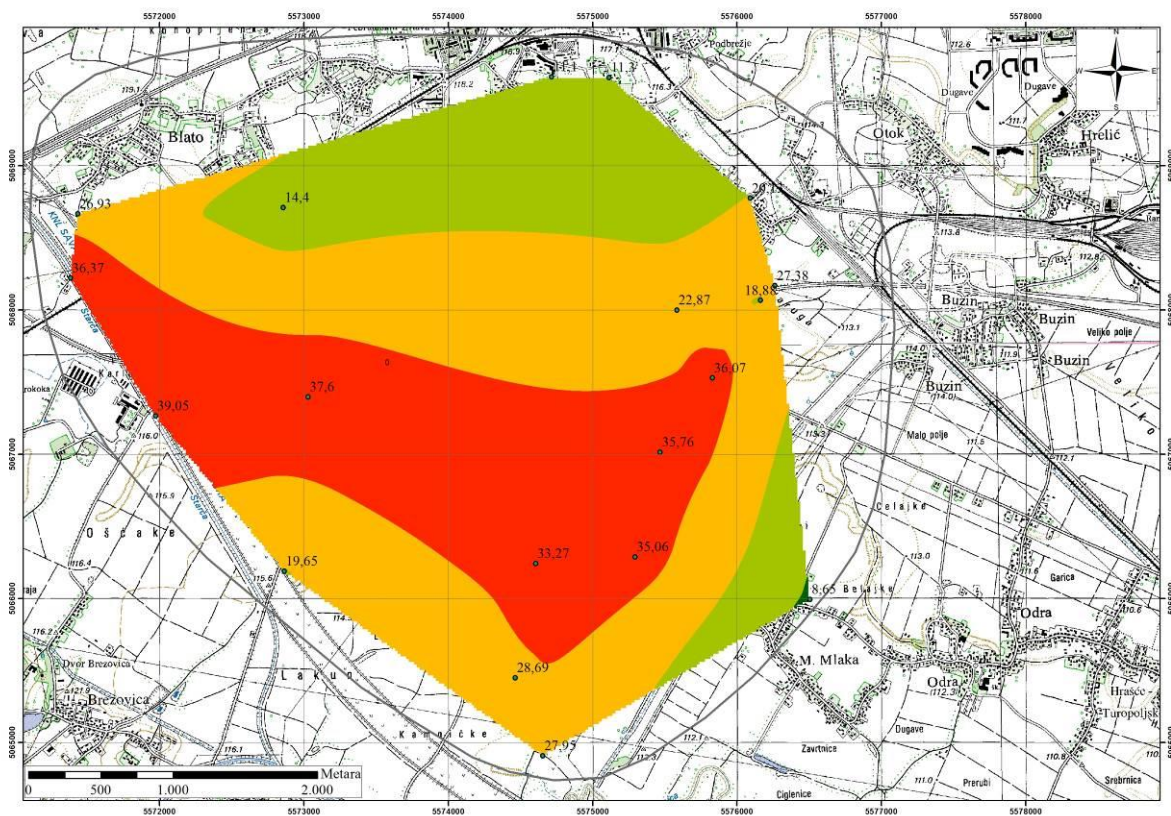
Na slikama 6-24., 6-25., 6-26. i 6-27. vidljiva je redom primjena *Inverse Distance Weighted* metode, *Kriging* metode, *Natural Neighbour* metode i na kraju *Spline* metode interpolacije pri izradi karata koncentracije nitrata za 2006. godinu. Na ovom primjeru može se vidjeti zašto se tijekom izrade karata najviše koristila *Spline* metoda interpolacije. Ovo je jedan od rijetkih primjera gdje sve 4 karte napravljene različitim metodama imaju sličnosti, odnosno moglo bi se reći da na sličan način interpoliraju prosječne vrijednosti onečišćenja iz 2006. godine. Opet, od ove 4 metode vidljivo je da *Spline* metoda daje najglatkije linije i najpravilnije oblike, te je zbog toga u konačnici i bila najviše korištena metoda. Osim zbog najglatkijih linija i najpravilnijih oblika, karte napravljene *Spline* metodom interpolacije pokazale su dosljednost, odnosno može se vidjeti poveznica (sličnost) između karata godinu za godinom, što kod karata napravljenih ostalim metodama nije moguće. U slučaju 2006. godine vidljivo je i da su ostale metode u pojedinim slučajevima upotrebljive, ali bi se karte morale dodatno ručno popravljati. Karte ostalih godina dobivene *Kriging* metodom, *IDW* metodom i *Natural Neighbour* metodom rijetko su davale ovako dobre rezultate, imale relativno pravilne linije i oblike.



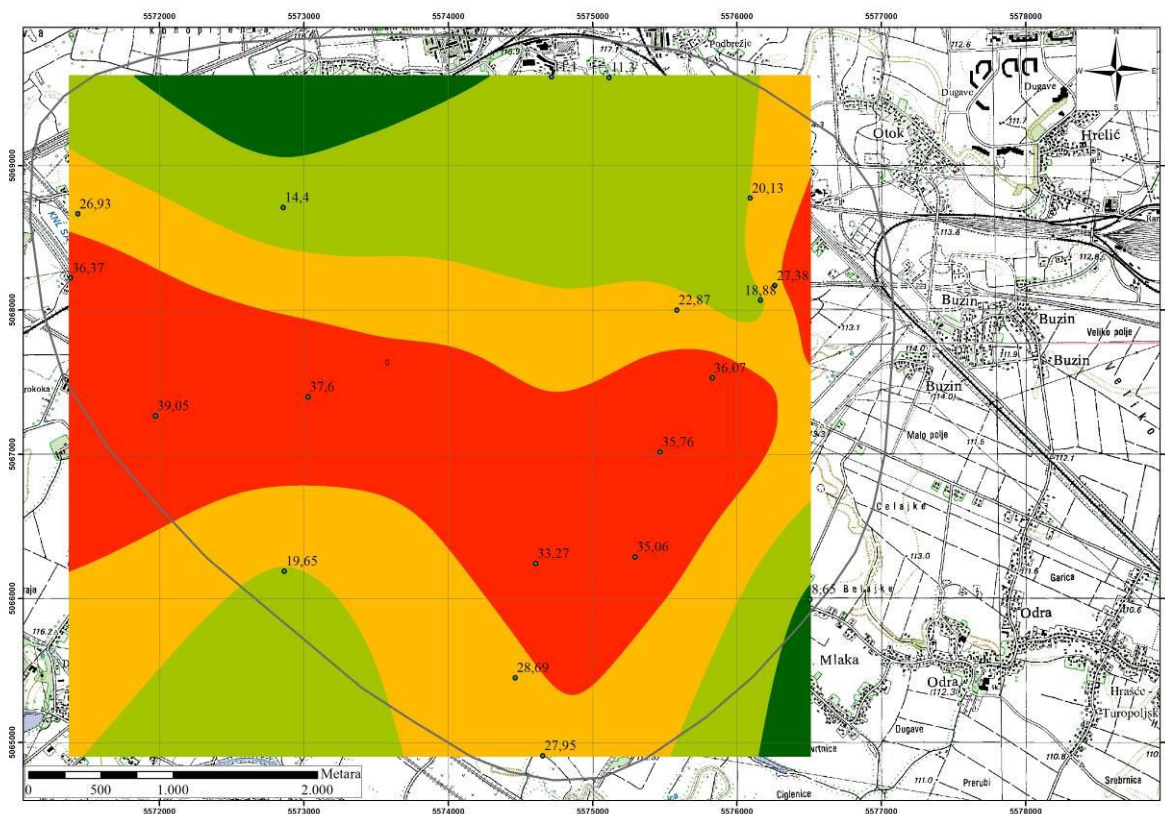
Slika 6-24. Karta koncentracija nitrata napravljena *IDW* metodom



Slika 6-25. Karta koncentracija nitrata napravljena *Kriging* metodom



Slika 6-26. Karta koncentracija nitrata napravljena *NN* metodom



Slika 6-27. Karta koncentracija nitrata napravljena *Spline* metodom

U Tablici 6-1. prikazane su za svaku pojedinu godinu od 1991. pa do 2013. po tri maksimalne i tri minimalne koncentracije nitrata (NO_3 mg/l). Zelenom bojom označene su one koncentracije, koje se svojom pozicijom na karti prosječnih koncentracija nitrata nalaze na za njih očekivanim područjima, odnosno ako su to minimalne vrijednosti, da se nalaze na zeleno obojenim područjima, ili ako su maksimalne vrijednosti, da se nalaze na crveno ili narančasto obojenim područjima. Crvenom bojom u tablici označene su one koncentracije koje se svojom pozicijom na karti prosječnih koncentracija ne nalaze na za njih očekivanim područjima. Drugim riječima, ako se minimalne vrijednosti nalaze na mjestima narančasto ili crveno obojenim, ili maksimalne na zeleno obojenim. Izradom ove tablice i provjerom minimalnih i maksimalnih koncentracija i mjesta na kojima se one nalazi na karti prosječnih koncentracija nitrata, pokušala se provjeriti reprezentativnost karata. S obzirom da se od 138, što minimalnih, što maksimalnih koncentracija, njih 122, ili skoro 90% nalazi na za njih očekivanim područjima, može se zaključiti da su karte prosječnih godišnjih koncentracija nitrata reprezentativne.

Tablica 6-1. Minimalne i maksimalne koncentracije NO₃ (mg/l)

Godina	MIN 1	MIN 2	MIN 3	MAX 1	MAX 2	MAX 3
1991.	7,92	6,68	15,05	39,84	43,38	35,42
1992.	7,92	6,68	11,95	70,39	38,29	37,81
1993.	4,43	7,53	13,28	87,65	54,45	53,57
1994.	8,41	8,85	18,15	65,96	61,54	61,54
1995.	7,08	6,64	15,49	65,52	58,88	55,34
1996.	7,53	7,97	15,94	49,58	46,48	45,6
1997.	6,2	7,08	7,97	50,47	42,94	42,06
1998.	7,53	7,08	8,85	65,08	39,4	39,4
1999.	2,6	6,2	7,08	52,25	40,29	39,4
2000.	5,31	9,3	4,87	43,38	37,63	37,63
2001.	5,31	6,2	9,74	50,03	43,83	40,73
2002.	4,87	4,87	9,74	41,61	39,84	38,96
2003.	4,43	4,87	11,51	46,93	42,06	40,29
2004.	3,98	5,76	11,07	53,57	45,16	44,71
2005.	6,5	6,7	13,1	45,3	45,8	45,2
2006.	6,6	7,2	9,8	44,2	41,2	42,9
2007.	7	7,6	8,7	36,3	35,5	35,9
2008.	3,1	6,7	7,3	58,8	35,6	36,2
2009.	1,8	6	6,1	42,8	38	37,4
2010.	3,7	5,1	7,2	44,8	44,2	41,8
2011.	3,2	4,3	6,2	39,9	39,6	34,8
2012.	2,4	5,5	5,6	38	36	33,6
2013.	7,1	10,2	11,2	48,1	47	45,3

7. Zaključak

Od izuzetne je važnosti da istraživano područje, koje prostorno obuhvaća i vodocrpilište Mala Mlaka, a o čijoj vodi ovisi veliki broj građana Zagreba, bude pod stalnim nadzorom. Stalni nadzor potreban je zbog ugroženosti vodocrpilišta Mala Mlaka onečišćenjima izazvanima prekomjernom upotrebom dušičnih gnojiva, koji su u današnje vrijeme jedna od najvećih prijetnja podzemnim vodama. Iz ovog diplomskog rada vidljivo je kako koncentracije nitrata imaju opadajući trend od 1991. godine pa do 2013. Najlošiji rezultati zabilježeni su 1994. godine kada su zabilježene koncentracije preko 50 NO₃ mg/l, što se vrlo dobro može vidjeti na slici 6-4. Iako se stanje od tada znatno popravilo i prosječne koncentracije su niže za oko 10 NO₃ mg/l, u posljednjih 8 godina obuhvaćenih ovim istraživanjem vidljiv je blagi rast, što se očituje ponovnom pojavom prosječnih koncentracija većih od 40 NO₃ mg/l, vidljivih na posljednjoj u nizu karata (Slika 6-23.).

Zbog svog štetnog utjecaja na okoliš, ali i na ljudsko zdravlje, potrebno je vršiti stalni monitoring koncentracija nitrata na istraživanom području. Ovim diplomskim radom testirane su *Spline*, *Inverse Distance Weighted*, *Natural Neighbour* i *Kriging* metode interpolacije, odnosno njihova reprezentativnost kod izrade karata prosječnih godišnjih koncentracija nitrata, a sve u svrhu boljeg monitoringa onečišćenja i same procjene ugroženosti promatranog vodocrpilišta. Izradom karata prosječnih koncentracija nitrata došlo se do zaključka da *Spline* metoda interpolacije daje puno korisnije i primjenjivije rezultate od ostalih. Druge metode u ovom slučaju bile puno manje iskoristive. Ne može se sa sigurnošću tvrditi da je *Spline* metoda točna i da daje reprezentativnu sliku koncentracija onečišćenja, ali s obzirom na pozitivna iskustva i viđeno tijekom izrade ovog diplomskog rada, pokazala se definitivno kao najbolja od četiri korištene metode. Može se konstatirati da ArcMap i njegove mogućnosti prostorne analize imaju veliki potencijal kod izrade ovakvih karata, ali njegov izlazni produkt uvelike ovisi o kvaliteti podataka i njihovom rasporedu u prostoru.. Budući da svaka od metoda interpolacije koristi puno varijabli koje se mogu mijenjati, za pretpostaviti je da daljnje proučavanje metoda interpolacije koje su integrirane u ArcMap softveru, kao i bolja sistematizacija prikupljanja ulaznih podataka, može omogućiti puno kvalitetnije korištenje ArcMapa kao alata u kontroli i suzbijanju onečišćenja

8. Literatura

1. Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd ed. A. A. Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands, 649 pp.
2. Azam, F., Mulvaney, R.L., Simmons, F.W. (1995): Effects of ammonium and nitrate on mineralization of nitrogen from leguminous residues. *Biology and Fertility of Soils*, 20, 1, 49-52.
3. Bačani, A., Šparica, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International Congress of the geological society of Greece. (26.-28. September, 2001). Proceedings, vol XXXIV, No 5, 1973-1979, Athen
4. Bačani, A., Posavec, K., Nakić, Z., Perković, D., Miletić, P., Heinrich-Miletić, M., Parlov, J. i Bazijanec, M. (2005): *Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta grada Zagreba*. Rudarsko- geološko-naftni fakultet, Zagreb.
5. Bačani, A. & Posavec, K. (2008): *Podzemne vode na području grada Zagreba*. Zbornik radova pozvanih predavanja na savjetovanju "Zagrebačke vode". Društvo građevinskih inženjera Zagreb i Udruga za očuvanje hrvatskih voda i mora, 79-94, Zagreb.
6. Bačani, A., Posavec, K. (2009): *Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
7. Bačani, A., Posavec, K., Vlahović, T., Tucak-Zorić, S (2011): The influence of the river dam TE-TO on the groundwater levels of Zagreb aquifer//XXVth CONFERENCE OF DANUBIAN COUNTRIES ON THE HYDROLOGICAL FORECASTING AND HYDROLOGICAL BASES OF WATER MANAGEMENT / Balint, Gabor; Domonkos, Miklos (ur.). Budapest : Mentor Artis Kft, Budapest, Hungary. 1-12.
8. Baker, L. (1992): Introduction to nonpoint source pollution in the United States and prospects for wetland use. *Ecol Eng.*
9. Beeson, S., Cook, M.C. (2004): Nitrate in groundwater: a water company perspective. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 37 (4), 261–270.
10. Birkinshaw, S.J., Ewen, J. (2000): Nitrogen transformation component for Shetran catchment nitrate transport modelling
11. Brkić, T., Biondić, B. (2000): *Savski vodonosnik i njegove hidrogeološke značajke*. Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.

12. Bonacci, O., Trninić, D. (1986): Analiza uzroka i prognoza promjena vodostaja Save i nivoa podzemnih voda u okolici Zagreba. *Vodoprivreda* 18, 100–101 (1986/2–3), str. 95–101
13. Burden, R.J. (1982): Nitrate contamination in New Zealand aquifers: a review. *N.Z. J. Sci.* 25 (3), 205–220.
14. Canter, L.W. (1997): *Nitrates in groundwater*. Norman, Oklahoma, Lewis publishers, Boca Raton, New York, Tokyo
15. Chowdary, V.M., Rao N.H., Sarma P.B.S. (2005): Decision support framework for assessment of non-point-source pollution of groundwater in large irrigation projects. *Agric Water Manag*, 75:194–225.
16. Craig, R., Wollum, A.G. (1982): Ammonia volatilization and soil nitrogen changes after urea and ammonium nitrate fertilization of *Pinus-taeda* (L). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 4:409-414.
17. Čipčić, H. (2008): Utjecaj vodne stube kod termoelektrane – toplane Zagreb na razine podzemne vode zagrebačkog aluvijalnog vodonosnika. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
18. Delgado, J.A. (2002): Quantifying the loss mechanisms of nitrogen. *J Soil Water Conserv*; 57:389–98.
19. DeSimone, L., Howes B. (1998): N transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: a mass balance approach. *Water Resour Res*; 34(2):271–85.
20. Directive 98/83/EC Council Directive on the quality of water intended for human consumption as amended by Regulations 1882/2003/EC and 596/2009/EC
21. EGPV – Evidencija i gospodarenje podzemnim vodama Hrvatske (1999): Ujednačavanje baze znanja i grafičke baze za dolinski dio Save. Fond dokumentacije Hrvatskih voda.
22. European Environment Agency (EEA) (2000): *Groundwater Quality and Quantity in Europe*. Environmental Assessment Report No. 3. European Environment Agency, Copenhagen
23. Ferguson, R.B., Kissel, D.E. (1986.): Effect of soil drying on ammonia volatilization from surface-applied urea. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 485-490.
24. Filipović V., Petošić D., Nakić Z., Bubalo M. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. *Hrvatske vode* 21(84), str. 119-128.

25. Fillery, I.R.P., Simpson, J.R., De Datta, S.K. (1984): Influence of Field Environment and Fertilizer Management on Ammonia Loss from Flooded Rice, *Soil Science Society of America Journal*, 48, 4, 914-920.
26. Follett, R., Hatfield J. (2001): *Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management*. Elsevier, 520 p.
27. Goodchild R.G. (1998): EU policies for the reduction of nitrogen in water: the example of the Nitrates Directive. *Environ Pollut*, 102(S1):737–40.
28. Grahovac, D. (2010): Dvodimenzionalni interpolacijski spline, *Osječki matematički list* 10, str. 56-69.
29. Hackten Broeke, M.J.D., De Groot, W.J.M., Dijkstra, J.P. (1996): Impact of excreted nitrogen by grazing cattle on nitrate leaching. *Soil Use and Management* 12 (4), 190–198
30. Hallberg, G.R. (1987): The impacts of agricultural chemicals on groundwater quality. *GeoJournal* 15, 283-295.
31. Howarth, R.W., Marino, R. (2006): Nitrogen as the limiting nutrient for eutrofication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.* 51, 364-376.
32. Hubbard, R.K., Sheridan, J.M. (1994): Nitrates in groundwater in the Southeastern USA. In: Adriano DC, Iskandar AK, Murarka IP, editors. *Contamination of groundwaters*. Northwood, United Kingdom: Science Reviews; str.303–45.
33. Jones, C. (2006): *Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects*. MABA/MGEA Convention. Montana State University. USA.
34. Joosten, L.T.A., Buijze, S.T., Jansen, D.M. (1998): Nitrate in sources of drinking water? Dutch drinking water companies aim at prevention. *Environ Pollut*; 102(S1): str.487–92.
35. Kovač, Z. (2015): Uvod u hidroekonomsko modeliranje. Javni seminar. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
36. Kyllmar, K., Mårtensson, K., Johnsson, H. (2004): Model-based coefficient method for calculation of N leaching from agricultural fields applied to small catchments and the effects of leaching reducing measures. *J Hydrol*;304(1–4): str. 343–54.
37. Lake, I.R., Lovett, A.A., Hiscock, K.M., Betson, M., Foley, A., Sünnerberg, G., Evers S., Fletcher S. (2003): Evaluating factors influencing groundwater vulnerability to nitrate pollution: developing the potential of GIS. *J Environ Manag*; 68(3): str. 315–28.

38. Lee, Y.W. (1992): Risk assessment and risk management for nitrate-contaminated groundwater supplies. Unpublished PhD dissertation. University of Nebraska, Lincoln, Nebraska, str, 136.
39. Liu, A., Ming, J., Ankumah, O. (2005): Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United, States. *Sci Total Environ*;346: str. 112–20.
40. Macpherson, G.L. (1998): Nitrate loading of shallow groundwater, prairie vs cultivated land, northeastern Kansas, USA. In: *Water-Rock Interaction*. Balkema (Eds. G. B. Arehart, A. R. Hulston), Rotterdam, pp. 165-168.
41. MacQuarrie, K.T.B., Sudicky, E., Robertson, W.D. (2001): Numerical simulation of a fine-grained denitrification layer for removing septic system nitrate from shallow ground water. *J Hydrol*;52: str. 29–55.
42. Malvić, T. (2005): Kriging, geostatistička interpolacijska metoda. Zagreb: Hrvatsko geološko društvo.
43. McCoy, J., Johnston, K. (2002): *Using ArcGIS Spatial Analyst*, ESRI Press8
44. Meisinger, J., Jokela, W.E. (2000): Ammonia volatilization from dairy and poultry manure. In: *Proceedings from Managing Nutrients and Pathogens from Animal Agriculture*, 334-354. Camp Hill, PA. March 28-30.
45. Mengel, K., Hutsch B., Kane, Y. (2006): Nitrogen fertilizer application rates on cereal crop according to available mineral and organic soil nitrogen. *Europ. J. Agronomy*, 24, 343 – 348
46. Mesić, M., Bašić, F., Grgić, Z., Igrc-Barčić, J., Kisić, I., Petošić, D., Posavi, M., Romić, D., Šimunić, I. (2002): Procjena stanja, uzorka i veličine pritiska poljoprivrede na vodne resurse i more na području Republike Hrvatske. Studija.
47. Miletić, P., Bačani, A. (1999): *EGPV: Izrada bilansa*. Knjiga 4, četvrti dio, RGN fakultet, Zagreb.
48. Mkandawire, T. (2008): Quality of groundwater from shallow wells of selected villages in Blantyre District, Malawi. *Phys. Chem. Earth* 33 (8–13), 807–811.
49. Nakić, Z., Bačani, A., Vlahović, T. (2001): Antropogeni utjecaj na podzemne vode crpilišta Strmec (Zagreb, Hrvatska). *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 13, 25-38
50. Nyle, C.B., Ray, R.W. (2002): *The Nature and Properties of Soil*. Prentice Hall, New Persey, 960 p.

51. Pauwels, H., Lachassagne, P., Bordenave, P., Foucher, J.C., Martelat, A. (2000): Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters, *Applied Geochemistry*, 583-596
52. Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F. (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour Res*; 27(8): str. 2027–45.
53. Roy, S., Speed, C., Bennie, J., Swift, R., Wallace, P. (2007): Identifying the significant factors that influence temporal and spatial trends in nitrate concentrations in the Dorset and Hampshire Basin Chalk aquifer of Southern England. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.*, 40, 377–392
54. Saâdi, Z., Maslouhi, A. (2003): Modeling nitrogen dynamics in unsaturated soils for evaluating nitrate contamination of the Mnasra groundwater. *Adv Environ Res*; 7: str. 803–23.
55. Schröder, J.J., Scholefield, D., Cabral F., Hofman G. (2004): The effects of nutrient losses from agriculture on ground and surface water quality: the position of science in developing indicators for regulation. *Environ Sci Policy*;7: str.15–23.
56. Seitzinger, S., Harrison, J.A., Bohlke, J.K., Bouwman, A.F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C., Drecht, G.V. (2006): Denitrification Across Landscapes and Waterscapes: A Synthesis. *Ecological Applications* 16: 2064-2090.
57. Shrestha, R.K., Ladha, J.K. (2002): Nitrate pollution in groundwater and strategies to reduce pollution. *Water Sci Technol*; 45 (9): str. 29–35.
58. Sommer, S.G., Ersbøll, A.K. (1994): Effect of air flow rate, lime amendments, and chemical soil properties on the volatilization of ammonia from fertilizers applied to sandy soils. *Biol. Fert. Soils*, 53-60.
59. Spalding, R.F., Exner, M.E. (1993): Occurrence of nitrate in groundwater: a review. *J. Environ. Qual.*, 22, 392–402.
60. Stevenson, F.J. (1982): Origin and Distribution of Nitrogen in Soil: Nitrogen in Agricultural Soils. Madison, American Society of Agronomy: 1 – 42.
61. Urumović, K., Mihelčić, D. (2000): Podzemne vode savskoga vodonosnika. *Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima*, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.
62. Velić, J., Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. *Geologia Croatica*, vol. 46, no. 1, p. 71-90.

63. Velić, J., Saftić, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, 69-82.
64. Velić, J., Saftić, B., Malvić, T. (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the “Jakuševac” Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). *Geologia Croatica*, vol. 52, no. 2, p. 119–130.
65. Vodoopskrba i odvodnja (2003): 125 godina organizirane vodoopskrbe i 111 godina javne odvodnje grada Zagreba, Vodoopskrba i odvodnja, Zagreb.
66. Wahl, M., Kirsch, R., Brockel, U., Trapp, S., Bottlinger, M. (2006): Caking of urea prills. *Chem. Eng. Tech.* 29:674-678
67. Wendland, F., Bogena, H., Goemann, H., Hake, J.F., Kreins, P., Kunkel, R. (2005): Impact of nitrogen reduction measures on the nitrogen loads of the river Ems and Rhine (Germany). *Phys. Chem. Earth*, 30 (8–10), 527–541
68. Wolfe, A.H., Patz, J.A. (2002): Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio*; 31(2): str. 120–5.

www izvori:

URL: <http://lazarus.elte.hu/hun/digkonyv/havas/mellekl/vm25/vma06.pdf> (15.07.2015., 13:50)

URL: http://matematika.fkit.hr/novo/statistika_i_vjerojatnost/predavanja/9%20-%20Interpolacija%20i%20aproksimacija.pdf (17.07.2015., 14:55)