

TRENDOVI KONCENTRACIJA NITRATA U VODOTOCIMA SRBIJE ¹

Dr Nebojša Veljković, dipl.inž.grad.², Milorad Jovičić, dipl.inž.grad.²

REZIME

U radu su prezentovani rezultati ispitivanja trendova koncentracija nitrata u vodotocima Srbije metodom neparametrijskog Mann-Kendall testa. Korišćeni su podaci Republičkog hidrometeorološkog zavoda Srbije (RHMZ) uzorkovanih u proseku jednom mesečno za period 1998-2007. godina. Merna mesta su na karti vodotokova prikazana odgovarajućim oblikom simbola za vrstu trenda i bojom simbola za intenzitet koncentracije nitrata. Statistička analiza trendova je razmatrana u okviru komparativnog prikaza metoda linearne regresije i Mann-Kendall testa.

Ključne reči: Mann-Kendall test, nitrati, površinske vode

UVOD

Kao posledica zagađenja nitrati su prisutni u zemlji, vodi, živim organizmima i vazduhu. Sami nitrati su relativno neškodljivi za zdravlje, mada treba imati na umu da se nakon unosa u organizam preko životnih namirnica (voda i hrana) mogu hemijskim procesom denitrifikacije redukovati u nitrite, koji mogu prouzrokovati methemoglobinemiju. Organizacija JECFA (Joint WHO/FAO Expert Committee on Food Additives) je postavila ADI (Acceptable Daily Intake – dopušteni dnevni unos) za nitrate u visini od 0,3 do 3,7 mg/kg telesne težine na dan.

Sadržaj nitrata u životnim namirnicama sa zdravstvenog aspekta pokrenuo je istraživanja koja su još osamdesetih godina pokazala da su koncentracije nitrata u nekim oblastima zemalja članica EEZ bile u porastu. Takođe su koncentracije nitrata premašivale standarde predviđene Direktivom 75/440/EEC (1975) koja se odnosi na zahtevani kvalitet površinske vode namenjene za proizvodnju vode za piće. Kasnije je doneta Direktiva 91/676/EEC (1991) koja je imala za cilj smanjenje zagađenosti voda, prouzrokovane povećanim sadržajem nitrata iz poljoprivrednih izvora i sprečavanje takvog zagađenja u budućnosti.

Komparativna analiza nitrata (NO₃-N) u rekama Srbije i Evrope je pokazala da su koncentracije u našim rekama znatno niže. Za period 2001-2007. godina podaci sa 121 mernog mesta u Srbiji pokazuju ujednačene koncentracije od 1-1,4 mg/l, dok su koncentracije na evropskim rekama sa 1140 mernih mesta u periodu 2001-2004. godine bile od 6,75-9,25 mg/l (NO₃-N). Analiza koncentracija nitrata u 2007. godini po vodnim područjima u Srbiji pokazuje da je vodno područje Morava najopterećenije nitratima sa koncentracijom 1,78 mg/l (NO₃-N), sledi vodno područje Sava 1,13 mg/l (NO₃-N) i vodno područje Dunav 0,90 mg/l (NO₃-N). [2]

S obzirom da su poljoprivredne površine difuzni izvori zagađenja, određivanje i ocena vremenskog i prostornog trenda koncentracije nitrata dospelih u površinske vode je kritičan korak u proceni stanja akvatične životne sredine. Zato je ispitivanje trendova u ovom radu ograničeno na trendove pokazatelja kvaliteta vodotokova tokom vremena, što znači da nisu ispitivani prostorni i vremensko-

¹ Rad je objavljen u časopisu *Voda i sanitarna tehnika*, broj 1, januar-februar, Beograd, 2009.

² Ministarstvo životne sredine i prostornog planiranja, Agencija za zaštitu životne sredine

prostorni trendovi koji zahtevaju sofisticirane geostatističke tehnike i odgovarajuća merenja. U radu su date teorijske osnove proračuna trenda metodom linearne regresije koja se jednostavno primenjuje uz pomoć statističkih softver paketa. Jedan od težih problema u interpretaciji podataka je kvantifikacija trenda (npr. ocena nagiba) i dokazivanje da je ocena trenda statistički različita od nule. U drugom poglavlju dat teorijski prikaz i rezultati Mann-Kendall testa koji omogućuje testiranje hipoteze o postojanju trenda i neparametrijske Sen'S metode za ocenu nagiba.

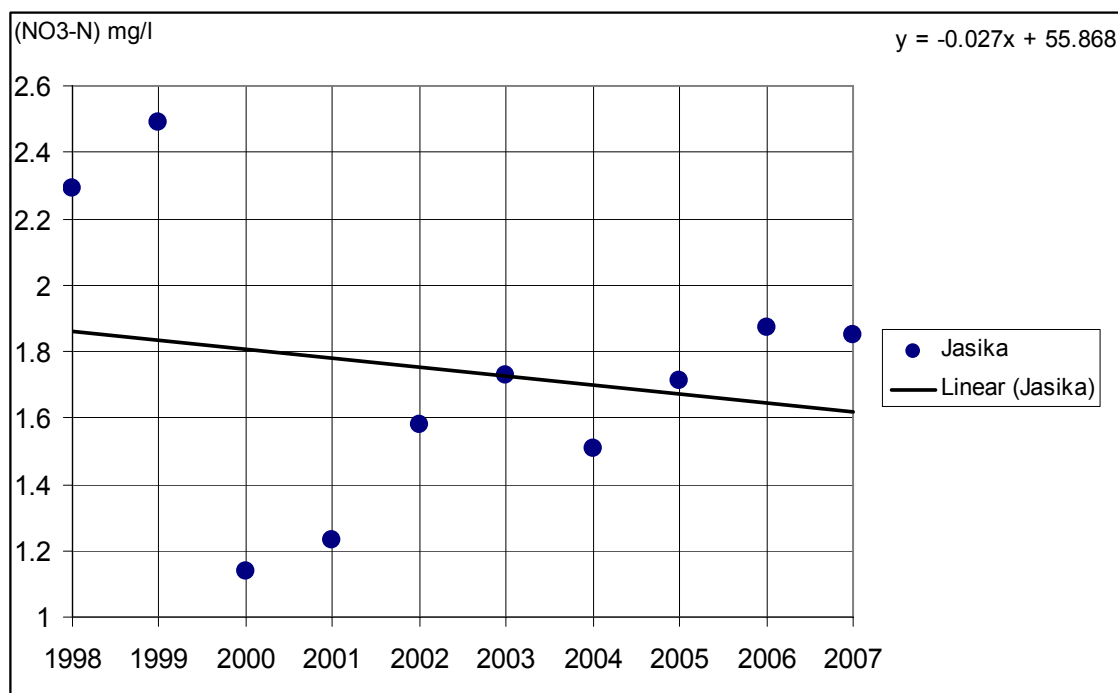
Za prikaz kvaliteta vodotokova Srbije korišćeni su podaci RHMZ-a Srbije dobijeni uzorkovanjem u proseku jednom mesečno za period 1998-2007. godina. Podaci su za svako merno mesto osrednjeni aritmetičkom sredinom na godišnjem nivou. Tako je za svako merno mesto u periodu 1998-2007. godina dobijen desetočlani niz. Usvojen je kriterijum od minimum šest godišnjih uzorkovanja (zbog reprezentativnosti parametra) tako da je broj od 120 mernih mesta za koje postoje podaci u analiziranim periodu sveden na svega 54.

OCENA I TESTIRANJE TRENDOVA KONCENTRACIJA NITRATA METODOM LINEARNE REGRESIJE

Linearna regresija je uobičajeni postupak po kome se proračun vrši na bazi skupa podataka koji sadrže parove zapažanja (X_i , Y_i), da bi se dobio nagib i presek linije koja najviše odgovara podacima. Kod vremenskih podataka, vrednosti X_i predstavljaju vreme a vrednosti Y_i predstavljaju parametre kvaliteta životne sredine. Ocena veličine trenda dobija se iz nagiba regresione linije kao mere za izraženost trenda. U rutinskim statističkim analizama kvaliteta parametara životne sredine regresioni postupci se jednostavno primenjuju uz pomoć statističkih softver paketa (npr. SPSS) i spreadsheet programa (npr. EXCEL), ali regresija podrazumeva nekoliko ograničenja i pretpostavki.

Pre svega, jednostavna linearna regresija je kao najčešće korišćeni metod, predviđena da otkrije linearne odnose između dve promenljive, a za otkrivanje nelinearnih odnosa, kao što su ciklični ili nemonotoni trendovi, obično su potrebni drugi tipovi regresionih modela. Regresija je jako osetljiva na vrednosti podataka van uobičajenog opsega i vrednosti ispod granice detekcije, koji se često sreću u analizama kvaliteta životne sredine. Osim toga, moraju se osigurati vremenske serije podataka koje ne pokazuju nikakve ciklične promene, da nema vrednosti van uobičajenog opsega i da su skoro sva merenja iznad granice detekcije. Zbog ovih nedostataka linearna regresija se ne preporučuje kao opšti alat za ocenu i otkrivanje trendova, mada može biti korisna kao brzi kontrolni alat za utvrđivanje izraženih linearnih trendova. [1]

Trend koncentracije nitrata, određen linearnom regresijom, dobijen je iz znaka koeficijenta pravca regresionih pravih. Sa 54 merna mesta na 6 (11%) je trend određen linearnom regresijom bio suprotan od potencijalnog trenda određenog Mann-Kendall statistikom S. Karakterističan primer je merno mesto Jasika na Zapadnoj Moravi, gde je i pored konstantnog rasta koncentracije nitrata u periodu 2002-2007. godina (sa izuzetkom 2004. godine) (Slika 1) linearna regresija dala opadajući trend zbog povišenih vrednosti nitrata u 1998 i 1999. godini u odnosu na ostali period. Mann-Kendall statistika je dala moguć rastući trend a konačan zaključak posle testiranja hipoteza je da nema izraženog trenda. Ovo je praktičan pokazatelj osetljivosti regresije na vrednosti van uobičajenog opsega i dokaz da sa njenom primenom treba biti obazriv.



Slika 1: Trend koncentracije nitrata (NO₃ –N) za period 1998-2007. godina kod mernog mesta Jasika na Zapadnoj Moravi

Zbog ovih nedostataka regresioni metod ima ograničenje kao opšti alat za ocenu i ispitivanje trendova, mada može služiti kao brzi kontrolni metod za utvrđivanje očiglednih linearnih trendova. [3]

MANN-KENDALL TEST TRENDOVA KONCENTRACIJA NITRATA

Za razliku od parametrijskih, neparametrijski statistički testovi su bazirani na modelu koji ne uključuje nikakve preduslove u vezi parametara vremenske serije iz koje je uzorak izvučen. Osnovna prednost neparametrijskih testova je mali broj pretpostavki za njihovu primenu i mali broj restrikcija vezanih za te pretpostavke. Zasnovani su uglavnom na pretpostavci da je raspon skupa kontinualan ali su primenjivi čak i kad taj uslov nije ispunjen. Mogu se koristiti za hipoteze o atributivnim obeležjima ako se ona mogu rangirati ili prikazati procentualno. Za istraživanja u oblasti životne sredine veliku primenu ima Mann-Kendall neparametrijski test zajedno sa Sen'S metodom za neparametrijsku ocenu nagiba. [6]

Sen'S-ovom metodom za neparametrijsku ocenu nagiba izračunavaju se nagibi svih parova vremenskih tačaka, a zatim se prosek ovih nagiba koristi kao ocena ukupnog nagiba. Ova ocena nije osetljiva na vrednosti van uobičajenog opsega, njome se može obraditi ograničen broj vrednosti ispod granice detekcije a neosetljiva je i na nedostajuće podatke u vremenskoj seriji. Ako postoji n vremenskih tačaka i Y_i označava vrednost podatka za i-tu vremensku tačku, ukoliko nema nedostajućih podataka onda će postojati n(n-1)/2 mogućih parova vremenskih tačaka (i,j) u kojima je i < j. Nagib za ovakav par tačaka predstavlja promenu vrednosti u vremenskom intervalu i izražava se prema formuli (1):

$$Q = (Y_j - Y_i) / (j - i) \quad (1)$$

Za dvostrani interval poverenja oko medijane nagiba, prvo se odredi Z statistika testom dvosmerne normalne raspodele. Zatim se odredi varijansa Mann-Kendall statistike (VAR (S)) po formuli (4):

$$\text{VAR (S)} = \frac{1}{18} \left[n(n-1)(2n+5) - \sum_{j=1}^q t_j(t_j-1)(2t_j+5) \right] \quad (4)$$

gde je n = broj podataka

q = broj različitih podataka koji se ponavljaju

j = broj ponavljanja svakog od podataka koji se ponavlja

Gilbert (1987) navodi da formula (4) važi za svako $n > 40$, a Kendall ukazuje da se može koristiti i za n između 10 i 40 ako nema mnogo ponovljenih vrednosti u seriji podataka.

Za određivanje opsega ranga za zahtevani interval poverenja, određuje se vrednost $C\alpha$ po formuli (5):

$$C\alpha = Z_{(1-\alpha/2)} \times \text{SQRT}(\text{VAR (S)}) \quad (5)$$

Pomoću vrednosti $C\alpha$ određuje se rang donje (M1) i gornje (M2 + 1) granice intervala poverenja upotrebom formule (6):

$$\begin{aligned} M1 &= (N' - C\alpha)/2, \text{ i} \\ M2 &= (N' + C\alpha)/2 \end{aligned} \quad (6)$$

Vrednosti M1 i M2 predstavljaju redne brojeve nagiba Q u rastuće uređenom nizu. Podudarno njima odrede se vrednosti Q' za donju (min) i gornju (max) granicu intervala poverenja. Tada se može konstatovati da je medijana nagiba statistički značajna za zahtevani nivo značajnosti ako nula ne leži između gornje i donje granice intervala poverenja. Treba napomenuti da se po Sen's metodi ne izračunavaju nagibi za nedostajuće vrednosti u seriji podataka i ako veliki broj podataka u seriji nedostaje ovaj metod se ne može primenjivati. Ovaj metod se takođe može koristiti i za podatke ispod granice detekcije ako je broj takvih podataka u seriji manji od $(n-1)/2$. Gilbert preporučuje da se vrednosti ispod granice detekcije zamene polovinom vrednosti granice detekcije. Treba napomenuti da to narušava sposobnost testa da odredi interval poverenja medijane.

Sa druge strane, Mann-Kendall test omogućuje testiranje hipoteze o nepostojanju trenda sa zahtevanim nivoom značajnosti i obrađuje i vrednosti ispod granice detekcije tako što im dodeljuje zajedničku vrednost (obično se uzima vrednost jednaka polovini granice detekcije). Test se može modifikovati da bi se obrađivala višestruka zapažanja, višestruka mesta uzorkovanja, kao i i sezonalnost. U zavisnosti od broja uzoraka za svaki vremenski period, broja mesta uzorkovanja i sezonalnosti vremenskog perioda razlikujemo sledeće slučajeve:

- (1) jedan uzorak za svaki vremenski period na jednom mestu uzorkovanja,
- (2) više uzoraka za svaki vremenski period na jednom mestu uzorkovanja,
- (3) jedan uzorak za svaki vremenski period na više mesta uzorkovanja,
- (4) više uzoraka za svaki vremenski period na više mesta uzorkovanja,
- (5) jedan uzorak za više sezonskih perioda na jednom mestu uzorkovanja.

Za proračun trenda, prema raspoloživoj količini podataka iz sistematskog praćenja karakteristika vodotokova u mreži hidroloških stanica RHMZ-a, najprikladnija je metoda (2) koja se odnosi na više uzoraka za svaki vremenski period (jedna godina) na jednom mestu uzorkovanja

Mann-Kendall test se sprovodi u pet koraka na sledeći način [1]:

Korak 1: Postavljanje nulte hipoteze.

H_0 : Nema trenda

Korak 2: Postavljanje alternativne hipoteze. (Zavisno od veličine statističkog S dobijenog formulom (2)).

H_A : Rastući trend (Ako je $S > 0$)

H_A : Opadajući trend (Ako je $S < 0$)

Korak 3: Test statistika

$$z_0 = \frac{S - \text{sign}(S)}{\sqrt{\text{VAR}(S)}}$$

gde je: S = statističko S dobijeno po formuli (2)

$\text{VAR}(S)$ = statistika dobijena po formuli (4)

1 ako je $S > 0$

$\text{sign}(S) = 0$ ako je $S = 0$

-1 ako je $S < 0$

Korak 4a: Određivanje kritične vrednosti $z_{(1-\alpha)}$ iz tablice za normalnu raspodelu.

Korak 4b: Određivanje p vrednosti nalaženjem verovatnoće $P(Z > |z_0|)$ iz tablice za normalnu raspodelu.

Korak 5a: Zaključak

Ako je $|z_0| > z_{(1-\alpha)}$, odbacuje se nulta hipoteza H_0 da nema trenda, to jest postoji dovoljan dokaz da sa zadatim nivoom značajnosti možemo potvrditi alternativnu hipotezu H_A .

Ako je $|z_0| \leq z_{(1-\alpha)}$, ne može se odbaciti nulta hipoteza H_0 da nema trenda, to jest sa zadatim nivoom značajnosti ne možemo reći da li prihvatamo ili ne alternativnu hipotezu H_A .

Korak 5b: Zaključak

Ako je p vrednost $\leq \alpha$, odbacuje se nulta hipoteza H_0 da nema trenda, to jest postoji dovoljan dokaz da sa zadatim nivoom značajnosti možemo potvrditi alternativnu hipotezu H_A .

Ako je p vrednost $> \alpha$, ne može se odbaciti nulta hipoteza H_0 da nema trenda, to jest sa zadatim nivoom značajnosti ne možemo reći da li prihvatamo ili ne alternativnu hipotezu H_A .

Rezultati analize trendova koncentracija nitrata u vodotocima Srbije

Deo rezultata analize trendova prikazan je u Tabeli 2. U koloni (1) tabele dato je ukupno 20 mernih mesta (10 sa maksimalnim i 10 sa minimalnim vrednostima S čije se vrednosti mogu videti u koloni (2)). Znak statistike S određuje smer (rastući, opadajući) mogućeg trenda. S obzirom da je analiziran niz od 10 podataka (10 godina) statistika S može se kretati u intervalu od -45 do +45. Poređenjem ovog intervala sa veličinom u koloni (2) može se pretpostaviti smer i intezitet mogućeg trenda

nitrate. U koloni (3) data je mediana uređenog niza nagiba, između svih međusobno posmatranih vrednosti za jedno merno mesto, koja predstavlja kvantitativni ocenu nagiba. Kolona (4) sadrži trend koncentracije nitrata za zadati nivo značajnosti $\alpha = 0.05$ određen Mann-Kendall testom.

Tabela 2: Deo rezultata analize nitrata u vodotocima Srbije

Merno mesto (vodotok)	S (Mann- Kendall)	Q' (medijana nagiba) [mg/l]	Trend	Max. vrednost nitrata (1998-2007) [mg/l]	Grafički indikator kvaliteta *
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Srpski Itebej (Plovni Begej)	-30	-0.049	Opadajući	1.63	
Padej (Tisa)	-28	-0.065	Opadajući	2.98	
Novi Bečej (Tisa)	-25	-0.067	Opadajući	3.8	
Titel (Tisa)	-24	-0.058	Opadajući	2.55	
Martonoš (Tisa)	-24	-0.045	Opadajući	2.59	
Bezdan (Dunav)	-20	-0.02	Opadajući	3.46	
Stajićevo (Plovni Begej)	-19	-0.038	Beznačajan	3.94	
Bivolje (Rasina)	-17	-0.182	Beznačajan	6.07	
Srpski Miletić (Kanali DTD)	-17	-0.076	Beznačajan	3.64	
Klek (Plovni Begej)	-16	-0.033	Beznačajan	3.03	
Raška (Raška)	3	0.014	Beznačajan	4.07	
Bogovađa (Ljig)	3	0.02	Beznačajan	3.78	
Šabac (Sava)	5	0.01	Beznačajan	2.17	
Ljubičevski Most (V. Morava)	5	0.047	Beznačajan	29.57	
Bački Breg (Plazović)	5	0.062	Beznačajan	7.3	
Slovac (Kolubara)	6	0.06	Beznačajan	4.44	
Bajina Bašta (Drina)	7	0.012	Beznačajan	1.92	
Hetin (Stari Begej)	7	0.052	Beznačajan	7.54	
Jasika (Z. Morava)	9	0.047	Beznačajan	3.86	
Lešnica (Jadar)	11	0.032	Beznačajan	3	

- „Dokument signifikantnosti“ – „Signifikanzpapier“/LAWA 2003.

Pojedinačna maksimalna vrednost nitrata za period 1998-2007. godina nalazi se u koloni (5) i na određen način odslikava kvalitet vode na mernom mestu u odnosu na zagađenje nitratima. U koloni (6) predstavljen je grafički indikator kvaliteta vode u odnosu na maksimalne vrednosti nitrata, primenom nemačkih uputstava za ispitivanje ekološkog i hemijskog statusa u rekama („Dokument signifikantnosti“ – „Signifikanzpapier“/LAWA 2003). Odgovarajuća boja u legendi (slika 2) predstavlja koncentraciju nitrata datu bročano u koloni (5). Rezultati analize trendova i srednje vrednosti koncentracija nitrata za period 1998-2007. godina sa svih mernih mesta, takođe su prikazani su na slici 2. Značenje oblika simbola za odgovarajuće trendove i boja simbola za koncentraciju nitrata dati su u legendi.

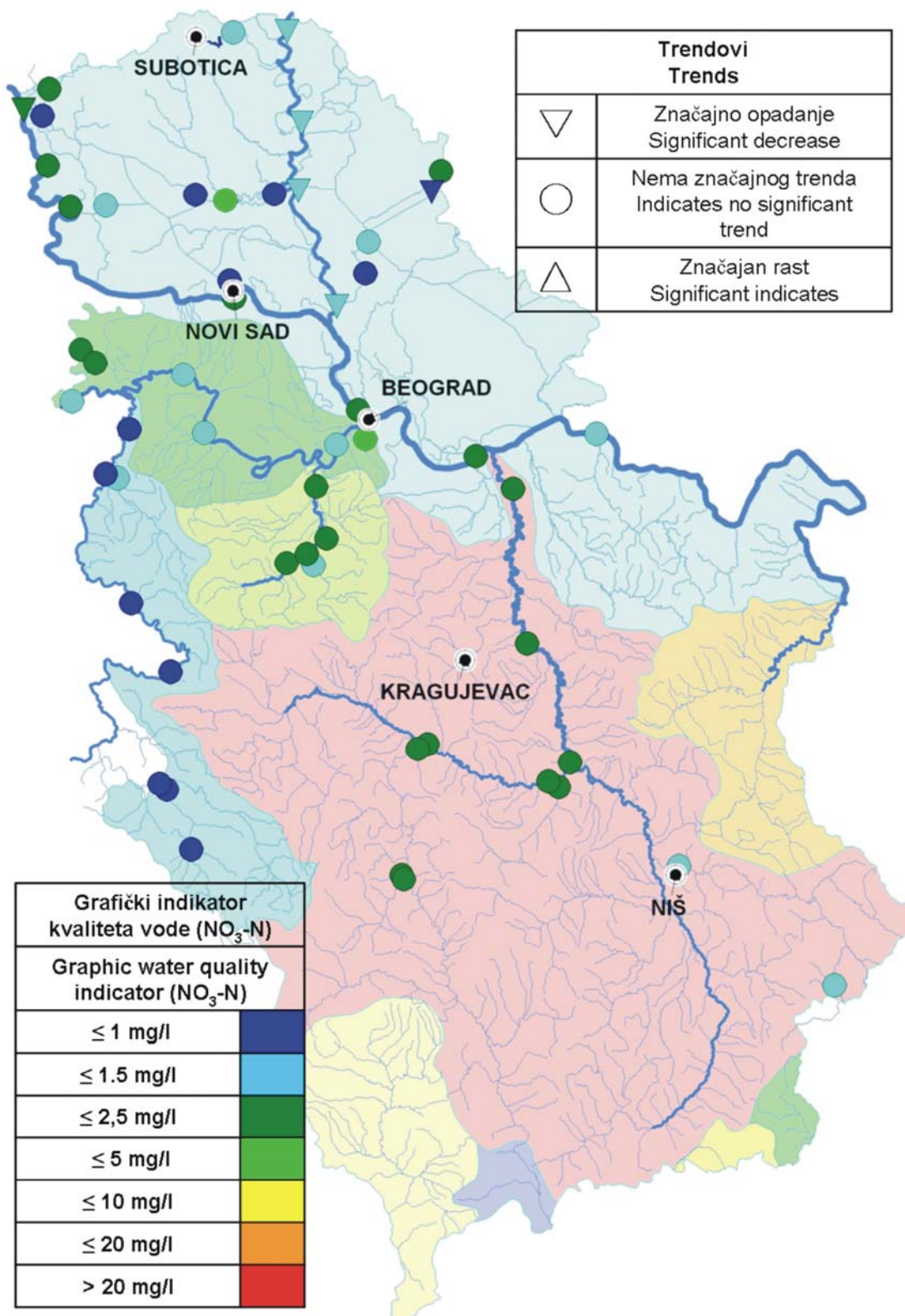
ZAKLJUČAK

Analiza trendova koncentracija nitrata u vodotocima Srbije Mann-Kendall testom pokazuje da je značajno opadanje trenda određeno samo na rekama u Vojvodini i to na mernim mestima Srpski Itebej (Plovni Begej), Padej (Tisa), Novi Bečej (Tisa), Titel (Tisa), Martonoš (Tisa) i Bezdán (Dunav). Na svim ostalim mernim mestima (48) vodotokova u Srbiji, koji su ispunili kriterijum od minimum šest godišnjih uzorkovanja, konstatovano je da ne postoji značajan trend opadanja ili rasta koncentracija nitrata. Podaci monitoringa sa mernih mesta koji nisu ispunili kriterijum u najvećem broju nalaze se u slivu Timoka i Južne Morave i zato je izostala analiza sa ovih slivova.

Broj mernih profila iz sistematskog monitoringa koji su ispunili kriterijum u odnosu na postojeće podatke iz mreže monitoring stanica za proračun trenda potvrđuje raniju ocenu o neophodnosti redizajna programa monitoringa prema Okvirnoj direktivi o vodama (WFD). Novi program monitoringa površinskih voda Srbije treba zasnovati na funkcionalnom principu, uspostavljanjem tri vrste monitoringa (nadzornog, operativnog i istraživačkog).[5] Osim metodologije i rezultata analize trendova koncentracija nitrata Mann-Kendall testom, ovaj rad doprinosi i razumevanju osnovnog cilja nadzornog monitoringa koji treba da pruži podatke o dugoročnim trendovima kao ključnoj informaciji u izradi programa i planova zaštite vodotokova.

LITERATURA

- [1] *Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners*, United States Environmental Protection Agency, Office of Environmental Information Washington, DC 20460 EPA/240/B-06/003, USA, 2006.
- [2] *Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2006*, Ministarstvo zaštite životne sredine, Agencija za zaštitu životne sredine, 2007.
- [3] Radmila Njegić i Mileva Žižić, *Osnovi statističke analize*, Savremena administracija, Beograd, 1983.
- [4] Republički hidrometeorološki zavod, *Hidrološki godišnjak – 3. Kvalitet voda 1998-2007*, Beograd.
- [5] *Strategija za redizajn sistema za monitoring površinskih i podzemnih voda u Republici Srbiji u cilju ispunjenja zahteva Okvirne direktive o vodama (2000/60/EC)*, Podizanje kapaciteta Republičke Direkcije za vode, 2008.
- [6] Steven Brauner, *Environmental Sampling & Monitoring Primer, Nonparametric Estimation of Slope: Sen'S Method in Environmental Pollution*,
<http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/sen/sen.html>



Slika 2: Trendovi i srednje vrednosti koncentracija nitrata (NO₃ - N) za period 1998-2007. godina