

PRISTUP ZA ODREĐIVANJE GRANIČNIH VRIJEDNOSTI ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U PODZEMNOJ VODI U REPUBLICI HRVATSKOJ

prof. dr. sc. Zoran Nakić

Sveučilište u Zagrebu,
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska
e-mail: zoran.nakic@rgn.unizg.hr

doc. dr. sc. Zoran Kovač

Sveučilište u Zagrebu,
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

dr. sc. Jasna Kopic

Vinkovački vodovod i kanalizacija d.o.o.
Dragutina Žanića-Karle 47a, Vinkovci,
Hrvatska

U radu je prikazan hrvatski pristup za određivanje graničnih vrijednosti tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja podzemne vode u vodnom području rijeke Dunav i jadranskom vodnom području. Detaljno su obrazloženi kriteriji za određivanje graničnih vrijednosti, prilagođeni značajkama hidrogeoloških sustava te s njima povezanih ili o njima ovisnih kopnenih i vodenih ekosustava u Republici Hrvatskoj, koji se odnose na referentne standarde kakvoće, odnosno kriterijske vrijednosti, te na pozadinske koncentracije. Analizirane su različite metode procjene pozadinskih koncentracija, koje su korištene u postupku određivanja graničnih vrijednosti u RH, te je razmotrena pouzdanost rezultata dobivenih primjenom različitih metoda na osnovi zajedničkih kriterija. Prikazan je postupak utvrđivanja kriterijskih vrijednosti za važne prijamnike i vidove korištenja podzemne vode, a posebno su analizirani i opisani glavni tipovi graničnih vrijednosti koji se koriste u postupku ocjene kemijskog stanja ili procjene rizika u pojedinim vodnim područjima. Na primjeru grupiranog tijela podzemne vode Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava prikazan je postupak određivanja pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti za odabrane tvari i pokazatelje.

Ključne riječi: granična vrijednost, pozadinska koncentracija, kriterijska vrijednost, hrvatski pristup, vodna područja, grupirano tijelo podzemne vode *Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava*, Republika Hrvatska

1. UVOD

Upravljanje vodnim resursima u Republici Hrvatskoj (RH) je tradicionalno usmjereno prema postizanju cjelovitog i usklađenog vodnog režima na cijelom državnom teritoriju, što podrazumijeva brigu o prostornom rasporedu i izgrađenosti vodnoga sustava te stanju količina i kakvoće površinskih, podzemnih, prijelaznih i priobalnih voda na određenom području i u određenom vremenu. Pritom, podzemne vode, kao sastavni dio vodnih sustava određenih područja, imaju posebno strateško značenje za RH. Naime, u stajalištima hrvatske vodne politike, podzemne vode su već dugi niz godina određene kao glavni izvor vode za potrebe javne

vodoopskrbe, jer u odnosu na površinske vode imaju dobru prirodnu zaštitu od onečišćenja i sanitarno su sigurnije (Strategija upravljanja vodama, N.N. br. 91/2008.).

Na kakvoću podzemne vode utječu različiti procesi te izravni i neizravni uzročnici onečišćenja, od kojih su najznačajniji klimatske promjene i promjene u korištenju zemljišta i vodnih resursa. Kemijsko stanje podzemne vode je posljedica sumarnih utjecaja prirodnih i antropogeno uvjetovanih procesa koji se javljaju u nezasićenoj i zasićenoj zoni, što u određenim uvjetima može dovesti do povišenih koncentracija pojedinih tvari u podzemnoj vodi, čak i iznad standarda za pitku vodu. No, povišene koncentracije ne znače α

priori da je podzemna voda onečišćena zbog utjecaja ljudskih aktivnosti. U određenim hidrogeokemijskim uvjetima realno je za očekivati da sumarni utjecaji prirodnih procesa dovode do visokih koncentracija tvari, primjerice As, F, Fe, Mn, koje se u podzemnoj vodi mogu javiti prirodno, ali i zbog utjecaja ljudskih aktivnosti (Edmunds i Shand, 2008.). Različiti primjeri iz suvremene znanstvene literature ukazuje da su vodni resursi, i s njima povezani ekosustavi, pod velikim pritiskom zbog djelovanja različitih uzročnika promjene kakvoće vode, kako prirodnih, tako i antropogenih (Vitousek i dr., 1997; Vorosmarty i dr., 2000.; Jury i Vaux, 2005.; Wade, 2006.; Quevauviller, 2007.; Hinsby i dr., 2008.; Balderacchi i dr., 2013., van Vliet i dr., 2021.). Nedavno provedena znanstvena istraživanja u RH pokazuju da su podzemne vode i ekosustavi ovisni o podzemnim vodama uglavnom u dobrom kemijskom stanju (Brkić i dr., 2016., Biondić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2016.; Brkić i dr., 2019.), ali postoje i brojni primjeri na lokalnoj i regionalnoj razini koji ukazuju na degradaciju kakvoće podzemne vode (Filipović i dr., 2012.; Prtoljan i dr., 2012.; Filipović i dr., 2013.; Marković i dr., 2013.; Nakić i dr., 2013.; Loborec i dr., 2015.; Kopic i dr., 2016.; Kovač i dr., 2018.; Selak i dr., 2020.; Biondić i dr., 2021.; Brkić i dr., 2021.; Karlović i dr., 2021.; Biondić i dr., 2022.; Karlović i dr., 2022.; Selak i dr., 2022.; Šrajbek i dr., 2022.). Promjene kakvoće podzemnih voda izravno utječu i na promjene stanja kopnenih i vodenih ekosustava koji su ovisni o podzemnim vodama, a samim time ugrožavaju postizanje ciljeva zaštite podzemnih voda, koji su određeni Okvirnom direktivom o vodama (ODV, 2000/60/EZ) i drugim vodnim direktivama Europske unije (EU).

Kao država članica EU-a, RH je dužna izraditi plan upravljanja vodnim područjima, sukladno odredbama ODV-a. U lipnju 2013. godine, Vlada RH donijela je odluku o donošenju prvog Plana upravljanja vodnim područjima (Plan, N.N. br. 82/2013), a izradi ovoga Plana prethodilo je preliminarno razgraničenje i karakterizacija 461 tijela podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav i jadranskom vodnom području (Brkić i dr., 2005.; Brkić i dr., 2006.). Tijekom izrade završne verzije Plana iz 2013. godine, napravljeno je konačno razgraničenje i karakterizacija 32 grupirana tijela podzemnih voda, od čega 20 na vodnom području rijeke Dunav (Brkić i dr., 2009.) te 12 na jadranskom vodnom području (Biondić i dr., 2009.). Izrađena je i preliminarna ocjena stanja i rizika tijela podzemnih voda u panonskom i krškom dijelu RH. U okviru priprema za izradu Plana upravljanja vodnim područjima 2016. - 2021. (PUVP, N.N. br. 66/2016), napravljeno je novo razgraničenje i dopuna karakterizacije grupiranih tijela podzemne vode na jadranskom vodnom području (Biondić i dr., 2016.). Utvrđeno je novo grupirano tijelo podzemne vode „Bokanjac - Poličnik“, iz kojega su u nacrtu Plana upravljanja vodnim područjima 2022. - 2027. (novi PUVP, <https://www.voda.hr/hr/plan-2016-2021>) izdvojena dva nova tijela podzemne vode, temeljem rezultata istraživačke studije iz 2019. godine (Biondić i dr., 2019.).

Definirana je metodologija za ocjenu kemijskog stanja tijela podzemnih voda i procjenu rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode, koja uključuje pristup za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, posebno za panonski dio RH (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.), područje krša (Biondić i dr., 2016.) te za područja koja su u izravnoj vezi s površinskim vodama i kopnenim ekosustavima koji su ovisni o podzemnoj vodi (Brkić i dr., 2016.). Ova metodologija je PUVP-om prihvaćena kao nacionalna metodologija, a sadržana je i u novom PUVP-u.

Sukladno odredbama članka 4. Direktive za podzemne vode Europskoga parlamenta i Vijeća o zaštiti podzemne vode protiv onečišćenja i pogoršanja kakvoće (DPV, 2006/118/EZ), postupci ocjene kemijskog stanja tijela podzemne vode i procjene rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode u RH provode se na osnovi zajedničkih kriterija za ocjenu kemijskog stanja. Ovi kriteriji odnose se na standarde kakvoće podzemne vode, koji se donose na razini EU-a, te na nacionalne standarde kakvoće podzemne vode, odnosno granične vrijednosti onečišćujućih tvari. S obzirom da su odredbe DPV-a prenesene u pravni poredak RH kroz razne verzije uredbe o standardu kakvoće voda i njene izmjene i dopune, njome su u cijelosti propisani postupak i zajednički kriteriji za provedbu ocjene kemijskog stanja i procjene rizika u RH. U tom kontekstu, pristup za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, koji je sadržan u okviru nacionalnih metodologija ocjene kemijskog stanja i procjene rizika (Biondić i dr., 2016.; Brkić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2016.), proizlazi iz obvezujućih odredbi uredbe o standardu kakvoće voda te smjernica CIS (engl. *Common Implementation Strategy*) vodiča o procjeni stanja podzemnih voda i trendova br. 18 iz 2009. godine (*Commission of the European Communities*, 2009.), kao i CIS vodiča br. 26 (*Commission of the European Communities*, 2010), kroz primjenu načela predostrožnosti u postupku određivanja graničnih vrijednosti potrebnih za procjenu rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode.

U radu je opisan hrvatski pravni okvir temeljem kojeg su određene granične vrijednosti onečišćujućih tvari kao nacionalni standardi kakvoće. Prikazan je hrvatski pristup za određivanje graničnih vrijednosti, koji je prihvaćen planom upravljanja vodnim područjima RH, a na primjeru grupiranoga tijela podzemne vode Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava prezentiran je pristup za određivanje graničnih vrijednosti koje se koriste za zaštitu ljudskog zdravlja, odnosno podzemne vode kao resursa pitke vode, u panonskom dijelu RH.

2. HRVATSKI PRAVNI OKVIR ZA ODREĐIVANJE GRANIČNIH VRIJEDNOSTI ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI

Uporište za primjenu načela današnje hrvatske vodne politike, u dijelu koji se odnosi na podzemne vode, dao je Zakon o vodama iz 1995. godine (N.N. br. 107/95.). Ovaj zakon je definirao, između ostaloga, teritorijalne osnove

za upravljanje podzemnim vodama po vodnim područjima i slivovima, kao i temeljne odrednice zaštite podzemnih voda. Usvajanjem Zakona o izmjenama i dopunama Zakona o vodama iz 2005. godine (N.N. br. 150/2005.), stvoreni su temelji za donošenje Strategije upravljanja vodama (N.N. br. 91/2008.), kao i za usklađivanje hrvatskoga vodnog prava s ODV-om i drugim relevantnim vodnim direktivama Europske unije. Temeljna odrednica zakona iz 2005. godine bila je osiguranje dobroga stanja voda i vodama povezanih ekosustava te obveza cjelovite zaštite okoliša i ostvarivanje općeg i gospodarskog razvoja RH prilikom pripreme i donošenja planova upravljanja vodnim područjima, kao temeljnih planskih dokumenata kojima se planira gospodarenje vodama na razini vodnih područja. Usvajanjem ovoga zakona stečeni su uvjeti za usklađivanje hrvatskih zakona i propisa, koji obrađuju problematiku korištenja i zaštite podzemnih voda, s ODV-om, DPV-om i drugim relevantnim vodnim direktivama. Donošenjem Zakona o vodama iz 2009. godine (N.N. br. 153/2009.), kao i izmjena i dopuna ovoga zakona (N.N. br. 130/2011., 56/2013., 14/2014., 46/2018.), te niza podzakonskih akata Zakona o vodama tijekom 2010. godine, nastavljen je proces pravne transpozicije europskih vodnih direktiva u hrvatsko zakonodavstvo, u dijelu koji se odnosi na specifična područja upravljanja vodama, pa tako i podzemnim vodama. Ovaj proces je završen usvajanjem novoga, sveobuhvatnoga Zakona o vodama iz 2019. godine (N.N. br. 66/2019.), koji, u odnosu na podzemne vode, utvrđuje pravnu osnovu za transpoziciju svih relevantnih odredbi DPV-a u hrvatsko zakonodavstvo. To se odnosi na članak 4. ovoga zakona, koji pojmovno definira standard kakvoće podzemne vode, izvedenicu standarda kakvoće okoliša, kao: „koncentracije pojedine onečišćujuće tvari, skupine onečišćujućih tvari ili pokazatelja onečišćenja u podzemnoj vodi, koje zbog zaštite ljudskog zdravlja i okoliša ne bi trebalo prekoračiti“, ali i članak 47., kojim se propisuje obveza donošenja standarda kakvoće vode, kao temeljnog kriterija za ocjenu stanja i procjenu rizika, kroz uredbu koju donosi Vlada RH.

2.1. Uredba o standardu kakvoće voda

Transpozicija odredbi DPV-a u hrvatsko zakonodavstvo provedena je kroz Uredbu o standardu kakvoće voda, koja je od 2010. godine, kada je usvojena prva uredba (N.N. br. 89/2010.), prolazila kroz proces usklađivanja s odredbama DPV-a u vidu raznih verzija uredbe te njenih izmjena i dopuna (N.N. br. 77/2013., 151/2014., 78/2015., 61/2016., 80/2018.). Usvajanjem novoga Zakona o vodama (N.N. br. 66/2019.), stvoreni su preduvjeti za donošenje nove Uredbe o standardu kakvoće voda (Uredba, N.N. br. 96/2019.), koja, u dijelu koji se odnosi na podzemne vode, definira kriterije za ocjenu kemijskog stanja tijela podzemne vode, temeljem standarda kakvoće podzemne vode i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari.

Pojmovno značenje graničnih vrijednosti, na način kako je to definirano u članku 3. Uredbe, proizlazi iz

definicije standarda kakvoće, iako je istim člankom te člancima 41. i 42. Uredbe implicitno naznačeno da se, u stvari, radi o nacionalnim standardima kakvoće, koji se donose za tvari koje doprinose da je neko tijelo podzemne vode u riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode u RH. Popis onečišćujućih tvari, za koje su utvrđene granične vrijednosti, prikazan je u prilogu 6., **tablici 3.**, temeljem članka 41. Uredbe, a odnosi se na sve tvari iz popisa onečišćujućih tvari i pokazatelja onečišćenja, određenog dodatkom II.B. DPV-a, za koje države članice trebaju razmotriti uspostavljanje graničnih vrijednosti u skladu s člankom 3. DPV-a. S obzirom da se Uredba u članku 42. stavak 6. vezuje na odredbe DPV-a iz članka 3., koji određuje mogućnost da se granične vrijednosti određuju na razini tijela ili skupine tijela podzemne vode, **tablica 3** donosi popis tvari koje, zbog karakterističnog geološkog podrijetla, sadrže povišene, prirodne koncentracije u određenim grupiranim tijelima podzemne vode. Pritom, sukladno popisu iz priloga 6. **tablice 3.**, za većinu onečišćujućih tvari iz popisa, kao i za većinu grupiranih tijela podzemne vode, u Uredbi je primijenjen pristup prema kojem se granične vrijednosti utvrđuju na nacionalnoj razini, bez obzira na podrijetlo onečišćujućih tvari. Iako je ovakav pristup, formalno, u skladu s odredbama DPV-a, smjernice za određivanje graničnih vrijednosti iz CIS vodiča o procjeni stanja podzemnih voda i trendova br. 18 iz 2009. godine (*Commission of the European Communities*, 2009.) utvrđuju da države članice mogu određivati granične vrijednosti na nacionalnoj razini ukoliko se, pritom, ne kompromitira postizanje okolišnih ciljeva za podzemne vode, a što se, *a priori*, ne može unaprijed utvrditi, bez prethodno provedenih ciljanih istraživanja. Za sve tvari koje su geogenog podrijetla i koje imaju prirodne koncentracije, koje se mijenjaju ovisno o lokalnim hidrogeološkim i hidrogeokemijskim uvjetima, preporučuje se definiranje graničnih vrijednosti na razini tijela podzemne vode (*Commission of the European Communities*, 2009.). Ovakav pristup razlikuje se u odnosu na pristup koji je definiran Uredbom.

Odredba iz točke 1.d. dodatka II. A DPV-a, koja je u hrvatsko zakonodavstvo prenesena člankom 45. Uredbe, uvjetuje da se određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari mora provoditi uzimajući u obzir, između ostaloga, pozadinske koncentracije onih tvari koje se u podzemnoj vodi javljaju zbog utjecaja prirodnih procesa, ali i utjecaja čovjeka. Iako niti DPV, niti Uredba, ne propisuju eksplicitno za koje je tvari potrebno procijeniti pozadinske koncentracije, to *stricto sensu* proizlazi iz popisa tvari i pokazatelja iz točke 1. dodatka II.B. DPV-a, odnosno točke 2. dodatka Direktive Komisije o izmjeni Priloga II. Direktive 2006/218/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća o zaštiti podzemne vode protiv onečišćenja i pogoršanja kakvoće (Izmjene i dopune DPV-a, 2014/80/EZ), i **tablice 3.** priloga 6. Uredbe. Navedeni popis odnosi se na sve one tvari i pokazatelje koje se u podzemnoj vodi javljaju zbog utjecaja prirodnih procesa ili utjecaja čovjeka, a koje

države članice moraju uzeti u obzir prilikom određivanja graničnih vrijednosti. To su: arsen, kadmij, olovo, živa, amonijev ion, kloridi, sulfati, ortofosfati, nitriti, ukupni fosfor, električna vodljivost. Pristup procjeni pozadinskih koncentracija iz točke 1. dodatka Izmjena i dopuna DPV-a, koji je u cijelosti prenesen u članku 45. Uredbe, u osnovi se temelji na načelu da je pozadinske koncentracije potrebno odrediti temeljem konceptualnih modela, kojima se definiraju hidrogeološke, hidrološke i hidrogeokemijske značajke tijela podzemne vode, kako lateralno tako i u vertikalnom razrezu, temeljem svih dostupnih podataka, koji proizlaze, između ostaloga, i iz programa praćenja kemijskog stanja podzemne vode. Ukoliko su podaci iz programa praćenja nedostadni, odnosno podataka uopće nema, Uredbom je prenesena mogućnost iz točke 1. dodatka Izmjena i dopuna DPV-a da se pozadinske koncentracije u nekom tijelu podzemne vode mogu procjenjivati ili pojednostavljenim pristupom koji se temelji na procjeni pozadinskih koncentracija temeljem dostupnog podskupa podataka kemijskog sastava podzemne vode, koji ne ukazuje na ljudski utjecaj, ili preuzimanjem pozadinskih koncentracija koje su određene u nekom drugom tijelu podzemne vode s istim tipom vodonosnika.

3. PRISTUP ZA ODREĐIVANJE GRANIČNIH VRIJEDNOSTI U RH

Ocjena kemijskog stanja tijela podzemne vode u RH provodi se temeljem nacionalne metodologije, prikazane u PUVP-u i novom PUVP-u, koja, sukladno zahtjevima iz članka 41. Uredbe o standardu kakvoće voda (N.N. br. 96/2019), sadržava, između ostaloga, pristup za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti tvari. Obveza utvrđivanja te prezentiranja nacionalnih pristupa za procjenu pozadinskih koncentracija i određivanje graničnih vrijednosti u planovima upravljanja vodnim područjima država članica EU-a proizlazi iz dodatka II. C DPV-a te iz točke 3. dodatka Izmjena i dopuna DPV-a.

Hrvatski pristup slijedi načela iz članka 45. Uredbe, prema kojima je granične vrijednosti potrebno određivati uzimajući u obzir, kako prirodne značajke sustava podzemnih voda i povezanih ekosustava, tako i karakteristike onečišćujućih tvari, uključujući njihovo podrijetlo. Polazna osnova za izradu hrvatskog pristupa bila je činjenica da se podzemne vode u RH nalaze u dva, po površini podjednaka, ali s obzirom na hidrogeološke značajke, zalihe, kakvoću, mogućnost eksploatacije, ugroženost i uvjete zaštite, bitno različita područja. S tim u vezi, u okviru znanstvenih istraživanja, provedenih za potrebe izrade PUVP-a, definirani su postupci procjene pozadinskih koncentracija i određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari za vodno područje rijeke Dunav (Nakić i dr., 2016.) i jadransko vodno područje (Biondić i dr., 2016.), a posebno je utvrđen postupak za područja koja su u izravnoj vezi s površinskim vodama i kopnenim ekosustavima ovisnim o podzemnim vodama (Brkić i dr., 2016.). Hrvatski pristup, u dijelu koji se odnosi na tijela podzemne vode u vodnom području rijeke

Dunav, djelomično je modificiran 2018. godine (Nakić i dr., 2018.), prije svega kroz unaprjeđenje postupka za određivanje pozadinskih koncentracija. Planom upravljanja vodnim područjima 2016. - 2021. i nacrtom Plana upravljanja vodnim područjima 2022. - 2027. definirano je da u vodno područje rijeke Dunav pripadaju krški dijelovi slivova rijeke Kupe, Dobre, Mrežnice, Korane i Une, koji su izdvojeni od ostalih grupiranih tijela podzemne vode na krškom području Dinarida na temelju položaja hidrogeološke razvodnice koja dijeli vodno područje rijeke Dunav i jadransko vodno područje. S obzirom da predstavljaju krške vodonosnike, na njih se primjenjuju postupci procjene pozadinskih koncentracija i određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari koji su definirani za jadransko vodno područje.

Koncept određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, u okviru hrvatskog pristupa, preuzet je iz preporuka međunarodnog znanstvenog projekta, financiranog u okviru 6. Okvirnog programa Europske unije (FP6), pod nazivom: „Pozadinski kriteriji za identifikaciju graničnih vrijednosti podzemne vode“ (engl. *Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds, BRIDGE*) i smjernica CIS vodiča br. 18 (*Commission of the European Communities, 2009.*). U osnovi, uspoređuju se odgovarajuće kriterijske vrijednosti (engl. *criteria value, CV*) neke onečišćujuće tvari, određene iz primjene relevantnog okolišnog kriterija, usmjerenog prema zaštiti okoliša, ili kriterija korištenja, usmjerenog prema zaštiti pitke vode i drugih legitimnih vidova korištenja vode, na značajan prijamnik u tijelu ili na granici tijela podzemne vode, s pozadinskom koncentracijom te iste tvari. Postupak određivanja graničnih vrijednosti provodi se kroz usporedbu kriterijskih vrijednosti i pozadinskih koncentracija ili se granična vrijednost može određivati izravno iz pozadinskih koncentracija tvari, odnosno kriterijskih vrijednosti, u slučajevima prikazanim u poglavlju 3.3 ovoga rada. Pritom je moguće, ukoliko je to tehnički opravdano, u postupak određivanja graničnih vrijednosti uvesti faktor razrjeđenja i faktor prigušenja koncentracije onečišćenja, numeričke pokazatelje djelovanja procesa razrjeđenja i procesa koji utječu na razgradnju onečišćujućih tvari, definirane u okviru tzv. stupnjevite pristupa određivanja graničnih vrijednosti (engl. *tiered approach*), definiranog *BRIDGE* projektom (Müller i dr., 2006.). U cilju procjene rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode, hrvatski pristup primjenjuje smjernice za primjenu načela predostrožnosti iz CIS vodiča br. 26 (*Commission of the European Communities, 2010*), prvenstveno u okviru postupka određivanja graničnih vrijednosti za tijela podzemnih voda u vodnom području rijeke Dunav i jadranskom vodnom području.

3.1. Pozadinske koncentracije

Pozadinske koncentracije, koje se često nazivaju i pozadinske vrijednosti (engl. *background values*) u anglosaksonskoj terminologiji, ili pozadinske razine, prema definiciji iz članka 3. Zakona o vodama (N.N.

br. 66/2019.), odražavaju utjecaj prirodnih procesa na koncentracije nekog elementa ili spoja, koje nisu posljedica ljudskih aktivnosti (Balderacchi et al., 2013). One se mogu promatrati kao referentna razina u odnosu na koju se provodi kvantitativna ili kvalitativna procjena jesu li povišene koncentracije neke tvari u podzemnoj vodi posljedica prirodnih uvjeta ili onečišćenja zbog ljudskog djelovanja (Edmunds i Shand, 2008). Potrebu razlikovanja između koncentracija nekoga elementa ili spoja, koje se javljaju kao posljedica prirodnih procesa, i koncentracija tog istog elementa ili spoja, koje su posljedica antropogenih utjecaja na podzemne vode, prepoznaje DPV, koji člankom 2. specifično određuje pozadinsku vrijednost kao: „koncentraciju tvari ili vrijednost pokazatelja u tijelu podzemne vode koja je jednaka stanju, nenarušenom ljudskim djelovanjem, ili tek neznatno promijenjenom stanju zbog ljudskoga djelovanja”.

U znanstvenoj literaturi opisani su različiti primjeri procjene pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama u RH, prije svega u podzemnim vodama zagrebačkog vodonosnog sustava (Nakić i dr., 2007; Nakić i dr., 2008.; Nakić i dr., 2010., Nakić i dr., 2013.; Kovač i dr., 2013.). Prve procjene pozadinskih koncentracija na nacionalnoj razini provedene su još 2009. godine (Brkić i dr., 2009., Biondić i dr., 2009.), za potrebe izrade prvog Plana upravljanja vodnim područjima za razdoblje od 2013. do 2015. godine, a nastavljene su istraživanjima pozadinskih koncentracija za odabrane teške metale u podzemnim vodama vodnoga područja rijeke Dunav (Marković i dr., 2015.). Za izračun pozadinskih koncentracija teških metala autori su koristili Lepeltierovu metodu (Lepeltier, 1969.), pri čemu su koristili rezultate geokemijskog modeliranja i izračuna oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u vodonosnicima pojedinih tijela podzemne vode. Sveobuhvatna istraživanja primjenjivosti pojedinih metoda, koja su uključivala procjenu pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama za tijela podzemnih voda u vodnom području rijeke Dunav, provedena su 2016. i 2018. godine, za potrebe izrade Plana upravljanja vodnim područjima 2016. – 2021. i nacрта Plana upravljanja vodnim područjima 2022. – 2027. (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). Za tijela podzemnih voda u jadranskom vodnom području, procjena pozadinskih koncentracija provedena je 2016. godine (Biondić i dr., 2016.).

Postoje različiti pristupi za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnoj vodi (Rodriguez i dr., 2006.), od onih koji se temelje na određivanju pozadinskih koncentracija iz povijesnih podataka kemijskog sastava podzemne vode (Kilchmann i dr., 2004.), za koje se smatra da ne odražavaju antropogene utjecaje, odnosno dubokih vodonosnika u koje nije moglo prodrijeti onečišćenje (Hernández-García & Custodio, 2004), pa do prevladavajućeg pristupa u suvremenoj znanstvenoj literaturi, koji se temelji na analizi razdioba velikog broja mjerenih podataka primjenom neke od statističkih metoda (Parslow, 1974.; Filzmoser i dr., 2005., Kelly i

Panno, 2008.). Primjena statističkih metoda postaje *conditio sine qua non* suvremenog pristupa određivanju pozadinskih koncentracija tvari, kako zbog činjenice da je kemijski sastav podzemne vode odraz, jednim dijelom, kumulativnog učinka prirodnih procesa koji uzrokuju značajnu prirodnu varijabilnost neke kemijske tvari (Kwiatkowski, 1991.; Matschullat i dr., 2000.), a drugim dijelom onečišćenja zbog utjecaja ljudskih djelatnosti (Edmunds i Shand, 2008.), tako i zbog činjenice da je u nekom tijelu podzemne vode, odnosno vodonosnom sustavu koji zadovoljava uvjet hidrogeokemijske homogenosti (Preziosi i dr., 2010.; Molinari i dr., 2012.), potrebno statistički analizirati veliki broj uzoraka kako bi se razlikovali utjecaji prirodnih i antropogenih čimbenika na kemijski sastav podzemne vode (Voigt i dr., 2005.). U tom smislu, sve više dobivaju na značaju tzv. objektivne metode temeljene na modelu (engl. *model-based objective methods*), koje se temelje na podjeli cjelovitog skupa mjerenih podataka na podskupine s karakterističnim funkcijama gustoće vjerojatnosti koje su odraz relevantnih prirodnih geokemijskih procesa i/ili događaja onečišćenja u nekom području (Sinclair, 1991.).

Iako na razini Europske unije ne postoji jedinstveni pristup za određivanje pozadinskih koncentracija (Marsland i Roy, 2015.), iz preporuka *BRIDGE* projekta proizlazi da ih je potrebno određivati temeljem hidrogeološkog konceptualnog modela (Müller i dr., 2006.), a ukoliko su podaci iz programa praćenja stanja podzemnih voda nedostadni, odnosno podataka uopće nema, uzimajući u obzir tipologiju europskih vodonosnika, određenu temeljem zajedničkih hidrogeoloških i hidrogeokemijskih kriterija (Waendland i dr., 2008.). Osim toga, brojni su čimbenici koje je potrebno uzeti u obzir prilikom donošenja odluke o odabiru najprikladnije metode, od kojih se posebno naglašava važnost cilja i svrhe određivanja pozadinskih koncentracija, ali i kvalitete mjerenih podataka, primjenjivosti metode s obzirom na njena ograničenja, prisutnosti izvora onečišćenja, mjerila promatranja te reprezentativnosti statističkog uzorka (Balderacchi i dr., 2013.).

Određnice hrvatskog pristupa za procjenu pozadinskih koncentracija proizlaze iz preporuka *BRIDGE* projekta (Müller i dr., 2006.) te odredbi DPV-a i Uredbe, prema kojima se postupak za određivanje pozadinskih koncentracija temelji na hidrogeološkom konceptualnom modelu, a primjena odgovarajuće statističke metode ili tehnike ovisi, prije svega, o kvaliteti i dostupnosti podataka iz programa monitoringa podzemnih voda. Podzemne vode jadranskog vodnog područja nalaze se u karbonatnim vodonosnicima sličnih hidrogeoloških i hidrogeokemijskih obilježja, u kojima postoji ograničen broj točaka opažanja s razmjerno malim brojem kemijskih analiza podzemne vode (Biondić i dr., 2016.), a karakterizira ih znatna okršenost i raspucanost stijena, visoke brzine tečenja podzemne vode i velike količine istjecanja vode na krškim izvorima (Brkić i dr., 2020.). U vodnom području rijeke Dunav, podzemne vode nalaze se u različitim tipovima vodonosnika, vrlo promjenjivih

hidrogeoloških značajki, kako lateralno, tako i u vertikalnom razrezu (Brkić i dr., 2006.; Brkić i dr., 2009.), od regionalno značajnih kvartarnih vodonosnika velikih debljina i propusnosti u dolinama rijeka Save i Drave (Brkić i dr., 2017.), do lokalno značajnih vodonosnika različite poroznosti u brdovitom i brežuljkastom području između savske i dravske ravnice, dominantno izgrađenom od slabo propusnih naslaga s međuzrnskom poroznosti (Brkić i dr., 2020.), u kojem se raspucali i kavernozi karbonatni vodonosnici trijasko starosti uglavnom nalaze u najvišim dijelovima gorskih područja (Hećimović, 1995.). Zbog izrazite heterogenosti vodonosnih sustava i dostupnosti podataka kemijskih analiza iz nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode i monitoringa sirove vode, u vodnom području rijeke Dunav pozadinske koncentracije procijenjene su na razini pojedinih grupa tijela podzemne vode (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). Pritom su pozadinske koncentracije procijenjene kao tzv. ambijentalne pozadinske koncentracije (APK), u skladu s konceptom koji su predložili Reiman i Garrett (2005).

Naime, po definiciji, pozadinska koncentracija nekog elementa ili spoja upućuje na odsutnost anomalnih, pretežito visokih, koncentracija tvari koje bi ukazivale na utjecaj čovjeka (Matschullat i dr., 2000.), međutim, pojedini autori (Reiman i Garrett, 2005.; Kelly i Panno, 2008.) smatraju da prirodne pozadinske koncentracije kemijskih tvari više ne postoje zbog ljudskog utjecaja na cijelom planetu, čak i u područjima za koja se općenito smatra da su „netaknuta“ ljudskim djelovanjem (Nakić i dr., 2016.). Potaknuti razmišljanjima da je u mnogim dijelovima svijeta utjecaj čovjeka na okoliš prisutan toliko dugo vremena da je besmisleno pokušati odrediti prirodne pozadinske koncentracije tvari u podzemnoj vodi, Reiman i Garrett (2005) osmislili su koncept ambijentalne pozadinske vrijednosti (engl. *ambient background values*, koji opisuje nemjerljivo poremećenu i ne više netaknutu pozadinsku koncentraciju tvari u podzemnoj vodi, koja je rezultat dugoročnog utjecaja čovjeka na sve sastavnice

okoliša. Slično, Panno i dr. (2006.) predložili su koncept današnje pozadinske koncentracije (engl. *present-day background concentration*), kojim su nastojali u postupak određivanja pozadinskih koncentracija uključiti utjecaj sveprisutnih onečišćivala u okolišu, poput klorida i nitrata, čije su današnje koncentracije više u odnosu na pozadinske koncentracije koje su određene temeljem povijesnih podataka iz uzoraka u područjima za koja se smatra da odražavaju prirodno stanje u razdoblju prije utjecaja čovjeka (Balderacchi i dr., 2013.).

U tablici 1 prikazane su metode koje su korištene prilikom određivanja pozadinskih koncentracija u vodnim područjima na teritoriju RH za potrebe izrade PUVP-a i novog PUVP-a.

Za vodno područje rijeke Dunav korištene su statističke metode koje pripadaju u skupinu objektivnih metoda temeljenih na modelu, ali i metode koje pripadaju u skupinu tzv. subjektivnih metoda temeljenih na modelu.

Za razliku od objektivnih metoda, subjektivne metode se, u osnovi, temelje na primjeni određenog statističkog ili matematičkog modela na odabrani niz podataka, a donja i gornja granica raspona pozadinskih koncentracija procjenjuju se temeljem proizvoljne odluke istraživača (Sinclair, 1991.). No, osnovna karakteristika metoda, koje pripadaju u skupinu subjektivnih metoda temeljenih na modelu, jest da se mogu koristiti u slučajevima kada je dostupan ograničeni skup podataka za neku kemijsku tvar (Coetsiers i dr., 2009.; Gemtzi, 2012.) i kada se primjenjuje pojednostavljeni pristup definiran u članku 45. stavak 3. Uredbe, koji se temelji na procjeni pozadinskih koncentracija iz dostupnog podskupa podataka za promatranu tvar. Iako u znanstvenoj literaturi ne postoji jasno određen kriterij za odabir neke od metoda iz jedne ili druge skupine, istraživači svoju odluku o primjeni neke od metoda donose uzimajući u obzir dostupnost podataka i primjenjivost metode ovisno o broju raspoloživih podataka (Waendland i dr., 2005.; Griffioen i dr., 2008.; Hinsby i dr., 2008.), ali i

Tablica 1.: Metode procjene pozadinskih koncentracija kemijskih tvari po vodnim područjima

Vodno područje	Statistička metoda		Kemijska tvar	
	Objektivna metoda temeljena na modelu	Subjektivna metoda temeljena na modelu	PUVP (2016. - 2021.)	novi PUVP (2022. - 2027.)
Vodno područje rijeke Dunav** (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr. 2018.)	- iterativna 2σ tehnika (IT) - izračunata funkcija raspodjele (IFR) - metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* (PP) - modificirana Lepeltierova metoda* (LM)	- $\mu \pm 2\sigma$ - modificirana metoda prethodnog odabira*	O ₂ , EC, NO ₃ , NH ₄ , Cl, SO ₄ , uk. P, PO ₄ , As, Pb, Fe, Mn, Cd	O ₂ , pH, EC, NO ₃ , Cl, SO ₄ , HCO ₃ , NH ₄ , F, uk. P, Ca, Mg, K, Na, As, Cr, Cu, Fe, Mn
Jadransko vodno područje (Biondić i dr., 2016.)	- nisu korištene	- modificirana metoda prethodnog odabira	O ₂ , pH, EC, NO ₃ , Cl, SO ₄	–

Napomena: * metode za procjenu pozadinskih koncentracija za potrebe novog PUVP-a 2022. - 2027.; ** za krške dijelove slivova rijeke Kupe, Dobre, Mrežnice, Korane i Une primjenjuju se postupci procjene pozadinskih koncentracija koji su definirani za jadransko vodno područje

udjelu podataka nižih od granice detekcije (engl. *limit of detection*, LOD) ili granice kvantifikacije (engl. *limit of quantification*, LOQ) (Nakić i dr., 2018.; Nakić i dr., 2020.).

Iz **tablice 1** vidljivo je da su za vodno područje rijeke Dunav korištene dvije metode za procjenu pozadinskih koncentracija u Planu upravljanja vodnim područjima 2016. - 2021. (N.N. br. 66/2016), iterativna 2σ tehnika (IT) te izračunata funkcija raspodjele (IFR), koje pripadaju u skupinu objektivnih metoda temeljenih na modelu. Objekte metode temelje se na određivanju raspona koncentracija neke tvari u okviru normalne razdiobe, koja određuje gornju i donju granicu prirodne varijabilnosti neke tvari, odnosno pozadinsku koncentraciju (Matschullat i dr., 2000.), a razlikuju se u tome što se IT metoda može primjenjivati i u slučajevima kada je potrebno odrediti donju granicu pozadinske vrijednosti nekog pokazatelja onečišćenja, primjerice, otopljenog kisika, a IFR u slučajevima kada su u statističkom uzorku prisutne brojne ekstremne vrijednosti neke tvari, koje se na grafu razdiobe podataka pokazuju kao pozitivne anomalije normalne razdiobe (Nakić i dr., 2007.). Ove metode se, u pravilu, koriste za procjenu pozadinskih koncentracija na osnovi razmjerno velikoga broja podataka ($N > 30$) (Matschullat i dr., 2000.), ali moguće ih je koristiti i za manji broj dostupnih podataka, međutim, u tom slučaju se primjenjuje Lillieforsova inačica Kolmogorov-Smirnovljeve procedure (Lilliefors, 1967.) za testiranje normalnosti razdiobe pozadinskih koncentracija. Korištenjem VB makroa za MS Excel (Nakić i dr., 2007.) moguće je jednostavno provesti provjeru obvezatnih kriterija i ograničenja u primjeni ovih metoda, a u slučajevima u kojima isti nisu zadovoljeni, korištena je metoda: srednja vrijednost plus/minus dvostruko standardno odstupanje ($\mu \pm 2\sigma$), koja pripada u skupinu subjektivnih metoda temeljenih na modelu (**tablica 1**). Iako u znanstvenoj literaturi postoje različiti primjeri korištenja statističkih metoda za izračunavanje pozadinskih koncentracija, koje pripadaju u skupinu subjektivnih metoda, primjerice medijan plus dvostruko apsolutno odstupanje od medijana, (Medijan + 2MAD; mptmad) (Tukey, 1977.) ili dijagram pravokutnika (engl. *Box and whisker plot*) (Reimann i dr., 2005.), u PUVP-u je prihvaćen pristup iz međunarodnog znanstvenog projekta *BaSeLiNe*, financiranog u okviru 5. Okvirnog programa Europske unije (FP5), pod nazivom: „Prirodna pozadinska kakvoća u europskim vodonosnicima: osnova za upravljanje vodonosnikom“ (engl. *Natural BaSeLiNe quality in european aquifers: a basis for aquifer management*), kojim je prepoznato da se u većini država članica EU-a koriste metode mptmad ili $\mu \pm 2\sigma$, u slučajevima kada je potrebno koristiti neke od subjektivnih metoda temeljenih na modelu (Edmunds i Shand, 2008.).

Tijekom 2018. godine provedena je statistička simulacijska studija, kojom je uspoređena pouzdanost i robusnost različitih statističkih metoda: IT, IFR, PP (metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu; engl.

probability plot), LM (modificirana Lepeltierova metoda) i mptmad (Nakić i dr., 2018.). Korištenjem računalno generiranih vrijednosti parametara log normalne razdiobe, koja je vrlo često u znanstvenoj literaturi (Waendland i dr., 2005; Molinari i dr., 2012.; Preziosi i dr., 2014) prihvaćena kao standardna razdioba pozadinskih koncentracija, ispitani su udjeli miješanja hipotetskih pozadinskih i antropogenih populacija u ukupnoj, odnosno mješovitoj populaciji, korištenjem promjenjivog faktora miješanja iz uniformne razdiobe, s ciljem utvrđivanja udjela pozadinskih koncentracija u mješovitim razdiobama, koji se kreću od 30 % pa čak do 70 %, pri čemu je unaprijed zadana veličina statističkog uzorka za određivanje mješovite populacije na 30, 100, 300 i 1000, pod pretpostavkom provedbe simulacije na malom, srednjem ili velikom skupu podataka iz nekog statističkog uzorka. Specifičnost ove simulacijske studije jest da su u 1000 simulacija, koliko ih je ukupno provedeno, u hipotetske skupove podataka uključeni različiti udjeli $< LOQ$ vrijednosti, čime se nastojalo uspoređivati metode i za slučajeve kada je u statističkom uzorku prisutan veliki broj podataka o koncentracijama pojedinih tvari ispod LOQ , odnosno LOD . Rezultati studije pokazali su da najmanju relativnu i apsolutnu pogrešku procjene pozadinskih koncentracija imaju PP i LM metode, pri čemu LM daje bolje procjene od PP za male skupove podataka, ukoliko je $N < 100$, te ako je udio $< LOQ$ vrijednosti između 20 % i 30 % (Nakić i dr., 2018.). U odnosu na ove rezultate, pozadinske koncentracije za vodno područje rijeke Dunav, u novom PUVP-u određene su primjenom PP i LM metode (**tablica 1**).

U **tablici 2** prikazana je pouzdanost određivanja pozadinskih koncentracija s objektivnim metodama temeljenim na modelu, korištenih u studiji iz 2018. godine. Razina pouzdanosti je procijenjena, na osnovi zajedničkih kriterija, broja podataka (N) i udjela $< LOQ$ vrijednosti (u %) u statističkom uzorku, iz rezultata statističke simulacijske studije, a u obzir su uzete i smjernice iz literature (Lepeltier, 1969.; Sinclair, 1991.; Matschullat i dr., 2000.; Panno i dr., 2006; Nakić i dr., 2018.; Nakić i dr. 2020.), koje se odnose na minimalan broj podataka koje je potrebno koristiti u primjeni pojedinih metoda. IT i IFR metode mogu se koristiti s visokom razinom pouzdanosti u slučajevima kada je zadovoljena pretpostavka o normalnosti, na osnovi rezultata Lillieforsove inačice Kolmogorov-Smirnovljeva testa, i kada u statističkom uzorku ne postoje vrijednosti $< LOQ$. Za razliku od IT i IFR metoda, PP i LM metode mogu se koristiti s visokom razinom pouzdanosti i u slučajevima kada u skupu podataka postoje vrijednosti $< LOQ$. PP se može koristiti ukoliko je $N > 100$ i udio $< LOQ$ (u %) ≤ 20 %, a LM metoda ukoliko je $N > 50$, a udio vrijednosti $< LOQ$ ne prelazi 30 %.

Usprkos činjenici da PP i LM pripadaju u srodne grafičke metode iz skupine objektivnih metoda temeljenih na modelu, ove dvije metode se međusobno razlikuju. PP metodom se nastoji identificirati točke koje razdvajaju više razdioba, odnosno vrijednost do

Tablica 2.: Pouzdanost procjene pozadinskih koncentracija kemijskih tvari s objektivnim metodama temeljenim na modelu na osnovi zajedničkih kriterija

Kriterij		Metoda			
		IT ³	IFR ³	PP	LM
Broj podataka (N) u statističkom uzorku ¹	Udio < LOQ vrijednosti (%) u statističkom uzorku ²	Pouzdanost			
		≤ 30	≤ 20	<LOQ(%)=0 i $T < T_{krit.}$	<LOQ(%)=0 i $T < T_{krit.}$
	<LOQ(%)>0 ili $T > T_{krit.}$		LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$		
20 < LOQ ≤ 30					
	>30				
30 < N ≤ 50	≤ 20	LOQ = 0 i $T < T_{krit.}$	LOQ = 0 i $T < T_{krit.}$		
		LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$	LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$		
	20 < LOQ ≤ 30				
	>30				
50 < N ≤ 100	≤ 20	LOQ = 0 i $T < T_{krit.}$	LOQ = 0 i $T < T_{krit.}$		
		LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$	LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$		
	20 < LOQ ≤ 30				
	>30				
>100	≤ 20	LOQ = 0 i $T < T_{krit.}$	LOQ = 0 i $T < T_{krit.}$		
		LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$	LOQ > 0 ili $T > T_{krit.}$		
	20 < LOQ ≤ 30				
	>30				

Legenda:

■ - visoka pouzdanost ■ - niska pouzdanost

Napomene:

- Pouzdanost je definirana temeljem rezultata statističke simulacijske studije (Nakić i dr., 2018.) i smjernica za primjenu pojedinih metoda iz literature (Lepeltier, 1969.; Sinclair, 1991.; Matschullat i dr., 2000.; Panno i dr., 2006.; Nakić i dr. 2020.);
- Pouzdanost je definirana temeljem rezultata statističke simulacijske studije (Nakić i dr., 2018.);
- Primjenjuje se Lillieforsova inačica Kolmogorov-Smirnov procedure za testiranje normalne razdiobe pozadinskih koncentracija za razinu pouzdanosti $\alpha = 0,05$; određuje se odnos testnih statistika T i $T_{krit.}$ (Lilliefors, 1967.; Nakić i dr., 2007.):
 - $T < T_{krit.}$ – prihvaća se hipoteza o normalnosti, pozadinske koncentracije su određene s visokom razinom pouzdanosti;
 - $T > T_{krit.}$ – odbacuje se hipoteza o normalnosti, pozadinske koncentracije su određene s niskom razinom pouzdanosti.

koje je dominantan utjecaj jednog procesa, a nakon te vrijednosti jača utjecaj drugog procesa (Nakić i dr., 2020.). Ako postoji djelomično preklapanje pozadinskih i primjerice antropogenih razdioba, tada se promjena u razdiobama može vidjeti na grafu vjerojatnosti kao točka infleksije, tj. točka u kojoj se graf mijenja iz konkavnog u konveksan ili obrnuto. Prednost ove metode je u tome što omogućuje identifikaciju različitih populacija koje su na grafu određene točkama infleksije, međutim, potrebno je *a priori* pretpostaviti razdiobe pozadinskih koncentracija i koncentracija koje su posljedica onečišćenja (Reimann i dr., 2009.). Lepeltierova metoda, nazvana prema autoru znanstvenog rada u kojem je prvi put objavljena (Lepeltier, 1969), je grafička metoda koja se sastoji od konstrukcije relativnih kumulativnih frekvencija, prikazanih u logaritamskoj skali na ordinati,

dok su na apscisi prikazane koncentracijske vrijednosti, također u logaritamskoj skali. Na tako konstruiranom grafu, značajno odstupanje od log-normalne razdiobe vidljivo je kao nagla promjena u grafu, odnosno kao točka, primjerice x , u kojoj postoji tzv. „lakat“, a sve vrijednosti, koje su manje ili jednake x posljedica su kumulativnoga učinka prirodnih procesa koji uzrokuju značajnu prirodnu varijabilnost (Matschullat, 2000.; Nakić, i dr. 2018.). I dok je u izvornom radu Lepeltiera (1969) pozadinska vrijednost određena grafičkim putem, kao srednja vrijednost raspona koncentracija manjih ili jednakih od x , Ashley i Keith (1976.) modificirali su Lepeltierov pristup, na način da nisu koristili grafički pristup, već su pozadinske vrijednosti odredili na osnovi izračuna logaritamskih procjenitelja centralne vrijednosti i disperzije. U znanstvenoj studiji iz 2018.

godine (Nakić i dr., 2018.) i radu iz 2020. godine (Nakić i dr., 2020.) korišten je sličan pristup. Lepeltierova metoda je modificirana tako da je, nakon definiranja raspona koncentracija manjih ili jednakih od x , izračunat njegov $\mu + 2\sigma$, slijedeći pristup koji su opisali Matschullat i dr. (2000.), te Medijan + 2MAD, kako bi se usporedili rezultati različitih procjenitelja centralne vrijednosti i disperzije podataka. Utvrđene gornje granice disperzije podataka ujedno su prihvaćene kao gornje granice pozadinskih koncentracija tvari (Nakić i dr., 2018.; Nakić i dr., 2020.). Prednost Lepeltierove metode je u tome što omogućuje identifikaciju pozadinskih vrijednosti za razmjerno male skupove podataka, međutim, ukoliko u skupu podataka prevladavaju vrijednosti koje su blizu granice detekcije ili granice kvantifikacije, tada je potrebno obratiti pažnju da se ne uzimaju u obzir odstupanja od log-normalne razdiobe u donjem dijelu krivulje relativnih kumulativnih frekvencija (Parslow, 1974.).

Iako su rezultati simulacijske studije (Nakić i dr., 2018.) pokazali da PP i LM metode, pojedinačno i zajedno, imaju širok raspon primjene za određivanje pozadinskih koncentracija s visokom razinom pouzdanosti, studijom su određeni slučajevi kada se niti jedna od ovih metoda ne bi trebala koristiti zbog ograničene kvalitete podataka (tablica 2). U slučajevima kada, zbog malog broja dostupnih podataka i/ili značajnoga udjela < LOQ ili LOD vrijednosti u skupu podataka, nije preporučljivo koristiti neku od metoda koje se temelje na pristupu određivanja funkcije razdiobe vjerojatnosti, tada je za procjenu pozadinskih koncentracija moguće koristiti neku od subjektivnih metoda temeljenih na modelu. Za vodno područje rijeke Dunav, za razdoblje od 2022. – 2027. godine, korištena je metoda prethodnog odabira, MPO (engl. *Preselection method*), koja je osmišljena u okviru BRIDGE projekta. Od 2008. godine ovu metodu u svojim istraživanjima koriste brojni istraživači (Coetsiers i dr., 2009.; Gemitz, 2012.; Griffioen i dr., 2008.; Hinsby i dr., 2008.; Nakić i dr., 2020.), a temelji se na pretpostavci da koncentracije određenih pokazatelja onečišćenja mogu ukazati na prisutnost ili odsutnost antropogenih utjecaja na lokacijama na kojima se provodi uzimanje uzoraka za potrebe određivanja pozadinskih koncentracija. U slučajevima kada koncentracije pokazatelja onečišćenja premašuju neku unaprijed definiranu vrijednost, tada se uzorak smatra onečišćen i isključuje iz daljnjeg postupka (Müller i dr., 2006.). Postupak identifikacije i mogućeg isključivanja onečišćenih uzoraka, koji je korišten za vodno područje rijeke Dunav, utvrđen je u okviru BRIDGE projekta (Hinsby i dr., 2008.), a u osnovi obuhvaća sljedeće kriterije: a) odstupanje od ionske ravnoteže > $\pm 10\%$; b) $\Sigma \text{Cl} + \text{Na} > 1000 \text{ mg/l}$; c) $\text{NO}_3^- > 50 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ ili aktivne tvari u pesticidima > $0,1 \mu\text{g/l}$ (> $0,5 \mu\text{g/l}$ za ukupne pesticide) ili suma trikloretilena i tetrakloretilena > $10 \mu\text{g/l}$; d) otopljeni kisik (DO) < 1 mg/l . Ukoliko su u vodonosnoj sredini prisutni reduktivni uvjeti, tada se, sukladno preporukama Hinsby i dr. (2008.), pozadinske koncentracije tvari, koje su osjetljive na promjenu oksidativno-reduktivnih uvjeta, posebno određuju za

aerobne i anaerobne sredine. Nakon postupka izlučivanja podataka, iz preostalog skupa podataka određuje se gornja granica raspona pozadinskih koncentracija, kao određeni percentil raspona podataka, što ukazuje na odgovarajuću razinu pouzdanosti. Za vodno područje rijeke Dunav modificiran je, u tom dijelu, postupak iz BRIDGE projekta koji je opisan u Müller i dr. (2006.) i Hinsby i dr. (2008.), na način da je određen 70., 90. ili 95. percentil, primjenom sljedećih kriterija (Nakić i dr., 2018.; Nakić i dr., 2020.): a) za $N > 30$, koristi se 95. percentil; b) za $20 < N < 30$, koristi se 90. percentil; c) za $10 < N < 20$, koristi se 70. percentil.

Pristup za određivanje pozadinskih koncentracija, koji je korišten u jadranskom vodnom području, razlikuje se od prethodno opisanog pristupa, korištenog za vodno područje rijeke Dunav. Pozadinske koncentracije svih analiziranih tvari, koje su reprezentativne za jadransko vodno područje (tablica 1), određene su na razini cijelog vodnog područja, s obzirom na sličnost građe krških vodonosnika te uvjeta i dinamike tečenja u tijelima podzemnih voda (Biondić i dr., 2009.; Biondić i dr., 2016.). Primijenjena je samo jedna metoda, koja u studijama Biondića i dr. (2016., 2019.) nije izrijekom definirana kao MPO metoda definirana BRIDGE projektom, ali joj je po svojim značajkama gotovo identična, uz manje modifikacije, koje se odnose na određivanje isključivo 90. percentila raspona podataka, kao gornje granice raspona pozadinskih koncentracija, te manje korekcije kriterija za definiranje reprezentativnosti uzoraka, u skladu sa značajkama krških vodonosnika.

3.2. Kriterijske vrijednosti

Hrvatski pristup za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari proizlazi iz zahtjeva Uredbe o standardu kakvoće voda (N.N. br. 96/2019) i smjernica iz CIS vodiča br. 18. (*Commission of the European Communities*, 2009.). Člankom 45. Uredbe, u hrvatsko zakonodavstvo prenesene su odredbe iz točke 1.d. dodatka II. A DPV-a, kojima je propisano da je prilikom određivanja graničnih vrijednosti specifičnih onečišćujućih tvari u podzemnim vodama potrebno uzeti u obzir, između ostaloga, stupanj međudjelovanja podzemnih voda i vodenih i kopnenih ekosustava ovisnih o podzemnim vodama te međuovisnost sa stvarnim ili mogućim zakonski dopuštenim korištenjima, odnosno funkcijama koje imaju podzemne vode. Time se, u kontekstu definiranja uvjeta i kriterija za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u podzemnim vodama u RH, implicitno naglašava važnost konceptualnih modela za razumijevanje mogućih međudjelovanja podzemne vode te vodenih i kopnenih ekosustava, u nekom tijelu ili na granici tijela podzemne vode, te odgovarajućih „zakonski dopuštenih korištenja” podzemnih voda. S obzirom da u okviru hrvatskog zakonodavstva nije propisana procedura za utvrđivanje kriterijskih vrijednosti za odgovarajuće prijamnike, hrvatski pristup slijedi odrednice stupnjevitog pristupa određivanja graničnih vrijednosti (engl. *tiered approach*),

predloženog *BRIDGE* projektom (Müller i dr., 2006.) i ugrađenog u smjernice CIS vodiča br. 18. (*Commission of the European Communities*, 2009.). U okviru ovoga pristupa se, nakon definiranja pozadinskih koncentracija tvari, utvrđuju referentni standardi kakvoće za tvari koje doprinose riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode, za sve relevantne prijarnike u tijelu ili na granici tijela podzemne vode, uključujući sve vidove korištenja, odnosno funkcija podzemne vode, sukladno prijedlogu iz *BRIDGE* projekta, odnosno njihov *alias*, kriterijske vrijednosti, određene CIS vodičem br. 18, temeljem odgovarajućega okolišnog kriterija (engl. *environmental criteria*) ili kriterija korištenja (engl. *usage criteria*).

Kriterijske vrijednosti utvrđuju se za potrebe provedbe klasifikacijskih testova za ocjenu kemijskog stanja tijela podzemne vode iz CIS vodiča br. 18. (*Commission of the European Communities*, 2009.). Nakon identifikacije relevantnih prijarnika, uključujući i vidove korištenja podzemne vode, za svaki od njih, ovisno o vrsti i tipu prijarnika, utvrđuje se odgovarajuća kriterijska vrijednost. Relevantni prijarnici u tijelu ili na granici tijela podzemne vode mogu biti: vodeni ekosustav povezan s podzemnim vodama, odnosno površinska voda (engl. *surface water*, SW), kopneni ekosustav ovisan o podzemnoj vodi (engl. *groundwater dependent terrestrial ecosystem*, GWDTE) ili vodeni ekosustav ovisan o podzemnoj vodi (engl. *associated aquatic ecosystem*, AAE), primjerice u speleološkim objektima (Brkić i dr.,

Tablica 3: Tipovi kriterijskih vrijednosti za različite vrste prijarnika u RH

Vodno područje	Test ¹				
	Test I ^a	Test SW ^b	Test GWDTE ^c	Test DWPA ^d	Test GQA ^e
	Kriterij ²				
	Okolišni kriterij			Kriterij korištenja	
	I ⁱ	SW ⁱⁱ	GWDTE ⁱⁱⁱ i AAE ^{iv}	DW ^v	
Tip kriterijske vrijednosti					
Vodno područje rijeke Dunav*	APK ³		SKO ⁵		MDK ⁶
Jadransko vodno područje	MDK/2 ⁴				

Napomene: * za krške dijelove slivova rijeke Kupe, Dobre, Mrežnice, Korane i Une primjenjuju se postupci određivanja graničnih koncentracija koji su definirani za jadransko vodno područje

1.	Test	– klasif. testovi za ocjenu kemijskoga stanja iz CIS vodiča br. 18. (<i>Commission of the European Communities</i> , 2009.):
a.	Test I	o test prodor slane vode ili drugi (prirodni) prodori
b.	Test SW	o test površinska voda
c.	Test GWDTE	o test kopneni ekosustavi ovisni o podzemnim vodama
d.	Test DWPA	o test zaštićena područja za pitke vode
e.	Test GQA	o test procjena opće kakvoće
2.	Kriterij	– primjena okolišnoga kriterija ili kriterija korištenja za različite vrste prijarnika:
i.	I	o prodor slane vode i/ili neki drugi slični prodor koji uzrokuje promjenu kakvoće podzemne vode
ii.	SW	o površinska voda
iii.	GWDTE	o kopneni ekosustav ovisan o podzemnim vodama
iv.	AAE	o vodeni ekosustav ovisan o podzemnim vodama (ekosustav u speleološkom objektu)
v.	DW	o podzemna voda kao resurs pitke vode
3.	APK	– gornja granica raspona ambijentalne pozadinske koncentracije tvari (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.)
4.	MDK/2	– polovina maksimalno dopuštene koncentracije tvari u vodi za piće (Biondić i dr., 2016.)
5.	SKO	– standard kakvoće okoliša (engl. <i>environmental quality standard</i>) za prioritetne tvari (Brkić i dr., 2016.)
6.	MDK	– maksimalno dopuštena koncentracija tvari u vodi za piće (Biondić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.)

2016.). Za njih se kriterijska vrijednost utvrđuje temeljem okolišnoga kriterija, koji se, prema smjernicama iz CIS vodiča, primjenjuje i kod događaja zaslanjenja, odnosno prodora (engl. *intrusion*, I) slane vode ili nekih drugih sličnih prodora uzrokovanih prirodnim procesima, koji uzrokuju promjenu kakvoće podzemne vode. Ukoliko se podzemna voda koristi za različite namjene, ili se planira koristiti u budućnosti, primjerice kao resurs pitke vode (engl. *drinking water*, DW), industrijske vode ili vode za potrebe poljoprivrede, tada se za svaki prijamnik, odnosno vid korištenja podzemne vode, utvrđuje relevantna kriterijska vrijednost temeljem kriterija korištenja.

U **tablici 3** prikazani su različiti tipovi kriterijskih vrijednosti, koji su korišteni u postupcima određivanja graničnih vrijednosti za vodno područje rijeke Dunav (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.) i jadransko vodno područje (Biondić i dr., 2016.) te za područja koja su u izravnoj vezi s površinskim vodama ili kopnenim i vodenim ekosustavima ovisnim o podzemnoj vodi (Brkić i dr., 2016.).

Kriterijska vrijednost za prijamnik prodora slane vode i/ili neki drugi slični prodor koji uzrokuje promjenu kakvoće podzemne vode u vodnom području rijeke Dunav je gornja granica raspona ambijentalne pozadinske koncentracije relevantnog pokazatelja prodora (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). Ovako definirana kriterijska vrijednost proizlazi iz pristupa predloženog CIS vodičem br. 18. (*Commission of the European Communities*, 2009.), koji je dodatno razrađen kroz procjenu ambijentalne pozadinske koncentracije (APK), u skladu s konceptom koji su predložili Reiman i Garrett (2005). Drugačiji koncept određivanja kriterijske vrijednosti za istu vrstu prijarnika u Jadranskom vodnom području prikazan je u znanstvenoj studiji iz 2016. godine (Biondić i dr.). Autori studije su, polazeći od činjenice da je CIS vodičem br. 18 predloženo da se ocjena kemijskog stanja za neko tijelo podzemne vode provodi temeljem najstrožih kriterijskih, odnosno graničnih vrijednosti utvrđenih za različite vrste prijarnika, odabrali kriterij korištenja podzemne vode kao resursa pitke vode kao mjerodavnu polaznu osnovu za definiranje kriterijske vrijednosti pokazatelja prodora, koja se, prema njihovom konceptu, određuje kao polovina maksimalno dopuštene koncentracije (M.D.K.) u vodi za piće, na osnovi vrijednosti M.D.K. pokazatelja iz, u vrijeme izrade studije, važećega Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (Pravilnik, N.N. br. 125/2013., 141/2013., 128/2015.), usvojenog temeljem Zakona o vodi za ljudsku potrošnju (N.N. br. 56/2013., 64/2015., 104/2017., 115/2018., 16/2020.).

Kada su relevantni prijarnici površinske vode, odnosno vodeni i kopneni ekosustavi ovisni o podzemnoj vodi, tada je kriterijska vrijednost standard kakvoće okoliša, SKO (engl. *environmental quality standard*), za prioritete i ostale onečišćujuće tvari (Brkić i dr., 2016.). Hrvatski pristup slijedi koncept koji je predložen *BRIDGE* projektom (Müller i dr., 2006.) i ugrađen u smjernice CIS vodiča br. 18. (*Commission of the European Communities*,

2009.), a vrijednosti SKO-a određuju se temeljem važeće uredbe o standardu kakvoće voda. Faktor razrjeđenja i faktor prigušenja koncentracije onečišćenja nisu razmatrani prilikom određivanja kriterijskih vrijednosti za vodene i kopnene ekosustave (Brkić i dr., 2019.), budući da u RH nisu provedena odgovarajuća i dostatna istraživanja karakterističnih procesa i međudjelovanja između podzemne vode i ekosustava. Zbog navedenog, nisu dostupni karakteristični podaci, koji su, temeljem preporuka *BRIDGE* projekta (Müller i dr., 2006.), potrebni za kvantifikaciju ovih procesa, primjerice podaci o: fizikalnim i hidrauličkim aspektima tečenja podzemne vode, hidrogeokemijskim obilježjima hiporeične zone, biokemijskom potencijalu, odnosno o mikroorganizmima u podzemnoj vodi kao katalizatorima procesa razgradnje onečišćivala i sl.

U svim slučajevima u kojima se podzemna voda koristi kao resurs pitke vode, ili se planira koristiti u budućnosti, u količini koja zadovoljava kriterije ODV-a (2000/60/EZ) za zaštićeno područje za pitku vodu (engl. *Drinking Water Protected Area*, DWPA), kriterijska vrijednost je M.D.K. tvari u vodi za piće (Biondić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2016., Nakić i dr., 2018.).

3.3. Granične vrijednosti

U **tablici 4** prikazani su različiti tipovi graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u RH, koji proizlaze iz primjene načela DPV-a i uredbe o standardu kakvoće voda, prema kojima se prilikom određivanja graničnih vrijednosti moraju uzeti u obzir prirodne značajke sustava podzemne vode i ekosustava ovisnih o podzemnoj vodi, karakteristike onečišćujućih tvari te njihovo podrijetlo. Granične vrijednosti određuju se temeljem stupnjevitog pristupa određivanja graničnih vrijednosti (Müller i dr., 2006.), za svaki pojedinačni klasifikacijski test iz CIS vodiča br. 18. (*Commission of the European Communities*, 2009.), kako prilikom ocjene kemijskog stanja tijela podzemne vode, tako i prilikom procjene rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode, u slučajevima kada se podzemna voda koristi za određenu namjenu te kod zaslanjenja, odnosno prodora slane vode ili nekih drugih sličnih prodora uzrokovanih prirodnim procesima.

Za klasifikacijski test Prodora slane vode ili drugih (prirodnih) prodora vode loše kakvoće (engl. *Saline or other intrusions*, I), granična vrijednost određuje se iz pozadinskih koncentracija ili kriterijskih vrijednosti tvari ili pokazatelja prodora, primjerice sulfata, klorida i električne vodljivosti. Granična vrijednost određuje se u postupcima ocjene stanja i procjene rizika, za vodno područje rijeke Dunav (VPRD), za svako grupirano tijelo podzemne vode, kao gornja granica raspona ambijentalne pozadinske koncentracije (APK) relevantnog pokazatelja prodora (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.), a za jadransko vodno područje (JVP), na razini vodnoga područja, kao polovina maksimalno dopuštene koncentracije (M.D.K./2) u vodi za piće (Biondić i dr., 2016.).

Tablica 4.: Tipovi graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u postupcima ocjene kemijskog stanja i procjene rizika u RH

Test ¹	Vodno područje ²	Podrijetlo ³	Tip GV ⁵				Mjerilo ⁶
			Ocjena stanja		Procjena rizika		
I	VPRD	PP	APK ⁷		APK		GTPV
	JVP		MDK/2 ⁸		MDK/2		VP
Kriterij-podrijetlo ⁴			AP/PP	AP	PP	AP/PP	
SW	VPRD	AP/PP	SKO ⁹		–		RH
	JVP						
GWDTE	VPRD						
	JVP						
DWPA	VPRD		GV _{stanje(i)} ¹⁰	GV _{stanje(i)} ¹¹	GV _{rizik(i)} ¹²	GV _{rizik(i)} ¹³	GTPV
	JVP		GV _{stanje(i)} ¹⁴		GV _{rizik(i)} ¹⁵		VP
GQA	VPRD		GV _{stanje(i)} ¹⁰	GV _{stanje(i)} ¹¹	GV _{rizik(i)} ¹²	GV _{rizik(i)} ¹³	GTPV
	JVP		GV _{stanje(i)} ¹⁴		GV _{rizik(i)} ¹⁵		VP

Napomene:

- Test
 - I o test prodor slane vode ili drugi (prirodni) prodori
 - SW o test površinska voda
 - GWDTE o test kopneni ekosustavi ovisni o podzemnim vodama
 - DWPA o test zaštićena područja za pitke vode
 - GQA o test procjena opće kakvoće
- Vodno područje
 - VPRD o vodno područje rijeke Dunav
 - JVP o jadransko vodno područje
- Podrijetlo
 - PP – podrijetlo tvari/pokazatelja u podzemnoj vodi:
 - o posljedica prirodnih procesa; povišene koncentracije iznad APK ili MDK/2 mogu se javiti zbog crpljenja vode
 - o posljedica ljudskih djelatnosti
 - AP/PP o posljedica ljudskih djelatnosti i/li prirodnih procesa
- Kriterij-podrijetlo – kriterij za grupiranje u tipove GV s obzirom na podrijetlo tvari ili pokazatelja u podzemnoj vodi
- Tip GV – tip granične vrijednosti u postupku ocjene kemijskog stanja i procjene rizika
- Mjerilo – mjerilo određivanja granične vrijednosti
 - o na razini grupiranog tijela podzemne vode
 - o na razini vodnog područja
 - o na razini RH
- APK – gornja granica raspona ambijentalne pozadinske koncentracije tvari (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.)
- MDK/2 – polovina maksimalno dopuštene koncentracije tvari u vodi za piće (Biondić i dr., 2016.)
- SKO – standard kakvoće okoliša (engl. *environmental quality standard*) za prioritetne tvari (Brkić i dr., 2016.)
- GV_{(stanje(i))} – granična vrijednost neke tvari (i) u postupku ocjene kemijskoga stanja u VPRD za slučaj AP/PP

$$GV_{(stanje(i))} = \begin{cases} 75\% CV_{(stanje(i))}, & \text{za } \frac{APK_{(i)}}{CV_{(stanje(i))}} < 0,75 \\ APK_{(i)}, & \text{za } \frac{APK_{(i)}}{CV_{(stanje(i))}} \geq 0,75 \end{cases} \quad (\text{Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.})$$
- GV_{(stanje(i))} – kriterijska vrijednost neke tvari (i) u postupku ocjene kemijskog stanja
 - granična vrijednost neke tvari (i) u postupku ocjene kemijskog stanja u VPRD za slučaj AP
 - GV_{(stanje(i))} = 75 % CV_{(stanje(i))} (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.)
- GV_{(rizik(i))} – granična vrijednost neke tvari (i) u postupku procjene rizika u VPRD za slučaj AP/PP

$$GV_{(rizik(i))} = \begin{cases} 75\% CV_{(rizik(i))}, & \text{za } \frac{APK_{(i)}}{CV_{(rizik(i))}} < 0,75 \\ APK_{(i)}, & \text{za } \frac{APK_{(i)}}{CV_{(rizik(i))}} \geq 0,75 \end{cases} \quad (\text{Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.})$$
- GV_{(rizik(i))} – kriterijska vrijednost neke tvari (i) u postupku procjene rizika
 - granična vrijednost neke tvari (i) u postupku procjene rizika u VPRD za slučaj AP
 - GV_{(rizik(i))} = 75 % CV_{(rizik(i))} (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.)
- GV_{(stanje(i))} – granična vrijednost neke tvari (i) u postupku ocjene kemijskog stanja u JVP

$$GV_{(stanje(i))} = \begin{cases} 75\% CV_{(stanje(i))(NO3)} \\ CV_{(stanje(i))(ostale i)} \end{cases} \quad (\text{Biondić i dr., 2016.})$$
- GV_{(rizik(i))} – kriterijska vrijednost za nitrate u postupku ocjene kemijskog stanja
 - granična vrijednost neke tvari (i) u postupku procjene rizika u JVP
 - GV_{(rizik(i))} = $\begin{cases} 75\% CV_{(rizik(i))(NO3)} \\ CV_{(rizik(i))(ostale i)} \end{cases}$ (Biondić i dr., 2016.)

Za klasifikacijske testove Površinska voda (engl. *Surface water*, SW) i Kopneni ekosustavi ovisni o podzemnoj vodi (engl. *Groundwater dependent terrestrial ecosystems*, GWDTE) granična vrijednost određuje se na nacionalnoj razini kao standard kakvoće okoliša, SKO, za prioritete i ostale onečišćujuće tvari (Brkić i dr., 2016.). Granična vrijednost za relevantne vodene i kopnene ekosustave određuje se isključivo u postupcima ocjene stanja tijela podzemne vode.

Za klasifikacijske testove: Zaštićena područja za pitke vode (engl. *Drinking Water Protected Areas*, DWPA) i Ocjena opće kakvoće (engl. *General Quality Assessment*, GQA) postupak određivanja granične vrijednosti ovisi o podrijetlu tvari i o namjeni klasifikacijskog testa, ovisno o tome provodi li se postupak ocjene stanja ili procjene rizika. Za VPRD granična vrijednost neke onečišćujuće tvari određuje se na razini grupiranog tijela podzemne vode (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.), a za JVP na razini vodnoga područja (Biondić i dr., 2016.). Prilikom određivanja granične vrijednosti tvari u postupcima ocjene stanja i procjene rizika za VPRD, primjenjuje se načelo predostrožnosti, sukladno Priopćenju Komisije o načelu predostrožnosti (*Commission of the European Communities*, 2000.), a u postupak određivanja granične vrijednosti uvodi se faktor sigurnosti, kojim se određuje niža granična vrijednost u odnosu na kriterijsku vrijednost, odnosno M.D.K. za pitku vodu (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). Sukladno obrazloženju Marslanda i Roya (2015.), faktor sigurnosti uveden je u postupak određivanja graničnih vrijednosti jer se u postupcima ocjene stanja i procjene rizika za VPRD granične vrijednosti onečišćujućih tvari uspoređuju s usrednjenim vrijednostima mjenjenih koncentracija tvari, koje su agregirane na razini mjerne postaje ili tijela podzemne vode (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). Za razliku od VPRD-a, za JVP faktor sigurnosti se primjenjuje prilikom određivanja granične vrijednosti onečišćujućih tvari u postupku procjene rizika, osim za nitrate, gdje se primjenjuje i prilikom određivanja granične vrijednosti u postupku ocjene stanja (Biondić i dr., 2016.). Granične vrijednosti za provedbu DWPA i GQA testova, za oba vodna područja, određene su za potrebe izrade PUVP-a za sve tvari i pokazatelje iz tablice 3. priloga 6. iz, u to vrijeme, važeće Uredbe o standardu kakvoće voda (N.N. br. 77/2013., 151/2014., 78/2015., 61/2016., 80/2018.), a za VPRD i za sve one tvari iz programa monitoringa podzemnih voda za koje je BRIDGE projektom (Müller i dr., 2006.) predloženo definiranje pozadinskih koncentracija (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.).

Za tvari koje se u podzemnoj vodi javljaju zbog utjecaja prirodnih procesa i utjecaja čovjeka (AP/PP u tablici 4), granična vrijednost za DWPA i GQA testove, za VPRD, određuje se uspoređivanjem M.D.K. za pitke vode i APK (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). To u naravi znači da se u postupku ocjene stanja, granična vrijednost ($GV_{(stanje)(i)}$ u tablici 4) neke tvari određuje kao 75 % M.D.K. te tvari ($75 \% CV_{(stanje)(i)}$ u tablici 4), u slučajevima kada je omjer $APK_{(i)}$ i M.D.K. vrijednosti manji

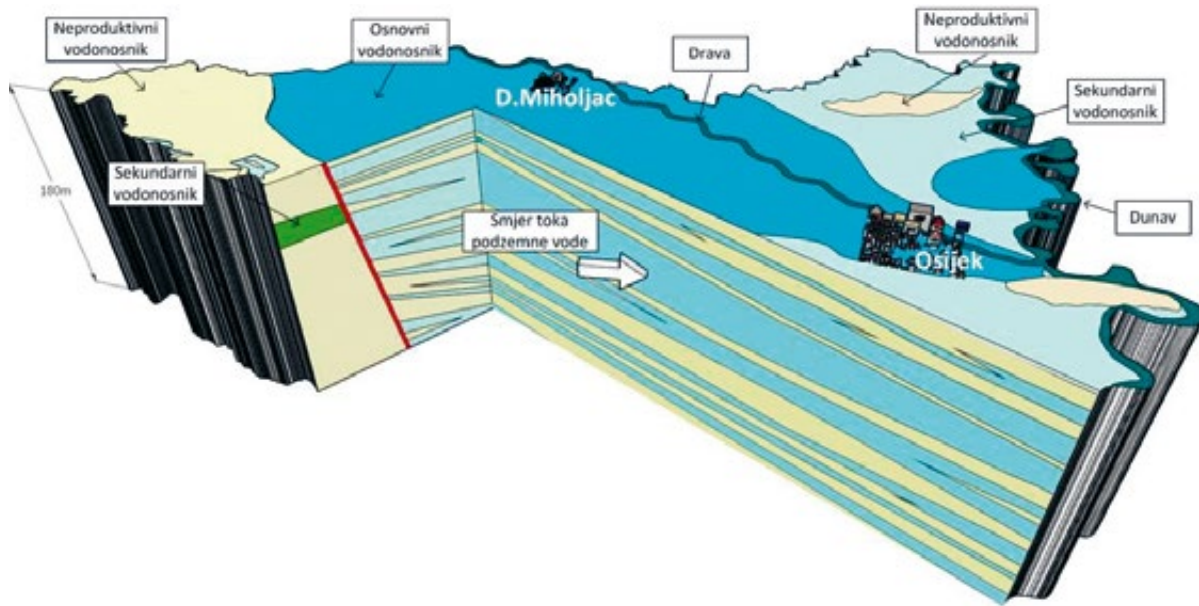
od 0,75. U slučajevima kada je taj omjer veći ili jednak od 0,75, tada se granična vrijednost određuje kao $APK_{(i)}$. U postupku procjene rizika, granična vrijednost ($GV_{(rizik)(i)}$ u tablici 4) neke tvari određuje se kao 75 % kriterijska vrijednost te iste tvari u postupku procjene rizika ($75 \% CV_{(rizik)(i)}$ u tablici 4), u slučajevima kada je omjer $APK_{(i)}$ i 75 % $CV_{(rizik)(i)}$ vrijednosti manji od 0,75, pri čemu je $CV_{(rizik)(i)}$ jednak 75 % M.D.K. tvari. Slično postupku ocjene stanja, u slučajevima kada je omjer $APK_{(i)}$ i 75 % $CV_{(rizik)(i)}$ vrijednosti veći ili jednak od 0,75, tada se granična vrijednost određuje kao $APK_{(i)}$.

Za tvari koje se u podzemnoj vodi javljaju isključivo kao posljedica ljudskih djelatnosti, granična vrijednost za DWPA i GQA testove, za VPRD, određuje se kao odgovarajuća kriterijska vrijednost (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.). U postupku ocjene stanja, granična vrijednost ($GV_{(stanje)(i)}$ u tablici 4) neke tvari određuje se kao 75 % M.D.K. te tvari ($75 \% CV_{(stanje)(i)}$ u tablici 4), a u postupku procjene rizika, granična vrijednost ($GV_{(rizik)(i)}$ u tablici 4) neke tvari određuje se kao 75 % kriterijska vrijednost te tvari u postupku procjene rizika ($75 \% CV_{(rizik)(i)}$ u tablici 4), pri čemu je $CV_{(rizik)(i)}$ jednak 75 % M.D.K. tvari.

Za razliku od VPRD-a, postupak određivanja granične vrijednosti za DWPA i GQA testove u postupku ocjene stanja i procjene rizika za JVP ne ovisi o podrijetlu tvari (Biondić i dr., 2016.). U postupku ocjene stanja, granična vrijednost ($GV_{(stanje)(i)}$ u tablici 4) za nitrate određuje se kao 75 % M.D.K. nitrata ($75 \% CV_{(stanje)(NO_3)}$ u tablici 4), a za sve ostale tvari i pokazatelje kao M.D.K. za te tvari i pokazatelje ($CV_{(stanje)(ostale i)}$ u tablici 4). U postupku procjene rizika, granična vrijednost ($GV_{(rizik)(i)}$ u tablici 4) za nitrate određuje se kao 75 % kriterijska vrijednost za nitrate u postupku procjene rizika ($75 \% CV_{(rizik)(NO_3)}$ u tablici 4), pri čemu je $CV_{(rizik)(NO_3)}$ jednak 75 % M.D.K. nitrata. Za sve ostale tvari i pokazatelje, granična vrijednost ($GV_{(rizik)(i)}$ u tablici 4) određuje se kao kriterijska vrijednost za te tvari ili pokazatelje u postupku procjene rizika ($CV_{(rizik)(ostale i)}$ u tablici 4), pri čemu je $CV_{(rizik)(ostale i)}$ jednak 75 % M.D.K. za te tvari ili pokazatelje.

4. PRIMJER ODREĐIVANJA GRANIČNIH VRIJEDNOSTI TEMELJENIH NA PRIMJENI KRITERIJA KORIŠTENJA

U nastavku je prikazan primjer za grupirano tijelo podzemne vode Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava (GTPV CDGI-23). Opisani su postupci određivanja ambijentalnih pozadinskih koncentracija (APK) i graničnih vrijednosti, koji se koriste za potrebe provedbe klasifikacijskih testova: Zaštićena područja za pitke vode (DWPA) i Ocjene opće kakvoće (GQA), u svrhu ocjene kemijskog stanja i procjene rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode kao resursa pitke vode. Postupci određivanja APK-a odabranih tvari i pokazatelja mogućeg onečišćenja opisani su za metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu (PP), modificiranu Lepeltierovu metodu (LM) i modificiranu metodu prethodnog odabira (MPO).



Slika 1.: Shematski konceptualni model GTPV CDGI_23 (Nakić i dr., 2018.)

4.1. Hidrogeološke značajke GTPV CDGI-23

GTPV CDGI-23 je jedno od petnaest grupiranih tijela podzemne vode u panonskom dijelu RH. Pruža se na krajnjem istoku RH, u području prostranih ravnica u kojima su se tijekom kvartara istaložile klastične naslage velike debljine (Nakić i dr., 2016.), koje najvećim dijelom potječu iz Alpskoga masiva, a manjim dijelom iz Slavenskog gorja (Mutić, 1989.). Debljina kvartarnoga vodonosnog kompleksa u dolini rijeke Drave doseže više od 200 m, a debljine pojedinačnih vodonosnika, većinom poluzatvorenog do zatvorenog tipa, su između pet i osamdeset metara (Ujević i dr., 2010.). U okviru preliminarnog razgraničenja i karakterizacije tijela podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav, rađenih za potrebe izrade prvog Plana upravljanja vodnim područjima (N.N. br. 82/2013), Brkić i dr. (2005.; 2009.) izdvojili su, na osnovi hidrogeoloških značajki, tri tipa vodonosnika u ovom GTPV-u, tzv. produktivne, osnovne i sekundarne vodonosnike (slika 1), koji imaju važnu ulogu u opskrbi podzemnom vodom, kao i neproduktivne vodonosnike, koji ne mogu dati količine podzemne vode veće od 5 l/s.

Produktivni vodonosnici sastavljeni su pretežito od slojeva srednje do sitnozrnog pijeska u zapadnom dijelu ovog dijela dravskog sliva, dok na krajnjem istoku prevladava sitno-zrnata frakcija. Najveće količine podzemne vode zahvaćaju se iz osnovnog vodonosnika, a ukupna crpna količina kreće se između 400 i 650 l/s (Nakić i dr., 2018.). Prema osnovnom ionskom sastavu, podzemne vode pripadaju CaMg-HCO_3 , MgCa-HCO_3 , CaMgNa-HCO_3 i NaCa-HCO_3 tipu vode, a na kakvoću podzemne vode naročito utječu anaerobni uvjeti, u kojima se nitrati pojavljuju u niskim, a amonijak u povišenim koncentracijama u podzemnoj vodi (Marković i dr., 2015.). Glavna vodocrpilišta u GTPV CDGI_23

su: Vinogradi, Livade, Cerić, Konkološ, Jarčevac, Donji Mihojlec i Topolje, a postoji i niz drugih, manjih vodocrpilišta.

4.2. Ambijentalne pozadinske koncentracije

U ovom primjeru prikazani su postupci određivanja ambijentalnih pozadinskih koncentracija (APK) za amonijev ion (NH_4), električnu vodljivost (EC) i ukupni fosfor (uk. P), koji se nalaze na popisu onečišćujućih tvari i pokazatelja onečišćenja iz Uredbe o standardu kakvoće voda (Uredba, N.N. br. 96/2019.) za koje je potrebno razmotriti uspostavljanje graničnih vrijednosti u postupcima ocjene kemijskog stanja i procjene rizika. Također je prikazan primjer i za natrij (Na), iz skupine tvari koje su važne za karakterizaciju podzemne vode, za koje je BRIDGE projektom (Müller i dr., 2006.) predloženo određivanje pozadinskih koncentracija. U ranije provedenom istraživanju pozadinskih koncentracija u podzemnoj vodi GTPV CDGI_23 (Nakić i dr., 2020.), prikazani su postupci određivanja APK-a za arsen (As), sulfate (SO_4), kloride (Cl) i nitratre (NO_3), za koje je, prema zahtjevima iz Uredbe, potrebno razmotriti uspostavljanje graničnih vrijednosti, te za željezo (Fe), koje se, prema smjericama BRIDGE projekta (Müller i dr., 2006.) svrstava u skupinu karakterističnih tvari za koje je predloženo određivanje pozadinskih koncentracija, jer se može javiti u povišenim koncentracijama uslijed intenzivnog crpljenja podzemne vode. Važno je naglasiti da se podrijetlo svih ovih tvari i pokazatelja onečišćenja u podzemnoj vodi može vezati uz utjecaj različitih prirodnih procesa, ali i utjecaj čovjeka.

Za određivanje APK-a odabranih tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja korišteni su podaci kemijskih analiza iz nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode, za razdoblje od 2007. do 2018. godine. Za sve promatrane tvari i pokazatelje dostupan je veliki broj

Tablica 5.: Statistički parametri za odabrane tvari i pokazatelje mogućih onečišćenja podzemne vode u GTPV CDGL_23

Tvar/pokazatelj	Statistički parametri					
	Aritmetička sredina	Standardno odstupanje	Koeficijent varijacije	Broj kemijskih analiza	Broj analiza < LOQ	% analiza < LOQ
Amonijev ion (N mg/l)	0,65	0,79	1,22	462	93	20,13
Električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	750,97	182	0,24	458	0	0
Natrij (mg/l)	44,55	48,10	1,08	264	1	0,38
Ukupni fosfor (P mg/l)	0,21 (0,2*)	0,22 (0,21*)	1,05 (1,06*)	462 (340*)	210 (167*)	45.45 (49,12*)

Napomena: * Statistički parametri nakon isključivanja onečišćenih uzoraka na osnovi kriterija za metodu prethodnog odabira

Tablica 6.: Statističke metode za određivanje ambijentalnih pozadinskih koncentracija odabranih tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja podzemne vode u GTPV CDGL_23

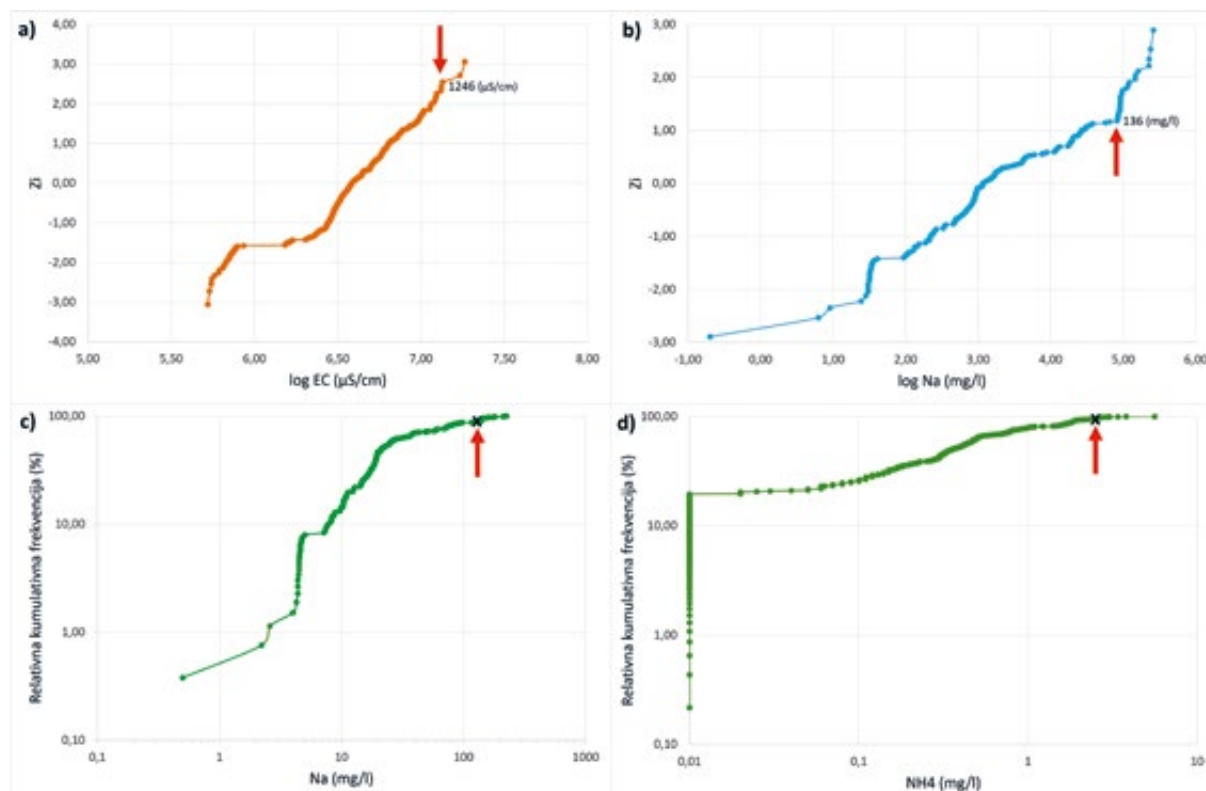
Metoda	Tvar/pokazatelj			
	Amonijev ion (N mg/l)	Električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Natrij (mg/l)	Ukupni fosfor (P mg/l)
PP ¹		+	+	
LM ²	+		+	
MPO ³				+

Napomene:

1 PP metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu

2 LM modificirana Lepeltierova metoda

3 MPO modificirana metoda prethodnog odabira



Slika 2.: Grafovi dobiveni primjenom metode temeljene na vjerojatnosnom grafu (PP) i modificirane Lepeltierove metode (LM) za GTPV CDGL_23

Tablica 7. Izračunati $\mu + 2\sigma$ i Medijan + 2MAD rasponi (za LM metodu) te gornje granice ambijentalnih pozadinskih koncentracija (GG APK) odabranih tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja podzemne vode u GTPV CDGI_23

Tvar/pokazatelj	Metoda	$\mu + 2\sigma^1$ ($\mu\text{g/L}$)	Medijan + 2MAD ² ($\mu\text{g/L}$)	GG APK ³ ($\mu\text{g/L}$)	
				($\mu + 2\sigma$)	(Medijan + 2MAD)
Amonijev ion (N mg/l)	LM	0,55 + 1,25	0,34 + 0,65	1,8	0,99
Električna vodljivost ($\mu\text{S/cm}$)	PP		–	1246,0	
Natrij (mg/l)	LM	29,71 + 51,39	19,70 + 30,60	81,1	50,3
	PP			136,0	
Ukupni fosfor (P mg/l)	MPO		–	0,68	

Napomene:

1 $\mu + 2\sigma$ srednja vrijednost plus dvostruko standardno odstupanje

2 Medijan + 2MAD medijan plus dvostruko apsolutno odstupanje od medijana

3 GG APK gornja granica raspona ambijentalne pozadinske koncentracije

podataka za promatrano razdoblje, a značajan udio < LOQ vrijednosti zabilježen je u podacima za NH_4 i uk. P (tablica 5).

Izbor metode za određivanje APK-a proveden je temeljem kriterija iz poglavlja 3.1., koji definiraju pouzdanost procjene pojedinih metoda. Modificirana Lepeltierova metoda (LM) primijenjena je na podacima za NH_4 , metoda prethodnog odabira (LPO) na podacima za uk. P, a metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu (PP) na podacima za EC. Sličnosti i razlike u primjeni LM i PP metoda prikazane su na podacima za Na (tablica 6).

Grafički postupak određivanja APK-a, primjenom LM i PP metoda za EC, Na i NH_4 , prikazan je na slici 2, a rezultati određivanja APK-a, dobiveni primjenom svih metoda, prikazani su u tablici 7.

Iz razdioba koncentracija, prikazanih u logaritamskom mjerilu na vjerojatnosnim grafovima (PP metoda) za EC (slika 2a) i Na (slika 2.b), grafičkim putem su određene točke infleksije, koje razdvajaju APK i koncentracije koje su posljedica onečišćenja te određuju gornje granice raspona APK-a promatranih tvari, prikazane u tablici 7. Na grafovima relativnih frekvencija (LM metoda) za Na (slika 2c) i NH_4 (slika 2d) grafičkim putem određene su vrijednosti x , u kojima su zabilježene promjene u nagibu i smjeru krivulja relativnih frekvencija, a za koncentracije Na i NH_4 , manje ili jednake od x , izračunati su njihovi $\mu + 2\sigma$ te Medijan + 2MAD rasponi, koji određuju gornje granice raspona APK-a za različite procjenitelje centralne vrijednosti i disperzije podataka, prikazane u tablici 7. U konkretnom slučaju za NH_4 i Na, vrlo različite procjene gornjih granica raspona APK, koje su dobivene primjenom ovih procjenitelja, posljedica su značajne disperzije podataka oko centralne vrijednosti, koja je uočljiva iz visokih vrijednosti koeficijentata varijacije za obje analizirane tvari (tablica 5). U tom i sličnim slučajevima, Medijan + 2MAD, kao robusni ekvivalent $\mu + 2\sigma$ procjenitelja, na kojega ne utječu ekstremne vrijednosti u nekom skupu podataka (Reimann i dr., 2009.), daje sustavno niže i vrlo konzervativne procjene gornje granice raspona APK-a, u odnosu na $\mu + 2\sigma$ te

PP metodu, što je značajka koja je primijećena u ranijim istraživanjima (Nakić i dr., 2018.; Nakić i dr., 2020.). To drugim riječima znači da se Medijan + 2MAD procjenitelj (LM metoda) preporuča koristiti u slučajevima male ili umjerene disperzije podataka oko centralne vrijednosti, a $\mu + 2\sigma$ procjenitelj (LM metoda) i PP metoda u slučajevima kada je zabilježena značajnija disperzija podataka. S obzirom da su za podatke NH_4 i Na utvrđene razmjerno visoke vrijednosti koeficijenta varijacije (tablica 5), u ovom primjeru koristi se $\mu + 2\sigma$ procjenitelj (LM metoda) prilikom određivanja graničnih vrijednosti za ove tvari.

S obzirom da udio < LOQ vrijednosti u podacima za uk. P premašuje 30 % (tablica 5), procjena APK-a provedena je primjenom MPO metode (tablica 6). Prema kriterijima prikazanim u poglavlju 3.1, proveden je postupak identifikacije i isključivanja onečišćenih kemijskih analiza iz skupa podataka, pri čemu je utvrđeno da čak 26 % analiza ne zadovoljava postavljene kriterije (tablica 5). Nakon izlučivanja onečišćenih podataka, gornja granica raspona pozadinskih koncentracija određena je kao 95. percentil raspona podataka (tablica 7).

Razmjerno visoke pozadinske koncentracije za NH_4 , EC i Na, koje u slučaju za NH_4 prelaze koncentraciju 0,5 mg/l M.D.K. za pitke vode (0,5 mg/l), posljedica su karakterističnih geokemijskih uvjeta u podzemnoj vodi GTPV CDGI_23. Visoke koncentracije reduktivnih oblika dušikovih spojeva u podzemnoj vodi kvartarnog vodonosnog kompleksa u dolini rijeke Drave zabilježene su i u ranijim istraživanjima (Ujević i dr., 2010.; Marković i dr., 2015.), a povišene pozadinske koncentracije EC ukazuju na povišenu mineralizaciju podzemne vode u dubljim vodonosnim sredinama. Povišene pozadinske koncentracije Na, vjerojatno su posljedica otapanja silikatnih minerala i/ili procesa kationske zamjene u reduktivnim uvjetima taloženja, a manje je vjerojatno da su odraz prodora slane vode, s obzirom da su rezultati ranijih istraživanja (Nakić i dr., 2020.) potvrdili niske pozadinske koncentracije klorida u podzemnoj vodi GTPV CDGI_23.

Tablica 8.: Kriterijske vrijednosti i preliminarnu granične vrijednosti odabranih tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja podzemne vode u GTPV CDGL_23

Tvar/pokazatelj	CV _{(stanje) (i)} ¹ (M.D.K.)	Granična vrijednost za ocjenu stanja		CV _{(rizik) (i)} ² (75% MDK)	Granična vrijednost za procjenu rizika	
		Test DWPA ³	Test GQA ⁴		Test DWPA ³	Test GQA ⁴
Amonijev ion (N mg/l)	0,50		1,80	0,375		1,80
Električna vodljivost (μS/cm)	2500,00		1875,00	1875,00		1406,30
Natrij (mg/l)	200,00		150,00	150,00		112,50
Ukupni fosfor (P mg/l)	–		0,68	–		0,68

Napomene:

1 CV_{(stanje) (i)} kriterijska vrijednost tvari (i) u postupku ocjene kemijskog stanja2 CV_{(rizik) (i)} kriterijska vrijednost tvari (i) u postupku procjene rizika

3 Test DWPA test zaštićena područja za pitke vode

4 Test GQA test procjena opće kakvoće

4.3. Granične vrijednosti

Granične vrijednosti za NH₄, EC, uk. P i Na, za potrebe provedbe DWPA i GQA klasifikacijskih testova, određene su uspoređivanjem relevantne kriterijske vrijednosti, utvrđene temeljem kriterija korištenja, u postupku ocjene kemijskog stanja ili procjene rizika i odgovarajuće gornje granice raspona APK-a.

Kriterijske vrijednosti u postupku ocjene stanja za NH₄, EC i Na utvrđene su kao odgovarajuće M.D.K. u vodi za piće (tablica 8) iz Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (Pravilnik, N.N. br. 125/2013., 141/2013., 128/2015.). Kriterijska vrijednost za uk. P nije utvrđena, budući da za ovu tvar nije određena M.D.K. vrijednost, niti Pravilnikom iz 2013. godine, niti novim Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe iz 2017. godine (N.N. br. 125/2017., 39/2020.), niti Direktivom o kakvoći vode za piće (98/83/EZ).

Granične vrijednosti za promatrane tvari i pokazatelje, prikazane u tablici 8, određene su temeljem kriterija prikazanim u poglavlju 3.3, u tablici 4. Granične vrijednosti u tablici 8 označene su kao preliminarnu, s obzirom da je za sve tvari iz popisa onečišćujućih tvari i pokazatelja onečišćenja, određenog dodatkom II.B. DPV-a, u koji pripadaju i promatrane tvari i pokazatelji iz ovoga primjera, osim Na, potrebno razmotriti uspostavljanje graničnih vrijednosti u skladu s člankom 3. DPV-a. Ukoliko se u postupku analize pritisaka i utjecaja ljudskih djelatnosti na podzemne vode utvrdi da tvari ili pokazatelji mogućeg onečišćenja, za koje su određene preliminarnu vrijednosti, doprinose riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode, tada se za te tvari ili pokazatelje određuju njihove konačne granične vrijednosti. U suprotnom, za takve tvari ili pokazatelje se ne određuju konačne granične vrijednosti

i one se ne koriste u postupku ocjene kemijskog stanja i procjene rizika (Nakić i dr., 2016.; Nakić i dr., 2018.).

Granična vrijednost za NH₄ u postupku ocjene stanja i procjene rizika identična je gornjoj granici raspona ambijentalne pozadinske koncentracije (APK_{NH4}), s obzirom da je omjer APK_{NH4} i kriterijske vrijednosti u postupku ocjene stanja ($CV_{(stanje)(NH4)} = M.D.K._{(NH4)}$) te APK_{NH4} i kriterijske vrijednosti u postupku procjene rizika ($CV_{(rizik)(NH4)} = 75\% M.D.K._{(NH4)}$) $\geq 0,75$. Granične vrijednosti za EC i Na u postupku ocjene stanja i procjene rizika određene su kao odgovarajuće kriterijske vrijednosti, s obzirom da su omjeri njihovih APK (APK_{EC} i APK_{Na}) i kriterijskih vrijednosti u postupku ocjene stanja ($CV_{(stanje)(EC)} = M.D.K._{(EC)}$ i $CV_{(stanje)(Na)} = M.D.K._{(Na)}$) te APK (APK_{EC} i APK_{Na}) i kriterijskih vrijednosti u postupku procjene rizika ($CV_{(rizik)(EC)} = 75\% M.D.K._{(EC)}$ i $CV_{(stanje)(Na)} = 75\% M.D.K._{(Na)}$) $< 0,75$. Granična vrijednost za uk. P u postupku ocjene stanja i procjene rizika određena je kao gornja granica raspona ambijentalne pozadinske koncentracije (APK_{NH4}), s obzirom da za uk. P nije bilo moguće odrediti odgovarajuće kriterijske vrijednosti.

5. ZAKLJUČAK

Određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u RH provodi se radi ocjene kemijskog stanja i procjene rizika od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode iz članka 4. ODV-a. Pravni okvir za određivanje graničnih vrijednosti utvrđen je Uredbom o standardu kakvoće voda (Uredba, N.N. br. 96/2019.), koja definira granične vrijednosti kao nacionalne standarde kakvoće. Oni se određuju za sve tvari i pokazatelje iz popisa, prikazanoga u Uredbi u prilogu 6, tablici 3, ali i za druge tvari i pokazatelje za koje se tijekom postupka analize pritisaka i utjecaja ljudskih djelatnosti na podzemne vode utvrdi da doprinose riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva za podzemne vode.

Hrvatski pristup za određivanje graničnih vrijednosti proizlazi iz obvezujućih odredbi Uredbe i slijedi preporuke međunarodnog BRIDGE projekta te smjernice CIS vodiča br. 18 i 26. U osnovi, granične vrijednosti određuju se iz

odgovarajućeg referentnog standarda kakvoće, odnosno kriterijske vrijednosti onečišćujuće tvari ili pokazatelja mogućega onečišćenja određene iz primjene relevantnog okolišnog kriterija ili kriterija korištenja, i pozadinske koncentracije tvari koje se u podzemnoj vodi javljaju zbog utjecaja prirodnih procesa, ali i utjecaja čovjeka. Prilikom određivanja graničnih vrijednosti u RH uzimaju se u obzir karakteristike onečišćujućih tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja te značajke i različitosti hidrogeoloških i povezanih ekosustava u vodnim područjima rijeke Dunav i jadranskom vodnom području.

U znanstvenoj literaturi već je odavno zabilježeno da se pozadinske koncentracije tvari određuju temeljem hidrogeološkog konceptualnog modela, primjenom odgovarajuće metode procjene pozadinskih koncentracija, koja ovisi, prije svega, o kvaliteti i dostupnosti podataka iz programa monitoringa podzemne vode. U vodnom području rijeke Dunav pozadinske koncentracije određuju se na razini grupa tijela podzemne vode, a iskazuju se kao ambijentalne pozadinske koncentracije, zbog sveprisutnog ljudskog utjecaja, koji se očituje na kemijski sastav podzemne vode. Koriste se različite statističke metode za procjenu pozadinskih koncentracija, a pouzdanost rezultata procjenjuje se na osnovi zajedničkih kriterija. U jadranskom vodnom području pozadinske koncentracije određuju se na razini vodnoga područja, a s obzirom na hidrogeološke značajke stijena i ograničenja u podacima, za procjenu pozadinskih koncentracija koristi se metoda koja je prilagođena značajkama krških vodonosnika.

Kriterijske vrijednosti za tvari koje se koriste u postupku određivanja graničnih vrijednosti utvrđuju se u odnosu na relevantni prijamnik, odnosno vid korištenja podzemne vode. Za sve relevantne ekosustave, ovisne ili

povezane s podzemnom vodom, te za slučajeve prodora slane vode ili nekih drugih prodora prirodnog podrijetla, kriterijska vrijednost određuje se na osnovi okolišnoga kriterija, a u slučaju kada se podzemna voda koristi kao važan resurs za sadašnju ili buduću vodoopskrbu, tada se kriterijska vrijednost određuje na osnovi kriterija korištenja.

S obzirom na značajke hidrogeoloških sustava te povezanih ili ovisnih ekosustava u RH, podrijetlo onečišćujuće tvari, mjerilo promatranja i namjenu, u okviru hrvatskog pristupa mogu se razlikovati različiti tipovi graničnih vrijednosti, koji se koriste u postupku ocjene kemijskog stanja ili procjene rizika. Za tvari za koje su procijenjene pozadinske koncentracije, granične vrijednosti određuju se iz omjera kriterijskih i pozadinskih vrijednosti, za prodore slane vode i druge prodore određuju se iz pozadinskih koncentracija ili kao izvedenica standarda za pitku vodu, a za ekosustave, i u slučajevima kada su tvari u podzemnoj vodi antropogenog podrijetla, određuju se iz odgovarajućih kriterijskih vrijednosti.

Na primjeru za GTPV-a Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava prikazana je kompleksnost određivanja pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari i pokazatelja mogućih onečišćenja, naročito u slučajevima kada su utvrđena određena ograničenja u podacima. Vrlo visoki udjeli vrijednosti <LOQ i/ili značajne varijacije podataka oko centralne vrijednosti uvelike utječu na izbor metode za procjenu pozadinskih koncentracija i na pouzdanost procjene, a nepostojanje odgovarajućeg standarda prijarnika za koji se utvrđuje kriterijska vrijednost, primjerice standarda za pitku vodu, može dodatno otežati određivanje graničnih vrijednosti. ■

LITERATURA

- Ashley, R.P., Keith, W.J. (1976.): Distribution of Gold and Other Metals in Silicified Rocks of the Goldfield Mining District, Nevada. *Geological Survey Professional Paper 843-B*; United States Government Printing Office, Washington, USA.
- Balderacchi M., Benoit P., Cambier P., Eklo O. M., Gargini A., Gemitz A., Gurel M., Klöve B., Nakić Z., Preda E., Ružičić S., Wachniew P. & Trevisan M. (2013.): Groundwater pollution and quality monitoring approaches at European-level, *Critical reviews in environmental science and technology* 43, 4, 323-408.
- Biondić, R., Biondić, Rubinić, J., B., Meaški H., Kapelj, S., Tepeš, P. (2009.): Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda na krškom području u Republici Hrvatskoj, *Studija*, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin.
- Biondić, R., Rubinić, J., Biondić, B., Meaški H., Radišić, M. (2016.): Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području krša u Hrvatskoj, *Studija*, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin.
- Biondić, R., Rubinić, J., Meaški H., Biondić, B., Radišić, M. (2019.): Definiranje kriterija za utvrđivanje stanja tijela podzemne vode kod pojave zaslanjenja, *Studija*, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin.
- Biondić, R., Meaški, H., Biondić, B., Loborec, J. (2021): Karst Aquifer Vulnerability Assessment (KAVA) Method—A Novel GIS-Based Method for Deep Karst Aquifers. *Sustainability*, 13, 3325.
- Biondić, R., Plantak, L., Radovan, A., Meaški, H. (2022.): Saltwater Intrusion of Coastal Karstic Aquifer on the Example of the Boljkovac Water Supply Pumping Station Near Zadar, Croatia. *Quaternary*, 5 (3), 5030036, 16.
- Brkić Ž., Biondić R., Kapelj J., Kapelj S., Marković, T. (2005.): Karakterizacija vodnih cjelina na Crnomorskom slivu u okviru implementacije Okvirne direktive o vodama EU. *Studija*, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Brkić Ž., Biondić R., Pavičić, A., Slišković, I., Marković, T., Terzić, J., Dukarić, F., Dolić, M. (2006.): Određivanje cjelina podzemnih voda na jadranskom slivu prema

- kriterijima Okvirne direktive o vodama EU, *Studija*, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Brkić Ž., Larva O., Marković T. (2009.): Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. *Studija*, Hrvatski geološki institut, Zagreb
- Brkić, Ž., Kuhta, M., Larva, O., Gottstein, S., Briški, M., Dolić, M. (2016.): Ocjena stanja podzemnih voda na područjima koja su u direktnoj vezi s površinskim vodama i kopnenim ekosustavima ovisnim o podzemnim vodama, *Studija*, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Brkić, Ž. (2017.): The relationship of the geological framework to the Quaternary aquifer system in the Sava River valley (Croatia). *Geologia Croatica*, 70 (3), 201-213.
- Brkić, Ž., Kuhta, M., Larva, O., Gottstein, S. (2019.): Groundwater and connected ecosystems: an overview of groundwater body status assessment in Croatia. *Environmental sciences Europe*, 31, 75, 20.
- Brkić, Ž., Kuhta, M., Hunjak, T., Larva, O. (2020.): Regional Isotopic Signatures of Groundwater in Croatia. *Water*, 12, 1983.
- Brkić, Ž., Larva, O., Kuhta M. (2021.): Groundwater age as an indicator of nitrate concentration evolution in aquifers affected by agricultural activities, *Journal of Hydrology*, 602, 126799, 18.
- Coetsiers, M., Blaser, P., Martens, K., Walraevens, K. (2009.): Natural background levels and threshold values for groundwater in fluvial Pleistocene and Tertiary marine aquifers in Flanders, Belgium. *Environ. Geol.*, 57, 1155-1168.
- Commission of the European Communities (2009.): Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment, Guidance document No 18. *Technical Report – 2009 – 026*. ISBN 978-92-79-11374-1, European Communities, Luxembourg.
- Commission of the European Communities (2010.): Guidance on risk assessment and the use of conceptual models for Groundwater. Guidance document No 26. *Technical Report – 2010 – 042*. ISBN 978-92-79-16699-0, European Communities, Luxembourg.
- Direktiva o kakvoći vode namijenjenoj za ljudsku potrošnju (98/83/EZ).
- Direktiva kojom se uspostavlja okvir za djelovanje zajednice na području politike voda (Okvirna direktiva o vodama) (2000/60/EZ).
- Direktiva o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja kakvoće (2006/118/EZ).
- Direktiva Komisije o izmjeni Priloga II. Direktive 2006/218/EZ Europskoga Parlamenta i Vijeća o zaštiti podzemne vode protiv onečišćenja i pogoršanja kakvoće (2014/80/EZ).
- Edmunds W.M., Shand P. (2008.): *Natural groundwater quality: Summary and significance for water resources management*. In W.M. Edmunds & P. Shand (Eds.), *Natural groundwater quality*. Blackwell, London, England.
- Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., Mustač, I., Ružičić, S., Zovko, M., Bubalo, M. (2012.): Identifying spatial and temporal variation of nitrate concentration in shallow groundwater aquifer. *Journal of food agriculture & environment*, 10 (3/4), 1001-1004.
- Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., Bubalo, M. (2013.): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. *Hrvatske vode*, 21, 84; 119-128.
- Filzmoser, P., Garrett, R.G., Reimann, C. (2005.): Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. *Computers & Geosciences* 31, 579-587.
- Gemitzi, A. (2012.): Evaluating the anthropogenic impacts on groundwaters: a methodology based on the determination of natural background levels and threshold values. *Environ. Earth Sci.*, 67, 2223-2237.
- Griffioen, J.; Passier, H.F.; Klein, J. (2008.): Comparison of selection methods to deduce natural background levels for groundwater units. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4863-4869.
- Hećimović, I. (1995.): Tektonski odnosi šireg područja Kalnika. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Hernández-García M.E., Custodio E. (2004): Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): A basis for aquifer management. *Environmental Geology* 46, 173-188.
- Hinsby, K., Condeso de Melo, M. T., Dahl, M. (2008.): European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health, *Sci. of the Total Environ.* 401, 1-20.
- Jury, W.A., Vaux, Jr. H. (2005.): The role of science in solving the world's emerging water problems, *PNAS*, 102/44, 15715-15720.
- Karlović, I., Posavec, K., Larva, O., Marković, T. (2022.): Numerical groundwater flow and nitrate transport assessment in alluvial aquifer of Varaždin region, NW Croatia, *Journal of Hydrology: Regional Studies*, Volume 41, 101084.
- Karlović, I.; Marković, T.; Šparica Miko, M.; Maldini, K. (2021.): Geochemical Characteristics of Alluvial Aquifer in the Varaždin Region. *Water*, 13, 1508.
- Kelly W.R. & Panno S.V. (2008.): Some considerations in applying background concentrations to ground water studies. *Ground Water* 46, 790-792.
- Kilchmann S., Waber H.N., Parriaux A. & Bensimon M. (2004): Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. *Hydrogeology Journal* 12, 643-661.
- Kopić, J., Loborec, J., Nakić, Z. (2016.): Hydrogeological and hydrogeochemical characteristics of the wider area of the regional well field Eastern Slavonia - Sikirevci. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 31 (34), 47-66.
- Kovač, Z., Nakić, Z., Posavec, K., Parlov, J., Bačani, A. (2013.): Ambient background concentrations of chemical parameters in groundwater of Samobor aquifer, 3rd International Conference - Waters in

- sensitive and protected areas, (eds. Nakić, Zoran; Rubinić, Josip), Zagreb, Hrvatska, 163-166, Croatian water pollution control society, European Water Association
- Kovač, Z., Nakić, Z., Barešić, J., Parlov, J. (2018.): Nitrate Origin in the Zagreb Aquifer System. *Geofluids*, 2018 (1), 2789691, 15.
- Lepeltier, C. (1969): A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.* 64, 538-550.
- Lilliefors H.W. (1967.): On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *Jour. American Statistical Assoc.*, Vol. 62, 399-402.
- Loborec, J., Kapelj, S., Novak, H. (2015.): Analiza opasnosti od onečišćenja podzemnih voda u kršu na primjeru sliva izvora Jadro i Žrnovnica. *Građevinar*, 67 (11), 1093-1103.
- Marković, T., Brkić, Ž., Larva, O. (2013.): Using hydrochemical data and modelling to enhance the knowledge of groundwater flow and quality in an alluvial aquifer of Zagreb, Croatia, *Sci. Total Environ.*, Vol. 458-460, 508-516.
- Marković T., Larva O., Brkić Ž., Dolić, M., Kuhta, M. (2015.): Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. *Studija*, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Marsland, T., Roy, S. (2015.): Threshold values – Initial Analysis of 2015 Questionnaire responses. *WFD Working Group Groundwater draft report*.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. (2000.): Geochemical background – Can we calculate it? *Environ. Geol.* 39, 990-1000.
- Molinari, A., Guadagnini, L., Marcaccio, M., Guadagnini, A. (2012): Natural background levels and threshold values of chemical species in three large scale groundwater bodies in Northern Italy, *Sci. of the Total Environ.* 425, 9-19.
- Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Waendland, F. (2006.): Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. In: Report to the EU project „BRIDGE“ 2006, *Deliverable D18*.
- Mutić, R. (1989.): Korelacija kvartara istočne Slavonije na osnovi podataka mineraloško-petrografskih analiza (istočna Hrvatska, Jugoslavija). Dio I.: Dravska potolina, *Acta Geol.* 19, 1-60.
- Nacrt Plana upravljanja vodnim područjima 2022.-2027. (<https://www.voda.hr/hr/plan-2016-2021>), preuzeto 6. rujna 2022.
- Nakić Z., Posavec K., Bačani A. (2007.): A Visual Basic Spreadsheet Macro for Geochemical Background Analysis. *Ground Water* 45, 642-647.
- Nakić, Z., Posavec, K., Kontrec, P., Bačani, A., Parlov, J. (2008.): Geochemical background values of selected chemical parameters in groundwater of Zagreb aquifer system, XXXVI IAH Congress, Integrating Groundwater Science and Human Well-being, Toyama, Japan (CD edition) 1-8.
- Nakić Z., Posavec K., Parlov J. (2010): Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. *AQUA Mundi* 1, 65-72.
- Nakić, Z., Ružičić, S., Posavec, K., Mileusić, M., Parlov, J., Bačani, A., Durn, G. (2013.): Conceptual model for groundwater status and risk assessment – case study of the Zagreb aquifer system. *Geologia Croatica*, 66 (1), 55-77.
- Nakić, Z., Bačani, A., Parlov, J., Duić, Ž., Perković, D., Kovač, Z., Tumara, D., Mijatović, I., Špoljarić, D., Ugrina, I., Stanek, D., Slavinić, P. (2016.): Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske, *Studija*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Nakić, Z., Parlov, J., Perković, D., Kovač, Z., Buškulić, P., Špoljarić, D., Ugrina, I. i Stanek, D. (2018.): Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske, *Studija*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Nakić, Z., Kovač, Z., Parlov, J., Perković, D. (2020.): Ambient Background Values of Selected Chemical Substances in Four Groundwater Bodies in the Pannonian Region of Croatia. *Water*, 12 (10), 2671, 26.
- Panno S. V., Kelly W. R., Martinsek A. T., Hackley K. C. (2006): Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. *Ground Water* 44, 697-709.
- Parslow, G.R. (1974.): Determination of background and threshold in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical exploration*, Vol. 3, No. 4, 319-336.
- Plan upravljanja vodnim područjima (Narodne novine. br. 82/2013.)
- Plan upravljanja vodnim područjima 2016.-2021. (Narodne novine. br. 66/2016.)
- Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (Narodne novine br. 125/2013., 141/2913., 148/2015.)
- Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine br. 125/2017., 39/2020.)
- Preziosi, E., Giuliano, G., Vivona, R. (2010): Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy, *Environ. Earth Sci.* 61, 885-897.
- Preziosi, E., Parrone, D., Del Bon, A., Ghergo, S. (2014.): Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method, *J. of Geochem. Explor.* 143, 43-53.
- Prtoljan, B., Kapelj, S., Dukarić, F., Vlahović, I., Mrinjek, E. (2012.): Hydrogeochemical and isotopic evidences for definition of tectonically controlled catchment

- areas of the Konavle area springs (SE Dalmatia, Croatia). *Journal of geochemical exploration*, 112, 285-296.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. G. (2005.): Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. of the Total Environ.* 346, 1-16.
- Reimann C., Garrett R. G. (2005.): Geochemical background – concept and reality. *Sci. of the Total Environ.* 350, 12-27.
- Reimann, C.; Filzmoser, P.; Garrett, R.G.; Dutter, R. (2009.): *Statistical Data Analysis Explained; Applied Environmental Statistics with R*; 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, England.
- Rodriguez, J. G., Tueros, I., Borja, A., Belzunce, M. J., Franco, J., Solau, O., Valencia, V., Zuazo, A. (2006.): Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive, *Sci. of the Total Environ.*, 370, 278-293.
- Quevauviller, P. (2007.): Water protection against pollution. Conceptual framework for science-policy interface. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 14, 297-307.
- Selak, A., Boljat, I., Lukač Reberski, J., Terzić, J., Čenčur Curk, B. (2020.): Impact of Land Use on Karst Water Resources – A Case Study of the Kupa (Kolpa) Transboundary River Catchment. *Water*, 12 (11), 3226, 21.
- Selak, A., Lukač Reberski, J., Klobučar, G., Grčić, I. (2022.): Data on occurrence and ecotoxicological risk of emerging contaminants in Dinaric karst catchment of Jadro and Žrnovnica springs. *Data in Brief*, 42, 108157, 8.
- Sinclair, A. J. (1991): A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited. *Journal of Geochemical Exploration* 41 (1-2), 1-22.
- Strategija upravljanja vodama (Narodne novine br. 91/2008.)
- Šrajbek, M., Kranjčević, L., Kovač, I., Biondić, R. (2022.): Groundwater Nitrate Pollution Sources Assessment for Contaminated Wellfield. *Water*, 14 (2), 255.
- Tukey, J.W. (1977.): *Exploratory Data Analysis*, Addison-Wesley Publishing Company, p. 688.
- Ujević, M., Duić, Ž., Casiot, C., Sipos, L., Santo, V., Dadić, Ž., Halamić, J. (2010.): Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Applied Geochem.* 25, 1017-1029.
- Uredba o standardu kakvoće voda (Narodne novine br. 89/2010., 73/2013., 96/2019.)
- Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda (Narodne novine br. 151/2014., 78/2015., 61/2016., 80/2018.)
- van Vliet, M.T.H., Jones, E.R., Flörke, M., Franssen, W.H.P., Hanasaki, N., Wada, Y., Yearsley, J.R. (2021.): Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies. *Environ. Res. Lett.* 16, 024020.
- Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W i dr. (1997.): Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecol. Appl.*, 7, 737-750.
- Voigt, H. J., Hannappel, S., Kunkel, R., Waendland, F. (2005): Assessment of natural groundwater concentrations of hydrogeological structures in Germany, *Geologija*, 50, 35-47.
- Vorosmarty, C.J., Green, P., Salisbury, J., Lammers, R.B. (2000.): Global water resources: vulnerability from climate change acid population growth. *Science*, 289, 284-288.
- Wade, A.J. (2006.): Monitoring and modelling the impacts of global change on European freshwater ecosystems. *Sci. Total Environ.*, 365, 1-2.
- Waendland, F.; Hannapel, S.; Kunkel, R.; Schenk, R.; Voigt, H.J.; Wolter, R. (2005.): A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Sci. Technol.*, 51, 249-257.
- Waendland, F., Blum, A., Coetsiers, M., Gorova, R., Griffioen, J., Grima, J., Hinsby, K., Kunkel, R., Marandi, A., Melo, T., Panagopoulos, A., Pauwels, H., Ruisi, M., Traversa, P., Vermooten, J. S. A., Walraevens, K. (2008.): European aquifer typology: a practical framework for an overview of major groundwater composition at European scale, *Environ. Geol.* 55(1):77-85.
- Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (Narodne novine br. 56/2013., 64/2015., 104/2017., 115/2018., 16/2020.)
- Zakon o vodama (Narodne novine br. 107/1995., 153/2009., 66/2019.)
- Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o vodama (Narodne novine br. 150/2005., 130/2011., 56/2013., 14/2014., 46/2018., 84/2021.)

APPROACH TO THE DETERMINATION OF LIMIT VALUES FOR GROUNDWATER POLLUTANTS IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Abstract. The paper presents the Croatian approach to the determination of limit values and indicators of potential groundwater pollution in the Danube River Basin District and Adriatic River Basin District. The criteria for determining limit values are elaborated in detail and adapted to the characteristics of hydrogeological systems and their associated or dependent terrestrial and aquatic ecosystems in the Republic of Croatia, i.e. referent quality standards, such as criteria values and background concentrations. Different methods for assessing background concentrations, which were used in the procedure of limit value determination in the Republic of Croatia, were analysed and the reliability of results obtained by applying different methods based on shared criteria were considered. The procedure of determining the criteria values for important recipients and different groundwater uses were described; the main types of limit values used in the procedures of chemical status assessment and risk assessment in individual river basin districts were analysed and described in particular. The procedure of determining background concentrations and limit values for selected substances and indicators were demonstrated on the example of the groundwater body group *Eastern Slavonia – Drava and Danube basin*.

Key words: limit value, background concentration, criterion value, Croatian approach, river basin districts, groundwater body group Eastern Slavonia – Drava and Danube basin, Republic of Croatia

ANSATZ ZUR BESTIMMUNG DER GRENZWERTE VON VERUNREINIGENDEN MATERIEEN IM GRUNDWASSER DER REPUBLIK KROATIEN

Zusammenfassung. In der Arbeit wird der kroatische Ansatz zur Bestimmung der Grenzwerte von Materien und des Anzeigens möglicher Verunreinigungen von Grundwasser im Wassergebiet des Flusses Donau und im adriatischen Wassergebiet dargestellt. Die Kriterien zur Bestimmung der Grenzwerte sind genauestens erläutert und den Merkmalen von hydrogeologischen Systemen angepasst, sowie den damit verbundenen oder von ihnen abhängenden Land- und Wasserökosystemen in der Republik Kroatien, die sich auf referierende Qualitätsstandards, beziehungsweise Kriteriumswerte beziehen, ebenso auf Hintergrundkonzentrationen. Analysiert wurden verschiedene Schätzungsmethoden von Hintergrundkonzentrationen, die beim Bestimmungsverfahren der Grenzwerte in der Republik Kroatien benutzt wurden. Außerdem wurde die Verlässlichkeit der Resultate beurteilt, die bei der Anwendung verschiedener Methoden mit gemeinsamen Kriterien erhalten wurden. Dargestellt wurde die Bestimmungsmethode von Kriteriumswerten für wichtige Empfänger und Arten der Nutzung von Grundwasser, besonders analysiert und beschrieben wurden die Typen von Grenzwerten, die beim Verfahren der Beurteilung des chemischen Zustandes oder Schätzung von Risiken in den einzelnen Wassergebieten benutzt werden. Am Beispiel des gruppierten Körpers des Grundwassers *Ostslawonien – das Becken von Drau und Donau* wurde das Verfahren zur Bestimmung von Hintergrundkonzentrationen und Grenzwerten für ausgesuchte Materien und Indikatoren dargestellt.

Schlüsselwörter: Wasserversorgungssystem, Aerosol, Biofilm, Legionellaspp., Wasserhärte