

UDK 628.515.003.12

Primljeno 23. 3. 2006.

Usporedba metoda za procjenu pronosa onečišćenja

Darko Barbalić, Đorđa Medić, Sanja Barbalić

Ključne riječi

pronos onečišćenja (teret), metodologija proračuna, profil vodotoka, sliv rijeke Kupe, usporedba rezultata

Key words

pollution load transport, calculation methodology, watercourse profile, the Kupa river drainage basin, comparison of results

Mots clés

charge de pollution, méthodologie de calcul, profil d'un cours d'eau, le bassin versant de la rivière de Kupa, comparaison de résultats

Ключевые слова

пронос загрязнения, методология расчёта, профиль течения, бассейн реки Купы, сравнение результатов

Schlüsselworte

Verunreinigungsdurchtrag (Last), Berechnungsmethodologie, Wasserlaufprofil, Stromeinzugsgebiet des Flusses Kupa, Ergebnissvergleich

D. Barbalić, Đ. Medić, S. Barbalić

Pregledni rad

Usporedba metoda za procjenu pronosa onečišćenja

Polazi se od činjenice da se u vodnogospodarskoj praksi sve češće pojavljuje problem procjene masenog pronosa onečišćenja na profilima vodotoka. Upozorava se na potrebu pažljivog odabira metodologije proračuna da bi se njezini rezultati mogli rabiti za kvalitetno odlučivanje. Za sliv rijeke Kupe provedene su uobičajene metode proračuna opterećenja. Uspoređeni su rezultati proračuna prema raznim metodama i razmatrana pogodnost pojedinih metoda za primjenu u praksi.

D. Barbalić, Đ. Medić, S. Barbalić

Subject review

Comparison of pollution load transport evaluation methods

The paper starts with statement that the problem of proper evaluation of waterborne pollution load is increasingly encountered in the water management practice. The authors caution that the calculation methodology must be selected with great care so that its results can be used as basis for making good quality decisions. Most common load calculation methods are compared using the Kupa river drainage basin as an example. Calculation results are compared according to different methods, and suitability of individual methods for practical use is considered.

D. Barbalić, Đ. Medić, S. Barbalić

Ouvrage de synthèse

Comparaison de méthodes différentes pour l'évaluation de la charge de pollution

Au début, les auteurs soulignent que le problème d'une bonne évaluation de la charge de pollution dans les cours d'eau est rencontré de plus en plus souvent au niveau pratique de la gestion des sources d'eau. Il est souligné que la méthodologie de calcul doit être choisie avec attention pour que ses résultats puissent être utilisés comme base pour la prise de décisions de bonne qualité. Quelques méthodes, fréquemment utilisées dans l'évaluation de la charge de pollution, sont comparées en utilisant comme exemple le bassin versant de la rivière de Kupa. Les résultats de calcul sont comparés selon les méthodes différentes, et les avantages pratiques de chacune de ces méthodes sont considérés.

Д. Барбалич, Дж. Медич, С. Барбалич

Обзорная работа

Сравнение методов по оценке проноса загрязнения

В работе исходит из того, что в воднохозяйственной практике всё чаще возникает проблема оценки массового проноса загрязнения на профилях течения. Предупреждается о внимательном выборе методологии расчёта, чтобы её результаты могли использоваться, для качественного решения. Для бассейна реки Купы проведено сравнение самых обычных методов. Сравнены результаты расчёта по разным методам и рассмотрена выгодность отдельных методов для применения в практике.

D. Barbalić, Đ. Medić, S. Barbalić

Übersichtsarbeit

Vergleich der Abschätzungsmethoden für den Verunreinigungsdurchtrag

Man geht von der Tatsache aus dass in der wasserwirtschaftlichen Praxis immer häufiger das Problem der Abschätzung des Massenverunreinigungsdurchtrags (Last) in den Wasserlaufprofilen auftritt. Es wird auf die Notwendigkeit einer sorgfältigen Auswahl der Berechnungsmethodologie aufmerksam gemacht, damit man deren Ergebnisse für Qualitätsentscheidungen benützen kann. Für das Stromeinzugsgebiet des Flusses Kupa führte man einen Vergleich der üblichsten Methoden für die Lastberechnung durch. Man verglich die Berechnungsergebnisse nach verschiedenen Methoden und erwägte den Vorzug einiger Methoden für die Anwendung in der Praxis.

Autori: **Darko Barbalić**, dipl. ing. građ.; **Đorđa Medić**, dipl. ing. kem.; mr. sc. **Sanja Barbalić**, dipl. ing. građ., Hrvatske vode, Zavod za vodno gospodarstvo, Zagreb

1 Uvod

U vodnogospodarskoj praksi sve se češće nameće problem procjene masenog pronosa onečišćenja ili drugih tvari (tzv. opterećenja) na pojedinim profilima vodotoka. Za razliku od sadašnje vodnogospodarske prakse koja onečišćenja promatra ponajprije kao koncentraciju, takav način promatranja onečišćenja daje mogućnost bilanciranja te time dodatnu dimenziju u analiziranju stanja kakvoće voda na slivu.

Općenito gledano, proračun mase onečišćenja koje se pronosi vodotokom u nekoj njegovoj točki nije posebno složen i može se opisati na sljedeći način:

$$G = \int_t Q C dt \quad (1)$$

gdje je:

G - teret (kg)

Q - protok (m^3/s)

C - koncentracija (g/l)

t - vremenski period (s)

Međutim, takav način proračuna u većini slučajeva nije moguć jer učestalost mjerenja parametara kvalitete (nekoliko puta na godinu) ne omogućava njegovu primjenu. Radi toga, da bi se mogle proračunati procjene pronosa opterećenja, nužno je uvesti pretpostavke koje bi najučinkovitije nadomjestile nedostatak informacija. U literaturi [5], [11], i praksi opisan je veći broj metoda za proračun opterećenja pri čemu se niti jedna od njih ne može pouzdano ocijeniti najprimjerenijom u svim slučajevima.

Razlog tome jest u činjenici da je koncentracija rezultat većeg broja stohastičkih procesa sa zakonitostima koje su manje ili više poznate. Stalne promjene na slivu dodatno kompliciraju analizu ovih procesa jer je vrlo teško naći dovoljno dug i homogen niz za pouzdanu statističku analizu i izučavanje.

Izradom planova upravljanja vodnim područjima u skladu s Okvirnom direktivom o vodama EU [4], uvode se nove obveze vodnom gospodarstvu kao što su npr. procjena opterećenja i ocjena ekološkog stanja odnosno procjene rizika dostizanja ekoloških ciljeva pojedinih cjelina površinskih voda [4], [7].

Problemi vezani za proračun opterećenja, za potrebe navedenih analiza, dodatno se kompliciraju jer je procjene potrebno provesti za relativno velik broj elemenata na slivovima (cjelina površinskih voda) na kojima ne postoje mjerenja ni protoka ni koncentracija onečišćenja.

S obzirom na osjetljivost zaključaka i moguće posljedice koje proizlaze iz rezultata ovih analiza, nameće se potreba pažljivog odabira metodologije za proračun op-

terećenja koja mora biti, s jedne strane, dovoljno robustna da omogući pragmatičan proračun opterećenja na velikom broju točaka na slivu, a s druge strane dovoljno pouzdana da bi njezini rezultati mogli biti upotrijebljeni za donošenje kvalitetnih odluka.

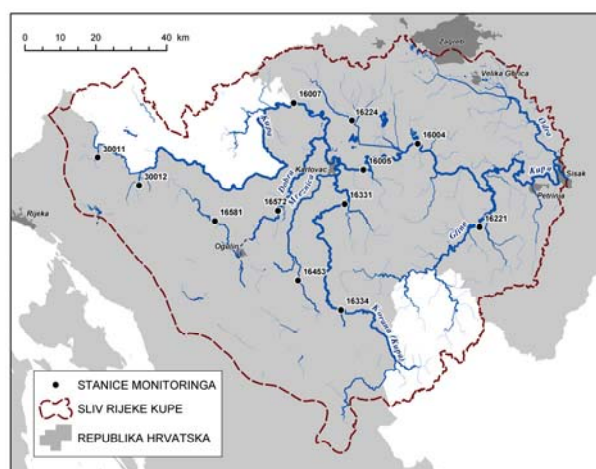
Stoga je kao jedna od podloga za definiranje metodologije za proračun bilance onečišćenja za potrebe pilot projekta plana upravljanja slivom rijeke Kupe [13], koji treba biti usklađen s Okvirnom direktivom o vodama, provedena usporedba različitih metodologija za proračun opterećenja. Ponajprije je razmatran međusobni odnos rezultata proračuna provedenih na osnovi pojedinih metoda te pogodnost pojedinih metoda za primjenu u praksi.

2 Podaci

Na slivu rijeke Kupe sustavno se prati kakvoća površinskih voda na 51 mjernoj postaji, obuhvaćajući uz vodotoku i 7 izvora i 4 jezera. Pokazatelji ispitivanja u odnosu na učestalost razlikuju se za pojedine postaje. Uzorkovanje se uglavnom obavlja jednom na mjesec za većinu pokazatelja iz skupine obvezatnih pokazatelja.

U ovom su radu analizirani pokazatelji organskog opterećenja BPK_5 i $KPK-Cr$ te nitrati, ukupni dušik i ukupni fosfor, pokazatelji iz skupine hranjivih tvari.

Da bi se mogla sprovesti usporedba metoda, odabrane su postaje za koje su dostupni podaci o dnevnim protocima te one godine kada je obavljeno deset ili više uzorkovanja. Tako je odabrano 13 postaja na 8 vodotoka (slika 1., tablica 1.) te formiran skup od ukupno 238 slučajeva (stanica – godina – kemijski parametar) za koje su proračunani tereti. Rezultati uzorkovanja na postaji Jamnička Kiselica na rijeci Kupi tijekom 2000. s hidrogramom prikazani su na slici 2.

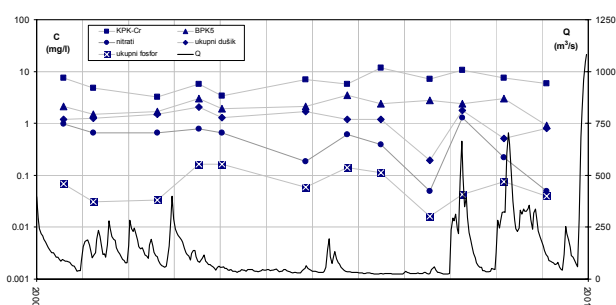


Slika 1. Položaj analiziranih postaja za monitoring na slivu Kupe

Tablica 1. Karakteristike analiziranih postaja za *monitoring*

Karakteristike analiziranih postaja za <i>monitoring</i>													
Stanica	Q (m ³ /s)	br	BPK ₅		KPK-Cr		ukupni dušik		ukupni fosfor		nitriti		
			n	C (mg/l)	n	C (mg/l)	n	C (mg/l)	n	C (mg/l)	n	C (mg/l)	
16004	Jamnička Kiselica, Kupa	154	12	4	2,27	4	6,04	4	1,33	4	0,06	4	0,74
16005	Rečica, Kupa	147	12	3	2,18	3	6,53	3	1,48	3	0,08	3	0,85
16007	Kamanje, Kupa	59,5	14	4	2,09	4	5,22	4	1,07	4	0,04	4	0,79
16221	Glina, Glina	17,4	11,8	5	1,44	4	3,70	4	1,32	5	0,09	5	0,72
16224	Lazina brana, Kupčina	2,12	12	4	1,97	4	4,91	4	1,29	4	0,05	4	0,82
16331	Velemerić, Korana	22,2	12	4	1,43	4	4,97	4	1,03	4	0,04	4	0,72
16333	Veljun, Korana	16,8	12	4	1,53	4	4,47	4	1,02	4	0,03	4	0,70
16334	Slunj, Korana	7,55	12	4	1,84	4	7,35	4	0,93	4	0,06	4	0,54
16453	Juzbašići, Mrežnica	10,8	12	4	1,44	4	3,25	4	0,94	4	0,03	4	0,70
16572	Lešće toplice, D. Dobra	29,1	12	4	1,64	4	4,68	4	1,18	4	0,04	4	0,90
16581	Luke, G. Dobra	5,93	12	4	1,64	4	4,04	4	1,22	4	0,03	4	1,02
30011	Kupari, Kupa	13,8	12*	3	1,71	0	-	3	0,92	3	0,01	3	0,82
30012	izvor Kupice, Kupica	5,18	12**	2	1,88	0	-	2	1,05	2	0,02	2	0,94
UKUPNO				49		43		48		49		49	

Napomene:
 Q - srednji protok tijekom analiziranog razdoblja
 br - prosječni godišnji broj mjerenja koncentracije tijekom analiziranog razdoblja
 n - broj analiziranih godina
 c - srednja vrijednost izmjerenih koncentracija tijekom analiziranog razdoblja
 * - nije mjeren KPK-Cr
 ** - nije mjeren KPK-Cr, BPK₅ mjeren 11 puta na godinu



Slika 2. Mjerenja koncentracije na postaji Jamnička Kiselica, Kupa, u 2000. godini

3 Metode proračuna opterećenja

Testirano je ukupno osam uobičajenih metoda za proračun opterećenja koje su opisane u literaturi [2], [5], [6], [10], [11].

Prva se testirana metoda od ostalih razlikuje po tome što je za njezinu uporabu, osim trenutačnih izmjerenih koncentracija, potrebno poznavati još samo vrijednost srednjega godišnjeg protoka. Ukupni godišnje opterećenje odgovara umnošku aritmetičke sredine izmjerenih koncentracija (1) i srednjeg godišnjeg protoka (2).

$$C_{1,sr} = \frac{1}{n} \sum_n C_i \quad (1)$$

$$G_1 = C_{1,sr} Q_{sr} t_{god} \quad (2)$$

gdje je:

G_1 - godišnji teret prema metodi 1

Q_{sr} - srednji godišnji protok

t_{god} - razdoblje (godina dana)

$C_{1,sr}$ - prosječna godišnja koncentracija prema metodi 1

C_i - trenutačna koncentracija pri mjerenju i

n - broj mjerenja koncentracije tijekom godine

Svakako najveća prednost ove metode jest jednostavnost njezine primjene i relativno mali fond potrebnih podataka.

Druga testirana metoda pretpostavlja proporcionalnost protoka i koncentracije onečišćenja (2), a za razliku od prethodne metode, osim srednjega godišnjeg protoka, potrebno je i poznavanje trenutačnog protoka tijekom uzorkovanja koncentracije.

$$C_{2,sr} = \frac{\sum_n C_i Q_i}{\sum_n Q_i} \quad (3)$$

$$G_2 = C_{2,sr} Q_{sr} t_{god} \quad (4)$$

gdje je:

G_2 - godišnji teret prema metodi 2.

Q_{sr} - srednji godišnji protok

$C_{2,sr}$ - prosječna godišnja koncentracija prema metodi 2.

t_{god} - vremensko razdoblje (godina dana)

Q_i - protok u trenutku mjerenja koncentracije i

C_i - trenutačna koncentracija pri mjerenju i

n - broj mjerenja koncentracije tijekom godine.

Ova je metoda primijenjena pri proračunu opterećenja u okviru projekta [6].

Prema trećoj se metodi pretpostavlja da je mjerodavna koncentracija u vremenu između dva mjerenja konstantna i jednaka srednjoj vrijednosti izmjerenih veličina (5). Godišnje se opterećenje proračunava tako da se zbroje opterećenja tijekom godine proračunana na ovaj način (6):

$$C_{3,j} = \frac{1}{2}(C_i + C_{i+1}) \quad (5)$$

$$G_3 = \sum_p C_{3,j} Q_j t_j \quad (6)$$

gdje je:

G_3 - godišnje opterećenje prema metodi 3.

Q_j - srednji protok u razdoblju između mjerenja i i $i+1$

$C_{3,j}$ - prosječna koncentracija u razdoblju t_j prema metodi 2

C_i - trenutna koncentracija pri mjerenju i

t_j - vremensko razdoblje između mjerenja i i $i+1$

p - broj razdoblja između mjerenja koncentracija.

Četvrta testirana metoda pretpostavlja linearnu promjenu koncentracija tijekom vremenskog razdoblja između dvaju mjerenja (7). Prema ovoj je metodi ukupni teret jednak zbroju dnevnih opterećenja tijekom godine dana, od kojih svaki odgovara proizvodu dnevnog protoka i dnevne koncentracije.

$$C_k = \frac{(d_k - d_i)(C_{i+1} - C_i) + C_i(d_{i+1} - d_i)}{(d_{i+1} - d_i)} \quad (7)$$

$$G_4 = \sum_{365} C_k Q_k t_{dan} \quad (8)$$

gdje je:

G_4 - godišnji teret prema metodi 4.

Q_k - srednji protok u danu k ($d_i \leq k < d_{i+1}$)

C_i - trenutačna koncentracija pri mjerenju i

t_{dan} - trajanje dana

C_k - koncentracija u danu k ($d_i \leq k < d_{i+1}$)

d - dan u godini u kom je izvršeno mjerenje koncentracije i .

Ovaj je način proračuna primijenjen u okviru [10].

Metoda 5 podrazumijeva proporcionalnost protoka i koncentracija u razdoblju između dvaju mjerenja (slično kao metoda 2 koja pretpostavlja ovu proporcionalnost na razini godine). Analogno metodi 3, godišnji se teret proračunava tako da se sumiraju tereti tijekom godine (10):

$$C_{5,j} = \frac{C_i Q_i + C_{i+1} Q_{i+1}}{Q_i + Q_{i+1}} \quad (9)$$

$$G_5 = \sum_p C_{5,j} Q_j t_j \quad (10)$$

gdje je:

G_5 - godišnji teret prema metodi 5

Q_j - srednji protok u razdoblju između mjerenja i i $i+1$

C_i - trenutačna koncentracija pri mjerenju i

Q_i - protok u trenutku mjerenja koncentracije i

t_j - vremensko razdoblje između mjerenja i i $i+1$

$C_{5,j}$ - prosječna koncentracija u razdoblju t_j prema metodi 5

p - broj perioda između mjerenja koncentracija.

Metoda 6 analogna je metodama 2 i 5 s tim da se proračun umjesto za cijelu godinu sprovodi za svaki mjesec posebno, pa se tako dobiveni mjesečni tereti zbrajaju.

$$C_{6,m} = \frac{\sum_n C_{m,i} Q_{m,i}}{\sum_n Q_{m,i}} \quad (11)$$

$$G_6 = \sum_{12} C_{6,m} Q_{m,sr} t_m \quad (12)$$

gdje je:

G_6 - godišnji teret prema metodi 6

$Q_{m,sr}$ - srednji mjesečni protok u mjesecu m

$C_{m,i}$ - trenutačna koncentracija pri mjerenju i u mjesecu m

$Q_{m,i}$ - protok u trenutku mjerenja koncentracije i u mjesecu m

$C_{6,m}$ - srednja mjesečna koncentracija prema metodi 6

t_m - trajanje mjeseca m

m - mjesec (1. – 12.).

Ova se metoda primjenjuje za proračun opterećenja za potrebe ICPDRa (*International Commission for the Protection of the Danube River* – Međunarodna komisija za sliv rijeke Dunav) [5], s tim da se u tom slučaju zahtijevaju najmanje dva mjerenja u svakome mjesecu, što u okviru ovog rada nije bilo moguće poradi prosječne učestalosti mjerenja od približno jedan put na mjesec.

Slično prethodnom slučaju, metoda 7 praktički je analogna metodi 1, s tim što se proračun također obavlja na mjesečnoj razini.

$$C_{7,m} = \frac{1}{n} \sum_n C_{m,i} \quad (13)$$

$$G_7 = \sum_{12} C_{7,m} Q_{m,sr} t_m \quad (14)$$

gdje je:

G_7 - godišnje opterećenje prema metodi 7

$Q_{m,sr}$ - srednji mjesečni protok u mjesecu m

$C_{m,i}$ - trenutačna koncentracija pri mjerenju i u mjesecu m

$Q_{m,i}$ - protok u trenutku mjerenja koncentracije i u mjesecu m

$C_{7,m}$ - srednja mjesečna koncentracija prema metodi 6

t_m - trajanje mjeseca m

m - mjesec (1. – 12.).

Osim gore opisanih metoda u praksi je čest slučaj uspostavljanja regresijskog modela odnosa koncentracija i protoka. Godišnje se opterećenje nadalje računa kao zbroj dnevnih opterećenja pri čemu se koncentracije proračunavaju iz regresijskog modela. U slučaju primijenjene metode 8, odabran je uobičajeni linearni model s logaritamskom transformacijom (15) dobiven metodom najmanjih kvadrata.

$$\ln C_k = a \ln Q_k + b \quad (15)$$

$$G_8^* = \sum_{365} C_k Q_k t_{dan} \quad (16)$$

gdje je:

G_8^* - nekorrigirano godišnje opterećenje prema metodi 8

Q_k - srednji dnevni protok dana k

C_k - koncentracija u danu k

t_{dan} - jedan dan

a, b - regresijski koeficijenti.

Utvrđeno je da je za pouzdanu primjenu ove metode potrebno rezultate korigirati na godišnjem ili dnevnom nivou. S obzirom na to da se u praksi najčešće primjenjuje

korekcija prema Fergusonu (kvaziprocjenitelj najveće vjerodostojnosti, [1], [5]), tako je i za potrebe ovog rada godišnje opterećenje korigirano na taj način, ali je i izvršena usporedba s druge dvije, nešto složenije i pouzdanije metode korekcije, detaljno opisane u [1]. Prema Fergusonu, da bi se dobila korigirana vrijednost opterećenja, rezultate proračuna prema (16) potrebno je korigirati na sljedeći način:

$$G_8 = G_8^* e^{\frac{s^2}{2}} \quad (17)$$

gdje je:

s^2 - srednja kvadratna pogreška regresije

G_8 - korigirano godišnje opterećenje prema metodi 8

G_8^* - nekorrigirano godišnje opterećenje prema metodi 8

Metodom nepristranog procjenitelja s minimalnom varijancom (procjenitelj Brad-Mundlak) opterećenja se korigiraju na dnevnoj razini, pa je za potrebe ovog rada koeficijent korekcije na osnovi ove metode izračunan na sljedeći način:

$$k_3 = \frac{G_{8,3}}{G_8^*} \quad (18)$$

gdje je:

G_8^* - nekorrigirano godišnje opterećenje prema metodi 8

$G_{8,3}$ - godišnje opterećenje prema metodi 8, s korekcijom prema Bradu-Mundlaku.

S obzirom na to da nije poznata stvarna vrijednost godišnjih opterećenja s kojom bi mogli biti uspoređeni rezultati pojedinih metoda niti su prethodnim analizama mjerenih podataka potvrđene pretpostavke na kojima se zasnivaju pojedine metode, usporedba pojedinih metoda je sprovedena u odnosu na srednju vrijednost metoda koje se koriste dnevnim podacima protoka (metode 2, 3, 4, 5, 6 i 8) budući da se one smatraju nešto pouzdanijim. Dakle srednja vrijednost opterećenja G_{sr} izračunana je na osnovu formule:

$$G_{sr} = \frac{1}{6} (G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6 + G_8) \quad (19)$$

Da bi se ustanovilo je li neka od metoda veće vrijednosti od drugih, odnosno je li $P(G_x > G_y) \gg 0.5$, proveden je test predznaka [3] s 95% pouzdanošću. Isto je obavljeno i pri analizi koeficijenata korekcije metode 8.

4 Rezultati analize

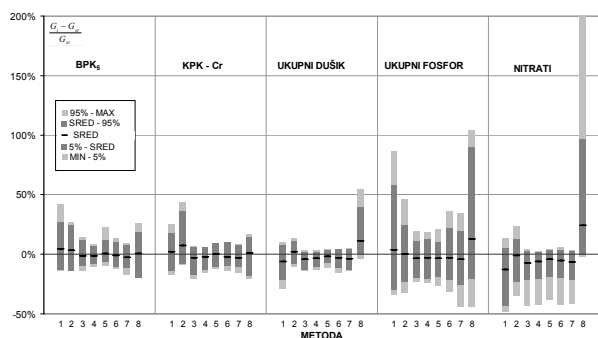
Opisanim je metodama napravljen proračun opterećenja za ukupno 238 slučajeva (stanica – godina – kemijski

parametar). Rezultati su sistematizirani i obrađeni prema promatranim kemijskim parametrima.

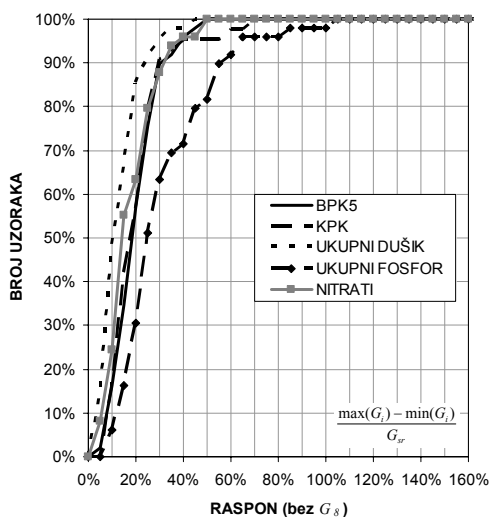
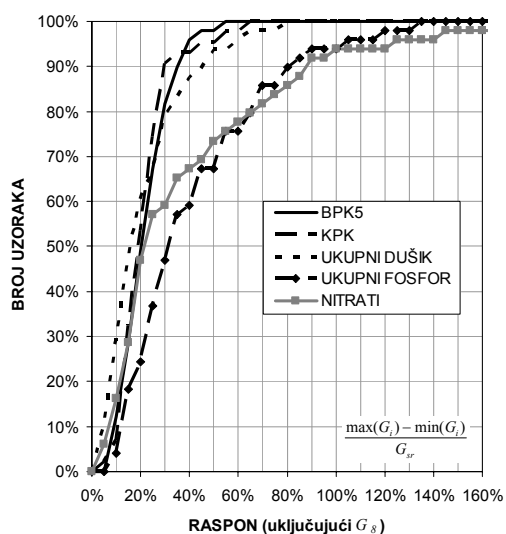
Odstupanja pojedinih metoda od srednje vrijednosti proračuna dani su u tablici 2. i na slikama 3. i 4.

Tablica 2. Usporedba proračunanih opterećenja

USPOREDBA PRORAČUNANIH OPTEREĆENJA									
METODA (G_i)		G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	G_6	G_7	G_8
PARAMETAR (broj statističkih uzoraka)		BPK ₅ (49)							
RASIPANJE REZULTATA U ODNOSU NA G_{sr} $\left(\frac{G_i - G_{sr}}{G_{sr}}\right)$	minimalno	-14,0%	-13,6%	-14,1%	-10,7%	-9,6%	-12,0%	-17,4%	-19,8%
	5%-tna vjerojatnost	-12,4%	-13,2%	-9,8%	-7,8%	-5,9%	-10,7%	-11,5%	-19,2%
	srednja vrijednost	4,5%	3,1%	-1,3%	-1,6%	0,6%	-1,1%	-2,7%	0,3%
	95%-tna vjerojatnost	27,4%	24,7%	12,1%	6,6%	11,9%	9,8%	7,0%	18,0%
	maksimalno	42,2%	27,0%	14,6%	8,3%	23,1%	12,9%	9,5%	25,9%
APSOLUTNO Odstupanje od G_{sr}	srednja vrijednost	8,6%	7,0%	4,6%	3,6%	3,6%	4,9%	4,8%	6,9%
	95%-tna vjerojatnost	21,1%	16,7%	11,9%	7,8%	10,4%	10,7%	10,5%	19,1%
broj uzoraka s minimalnim odstupanjem od G_{sr}		7	5	6	7	9	3	7	5
broj uzoraka s maksimalnim odstupanjem od G_{sr}		18	13	3	0	1	2	2	10
PARAMETAR (broj statističkih uzoraka)		KPK-Cr (43)							
RASIPANJE REZULTATA U ODNOSU NA G_{sr} $\left(\frac{G - G_{sr}}{G_{sr}}\right)$	minimalno	-17,4%	-8,4%	-20,3%	-15,3%	-11,7%	-14,1%	-15,7%	-20,6%
	5%-tna vjerojatnost	-13,2%	-8,1%	-17,2%	-13,1%	-10,1%	-9,5%	-10,7%	-17,8%
	srednja vrijednost	2,2%	7,2%	-3,3%	-2,3%	0,0%	-2,3%	-3,1%	0,8%
	95%-tna vjerojatnost	17,6%	36,5%	5,9%	5,8%	9,0%	9,8%	7,1%	14,3%
	maksimalno	25,3%	43,3%	6,2%	5,9%	9,4%	10,1%	8,5%	16,7%
APSOLUTNO Odstupanje od G_{sr}	srednja vrijednost	7,4%	9,7%	5,0%	4,0%	3,1%	4,4%	4,5%	6,5%
	95%-tna vjerojatnost	15,5%	17,4%	8,3%	7,7%	8,3%	9,3%	8,6%	14,9%
broj uzoraka sa minimalnim odstupanjem od G_{sr}		6	0	1	7	15	5	7	2
broj uzoraka sa maksimalnim odstupanjem od G_{sr}		15	18	0	0	1	0	1	8
PARAMETAR (broj statističkih uzoraka)		ukupni dušik (48)							
RASIPANJE REZULTATA U ODNOSU NA G_{sr} $\left(\frac{G - G_{sr}}{G_{sr}}\right)$	minimalno	-29,1%	-10,2%	-14,0%	-13,1%	-10,9%	-15,4%	-13,9%	-3,6%
	5%-tna vjerojatnost	-21,2%	-8,2%	-12,6%	-10,0%	-7,3%	-11,0%	-12,4%	-0,8%
	srednja vrijednost	-6,2%	1,9%	-4,3%	-3,6%	-1,9%	-3,2%	-3,8%	11,1%
	95%-tna vjerojatnost	7,7%	10,7%	2,0%	1,5%	3,5%	4,1%	4,3%	39,3%
	maksimalno	10,0%	13,3%	3,2%	3,2%	4,0%	4,6%	5,0%	55,1%
APSOLUTNO Odstupanje od G_{sr}	srednja vrijednost	7,4%	4,3%	4,7%	3,9%	2,6%	3,9%	4,6%	11,3%
	95%-tna vjerojatnost	17,6%	9,0%	10,7%	8,8%	5,5%	8,5%	8,7%	29,1%
broj uzoraka s minimalnim odstupanjem od G_{sr}		5	11	6	3	16	4	3	0
broj uzoraka s maksimalnim odstupanjem od G_{sr}		10	6	0	0	0	0	5	27
PARAMETAR (broj statističkih uzoraka)		ukupni fosfor (49)							
RASIPANJE REZULTATA U ODNOSU NA G_{sr} $\left(\frac{G - G_{sr}}{G_{sr}}\right)$	minimalno	-33,8%	-32,4%	-23,2%	-23,6%	-25,8%	-31,1%	-44,2%	-43,6%
	5%-tna vjerojatnost	-29,8%	-22,6%	-19,1%	-20,0%	-18,6%	-21,4%	-25,7%	-20,2%
	srednja vrijednost	3,5%	0,1%	-3,3%	-3,0%	-3,4%	-3,2%	-4,3%	12,8%
	95%-tna vjerojatnost	57,7%	24,3%	10,6%	12,4%	10,3%	21,9%	19,2%	90,1%
	maksimalno	86,5%	45,8%	19,0%	18,6%	21,5%	36,0%	34,5%	103,7%
APSOLUTNO Odstupanje od G_{sr}	srednja vrijednost	16,9%	11,6%	7,8%	6,2%	6,1%	9,2%	9,5%	18,2%
	95%-tna vjerojatnost	33,7%	22,4%	14,4%	13,0%	16,4%	20,7%	18,2%	43,9%
broj uzoraka s minimalnim odstupanjem		2	6	2	10	13	6	7	3
broj uzoraka s maksimalnim odstupanjem		17	9	3	0	0	3	3	14
PARAMETAR (broj statističkih uzoraka)		nitriti (49)							
RASIPANJE REZULTATA U ODNOSU NA G_{sr} $\left(\frac{G - G_{sr}}{G_{sr}}\right)$	minimalno	-48,2%	-34,9%	-43,4%	-42,4%	-38,1%	-42,3%	-41,7%	-2,4%
	5%-tna vjerojatnost	-42,9%	-23,3%	-21,8%	-20,3%	-19,0%	-19,3%	-21,5%	0,6%
	srednja vrijednost	-12,9%	-1,1%	-7,4%	-6,2%	-4,2%	-5,3%	-6,4%	24,3%
	95%-tna vjerojatnost	5,3%	12,7%	2,7%	1,5%	3,4%	3,5%	2,4%	96,8%
	maksimalno	13,1%	23,9%	4,1%	2,9%	3,9%	6,2%	3,1%	201,1%
APSOLUTNO Odstupanje od G_{sr}	srednja vrijednost	14,1%	6,7%	7,8%	6,5%	4,9%	5,9%	6,9%	24,4%
	95%-tna vjerojatnost	29,2%	13,6%	17,6%	14,4%	11,3%	13,4%	14,6%	58,6%
broj uzoraka s minimalnim odstupanjem od G_{sr}		2	8	7	3	14	9	6	0
broj uzoraka s maksimalnim odstupanjem od G_{sr}		15	7	1	0	0	1	1	24



Slika 3. Rasipanje rezultata pojedinih metoda oko G_{sr}



Slika 4. Raspon rezultata u odnosu na srednju vrijednost G_{sr} (sa G_8 i bez G_8)

Očito je da rasipanje rezultata ovisi o promatranom kemijskom parametru. Tako BPK_5 , $KPK-Cr$ i ukupni dušik imaju relativno malo rasipanje rezultata, dok je ono znatno veće za ukupni fosfor i nitrate. Tako u 80% slučajeva

Tablica 3. Rezultati testa predznaka

REZULTATI TESTA PREDZNAKA										
Parametar	x \ y	G_y								
		1	2	3	4	5	6	7	8	sr
BPK_5	1	O	V	V	V	V	V	V	V	0
	2	0	O	V	0	V	V	V	V	V
	3	M	0	0	0	M	0	0	0	0
	4	M	M	0	0	M	0	0	0	M
	5	0	0	V	V	0	0	0	0	0
	6	M	M	0	0	0	0	0	0	0
	7	M	M	0	0	0	0	0	M	M
	8	M	M	0	0	0	0	V	0	0
	sr	0	M	0	V	0	0	V	0	0
$KPK-Cr$	1	O	V	0	0	V	V	0	0	0
	2	0	O	V	V	V	V	V	V	V
	3	M	M	0	0	M	0	0	M	M
	4	0	M	0	0	M	0	0	M	M
	5	0	M	V	V	0	V	V	0	0
	6	M	M	0	0	M	0	0	0	M
	7	M	M	0	0	M	0	0	M	M
	8	0	M	V	V	0	0	V	0	0
	sr	0	M	V	V	0	V	V	0	0
Ukupni dušik	1	O	M	0	M	M	M	M	M	M
	2	V	0	V	V	V	V	V	M	V
	3	0	M	0	M	M	M	0	M	M
	4	V	M	V	0	0	0	0	M	M
	5	V	M	V	V	0	V	M	M	M
	6	V	M	V	0	0	0	0	M	M
	7	V	M	0	0	M	0	0	M	M
	8	V	V	V	V	V	V	V	0	V
	sr	V	M	V	V	V	V	V	M	0
Ukupni fosfati	1	O	V	0	0	0	0	0	M	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	M	0
	3	M	0	0	0	0	0	0	M	M
	4	0	0	0	0	0	0	0	M	M
	5	0	0	0	0	0	0	0	M	M
	6	0	0	0	0	0	0	0	M	M
	7	0	0	0	0	0	0	0	M	M
	8	V	V	V	V	V	V	V	0	V
	sr	0	0	V	V	V	V	V	M	0
Nitriti	1	O	M	M	M	M	M	M	M	M
	2	V	0	V	V	V	V	V	M	0
	3	V	M	0	M	M	M	0	M	M
	4	V	M	V	0	0	0	0	M	M
	5	V	M	V	V	0	V	M	M	M
	6	V	M	V	0	0	0	0	M	M
	7	V	M	0	0	M	0	0	M	M
	8	V	V	V	V	V	V	V	0	V
	sr	V	0	V	V	V	V	V	M	0

Napomena
 O $P(G_x > G_y) \approx 50\%$
 V $P(G_x > G_y) \gg 50\%$
 M $P(G_x < G_y) \gg 50\%$

raspon rezultata proračuna za BPK₅, KPK-Cr i ukupni je dušik manji od 30% srednje vrijednosti, dok je za ukupni fosfor i nitrata oko 70%. Ako se iz razmatranja izostavi metoda 8, onda je slaganje relativno dobro (u 90% slučajeva raspon rezultata je manji od 30%) za sve parametre osim ukupnog fosfora.

Pri analizi rezultata testa predznaka (tablica 3.) naročito upada u oči sljedeće:

Najjasnija distinkcija metoda može se utvrditi za nitrata i ukupni dušik, a najmanja za ukupni fosfor.

Ako se razmatra BPK₅ ne postoji metoda koja bi davala veće rezultate od svih ostalih. Metoda 2 daje rezultate veće od prosjeka, a metode 4 i 7 manje.

Metoda 2 pri proračunu opterećenja od KPK-Cr-a daje rezultate veće od svih drugih metoda osim metode 1. Od prosjeka su manje metode 3, 4, 5 i 7.

Pri proračunu opterećenja od ukupnog dušika najveće vrijednosti daje metoda 8, a slijedi je metoda 2. Sve ostale metode daju rezultate ispod srednje vrijednosti. Manje rezultate od ostalih metoda (osim u odnosu na metodu 3) ima 1. metoda.

Analiza ukupnih fosfata pokazala je da metoda 8 daje daleko najveće rezultate koji uzrokuju da je i srednja vrijednost također veća od svih ostalih metoda koje su ujednačene.

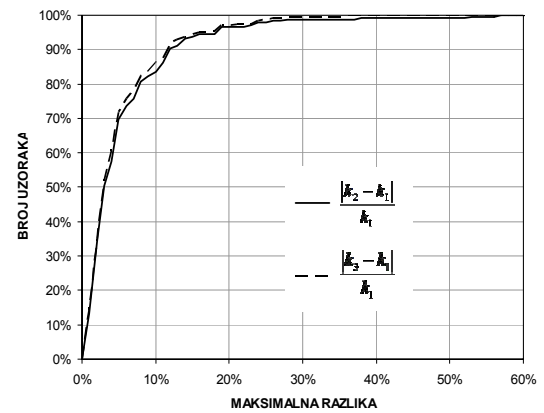
Za nitrata, slično kao i za ukupni dušik, može se zaključiti da najveće vrijednosti daje metoda 8, a slijedi je metoda 2. Sve ostale metode daju rezultate ispod srednje vrijednosti. Manje rezultate od ostalih metoda ima 1. metoda.

Ostali se odnosi mogu pročitati iz tablice 3.

Analize faktora korekcije provedene su za sve kemijske parametre za koje se proračunalo opterećenje. U tablici 4. prikazani su karakteristični rezultati.

Na slici 5. uspoređene su razlike faktora korekcije k_2 i k_3

u odnosu na kvaziprocjenitelja najveće vjerodostojnosti (k_1). Očito je da u više od 80% slučajeva razlike nisu veće od 10%, dok je u 95% slučajeva razlika manja od 18%.



Slika 5. Odstupanje koeficijenata korekcije k_2 i k_3 u odnosu na k_1

Na osnovi testa predznaka, s 95% pouzdanosti, može se tvrditi da u općem slučaju vrijedi da je $k_1 > k_2 > k_3$. Pri razmatranju proračuna opterećenja na osnovi metode 8, treba voditi računa da bi se primjenom drugih koeficijenata korekcije rezultati koje daje metoda 8 smanjile u prosjeku približno 5%.

5 Zaključne napomene

Sprovedena analiza odabranih metodologija za proračun opterećenja dala je bolji uvid u rezultate koje daju pojedine metodologije. Najujednačeniji se rezultati dobivaju za BPK₅ i KPK-Cr, dok su rezultati za ukupni fosfor najraspršeniji. Metoda 8 pri proračunu opterećenja od ukupnog dušika, ukupnih fosfata i nitrata daje rezultate veće od ostalih metoda.

Ako se ova metoda eliminira iz razmatranja, rezultati proračuna opterećenja nitrata postaju vrlo ujednačeni, dok su rezultati proračuna za ukupne fosfate i dalje vrlo raspršeni.

Jedan je od uzroka relativno velikih vrijednosti koje daje metoda 8 u ovdje primijenjenom koeficijentu korekci-

Tablica 4. Usporedba faktora korekcije logaritamsko – regresijskog modela

Usporedba faktora korekcije logaritamsko - regresijskog modela						
Faktor korekcije		Vrijednost				
		min	5%-tna vjerojatnost	srednja	95%-tna vjerojatnost	max
k_1	kvaziprocjenitelj najveće vjerodostojnosti (<i>The Quasi-Maximum Likelihood Estimator, Ferguson 1986</i>)	1,010	1,025	1,216	1,693	3,688
k_2	razmazujući procjenitelj (<i>The Smearing Estimator, Duan 1983</i>)	1,008	1,019	1,151	1,554	2,078
k_3	nepristrani procjenitelj s minimalnom varijancom (<i>The Minimum Variance Unbiased Estimator, Bradu-Mundlak procjenitelj</i>)	0,996	1,016	1,142	1,433	2,784

je (prema Fergusonu) koji povećava rezultate u prosjeku za 22%, dok bi primjenom drugih dvaju koeficijenata korekcije rezultati bili povećani 15% odnosno 14%.

Metode 1 i 7 omogućavaju proračun opterećenja bez poznavanja podataka o trenutnim (dnevnim) protocima što omogućava, s obzirom na to da su procjene godišnjih i mjesečnih protoka na mjestima na kojima ne postoje odgovarajuća mjerenja neusporedivo pouzdanije od procjena dnevnih protoka, njihovu primjenu i na mjestima na kojima se mjere koncentracije, ali ne i protoci.

U okviru ovog rada uzete su u obzir samo one postaje na slivu rijeke Kupe na kojima je obavljeno više od 9 mjerenja koncentracije na godinu. S obzirom na to da broj mjerenja varira od 4 do više od 50 u jednoj godini, bilo bi uputno analizirati i utjecaj broja mjerenja na rezultate.

Prema metodi 6 koja se rabi za potrebe ICPDRa [5], potrebna su barem 24 mjerenja na godinu (barem dva na mjesec) pa bi trebalo utvrditi pouzdanost odnosa rezultata ove metode s rezultatima drugih metoda, kako bi se

tereti mogli konzistentno pratiti na cijelom slivu te izvlačiti homogeni zaključci.

Da bi se omogućila procjena rizika dostizanja dobroga ekološkog stanja i/ili potencijala cjelina površinskih voda, bit će potrebno pratiti kemijske parametre [4], [8], [9] definirane za pojedini tip voda [12]. Stoga bi daljnja istraživanja na procjeni opterećenja trebalo proširiti sa svim parametrima koji će ući u klasifikacijske sustave pridružene pojedinim tipovima voda.

Za potrebe definiranja jedinstvene metodologije procjene rizika dostizanja dobroga ekološkog stanja i/ili potencijala cjelina površinskih voda na nivou Hrvatske bilo bi uputno prostorno proširiti područje istraživanja te uključiti u istraživanje i druge čimbenike (npr. unos onečišćenja u vodotoke, transformacije onečišćenja duž sliva i vodotoka).

Svakako treba raditi i na daljnjem unapređivanju *monitoringa* i količina i kakvoće voda te njegovu prilagođavanju zahtjevima Okvirne direktive o vodama.

LITERATURA

- [1] *Recommendations for use of retransformation methods in regression models used to estimate sediment loads ("The bias correction problem")*, Office of Surface Water Technical Memorandum No. 93.08, USGS, 1992.
- [2] *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring - Second Edition*, UNESO/WHO/UNEP, 1992.
- [3] Pauše, Ž.: *Uvod u matematičku statistiku*, Školska knjiga Zagreb, Zagreb, 1993.
- [4] *Okvirna Direktiva o vodama Europske unije*, Vodnogospodarska osnova Hrvatske, izdanja II, Hrvatske vode, Zavod za vodno gospodarstvo, Zagreb, 2002.
- [5] *Water Quality in the Danube River Basin, TNMN – Yearbook 2002*, ICPDR, Permanent Secretariat, Vienna, Austria, 2003.
- [6] Research Report 200 22 232: *Harmonised Inventory of Point and Diffuse Emissions of Nitrogen and Phosphorus for a Transboundary River Basin*, Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Berlin, Germany, 2003.
- [7] CIS Guidance document no 3: *Analysis of Pressures and Impacts*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2003.
- [8] CIS Guidance document no 10: *River and lakes – Typology, reference conditions and classification systems*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2003.
- [9] CIS Guidance document no 13: *Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2003.
- [10] Kronvang, B, Larsen, S.E., Jensen, J.P & Andersen, H.E: *Catchment report: Yorkshire-Ouse, England. Trend Analysis, Retention and Source Apportionment*, EUROHARP report 5-2004, NIVA, Oslo, Norway., 2004
- [11] *Guidelines for River (Including Estuaries) Pollution Monitoring Programme for the Mediterranean Region*, MAP Technical Reports Series #151, Athens, Greece, 2004.
- [12] *Definiranje tipova površinskih voda i izrada nacrtu tipologije površinskih kopnenih voda Hrvatske - Studija*, Biološki odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu i Hrvatski prirodoslovni muzej Zagreb, Zagreb, 2005.
- [13] *Pilot River Basin Plan for Sava River Croatia, Bosnia and Herzegovina, Serbia and Montenegro River Sub-Basin Characterisation Report – Kupa*, Hrvatske vode, Zavod za vodno gospodarstvo, Zagreb, u pripremi