

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Konstantin Ilijević

**Procena i prognoza ekohemijskog statusa
reka Srbije uz optimizaciju i evaluaciju
metoda za statističku obradu baza podataka
dugoročnog monitoringa**

doktorska disertacija

Beograd 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Konstantin Ilijević

**The Assessment and Forecast of Ecochemical
Status of Serbian Rivers with the Optimization
and Evaluation of the Methods for Statistical
Analysis of Databases of Long-term
Monitoring**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor:

Dr Ivan Gržetić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Članovi komisije:

Dr Ivan Gržetić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Dr Aleksandar Popović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Dr Vesna Jevremović, vanreni profesor

Univerzitet u Beogradu Matematički fakultet

Datum odbrane: _____ 2015.

ZAHVALNICA

Ova disertacija je rađena na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja br. 176006, pod nazivom "Geohemijska ispitivanja sedimentnih stena - fosilna goriva i zagađivači životne sredine".

Teza je pisana pod rukovodstvom profesora dr Ivana Gržetića, redovnog profesora Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Zahvaljujem mu se na iskrenoj i svesrdnoj podršci koju je pružao u svakoj fazi kreiranja ovog rada, kao i za sve dragocene savete koje sam primio od njega.

Zahvaljujem se i ostalim članovima komisije: profesoru dr Aleksandru Popoviću, profesoru dr Branimiru Jovančićeviću i posebno profesorki dr Vesni Jevremović za sve dobre savete, razumevanje i strpljenje koje su pokazali tokom rada u komisiji. Zahvaljujem se dr Marku Obradoviću sa matematičkog fakulteta i mr Ivanu Živadinoviću iz RHMZ za saradnju tokom publikovanja naših zajedničkih radova.

Znatan deo materijala koji sam obrađivao nije ušao u tekst disertacije, zato što je već objavljen u okviru diplomskih i master radova koje su publikovali studenti Hemijskog i Geografskog fakulteta, sa kojima sam imao zadovoljstvo da saradujem. Koleginice Vasić Marina, Nada Jakovljević i kolega Stojanović Dragan su u okviru svojih diplomskih radova "Prostorni i vremenski trendovi eko-hemijskih parametara Velike Morave i Tamiša (Srbija)", "Prostorni i vremenski trendovi eko-hemijskih parametara Save i Tise (Srbija)" i "Prostorni i vremenski trendovi eko-hemijskih parametara Južne i Zapadne Morave (Srbija)" obradili prostorne i vremenske trendove koji se javljaju u okviru najvažnijih reka koji pripadaju slivu Dunava na teritoriji Srbije. Kolega Dino Halilović je u okviru svog diplomskog rada "Predstavljanje odabranih podataka višegodišnjeg monitoringa reke Dunav korišćenjem geografskog informacionog sistema (arcgis)" obradio grafički prikaz analiziranih podataka. Koleginica Dragica Petrović je u svom završnom radu "Poređenje parametrijskih i neparametrijskih metoda za detekciju vremenskog trenda odabranih eko-hemijskih parametara Dunava" analizirala performanse neparametrijskih metoda za praćenje trenda, a Ivana Lautarević i Bojana Milovanović su u okviru svog diplomskog rada "Analiza vremenskog

trenda, sezonalnosti i međusobnih odnosa fizičkih, fizičko-hemijskih i neorganskih eko-hemijskih parametara na Dunavu (Srbija)” i master rada “Analiza trenda, sezonalnosti i međusobnog odnosa nutrijenata, kiseoničnih i organskih eko-hemijskih parametara na Dunavu (Srbija)” obrađivale rezultate multivarijantnih metoda (PCA) i obrađivale problem uticaja autokorelacija. Zahvaljujem se svim pomenutim kolegicama i kolegama na entuzijazmu i volji da se upuste u oblast hemometrije, koja ponekad ume da bude vrlo zahtevna i strana studentima hemije. Vaš rad je bio od velike pomoći prilikom obrade obimne baze podataka koja nam je bila na raspolaganju. Iskreno se nadam da vam je naša saradnja bila barem jednako ugodna i draga koliko i meni, kao i da ste iz celog projekta naučili i nešto korisno.

Veliku zahvalnost dugujem svim kolegama sa Projekta i Katedre na podršci koju sam imao tokom pisanja i izrade ove teze. Naročito se zahvaljujem Sanji Mrkić, Gordani Dević i Jovani Orlić sa kojima sam imao zadovoljstvo da delim laboratoriju, jer su uvek bile maksimalno kolegijalne i veoma prijatno društvo. Nadam se da im rad sa mnom, posebno u završnoj fazi pisanja teze nije predstavljao veliki teret.

Bez neprocenjivih saveta koje si mi dali Olga Malev i Vasileios Anagnostopoulos pisanje ove teze bi bilo mnogo napornije. Zahvaljujem se na pomoći i Filipu Vlahoviću i Olgi Cvetković.

Zahvaljujem se Upravi Hemijskog fakulteta što mi je omogućila da dodatno radim na fakultetu i van standardnog radnog vremena, mentoru i šefu Katedre zato što sam imao fleksibilno radno vreme, kao i portirima Hemijskog fakulteta koji su bili tako ljubazni da mi omoguće pristup zgradi tokom noćnih sati, vikendima i tokom Uskrašnjih i Prvomajskih praznika. Zahvaljujem se kolegama sa Farmaceutskog, Biološkog i Rudarsko-Geološkog fakulteta što su imali razumevanja i izvinjavam se što je naša saradnja bila manjeg intenziteta tokom pisanja ove teze.

Beskrajnu zahvalnost dugujem svojoj porodici bez čije podrške tokom celog svoga školovanja ova teza nikad ne bi ugledala svetlo dana. Takođe se izuzetno zahvaljujem svim svojim prijateljima zato što me nisu zaboravili u trenucima kada nisam bio u prilici da im posvetim pažnju koju zaslužuju i na pružanju nesebične podrške.

Sadržaj

1	UVOD	1
1.1	Ciljevi rada.....	5
1.2	Selekcija ekohemijskih parametara.....	7
1.2.1	Upotreba surogat parametara	8
1.2.2	Klasifikacija analiziranih ekohemijskih parametara.....	8
2	TEORIJSKI DEO.....	12
2.1	Teorijske osnove statističkih testova.....	12
2.1.1	Postavljanje i testiranje statističkih hipoteza	12
2.1.2	Statistička značajnost.....	14
2.1.3	Prednosti i mane primene statističkih testova.....	16
2.2	Deskriptivna statistika.....	18
2.3	Metode za detekciju i poređenje trendova	25
2.3.1	Karakterizacija trendova	25
2.4	Metode za poređenje mera centralnih tendencija	28
2.4.1	ANOVA i post-hoc testovi.....	28
2.4.2	Neparametrijski testovi za poređenje centralnih tendencija	29
2.5	Neophodni uslovi za primenu ANOVE i ometajući faktori	31
2.5.1	Odstupanja od normalne raspodele	31
2.5.2	Ekstremne vrednosti – autlajeri.....	33
2.5.3	Statističke metode za detekciju ekstremnih vrednosti	34
2.5.4	Procedure za regulisanje uticaja ekstremnih vrednosti.....	36
2.5.5	Uslov nezavisnosti podataka	38
2.5.6	Heteroskedastičnost.....	41

2.5.7	Uticao heteroskedastičnosti na testove za poređenje srednjih vrednosti	42
2.5.8	Dvofazna procedura za poređenje centralnih vrednosti bazirana na detekciji heteroskedastičnosti	43
2.6	Transformacije.....	46
3	Materijali i metode.....	50
3.1	Ispitivane reke	50
3.2	Standardne metode za praćenje analiziranih ekohemijskih parametara.....	52
3.3	Mesta i vreme uzorkovanja.....	54
3.4	Statistički testovi i softver korišćen za proračune.....	57
3.5	Redukcija podataka – ispitivanje trendova	60
3.5.1	Procedura za određivanje opštih vremenskih i prostornih trendova	61
3.5.2	Procedura za određivanje sezonskih vremenskih i prostornih trendova	62
4	Rezultati.....	63
4.1	Prostorni i vremenski trendovi	63
4.1.1	Trendovi temperature i proticaja	63
4.1.2	Prva grupa parametara.....	66
4.1.3	Druga grupa parametara.....	79
4.1.4	Treća grupa parametara	90
4.1.5	Četvrta grupa parametara:	98
4.2	Evaluacija i rezultati statističkih metoda za ispitivanje uticaja pritoka	116
4.2.1	Rezultati testova za detekciju i kvantifikaciju prisustva ometajućih faktora	116
4.2.2	Rezultati ANOVA-e i post-hoc testova.....	129
4.2.3	Uticao pritoka na ekohemijski status Dunava.....	136
4.2.4	Rezultati neparametrijskih testova za poređenje centralnih tendencija	140

5	Diskusija.....	143
6	Zaključak.....	158
7	Reference.....	161
8	Biografija autora	171

IZVOD

Procena i prognoza ekohemijskog statusa reka Srbije uz optimizaciju i evaluaciju metoda za statističku obradu baza podataka dugoročnog monitoringa

Institucije poput Republičkog hidrometeorološkog zavoda Srbije sprovode višedecenijske programe monitoringa ključnih ekohemijskih parametara, u okviru kojih su nastale baze podataka sa ogromnim brojem merenja. Ova disertacija obrađuje bazu podataka koja je proizvod monitoringa reka Srbije u periodu od 1992. do 2006. godine.

Cilj rada je bio da se u okviru prikupljenih podataka ispita da li postoje vremenski i prostorni trendovi, a da se potom detektovani trendovi kvantifikuju. U okviru vremenskih trendova posebno su istraživane sezonske oscilacije posmatranih ekohemijskih parametara. Ispitivane su međusobne relacije njihovih vremenskih i prostornih promena. Centralno mesto u istraživanju zauzima Dunav, zato što je u pitanju važna internacionalna reka, pri čemu skoro celokupna teritorija Republike Srbije pripada njegovom slivu. Stoga je bitno naći odgovor na pitanje da li se ekohemijski status Dunava pogoršava, poboljšava ili stagnira nakon proticanja kroz Srbiju. Takođe je bilo interesantno utvrditi kako na Dunav utiču pritoke čije se ušće nalazi na teritoriji Srbije. Sava, Tisa i Velika Morava se izdvajaju od ostalih pritoka po tome što je Sava najveća pritoka, Tisa je najduža, a Velika Morava je najveća reka Srbije. Pored uticaja pritoka ispitivan je i uticaj ostalih velikih izvora zagađenja poput grada Beograda i potencijal Dunava za samoprečišćavanje.

Obrada rezultata se nije zaustavila samo na empirijskom pristupu, koji se isključivo oslanja na iskustvo i subjektivne procene istraživača. Da bi se dobile objektivne procene i izveli zaključci visoke pouzdanosti, bilo je neophodno sastaviti i primeniti odgovarajuću statističku proceduru. Podaci koji potiču iz životne sredine su opterećeni mnoštvom ometajućih faktora kao što su: prisustvo ekstremnih vrednosti, odstupanja od normalne

raspodele, heteroskedastičnost, pojava autokorelacije i korelacija među parametrima itd. Od velike je važnosti da se nivo njihovog prisustva kvantifikuje, a da se nakon toga proceni koliko su testovi za poređenje mera centralnih tendencija i karakterizaciju trendova otporni na uticaje prisutnih ometajućih faktora. U krajnjem stupnju su ponuđeni i alternativni neparametrijski testovi, čija je otpornost na ispitivane ometajuće faktore znatno veća.

Analizirane su 4 ključne grupe ekohemijskih parametara: neorganski parametri (suvi ostatak, ostatak posle žarenja, elektroprovodljivost, suspendovane čestice), organski parametri (HPK, BPK-5, UV ekstinkcija na 254 nm), kiseonični parametri (rastvoreni kiseonik i zasićenost kiseonikom), nutrijenti i parametri bitni za eutrofikacione procese (nitrati, ukupni N, fosfati, ukupni P, amonijum jon, pH, slobodni ugljen-dioksid).

Karakterizaciji trendova je prethodila redukcija podataka, koja je vršena tako što su određivane vrednosti godišnjih i mesečnih medijana analiziranih ekohemijskih parametara. Za ispitivanje opštih i sezonskih, a zatim prostornih i vremenskih trendova korišćena je linearna regresija, a statistička značajnost je utvrđivana pomoću t-testa. Ispitivanje relacija između posmatranih ekohemijskih parametara je vršeno analizom Pirsonovih korelacionih koeficijenata.

Za ispitivanje uticaja pritoka korišćena je jednosmerna ANOVA i ANOVA ponovljenih merenja, kao i neparametrijski Kraskal-Valis i Man-Vitni testovi. Detaljnije poređenje mera centralnih tendencija je rađeno pomoću post-hoc testova (test najmanje značajne razlike/ LSD-Least Significant Difference test, Tukijev test i Gejms-Hauvel test).

Kvantifikacija nivoa prisustva ometajućih faktora je započeta pomoću Grabsovog testa i testa ekstremnog studentizovanog odstupanja (ESD - Extreme Studentized Deviate test) pomoću kojih su identifikovane ekstremne vrednosti. Za ispitivanje normalnosti raspodele korišćeni su Šapiro-Vilk i Kolmogorov-Smirnov test, a heteroskedastičnost je detektovana pomoću Bartletovog i Levinovog testa. Nezavisnost podataka je proveravana pomoću Vald-Volfovica testa, testa tačaka zaokreta i Kendalovog testa. Logaritamska transformacija i Boks-Coks transformacije su korišćene da se umanje uticaji heteroskedastičnosti i odstupanja od normalne raspodele.

Evaluacija otpornosti testova za poređenje mera centralnih tendencija na uticaje ometajućih faktora je rađena poređenjem sa testovima koji su specijalizovani za takav tip podataka. ANOVA ponovljenih merenja je korišćena da bi se proverio uticaj narušene nezavisnosti podataka usled prisustva korelacija i sezonalnosti, a Gejms-Hauvel test je korišćen za heteroskedastične podatke.

Identifikovani su ključni ometajući faktori za korišćene statističke testove i određen je stepen njihovog uticaja. ANOVA je pokazala zadovoljavajući nivo otpornosti na uticaje ometajućih faktora. Najnegativniji uticaj potiče od odsustva nezavisnosti podataka, usled naglašene autokorelacije nastale kao posledica izražene sezonalnosti.

Analizom odabranih ekohemijskih parametara utvrđeno je da pritoke ne pokazuju znatan uticaj na ekohemijski status Dunava, za razliku od Beograda koji ima značajan negativan uticaj. Sava ima bolji, a Tisa i Velika Morava lošiji ekohemijski status u odnosu na Dunav.

Ekohemijski status Dunava se generalno popravlja i kada se posmatra u vremenskom i kada se posmatra u prostornom okviru. Identifikovani su ekohemijski parametri koji imaju izražene godišnje oscilacije, a utvđene su i zakonitosti koje se odnose na potencijal Dunava za samoprečišćavanje. Uočeno je da se odnosi između ekohemijskih parametara u gornjem toku Dunava bitno razlikuju u odnosu na donji tok.

Ključne reči: dugoročni monitoring, vremenski i prostorni trendovi, Dunav, uticaj pritoka, ANOVA, post-hoc testovi, sezonalnost, heteroskedastičnost, nutrijenti.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine

UDK broj: 504.064

543.3

504.45

ABSTRACT

The Assessment and Forecast of Ecochemical Status of Serbian Rivers with the Optimization and Evaluation of the Methods for Statistical Analysis of Databases of Long-term Monitoring

Institutions such as Republic Hydrometeorological Service conduct during many decades monitoring programs of crucial eco-chemical parameters. They have produced data bases with huge amounts of measurements. This dissertation is based on data base which originated from the monitoring of Serbian rivers in the period which spans from years 1992 to 2006.

Goal of this dissertation was explore if collected data possess any temporal or spatial trends, and if so, to quantify them. Among temporal trends, special attention was paid to seasonal oscillations of analyzed eco-chemical parameters. Mutual relations of temporal and spatial changes between different eco-chemical parameters were explored. The Danube was in the center of this research because it is important international river. Almost whole of the Serbian territory belongs to its basin, therefore it was very important to find whether eco-chemical status of the river is decreased, increased or stagnates as the Danube flows through Serbia. Another interesting issue was to explore influence of the major tributaries whose mouth is located within Serbia. The Sava, the Tisa and The Velika Morava were chosen among other tributaries, because the Sava is the biggest tributary, the Tisa is the longest and the Velika Morava is the biggest Serbian tributary. Influence of the Belgrade city and other large pollution sources was explored, beside the influence of the tributaries. Self-purification potential of the Danube was also assessed.

Data processing was not limited to the empirical approach which is highly dependent on the experience and subjectivity of the researcher. In order to gain objective assessments and highly accurate conclusions, it was necessary to obtain and apply appropriate statistical procedure. Environmental data is burdened with various nuisance factors such as: presence

of outliers, deviations from normal distribution, heteroscedasticity, autocorrelation and correlation between compared data sets. It was of utmost importance to quantify the level of their presence and then to estimate how much are the applied tests for comparison of the central tendencies and trend characterization robust, i.e. resistant to the influence of analyzed nuisance factors. At the final stage, more robust nonparametric tests were offered as an alternative.

Four major groups of eco-chemical parameters were analyzed: inorganic parameters (total dry solids, residue after ignition, electroconductivity, suspended matter), organic parameters (COD, BOD-5, UV extinction at 254 nm), oxygen parameters (dissolved oxygen and oxygen saturation), nutrients and parameters important for eutrophication processes (nitrates, total N, phosphates, total P, ammonia, pH and free carbon-dioxide).

Prior to the characterization of the trends, data reduction was performed by calculation of yearly and monthly medians. Investigation of general spatial and temporal, as well as seasonal trends was performed by linear regression. Statistical significance was determined with t-test. Pearson's correlation coefficient was used for investigation of relations between analyzed eco-chemical parameters.

Tributary influence was explored with one-way ANOVA and ANOVA of repeated measurements. Nonparametric Kruskal-Wallis and Mann-Whitney tests were used for the same purpose. More detailed comparison of the means was performed with post-hoc tests (LSD - Least Significant Difference, Tukey HSD - Honest Significant Difference, Games-Howell test).

Quantification of the presence level of the nuisance factors begun with Grubbs' and ESD - Extreme Studentized Deviate test, which were used for detection of the outliers. Data normality was tested with Shapiro-Wilk and Kolmogorov-Smirnov test. Heteroscedasticity was detected with Bartlett test and Levene test. Data independence was explored with Wald-Wolfowitz test, Turning point test and Kendall test. Logarithmic transformation and Box-Cox transformations were used to mitigate influence of heteroscedasticity and departures from normal distribution.

Evaluation of the robustness of the tests for comparison of central tendencies to the influence of the nuisance factors was performed by comparison with tests which are specialized for data burdened with explored nuisance factors. Repeated measurements ANOVA was used to examine influence of impaired data independence arisen due to the presence of correlations and seasonality. Games-Howell test was applied to heteroscedastic data.

Major nuisance factors were identified and the level of their influence was determined. ANOVA has demonstrated satisfying level of robustness. The most negative influence was observed when condition of data independence was not satisfied, which was consequence of pronounced autocorrelations related to intensive seasonality.

Analysis of selected eco-chemical parameters concluded that tributaries do not possess significant influence to the eco-chemical status of the Danube, unlike Belgrade which significantly deteriorates eco-chemical status of the Danube. Eco-chemical status of the Sava is better and eco-chemical status of the Tisa and Velika Morava is worse compared to eco-chemical status of the Danube.

On the general level eco-chemical status of the Danube improves both on temporal and spatial scale. Eco-chemical parameters which have the most distinctive seasonal oscillations were identified, as well as patterns related to the self purification potential of the Danube. Mutual relations of the analyzed eco-chemical parameters in the upper stream of the Danube are significantly different than relations observed in the lower stream.

Key words: long-term monitoring, temporal and spatial trends, Danube, tributary influence, ANOVA, post-hoc tests, seasonality, heteroscedasticity, nutrients.

Scientific area: Chemistry

Scientific sub-area: Environmental chemistry

UDC number: 504.064

543.3

504.45

1 UVOD

Dunav i njegove pritoke su do sada bili predmet mnogobrojnih studija koje su ispitivale različite ekohemijske parametre. Analiziran je sadržaj metala u rečnoj vodi (Madarasz et al. 2001, Guieu et al. 2002, Dumbrava et al. 2008, Dumbrava et al. 2009) i sedimentima (Milenkovic et al. 2005, Oreščanin et al. 2005, Crnković et al. 2008, Enache 2008, Relić et al. 2010), sadržaj nutrijenata (Behrendt et al. 2005, Gils et al. 2005, Schreiber et al. 2005, Teodoru et al. 2005, Kalchev et al. 2008, Lair et al. 2009), vrste i količina radioizotopa (Vuković et al. 2006, Miljevic et al. 2008, Krmar et al. 2009), prisustvo različitih organskih polutanata poput naftnih zagađujućih supstanci, farmaceutskih proizvoda, pesticida itd. (Literathy 2006, Antonijević et al. 2014, Radović et al. 2014). Mnoga istraživanja se bave Dunavom prateći širi spektar ekohemijskih parametara, umesto samo jedne grupe zagađivača (Kundev et al. 2001, Pawellek et al. 2002, Vogel 2003, Galatchi et al. 2006, Antonijević et al. 2014) ili razmatraju regulatorne aspekte zagađivanja reke (Avis et al. 2000).

Većina studija koje se bave ekohemijskim statusom reka su ograničene na kraći vremenski period od samo nekoliko meseci ili u boljem slučaju par godina, npr. van Dijk et al. (1994). Isto važi i kada su ostali naučno-istraživački ciljevi u pitanju poput: određivanja uticaja pritoka, npr. Paller et al. (2004) ili Hinck et al. (2007); ispitivanja vremenskih i prostornih varijacija i trendova, npr. Hamilton et al. (2011) ili Skidmore et al. (1998); uticaja gradova i veštačkih struktura poput brana, npr. Rehwoldt et al. (1975), McGinnis et al. (2006) ili Takao et al. (2008); interakcije sa biotom, npr. Subotić et al. (2013) itd. Ovakav pristup nije bez osnova, jer ako se uzme period od jedne godine, on će pokriti sve sezonalne osobenosti ispitivanih ekohemijskih parametara. Istraživanja se čak često fokusiraju samo na pojedine mesece koji su karakteristični za godišnja doba koja se javljaju u godini. Istraživači imaju ograničene resurse na raspolaganju kada su u pitanju materijalna sredstva, raspoloživost instrumenata i ljudstva, mogućnost da se redovno vrši uzorkovanje sa udaljenih i nepristupačnih mesta itd. Stoga se uvek mora pronaći optimalan dizajn studije, koji bi zadovoljio cilj istraživanja sa resursima koje istraživač ima na raspolaganju.

Postoji veliki broj studija koje se bave prostornim i vremenskim trendovima ekohemijskih parametara Dunava (Kalchev et al. 2008, Onderka et al. 2008). One su rađene sa ciljem da se predvidi kretanje ispitivanih ekohemijskih parametara u budućnosti (Zweimüller et al. 2008, Pekárová et al. 2009) ili radi njihovog boljeg razumevanja i unapređivanja teorijskih modela koji se njima bave (Buzas 1999, Clement et al. 1999). Procena ekohemijskog statusa reka se može postići raznim univarijantnim i multivarijantnim tehnikama (Singh et al. 2004, Shrestha et al. 2007, Manoj et al. 2014) koje su do sada uspešno primenjivane i na Dunav (Radu et al. 2014). Pomoću multivarijantnih tehnika, poput analize glavnih komponenti (PCA), faktorske ili klusterske analize, se mogu identifikovati skrivene strukture i relacije u okviru analiziranih podataka, a ove metode se mogu iskoristiti i za unapređenje strategije uzorkovanja i optimizacije broja mernih mesta i praćenih ekohemijskih parametara (Gazzaz et al. 2012, Hamchevici et al. 2013). Naša istraživanja se razlikuju od većine ostalih studija koja imaju slično polje ispitivanja, jer se bave velikom količinom podataka, koji su dobijeni nakon praćenja većeg broja ekohemijskih parametara.

Vrednosti ekohemijskih parametara su često veoma varijabilne (Bende-Michl et al. 2013). Do promena vrednosti ekohemijskih parametara dolazi usled njihove imanentne varijabilnosti koja je povezana sa klimatološkim faktorima tj. oscilacijama: temperature, količine sunčeve svetlosti, količine padavina itd. (Navrátil et al. 2010). Prilikom vanrednih situacija kao što su poplave ili suše, javljaju se ekstremne vrednosti ekohemijskih parametara, a njihovi odnosi tj. međusobni uticaji mogu biti promenjeni. Antropogeno zagađenje takođe može biti epizodnog karaktera, što dodatno komplikuje stvaranje objektivne procene ekohemijskog statusa sredine. Stoga je veoma rizično donositi zaključke o ekohemijskom statusu reka na osnovu istraživanja koja ne obuhvataju duži vremenski period.

Prosečne vrednosti ekohemijskih parametara su podložne postepenim promenama koje mogu trajati više godina, usled čega odnosi koji su uočeni i opisani tokom jedne godine ne moraju da postoje ili da važe u istoj meri kroz pet, deset godina ili više decenija (Bouraoui et al. 2011). Klimatske promene takođe mogu uticati na dugoročne promene vrednosti ekohemijskih parametara. Analiza ekohemijskih parametara merenih na teritoriji Srbije je

dodatno komplikovana zato što je tokom ekonomskih sankcija koje su bile na snazi tokom devedesetih godina, došlo do naglog pada privrednih aktivnosti, nakon čega je usledio postepen oporavak privrede, koji još uvek traje. Pad privredne aktivnosti je uticao i na tačkaste i na difuzne izvore, obzirom da je pogodio i industriju i poljoprivredu.

Da bi procene ekohemijskog statusa i odnosa među ekohemijskim parametarima bile pouzdanije, neophodno je proširiti analizu na duži niz godina. Tako se dobija objektivniji i dublji uvid, jer će duži vremenski period:

- obuhvatiti varijacije koje su osobene po tome što se protežu na duži niz godina
- uzeće u obzir promene koje nastaju kao posledica vremenskih trendova
- uprosečiče sezonske oscilacije parametara, što je bitno ukoliko se one ne javljaju u identičnoj meri svake godine
- uzeće u obzir ekstremne događaje u životnoj sredini (poplave, suše i sl.) kao i epizodna antropogena zagađenja, pri čemu će se ovi događaji posmatrati u pravilnom kontekstu. U kraćim vremenskim periodima može doći do njihovog izostavljanja ili im se može pridati prevelika važnost, ukoliko njihova učestalost nije adekvatno procenjena.

Naučne studije koje prate ekohemijske parametre tokom dugih vremenskih perioda su zahtevne i skupe, međutim, mnogi parametri se rutinski prate u okviru nacionalnih ili municipalnih monitoring programa. Podaci iz ovih monitoring programa se mogu upotrebiti i u naučne svrhe. Njihova upotreba ima višestruke prednosti. Uzorkovanje i merenje su radili trenirani profesionalci u okviru svojih rutinskih delatnosti, a analitičke procedure se baziraju na standardnim metodama. Uzorkovanje se vrši na poznatim lokacijama i uvek na istom mestu. Trajanje monitoring programa na državnom nivou se meri decenijama, a podaci su dostupni javnosti. Posledica njihovog delovanja su ogromne baze podataka, koje sadrže obilje merenja za veliki broj ekohemijskih parametara.

Problemi kod eksploatacije ovih baza podataka su što istraživač nema uticaj na dinamiku uzorkovanja i izbor mernih mesta. Prilikom postavljanja monitoring programa na rekama se svakako vodi računa da merna mesta budu locirana pre i posle većih zagađivača, pritoka, gradova itd., međutim, gustina mreže mernih mesta može biti premala za potrebe određenih studija, pogotovu ako se one bave dinamikom promena vrednosti ekohemijskih

parametara. Prednost ANOVA-e, statističke metode koja je korišćena za poređenje centralnih tendencija analiziranih ekohemijskih parametara u okviru razmatranih mernih mesta, je što ne zahteva da učestalost uzorkovanja bude izuzetno velika (Lloyd et al. 2014).

Podaci iz ranijih decenija se nalaze samo u štampanom obliku, pa je neophodno da se prevedu u elektronski oblik. Na putu od samog analitičkog merenja, preko štampanja, do prevođenja u elektronski oblik, koji mora biti pogodan za primenjeni statistički softver, može doći do transkripcionih grešaka ili gubitka podataka, o čemu se mora povesti pažnja.

Za potrebe našeg istraživačkog projekta je korišćena baza Republičkog meteorološkog zavoda Republike Srbije (RHMZ). RHMZ je bila jedina institucija obavezna da na republičkom nivou sprovodi program monitoringa hidroloških i ekohemijskih parametara. Preteča RHMZ je osnovana još 1888. godine. Redovna provera kvaliteta površinskih voda se vrši od 1965. godine. Naš istraživački rad je baziran na podacima koji su prikupljeni u vremenskom rasponu od 15 godina, koji se proteže od 1992. do 2006. godine. On je zanimljiv jer obuhvata i vreme ekonomskih sankcija i period privrednog oporavka nakon devedesetih.

1.1 Ciljevi rada

Početni cilj ovog rada je bio da se ispita **ekohemijski status** Dunava i njegovih najvećih pritoka. Statistički je obrađena obimna baza podataka, što omogućava da se dobiju rezultati istraživanja koji imaju veliku pouzdanost. Metodologija koja se zasniva na primeni statističkih testova isključila je arbitrarnost u donošenju zaključaka.

Sledeći korak je da se odrede **prostorni i vremenski trendovi** analiziranih ekohemijskih parametara. Do sada je bilo otvoreno pitanje da li se ekohemijski status Dunava poboljšava, pogoršava ili ostaje konstantan nakon njegovog isticanja iz Srbije. Statistička obrada obimne baze podataka zasnovane na višegodišnjem praćenju ekohemijskih parametara daje egzaktno, nedvosmislene odgovore. Praćanje prostornih trendova omogućava identifikaciju ključnih zagađivača i bližu karakterizaciju načina na koji zagađenje dospeva u reke tj. da li su izvori tačkasti ili difuzni. Takođe se dobija uvid u potencijal reka za samoprečišćavanje. Poznavanje pouzdanih vremenskih trendova omogućava predviđanje kretanja vrednosti ekohemijskih parametara u bliskoj budućnosti i predstavlja osnov za donošenje ključnih odluka vezanih za rukovođenje vodnim resursima.

Sem prostornih i vremenskih promena, za potrebe naučnog istraživanja je neophodno ispitati i **međusobne odnose ekohemijskih parametara**. Početna tačka analize njihovih odnosa je pregled korelacija među vrednostima ekohemijskih parametara, koje se mogu posmatrati na vremenskoj ili prostornoj skali, da bi se kasnije pristupilo primeni multivarijantnih metoda. Za bolje razumevanje međusobnih odnosa, a pre svega i samih ekohemijskih parametara neophodno je detaljno istražiti **sezonske varijacije** i opisati tendove njihovih vrednosti.

U korišćenju bazi podataka, pored vrednosti ekohemijskih parametara izmerenih na mernim mestima koja su locirana na Dunavu, postoji i obilje podataka vezanih za najveće pritoke Dunava. Neke od ovih pritoka najvećim delom svoga toka ne prolaze kroz teritoriju Srbije (Sava), neke protiču polovično (Tamiš, Tisa), a druge kroz Srbiju teku celim svojim tokom (Velika Morava). Pošto na svakoj od navedenih reka postoje merna mesta, moguće je ispitati koliki je **uticaj pritoka na ekohemijski status Dunava**.

Primena statističkih testova se ne sme uzeti olako. Statistički testovi će gotovo uvek dati neki rezultat, čak i kada se ne primenjuju pravilno. Da bi primena statističkog testa bila opravdana, neophodno je da budu zadovoljeni određeni uslovi. Najčešće je neophodno da podaci na koje se primenjuju statistički testovi imaju normalnu raspodelu, da zadovolje uslov homoskedastičnosti, da budu nezavisni i lišeni ekstremnih vrednosti. Nemaju svi testovi iste uslove koji moraju biti zadovoljeni. Npr. neparametrijski testovi ne zahtevaju da podaci imaju normalnu raspodelu. Statistički testovi takođe poseduju različitu otpornost na prisustvo ometajućih faktora tj. na pojavu da podaci u manjoj ili većoj meri odstupaju od zahteva koje definišu uslovi primenjenih statističkih testova. Od toga zavisi da li će krajnji rezultati statističkih testova biti objektivni ili će njihove procene biti lažne.

Priroda uticaja **ometajućih faktora**: odstupanja od normalne raspodele, heteroskedastičnosti, prisustva ekstremnih vrednosti, uticaja narušene nezavisnosti podataka je dobro poznata i istražena u okviru mnogobrojnih teorijskih modela i Monte Karlo analiza (Clinch et al. 1982, Tan et al. 1986, Alexander et al. 1994, Zimmerman 2004, Volaufova 2009). Ostaje da se istraži na koji način i u kojoj meri su ometajući faktori prisutni u podacima koji potiču iz životne sredine. Kada se izvrši **kvantifikacija** njihovog prisustva, neophodno je proceniti u kojoj meri su raspoloživi **statistički testovi otporni** na utvrđeni stepen prisustva ometajućih faktora. Nakon toga konačni cilj je da se **formira procedura za statističku obradu** podataka, koja će biti u mogućnosti da na objektivnan način evaluira ekohemijski status reka Srbije, promene i relacije analiziranih ekohemijskih parametara, pri tom uzimajući u obzir negativni uticaj ometajućih faktora na objektivnost odabranih statističkih testova.

1.2 Selekcija ekohemijskih parametara

RHMZ je pratio širok dijapazon ekohemijskih parametara, međutim, pre nego što bi neki od ponuđenih ekohemijskih parametara bio uvršćen u analizu on je morao da zadovolji određene kriterijume. Parametar mora biti relevantan za procenu ekohemijskog statusa ispitivanih reka. Pojedini ekohemijski parametri imaju slične vrednosti kao i ponašanje u životnoj sredini, tako da nije bilo neophodno da se statistička obrada opterećuje njihovom detaljnijom analizom.

Pojedini ekohemijski parametri su izostavljeni iz analize uprkos tome što je RHMZ kontrolisao njihove vrednosti u okviru svog monitoring programa. RHMZ je pratio veliki broj toksičnih metala i nemetala (Pb, Hg, Cd, Cr, Ni, As, S²⁻, CN⁻ itd.), kao i mnogobrojne organske polutante, među koje spadaju PAH-ovi i pesticidi. Oni su sve češće i u fokusu mnogobrojnih naučnih studija (Antonijević et al. 2014, Radović et al. 2014), što je omogućeno konstantnim napretkom metoda za analizu, uzorkovanje i obradu uzoraka (Roig et al. 2011).

Razlog što ovi parametri nisu uključeni u analizu je dvostruk. Pošto je naše istraživanje bazirano na širokom opsegu godina koji se proteže od 1992. do 2006. godine, neophodno je da postoje merenja za sve analizirane ekohemijske parametre u posmatranom periodu. Mnoge supstance koje se danas rutinski prate, nisu bile uvršćene u monitoring program u ranijim godinama. U prošlosti ili njihov štetan uticaj na životnu sredinu nije bio dovoljno poznat ili su analitičke metode za njihovo određivanje bile nedostupne, obzirom da su u pitanju supstance koje se javljaju u jako niskim koncentracijama i za čije određivanje se koriste osetljive instrumentalne metode. Drugi razlog je što su koncentracije pojedinih zanemarenih polutanata u većini merenja bile ispod granice detekcije. Statistička obrada skupova podataka u kojima je većina vrednosti nepoznata ili uslovno rečeno jednaka nuli, je jako komplikovana i ne daje dovoljno pouzdane rezultate. Ako je u većini merenja vrednost ekohemijskog parametra ispod detekcionog limita, onda je veoma nezahvalno baviti se analizom njegovih trendova ili porediti prosečne vrednosti na različitim mernim mestima.

1.2.1 Upotreba surogat parametara

Direktna merenja koncentracija polutanata su jedini način da se kvantifikuje nivo njihovog prisustva u životnoj sredini, međutim, surogat parametri mogu imati čak i veću važnost za procenu ekohemijskog statusa analiziranih reka. Surogat parametri su kolektivni parametri. Oni sumiraju vrednosti skupina pojedinačnih ekohemijskih parametara koji su srodni po svojim hemijskim osobinama i ponašanju u životnoj sredini. Surogat parametar mora da ispuni uslov da su njegove vrednosti dobro korelisane sa vrednostima ekohemijskih parametara koje reprezentuje. Tipični primeri su biološka i hemijska potrošnja kiseonika (BPK i HPK), koji predstavljaju količinu biorazgradive i ukupne organske supstance, respektivno. Vrednost HPK se nikada ne može apsolutno poistovetiti sa ukupnim sadržajem organske supstance, zato što se oksidaciona supstanca troši i na oksidaciju oksidabilnih neorganskih komponenti, a sa druge strane, pojedine organske vrste se vrlo teško ili samo delimično oksiduju. I pored navedenih problema, postoji dobro poklapanje između vrednosti HPK i ukupne količine organske supstance, što je dovelo do toga da HPK uđe u rutinsku upotrebu u okviru monitoring programa za praćenje ekohemijskog statusa reka.

Upotreba surogat parametara nosi mnoge značajne prednosti u odnosu kvantifikaciju pojedinačnih komponenti. Prilikom kvantifikovanja surogat parametra potrebno je izvršiti samo jedno merenje, što značajno redukuje mernu nesigurnost merenja. Kvantifikovanje pojedinačnih analita zahteva da za svakog od njih postoje standardni rastvori, što znatno podiže cenu i dužinu trajanja analize. Krajnji rezultat je opterećen greškama svakog pojedinačnog merenja, a kvantifikacija komponenti koje su prisutne u tragovima može potpuno izostati. Prednost ovog pristupa je samo u tome što daje detaljan uvid u sastav i zastupljenost pojedinačnih komponenti, dok surogat parametar daje samo procenu sume njihovih koncentracija.

1.2.2 Klasifikacija analiziranih ekohemijskih parametara

Parametri koji su ispitivani u ovom radu nisu ništa drugo nego parametri hemijskog statusa ispitivanih reka. Ali kako ovi parametri značajno utiču i na ekološki status reka,

usvojeno je da je termin **ekohemijski parametri** najprikladniji, jer uvek indikuje na činjenicu da su ekološki status i hemijski status neraskidivo povezani.

Usled velike brojnosti raspoloživih hemijskih parametara, set parametara koji je statistički obrađivan u okviru ove disertacije je podeljen u četiri grupe:

U prvu grupu ekohemijskih parametara spadaju: **suspendovane čestice, suvi ostatak, ostatak posle žarenja i elektroprovodljivost**. Ovi parametri opisuju generalno opterećenje rečne vode neorganskom materijom. Organske supstance mogu ulaziti u sastav suspendovanih čestica, suvog ostatka i elektroprovodljivosti, međutim, njen udeo nije previše zastupljen u okviru vrednosti ovih parametara. Na osnovu razlike između suvog ostatka i ostatka posle žarenja se može dobiti samo procena količine organske supstance, zato što prilikom žarenja takođe dolazi i do gubitka kristalne vode, a razaraju se i karbonati. Odabrani parametri pokrivaju neorgansku materiju u svim oblicima (disosovana supstanca, rastvorna i nerastvorna suspendovana materija).

Drugu grupu parametara čine: **UV ekstinkcija na 254 nm, HPK (hemijska potrošnja kiseonka) i BPK-5 (biološka potrošnja kiseonika nakon 5 dana)**. Ovi parametri generalno pokrivaju rastvorenu organsku materiju i biološku aktivnost rečne vode. Apsorpcija svetlosti na 254 nm je karakteristična za aromatična organska jedinjenja, što ne znači da celokupna apsorpcija svetlosti na talasnoj dužini od 254 nm potiče isključivo od njih. Huminske supstance i lignin takođe jako apsorbuju na ovoj talasnoj dužini. Ne sme se izgubiti iz vida ni rasipanje svetlosti koje potiče od koloidnih čestica. Rasipanje svetlosti je izraženije na manjim talasnim dužinama. Izbor talasne dužine od 254 nm je pre napravljen iz istorijskih, nego iz analitičkih razloga. Jedan od razloga je praktične prirode, jer živine lampe koje se koriste kao izvor svetlosti u analitičkim instrumentima emituju veliku količinu energije baš na ovoj talasnoj dužini. U većini slučajeva organska materija ima apsorpcioni maksimum na drugim talasnim dužinama.

HPK se određuje na osnovu utrošene količine jakog oksidacionog sredstva, što je konkretno bio kalijum-dihromat. Prilikom određivanja HPK dodaje se srebro-sulfat, da bi oksidacija organske supstance bila potpunija, kao i živa-sulfat da bi se hloridi vezali u nedisosovan kompleks. Na taj način se minimizuje utrošak oksidacionog sredstva na oksidaciju neorganskih komponenti uzorka. BPK-5 metoda koristi kao oksidaciono sredstvo

kiseonik iz rastvora, dok mikroorganizmi imaju ulogu katalizatora. BPK-5 je obično niži od HPK jer mikroorganizmi neće oksidovati sve organske molekule jednakom brzinom, pogotovu ako su prisutni i ksenobiotici. BPK-5 pokriva uglavnom lakše razgradivu organsku supstancu koja ima biogenu prirodu. Sva tri navedena ekohemijska parametra spadaju u surogat parametre, čije su prednosti pobrojane u prethodnom poglavlju.

U trećoj grupi se nalaze kiseonični parametri: **rastvoreni kiseonik** i **zasićenost kiseonikom**. Kiseonični parametri su esencijalni za vodeni živi svet i merilo su za zdravu rečnu sredinu. Koncentracija rastvorenog kiseonika je pod velikim uticajem temperature, najveća je kada je temperatura vode najniža. Važan izvor kiseonika u rečnoj vodi su autotrofni organizmi koji obogaćuju vodu kiseonikom putem fotosinteze. Zasićenost vode kiseonikom se dobija kada se izmerena koncentracija kiseonika podeli sa maksimalnom koncentracijom koju voda može da primi pri datom pritisku, temperaturi i salinitetu vode. Iz toga sledi da zasićenost zavisi samo od procesa proizvodnje i potrošnje kiseonika u vodi, ali ne i direktno od fizičkih uslova. Zasićenost kiseonikom u idealnom slučaju iznosi blizu 100%. Manje vrednosti ukazuju da u rekama vlada intenzivna potrošnja rastvorenog kiseonika, što ne pogoduje živom svetu. Moguće je dobiti i vrednosti koje su nekoliko desetina procenata veće od 100%. Do prezasićenja vode kiseonikom dolazi prilikom bujanja algi. Prezasićenje vode kiseonikom nije poželjno, jer je indikator početka eutofikacije reka.

Četvrta grupa parametara se sastoji od nutrijenata i parametara važnih za ciklus ugljenika u vodi. U njoj se nalaze **ukupni P, ukupni N, nitrati, amonijum jon, N/P odnos, pH, slobodni ugljen-dioksid, ukupni alkalitet i m-2p alkalitet**. Nutrijenti poput azota i fosfora se prirodno javljaju u vodi i neophodni su za razvoj živog sveta, međutim, povišene koncentracije dovode do eutofikacije pa je jako bitno ograničiti njihovu emisiju u rečne sisteme. Ograničavajući faktor za bujanje algi je onaj nutrient čija je relativna koncentracija najmanja u odnosu na relativne koncentracije ostalih nutrijenata, pa je stoga važno znati u kakvom su odnosu ukupne količine azota i fosfora. Slobodni ugljen-dioksid se javlja kao produkt raspada organske materije. U ravnoteži je sa atmosferskim ugljen-dioksidom, a ova ravnoteža je pod velikim uticajem pH sredine. Ukupni alkalitet je merilo sposobnosti vode da neutrališe kiselinu. Veoma je bitan za puferski kapacitet rečne vode. Nagle i velike promene pH vrednosti narušavaju zdravlje vodenih organizama i dovode do njihovog

uginuća. Iako na vrednost ukupnog alkaliteta utiču sve supstance koje mogu da neutrališu kiselinu, što obuhvata: OH jon, sve soli koje hidrolizuju bazno, bikarbonat i karbonat, samo ova poslednja dva jona se nalaze u znatnim koncentracijama u rečnoj vodi. Vrednost m-2p alkaliteta je usko povezana sa koncentracijom bikarbonata.

Osim navedenih parametara svrstanih u ove četiri grupe, analizirane su vrednosti još dva parametra koji spadaju u fizičke parametre: **temperatura (t)** i **proticaj (Q)**. Ovi parametri su od velike važnosti za interpretaciju vrednosti ostalih analiziranih ekohemijskih parametara.

2 TEORIJSKI DEO

2.1 Teorijske osnove statističkih testova

2.1.1 Postavljanje i testiranje statističkih hipoteza

Mnoge realne pojave su slučajnog karaktera, pa ih je stoga najprikladnije proučavati metodama matematičke statistike. Karakteristika koja se posmatra na elementima neke populacije se naziva obeležje, a zapravo predstavlja izvesnu slučajnu veličinu sa određenom raspodelom. Ocenjivanje nepoznatih parametara putem raspodele posmatranog obeležja i testiranje hipoteza o raspodeli obeležja su dva glavna zadatka matematičke statistike. Obično nam je na raspolaganju samo deo podataka o ispitivanoj populaciji, koji je dobijen kao uzorak.

Do sada je razvijeno na stotine statističkih testova koji imaju najrazličitije namene. Svaki test ima određenu pretpostavku koju želi da potvrdi ili opovrgne. Na osnovu te pretpostavke se bira statistički test koji ima odgovarajuću **nultu hipotezu (H_0)** i **alternativnu hipotezu (H_1)**. Smatra se da je alternativna hipoteza istinita u slučaju da se nulta hipoteza odbaci i obratno. Nulta hipoteza se obično postavlja tako da pretpostavlja da u eksperimentu nije uočen očekivani ishod, već da je uočeni fenomen plod slučajnosti tj. nasumičnih varijacija u vrednostima ispitivanih skupova podataka. Ako statistički test odbaci nultu hipotezu, onda imamo osnova da pretpostavimo da je fenomen koji istražujemo zaista prisutan.

Nulta hipoteza je samo jedna pretpostavka i ona ne mora nužno biti tačna. Tokom donošenja odluke da li nultu hipotezu treba prihvatiti ili ne, moguće je napraviti dve vrste grešaka: **greške prve vrste (greške tipa I)** i **greške druge vrste (greške tipa II)**. Verovatnoća da se načine greške tipa I se obično obeležavaju grčkim slovom α , a za greške tipa II slovo β . Do **grešaka tipa I** dolazi kada se pogrešno odbaci nulta hipoteza koja je tačna. Dakle pravo stanje stvari je da zaista nema značajne razlike među poređenim vrednostima, međutim, usled načinjene greške tipa I, mi odbacujemo ovo stanovište, što nas dovodi u situaciju da pogrešno zaključimo da postoji neki efekat ili razlika koji smo hteli da dokažemo u eksperimentu ili ispitivanju. Ovakav rezultat se može nazvati i lažno pozitivan.

Verovatnoća da se načini greška tipa I se naziva prag ili nivo značajnosti testa i obično je po svojoj vrednosti bliska nuli.

Greške tipa II nastaju kada se prihvati netačna nulta hipoteza. Početna pretpostavka (H_0) da efekat nije prisutan tj. da razlika nije značajna je bila pogrešna, ali test to nije prepoznao. Ako je istina da je nulta hipoteza netačna, tj. da je prisutna značajna razlika, a test nije uspeo da odbaci tu netačnu nultu hipotezu, onda je on dao lažno negativan rezultat.

Moć testa je verovatnoća da će tačna alternativna hipoteza biti prepoznata u situaciji kada je nulta hipoteza netačna. Ona se izražava preko verovatnoće (β) da se načini greška tipa II i jednaka je $1-\beta$.

Prihvatanje ili odbacivanje nulte hipoteze zavisi od **realizovane vrednosti test-statistike**. Ona je ključna za svaki statistički test jer je proizvod određenih matematičkih operacija koje primenjujemo na analizirane podatke. Statistički model testa nam omogućava da odredimo **raspodelu vrednosti test-statistike**. Na osnovu ove raspodele možemo da prepoznamo kada je dobijena vrednost test-statistike previše ekstremna, što nas navodi da sa određenom dozom verovatnoće odbacimo nultu hipotezu da je analizirani fenomen plod slučajnosti. Ukoliko realizovana vrednost test-statistike ne odstupa dovoljno od vrednosti koje su predviđene raspodelom koja je ustanovljena na osnovu nulte hipoteze u okviru statističkog modela testa, onda ne možemo odbaciti nultu hipotezu. U tom slučaju, pošto nije poznato da li je nulta hipoteza zapravo istinita ili ne, malo šta se može sa sigurnošću tvrditi, stoga je najsigurnije reći da podaci nisu dovoljni da se donese uverljiv zaključak.

Raspodela vrednosti test-statistike može biti simetrična ili asimetrična, te će na osnovu toga i statistički test biti **dvostrani** ili **jednostrani**. Dvostrani test se koristi u situacijama kada su odstupanja od optimalne statističke vrednosti moguća sa obe strane raspodele. Npr. ako poredimo dve srednje vrednosti pri čemu imamo dve mogućnosti:

1. da su međusobno jednake $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$

2. da se međusobno razlikuju $H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$

tada će se primeniti dvostrani test jer mi ne znamo unapred da li je \bar{x}_1 veće od \bar{x}_2 ili je \bar{x}_1 manje od \bar{x}_2 , tako da moramo obuhvatiti obe mogućnosti.

Jednostrani test se primenjuje npr. kada imamo određena predznanja o situaciji na koju primenjujemo statistički test. Ako u skladu sa prethodnim primerom poredimo dve srednje vrednosti, ali sada znamo da one isključivo mogu biti ili jednake ili će druga biti veća od prve ($\bar{x}_1 < \bar{x}_2$), onda bi trebalo primeniti jednostrani test, jer je druga polovina mogućnosti ($\bar{x}_1 > \bar{x}_2$) koja važi za dvosmerni test isključena. Mnogi statistički testovi imaju i jednostranu i dvostranu verziju. U oba slučaja je princip izračunavanja statističke vrednosti isti, ali je kriterijum odlučivanja da li je rezultat dovoljan za odbacivanje nulte hipoteze drugačiji.

Svim statističkim testovima je zajednička sledeća formula :

$$P_{H_0}\{T_n \in W\} = \alpha \quad (1)$$

Pri čemu je T_n test-statistika koja se formira na osnovu nulte hipoteze (H_0), W je tzv. kritična oblast i njen oblik se formira na osnovu alternativne hipoteze H_1 , a veličinu i njene granice određujemo na osnovu praga značajnosti α .

2.1.2 Statistička značajnost

Da li je rezultat nekog statističkog testa značajan se može odrediti i pomoću p-vrednosti. P-vrednost se može koristiti u svakom statističkom testu. To je rezultat koji se dobija pri testiranju statističke hipoteze korišćenjem nekog statističkog softvera. Npr. neka postoji kritična oblast oblika $W=(c, +\infty)$, gde bi c bilo određeno na osnovu α iz odgovarajućih tablica raspodele realizovanih vrednosti (T_n) i neka je realizovana vrednost za T_n jednaka t_n . Tada je p-vrednost jednaka $P_{H_0}(T_n > t_n)$.

P-vrednost odgovara verovatnoći da će uzorak kod koga ne postoji ispitivani efekat dati test-statistiku jednako ekstremnu kao prilikom primene statističkog testa na naš uzorak. Drugim rečima p-vrednost daje verovatnoću da dobijemo jednaku vrednost test-statistike samo kao posledicu slučajnosti (što odgovara ulovima kada je nulta hipoteza istinita).

Kako se na osnovu p-vrednosti odlučuje da li je rezultat testa statistički značajan? Pre primene testa na analizirane podatke potrebno je definisati **nivo značajnosti (α)**. Nivo značajnosti je jednak verovatnoći da odbacimo tačnu nultu hipotezu tj. da načinimo grešku tipa I. Obično se uzima nivo značajnosti od 0,05 ili 0,01. Ako je nivo značajnosti 0,05, to

znači da očekujemo da će naš test, kada ga 100 puta primenimo na uzorke čiji su podaci apsolutno slučajni (ispitivani efekat nije prisutan), 5 puta pogrešno zaključiti da je efekat prisutan. Dakle u 5% slučajeva test će pogrešno odbaciti tačnu nultu hipotezu. To istovremeno znači da očekujemo da će u 95% slučajeva doneti ispravnu odluku. Kada je nivo značajnosti jednak 0,01, tada je naš kriterijum rigorozniji, pa očekujemo da test napravi grešku prve vrste samo u 1% slučajeva. Da bi se rezultat testa smatrao statistički značajnim, potrebno je da p-vrednost bude manja od nivoa značajnosti testa. Kada je p-vrednost manja od odabranog nivoa značajnosti, tada nulta hipoteza postaje neodrživa i odbacujemo mogućnost da je uočen rezultat plod slučajnosti, što znači da postoji neki efekat koji je doveo do uočenih rezultata.

Bitno je napomenuti da kada primenjujemo bilo koji statistički test u situacijama kada je tačna nulta hipoteza da očekivani efekat nije prisutan, mi očekujemo da test napravi određen broj grešaka prve vrste u skladu da zadatim nivoom značajnosti. Ako zadamo da nivo značajnosti testa tj. α vrednost, iznosi 0,05, onda očekujemo da test u 95% slučajeva ispravno prihvati nultu hipotezu, a da u 5% slučajeva napravi grešku. Iako to možda nije očigledno, nepoželjno je bilo kakvo odstupanje od navedenih učestalosti pravljenja grešaka tipa I. Ukoliko bi se desilo da test greši u manje od 5% slučajeva, onda bismo rekli da je test **konzervativan**, dok bi u suprotnom zaključili da je test previše **liberalan** (kada pravi grešku tipa I u više od 5% slučajeva). Jednako je nepoželjno kada se test ponaša i previše liberalno, ali i previše konzervativno.

Još jedan od načina da se utvrdi da li je rezultat testa statistički značajan je da se realizovana vrednost test-statistike uporedi sa **kritičnom vrednošću (c)**. Npr. u slučaju desnog jednostranog testa sa kritičnom oblašću $W=(c, +\infty)$, kritična vrednost se može naći u tablicama (Laurencelle et al. 2002) i ukoliko je realizovana vrednost test-statistike veća od kritične vrednosti, nulta hipoteza se odbacuje i obratno. Kritične vrednosti su tabelarni podaci, a statistički programi ih ponekad prilažu i u okviru krajnjih rezultata testova. Određivanje kritičnih vrednosti zavisi od oblika kritične oblasti, a povezano je sa brojem vrednosti koje se nalaze u skupovima podataka na koje se test primenjuje i sa **nivoom značajnosti** testa. Ako se žele rezultati sa višom pouzdanošću, onda je potrebno odabrati

kritičnu vrednost koja je izračunata za nivo značajnosti koji ima što manju vrednost ($\alpha=0,01$ ili $0,001$), što uglavnom odgovara većim iznosima kritičnih vrednosti.

Određivanje kritičnih vrednosti se vrši na osnovu tablica raspodele test-statistike T_n (Laurencelle et al. 2002). U nekim slučajevima će tu raspodelu precizirati i **broj stepeni slobode (df) koji je u vezi sa obimom uzorka**. Broj stepeni slobode je definisan broj nezavisnih načina na koji sistem može da varira, a da pri tom ne dođe u sukob ni sa jednom konstantom koja ga definiše. Može se definisati i kao minimalni broj nezavisnih koordinata koje mogu da u celosti definišu stanje sistema. U praksi je broj stepeni slobode usko povezan sa veličinom uzorka (N) i u testovima sa kojima ćemo se u ovom radu susretati će najčešće imati vrednosti N , $N-1$ ili $N-2$, što zavisi od definicije samog statističkog testa.

2.1.3 Prednosti i mane primene statističkih testova

Prednost statističkog pristupa u odnosu na empirijski je što se odluke donose na osnovu egzaktnog kriterijuma, umesto na osnovu subjektivne procene. **Empirijskim metodom** bismo samo na osnovu iskustva odlučivali da li je npr. neka vrednost ekstremna ili ne, da li se dve srednje vrednosti međusobno bitno razlikuju itd. Ovaj način ne samo da je arbitraran već je i podložan zloupotrebama. Naravno da ni statistički pristup ne onemogućava manipulacije i pogrešne procene, međutim, subjektivni faktor je isključen zato što se odluka donosi poređenjem dve numeričke vrednosti, bilo da se poredi da li je statistička vrednost testa veća ili manja od kritične vrednosti testa, odnosno da li je p -vrednost manja ili ne od zahtevanog nivoa značajnosti testa.

Statistička značajnost je važan pojam, ali on takođe poseduje i dozu kontroverze. Statistički značajan rezultat znači da do odbacivanja nulte hipoteze testa nije došlo usled puke slučajnosti, već postoji određen faktor koji je doveo do uočenog rezultata. Uzmimo na primer poređenje srednjih vrednosti dva skupa merenja. Uvek ćemo uočiti određenu razliku njihovih srednjih vrednosti barem na nekoj decimali. Odluku da li je ta razlika slučajna ili ne, statistički test će doneti nakon što uzme u obzir broj merenja i varijabilnost merenja u svakom skupu. Ako je utvrđeno da je rezultat statistički značajan, to ne znači nužno da uočena razlika ima i realnu važnost. Na primer mogli bismo utvrditi da je nakon remedijacije zemljišta koncentracija olova smanjena sa 350 ± 5 ppm na 320 ± 4 ppm.

Uočena razlika je statistički značajna, što znači da nije plod slučajnosti, već je remedijacioni proces stvarno uticao da dođe do smanjenja koncentracije olova. To što je razlika statistički značajna ne znači i da je ovaj rezultat zadovoljavajući, jer je koncentracija olova i dalje previsoka, te se stoga može zaključiti da remedijacioni proces nije imao zadovoljavajući ishod.

Sa druge strane moguća je i obrnuta situacija, da je uočen rezultat bitan, iako nije statistički značajan. Pretpostavimo situaciju u kojoj je tokom 10 godina, svake godine ispitivan prostorni trend promene koncentracija dioksina na toku neke reke. I neka je svake godine od izvora ka ušću uočen pozitivan trend, ali nijednom nije bio statistički značajan. Rezultati statističkih testova sugerišu da je uočeni trend samo plod slučajnosti, te da stoga nema razloga za akciju, međutim, činjenica da je svake godine uočen pozitivan trend budi osnovanu sumnju da na toku reke postoji jedan ili više izvora koji povećavaju koncentraciju polutanta. Dioksin je kancerogena supstanca i hormonalni disruptor, tako da i najmanje povećanje njegovih koncentracija predstavlja ozbiljan rizik za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Postoji mogućnost i da trend stvarno postoji, samo što primenjena statistička metoda nije u stanju da ga registruje usled malog broja mernih mesta kombinovanih sa velikom varijabilnošću koncentracija polutanta. Pritom velike oscilacije izmerenih vrednosti mogu biti posledica imanentne varijabilnosti samog polutanta, ali mogu nastati i pod uticajem nesavršenosti metoda za uzorkovanje, pripremu uzoraka i analizu polutanata prisutnih u tragovima. Navedeni primeri ne znače da pojam statističke značajnosti nije od velike važnosti, već da rezultate statističkih testova treba pažljivo tumačiti u skladu sa kontekstom iz koga su nastali.

2.2 Deskriptivna statistika

Populacija predstavlja sredinu koju želimo da bliže okarakterišemo. To može biti reka, jezero, zemljište, parče stene, skup jedinki koji žive na određenoj teritoriji itd. Uglavnom je nemoguće izvršiti karakterizaciju svih pripadnika populacije, pa stoga uzimamo jedan njen deo koji se naziva **uzorak**. Apsolutni imperativ je da uzorak bude reprezentativan za populaciju iz koje je uzet, što znači da treba da ima identična ili što bliža svojstva kao i populacija iz koje potiče. Populacija se može posmatrati i kao skup svih potencijalnih uzoraka koje je moguće prikupiti iz nje.

Cilj **deskriptivne statistike** je da detaljnije opiše analizirani uzorak. Deskriptivna statistika je ograničena samo na posmatrani uzorak i ne pokušava da na osnovu uzorka pruži bilo kakve informacije o populaciji iz koje je uzorak potekao. U tu svrhu potrebno je upotrebiti **inferencijalnu statistiku**. Razlika između deskriptivne i inferencijalne statistike je u tome što deskriptivna statistika ne podrazumeva nikakvu raspodelu i ne oslanja se na teoriju verovatnoće, što bi bilo neophodno da bi se donosili zaključci o populaciji bazirani na ispitivanju uzorka koji je iz nje potekao. Sa druge strane deskriptivna statistika je neophodna kao izvor osnovnih informacija o ispitivanoj populaciji i u tom smislu pomaže pri izboru odgovarajuće metode u statističkom zaključivanju (inferenciji).

Da bi se uzorak okarakterisao potrebno je adekvatno opisati uočene **centralne tendencije** njegovih vrednosti, ali i njihovu **varijabilnost**. Centralna tendencija je prosečna vrednost koja je najtipičnija za raspodelu svih vrednosti u uzorku. **Mere centralne tendencije** se zovu još i srednje vrednosti.

2.2.1.1 Mere centralne tendencije

Najšire rasprostranjena mera centralne tendencije je **aritmetička sredina**. Izračunava se tako što se suma svih vrednosti u uzorku (x_i) podeli sa ukupnim brojem vrednosti u uzorku (n).

$$\bar{x} = \frac{\sum_i^n x_i}{n} \quad (2)$$

Proces izračunavanja aritmetičke sredine je vrlo jednostavan i intuitivno jasan najširem auditorijumu. Mana aritmetičke sredine je što je pod velikim uticajem ekstremnih

vrednosti. Samo jedna vrednost koja izrazito odstupa od ostalih, je dovoljna da značajno promeni aritmetičku sredinu, pogotovu ako je broj merenja u skupu podataka mali. Ukoliko uzorak nema normalnu raspodelu, aritmetička sredina nije adekvatna mera centralne tendencije, a što je odstupanje veće to će i njena procena biti pogrešnija.

Geometrijska sredina se dobija kada se odredi n-ti koren proizvoda svih članova skupa od n članova:

$$g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n} \quad (3)$$

Postoje specifične situacije kada je primena geometrijske sredine osobito pogodna. Jedna od primena je za poređenje različitih celina putem poređenja vrednosti parametara koji imaju različite opsege vrednosti. Npr. želimo da poredimo 2 jezera kod kojih smo pratili vrednosti 2 ekohemijska parametara: koncentraciju kiseonika i zasićenost kiseonikom. Koncentracija kiseonika retko prelazi više od 10 mg/l, dok se zasićenost kiseonikom kreće od 0% do preko 100% (tokom bujanja algi mogući su prezasićeni sistemi koji imaju nekoliko desetina procenata kiseonika više u odnosu na zasićeno stanje – 100%). Pošto se jedan parametar najčešće kreće na skali od 0 do 10, a drugi od 0 do 100, poređenje jezera putem poređenja aritmetičkih sredina kiseoničnih parametara bi bilo pod prevelikim uticajem drugog parametra. Ako je u oba jezera zasićenost kiseonikom blizu 100%, onda nema veze da li je koncentracija kiseonika u jednom jezeru 4 ili 8 mg/l, jer će aritmetičke sredine u oba slučaja biti približno jednake (52 u prvom, a 54 u drugom). Geometrijske sredine za prvo ($\sqrt{4 * 100}$) i drugo jezero ($\sqrt{8 * 100}$) se mnogo više razlikuju. Ovaj primer je naveden čisto hipotetički radi ilustracije.

Geometrijska sredina je superiorna u odnosu na aritmetiku sredinu i kada želimo da dobijemo adekvatnu procenu prosečne stope proporcionalnog rasta. Npr. ako je početna vrednost HPK od 100 mg/l u nekoj sredini rasla svake godine po stopama od 10% i 50%, aritmetička sredina stope rasta iznosi 30%. Ako primenimo izračunatu prosečnu stopu stopu rasta na početnu vrednost HPK, dobićemo da posle 2 godine ona iznosi 169 mg/l. Stopa rasta se može predstaviti i kao umnožak sa 1,1 (umesto 10%) i 1,5 (umesto 50%). Geometrijska sredina ovako izražene stope rasta iznosi 1,285 što je jednako prosečnoj stopi rasta od 28,5%, kada se ona izrazi u procentima. HPK izračunata na osnovu ovakve stope

posle 2 godine iznosi 165 mg/l, što je ista vrednost koja se dobije kada se konsekutivno primene stope rasta od 10% i 50%.

Mana geometrijske sredine je što se može primenjivati isključivo na skupove podataka čije su sve vrednosti pozitivne i različite od nule.

Harmonijska sredina se računa prema sledećoj formuli, u kojoj je n ukupan broj vrednosti u skupu:

$$H = \frac{n}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n}} \quad (4)$$

Kada se porede aritmetička, geometrijska i harmonijska sredina, važi pravilo da će aritmetička sredina uvek biti najveća, harmonijska će uvek biti najmanja, a geometrijska u sredini. Ovo pravilo važi pod uslovom da su sve vrednosti pozitivne.

Mod je vrednost koja se najčešće javlja u celom skupu podataka. To ne mora biti jedinstven broj zato što distribuciona funkcija skupa može imati nekoliko globalnih maksimuma.

Medijana je vrednost koja deli skup podataka na dve jednake polovine, tako da se u jednoj polovini nalaze sve vrednosti koje su manje od medijane, a u drugoj sve vrednosti koje su veće od medijane. Medijana se određuje tako što se članovi skupa podataka poređaju u neopadajući niz (tzv. varijacioni niz), nakon čega se identifikuje središnji član niza. Ukoliko skup ima paran broj vrednosti, medijana se dobija kada se izračuna aritmetička sredina dve središnje vrednosti. Pored medijane, mogu se odrediti i tri kvartila koji dele skup na 4 jednake četvrtine. Drugi kvartil je identičan sa medijanom. Prvi i treći kvartil se dobijaju kada se ponaosob odrede medijane svake od dobijenih polovina.

Medijana ponekad budi podozrenje zato što nema nikakvu komplikovanu formulu za izračunavanje i vrlo se lako određuje prostim rangiranjem skupa podataka. To ne umanjuje njen značaj, pogotovu u okviru istraživanja na polju životne sredine. Podaci iz ove oblasti su veoma često opterećeni prisustvom ekstremnih vrednosti i odstupanjima od normalne raspodele. U takvim slučajevima aritmetička sredina uglavnom nije više merodavna, zato što lako pada pod uticaj vrednosti koje odstupaju od normalne raspodele, pogotovu onih koje su koncentrisane na repovima raspodele. Sa druge strane, medijana u takvim uslovima

neće biti bitno različita kada se vrednosti koje su dovele do odstupanja od normalne raspodele izbace iz posmatranog skupa podataka. Što su ekstremna merenja udaljenija od centralne vrednosti, to je veći njihov uticaj na aritmetičku sredinu. Intenzitet odstupanja ekstremnih vrednosti nema apsolutno nikakav uticaj na medijanu.

2.2.1.2 Mere varijabilnosti

Standardna devijacija (SD) je najčešće upotrebljavana mera varijabilnosti. Direktno je povezana sa varijansom, obzirom da je jednaka kvadratnom korenu varijanse. Prednost standardne devijacije je što se izražava u istim jedinicama u kojima se iskazuju i merenja za koja je SD izračunata.

Standardna devijacija je bitna i za interpretaciju normalne raspodele. Malo iznad dve trećine merenja (68%) će se naći na udaljenosti od najviše jedne standardne devijacije u odnosu na aritmetičku sredinu. Na ovim tačkama se ujedno nalazi i tačka infleksije funkcije normalne raspodele (mesto na kome funkcija prelazi iz konveksne u konkavnu i obratno).

Standardna devijacija populacije se obično obeležava grčkim slovom σ , a može se izračunati ako nam je poznata udaljenost svih članova populacije (N) u odnosu na centralnu vrednost (μ).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (5)$$

Ovakva situacija je najčešće nemoguća (ne možemo znati koja je koncentracija polutanata u svakom kubnom metru vazduha, vode i sl.), pa se standardna devijacija populacije procenjuje na osnovu standardne devijacije (s) prikupljenog uzorka obima (n). Pravilno prikupljen reprezentativan uzorak će imati istu centralnu vrednost kao i populacija, međutim, u slučaju standardne devijacije javlja se sistemsko odstupanje (bias). Sistemsko odstupanje se može lako otkloniti primenom Beselove korekcije, kada se u imeniocu formule umesto n upotrebi n-1.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

Korekcija je najveća kada uzorak ima samo 2 člana, što je i očekivano jer je reprezentativnost varijabilnosti takvog uzorka minimalna. Ako uzorak ima više od 30 članova u izrazu (6) se može koristiti $1/n$ umesto $1/(n-1)$.

Varijansa je jednaka kvadratu standardne devijacije. Za obe mere varijabilnosti važi da su uvek pozitivne ili jednake nuli (takva situacija je moguća samo ako su sve vrednosti u skupu međusobno jednake). Još jedna zajednička osobina varijanse i SD je da ne zavise od apsolutne veličine vrednosti u skupu podataka, već samo od njihovih razlika. Drugim rečima skup koga čine sledeće vrednosti: 2, 3, 5, 7 i 8 će imati istu standardnu devijaciju kao i skup kome pripadaju: 102, 103, 105, 107 i 108, zato što se vrednosti iz drugog skupa razlikuju samo za vrednost konstante (100) od vrednosti iz prvog skupa, ali njihove međusobne razlike su identične.

Već je konstatovano da će merenja koja ekstremno odstupaju od centralne vrednosti imati veliki uticaj na vrednosti aritmetičke sredine. Iz formule za izračunavanje standardne devijacije se vidi da se u proračunu javlja kvadrat razlike između pojedinačnog merenja x_i i srednje vrednosti, tako da će uticaj ekstremnih vrednosti biti još veći na standardnu devijaciju nego na aritmetičku sredinu. Analogno rešenju koje postoji za mere centralne tendencije, kada je umesto aritmetičke sredine upotrebljena medijana, tako se i za procenu varijabilnosti može upotrebiti interkvartilni raspon umesto standardne devijacije. **Interkvartilni raspon** je jednak razlici između prvog Q_1 i trećeg kvartila Q_3 , između kojih se nalazi onih 50% merenja koja su najbliža centralnoj vrednosti. Interkvartilni raspon je vrlo robusna mera varijabilnosti, na koju ne utiče intenzitet odstupanja ekstremnih vrednosti u odnosu na centralnu vrednost.

Standardna devijacija, varijansa i interkvartilni raspon spadaju u **apsolutne mere varijabilnosti** zato što im se može pripisati odgovarajuća fizička jedinica u skladu sa ekohemijskim parametrom čiju varijabilnost izražavaju. Treba napomenuti i **relativne mere varijabilnosti** koje su bezdimenzionog karaktera. Oni nemaju fizičku jedinicu, a mogu se iskazati i u procentima.

Koeficijent varijacije je jednak količniku standardne devijacije i aritmetičke sredine.

$$C = \frac{s}{\bar{x}} \quad (7)$$

Ukoliko se koeficijent varijacije pomnoži sa 100, dobija se procentualni odnos standardne devijacije u odnosu na srednju vrednost, koji se naziva **relativna standardna devijacija (RSD)**. Ovakav način iskazivanja varijabilnosti je naročito pogodan kada se porede varijabilnosti ekohemijskih parametara različitih redova veličina. Pošto je koeficijent varijacije bezdimenziona veličina, moguća su poređenja ekohemijskih parametara koji imaju različite jedinice, npr. koncentracije polutanata (mg/dm³) i elektroprovodljivosti (S/cm). Upotreba koeficijenta varijacije je ograničena kod parametara koji imaju srednje vrednosti bliske nuli, zato što će ukoliko je aritmetička sredina previše mala, koeficijent varijacije imati veoma velike vrednosti.

Koeficijent disperzije je sličan koeficijentu varijacije, samo što se on računa tako što se varijansa podeli aritmetičkom sredinom. **Normalizovano odstupanje** se može dobiti za bilo koje pojedinačno merenje kada se razlika između merenja (x_i) i aritmetičke sredine podeli standardnom devijacijom (s). Normalizovano odstupanje se naziva i **z-vrednost**.

$$z = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (8)$$

Kvartilni koeficijent disperzije je relativna mera disperzije koja je otpornija na uticaj ekstremnih vrednosti od koeficijenata varijacije i disperzije, zato što se oslanja na prvi Q_1 i treći Q_3 kvartil. Lako se izračunava, tako što se interkvartilni raspon podeli zbirom prvog i trećeg kvartila.

$$C_q = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1 + Q_3} \quad (9)$$

2.2.1.3 Mere oblika raspodela obeležja

Da bi se dobile informacije o obliku raspodele, a ne samo o intenzitetu odstupanja od centralne vrednosti, potrebno je izračunati koeficijente spljoštenosti i asimetričnosti. Koeficijent asimetričnosti opisuje koliko je kriva raspodele deformisana na svojim krajevima, dok koeficijent spljoštenosti pruža informacije o obliku krive, tj. da li je kriva raspodele izdužena ili spljoštena.

Koeficijent asimetričnosti (γ_1) je standardizovani treći moment funkcije raspodele, koji se dobija tako što se treći centralni momenat (μ_3) podeli trećim stepenom standardne devijacije (s):

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{s^3} \quad (10)$$

Koeficijent asimetričnosti pruža informacije o obliku raspodele. Ako je raspodela idealno simetrična, koeficijent je jednak nuli. Ukoliko je koeficijent asimetričnosti negativan ili pozitivan, raspodela je deformisana na levu ili desnu stranu, respektivno. Na žalost, koeficijent nam ne nudi nikakve informacije od obliku deformiteta funkcije raspodele. Npr. koeficijent asimetričnosti može biti pozitivan ili ako funkcija raspodele ima izražen desni rep (javljaju se merenja čije su vrednosti jako veće od centralne vrednosti) ili ako je funkcija raspodele zadebljana na desnoj strani (postoji visoka učestalost merenja koja su veća od centralne vrednosti iako njihove vrednosti ne odstupaju ekstremno mnogo). Analogna situacija je moguća i na levoj strani raspodele, kada je koeficijent asimetričnosti negativan. Iz ovoga sledi da je moguće dobiti koeficijent asimetričnosti jednak nuli i za asimetričnu raspodelu, pod uslovom da je jedan njen kraj tanji i izdužen, dok je drugi kraj kraći i zadebljan. Ipak ovakve situacije ne moraju biti preterano česte, tako da je koeficijent asimetričnosti i dalje jedan od osnovnih parametara za opisivanje oblika disperzije.

Koeficijent spljoštenosti je važan za opisivanje oblika krive. Računa se na osnovu četvrtog momenta distribucije (μ_4) i standardne devijacije (s):

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4}{s^4} - 3 \quad (11)$$

Količnik četvrtog momenta distribucije i standardne devijacije se umanjuje za 3, da bi vrednost koeficijenta za normalnu raspodelu bila jednaka nuli, međutim, određeni programski paketi ne koriste ovu korekciju, pa je potrebno obratiti pažnju na računski proces prilikom interpretacije rezultata. Raspodele kod kojih je koeficijent spljoštenosti jednak nuli nazivaju se **mezokurične raspodele**, ukoliko je koeficijent negativan raspodela će biti **platikurična**, a pozitivni koeficijenti su odlika **leptokuričnih** raspodela. Platikurične raspodele imaju zaravljen, a leptokurične izdužen oblik.

2.3 Metode za detekciju i poređenje trendova

Jedno od ključnih pitanja prilikom obrade podataka je da li se među njima može uočiti pojava trenda. Prilikom analize trendova mogu se razmatrati vremenski i prostorni trendovi. Vremenski trendovi se određuju poređenjem vrednosti ekohemijskih parametara u odnosu na posmatrani vremenski period. Moguće je izdvojiti samo merenja koja su prikupljena tokom jednog meseca ili godišnjeg doba. U tom slučaju se analiziraju sezonski vremenski trendovi.

Prostorni trendovi se dobijaju poređenjem vrednosti ekohemijskih parametara u odnosu na prostorni raspored odabranih mernih mesta. Moguće je izvršiti i određivanje sezonskih prostornih trendova, ukoliko se odaberu merenja prikupljena samo tokom određenog dela godine (mesec, godišnje doba i sl.).

2.3.1 Karakterizacija trendova

Linearna regresija je osnovni model koji se može iskoristiti za modelovanje veze između zavisne promenljive (vrednost ekohemijskog parametra) i nezavisne promenljive (vreme ili prostorna pozicija mernog mesta). Ukoliko se u modelu javlja više od jedne nezavisne promenljive, onda se proces modelovanja naziva multipla linearna regresija.

Prosta linearna regresija može uz pomoć metode najmanjih kvadrata pronaći parametre prave koja je modelovana tako da je minimalizovano rastojanje između tačaka dobijenih na osnovu merenja i tačaka koje predviđa modelovana prava. Ova rastojanja se nazivaju reziduali i analizom njihovih vrednosti se može zaključiti da li izabrani model adekvatno opisuje trend, da li su prisutni autlajeri, da li su vrednosti reziduala normalno raspoređene i homoskedastične. Ekstremne vrednosti su naročito opasne ako se jave na početku ili kraju ispitivane serije jer je tada njihov uticaj na koeficijent pravca prave najveći. Ako se ekstremna vrednost javi na sredini serije, ona će uticati samo na odsečak na y osi. Uticaj ometajućih faktora na detekciju trenda je u velikoj meri umanjen usled toga što linearna regresija nije primenjivana na izvorne podatke, već na redukovani skup podataka koji je dobijen računanjem godišnjih i mesečnih medijana. Ovaj postupak je detaljnije objašnjen u poglavlju *Materijali i metode*.

Da li je trend uzlazan ili silazan se zaključuje na osnovu vrednosti koeficijenta pravca. Njegova apsolutna vrednost umnogome zavisi od odnosa promenljivih x i y. Ako je vrednost koeficijenta pravca izuzetno mala to ne znači nužno i da trend nije statistički značajan, već je moguće i da je priroda zavisnosti takva da se vrednost zavisno promenljive y veoma malo menja u odnosu na promenu vrednosti nezavisno promenljive x.

Statistička značajnost trenda se može proceniti na osnovu korelacije između zavisne i nezavisno promenljive. Jačina korelacije se meri vrednostima korelacionih koeficijenata. Pored Pirsonovog koeficijenta koji se nalazi u najširoj upotrebi, postoje i mnogobrojni neparametrijski koeficijenti poput Spirmanovog ili Kendalovog koeficijenta, koji se zasnivaju na rangiranim podacima.

Vrednost Pirsonovog koeficijenta (R) se kreće od -1 (u slučaju negativne međuzavisnosti) do +1 (koja se javlja u slučaju direktne proporcionalnosti). Kada se vrednost zavisne promenljive (y), menja nezavisno od vrednosti nezavisno promenljive (x), tada će R biti približno jednako nuli. Pirsonov koeficijent će imati velike vrednosti (bliske +1) kada su vrednosti y promenljive u skladu sa vrednostima x (obe imaju male vrednosti na početku, a velike na kraju serije). Još jedan način da se interpretira ova pojava se ogleda u tome da je Pirsonov koeficijent sve manji, što su tačke na grafiku udaljenije od modelovane prave (Meier et al. 2005). Pored Pirsonovog koeficijenta u upotrebi je i koeficijent determinacije, koji je jednak kvadratu od R, pa se stoga kreće u intervalu od 0 do +1.

Model proste linearne regresije se može predstaviti jednačinom:

$$y = a + bx + cx^2 + \dots \quad (12)$$

Pri čemu su a, b, c itd. koeficijenti; x je nezavisno, a y zavisno promenljiva. Pirsonov koeficijent se može dobiti pomoću jednačine:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n ((x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{(n-1) s_x s_y} \quad (13)$$

Pirsonov koeficijent je usko povezan sa koeficijentom pravca linearne prave preko odnosa standardnih devijacija vrednosti zavisne (s_y) i nezavisno promenljive (s_x):

$$b = R \frac{s_y}{s_x} \quad (14)$$

Statistička značajnost trenda se može utvrditi na osnovu rezultata t-testa (pri čemu je stepen slobode jednak n-2):

$$t = \frac{|R|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad (15)$$

Da li će rezultat biti statistički značajan ili ne zavisi od veličine Pirsonovog koeficijenta. Važno je napomenuti da čak i ako je R blisko nuli, to nužno ne znači da trend nije prisutan, jer postoji mogućnost da je odnos među varijablama takav da se ne može dobro opisati linearnim modelom.

2.4 Metode za poređenje mera centralnih tendencija

2.4.1 ANOVA i post-hoc testovi

ANOVA je metoda koja pomoću F-testa može da odredi da li u okviru poređenih skupova postoji barem jedan koji po svojoj srednjoj vrednosti statistički značajno odskače od ostalih poređenih skupova. Na osnovu rezultata F-testa se ne može zaključiti ništa o međusobnim odnosima poređenih skupova, tj. koje razlike njihovih srednjih vrednosti su statistički značajne, a koje nisu. Da bi se razlike među skupovima pobliže okarakterisale neophodno je primeniti neki od velikog broja post-hoc testova koje nam stoje na raspolaganju.

Ako je broj poređenih skupova jednak nekom broju k , onda je moguće ukupno napraviti $k(k-1)/2$ međusobnih poređenja skupova podataka. U našem slučaju poređene skupove čine merenja ekohemijskih parametara prikupljena na različitim mernim mestima. Ako se poređenja vrše na nivou značajnosti koji iznosi 0,05, to znači da postoji 5% šansi da test prijavi statistički značajnu razliku, čak i ako ona nije prisutna (greška tipa I). Ako imamo više od jednog poređenja, onda će i verovatnoća da se načini barem jedna greška prve vrste biti veća od 5%, jer se sa svakim novim poređenjem verovatnoća da napravimo grešku povećava. Post-hoc testovi su tako prilagođeni, da mogu da kontrolišu akumuliranu verovatnoću da se napravi greška prve vrste, usled primene većeg broja testova za bilateralna poređenja srednjih vrednosti. Neki od post-hoc testova su modifikovani tako da poseduju povećanu otpornost na uticaj ometajućih faktora (heteroskedastičnost, nejednake veličine poređenih skupova itd.). Post-hoc testovi mogu biti liberalniji ili konzervativniji, u zavisnosti od načina na koji se nose sa povećanom verovatnoćom da dođe do greške usled većeg broja poređenih skupova i modifikacija primenjenih radi smanjenja uticaja ometajućih faktora.

Za analizu uticaja pritoka odabrana su tri post-hoc testa : LSD - test najmanje značajne razlike (Least Significant Difference test), Tukijev HSD test (Tukey's Honest Significant Difference test) i Gejms-Hauvel (Games-Howell) test. LSD test se za kontrolu grešaka prve vrste pri velikom broja poređenja, oslanja samo na rezultat F-testa ANOVA-e. Ukoliko rezultat F-testa nije statistički značajan, što znači da se nijedan od skupova ne izdvaja od ostalih poređenih skupova, onda se rezultati LSD testa uopšte ne uzimaju u obzir, čak i ako

LSD test eventualno prijavi da postoji neka statistički značajna razlika. Tukijev test održava željeni nivo značajnosti tako što koristi Studentovu raspodelu verovatnoća. Gejms-Hauvelov (G-H) test poseduje veliku otpornost na heteroskedastičnost podataka, zato što prilikom računanja test-statistike uzima u obzir varijansu i veličinu svakog skupa podataka koji učestvuje u poređenju (Games et al. 1976).

Modifikacije koje su uvedene kod Tukijevog i G-H testa, da bi imali bolju kontrolu grešaka tipa I tokom višestrukih poređenja skupova podataka ih čine konzervativnijim u odnosu na LSD test. Razlike korišćenih testova se mogu iskoristiti radi procene njihove objektivnosti. Ukoliko sva tri testa podele poređene skupove podataka u identične podgrupe, bez obzira na to koliko su konzervativni ili otporni na uticaje ometajućih faktora, onda imamo dodatni razlog da verujemo da su uočene razlike i sličnosti među poređenim skupovima realno prisutne. Slični rezultati post-hoc testova sugerišu da registrovane razlike među poređenim skupovima nisu uočene kao posledica delovanja ometajućih faktora ili modifikacija koje utiču na konzervativnost testa.

2.4.2 Neparametrijski testovi za poređenje centralnih tendencija

Kraskal-Valis (Kruskal-Wallis) test i Man-Vitni (Mann-Whitney) test spadaju u neparametrijske testove koji se baziraju na rangiranju podataka. Man-Vitni (M-W) test je ekvivalentan Kraskal-Valisovom (K-V) testu primenjenom na poređenje samo dva skupa podataka (Kruskal et al. 1952, Vargha et al. 1998). Rangiranje je u stanju da obezbedi normalnu raspodelu i homoskedastičnost podataka (Fagerland et al. 2009, Zimmerman 2011). Nakon rangiranja će redosled vrednosti u transformisanim skupovima biti isti kao i u originalnim skupovima podataka, međutim, nije isključeno da skup koji je imao manju aritmetičku sredinu ili medijanu, nakon rangiranja dobije veće vrednosti aritmetičke sredine ili medijane rangova, u odnosu na drugi skup sa kojim se poredi (Kruskal et al. 1952). Ukoliko se poredе dve populacije sa različitim raspodelama (npr. asimetrične raspodele sa repovima u suprotnim pravcima), rangiranje može voditi ka pogrešnim zaključcima.

K-W i M-W testovi se ponekad navode kao neparametrijske alternative ANOVA-i i t-testu za poređenje centralnih tendencija (Khan et al. 2003), međutim, ova dva testa nemaju

apsolutno identičnu nultu hipotezu kao F-test ANOVA-e. Ovi testovi su ekvivalentni samo pod uslovima pod kojima važi tzv. *pure shift* model, koji podrazumeva da poređeni skupovi imaju iste raspodele i opsege, te stoga nemaju različite varijanse, nivoe asimetričnosti i spljoštenosti (Fagerland et al. 2009). Ako se vrednosti poređenih skupova razlikuju samo za određenu razliku (konstantu), onda se može uzeti da ANOVA i K-W tj. M-W i t-test imaju istovetne nulte hipoteze. U suprotnom važi da ANOVA poredi aritmetičke sredine populacija, dok testovi zasnovani na rangiranju podataka poredе celokupne populacije (Vargha et al. 1998). Nulta hipoteza ANOVA-e je da poređeni skupovi pripadaju populacijama sa jednakim aritmetičkim sredinama, dok je nulta hipoteza K-W testa da poređeni skupovi imaju jednake prosečne vrednosti rangiranih podataka. Početna pretpostavka K-W testa je da postoji jednaka verovatnoća ($P=0,5$) da će nasumično odabrana vrednost iz jednog skupa biti veća (ili manja) od nasumično odabranih vrednosti svih ostalih poređenih skupova (Kruskal et al. 1952, McDonald 2009).

Osobina K-W testa da poredi populacije na generalnom nivou, umesto da se fokusira na njihove aritmetičke sredine (Vargha et al. 1998), je dobro uskladjena sa ciljevima ove disertacije. Još jedna pozitivna osobina K-W i M-W testova je da se iz populacija ne moraju izbacivati ekstremne vrednosti, jer se njihov negativan uticaj značajno umanjuje putem rangiranja podataka.

Ometajući faktori kao što su: heteroskedastičnost, nejednaka veličina poređenih skupova, podaci sa izrazitim odstupanjima od normalne raspodele, asimetričnost raspodele koja ima repove na suprotnim stranama, mogu negativno uticati i na objektivnost K-W i M-W testova. Iako postoji mogućnost da ometajući faktori utiču na nivoe značajnosti K-W i M-W testova, njihovi uticaji se često poništavaju. Rangiranje podataka je svejedno u stanju da umanjuje heteroskedastičnost podataka, umanjuje uticaj autlajera i smanjuje ekstremne odnose između varijanse i aritmetičke sredine (Vargha et al. 1998, Zimmerman 2011). Relativno ujednačene veličine poređenih skupova podataka imaju pozitivan doprinos otpornosti korišćenih testova za poređenje centralnih tendencija (Vargha et al. 1998, Kasuya 2001, Ruxton 2006).

2.5 Neophodni uslovi za primenu ANOVE i ometajući faktori

2.5.1 Odstupanja od normalne raspodele

Normalna raspodela je vrlo važna za parametrijske statističke metode. Definisana je Gausovom krivom koja je zvonastog oblika, pa se često naziva i Gausova raspodela. Najveća verovatnoća kod normalne raspodele se javlja za vrednost koja je jednaka aritmetičkoj sredini. Pošto je kriva simetrična, aritmetička vrednost će biti jednaka medijani i modu. Ukoliko se ova tri parametra značajno razlikuju, može se sa sigurnošću pretpostaviti da posmatrana raspodela nije normalna. Tačka infleksije Gausove krive je od aritmetičke sredine udaljena za vrednost \pm jedne standardne devijacije.

Normalna distribucija je pratilac merenja koja su pod uticajem mnoštva nepredvidljivih faktora. Slučajne greške ponovljenih merenja će stoga pratiti normalnu raspodelu, kao i merenja ekohemijskih parametara koja su vršena u sredinama u kojima vladaju konstantni uslovi (što ne mora biti česta pojava).

Normalna raspodela obeležja se može normalizovati kada se od vrednosti obeležja oduzme očekivana vrednost (aritmetička sredina), a nakon toga se vrednosti podele standardnom devijacijom. Tada će se dobiti raspodela koja ima centralnu vrednost jednaku nuli, a standardnu devijaciju jednaku jedinici.

2.5.1.1 Metode za detekciju odstupanja od normalne raspodele

Prvi korak pri testiranju normalnosti raspodele bi bila inspekcija parametara deskriptivne statistike. Potrebno je proveriti da li su aritmetička sredina i medijana bliske, da li je raspodela simetrična tj. da li je koeficijent asimetričnosti blizak nuli i kako su raspoređene vrednosti bliske minimalnoj i maksimalnoj vrednosti. Kada je raspodela normalna, oko 95% merenja se nalaze u rasponu od najviše 2 standardne devijacije od središnje vrednosti raspodele, što znači da bi tek svako dvadeseto merenje trebalo da izađe iz ovog opsega. Takođe važi da 99,7% merenja treba da bude između 3 standardne devijacije u odnosu na aritmetičku sredinu, dakle od 1000 merenja tek 3 bi trebalo da budu ekstremnija od ovih granica. Ako je neko od ovih pravila narušeno, to ne znači da raspodela

ne može biti normalna, već se takva pretpostavka mora proveriti odgovarajućim statističkim testom.

Najbrži način da se proveri da li je raspodela normalna je da se primeni neka vizualna metoda. **Histogrami** prikazuju učestalosti pojavljivanja merenja u zavisnosti od njihovih vrednosti. Histogrami su laki za razumevanje, međutim, nije lako prepoznati da li je raspodela normalna ili nije isključivo na osnovu oblika histograma. Oblik histograma u mnogome zavisi i od toga kako su definisane granice intervala na X osi, pa tako isti podaci mogu imati histograme različitog oblika, u zavisnosti od toga kako su intervali definisani.

Histogrami spadaju u **vizualne metode** za proveru normalnosti. Još jedna metoda iz ove grupe su **Q-Q grafici**. Ovaj tip grafika se može koristiti i za ispitivanje drugih raspodela sem normalne. Konstruiše se tako što se na ose nanose kvantili po kojima je ovaj tip grafika i dobio ime. Kvantili su vrednosti koje dele skup podataka na jednake delove, najpoznatiji kvantil je medijana koja deli skup podataka na jednake polovine. Na ordinatu Q-Q grafika se nanose kvantili teorijske raspodele, a na apscisu kvantili dobijeni iz analiziranih podataka. Ako se kvantili ispitivanog skupa podataka idealno poklapaju sa kvantilima teorijske raspodele, sve tačke na grafiku će biti na liniji koja polovi grafik po dijagonali.

Normalnost raspodele se može proveriti i statističkim testovima. Da bi se primenio **Kolmogorov-Smirnov test** (Kanji 2006), neophodno je da se nacrtaju kriva kumulativne učestalosti. Zatim se upoređuje sa kumulativnom krivom učestalosti normalne raspodele koja ima "S" oblik. Traži se maksimalno odstupanje (D) između teorijske krive i one koja je nacrtana na osnovu analiziranih podataka. Prilikom određivanja odstupanja poželjno je primeniti Lilliefors korekciju. Ukoliko je odstupanje dovoljno veliko, odbacuje se nulta hipoteza da je odstupanje nastalo samo kao plod slučajnosti. Kolmogorov-Smirnov test se može primeniti samo na skupove podataka koji imaju kontinualnu distribuciju, što znači da kumulativna funkcija ne sme imati izrazito stepenast oblik. U suprotnom će Kolmogorov-Smirnov test diskontinualne delove funkcije pogrešno prepoznati kao odstupanja od normalnosti. Ova pojava je neminovna kada je preciznost merenja loša, a merenja se nalaze u uskom opsegu vrednosti.

Šapiro-Vilk (Shapiro-Wilk) test (Shapiro et al. 1965) je znatno kompleksniji od Kolmogorov-Smirnov testa po pitanju računanja test-statistike, međutim, takođe ima i veću moć da uoči odstupanja od normalnosti (Razali et al. 2011).

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (16)$$

Za proračun statističke vrednosti testa (W) neophodno je izračunati niz konstanti (a_i), koje se množe sa rangiranim merenjima ($x_{(i)}$). Konstante a_i se računaju na osnovu aritmetičkih sredina, varijansi i kovarijansi uzorka koji ima n članova i nezavisne kontinualne varijable koja ima normalnu raspodelu.

2.5.2 Ekstremne vrednosti – autlajeri

Ekstremne vrednosti su merenja koja odudaraju od ostatka populacije. U upotrebi su i drugi nazivi kao što su spoljašnje vrednosti ili anglicizam, autlajeri. Postoji više uzroka pojave ekstremnih vrednosti. Mogu se javiti: kao posledica grubih analitičkih grešaka tokom analitičkog procesa, kao posledica grešaka u obradi i transkripciji podataka, usled neadekvatnog čuvanja uzoraka ili usled pogrešnog uzorkovanja. U bilo kom od ovih slučajeva ekstremne vrednosti treba odbaciti, a zatim ispitati uzroke koji su doveli do njihove pojave i eliminisati ih. Grube analitičke greške ili greške u transkripciji se lako mogu otkriti baš na osnovu pojave ekstremnih vrednosti.

Sa druge strane, ekstremne vrednosti se često javljaju u okviru podataka koji potiču iz životne sredine kao imanentni činilac populacije koja se ispituje ili su pak posledica nekog fenomena koga bi vredelo bolje naučno opisati. Izvor ekstremnih vrednosti mogu biti jednokratni uzroci kao što su akcidentni izvori zagađenja, ekstremne klimatske pojave (poplave, suše i sl.), međutim, nekada se ekstremne vrednosti javljaju kao posledica velike varijabilnosti posmatrane populacije. Postavlja se pitanje da li je u ovim slučajevima opravdano zanemariti ekstremne vrednosti i izbaciti ih iz dalje obrade podataka, obzirom da su u pitanju merenja koja stvarno reprezentuju trenutno stanje dela populacije koji je posmatran u datom trenutku.

Ekstremne vrednosti su problematične zato što mogu imati veliki uticaj na mere centralne tendencije i mere varijabilnosti. Ovde se prvenstveno misli na aritmetičku sredinu

i standardnu devijaciju, međutim, ni druge složenije statističke metode nisu imune na uticaj ekstremnih vrednosti. Ako ne izbacimo ekstremne vrednosti iz deskriptivne statistike, rizikujemo da dobijemo preuveličanu standardnu devijaciju i bitno različitu vrednost aritmetičke sredine od one koja bi se dobila analizom ostalih merenja. Sa druge strane, ako ih izbacimo iz razmatranja, možda više nećemo imati objektivnu sliku posmatrane populacije. Uticaj ekstremnih vrednosti se može umanjiti ili potpuno izbeći primenom neparametrijskih metoda. Konkretni primer je upotreba medijane umesto aritmetičke sredine ili interkvartilnog raspona umesto standardne devijacije.

Uticaj ekstremnih vrednosti zavisi od njihovog broja i od toga koliko su udaljene od ostalih merenja. Veći broj međusobno bliskih ekstremnih vrednosti može dovesti do njihovog maskiranja, jer pojedine statističke metode (npr. Q test) nisu u stanju da se nose sa ovom pojavom. Što je ekstremna vrednost udaljenija od prosečne vrednosti, to je veći njen uticaj na mere varijabilnosti i centralne tendencije. Takođe nije svesjedno ni da li će se ekstremna vrednost naći u uzorku koji se sastoji od manjeg ili većeg broja merenja.

2.5.3 Statističke metode za detekciju ekstremnih vrednosti

Postoje situacije kada je prisustvo ekstremnih vrednosti očigledno, na primer kada ekstremna vrednost odskoče za 10 standardnih devijacija od prosečne vrednosti. Međutim, kako prepoznati ekstremnu vrednost kada je ona mnogo bliža centralnoj vrednosti ili kada celokupan uzorak ima veliku varijabilnost? U tom slučaju empirijski pristup više nije adekvatan, pa je neophodno primeniti statističke metode. One pružaju jasan kriterijum u obliku numeričke vrednosti, na osnovu koga je moguće doneti odluku sa precizno određenim stepenom pouzdanosti, da li je neko merenje ekstremna vrednost ili nije.

Problem detekcije ekstremnih vrednosti je jedan od najstarijih problema obrađivanih u statistici, a radovi koji se bave ovom tematikom su objavljivani još u 19. veku, npr. Pierce (1852). Da bi se odredilo da li je neko merenje ekstremna vrednost, potrebno je znati koji tip distribucije podataka je zastupljen u okviru posmatranog uzorka. Većina testova podrazumeva da je raspodela normalna. Posebno je važno da raspodela bude barem približno normalna, baš u onom delu koji je najviše pod uticajem ekstremnih vrednosti, a to je na krajevima raspodele (levi i desni krak). U slučaju da raspodela nije normalna,

primenjeni statistički testovi bi mogli da prijave da ispitivana vrednost odskoče od ostalih vrednosti u uzorku, ne zato što je odstupanje značajno, već zato što testovi registruju odstupanja od normalne raspodele.

Testovi za detekciju ekstremnih vrednosti se mogu podeliti na one koji se primenjuju na situacije kada imamo samo jednu ekstremnu vrednost i na testove koji se koriste za skupove podataka sa više ekstremnih vrednosti. Pojedini testovi zahtevaju čak i da se tačno precizira koliko se ekstremnih vrednosti očekuje u uzorku. Pošto je prilikom izbora testa za detekciju ekstremnih vrednosti bitno znati da li očekujemo jednu ili više ekstremnih vrednosti, poželjno je pre izbora statističkog testa, grafički proveriti da li se u uzorku očekuje jedna ili više ekstremnih vrednosti. U tu svrhu su nam na raspolaganju histogrami, Q-Q grafici ili boksplot („kutijasti“) grafici. Analiza grafika će nam pružiti ne samo informacije o broju potencijalnih ekstremnih vrednosti, već i o njihovom međusobnom odnosu: da li se nalaze sa iste strane u odnosu na centralnu vrednost, koliko su ekstremne vrednosti međusobno bliske (što je veoma važno ako se želi preduprediti maskiranje), da li je raspodela normalna i kako se raspodela ponaša na levom i desnom kraju (repu).

Ukoliko je broj ekstremnih vrednosti manji, onda je poželjno upotrebiti **Diksonov test**, koji je poznat i kao **Q-test** (Dean et al. 1951). Diksonov test se uglavnom koristi kada je prisutan samo jedan autlajer, međutim, postoje varijacije Diksonovog testa koje su prilagođene skupovima podataka koji imaju više od jedne ekstremne vrednosti.

Grabsov test se može uspešno primeniti i na skupove podataka koji imaju više stotina članova. Test-statistika (G) se lako računa na osnovu standardne devijacije (s) i aritmetičke sredine (\bar{x}) (Miller et al. 2005).

$$G = \frac{(x_i - \bar{x})}{s} \quad (17)$$

Mane Grabsovog testa su što je predviđen da se primenjuje samo na skupove koji imaju samo jednu ekstremnu vrednost i što se oslanja na aritmetičku sredinu i standardnu devijaciju. Obe ove veličine su pod velikim uticajem ekstremnih vrednosti, tako da postoji opasnost da vrednost aritmetičke sredine bude previše pomerenka ka vrednosti autlajera x_i , a da velika standardna devijacija dodatno umanji vrednost G .

Test generalizovanog ekstremnog studentizovanog odstupanja (generalized extreme Studentized deviate – ESD) je vrlo sličan Grabsovom testu, jer se test-statistika računa na isti način (Rosner 1983). Razlikuje se po kritičnim vrednostima koje su niže u slučaju da se u analiziranom skupu podataka javi više od jedne ekstremne vrednosti. Na ovaj način se umanjuje međusobno maskiranje autlajera, do koga dolazi kada ispitivani skup podataka ima nekoliko međusobno bliskih ekstremnih vrednosti. U slučaju da skupovi podataka imaju veliki broj merenja, razlika između kritičnih vrednosti ova dva testa neće biti drastična, tako da će rezultati ESD testa i višestruke sukcesivne primene Grabsovog testa davati prilično slične rezultate.

2.5.4 Procedure za regulisanje uticaja ekstremnih vrednosti

Da li će ekstremne vrednosti biti zadržane ili izbačene iz interpretacije rezultata i dalje statističke obrade zavisi od prirode istraživanja i tipa populacije koja se ispituje. Prva mogućnost je da se ekstremne vrednosti zadrže bez ikakvih intervencija, međutim, ovaj pristup otežava primenu parametrijskih statističkih metoda, koje gube na objektivnosti kada ekstremne vrednosti naruše normalnu raspodelu.

Neparametrijske metode su otpornije na uticaj ekstremnih vrednosti, ali one istovremeno imaju i manju moć u odnosu na parametrijske metode, zato što koriste manju količinu informacija u odnosu na parametrijske testove. Ekstremne vrednosti je moguće zadržati u obradi podataka ako bi se pronašla odgovarajuća transformacija koja će minimalizovati njihov uticaj. Transformacije su u stanju da smanje uticaj bočnih deformacija raspodele koje su povezane sa pojavom ekstremnih vrednosti. Postoje situacije u kojima nije moguće primeniti pojedine transformacije, npr. logaritmovanje se može vršiti samo sa vrednostima većim od nule. Ovakvi problemi se uspešno prevazilaze dodavanjem konstante pre logaritmovanja ili primenom neke druge matematičke operacije.

Trimovanje podataka je procedura kod koje se izbacuje određen procenat vrednosti sa oba kraja raspodele, npr. 10% najvećih i najmanjih vrednosti. Među izbačenim vrednostima će se naći i ekstremne vrednosti. Sličan postupak se primenjuje i kod vinzorizacije. Vinzorizacija se razlikuje od trimovanja po tome što se umesto izbacivanja, vrednosti zamenjuju najmanjim ili najvećim preostalim merenjima u skupu podataka (Ferguson

1961). Na primer ako se skup merenja procenta zasićenja kiseonikom sastoji od sledećih vrednosti: 80%, 85%, 92%, 94%, 95%, 96%, 98%, 105% i 130%, vinzorizacijom će vrednost od 80% biti zamenjena sa još jednom vrednošću od 85%, a umesto 130% skup će dobiti još jedno merenje od 105%. Na ovaj način se ne menja ukupan broj merenja u skupu podataka, niti se utiče na njihov relativni raspored.

Bitno je napomenuti da su mišljenja o opravdanosti izbacivanja ekstremnih vrednosti oprečna. Pojedini autori smatraju da se autlajeri ne smeju izbacivati ni pod kojim uslovima, jer predstavljaju sastavni deo populacije koja se ispituje. Sem toga pretpostavlja se da će se ekstremne vrednosti javiti i u ponovljenim eksperimentima ili analizama. Stoga bi njihovo izbacivanje stvorilo pogrešna očekivanja i krivu sliku o predmetu merenja. Sa druge strane je mišljenje da izbacivanje ekstremnih vrednosti nosi mnogo manji rizik (pogotovu ako je u pitanju simetrično trimovanje ili vinzorizacija) po objektivnost ispitivanja od zadržavanja sumnjivih vrednosti. Čak se preporučuje da se kod testova za detekciju autlajera prag značajnosti (α) postavi na 0.2, u situacijama kada je populacija opterećena velikim brojem ekstremnih vrednosti (Ferguson 1961).

Koji pristup bi bilo najbolje primeniti zavisi i od prirode ispitivane populacije, što se može ilustrovati sa sledećim primerima. Ukoliko se tokom dužeg vremenskog perioda u jednakim intervalima prati količina polutanta koji se prikuplja na atmosferskom filteru, onda nije poželjno izbacivati ekstremne vrednosti jer bi ukupna količina prikupljenog polutanta bila potcenjena. Drugi primer bi bilo praćenje turbiditeta rečne vode tokom jedne godine. Ako bi se uključile i ekstremne vrednosti koje se dobijaju tokom poplava, dobila bi se prevelika prosečna vrednost, koja previše pesimistično oslikava uobičajeno stanje u ispitivanoj sredini. U situacijama kada ekstremne vrednosti potiču od grubih analitičkih grešaka ili će se na podatke primeniti parametrijska statistička metoda, na koju autlajeri imaju izražen negativan uticaj (npr. računanje Pirsonovog koeficijenta), onda bi svakako trebalo izbaciti ekstremne vrednosti iz analiziranog skupa podataka.

2.5.5 Uslov nezavisnosti podataka

Nezavisnost podataka može biti narušena na više načina i to: prisustvom ekstremnih vrednosti, trenda, diskontinuiteta, korelacija među analiziranim skupovima podataka i autokorelacija unutar pojedinačnih skupova (Bennett 1951).

Ako u seriji merenja relativno ustaljenih vrednosti dolazi do povremene pojave izrazito ekstremnih vrednosti, postavlja se pitanje da li pri njihovom nastanku dolazi do uticaja još nekog dodatnog faktora. Diskontinuitet se može javiti u okviru vremenske serije, kada u ispitivanoj populaciji dođe do neke bitne promene npr. izgradnja brane na toku reke, ili kada se bitno promeni analitička metoda određivanja ispitivanog analita, pod pretpostavkom da je ranija metoda imala sistemsku grešku. Diskontinuitet se može lako otkriti vizualnom inspekcijom podataka.

Ukoliko je u ispitivanom skupu podataka prisutan trend, onda se na osnovu početne vrednosti serije može predvideti u kom će se opsegu kretati krajnja vrednost. Što je trend izraženiji, to je mogućnost predviđanja bolja, a nezavisnost podataka manja.

Korelisanost podataka se može javiti u dva oblika. Prvi je korelacija podataka između poređenih skupova. Drugi oblik je autokorelacija koja se javlja u okviru samih skupova, što znači da su merenja u skupu međusobno povezana. Kod autokorelisanih podataka je moguće da se na osnovu vrednosti jednog merenja pretpostavi kolika će biti vrednost susednih merenja ili merenja koja su na određenom razmaku.

Merenja mnogih ekohemijskih parametara neminovno moraju biti autokorelisana. Autokorelacija je prvenstveno uslovljena klimatskim faktorima. Oscilacije temperature tokom jedne godine utiču direktno i indirektno na oscilacije parametara koji su pod njenim uticajem. Npr. rastvorljivost gasova u vodi direktno zavisi od temperature, tako da će koncentracija rastvorenog kiseonika biti veća zimi, a manja leti. Temperatura posredno utiče na koncentraciju kiseonika preko živog sveta, obzirom da je aktivnost autotrofnih organizama (koji su značajan izvor kiseonika u rečnoj vodi) veća tokom toplijih meseci. Temperatura nije jedini klimatološki faktor koji dovodi do sezonalnosti. Koncentracija suspendovanih čestica je povezana sa količinom padavina. Povišene padavine deluju dvojako, spiraju čestice sa zemljišta u rečne tokove i povećaju proticaj reka što favorizuje

resuspenziju čestica sa dna reke. Kao i temperatura, tako i količina padavina sledi određene zakonitosti, pa će pojedini meseci i doba godine biti kišoviti od drugih. Sezonske varijacije u količini padavina uslovljavaju pojavu sezonskih varijacija u količini suspednovanih čestica. Pravilne oscilacije pojedinih parametara postoje čak i na dnevnom nivou kao posledica smenjivanja dana i noći, međutim, one nisu predmet ovog istraživanja, jer su merenja vršena uvek u isto doba dana.

Sezonalnost takođe može biti posledica antropogenih faktora. Veliki izvor nutrijenata u rečnim vodama je poljoprivreda. Primena azotnih i fosfornih đubriva je sezonskog karaktera i radi se jednom ili dva puta godišnje. Spiranje đubriva pod uticajem padavina dovodi do predvidivih oscilacija nutrijenata u rečnoj vodi na godišnjem nivou.

2.5.5.1 Značaj nezavisnosti merenja

Odsustvo nezavisnosti merenja je problematično po najmanje dva osnova. Prvi problem je vezan za konceptualni model samog eksperimenta ili istraživanja. Eksperiment se postavlja da bi se potvrdila ili opovrgla određena pretpostavka. U idealnom slučaju razlika među skupovima podataka dobijenih eksperimentom poticaće od faktora čiji se uticaj želi ispitati, međutim, ako među podacima postoji korelacija, to znači da među njima postoji još neki oblik povezanosti koji utiče na podatke paralelno sa ispitivanim faktorom. Ovakva situacija je nepoželjna, jer za pravilno opisivanje i kvantifikovanje uticaja ispitivanog faktora je neophodno da svi ostali uticaji budu eliminisani ili kontrolisani. U ekstremnom ishodu uticaj ispitivanog faktora može čak pasti u drugi plan. Nezavisnost je poželjna i kada se rade ispitivanja u okviru istraživanja životne sredine. Npr. može se pratiti koncentracija toksičnih metala u različitim slojevima rečnog sedimenta. Poželjan uslov prilikom takvog istraživanja je da slojevi budu nezavisni, tj. da koncentracija u svakom sloju bude posledica isključivo hemijskog statusa reke u trenutku taloženja sedimenata i formiranja sloja. Aktivnost bentičkih organizama može da dovede do neželjenih mešanja slojeva sedimenata. Narušena nezavisnosti slojeva otežava interpretaciju rezultata, zato što koncentracija metala u sedimentu više nije samo funkcija uslova taloženja i geološke istorije sedimenta.

Neispunjen uslov nezavisnosti merenja je problematičan i sa aspekta statističke obrade podataka, što se može ilustrovati na primeru ANOVA-e. Cilj primene ANOVA-e je poređenje

centralnih vrednosti nekoliko skupova podataka. Idealno bi bilo da vrednosti članova skupova nisu međusobno korelisane. Bez obzira da li je korelacija među analiziranim skupovima prisutna ili ne, statistička vrednost F-testa će biti identična u oba slučaja. Sledeći korak je poređenje izračunate vrednosti sa kritičnom vrednošću. U ovom koraku postaje važno da li su vrednosti korelisane ili ne. Kritična vrednost se bira na osnovu broja stepeni slobode, koji prvenstveno zavisi od toga koliko svaki skup ima članova. Međutim, ako su vrednosti između skupova korelisane, broj stepeni slobode će biti manji, što će se odraziti na izbor kritične vrednosti i u krajnjem ishodu na odluku o tome da li je razlika srednjih vrednosti merenja statistički značajna ili nije. Identičan problem se javlja i kada su autokorelacije prisutne unutar pojedinačnih skupova.

2.5.5.2 Statistički testovi za proveru nezavisnosti podataka

Zavisnost između više skupova podataka se može testirati računanjem korelacionih koeficijenata. U slučaju da su podaci normalni, najbolji izbor je Pirsonov korelacioni koeficijent. Ako su podaci opterećeni uticajima ometajućih faktora, bolja opcija su neparametrijske alternative, poput Spirmanovog ili Kendalovog koeficijenta korelacije.

Autokorelacija se takođe može detektovati pomoću korelacionih koeficijenata, tako što se skup podataka poredi sam sa sobom, ali tako da se izbacij jedno ili više merenja. Računa se korelacioni koeficijent između skupa čiji su članovi: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ i identičnog skupa iz koga je izuzeta prva vrednost: x_2, x_3, \dots, x_n .

Podaci koji su nezavisni ujedno moraju biti i nasumični. Postoji više testova koji proveravaju prisustvo nasumičnosti sa različitih aspekata. **Test tačaka zaokreta** testira da li su podaci nasumični, tako što proverava koliko lokalnih maksimuma i minimuma (prelomnih tačaka) postoji u analiziranom skupu podataka (Kanji 2006). Pod lokalnim maksimumom se smatra bilo koja tačka posle koje niz vrednosti koji je uzastopno rastao počinje da opada, dok obratno važi za lokalne minimume. Ukoliko su podaci zaista nasumični, broj lokalnih maksimuma i minimuma (prelomnih tačaka) će biti velik, što znači da se u seriji podataka često smenjuju rastuće i opadajuće vrednosti. Treba napomenuti da broj prelomnih tačaka ne sme biti ni prevelik. Ukoliko linija koja spaja vrednosti merenja ima strogo cik-cak oblik, smatra se da merenja nisu nasumična, već da postoji određena

zakonitost u njihovom rasporedu. Ovakav odnos vrednosti merenja je gotovo nemoguć u velikim skupovima podataka, bilo da je reč o ispitivanjima životne sredine ili eksperimentalnim podacima, stoga se može zaključiti da je reč o falsifikovanim rezultatima.

Vald-Volfov test nizova analizira koliko uzastopnih vrednosti (u neprekinutom nizu) se nalazi sa jedne strane određene vrednosti, koja može biti aritmetička sredina, medijana ili bilo koja druga zadata vrednost (Miller et al. 2005). Ukoliko su podaci nasumični, postojaće veliki broj nizova uzastopnih vrednosti koji će imati vrednost veću ili manju od zadate vrednosti, a broj članova svakog niza će biti mali. Ukoliko je pak u skupu podataka izražena autokorelacija, postojaće dugi nizovi uzastopnih vrednosti koje su veće od aritmetičke sredine, koji se smenjuju sa dugim nizovima vrednosti koje su manje od aritmetičke sredine.

2.5.6 Heteroskedastičnost

Termin **heteroskedastičnost** je nastao kombinovanjem grčkih reči *hetero* - različit i *skedasis* – rasejanje, disperzija. Heteroskedastičnost označava heterogenu varijansu koja se može javiti kada skupovi podataka koji se porede imaju različitu disperziju vrednosti (varijansu) ili kada se varijabilnost menja u okviru jednog skupa. Klasičan primer za drugi slučaj su vremenske serije podataka, kod kojih se tokom vremena povećavaju ili smanjuju razlike među vremenski bliskim merenjima. Antonim pojma heteroskedastičnosti je **homoskedastičnost**, koja opisuje situacije kod kojih je varijansa među posmatranim skupovima podataka jednaka, a u okviru pojedinačnih skupova konstantna.

2.5.6.1 Testovi za detekciju heteroskedastičnosti

Heteroskedastičnost znatno utiče na mnoge statističke testove, stoga je do sada razvijeno mnoštvo testova koji se koriste za detekciju heteroskedastičnosti u analiziranim podacima. Bartletov test je jedan od testova koji su najduže u upotrebi, međutim, on je prevaziđen jer je dokazano da su drugi testovi poput Levinovog i Braun-Forsajt testa mnogo pouzdaniji (Olkin 1960).

Bartletov test je poznat još od 1937. godine. Premda pokazuje dobru kontrolu grešaka tipa I i ima veliku moć, veoma je zavisian od normalne raspodele. Čak i mala odstupanja od

normalnosti dovode do pogrešnih rezultata Bartletovog testa, pa tada ne može biti sigurno da li je detektovao heteroskedastičnost ili odstupanje od normalne raspodele (Box 1953, Krishnamoorthy et al. 2007).

Levinov test i **Braun-Forsajt test** imaju vrlo sličan proces izračunavanja test-statistike, sa tom razlikom da se Levinov test u računu oslanja na razliku između pojedinačnih merenja i aritmetičke sredine grupe kojoj merenja pripadaju, dok Braun-Forsajt test umesto aritmetičke sredine koristi medijanu. Oba testa su superiorna u odnosu na Bartletov test, zato što ne insistiraju da podaci imaju normalnu raspodelu.

2.5.7 Uticaj heteroskedastičnosti na testove za poređenje srednjih vrednosti

Heteroskedastičnost može negativno uticati na tačnost mnogobrojnih statističkih testova u koje spadaju i testovi za poređenje centralnih tendencija. Ukoliko se vrši poređenje srednjih vrednosti pomoću nekog od t-testova, onda je veoma važno da se odabere t-test koji je otporan na prisustvo heteroskedastičnosti. Isto važi i za ANOVA post-hoc testove, što je i očekivano, obzirom da se njihova matematička izračunavanja zasnivaju na t-testu. Zanimljivo je napomenuti i da heteroskedastičnost ne mora uticati na samu linearnu regresiju kada su u pitanju parametri jednačine prave, međutim, uticaće na veličinu i raspodelu reziduala, kao i na testove za statističku značajnost linearne regresije.

Problem heteroskedastičnosti podataka prilikom poređenja mera centralnih tendencija je odavno poznat. Razvijeno je mnoštvo alternativa i modifikacija ANOVA F-testa kao što su Velčova (Welch) ANOVA, Džejmsov (James) test, Braun-Forsajt (Brown-Forsythe) test itd. (Welch 1951, Brown et al. 1974). Oni imaju različite pristupe koji se mogu zasnivati na rangiranju analiziranih vrednosti ili na različitim modifikacijama stepena slobode. Nijedna alternativa ne nudi univerzalan odgovor na sve moguće ometajuće faktore i njihove kombinacije (Clinch et al. 1982, Lix et al. 1996, Krishnamoorthy et al. 2007).

ANOVA je relativno otporna na odstupanja od normalne raspodele (Box 1953, Tiku 1971, Clinch et al. 1982, Lix et al. 1996, Akritas et al. 2004), međutim, pojava heteroskedastičnosti može da ima ozbiljniji uticaj na rezultat F-testa (Alexander et al. 1994). Razlike među varijansama poređenih skupova ne moraju nužno imati izražen negativan uticaj na ANOVA-u ako su one umerene (Rogan et al. 1977, Weerahandi 1995, Krishnamoorthy et al. 2007).

Ova problematika je vrlo kompleksna, tako da se u određenim situacijama F-test može ponašati bolje u odnosu na alternativne testove kao što je to Velčov test (Volaufova 2009).

Negativan uticaj heteroskedastičnosti se može pojačati i dodatno iskomplikovati ako je unutar podataka prisutan još jedan ili više ometajućih faktora. Poznato je da ako poređeni skupovi podataka nisu jednake veličine, a ujedno nemaju ni sličnu varijansu, onda će se F-test ponašati preterano konzervativno ili liberalno, u zavisnosti od toga da li se veća varijansa javlja unutar skupa koji ima veći ili manji broj vrednosti u odnosu na ostale skupove (Weerahandi 1995, Lix et al. 1996, Krishnamoorthy et al. 2007). Ako skup koji sadrži najveći broj merenja ujedno ima i najveću varijabilnost, onda će se F-test ponašati konzervativnije, što znači da u određenim situacijama neće prepoznati da među centralnim vrednostima poređenih skupova postoji statistički značajna razlika. Ako pak skupovi sa najvećim brojem podataka imaju najmanju varijansu, F-test će biti preterano liberalan, što će dovesti do toga da prijavi statistički značajan rezultat i u situacijama kada to nije opravdano. Stoga je veoma poželjno da ako su podaci heteroskedastični, poređene grupe podataka imaju približno isti broj merenja da bi se povećala otpornost F-testa (Zimmerman et al. 1993, Akritas et al. 2004, Zimmerman 2004).

Dodatne komplikacije nastaju kada su uz heteroskedastičnost prisutna i odstupanja od normalne raspodele (Box 1953, Lix et al. 1996), pogotovu ako je raspodela unutar skupova koji se porede deformisana u različitim pravcima (reповi se javljaju na levoj i na desnoj strani raspodele).

Određeni faktori pozitivno utiču na otpornost ANOVA-e. Poželjno je da skupovi koji se porede imaju što veći broj podataka (Tiku 1971, Rogan et al. 1977). Ako je broj skupova čije se varijanse porede manji, otpornost F-testa će biti veća (Alexander et al. 1994, Rice et al. 1998, Akritas et al. 2004).

2.5.8 Dvofazna procedura za poređenje centralnih vrednosti bazirana na detekciji heteroskedastičnosti

Ustaljena praksa u situacijama kada se porede centralne vrednosti dva skupa podataka je da se testiranje odvija u dve faze. Prvo se pomoću odgovarajućeg testa proveriti da li je varijansa homogena, a onda se na osnovu tih rezultata donese odluka koji će test za

poređenje srednjih vrednosti biti primenjen. Ukoliko se porede samo dva skupa podataka, Studentov t-test se primenjuje kada je varijansa homogena, a Velčov t-test kada je varijansa heterogena. Na taj način se pomoću testova za detekciju heteroskedastičnosti izbegava primena Studentovog t-testa na skupove sa nejednakom varijansom, čiji je negativan uticaj opisan u prethodnom poglavlju.

Ovakav pristup je vrlo argumetovano kritikovan od strane pojedinih istraživača (Zimmerman 2004, Ruxton 2006), koji tvrde da je dvofazni metod kontraproduktivan jer ne obezbeđuje adekvatnu kontrolu grešaka tipa I. Cimerman (Zimmerman) je analizirao postupak poređenja srednjih vrednosti pri kome je Levinov test korišćen da bi se ustanovilo da li je varijansa homogena ili heterogena, nakon čega je primenjivan Studentov t-test ili Velčov t-test. Istraživanje je bazirano na upotrebi pomenutih statističkih testova, koji su primenjivani po 50.000 puta na skupove sačinjene od slučajnih brojeva. Osobine skupova su bile takve da je ukupan broj merenja u oba skupa bio ili 30 ili 60, dok je odnos veličina prvog i drugog skupa varirao od 0,2 do 5 (u prvoj krajnosti je prvi skup bio 5 puta veći od drugog, a u drugoj krajnosti je prvi skup bio 5 puta manji). Odnos standardnih devijacija (s_1/s_2) se kretao od 1 do 3.

Cimerman je potvrdio da Studentov t-test daje dobre rezultate kada su podaci homoskedastični, a da pojava heteroskedastičnosti drastično narušava objektivnost Studentovog t-testa. Velčov t-test je imao dobru kontrolu grešaka tipa I kada su podaci bili heteroskedastični. Važan zaključak Cimermanove studije je da Velčov t-test ima jednako dobru kontrolu grešaka tipa I kao i Studentov t-test, i u situacijama kada je heterogena varijansa prisutna i kada nije. Jedina prilika kada je Studentov t-test imao bolje performanse je bila u situaciji kada su podaci bili homoskedastični, a razlika u veličini poređenih skupova podataka drastična, međutim, prednost Studentovog t-testa je bila minorna.

Pošto je uočeno da Velčov t-test ima dobru kontrolu grešaka prve vrste, bez obzira da li su podaci homoskedastični ili heteroskedastični, onda primeni dvofazne procedure ne ostaje mnogo prostora da unapredi tačnost postupka za testiranje srednjih vrednosti. Cimerman je dokazao da je primena dvofazne procedure ne samo nepotrebna, već i kontraproduktivna. Kada su podaci homoskedastični, dvofazna procedura će davati jednako tačne rezultate kao i kada se Studentov t-test i Velčov test primene bez prethodne provere

heteroskedastičnosti. Kada se varijansa ispitivanih skupova izrazito razlikuje ($s_1/s_2 > 2$), dvofazna procedura daje jednako dobre ili neznatno lošije rezultate u odnosu na Velčov t-test, dok su performanse Studentovog t-testa drastično pogoršane. Dvofazna procedura počinje da zaostaje za Velčovim t-testom, kada su varijanse testiranih skupova umereno nejednake ($1 < s_1/s_2 < 2$). Ovaj zaostatak očigledno nastaje zbog ograničene moći Levinovog testa da prepozna sve situacije kada je heteroskedastičnost prisutna, nakon čega pogrešno sugeriše da je opravdano primeniti Studentov t-test, koji ima znatno lošiju kontrolu grešaka tipa I. Kada razlika varijansi postaje drastičnija, smanjuje se verovatnoća da će Levinov test prevideti pojavu heteroskedastičnosti, a primena superiornijeg Velčovog t-testa postaje učestalija. Nakon sumiranja svih rezultata Cimermanove studije, nameće se zaključak da dvofazna procedura nije samo nepotrebna, nego čak ima i povećanu učestalost grešaka tipa I, te da je najbolja opcija uvek primenjivati Velčov t-test.

2.6 Transformacije

ANOVA i t-testovi spadaju u parametrijske testove i pre njihove primene se moraju zadovoljiti određeni uslovi (Boslaugh et al. 2008, Sokal et al. 2009). To znači da ometajući faktori: odstupanja od normalne raspodele, prisustvo ekstremnih vrednosti, heteroskedastičnost, pojava autokorelacije unutar i korelacije među ispitivanim skupovima podataka, moraju biti ili odsutni ili njihovo prisustvo mora biti na odgovarajućem nivou koji se može tolerisati. Ukoliko su ometajući faktori prisutni u meri koja prevazilazi otpornost primenjenih statističkih testova, oni se ne mogu primeniti jer rezultati testa neće biti validni. Tada se mora naći alternativan test, koji zahteva drugačije uslove prilikom primene ili se sami podaci moraju transformisati tako da zadovoljavaju uslove testa.

Prema transformacijama postoji određen otpor, jer se nakon toga više ne operiše originalnim vrednostima, pa nastaje dojam da se na neki način vara. Ovaj otpor nije opravdan, a upotreba transformisanih podataka je veoma prisutna u hemiji. Najrašireniji primer je računanje pH vrednosti, pri čemu se koncentracija H^+ jona logaritmuje i množi sa -1. Upotreba transformacija je opravdana ako zadovoljava uslov da redosled vrednosti ostaje nepromenjen. Ako se skup sastoji od n članova (x_i) poređanih po veličini i za koje važi da se x_2 nalazi između x_1 i x_3 , x_3 između x_2 i x_4 , ..., x_{n-1} između x_{n-2} i x_n , onda isto mora važiti i za transformisane vrednosti. Ono što može da se menja i što jeste smisao primena transformacija je relativna udaljenost između vrednosti koje čine skup podataka.

Ako transformisane vrednosti zadovoljavaju uslove testa, onda se test može primeniti. Apsolutno je obavezno da transformacija bude primenjena na sve podatke na koje se primenjuju testovi. Npr. ako je cilj da se pomoću ANOVA-e uporede centralne vrednosti 3 različita skupa podataka, od kojih drugi i treći skup nemaju normalnu raspodelu, onda se transformacija mora primeniti na sva 3 skupa, bez obzira da li su ometajući faktori prisutni u svakom od njih. Ukoliko se transformišu samo drugi i treći skup, a prva skup ostane nepromenjen, pa se nakon toga primeni ANOVA, dobiće se krajnje pogrešni rezultati. Daleko manja šteta bi nastala da je ANOVA primenjena bez ikakve transformacije podataka. Mora se voditi računa i da transformacija mora biti uspešna u otklanjanju ometajućih faktora u svim skupovima na koje se primenjuje. Ako bi u gorepomenutom primeru transformacija uspešno otklonila ometajuće faktore samo u drugom, ali ne i u trećem skupu podataka na

koje treba primeniti ANOVA-u, onda se ipak mora naći alternativna metoda za poređenje centralnih vrednosti umesto ANOVA-e.

Ukoliko transformacija otkloni prisustvo ometajućih faktora, na transformisanim podacima se mogu primeniti testovi čiji uslovi za promenu nisu bili zadovoljeni usled prisustva ometajućih faktora. Transformisane vrednosti se mogu dalje obrađivati, bilo da su u pitanju matematičke operacije ili primena deskriptivne statistike. Ne sme se ispustiti iz vida da je nakon toga obavezna obrnuta transformacija u prvobitni sistem vrednosti. Npr. koncentracija H^+ jona od 0,01 mol/l se može transformisati u pH vrednost, a K_w u pK_w . Na osnovu ovih transformisanih vrednosti se dobija da je $pOH = pK_w - K_w = 14 - 2 = 12$. Da bi se dobila koncentracija OH^- jona, neophodno je uraditi obrnutu transformaciju nakon čega se dobija da je $C(OH^-) = 10^{-12}$ mol/l. Ovo je vrlo jednostavan primer, ali isti princip važi i pri komplikovanim operacijama. Ujedno je demonstrirano kako davanje rezultata transformisanih varijabli, bez vraćanja u originalni sistem vrednosti, dovodi do drastičnih grešaka.

Transformacije se uglavnom primenjuju da bi se podaci prilagodili parametrijskim metodama, jer su one zahtevnije po pitanju uticaja ometajućih faktora, međutim, utvrđeno je da određeni ometajući faktori poput heteroskedastičnosti i odstupanja od normalne raspodele mogu imati negativan uticaj i na moć neparametrijskih testova (npr. Man-Vitni testa) (Zimmerman 1995, Zimmerman 1998).

Na raspolaganju je veliki izbor transformacija koje se mogu primeniti: stepenovanje, korenovanje, računanje recipročnih vrednosti, logaritmovanje itd. Boks-Koks transformacije (Box et al. 1964) su pogodne zato što je u okviru njihove grupe moguće naći transformacije koje mogu da umanje različite uticaje ometajućih faktora. Boks-Koks transformacije se primenjuju tako što se vrednosti stepenuju u skladu sa formulom:

$$y^{(\lambda)} = \begin{cases} \frac{y^\lambda - 1}{\lambda} & (\lambda \neq 0) \\ \log y & (\lambda = 0) \end{cases} \quad (18)$$

Stepen λ može biti veći ili manji od jedinice, od čega zavisi da li se transformacija svodi na stepenovanje ili korenovanje. Ako je λ manje od nule, transformacija postaje inverzna. Boks-Koks transformacije imaju ograničenje da se mogu primeniti samo na vrednosti koje su različite od nule. Ako je veličina koja se stepenuje (y) manja od nule, veličini se može dodati konstanta λ_1 , tako da važi da je: $y + \lambda_1 > 0$. Ako je cilj da se transformacijom ukloni asimetričnost, onda je poželjno da se pre primene Boks-Koks transformacija svim merenjima u skupu doda konstanta (pozitivna ili negativna), tako da najmanje merenje u skupu bude jednako jedinici (Osborne 2010). Sakia je sačinio iscrpan pregled istraživanja koja su se bavila Boks-Koks transformacijama (Sakia 1992).

Jedan od glavnih razloga za primenu transformacija na podatke koji su potekli iz životne sredine je da se ukloni heteroskedastičnost ili da se njihova raspodela što više približi normalnoj. Da bi se dobili homoskedastični podaci, najčešće se primenjuje logaritamska transformacija (Field 2013). Među glavnim uzrocima odstupanja od normalne raspodele se nalazi i pojava asimetričnosti. Asimetričnost se najčešće manifestuje u obliku repova na levoj ili desnoj strani raspodele. Kada se analiziraju podaci iz životne sredine, veća je verovatnoća da će se javiti deformacije raspodele na desnoj strani. Uzrok tome je što merenja ne mogu biti manja od nule ili neke druge vrednosti koja odgovara detekcionom limitu. Na desnoj strani postoje samo fizička ograničenja, međutim, vrednosti analita se u okviru životne sredine uglavnom kreću ispod maksimalnih granica.

Većina transformacija je pogodna samo za regulisanje desnih deformacija raspodele. U ovu grupu spadaju logaritamska transformacija, korenovanje, računanje recipročnih vrednosti itd. U slučaju logaritamskih transformacija sa osnovom manjom od jedinice i kod recipročnih transformacija, stvara se lažan dojam da su sposobne da umanje asimetriju sa leve strane raspodele. Ove transformacije obrću redosled merenja, tako da najveća merenja postaju najmanja i obratno. Posledica ove promene je i da se rep sa leve strane preseli na desnu stranu raspodele, ali razmak između samih merenja ne postaje manji. Ukoliko je potrebno ukloniti rep sa leve strane raspodele, neophodno je primeniti transformaciju koja se bazira na stepenovanju, pri čemu stepen treba da bude veći od jedinice.

Prednost Boks-Koks transformacija je što se pažljivim izborom stepena λ može uticati na deformacije raspodele koje se nalaze i na desnoj i na levoj strani. Ako se uzme da je λ manje

od 1, doći će do smanjenja repova sa desne strane raspodele, čak je moguće da se raspodela koja je iskrivljena na desno transformiše u raspodelu koja je iskrivljena u levo. Obrnuto važi za vrednosti λ koje su veće od jedan. Utvrđeno je da zadavanje vrednosti stepena λ van intervala koji se kreće između -2 i +2 nema većeg uticaja na sposobnost transformacija da umanje asimetričnost raspodele (Malaeb 1997, Osborne 2010). Procedure za optimizaciju λ , koje se primenjuju da bi se dobile vrednosti koje omogućavaju da transformacija maksimalno doprinosi normalnosti raspodele, se mogu naći u radovima koje su objavljivali: Malaeb (1997), Osborne (2010) ili Joseph et al. (1997).

3 Materijali i metode

3.1 Ispitivane reke

Reka Dunav se nalazi u žiži interesovanja ovog rada, za šta postoji više opravdanih razloga. Dunav je jedna od najvećih evropskih reka, bez obzira da li je reč o dužini reke, proticaju ili površini sliva. Dunav prolazi kroz teritoriju 10 evropskih država, dok ukupno 19 zemalja zauzima bar deo njegovog sliva. Stoga je očigledno da je Dunav reka koja ima veliki internacionalni značaj. Oformljene su mnogobrojne međunarodne organizacije, čiji je glavni cilj da osiguraju održivo i ujednačeno korišćenje vodenih resursa u basenu Dunava. Najvažnija među njima je Internacionalna komisija za zaštitu Dunava (International Commission for the Protection of the Danube River – ICPDR).

Dužina Dunava iznosi 2783 km, njegov basen se prostire na površini od 817.000 km², od čega oko 10% pripada Srbiji. U Srbiju ulazi sa severa, iz Mađarske (na svom 1425,5 kilometru od ušća), a izlazi na istočnoj granici, na tromeđi između Srbije, Rumunije i Bugarske (825. km od ušća). Kroz Srbiju teče dužinom od 587,4 km. Ovaj segment pripada središnjem delu Dunava, koji se prostire od Devinskih vrata (na granici Slovačke i Austrije) do Đerdapske klisure (granica Srbije i Rumunije). Pomenuti deo reke se od prethodnog segmenta razlikuje po tome što rečno korito u ovom delu postaje šire, a brzina reke usporava. Dunav se u ovom segmentu ponaša kao ravničarska reka sa prosečnim padom koji iznosi 0,00006%. Prosečni proticaj na ulazu u Srbiju je 2400 m³/s, a na izlazu se više nego udvostručava do prosečne vrednosti od 5500 m³/s (ICPDR 2005).

Tok Dunava koji prolazi kroz Srbiju se može podeliti na dva dela. Gornji deo pripada Panonskom basenu, proteže se od mađarske granice do Beograda. Donji deo je pod snažnim uticajem brana Đerdap I i II (na 943. i 863,4. km od ušća). Izgradnja brana je dovela do usporavanja toka reke, povišenog nivoa reke u odnosu na istorijski nivo i povećanu sedimentaciju suspendovanih čestica (Vukov et al. 2008). Tokom niskog vodostaja usporavanje postaje primetno od 1155. kilometra reke, što je u blizini ušća Tamiša u Dunav. Za vreme visokog vodostaja primećeno je i usporavanje najvećih pritoka (Tisa, Tamiš, Sava, Velika Morava) na njihovim ušćima (Veljkovic et al. 2007).

Najveći gradovi koji se nalaze na Dunavu su Beograd (1,7 miliona stanovnika) i Novi Sad (350.000 stanovnika), kao i mnoštvo manjih gradova (Apatin, Bačka Palanka, Pančevo, Smederevo, Donji Milanovac, Kladovo) i sela. Skoro nijedno od naselja, uključujući i glavni grad Srbije, nema postrojenja za prečišćavanje komunalnih voda, pa se otpadne vode direktno ispuštaju u rečna korita.

Najveće pritoke srpskog dela Dunava su: Tisa, Tamiš i DTD kanal sa leve strane; Drava, Sava i Velika Morava sa desne strane. Tisa je najduža pritoka Dunava, a ujedno je i pritoka sa najvećim basenom. Gledano po proticaju, koji iznosi $794 \text{ m}^3/\text{s}$, nalazi se na drugom mestu, odmah posle Save. Nakon ušća Tise u Dunav, njegov proticaj biva uvećan za više od 25%. Sava je najveća pritoka Dunava, čiji proticaj iznosi $1564 \text{ m}^3/\text{s}$. Proticaj Dunava se nakon uticanja Save povećava za oko 40%. Drava takođe značajno doprinosi proticaju Dunava. Njen prosečan proticaj iznosi $577 \text{ m}^3/\text{s}$. Velika Morava ima znatno manji prosečni proticaj ($232 \text{ m}^3/\text{s}$), tako da ne povećava proticaj Dunava u značajnoj meri (manje od 5%), međutim, to je najveća reka čiji je basen isključivo na teritoriji Srbije.

Velika Morava je teže opterećena prisustvom zagađujućih supstanci, te je stoga zanimljivo ispitati i njen uticaj na ekohemijski status Dunava. Tamiš doprinosi proticaju Dunava sa prosečno $47 \text{ m}^3/\text{s}$, što ne predstavlja neku značajniju vrednost, a sve ostale pritoke imaju još manje proticaje. Bitno je pomenuti i uticaj kanala Dunav-Tisa-Dunav (DTD), čija ukupna dužina iznosi 929 km. Kanal se sastoji od dva nezavisna dela koji se prostiru na teritoriji Bačke i Banata. Banatska polovina kanala prima gravitaciono do $72 \text{ m}^3/\text{s}$, a još $33 \text{ m}^3/\text{s}$ se dodatno upumpava. Banatski deo preuzima $120 \text{ m}^3/\text{s}$ od Tise i od ostalih manjih reka sa kojima se ukršta.

3.2 Standardne metode za praćenje analiziranih ekohemijskih parametara

Praćenje ekohemijskih parametara je vršeno u skladu sa standardnim metodama koje su definisali Američka asocijacija za javno zdravlje, Američka asocijacija za obradu voda i Federacija za vodenu životnu sredinu – APHA-AWWA-WEF (American Public Health Association - American Water Works Association - Water Environment Federation) (APHA-AWWA-WEF 1992) i Američka agencija za životnu sedinu – US EPA (United States Environmental Agency) (US-EPA 1983). Analize su rađene i u skladu sa ISO standardima. Merenja su vršena u prema sledećim standardima:

- Suspendovane čestice (13.060.30 JUS H.Z1. 160)
- Suvi ostatak (EPA 160.1)
- Ukupni azot (N) (JUS ISO 5663)
- Nitrati (NO_3^- - N) (APHA AWWA WEF 4500- NO_3)
- Amonijum jon (NH_4^+ - N) (JUS ISO 7150-1)
- Ukupni fosfor (P) (APHA AWWA WEF 4500-P)
- Fosfati (PO_4^{3-} - P) (APHA AWWA WEF 4500-P)
- BPK-5 (EPA 360.2)
- HPK (JUS ISO 8467, ISO 8467)
- UV ekstinkcija na 254 nm (APHA AWWA WEF5910 UV-Absorbing Organic Constituents)

Uzorkovanje je vršeno sa dubine od 40 cm ispod površine vode u skladu sa ISO standardom (ISO 1990). Prikupljanje uzoraka na ovakav način sprečava kontaminaciju uzorka muljem sa dna ili plutajućim česticama sa površine. Smatrano je da su prikupljeni uzorci reprezentativnim za čitav vodeni tok jer je rečna voda, kao jedan dinamičan sistem, bila dobro izmešana (Winter et al. 2007). Uzorci su prikupljeni u plastične kanistere zapremine 5l.

Nestabilni ekohemijski parametri koji se ne mogu efikasno konzervirati (temperatura i pH vode) su određivani na mestu uzorkovanja. Uzorci za određivanje koncentracije

rastvorenog kiseonika su prikupljani i tretirani odvojeno od ostalih uzoraka. Svi uzorci su čuvani na temperaturi 4°C i analizirani u roku od jednog dana.

Program kontrole i osiguranja kvaliteta analitičkih merenja se zasnivao na analizi slepih proba i izvođenjem analiza u duplikatu.

3.3 Mesta i vreme uzorkovanja

U razmatranje je uzet period od 15 godina, od 1992. do 2006. godine. Merenja su vršena jedanput mesečno tokom svake godine. Na Dunavu je bilo na raspolaganju 17 mernih mesta (Slika 1), međutim, 4 lokacije su isključene iz istraživanja, jer su podaci prikupljeni sa njih nepotpuni usled prekratkog radnog perioda od samo par godina. Merna mesta su strateški raspoređena na toku Dunava. Prvo i poslednje merno mesto su locirani na ulazu i izlazu Dunava iz Srbije. Ostala merna mesta su ravnomerno raspoređena, pri čemu se vodilo računa da između svih većih pritoka i potencijalnih izvora zagađenja bude locirano barem jedno merno mesto.

Na Dunavu se nalaze sledeća merna mesta:

1. Bezdán – Mađarska granica (ulazak Dunava u Srbiju)
2. Apatin – nizvodno od grada
3. *Bogojevo* (isključeno iz istraživanja)
4. *Bačka Palanka* (isključeno iz istraživanja)
5. Novi Sad – pre ulivanja DTD kanala
6. Slankamen – uzvodno od ušća Tise
7. *Čenta* (isključeno iz istraživanja)
8. Zemun – pre ušća Save
9. Pančevo – nizvodno od Višnjice, na ušću Tamiša
10. *Vinča* (isključeno iz istraživanja)
11. Smederevo – uzvodno od čeličane, pre ušća Velike Morave
12. Banatska Palanka – pri ušću Vršačkog kanala, uzvodno od ušća Nere
13. Veliko Gradište – kod merača vodostaja
14. Dobra – u gradu

15. Tekija – u gradu, pre brane Đerdap I
16. Brza Palanka – kod merača vodostaja, između brana Đerdap I i II
17. Radujevac – posle brane Đerdap II (na izlasku Dunava iz Srbije).



Slika 1. Mapa na kojoj je prikazan Dunav sa ucrtanim lokacijama mernih mesta.

Za analizu uticaja Tise, Save i V. Morave su korišćeni podaci sa 10 mernih mesta. Na pritokama su birana merna mesta koja imaju najnižvodniju poziciju, tj. nalaze se najbliže ušću pritoke u Dunav:

1. Titel (Tisa) – nizvodno od uliva Begeja
2. Ostružnica (Sava) – 1 km uzvodno od mosta
3. Ljubičevski Most (Velika Morava) – kod vodomera

Ostalih 7 mernih mesta se nalaze na Dunavu. Odbrana su tako da neposredno prethode ušćima pritoka ili se nalaze posle njih: Novi Sad, Slankamen, Zemun, Smederevo, Banatska Palanka i Veliko Gradište. Merna mesta pre Novog Sada nisu uzeta u razmatranje zato što se uzvodno od Novog Sada nalazi ušće Drave u Dunav. Merna mesta su podeljena u podgrupe na koje su primenjivani testovi za poređenje centralnih tendencija. Merno mesto na Tisi je poređeno sa Novim Sadom, Slankamenom i Zemunom; Sava je poređena sa Zemunom, Pančevom i Smederevom; a V. Morava sa Pančevom, Smederevom, Banatskom Palankom i Velikim Gradištem. Sava je od Tise razdvojena samo jednim mernim mestom, pa ove pritoke imaju manji broj lokacija u svojoj podgrupi.

Podaci sa ovih 10 mernih mesta su iskorišćeni da bi se proverio uticaj pritoka na ekohemijski status Dunava. Istovremeno je na osnovu ovog poduzorka rađena evaluacija uticaja ometajućih faktora i otpornosti korišćenih testova za poređenje centralnih tendencija. Redukcija podataka je rađena za potrebe ispitivanja prostornih i vremenskih trendova, ali ne i za poređenje srednjih vrednosti, između ostalog i zato što na korišćene testove pozitivno utiče kada analizirani skupovi podataka imaju veći broj članova.

3.4 Statistički testovi i softver korišćen za proračune

Da bi se umanjio uticaj velike varijabilnosti podataka (što uključuje i uticaj sezonalnosti), ekstremnih vrednosti, heteroskedastičnosti i potencijalnih pojava diskontinualnosti podataka, karakterizaciji podataka je prethodila njihova redukcija. Redukcija je vršena računanjem medijana, a sama procedura je detaljnije opisana u sledećem poglavlju.

Spisak svih korišćenih statističkih testova i njihova uloga su dati u Tabeli 1. Karakterizacija trendova je vršena pomoću linearne regresije. Trendovi su analizirani ispitivanjem korelacija između vrednosti medijana ekohemijskih parametara i godina, kada su u pitanju vremenski trendovi. Za karakterizaciju prostornih trendova posmatrane su korelacije sa relativnim rasporedom mernih mesta. Korelacije su izražavane pomoću Pirsonovog korelacionog koeficijenta. Statistička značajnost trendova je određivana pomoću t-testa. Za linearnu regresiju je korišćen programski dodatak (add-in) za Ekseel program, Analysis ToolPak.

U okviru analize uticaja pritoka, prvobitno su kvantifikovani uticaji ometajućih faktora. Prisustvo ekstremnih vrednosti je testirano pomoću Grabsovog i ESD testa. Odstupanja od normalne raspodele su testirana pomoću Kolmogorov-Smirnov i Šapiro-Vilk testa, dok je prisustvo heteroskedastičnosti detektovano pomoću Levinovog testa. Boks-Koks transformacije su primenjivane na podatke sa nenormalnom raspodelom, da bi se proverilo da li je putem transformacija moguće dobiti normalnu raspodelu podataka. Boks-Koks transformacije se baziraju na stepenovanju podataka. Isprobano je stepenovanje sa tri različita eksponenta (λ), čije su vrednosti iznosile: 0,2, 0,5 i 1,5. Nezavisnost podataka u okviru jednog skupa (tj. merenja koja su izvršena na jednoj lokaciji) je ispitivana pomoću Kendalovog testa, Vald-Volfovic testa i testa tačaka zaokreta.

Poređenje pritoka je vršeno pomoću jednosmerne ANOVA-e u čijoj se osnovi nalazi F-test. ANOVA je primenjivana na netransformisane podatke, kao i na podatke dobijene nakon Boks-Koks transformacija (u slučaju da su transformacije bile uspešne u otklanjanju odstupanja od normalne raspodele). Na osnovu rezultata F-testa se donosi odluka da li je opravdano primeniti post-hoc testove, koji daju detaljniji uvid u odnose među poređenim mernim mestima. Pored jednosmerne ANOVA-e korišćena je i ANOVA ponovljenih merenja

(Girden 1992), da bi se ocenio uticaj narušene nezavisnosti podataka usled pojave korelacija među poređenim skupovima podataka (mernim mestima). Velčov test i Braun-Forsajt test su primenjeni da bi se ispitalo kako heteroskedastičnost utiče na poređenje centralnih tendencija, tj. da li će F-test jednosmerne ANOVA-e imati identičan rezultat, što bi bila potvrda njegove otpornosti.

Detaljnija poređenja razlika vrednosti ekohemijskih parametara između pritoka i bliskih mernih mesta na Dunavu su vršena pomoću LSD i Tukijevog testa (post-hoc testovi). Uticaj heteroskedastičnosti na post-hoc analizu je proveravan poređenjem sa Gejms-Hauvel testom, zato što na njega heteroskedastičnost podataka ima minimalan uticaj.

Na kraju su primenjeni i neparametrijski testovi: Kraskal-Valis i Man-Vitni test. Kraskal-Valis ima istu funkciju kao i F-test u okviru ANOVA-e, dok je Man-Vitni test korišćen radi post-hoc analize. Poređenje rezultata ANOVA-e sa rezultatima neparametrijskih testova je poslužilo kao finalna provera otpornosti ANOVA-e na uticaje ispitivanih ometajućih faktora.

Grabsov test, Boks-Koks i logaritamske transformacije su računati bez primene nekog posebnog statističkog softvera. Test tačaka zaokreta, Kendalov test, Kraskal-Valis test i Man-Vitni test su primenjeni pomoću programskog dodatka za Eksel, WinSTAT. SPSS Statistic 17 (Statistical Package for the Social Sciences) program je korišćen za jednosmernu ANOVA-u, Velčov test, Braun-Forsajt test, ANOVA-u ponovljenih merenja, Šapiro-Vilk test, Kolmogorov-Smirnov test, LSD test, Tukijev HSD test i Gejms-Hauvel test. Za Vald-Volfovic test je korišćen program Minitab 15. ESD test je primenjen pomoću programa koji je programiran u programskom jeziku R, koji se koristi za statistička izračunavanja.

Tabela 1. Spisak korišćenih statističkih testova i njihova funkcija

Statistički test/operacija	Funkcija testa u primenjenoj statističkoj proceduri
Ispitivanje trendova ekohemijskih parametara	
Pirsonov korelacioni koeficijent (Pearson's correlation coefficient)	Karakterizacija prostornih i vremenskih trendova. Opisivanje relacija između poređenih ekohemijskih parametara.
t-test	Provera statističke značajnosti Pirsonovog korelacionog koeficijenta
Ispitivanje uticaja pritoka na ekohemijski status Dunava	
Grabsov test (Grubbs'test)	Identifikacija ekstremnih vrednosti
Test ekstremnog studentizovanog odstupanja (ESD - Extreme Studentized Deviate)	Identifikacija ekstremnih vrednosti u skupovima podataka koji imaju više od jedne ekstremne vrednosti
Boks-Koks (Box-Cox) transformacije	Otklanjanje odstupanja od normalne raspodele
Logaritamska transformacija	Otklanjanje heteroskedastičnosti
Šapiro-Vilk (Shapiro-Wilk) test	Provera normalnosti raspodele
Kolmogorov-Smirnov (Kolmogorov-Smirnov) test	Provera normalnosti raspodele
Kendalov (Kendall) test	Provera nezavisnosti podataka
Vald-Volfovici (Wald-Wolfowitz) test	Provera nezavisnosti podataka
Test tačkaka zaokreta	Provera nezavisnosti podataka
Levinov (Levene) test	Detekcija heteroskedastičnosti podataka
Jednosmerna ANOVA/F-test	Poređenje centralnih tendencija
ANOVA ponovljenih merenja	Poređenje centralnih tendencija skupova podataka sa visokim stepenom međusobnih korelacija
Kraskal-Valis (Kruskal-Wallis) test	Neparametrijski test za poređenje centralnih tendencija
Velčov (Welch) F-test	Poređenje centralnih tendencija skupova sa heteroskedastičnim podacima
Braun-Forsajt (Brown-Forsythe) F-test	Poređenje centralnih tendencija skupova sa heteroskedastičnim podacima
LSD (Least Significant Difference) test	Poređenje centralnih tendencija pojedinačnih skupova podataka
Tukijev HSD (Tukey Honest Significant Difference) test	Poređenje centralnih tendencija pojedinačnih skupova podataka
Gejms-Hauvel (Games-Howell) test	Poređenje centralnih tendencija pojedinačnih skupova podataka kada je prisutna izražena heteroskedastičnost
Man-Vitni (Mann-Whitney) test	Neparametrijski test za poređenje centralnih tendencija pojedinačnih skupova podataka

3.5 Redukcija podataka – ispitivanje trendova

Važan cilj ovog istraživanja je da se prepoznaju i kvantifikuju trendovi promena vrednosti ekohemijskih parametara. Nameće se pitanje koje trendove treba pratiti i na osnovu kojih vrednosti. U bazi podataka koja za svaki ekohemijski parametar sadrži merenja prikupljena na 13 lokacija, svakog meseca tokom 15 godina, nalazi se na desetine hiljada vrednosti koje treba statistički obraditi. Ukupan broj polaznih podataka se kreće oko 50.000, što predstavlja golemu količinu informacija koje treba statistički obraditi. Bilo da je cilj ispitati vremenske ili prostorne trendove, neophodno je prvo izvršiti redukciju podataka. **Redukcija podataka** ne znači da će merenja biti odbačena, već će se pristupiti njihovom sumiranju, koje će rezultirati manjim brojem vrednosti.

Redukcija podataka je vršena upotrebom medijana. Medijane su odbrane zato što su otporne na uticaj ekstremnih vrednosti, što se ne može reći za aritmetičke sredine. Kada se redukcija podataka zasniva na upotrebi medijana, nakon redukcije se ne dobija samo manji broj vrednosti u okviru kojih treba tražiti postojanje trendova, već će se minorizovati i uticaj ekstremnih vrednosti, bez obzira na to koliko one odstupaju od centralnih vrednosti i koliko su brojne.

Redukcija podataka je vršena na dva načina. Prvi način se svodi na računanje **godišnjih medijana**. Godišnje medijane svode 12 merenja koja su dobijena tokom jedne godine (od januara do decembra) na jednu centralnu vrednost. Drugi način redukcije se vrši pomoću određivanja **mesečnih medijana**. Mesečne medijane se dobijaju kada se izračuna medijana svih merenja koja su vršena u istom mesecu, tokom svake od 15 godina koje su uzete u razmatranje.

Postupak redukcije se može ilustrovati sa dva primera. Sva merenja elektroprovodljivosti na mernom mestu Beždan su razvrstana po godinama. Prva godišnja medijana se računa za set podataka u kome se nalaze merenja za: januar 1992., februar 1992., mart 1992. ... novembar 1992. i decembar 1992. Druga godišnja medijana se dobija iz skupa u kome se nalaze merenja elektroprovodljivosti vršena u: januaru 1993., februaru 1993., martu 1993. ... novembru 1993. i decembru 1993. Na isti način se dobijaju i ostale **godišnje medijane** za svaku godinu, zaključno sa 2006. godinom. Zatim se ceo postupak

ponavlja za merenja elektroprovodljivosti na ostalim mernim mestima (Apatin, Novi Sad ... Radujevac).

Drugi primer ilustruje određivanje vrednosti **mesečnih medijana**. Koristi se isti skup podataka kao i u prethodnom primeru tj. sva merenja elektroprovodljivosti vršena na mernom mestu Bezdan, ali je princip po kome se vrši redukcija podataka drugačiji. Prva mesečna medijana se računa u okviru seta podataka koga čine merenja izvršena u: januaru 1992., januaru 1993., januaru 1994. ... januaru 2006. Za računanje sledeće mesečne medijane se koriste merenja izvršena u februaru 1992., februaru 1993., februaru 1994. ... februaru 2006. Na taj način se dobija 12 mesečnih medijana, zaključno sa poslednjom koja se računa na osnovu merenja izvršenih u: decembru 1992., decembru 1993., decembru 1994. ... decembru 2006. Ceo postupak se ponavlja i za ostala merna mesta.

3.5.1 Procedura za određivanje opštih vremenskih i prostornih trendova

Nakon što se u prvoj fazi sva merenja svedu na godišnje i mesečne medijane, u drugoj fazi se računaju vremenski i prostorni trendovi. Analizom godišnjih medijana dobijaju se **opšti vremenski trend** i **opšti prostorni trend**. Opšti vremenski trend se određuje na svakom mernom mestu primenom linearne regresije na 15 godišnjih medijana. Za svaki ekohemijski parametar dobijeno je po 13 opštih vremenskih trendova (sa svake lokacije po jedan). Opšti prostorni trend se dobija kada se porede godišnje medijane računane na različitim lokacijama za istu godinu. Pošto baza podataka obuhvata 15 godina, za svaki ekohemijski parametar je dobijeno 15 opštih prostornih trendova, tj. u svakoj godini po jedan.

Opšti vremenski trend bi se dobio npr. kada se linearna regresija primeni na godišnje medijane za 1992., 1993., 1994., ... 2006. godinu u okviru mernog mesta Bezdan. Potom se procedura ponavlja na mernim mestima Apatin, Novi Sad, ... Radujevac. Ukupno se dobija 13 opštih vremenskih trendova, za svako merno mesto po jedan.

Prvi opšti prostorni trend se određuje na osnovu godišnjih medijana za 1992. godinu dobijenih na mernim mestima: Bezdan, Apatin, Novi Sad, ... Radujevac. Postupak se ponavlja i za svaku sledeću godinu od 1993. do 2006. godine, pa će se na kraju dobiti po 15 opštih prostornih trendova za svaki ekohemijski parametar.

3.5.2 Procedura za određivanje sezonskih vremenskih i prostornih trendova

Sezonski trendovi se određuju na osnovu mesečnih medijana. **Sezonski vremenski trend** se dobija kada se u okviru svakog mernog mesta porede mesečne medijane. Svaki grafik će imati 12 tačaka, koje odgovaraju mesečnim medijanama za januar, februar, mart, ... decembar. Ukupno će se dobiti 13 sezonskih vremenskih trendova, jer je to ukupni broj mernih mesta za koje se trendovi određuju.

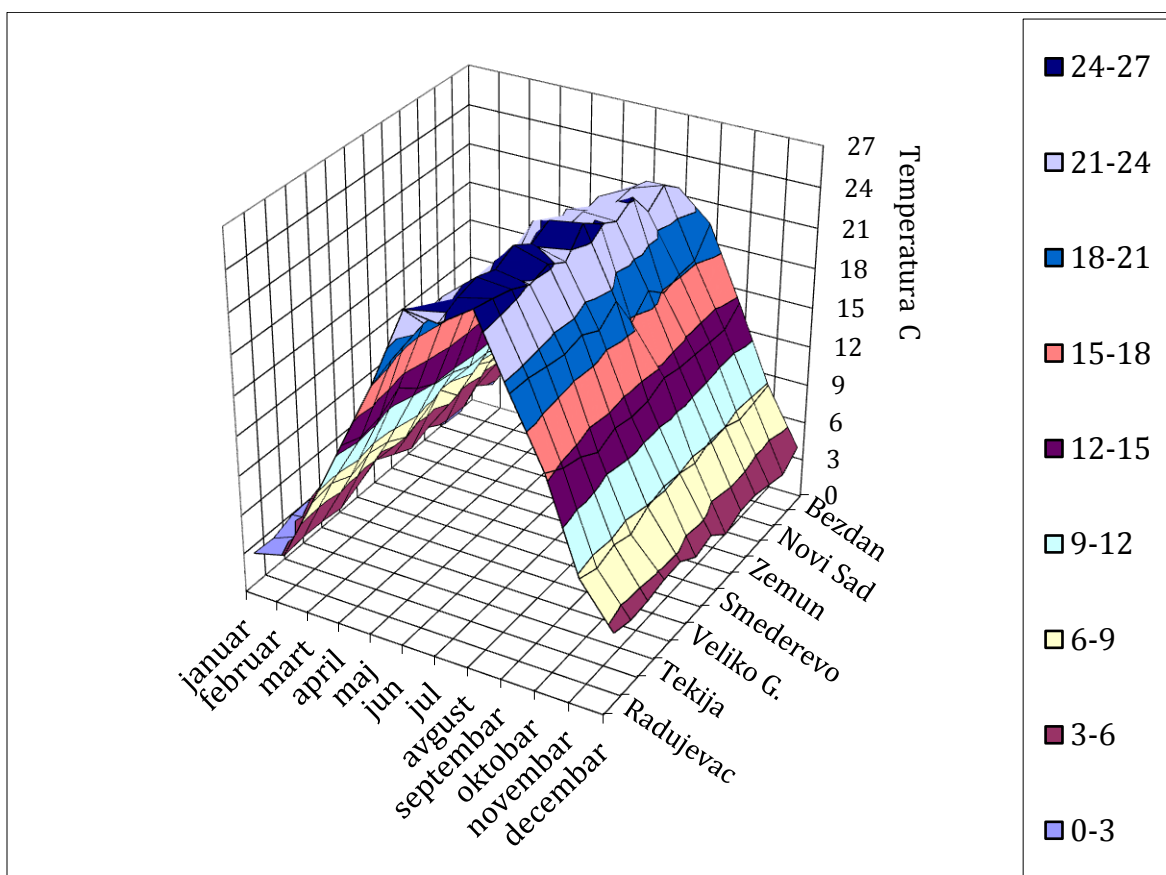
Sezonski prostorni trend nastaje poređenjem mesečnih medijana određivanih za isti mesec na različitim mernim mestima. Npr. koriste se: mesečna medijana za januar određivana na osnovu merenja sa Bezdana, zatim mesečna medijana za januar sa mernog mesta Apatin i tako redom sve do Radujevca. Moguće je odrediti 12 prostornih trendova, jer toliko ima meseci u jednoj godini. Za potrebe ovog rada sezonski prostorni trendovi su računati za svaki drugi mesec, tj. samo za parne mesece (februar, april, jun, avgust, oktobar i decembar).

4 Rezultati

4.1 Prostorni i vremenski trendovi

4.1.1 Trendovi temperature i proticaja

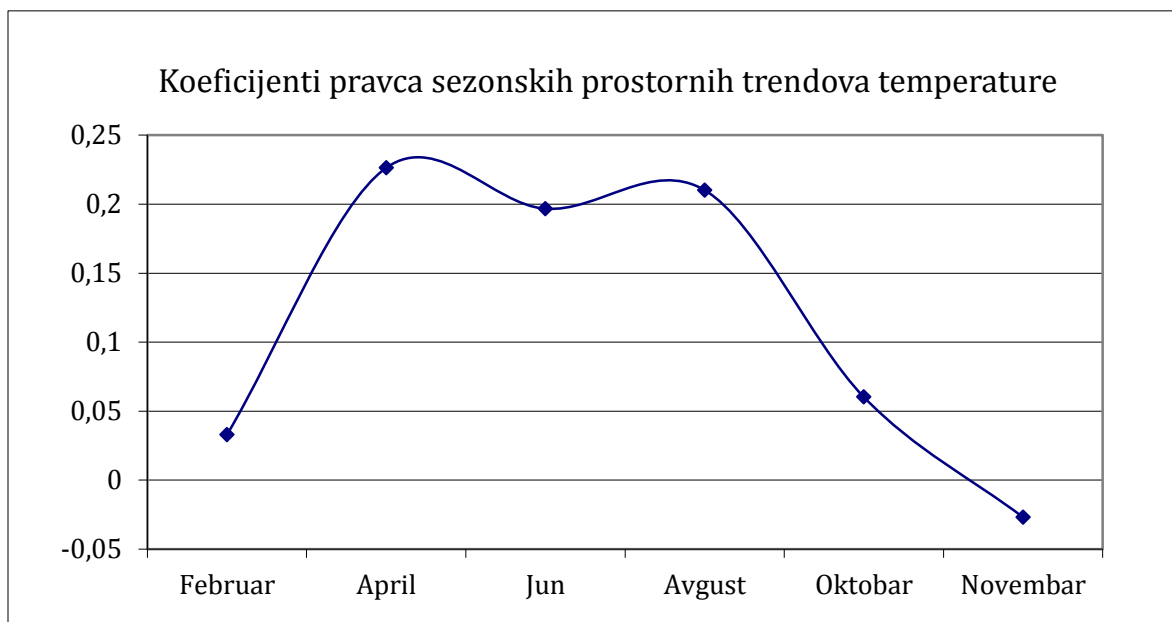
Analiza trendova **temperature** je teža od analize ostalih parametara, zato što temperatura osciluje mnogo više od ostalih ekohemijskih parametara. Oscilacije se javljaju i na dnevnom i na godišnjem nivou. Iako je korišćena baza podataka veoma obimna, za tačnije predikcije kretanja temperatura rečne vode bi bilo poželjno imati monitoring program veće rezolucije, sa merenjima koja su uzimana u preciznim vremenskim intervalima i u tačno određeno doba dana. Iz tog razloga su rezultati dobijeni za opšte vremenske i prostorne trendove, da trend nije prisutan, bili u skladu sa očekivanjima.



Slika 2. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana temperatura vode.

Sezonski trendovi su pogodniji za analizu jer su rađeni na osnovu merenja koja su rađena pod sličnijim uslovima (mesečne medijane se dobijaju od merenja koja su vršena istog meseca). Maksimalne temperature Dunav postiže tokom jula i avgusta, a minimalne se javljaju u januaru i februaru. Vremenski sezonski trend pokazuje izrazitu zakonitost, što je u skladu sa klimom umerenog pojasa, koja vlada u Srbiji i podrazumeva topla leta, hladne zime i umerene temperature u prelaznim godišnjim dobima.

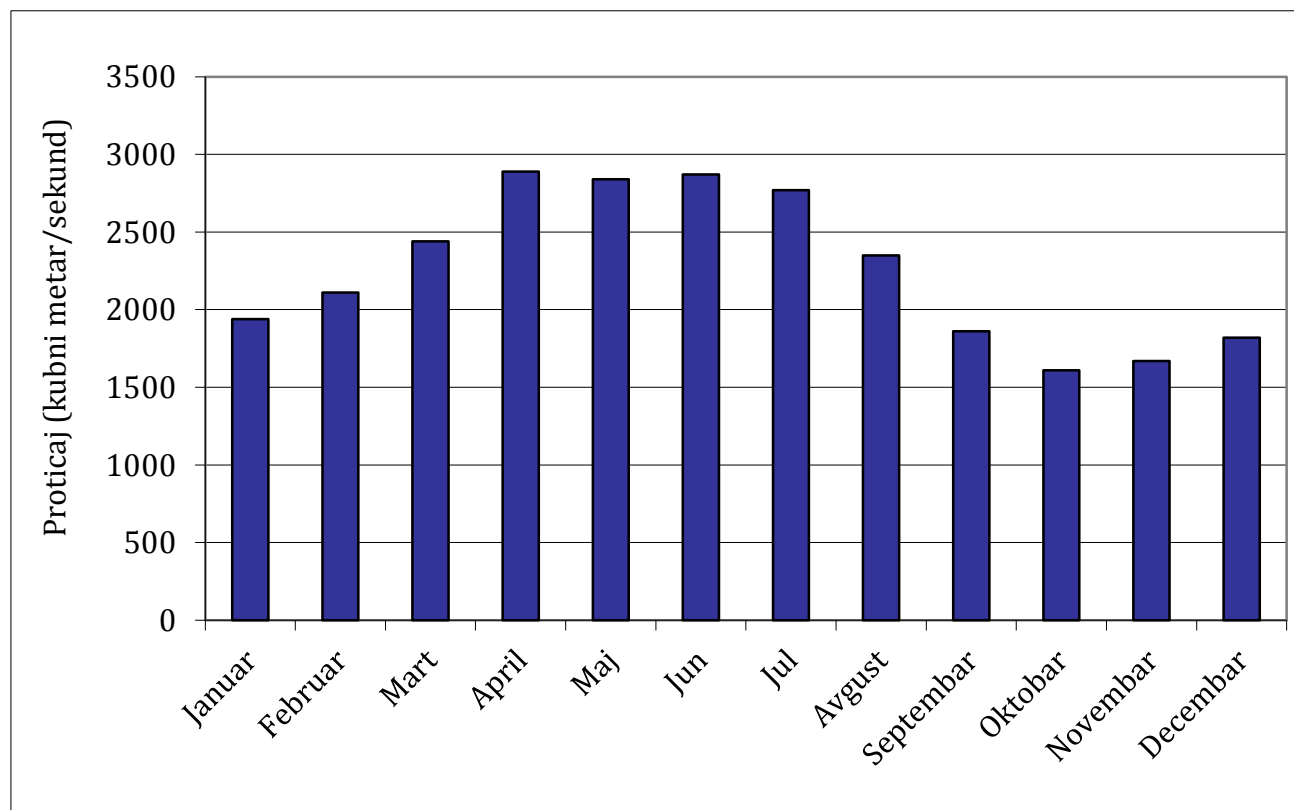
Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova su prikazani na Slici 3. Temperatura Dunava stagnira tokom prolaska kroz Srbiju u hladnijem delu godine (oktobar-februar), dok u toplijim mesecima (april-avgust) dolazi do porasta temperature, što se vidi po pozitivnijim koeficijentima pravca sezonskih prostornih trendova. Da bi se objasnila ovakva zakonitost, neophodno je imati u vidu klimatološke podatke koje je RHMZ prikupljao tokom više decenija (RHMZ 2009). Razmatrani su podaci za 1992., 1998. i 2006. godinu, zato što su to početna, središnja i poslednja godina u analiziranom vremenskom opsegu. Dok protiče kroz Srbiju, Dunav prolazi kroz teritoriju koja ima relativno ujednačene klimatološke parametre kad su u pitanju: godišnje prosečne temperature, maksimalne i minimalne temperature, insolacija, broj kišnih dana, količina padavina, broj dana sa snežnim pokrivačem i broj dana sa pojavom mraza (RHMZ 2009).



Slika 3. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova temperature.

Dunav utiče u Srbiju sa njene severne strane, a ističe na istočnoj granici. Pošto tok reke ide sa viših geografskih širina ka nižim, očekivano je da se temperatura reke povećava. Tokom zimski meseci insolacija je manja, a temperatura vazduha pada i ispod nula stepeni, dok je temperatura reke uvek pozitivna. Pod ovakvim uslovima nije moguće ostvariti bitniji uticaj na porast temperatura reke. Sa druge strane, tokom letnjih meseci insolacija je mnogo veća, a temperatura vazduha je često viša u odnosu na temperaturu rečne vode, što utiče na porast njene temperature.

Podaci za **proticaj** u analiziranoj bazi podataka su bili ograničenog obima, jer su redovna merenja rađena uglavnom samo na Bezdanu. Sezonski vremenski trend se ne razlikuje bitno od istorijskih podataka za period od 1949. do 2006 godine (Slika 4). Proticaj se povećava od Januara do Aprila usled topljenja snega i pojačanih padavina u gornjem toku Dunava i njegovim pritokama. Tokom letnjih meseci proticaj značajno opada od 2770 m³/s u julu na 1610 m³/s u oktobru. Ovako velike oscilacije mogu imati velik uticaj na vrednosti nekih drugih ekohemijskih parametara.

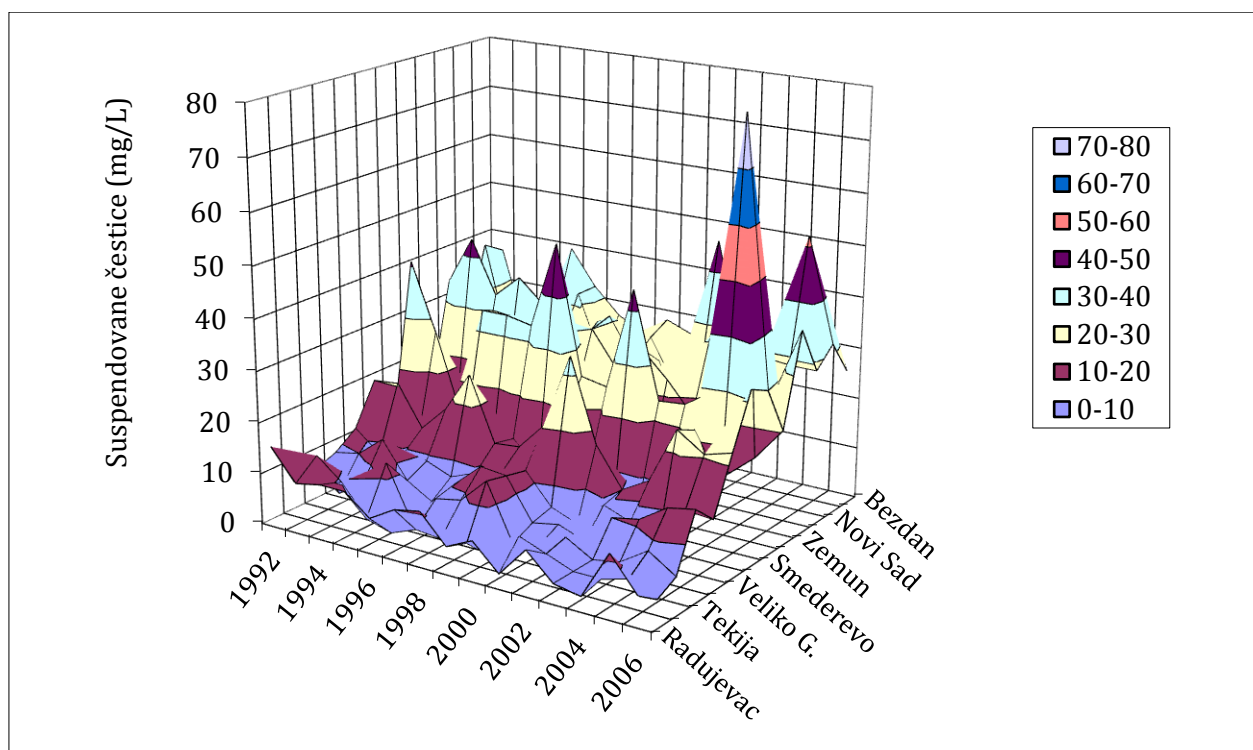


Slika 4. Prosečne vrednosti proticaja na mernom mestu Bezdan u periodu od 1949. do 2006. godine.

4.1.2 Prva grupa parametara

4.1.2.1 Suspendovane čestice

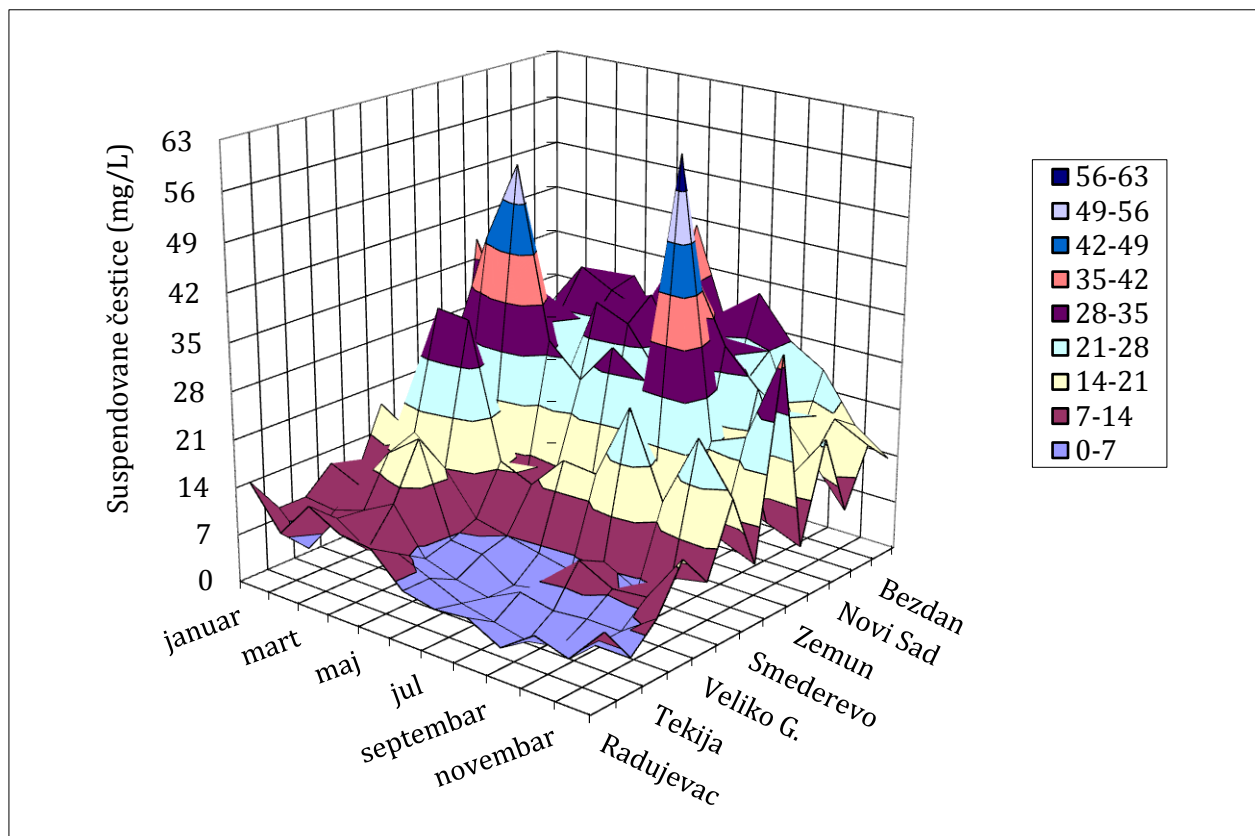
Opšti vremenski trend je bio pozitivan na 8 lokacija, a negativan na 5. Prosečan koeficijent pravca bio je pozitivan, ali su statistički značajni trendovi bili opaženi samo u Slankamenu, Radujevcu (negativni) i Smederevu (pozitivan), stoga se ne može utvrditi postojanje opšte tendencije vremenskih promena količine suspendovanih materija na celom toku (Slika 5).



Slika 5. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana konc. suspendovanih čestica.

Opšti prostorni trendovi imali su negativan koeficijent pravca tokom svih godina i svi su bili statistički značajni sem trendova za 1993. i 2005. godinu (kada se takođe javio negativan trend, ali sa t-vrednošću manjom od kritične). Tendencija opadanja količine suspendovane materije od Bezdána ka Radujevcu je nesumnjiva. Negativan trend koncentracija suspendovanih čestica je naročito izražen u predelu veštačkog Đerdapskog jezera, što je posledica usporavanja toka reke pod uticajem veštačkih brana (Milenkovic et al. 2005, Pajević et al. 2008).

Uočena je velika razlika mesečnih medijana suspendovanih čestica između koncentracija merenih u periodu mart-jun i koncentracija merenih u zimskom i letnjem periodu. Maksimalne koncentracije suspendovanih čestica u periodu između marta i juna su uočene na 10 od ukupno 13 lokacija (Slika 6). Promene mesečnih medijana od meseca do meseca su dobro korelisane sa promenom prosečnih vrednosti proticaja ($R=0,48$). Period najviših koncentracija suspendovanih čestica se preklapa sa periodom u kome je proticaj Dunava maskimalan (april-maj). U gornjem toku Dunava sezonski vremenski trend je jako dobro opisan kvadratnom konkavnom funkcijom (kriva otvorena ka dole). U donjem toku reke nizvodno od Smedereva kvadratna funkcija nije u mogućnosti da verno opiše trend. Oblik kvadratne funkcije se menja tako da u donjem toku ona postaje konveksna (otvorena ka gore). Do promene trenda dolazi zbog pojave povišenih koncentracija u jesenjim i zimskim mesecima kojih nema u gornjem toku reke. Ove koncentracije nisu visoke koliko one u prolećnom periodu, ali su dovoljne da promene oblik trend linije iz konkavnog u konveksan. Razlike u trendovima mogu biti povezane sa uticajem jezerske akumulacije.



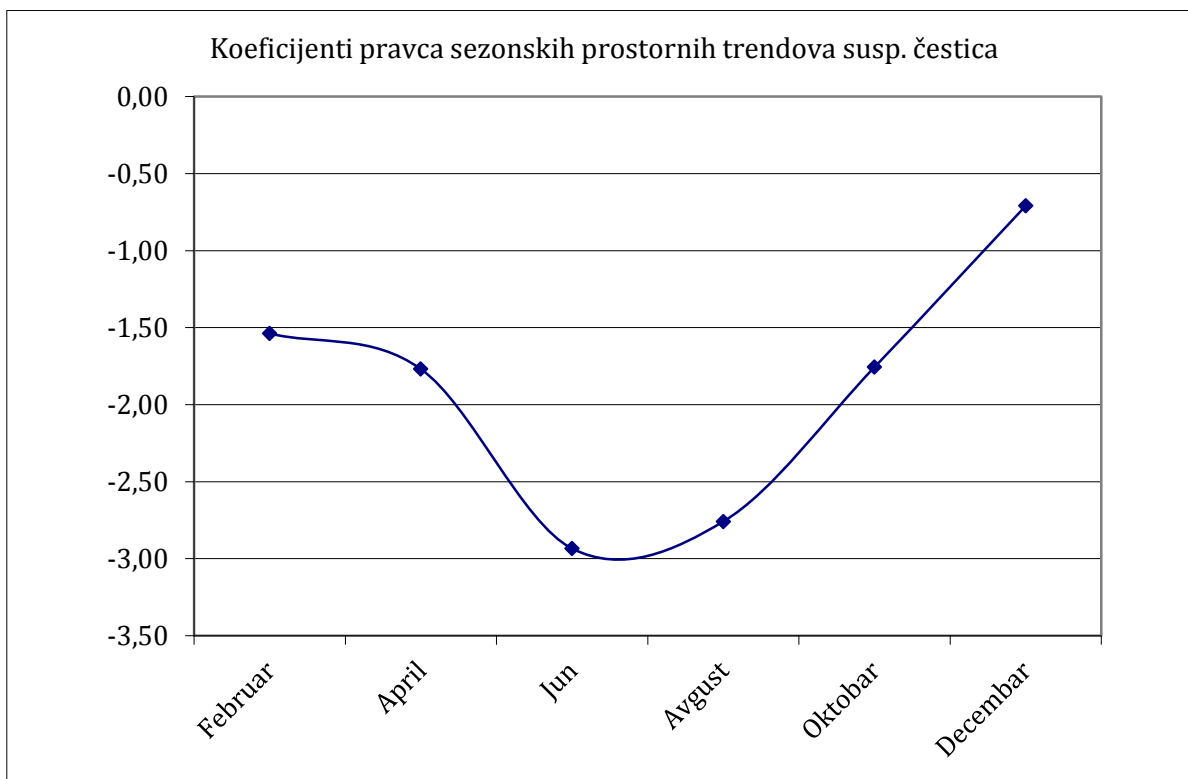
Slika 6. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana konc. suspendovanih čestica.

Sezonski prostorni trendovi su negativni u svim mesecima, a statistički značajan trend se javlja u februaru, junu, avgustu i oktobru. Poređenjem sezonskog prostornog trenda suspendovanih čestica sa prostornim trendovima ostalih parametara iz prve grupe uočena je slaba korelacija koncentracija suspendovanih čestica sa suvim ostatkom i ostatkom posle žarenja (prosečan korelacioni koeficijent iznosi 0,25 i -0,20 respektivno). Izražena negativna korelacija sa elektroprovodljivošću se javila u junu ($R=-0,92$) i avgustu ($R=-0,80$), u decembru ($R=0,56$) i februaru ($R=0,94$) je bila izrazito pozitivna, dok je u aprilu i oktobru bila bliska nuli.

Koeficijenti pravca regresionih linija sezonskog prostornog trenda monotono opadaju između decembra i juna, dok u ostatku godine monotono rastu (Slika 7). Potencijal Dunava za samoprečišćavanje je u slučaju suspendovanih čestica izraženiji u letnjem nego u zimskom periodu. Ova pojava posledica promena koncentracija suspendovanih čestica u gornjem toku reke, zato što je u donjem toku koncentracija relativno niska tokom cele godine. Obrnuta korelacija između koeficijenata pravca sezonskih prostornih trendova i mesečnih medijana na mernom mestu Bezdán je izuzetno velika ($R=-0,92$). Sa druge strane, korelacija koeficijenata pravca i mesečnih medijana izmerenih u Brzoi Palanci (prvo merno mesto ispred brana na Dunavu) je gotovo jednaka nuli ($R=-0,04$). Koncentracije suspendovanih čestica u gornjem toku reke su niske u zimskom delu godine, jer su tada erozivni procesi minimalni usled manje količine padavina i formiranja snežnog prekrivača. Zimi je u rekama smanjena i količina biomase koja može poslužiti za formiranje biogenih suspendovanih čestica. Usled usporavanja reke izazvanog uticajem brana, koncentracije suspendovanih čestica u donjem toku su niske tokom cele godine.

Analizom sezonskih prostornih trendova je uočen karakterističan obrazac. Koncentracije suspendovanih čestica su u svakom mesecu bile povišene u Slankamenu, Pančevu i Banatskoj Palanci, a podprosečne u Zemunu i Smederevu. Povišene koncentracije u Pančevu su najizraženije i uočavaju se i u okviru opštih prostornih trendova. Uzvodno od mernog mesta Pančevo se nalazi stovarište peska i šljunka koje može uticati na povišene koncentracije suspendovanih materija, a glavni izvor zagađenja u ovom predelu su komunalne vode grada Beograda. Sava ima manju koncentraciju suspendovanih čestica od

Dunava, međutim, mešanje voda dveju reka proizvodi turbulencije koje negativno utiču na proces taloženja suspendovanih čestica.



Slika 7. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova susp. čestica.

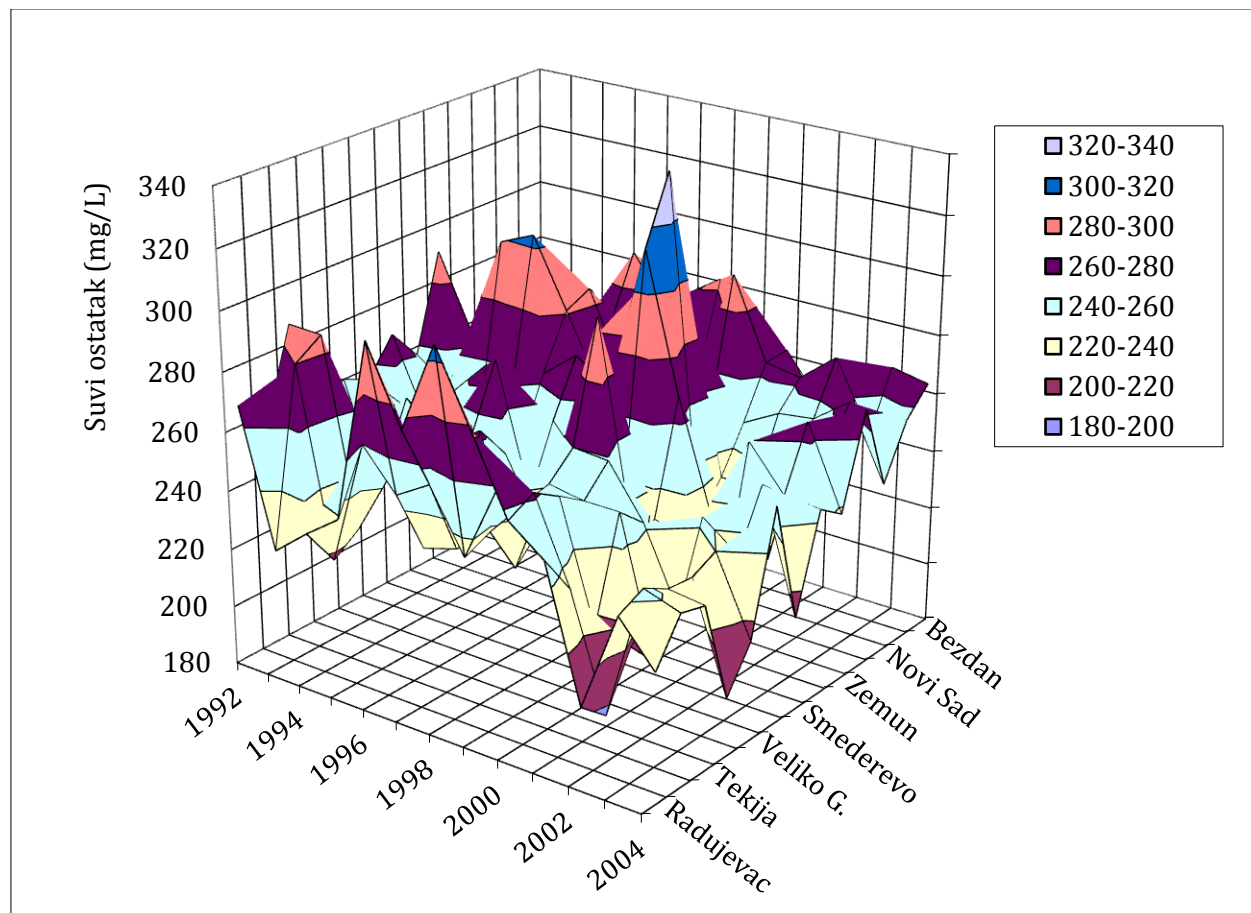
4.1.2.2 Suvi ostatak

Opšti vremenski trendovi su bili pozitivni na samo 2 lokacije (ali ne i statistički značajni), a negativni na ostalih 11 lokacija. Prosečan koeficijent pravca je negativan, međutim, statistički značajan negativan trend je uočen na samo 2 lokacije (Smederevo i Dobra), dok je na još dve lokacije t-vrednost bila bliska kritičnoj. S druge strane, verovatnoća da se isti trend javi na 11 od 13 lokacija je mala ($P < 0.05$), pa se može zaključiti da količina suve materije tokom vremena opada na Dunavu, ali da pad nije značajnije izražen.

Godišnje medijane koncentracija suve materije su dobro korelisane sa elektroprovodljivošću i žarenim ostatkom. Korelacioni koeficijenti za korelacije između suve materije i elektroprovodljivost su pozitivni na svih 13 mesta uzorkovanja i statistički značajni na 5 (prosečno $R = 0.42$), dok je korelacija između suve materije i žarenog ostatka

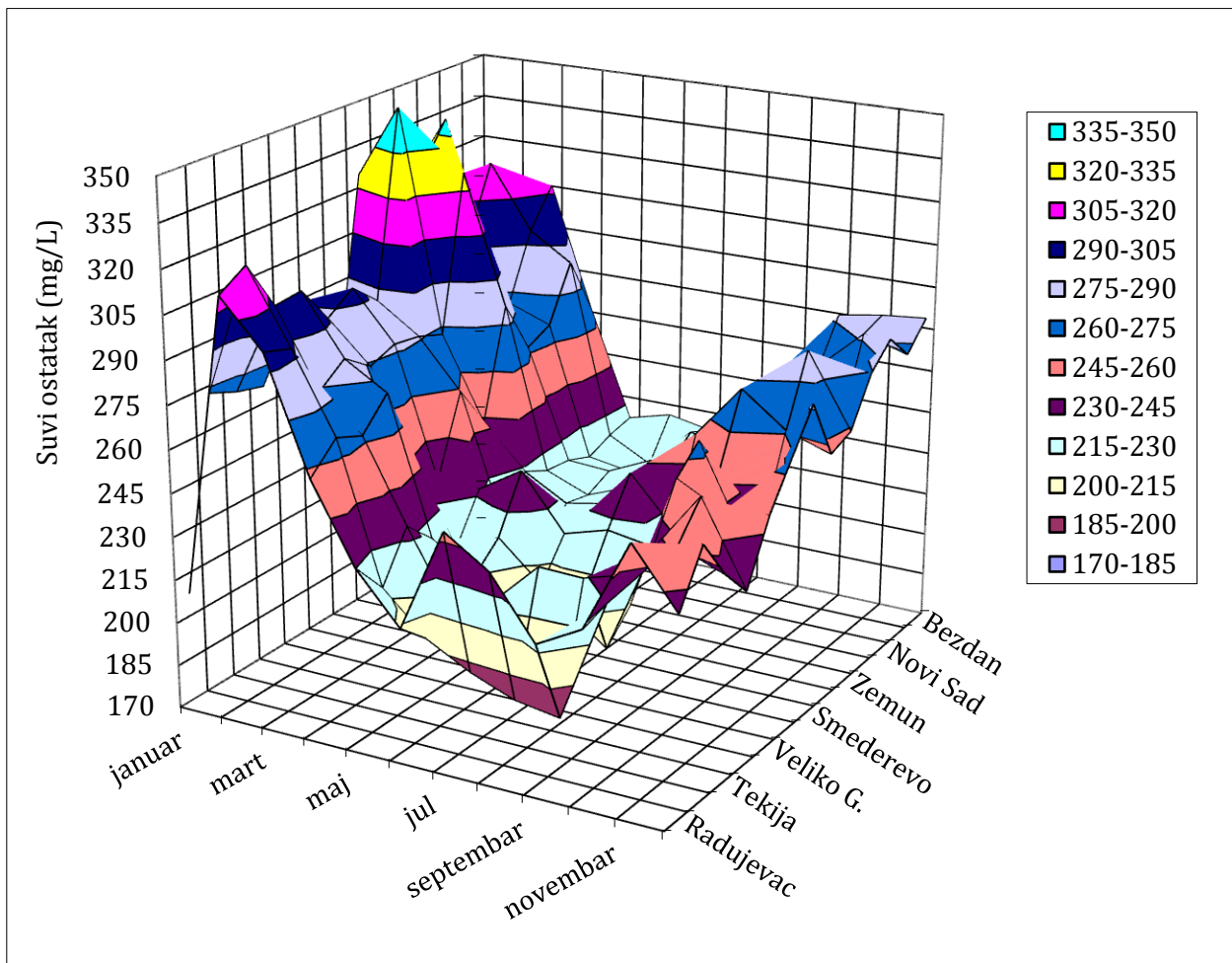
bila pozitivna na 11 i statistički značajna na 5 lokacija (prosečno $R = 0.37$). Suva materija i žareni ostatak su bili mnogo bolje korelisani na prvih 5 lokacija (od Bezdana do Zemuna sa prosečnim R od 0.76) nego na lokacijama nizvodno od Zemuna.

Opšti prostorni trendovi imaju negativne vrednosti tokom 10 od ukupno 12 godina (tokom tri godine u periodu od 1992. do 2006. nisu vršena merenja). Prosečan koeficijent pravca regresione prave je negativan. Četiri negativna trenda su i statistički značajna (u 1994., 2002., 2003. i 2004. godini), dok oba pozitivna trenda (u 1992. i 2000. godini) imaju t-vrednosti daleko ispod kritičnih. Koeficijenti pravca prostorne trend linije se postepeno menjaju tokom godina. Od 1992. do 2000. godine je negativni prostorni trend svake godine bivao sve manje izražen, da bi nakon 2000. godine postajao sve negativniji. Može se zaključiti da od Bezdana ka Radujevcu postoji opadanje koncentracije suve materije.



Slika 8. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana suvog ostatka.

Najveće koncentracije suvog ostatka su se na svim lokacijama javljale tokom januara ili februara, a najmanje u periodu između maja i septembra. Vremenski sezonski trend je relativno dobro opisan konveksnom kvadratnom funkcijom. Prosečan koeficijent determinacije se kreće između 0,55 i 0,90, sa izuzetkom Radujevca ($R^2=0,11$). Prosečna vrednosti R^2 iznosi 0,67, na osnovu čega se može zaključiti da postoji prepoznatljiv sezonski vremenski trend.



Slika 9. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana suvog ostatka.

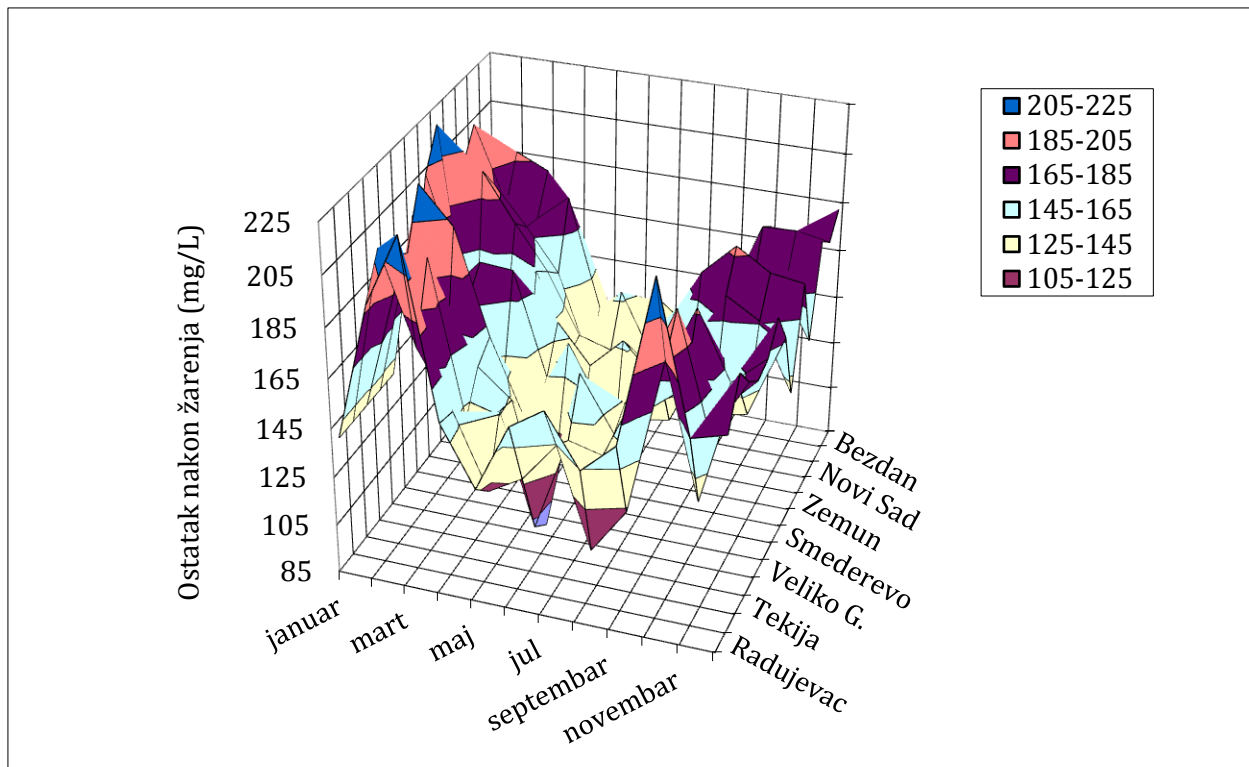
Sezonski vremenski trendovi suvog ostatka su pozitivno korelisani sa elektroprovodljivošću (prosečno $R=0,80$), ostatkom posle žarenja ($R=0,70$). Iznenadjuće dobra korelacija je uočena i sa nitratima ($R=0,86$) i rastvorenim kiseonikom ($R=0,81$), što ne znači nužno da su ovi parametri kauzalno povezani, jer je moguće da su samo pod uticajem istih faktora koji diktiraju njihovo ponašanje.

Sezonski prostorni trendovi su negativni u svim ispitivanim mesecima, a pad je statistički značajan tokom oktobra i decembra. Korelacije prostornih trendova suvog ostatka i el. provodljivosti slede sličan obrazac kao i korelacije suspendovanih čestica i el. provodljivosti, pozitivne su u decembru februaru i aprilu, negativne u junu i bliske nuli tokom avgusta i oktobra.

4.1.2.3 Ostatak nakon žarenja

Sezonski vremenski trend je imao maksimalne vrednosti u januaru, februaru i martu (na 4, 5 i 2 lokacije, respektivno). Minimalne vrednosti su se najčešće javljale u maju, junu i avgustu (na 3, 4 i 3 lokacije, respektivno). Sezonski vremenski trendovi se na ispitivanim lokacijama mogu opisati konveksnim kvadratnim funkcijama, čiji korelacioni koeficijenti variraju između 0,17 i 0,83, sa prosečnom vrednošću od 0,51. Ovi rezultati se slažu sa vrednostima koje su dobijene za el. provodljivost, suvi ostatak i suspendovane čestice. Sezonski prostorni trendovi ostatka posle žarenja su pozitivno korelisani sa el. provodljivosti (prosečno $R=0,68$), suvim ostatkom (prosečno $R=0,70$), nitratima (prosečno $R=0,64$) i rastvorenim kiseonikom (prosečno $R=0,63$).

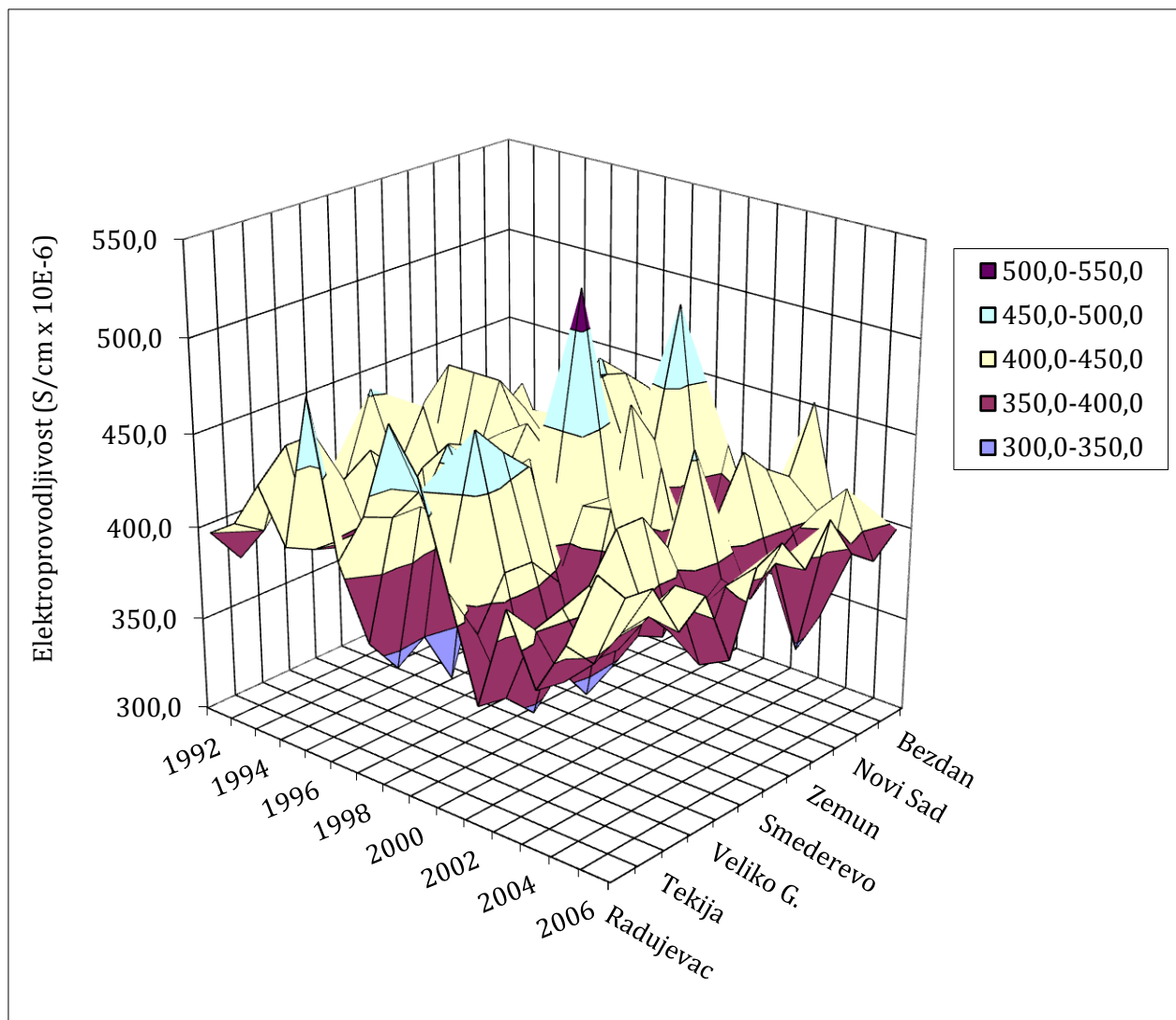
Sezonski prostorni trendovi ne pokazuju statističku značajnost i variraju između pozitivnih i negativnih tendencija.



Slika 10. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana ostatka posle žarenja.

4.1.2.4 Elektroprovodljivost

Negativan opšti vremenski trend je uočen na 12 lokacija, a pozitivan samo na jednoj. Prosečan koeficijent paravca je bio negativan, međutim, statistički značajan trend je primećen samo kod Zemuna. Obzirom da se negativan trend javlja na 12 od 13 lokacija, što je statistički malo verovatno, može se zaključiti da elektroprovodljivost tokom vremena generalno opada.

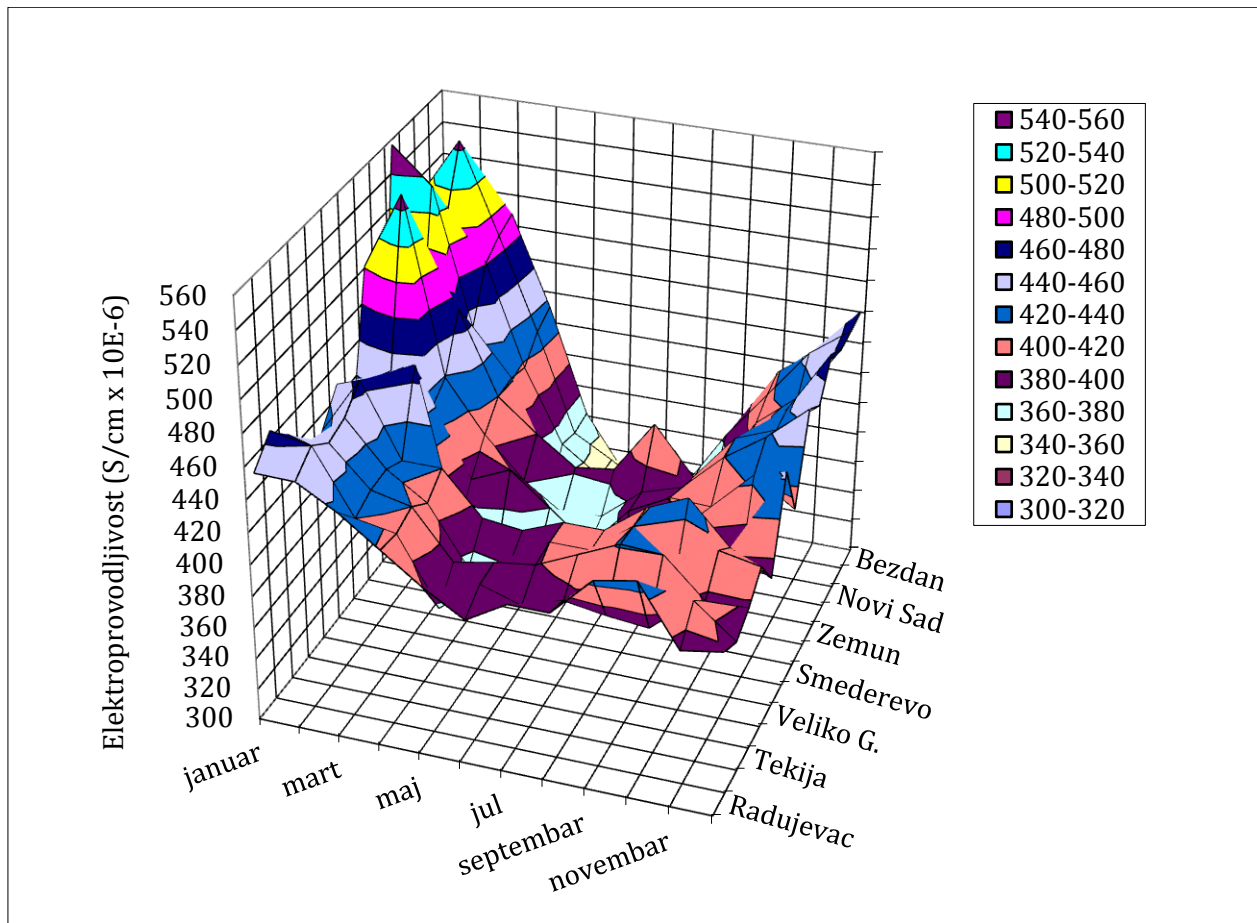


Slika 11. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana elektroprovodljivosti.

Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom 6 godina (statistički značajni u 1997., 2002. i 2003. godini), a pozitivni tokom 9 (statistički značajni u 1994., 1998., 2000. i 2006. godini). Prosečan koeficijent pravca je neznatno pozitivan, ali ako se uzme u obzir ravnomerna distribucija statistički značajnih trendova, ne može se doneti siguran i nedvosmislen zaključak o tome da li elektroprovodljivost raste ili opada na toku Dunava. Mesečne medijane elektroprovodljivosti su imale najveće vrednosti u januaru, februaru i martu na 4, 7 i 2 lokacije, respektivno. Minimalne vrednosti su uočene u periodu između maja i avgusta, najčešće u junu (na 5 od 13 lokacija) i julu (na 4 od 13 lokacija). Zakonitost promena je prilično izražena tako da su vremenski sezonski trendovi dobro opisani

konveksnim kvadratnim funkcijama, čiji korelacioni koeficijenti variraju između 0,35 i 0,95 (u proseku 0,66).

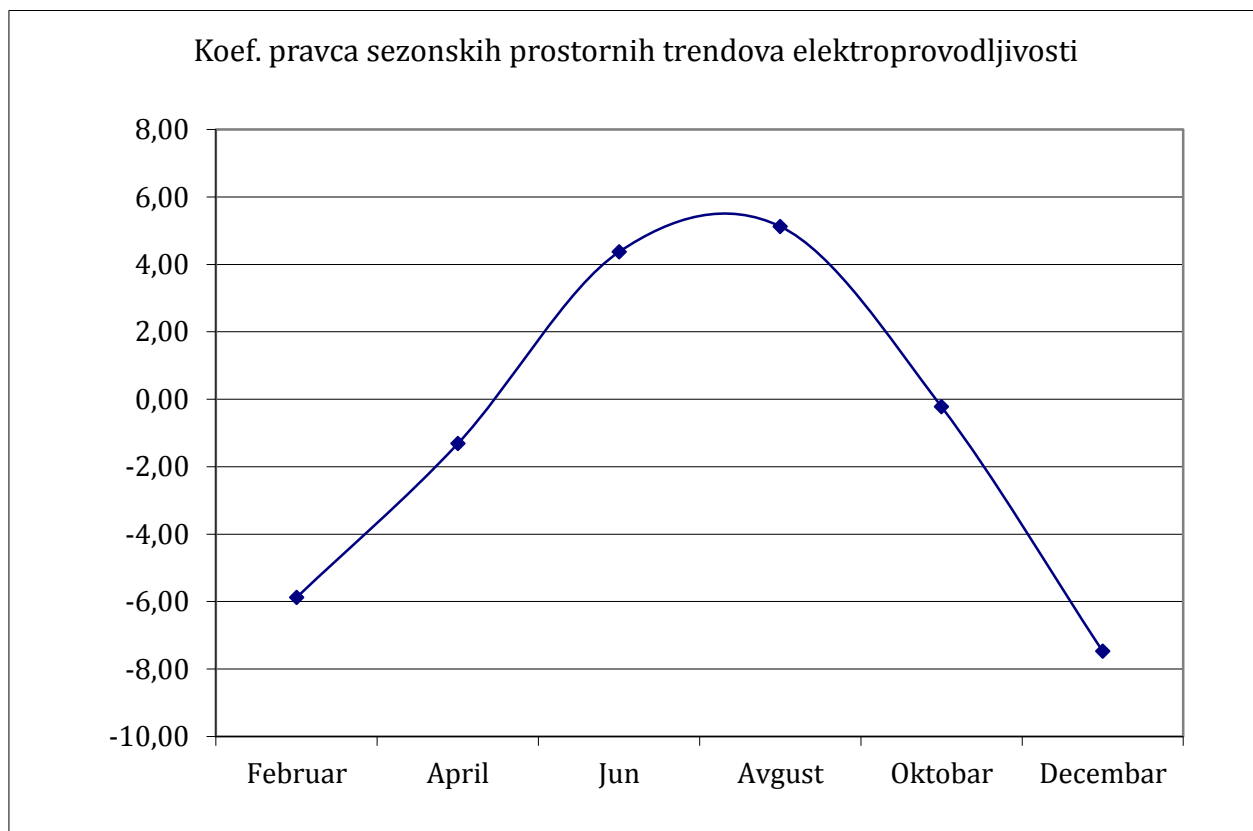
Elektroprovodljivost pokazuje dobru korelisanost vremenskih trendova sa trendovima nitrata ($R=0,81$) i rastvorenog kiseonika ($R=0,75$), zajedno sa ostalim parametrima prve grupe čije su korelacije sa elektroprovodljivošću već opisane.



Slika 12. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana elektroprovodljivosti.

Sezonski prostorni trendovi su se bitno razlikuju u zavisnosti od godišnjih doba. U junu i avgustu se javlja statistički značajan pozitivan trend, a u decembru i februaru statistički značajan negativan trend, dok se u aprilu i oktobru elektroprovodljivost ne menja značajno na toku Dunava. Na ovom primeru se vidi važnost analize sezonskih trendova uporedo sa analizom opštih trendova dobijenih ispitivanjem godišnjih medijana. Sezonski prostorni trendovi su otkrili suptilnije osobenosti prostornih promena elektroprovodljivosti,

naspram opštih trendova koji su registrovali samo preovlađujuću tendenciju tokom svake godine.

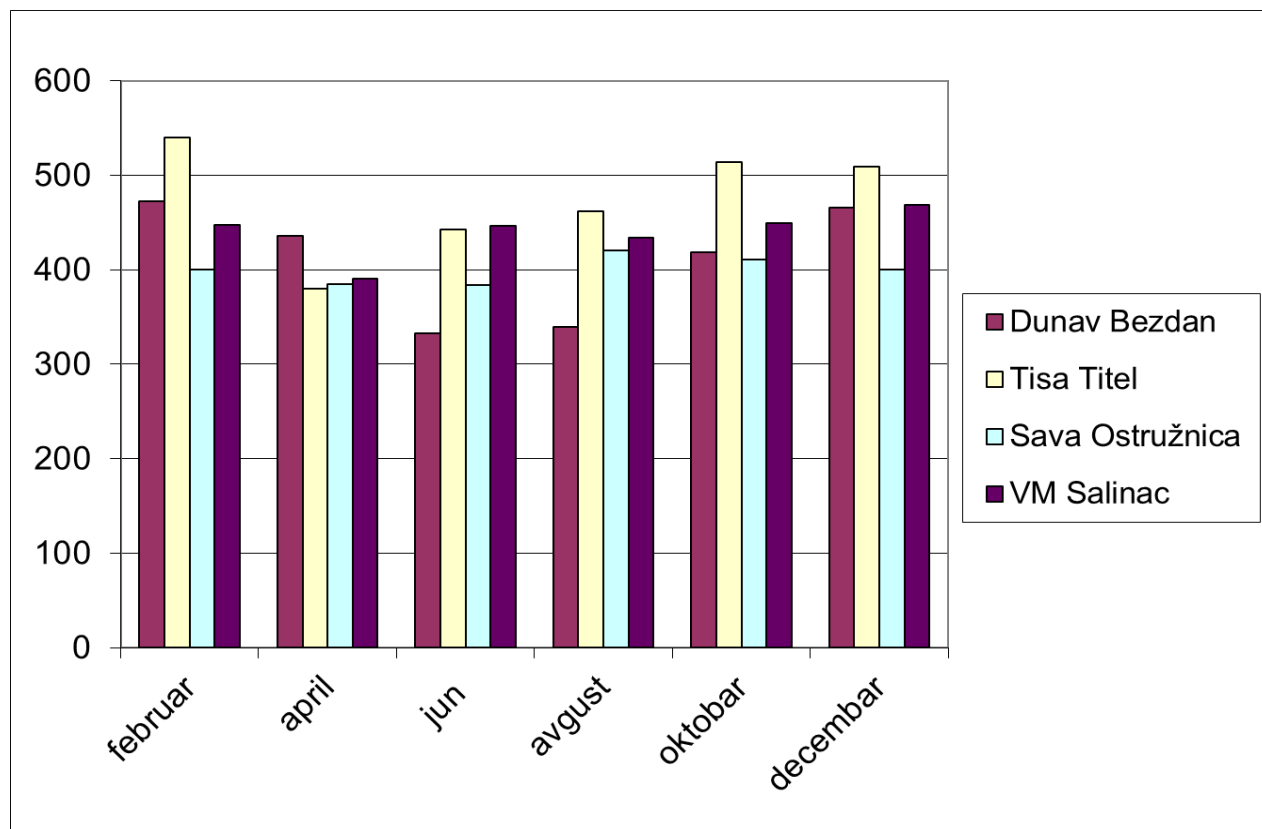


Slika 13. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova elektroprovodljivosti.

Očigledno je da je elektroprovodljivost veoma kompleksan ekohemijski parametar. Na njenu vrednost utiču katjoni i anjoni koji mogu biti neorganskog, ali i organskog porekla (Küchler et al. 2000). Do ambivalentnih prostornih trendova dolazi zato što intenzitet elektroprovodljivosti zavisi od različitih uticaja. Rečna voda na izvoru uvek ima određenu vrednost elektroprovodljivosti usled rastvaranja mineralnih naslaga posredstvom podzemnih voda. Kišnica ima malu elektroprovodljivost pa će obilne padavine smanjiti elektroprovodljivost putem razblaženja. Međutim, kišnica ima potencijal da mobilizuje rastvorne soli iz zemljišta, pogotovu ako je došlo do njihove akumulacije tokom sušnog perioda, tako da bi u određenim situacijama padavine mogle imati i suprotan uticaj. Spiranje soli ne mora istog momenta povećati elektroprovodljivost nadzemnih tokova, jer deo kišnice migrira u podzemne vode, što dodatno komplikuje uticaj količine padavina na dinamiku promene elektroprovodljivosti u ispitivanim rekama (Prathumratana et al. 2008).

Kada su upoređene vrednosti mesečnih medijana elektroprovodljivosti i prosečnih vrednosti proticaja na mernim mestima koja su obuhvatala: Bezdán (prvo merno mesto na Dunavu) i poslednja merna mesta na pritokama Tisi, Savi i V. Moravi, dobijene su negativne korelacije ($R=-0,44$, $R=-0,58$, $R=-0,41$ i $R=-0,51$ respektivno). Iz toga sledi da padavine prvenstveno imaju razblažujući uticaj na koncentraciju jona.

Glavni razlog za promenu sezonskih prostornih trendova Dunava je uticaj pritoka čiji je sezonski trend elektroprovodljivosti sličan po obliku, ali nije identičan. Oscilacije elektroprovodljivosti tokom godišnjih doba su mnogo veće na Dunavu nego na njegovim pritokama. U letnjim mesecima pritoke (prvenstveno Sava) imaju veće vrednosti u odnosu na Dunav, a u zimskom periodu manje (Slika 14). Stoga se leti pod uticajem pritoka povećava koncentracija jona na toku Dunava, a zimi smanjuje. Takođe je primećeno da prostorni i vremenski trendovi znatno manje osciluju na mernim mestima nizvodno od Velikog Gradišta, što je deo Dunava koji se nalazi u Đerdapskoj klisuri, u kojoj Dunav više nema većih pritoka koje bi uticale na promene elektroprovodljivosti.



Slika 14. Poređenje vrednosti mesečnih medijana elektroprovodljivosti na Dunavu (prvo merno mesto Bezdán) i poslednjih mernih mesta na pritokama.

Suspendovane čestice i sedimenti imaju potencijal da apsorbuju jone kada je koncentracija jona povišena. Kada koncentracija jona u vodi krene da pada ispod ravnotežne koncentracije, doći će do obrnutog procesa tj. do desorpcije jona. Treba imati u vidu i uticaj akumulacije vode u Đerdapskom jezeru koja usporava promene koncentracija jona, čak i kada se ona rapidno menja u gornjem toku.

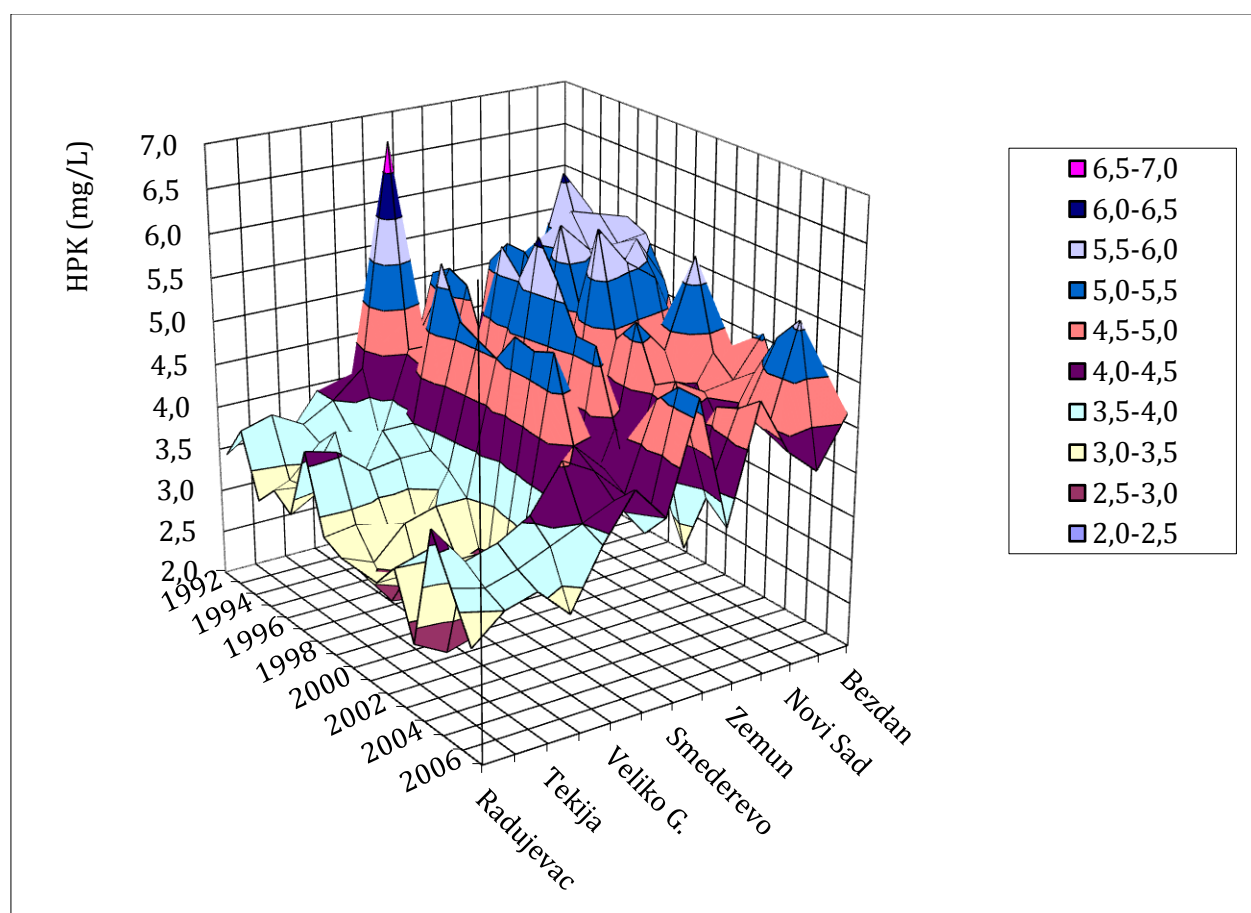
4.1.3 Druga grupa parametara

Surogat parametri karakteristični za organsku materiju, HPK, BPK-5 i UV ekstinkcija na 254 nm, su međusobno dobro korelisani. HPK i BPK-5 pokazuju negativne vremenske i prostorne trendove (slika 15 i 16).

4.1.3.1 HPK

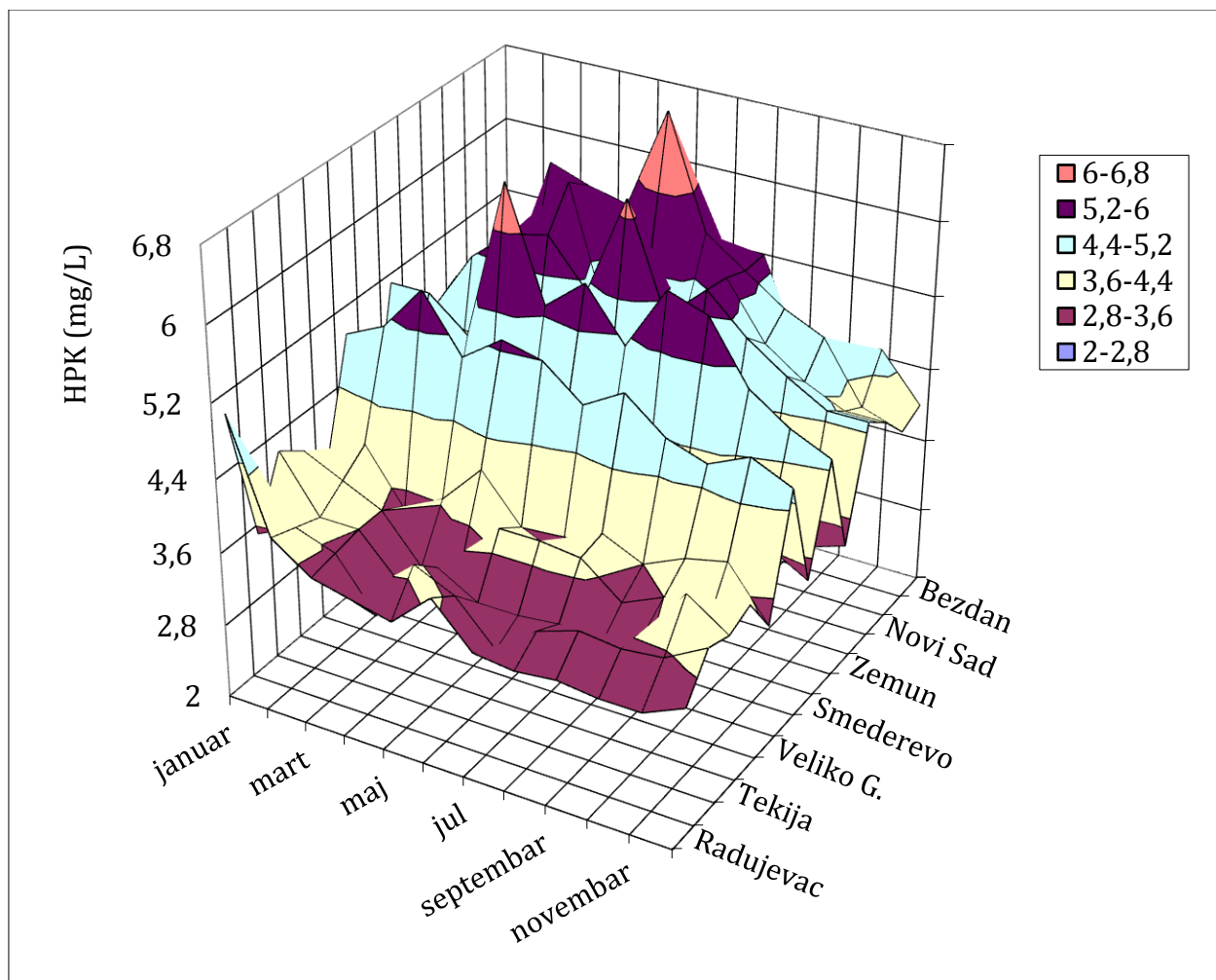
Opšti vremenski trendovi su bili negativni na 12 od 13 lokacija. Prosečan koeficijent pravca je negativan, a statistički značajni trendovi se javljaju u Bezdanu, Slankamenu i Banatskoj Palanci. Samo jedan pozitivan trend, koji nije bio statistički značajan, je primećen na mernom mestu Zemun. Može se zaključiti da HPK opada tokom godina.

HPK vrednosti su dobro korelisane sa BPK-5 vrednostima. Korelacioni koeficijenti su bili pozitivni na 12 od 13 mernih mesta i statistički značajni na 4 (prosečno $R = 0,39$).



Slika 15. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana HPK.

Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom svih godina i svi su bili statistički značajni, sem trendova u 1993. i 2004. godini. Prisutna je izražena tendencija smanjenja HPK vrednosti od Bezdana ka Radujevcu.



Slika 16. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana HPK.

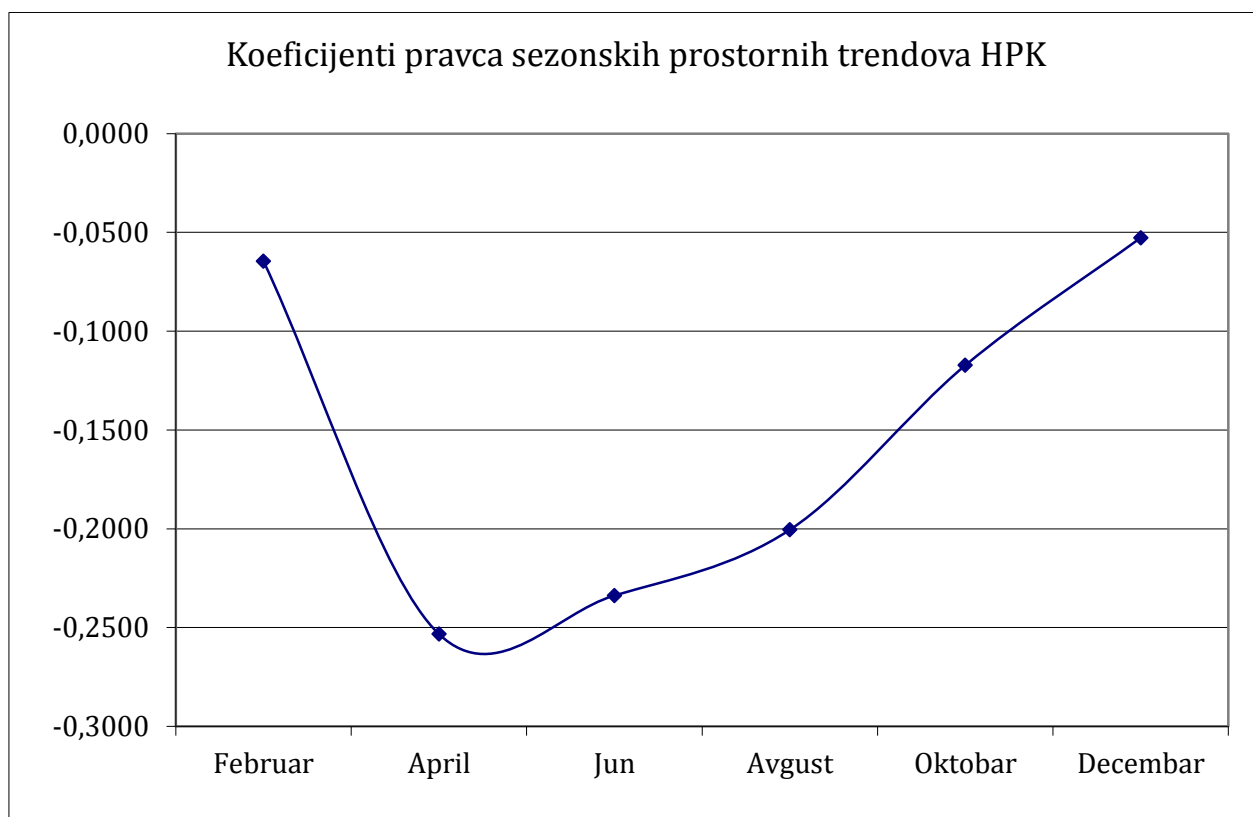
Sezonski vremenski trendovi pokazuju da se zakonitost promena menja duž toka Dunava. Na mernim mestima od Bezdana do Slankamena HPK je dobro opisan konkavnom kvadratnom funkcijom, čiji se kvadrati Pirsonovog koeficijenta kreću između 0,60 i 0,77. Od Zemuna ka Velikom Gradištu kvadrati Pirsonovog koeficijenta ne prelaze preko 0,55. Maksimalne vrednosti se javljaju između marta i juna (najčešće u aprilu i junu), a minimalne između decembra i februara (najčešće u decembru, 5 puta). Od Duboke ka Radujevcu trend se menja od približno linearnog ka konveksnoj kvadratnoj funkciji koja je

najizraženija u Tekiji i Radujevcu ($R^2=0,74$ i $R^2=0,72$, respektivno). U ovom delu reke minimalne vrednosti se najčešće javljaju u aprilu, a maksimalne u januaru.

Kako se menjaju sezonski vremenski trendovi, tako se menjaju i korelacije HPK sa sezonskim vremenskim trendovima ostalih parametara. U gornjem toku su korelacije sa elektroprovodljivošću ($R_{\min}=-0,54$, $R_{\max}=0,55$), ostatkom posle žarenja ($R_{\min}=-0,64$, $R_{\max}=0,43$), suvim ostatkom ($R_{\min}=-0,55$, $R_{\max}=0,50$), fosfatima ($R_{\min}=-0,90$, $R_{\max}=0,30$), nitratima ($R_{\min}=-0,53$, $R_{\max}=0,66$) i rastvorenim kiseonikom ($R_{\min}=-0,38$, $R_{\max}=0,72$) negativne, dok u donjem toku korelacije sa ovim parametrima postaju pozitivne. U zagradama je dat minimalni i maksimalni korelacioni koeficijent. Suprotne tendencije su uočene za korelacije HPK sa proticajem ($R_{\max}=0,53$, $R_{\min}=-0,47$), pH ($R_{\max}=0,85$, $R_{\min}=-0,85$), zasićenjem kiseonikom ($R_{\max}=0,89$, $R_{\min}=-0,20$) i BPK-5 ($R_{\max}=0,90$, $R_{\min}=-0,06$). Promena korelacionih koeficijenata od negativnih ka pozitivnim i obratno se uočava na mernim mestima između Zemuna i Velikog Gradišta. Ovo je deo Dunava u kojem mu se pridružuju najveće pritoke (Tisa, Sava i Velika Morava), a Beograd ispušta svoje komunalne vode. Dunav u ovom segmentu ulazi u Đerdapsku klisuru, koja je ujedno i nacionalni park, a napušta Panonsku niziju, za koju je karakteristična intenzivna poljoprivredna aktivnost i visoka koncentracija prehrambene industrije.

HPK tokom cele godine ima više vrednosti u Bezdanu u odnosu na Radujevac (Slika 16). Sezonski prostorni trendovi su negativni u svim mesecima, ali je pad HPK statistički značajan samo u aprilu, junu, avgustu i oktobru ($0,49 < R < 0,62$). Koeficijent pravca je najnegativniji u aprilu, dok u zimskim mesecima (decembar i februar) nije preterano izražen (Slika 17). U gornjem toku HPK vrednosti dostižu maksimum u toplijem delu godine, što diktira i da proces samoprečišćavanja reke tj. razgradnje organske materije bude najintenzivniji u tom periodu. Ukoliko je prostorni trend negativan, njegova statistička značajnost je pod velikim uticajem mere u kojoj vrednosti na početnim lokacijama odskaču od proseka (Ilijević et al. 2012). U zimskim mesecima prostorni trend nije izraženo negativan, međutim, to nije isključivo posledica nižih vrednosti HPK u zimskim mesecima u gornjem toku reke u odnosu na letnji period. U donjem toku reke HPK je zimi povišen u odnosu na ostatak godine. Kada su temperature više, razgradnja organske supstance je intenzivnija (Kenarova 2005). U hladnijem delu godine razgradnja organske materije je

usporena, tako da veća količina stiže do donjeg toka reke u nepromenjenom obliku i dovodi do sezonskog povećanja vrednosti HPK na mernim mestima u donjem toku.



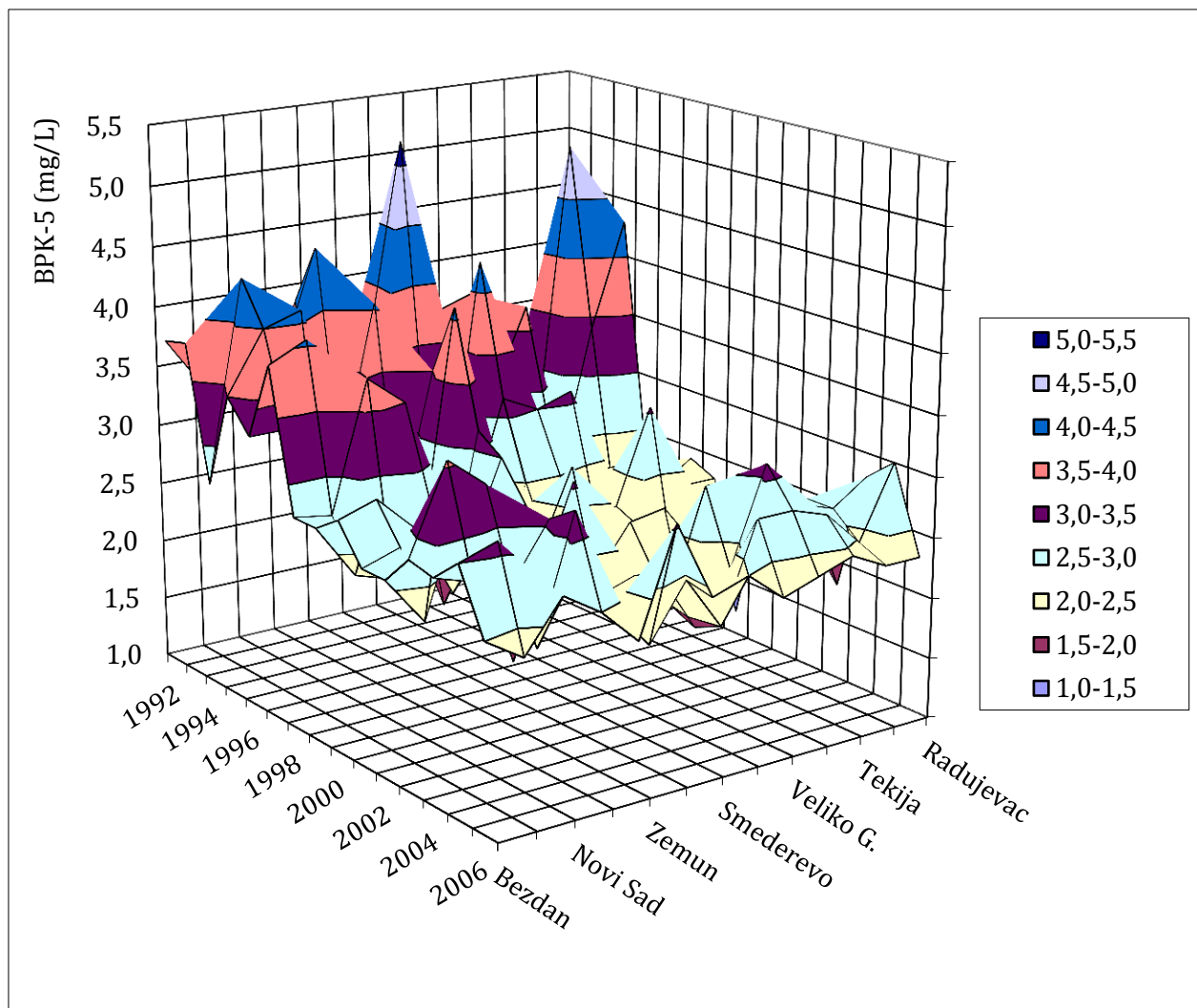
Slika 17. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova HPK.

Korelacije prostornih sezonskih trendova HPK i sezonskih prostornih trendova BPK-5, pH i suspendovane materije su bile pozitivne i statistički značajne za skoro svaki mesec. Prosečni korelacioni koeficijenti su iznosili 0,62, 0,47 i 0,82, respektivno.

Sezonski prostorni trendovi su u svim mesecima imali jasno definisane lokalne maksimume u Slankamenu, Pančevu i Banatskoj Palanci, a lokalne minimume Zemunu i Smederevu. Idući obrazac je uočen i kod sezonskih prostornih trendova suspendovanih čestica, što sugeriše da su one biogenog porekla ili imaju veliki udeo organske supstance. Lokalni maksimum HPK registrovan na mernom mestu Pančevo je posledica ispuštanja neprerađenih komunalnih otpadnih voda Beograda u Dunav.

4.1.3.2 BPK-5

Opšti vremenski trendovi su bili negativni na 12 od 13 lokacija, prosečan koeficijent pravca trend linija bio je takođe negativan, a statistički značajni trendovi javljaju se u Bezdanu, Aptinu, Slankamenu, Pančevu, Banatskoj Palanci i Velikom Gradištu. Jedini pozitivan vremenski trend (mada ne i statistički značajan) javio se u Tekiji, stoga se može zaključiti da BPK-5 opada tokom godina.



Slika 18. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana BPK-5.

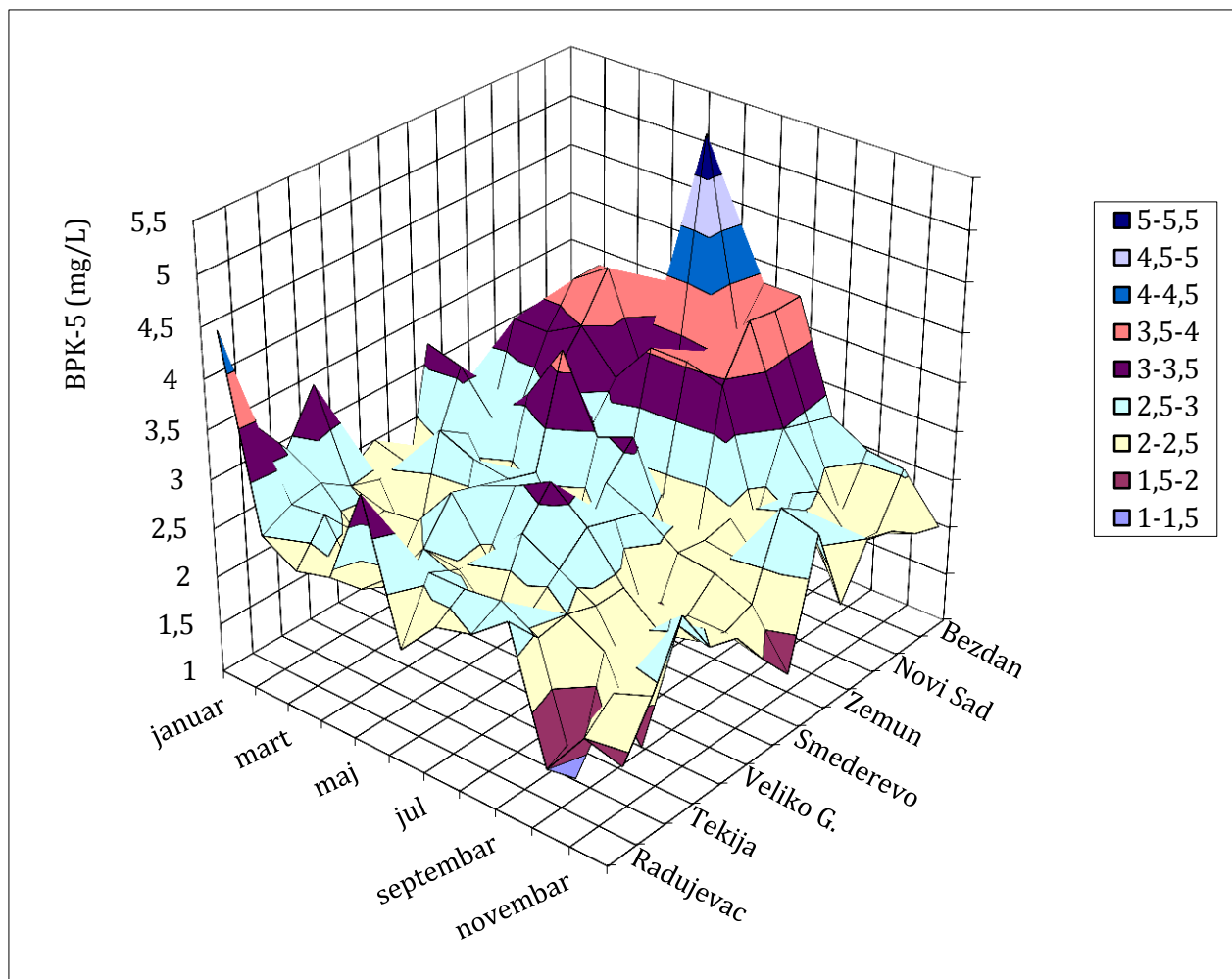
Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom svih godina (sem 1993. godine, iako trend te godine nije statistički značajan). Tokom 4 godine (1995, 1997, 1999, 2000) negativni prostorni trend je bio statistički značajan, a u još 4 godine (1992, 1996, 2001, 2003) t-vrednost je bila bliska kritičnoj. Tendencija prostornog opadanja BPK-5 je

očigledna, međutim, primećeno je da tokom vremena koeficijent pravca trend linija postaje pozitivniji, posmatrano od 1995. godine ka 2006. godini. Ako bi se koeficijenti pravca prikazali na grafiku naspram godina u kojima su analizirani prostorni trendovi, dobila bi se regresiona linija sa pozitivnim koeficijentom pravca, kvadratom Pirsonovog koeficijenta od 0.71, koji je statistički značajan na $P=0,001$ nivou. Na osnovu ovoga se može pretpostaviti da posle 2006. godine opadajući trend BPK-5 vrednosti više nije prisutan, što je loša i zabrinjavajuća tendencija.

Sezonski vremenski trendovi BPK-5 vrednosti su slični trendovima HPK. Na prve 4 lokacije trend je u obliku konkavne kvadratne funkcije. Kvadrati korelacionih koeficijenata su relativno visoki, ali opadaju od Bezdana ka Slankamenu (iznose 0,85, 0,61, 0,60, 0,59 respektivno). Maksimalne vrednosti se javljaju između aprila i jula, a minimalne u novembru i decembru. Nakon Slankamena, R^2 je ispod 0,43, sa prosečnom vrednošću od 0,29. Trend linija postaje skoro linearna, mada se u zimskom delu godine i dalje viđaju povišene vrednosti (maksimalne su u januaru i decembru).

Korelacije sezonskih vremenskih trendova BPK-5 sa trendovima ostalih ekohemijskih parametara su takođe slične korelacijama uočenim tokom razmatranja HPK vrednosti. Korelacije BPK-5 sa sa ostatkom posle žarenja ($R_{\min}=-0,76$, $R_{\max}=0,25$), elektroprovodljivošću ($R_{\min}=-0,72$, $R_{\max}=0,50$), suvim ostatkom ($R_{\min}=-0,75$, $R_{\max}=0,46$), fosfatima ($R_{\min}=-0,88$, $R_{\max}=0,36$) i nitratima ($R_{\min}=-0,62$, $R_{\max}=0,38$) su negativne na lokacijama u gornjem toku, a pozitivne ili bliske nuli na mernim mestima u donjem toku (vrednosti u zgradama su najnegativniji i najpozitivniji korelacioni koeficijenti). Obrnuti odnosi su uočeni sa proticajem ($R_{\max}=0,74$, $R_{\min}=-0,56$), suspendovanim česticama ($R_{\max}=0,73$, $R_{\min}=-0,73$), pH ($R_{\max}=0,95$, $R_{\min}=-0,77$), zasićenošću kiseonikom ($R_{\max}=0,93$, $R_{\min}=-0,30$) i HPK ($R_{\max}=0,74$, $R_{\min}=-0,56$).

Kao i u slučaju HPK, negde na sredini toka dolazi do promena znaka navedenih korelacionih koeficijenata, koji prelaze iz negativnih u pozitivne i obrnuto. Tranzicija je uočena malo uzvodnije u odnosu na HPK, odvija se između Slankamena i Smedereva. Korelacije u donjem toku su niže nego korelacije u gornjem toku, zato što sezonski vremenski trend BPK-5 počinje više da liči na pravu, pa preklapanje sa ostalim parametrima koji i dalje slede kvadratnu funkciju postaje lošije.



Slika 19. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana BPK-5.

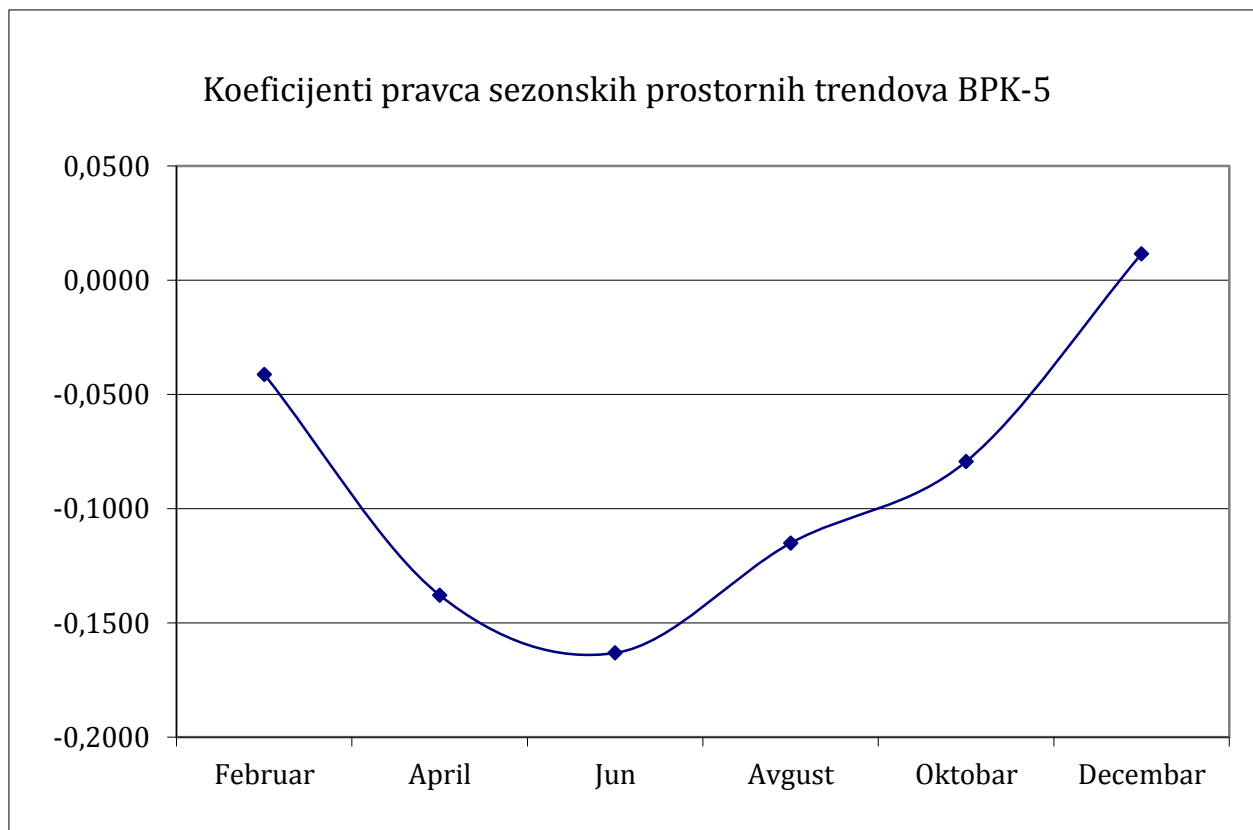
Dobre pozitivne korelacije BPK-5, HPK, i zasićenosti kiseonikom u gornjem toku reke ukazuju da u tom delu reke dolazi do bujanja algi. Alge za svoj rast troše veliku količinu nutrijenata, što objašnjava pad njihovih koncentracija praćen akumulacijom biomase tj. rastom BPK-5 i HPK vrednosti. Algalni bum je istovremeno praćen porastom pH vrednosti, do koga dolazi zato što alge troše ugljen-dioksid. Ugljen dioksid ima kisele osobine, pa se obaranjem njegove koncentracije (što je takođe tokom toplijeg dela godine uočeno na gornjem toku Dunava) povećava pH rečne vode (Kraus-Miljević 1985, Liu et al. 2008).

Primećeno je i da je korelacija sezonskog vremenskog trenda BPK-5 sa trendovima zasićenosti kiseonikom daleko veća (prosečno $R=0,41$) od korelacije sa rastvorenim kiseonikom (prosečno $R=0,06$). Do razlike dolazi zato što je glavni faktor koji utiče na koncentraciju kiseonika u vodi temperatura vode. Zasićenost kiseonikom već ima uračunat

uticaj temperature jer od nje zavisi maksimalna rastvorljivost kiseonika. Zasićenost vode kiseonikom zavisi od procesa potrošnje i proizvodnje kiseonika tj. fotosinteze. Fotosinteza ima dva ključna nusprodukta: kiseonik i organsku materiju, što objašnjava izuzetno dobru korelaciju ($R_{\max}=0,93$) BPK-5 i zasićenosti vode kiseonikom na mernim mestima na kojim dolazi do bujanja algi (gornji tok reke).

Sezonski prostorni trendovi su negativni u svim mesecima sem u decembru. Statistički su značajni u aprilu, junu, avgustu i oktobru (R^2 se kreće između 0,41 i 0,58). Od decembra do juna prostorno opadanje BPK-5 na toku Dunava je sve intenzivnije, a u drugom delu godine negativni trend se ujednačno gubi (Slika 20). Sezonski prostorni trendovi BPK-5 su dobro korelisani sa trendovima HPK, suspendovanih čestica i pH. Korelacije su bile statistički značajne u skoro svakom mesecu sa prosečnim koeficijentima: 0,62, 0,62 i 0,49, respektivno. Korelacija sa koncentracijom kiseonika i zas. kiseonikom je takođe pozitivna (prosečno R iznosi 0,51 i 0,38, respektivno). Korelacija BPK-5 sa ova dva parametra je mnogo izraženija u letnjem periodu (period april-avgust) kada se prosečan korelacioni koeficijent kreće oko 0,65.

U toplijoj polovini godine, kada su temperature povoljne za razvoj biljnog sveta, BPK-5 je dobro korelisani sa kiseoničnim parametrima i pH jer na sve ove parametre utiče proces fotosinteze. Kako se menja predeo kroz koji Dunav protiče, tako opada pritisak na ekohemijski status reke i svi ovi parametri beleže prostorni pad vrednosti. U zimskom periodu vrednost BPK-5 je konstantna na celom toku reke. Kada je temperatura niska, biološka razgradnja organske supstance je blokirana ili usporena. Na osnovu dobre korelacije sezonskih prostornih trendova BPK-5 i suspendovanih čestica, može se pretpostaviti da pod uticajem živog sveta dolazi do pada količine organske supstance duž toka Dunava, kao i usled vezivanja organske materije u koloidne čestice i njihovog postepenog taloženja.



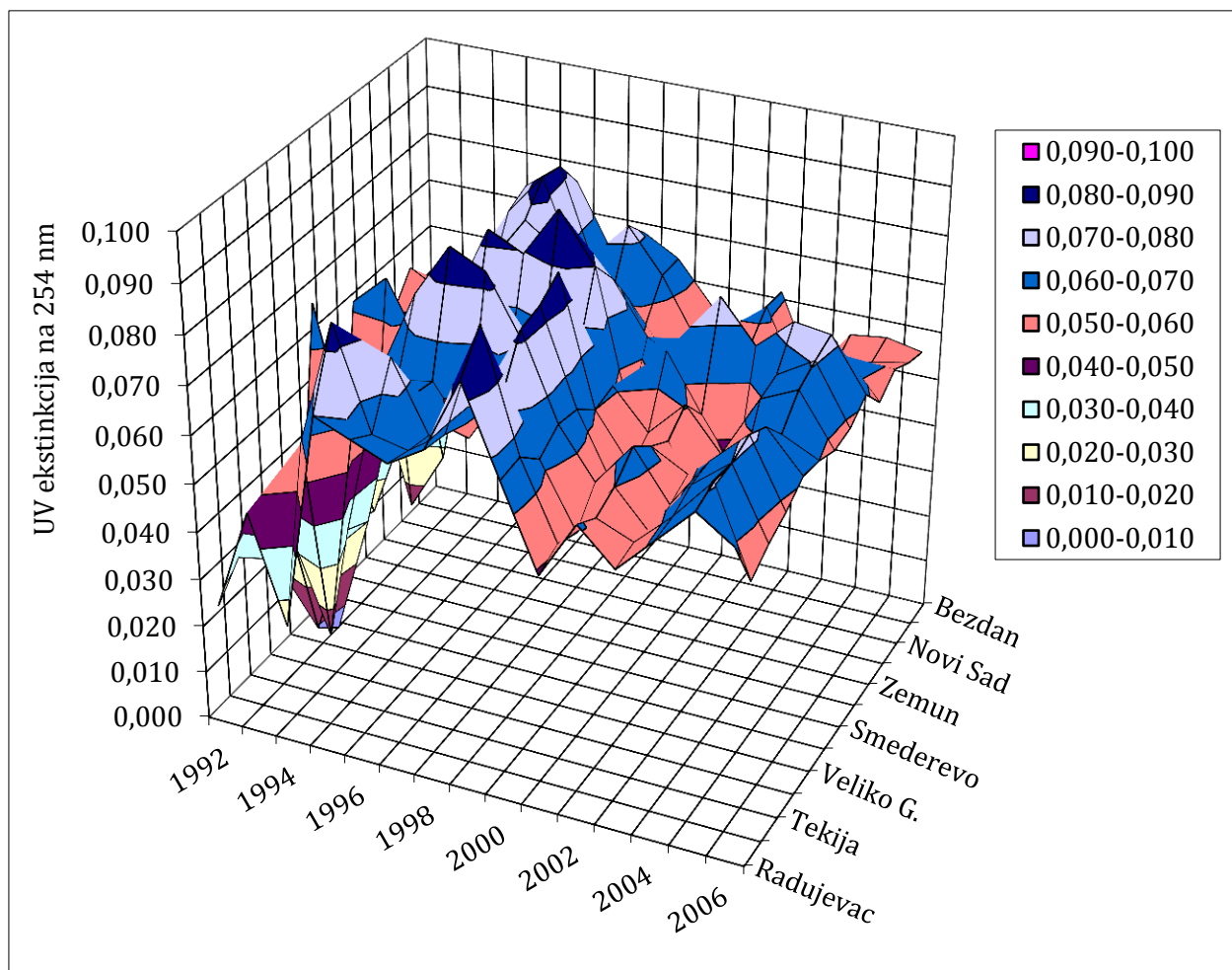
Slika 20. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova BPK-5.

4.1.3.3 UV ekstinkcija na 254nm

Koeficijenti pravca opštih vremenskih trendova imali su ravnomerno raspoređene negativne i pozitivne vrednosti (6 i 7 respektivno) u okviru posmatranih lokacija. Negativni trendovi nisu bili statistički značajni, dok je među pozitivnim četvero bilo statistički značajno (Zemun, Smederevo, Veliko Gradište, Dobra). Pozitivni trendovi nisu realni jer su posledica ekstremno niskih vrednosti koje su izmerene na pojedinim mernim mestima u prvih nekoliko godina, zaključno sa 1995. ili 1996. godinom. Nakon toga UV ekstinkcija stagnira ili ima opadajući vremenski trend.

Opšti vremenski trend UV ekstincije pokazuje određen stepen pozitivne korelacije sa trendom pH vrednosti. Korelacija je mnogo više izražena na mernim mestima u donjem toku reke gde se javilo 5 mernih mesta sa statistički značajnim korelacijama. U gornjem toku korelacija vremenskih trendova ova 2 parametara je zanemarljiva.

Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom prvih 7 godina (1992-1998) od čega je 3 (1992., 1994. i 1996.) bilo statistički značajno. U 1999. i potonjim godinama prostorni trend postaje pozitivan (osim u 2001. i 2002.), a statistički značajni su u 1999., 2000., i 2005. godini. Stoga se ne može reći da li UV ekstinkcija opada ili raste od Bezdana ka Radujevcu. UV ekstinkcija je parametar koji zavisi od širokog spektra jedinjenja, koja su često prisutna u malim koncentracijama. To doprinosi visokoj varijabilnosti ovog parametra, što otežava definisanje trendova i donošenje zaključaka o prostornim i vremenskim tendencijama.



Slika 21. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana UV ekstinkcije na 254 nm.

Sezonski vremenski trendovi na prvih 6 lokacija (od Bezdana do Pančeva) se mogu relativno dobro opisati konveksnom kvadratnom funkcijom. Prosečni kvadrat korelacionog koeficijenta na ovim lokacijama iznosi 0,47 što nije naročito velika vrednost, ali se ipak prepoznaje trend. Nizvodno od Pančeva kvadrat korelacionog koeficijenta je samo 0,09, a

oblik kvadratne funkcije postaje vrlo blizak linearnoj pravi. Minimalne vrednosti se najčešće uočavaju između maja i jula, a maksimalne između oktobra i aprila.

Sezonski vremenski trendovi su pozitivno korelisani sa sezonskim vremenskim trendovima elektroprovodljivosti, ostatka posle žarenja, suvog ostatka, nitrata i rastvorenog kiseonika, ali samo u gornjem toku reke.

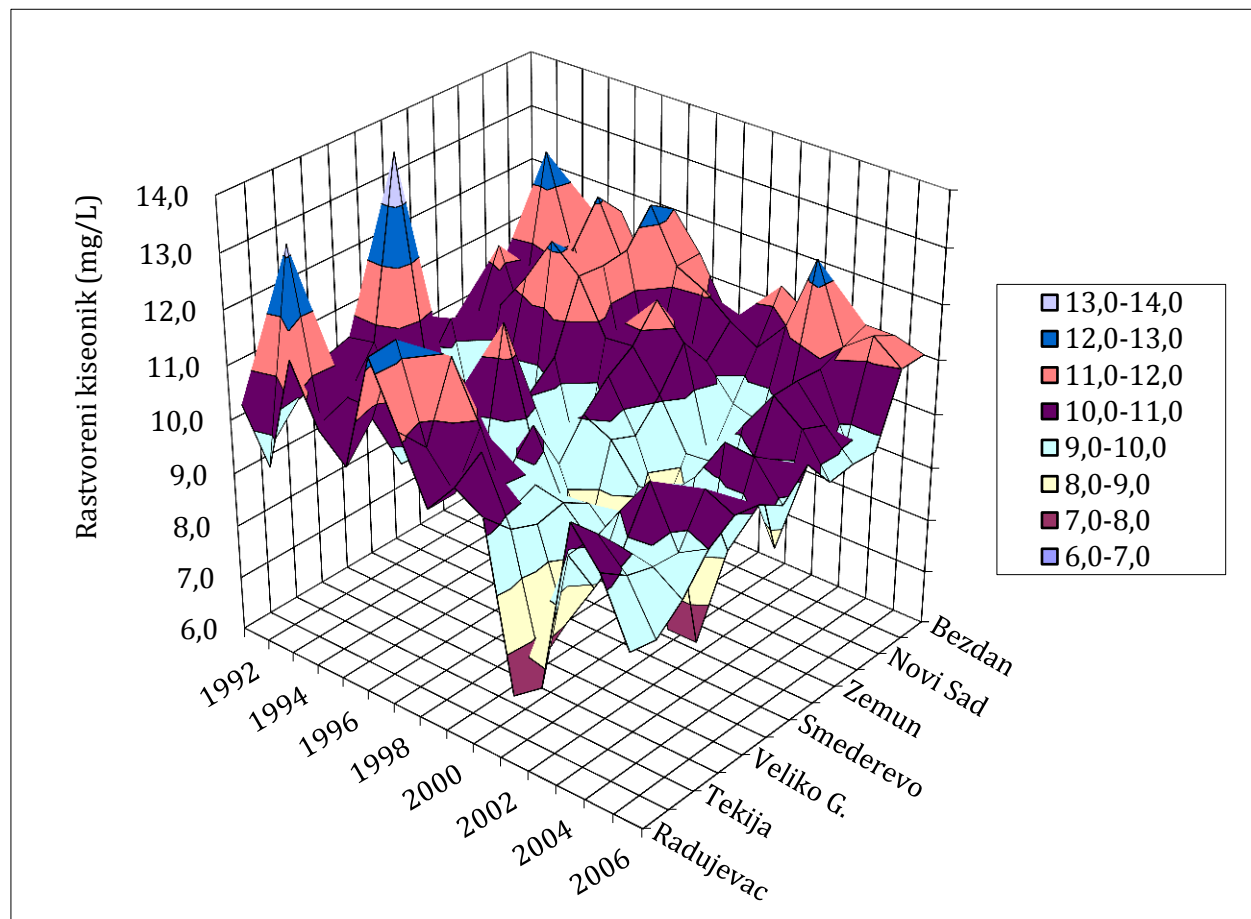
Sezonski prostorni trendovi su negativni u februaru i aprilu, a pozitivni u ostalim mesecima (statistički značajni trendovi se javljaju junu i oktobru).

4.1.4 Treća grupa parametara

4.1.4.1 Rastvoreni kiseonik

Opšti vremenski trendovi bili su negativni na 11 od 13 lokacija, prosečan koeficijent pravca trend linija je takođe bio negativan, a statistički značajan trend javlja se samo u B. Palanci. Pozitivan, ali statistički beznačajan vremenski trend, primećen je u Pančevu i Smederevu. Može se reći da postoji sveukupan opadajući vremenski trend, na osnovu činjenice da je malo verovatno da se negativan trend javi na 11 od 13 lokacija.

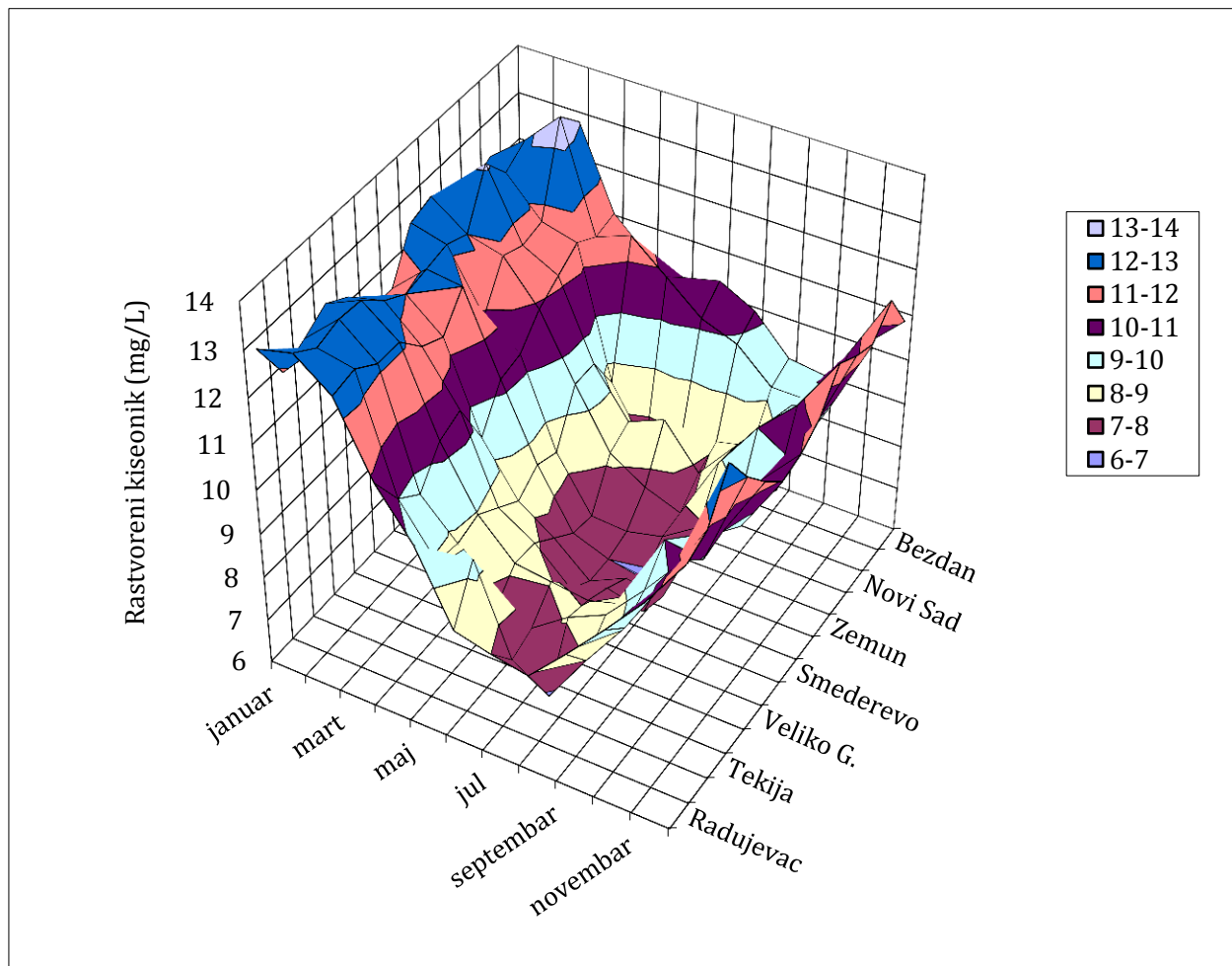
Negativna korelacija opštih vremenskih trendova rastvorenog kiseonika i temperature primećena je na 11 od 13 lokacija (3 od 11 su statistički značajne) sa prosečnim R od -0,32. Zasićenost kiseonikom je pozitivno korelisana sa rastvorenim kiseonikom na svih 13 lokacija (statistički značajno na njih 7). Prosečno R iznosi 0,59.



Slika 22. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana rastvorenog kiseonika.

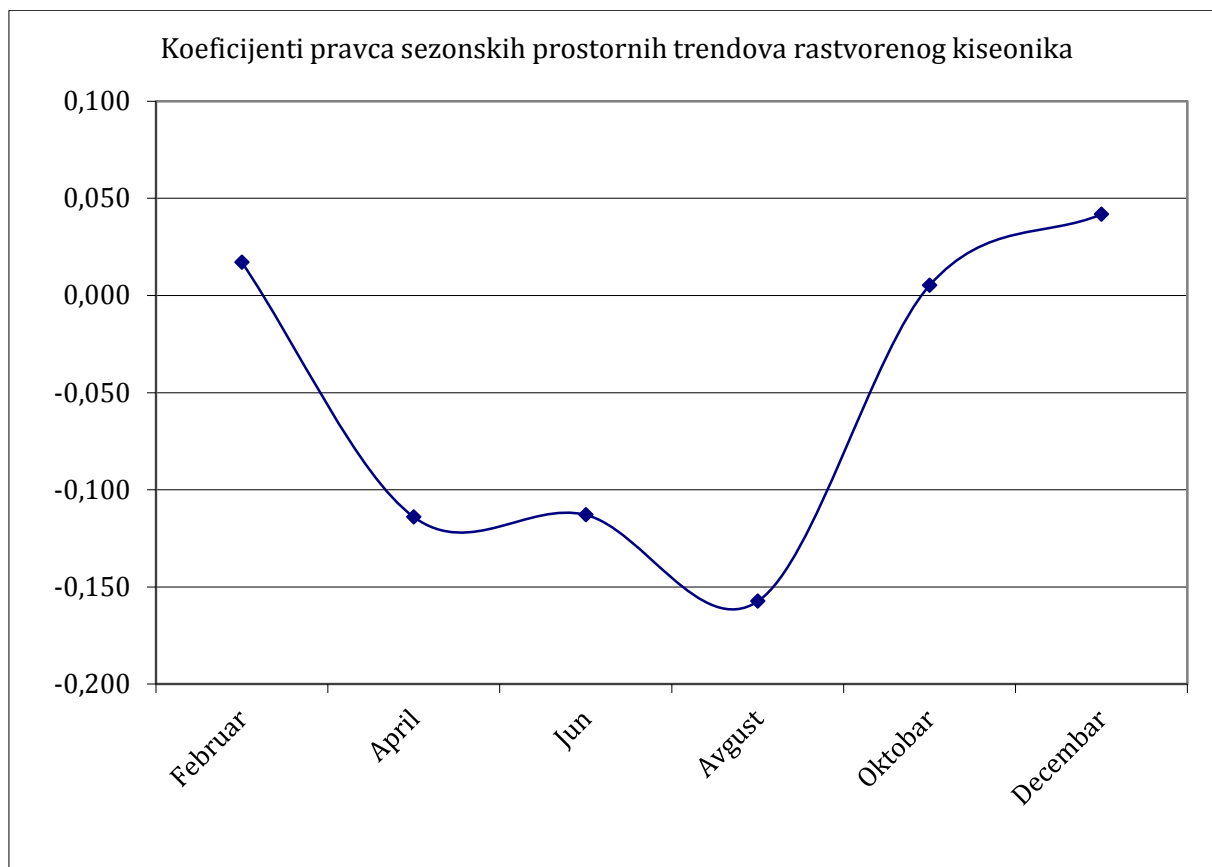
Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom svih godina (osim 1998. godine). U 2002., 2003., i 2006. godini trend je bio i statistički značajan. Prosečan koeficijent pravca je takođe negativan, pa se može konstatovati postojanje negativnog prostornog trenda idući od Bezdana ka Radujevcu.

Sezonski vremenski trendovi su veoma izraženi. Opisuju ih konveksne kvadratne funkcije sa kvadratim korelacionih koeficijenata koji se kreću između 0,61 i 0,90 (u proseku 0,80). Maksimalne vrednosti se javljaju između januara i marta (najčešće u februaru, na 9 od ukupno 13 lokacija). Minimalne vrednosti se javljaju između juna i oktobra (najčešće u julu i avgustu, na 4 i 6 lokacija, respektivno).



Slika 23. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana rastvorenog kiseonika.

Uočeno je da su sezonski vremenski trendovi rastvorenog kiseonika dobro korelisani sa trendovima sledećih ekohemijskih parametara (u zagradi je dat prosečan korelacioni koeficijent): elektroprovodljivost ($R=0,75$), ostatak posle žarenja ($R=0,63$), suvi ostatak ($R=0,81$) i nitrati ($R=0,89$). Snažna negativna korelacija se javlja sa temperaturom ($R=-0,92$) što je u skladu sa očekivanjima.



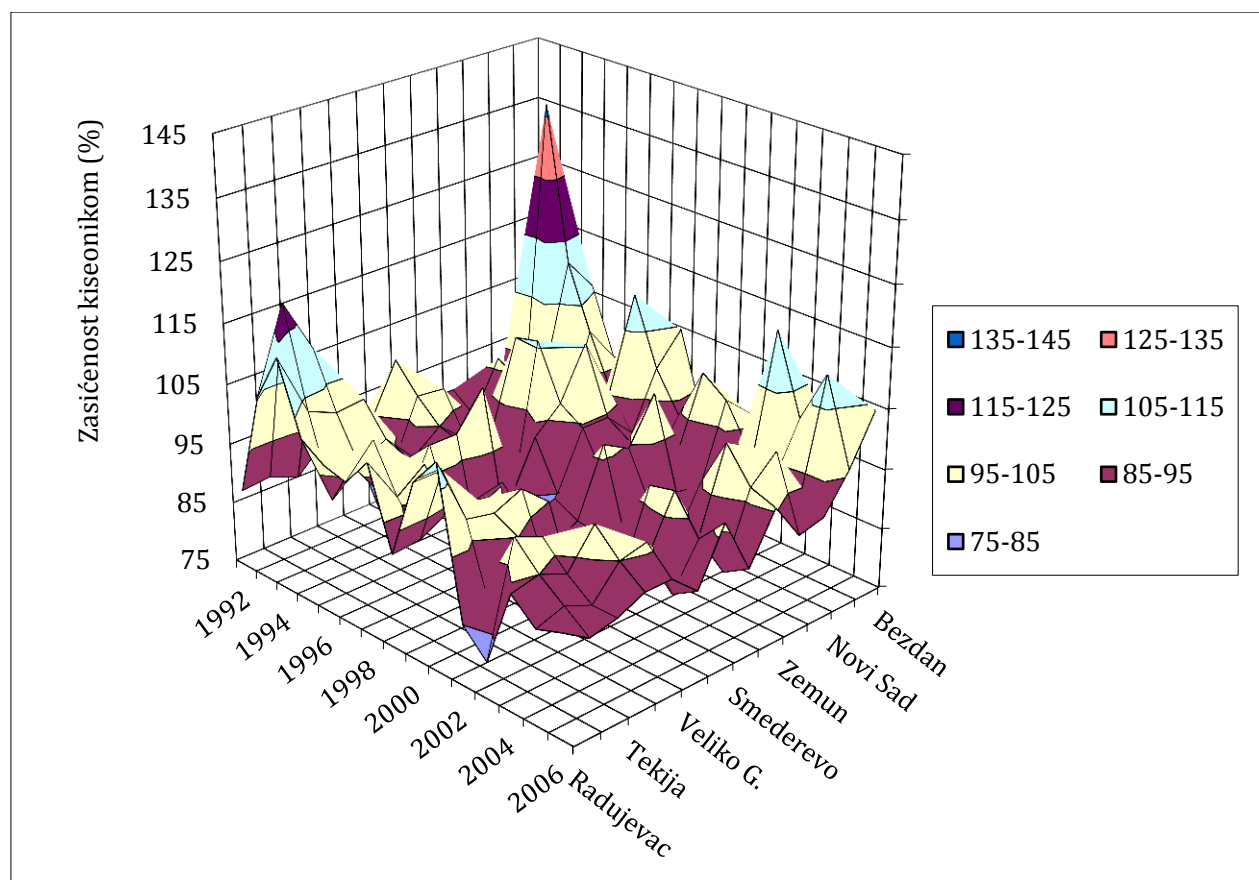
Slika 24. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova rastvorenog kiseonika

Sezonski prostorni trendovi su bili negativni u aprilu, junu i avgustu (svi su statistički značajni sem trenda u junu). U ostalom delu godine koncentracija kiseonika je konstantna na toku Dunava, neznatno pozitivni trendovi su bez statističkog značaja. Prostorno opadanje koncentracija kiseonika u toplijem delu godine je uzorkovano hiperprodukcijom kiseonika, koja je detektovana na mernim mestima na gornjem toku reke (Bezdan i Apatin). Veliko pozitivno odstupanje početnih tačaka od prosečnih vrednosti ima jak uticaj da trend bude negativan. Još jedan faktor koji utiče na prostorni pad koncentracija rastvorenog kiseonika je porast temperature rečne vode, koji je registrovan u toplijem delu godine. U prilog ovoj hipotezi ide negativna korelacija sezonskih prostornih trendova rastvorenog

kiseonika i temperature ($R=-0,37$). Uočena je i snažna korelacija sa procentom zasićenja kiseonikom ($R=0,91$) i pozitivna korelacija sa BPK-5, koja je na granici statističke značajnosti ($R=0,51$), ali ne i korelacija sa HPK ($R=0,08$).

4.1.4.2 Zasićenost kiseonikom

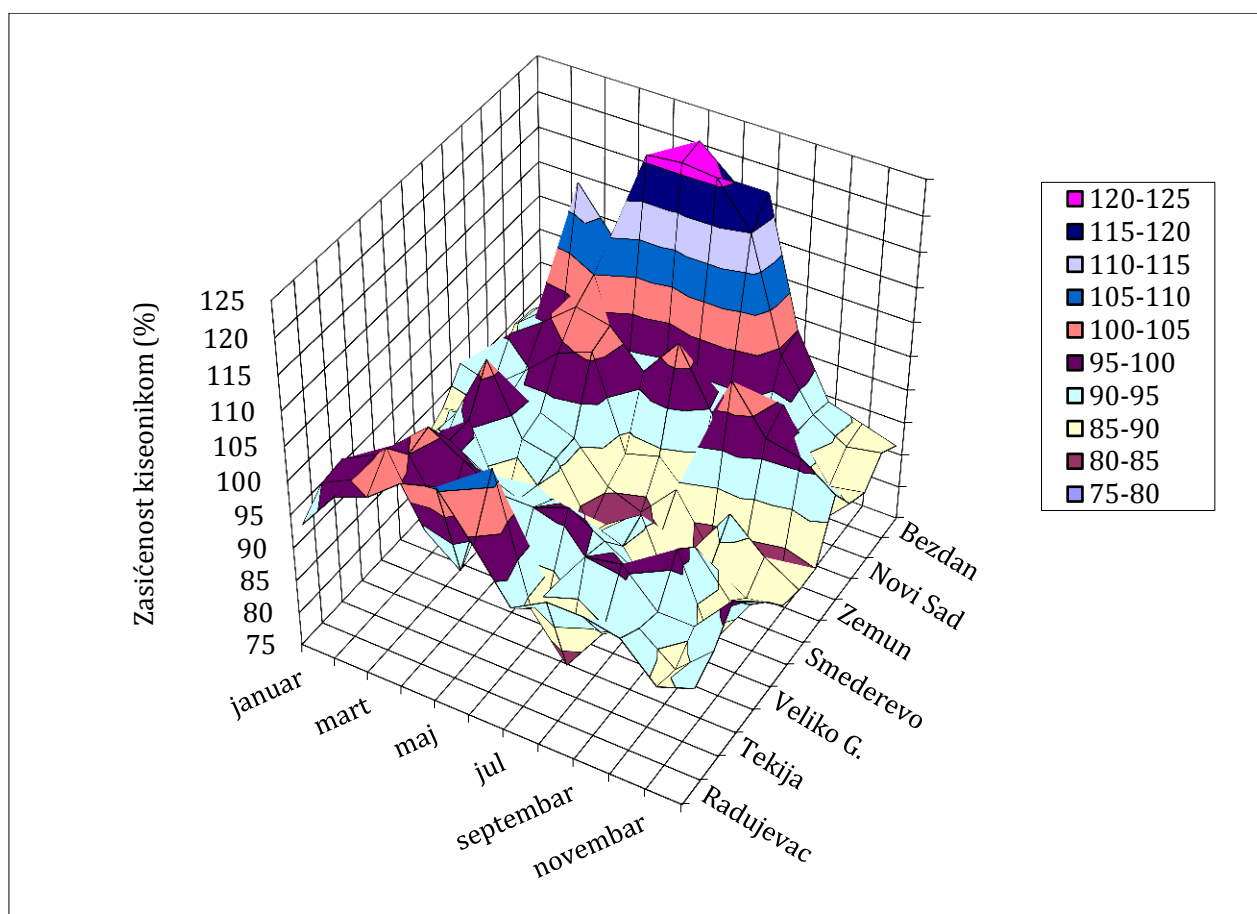
Opšti vremenski trendovi posmatrani na svakom mestu uzorkovanja varirali su između 6 negativnih i 7 pozitivnih vrednosti, pri čemu nijedan nije bio statistički značajan. Prosečan nagib pravca je blago negativan, međutim, ne može se konstatovati postojanje vremenskog trenda za celi tok.



Slika 25. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana zasićenosti kiseonikom.

Opšti prostorni trendovi promena godišnjih medijana su ravnomerno raspoređeni među pozitivnim i negativnim vrednostima. Prosečan koeficijent pravca je negativan, međutim, samo je jedan trend statistički značajan (negativan u 2005. godini). Ne može se tvrditi da dolazi do prostornog opadanja zasićenosti kiseonikom od Bezdána ka Radujevcu.

Sezonski vremenski trendovi su u gornjem toku dobro opisani konkavnom kvadratnom funkcijom. Kvadrati Pirsonovog koeficijenta na prve tri lokacije iznose: 0,77, 0,79 i 0,56, respektivno. U donjem toku reke, koeficijenti postaju manji, a trend linija sve više dobija linearan oblik. Maksimalne vrednosti se javljaju između marta i juna, a minimalne između jula i decembra. Koncentracija rastvorenog kiseonika ima izražen sezonski vremenski trend na celom toku, zato što veoma zavisi od temperature koja ima velike sezonske amplitude. Procenat zasićenja kiseonikom ima u svojoj vrednosti uračunat uticaj temperature, tako da na njega ne utiču promene temperature od meseca do meseca. Na zasićenost kiseonikom utiču samo procesi proizvodnje i potrošnje kiseonika u vodi (Kraus-Miljević 1985, Polić et al. 1994). U širem smislu se pod ove procese mogu podvesti i procesi absorpcije i desorpcije kiseonika iz vazduha. Usled navedenih razlika dobijaju se i različiti oblici trend površina na 3D graficima (Slika 25 i Slika 26).

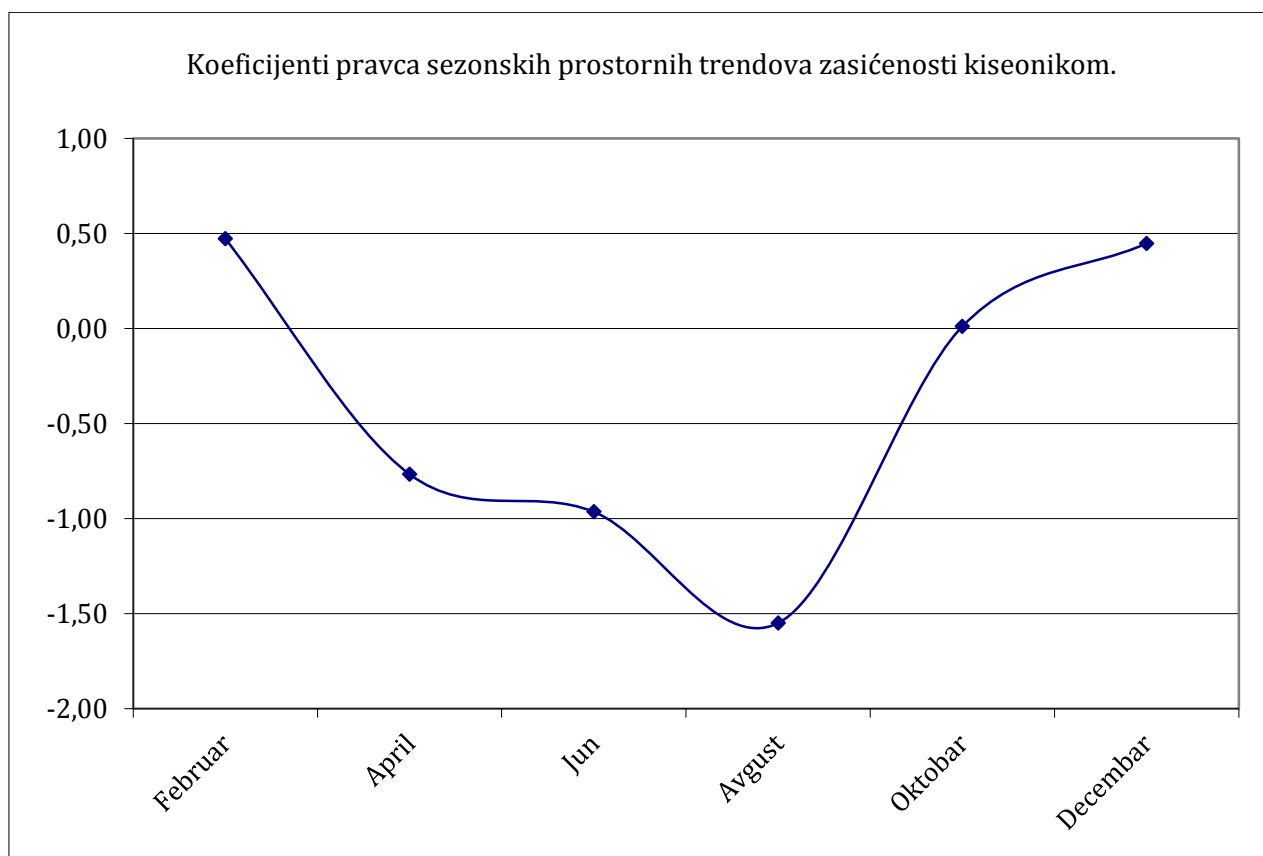


Slika 26. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana zasićenosti kiseonikom.

Korelacija sezonskih vremenskih trendova rastvorenog kiseonika i procenta zasićenja vode kiseonikom je veoma slaba ($R=0,26$). Bilo bi naizgled očekivano da kada je u vodi niska koncentracija rastvorenog kiseonika, bude nizak i procenat zasićenja kiseonikom, međutim, postoji dobro objašnjenje zašto nije uočena snažnija korelacija. Koncentracija kiseonika u vodi veoma zavisi od temperature vode. Uticaj temperature je već uračunat u vrednost zasićenosti kiseonikom, tako da nema direktnog uticaja na trend ovog parametra. U gornjem toku će za vreme visokih temperatura, usled visokog eutrofikacionog potencijala u tom delu reke, dolaziti do bujanja algi, što dovodi do visokih vrednosti procenta zasićenja kiseonikom, istovremeno kada su koncentracije rastvorenog kiseonika najniže usled niske rastvorljivosti pod visokim temperaturama. U donjem toku reke tend linija sezonskog vremenskog trenda zasićenosti kiseonikom dobija formu horizontalne prave, koja takođe nema dobru korelaciju sa konveksnom kvadratnom funkcijom koja opisuje trend promene koncentracija rastvorenog kiseonika. U ovom delu toka reke moguće su slične tendencije oba parametra, jer postoji mogućnost da zasićenost kiseonikom postigne minimalne vrednosti u letnjim periodu, kad je i koncentracija rastvorenog kiseonika najmanja. Kada koncentracija nutrijenata opadne, ne dolazi više do hiperprodukcije kiseonika. Počinju da prevladavaju procesi razgradnje organske materije što vodi ka umanjenju procenta zasićenja kiseonikom. Na intenzitet procesa razgradnje pozitivno utiče transfer hiperprodukovane biomase iz gornjeg toka reke ka donjem toku, kao i konstantno obogaćivanje donjeg toka reke organskom supstancom komunalnih voda Beograda i ostalih zagađivača. U letnjim mesecima je njihov uticaj veći jer se polutanti ispuštaju u vreme kada je proticaj reka niži, pa su koncentracija organske supstance i potrošnja kiseonika na njenu razgradnju veći. Prilikom interpretacije opisanih trendova, mora se imati u vidu da i procesi proizvodnje i procesi potrošnje kiseonika teku paralelno. Trendovi zasićenosti kiseonikom se javljaju kada proizvodnja kiseonika nadvlada potrošnju i obratno. Obzirom da u srednjem i donjem toku reke nema upečatljivih trendova zasićenja kiseonikom, može se zaključiti da su oba procesa u većem delu toka relativno izbalansirana tj. da neravnoteža nije previše izražena.

Korelacija vremenskih trendova zasićenja kiseonikom sa pH, HPK i BPK-5 je izražena samo u gornjem toku reke, pa prosečni korelacioni koeficijenti nisu naročito veliki: 0,46, 0,31 i 0,41, respektivno.

Sezonski prostorni trendovi su negativni u aprilu, junu i avgustu, a statistički značajan je samo trend u avgustu. U ostalim mesecima je trend bio neznatno pozitivan i bez statističkog značaja. Od decembra do avgusta pad zasićenosti kiseonikom duž toka Dunava postaje sve intenzivniji, dok se obrnuta tendencija uočava u drugom delu godine (Slika 27).



Slika 27. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova zasićenosti kiseonikom.

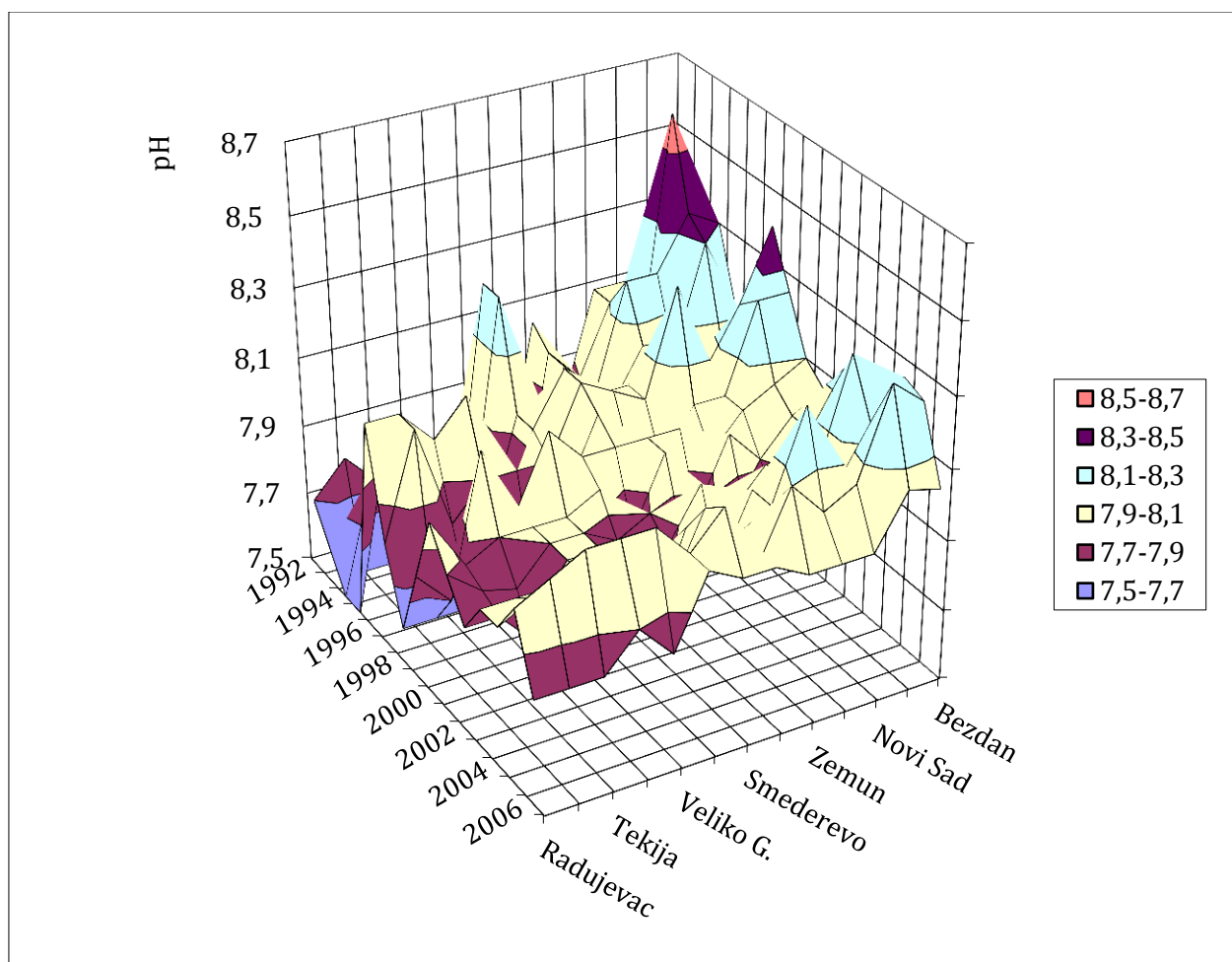
Sezonski prostorni trend zasićenosti kiseonikom je izuzetno dobro korelisan sa trendom koncentracija rastvorenog kiseonika (prosečno $R=0,91$) i umereno sa vrednostima BPK-5 (prosečno $R=0,38$). Pri relativno konstantnoj temperaturi (u okviru istog meseca), zasićenost kiseonikom prati prostorne tendencije koncentracija rastvorenog kiseonika.

4.1.5 Četvrta grupa parametara:

4.1.5.1 pH

Opšti vremenski trendovi su bili negativni na 6 od 13 mernih mesta, dok su na ostalih 7 bili pozitivni. Među 4 statistički značajna trenda, jedan je bio negativan, a tri su bila pozitivna. Prosečni koeficijent pravca je neznatno pozitivan. Zanimljivo je da su skoro svi vremenski trendovi analizirani uzvodno od mernog mesta Smederevo negativni, dok je većina opštih vremenskih trendova nizvodno od Smedereva pozitivna.

Opšti prostorni trendovi su bili negativni svake godine, a 9 od 15 razmatranih trendova je statistički značajno. Tendencija prostornog smanjenja pH vrednosti od Bezdana ka Radujevcu je očigledna.

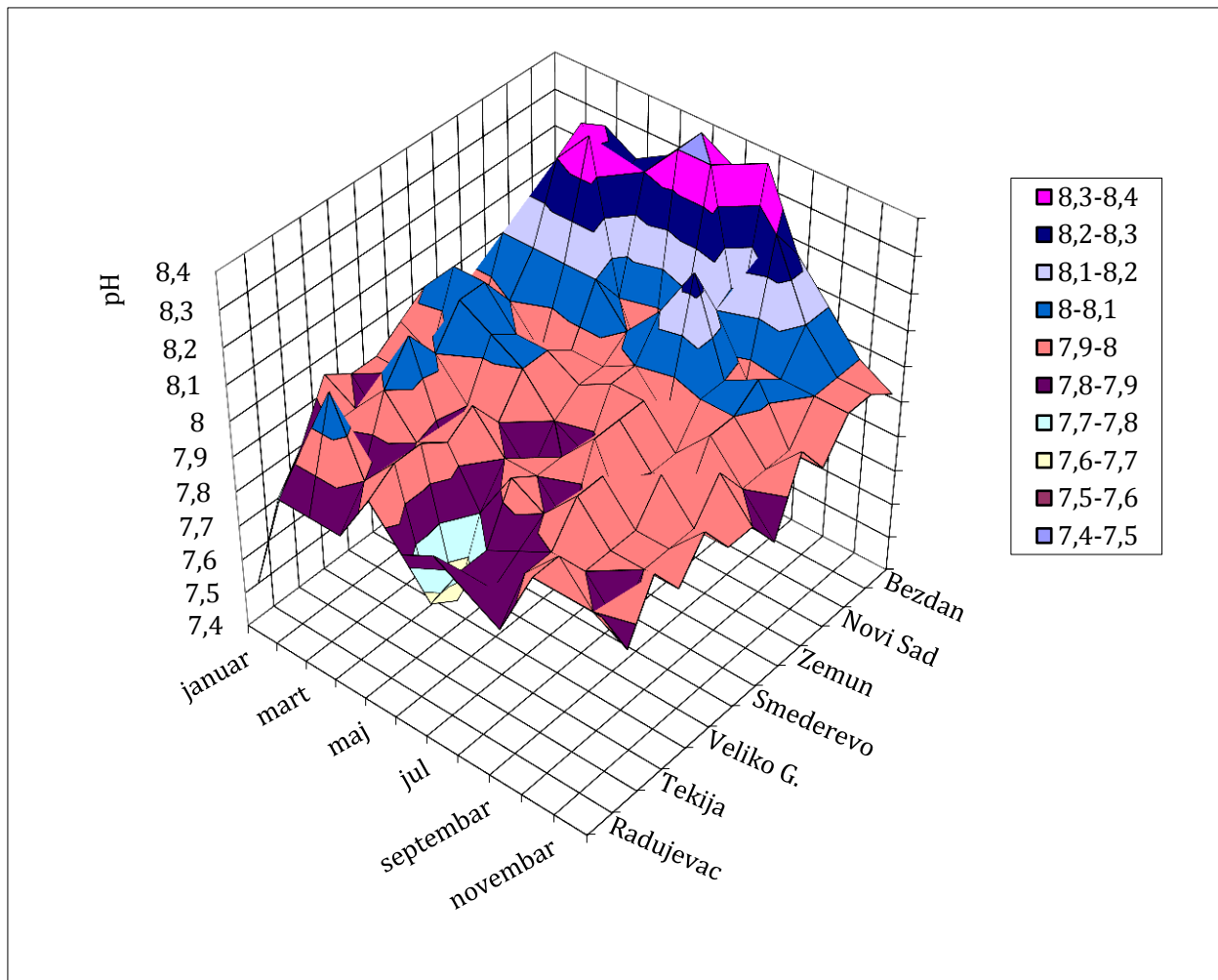


Slika 28. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana pH vrednosti.

Sezonski vremenski trendovi su na uzvodnim mernim mestima dobro opisani konkavnom kvadratnom funkcijom. Kvadrati Pirsonovog koeficijenta sezonskih vremenskih trendova iznose : 0,90, 0,58 i 0,52, respektivno. Trend linija na nizvodnim lokacijama postaje sve više bliska linearnoj funkciji. Maksimalne i minimalne vrednosti se jednako javljaju u svim mesecima u godini, pošto mesečne medijane pH vrednosti ne osciliraju mnogo (samo par desetih delova pH jedinice).

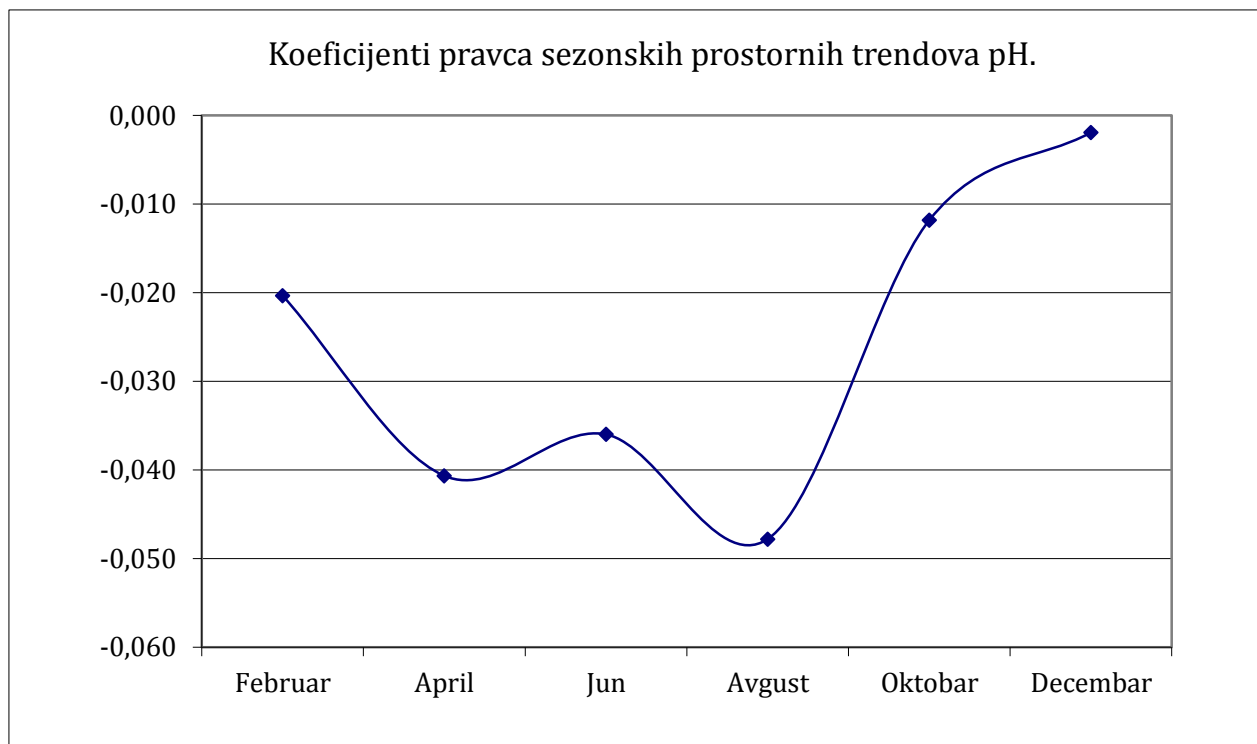
U gornjem toku reke su uočene izražene statistički značajne korelacije sezonskih vremenskih trendova pH i suspendovanih čestica (0,20 – 0,83), zasićenja kiseonikom (0,67 – 0,93), HPK (0,55 -0,85), BPK-5 (0,61 – 0,95) i fosfata (-0,33 – -0,91). U zgradama su opsezi u kojima se kreću vrednosti korelacionih koeficijenata na različitim lokacijama. Slične korelacije nisu uočene i u donjem toku reke.

pH je poseban parametar u ovoj grupi jer predstavlja sponu između nutrijenata i kiseoničnih parametara. Nivoi viši od 8,5 su povezani sa bujanjem algi jer je zbog intezivnih fotosintetičkih procesa došlo do trošenja kiselog CO₂ iz vode, što vodi do porasta pH. Povišene algalne aktivnosti su usko povezane sa količinom nutrijenata (N i P) i zasićenošću vode kiseonikom. Bujanje algi smanjuje koncentraciju rastvorenih nitrata i fosfata, a povećava produkcija kiseonika i zasićenost vode kiseonikom. Pozitivna korelacija pH vrednosti i suspendovanih čestica može biti posledica formiranja huminskih supstanci. Transfer huminskih čestica nizvodno i mobilizacija nataloženih čestica tokom povećanog vodostaja mogu uticati na pad pH vrednosti u donjem toku reke, zato što huminske supstance imaju kiselu prirodu (Park et al. 2005).



Slika 29. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana pH.

Sezonski prostorni trendovi su negativni i statistički značajni u svim mesecima osim u decembru. U aprilu, junu i avgustu je negativni trend mnogo izraženiji u odnosu na ostala tri ispitivana meseca. Uočena je pozitivna korelacija sezonskih prostornih trendova pH sa koncentracijama totalnog P (prosečno $R=0,46$) i HPK (prosečno $R=0,47$).



Slika 30. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova pH.

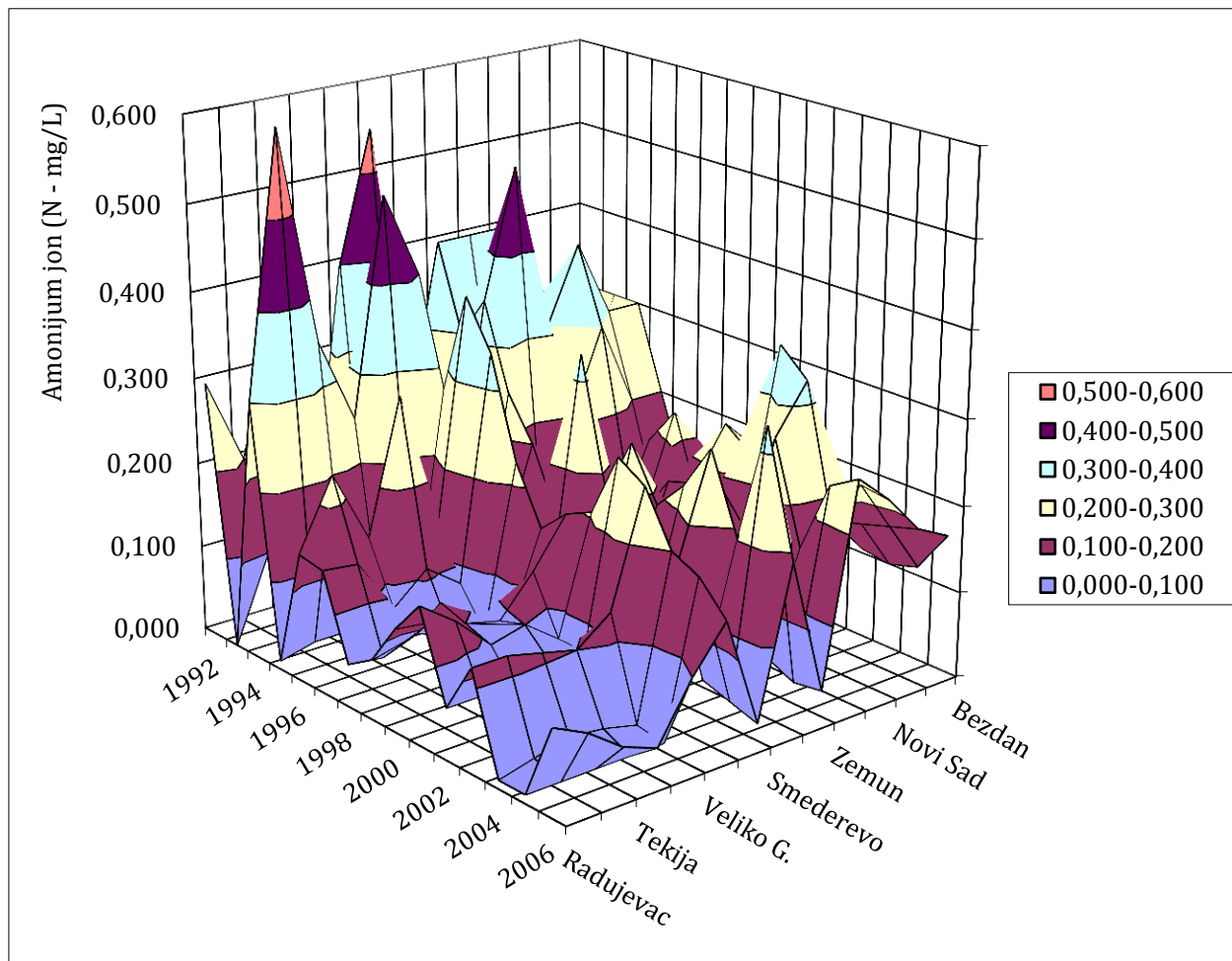
4.1.5.2 Amonijum jon

Opšti vremenski trendovi amonijum jona su bili negativni na svim lokacijama, međutim, kod mernih mesta u gornjem toku Dunava bi trend bio pozitivan ili ga ne bi bilo kada bi se iz izvodjenja trendova izbacile godišnje medijane za prvih nekoliko godina. U ovom delu reke, sredinom devedesetih su koncentracije amonijum jona dostigle minimalne vrednosti, nakon čega su počele da se povećavaju, pa se do kraja ispitivanog perioda javlja uzlazni trend.

Opšti prostorni trendovi amonijum jona se razlikuju od godine do godine i uglavnom su negativni. Vrednosti godišnjih medijana amonijum jona su veoma varijabilne, međutim, uočeno je da se na tri merna mesta svake godine viđaju lokalni maksimumi. Povišene vrednosti su uočene u blizini Novog Sada, na mernom mestu Pančevo (prvo merno mesto posle Beograda) i na mernom mestu Banatska Palanka.

Trend linija sezonskih vremenskih trendova amonijaka ima oblik konveksne kvadratne funkcije. Veći koeficijenti determinacije se dobijaju u gornjem toku reke, gde je rast

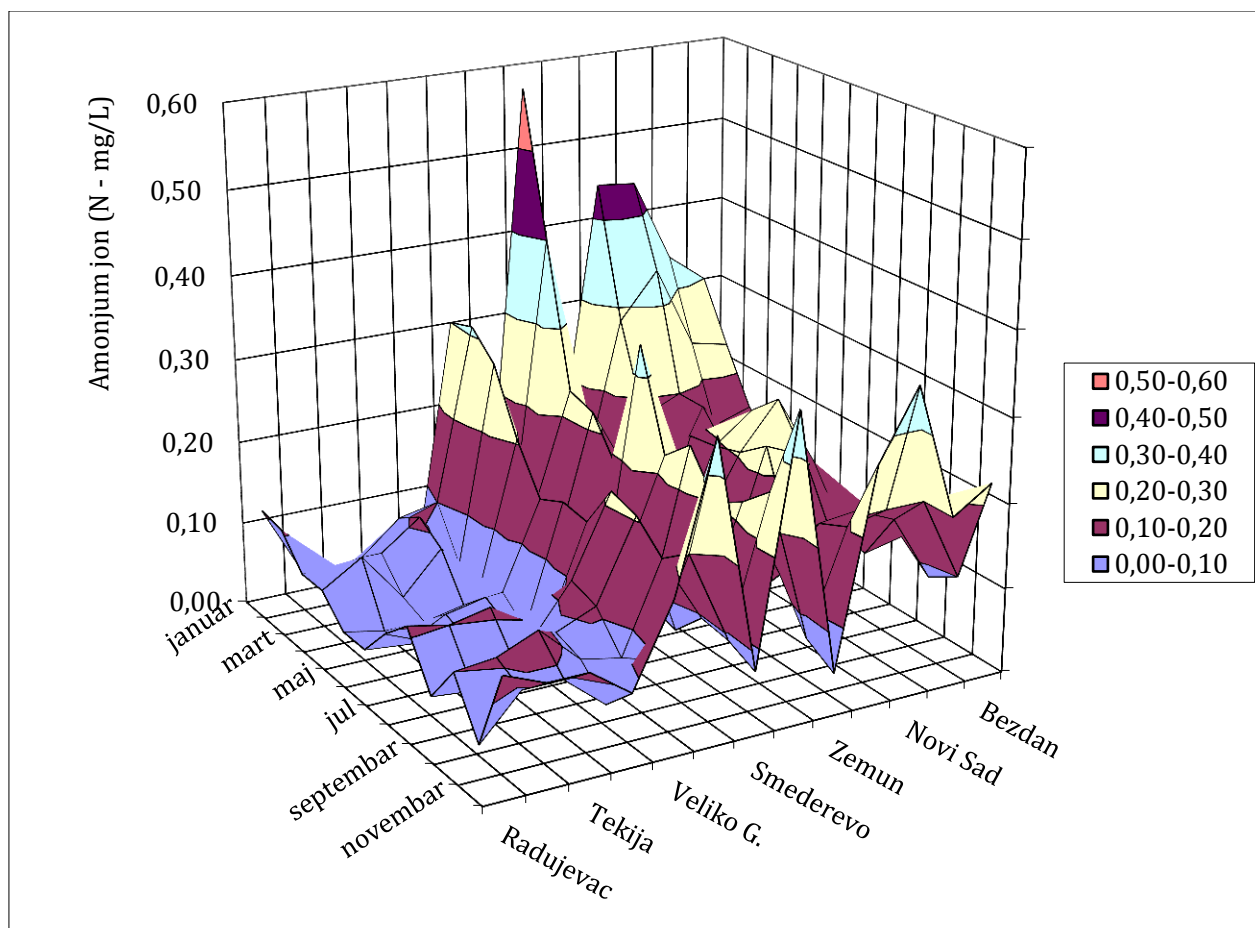
vrednosti poprilično rapidan na početku zime. Na donjem toku reke koncentracije sporije rastu tokom godine, ali se maksimalne vrednosti takođe detektuju u decembru ili januaru, kao i na ostalom delu toka reke.



Slika 31. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana amonijum jona.

Sezonski prostorni trendovi su negativni, ali nisu preterano izraženi. Najnegativniji trendovi se javljaju u februaru i junu (kada su bili i statistički značajni). Jedan od razloga zbog kojih trendovi nisu bili statistički značajni u većoj meri, je velika varijabilnost amonijum jona. Amonijum jon je u ravnoteži sa gasovitim amonijakom, toksičan je za živi svet, ali se može lako oksidovati do viših oksidacionih stanja (bilo hemijskim ili biološkim putem). Iz ovih razloga je njegova koncentracija varijabilnija u odnosu na ostale parametre i u velikoj meri zavisi od intenziteta kojim ga zagađivači oslobađaju u životnu sredinu. Kao i u okviru opštih prostornih trendova, tako su i kod sezonskih trendova uočene izrazito povišene koncentracije na mernim mestima: Novi Sad, Pančevo i Banatska Palanka.

Koncentracije u blizini Novog Sada su povišene i na okolnim mestima, što ukazuje da su u blizini ovog mernog mesta aktivni difuzni izvori amonijum jona. Na susednim mernim mestima u blizini Pančeva i Banatske Palanke se javljaju drastično niže koncentracije, iz čega sledi da na ovim mernim mestima amonijum jon potiče iz tačkastih izvora.



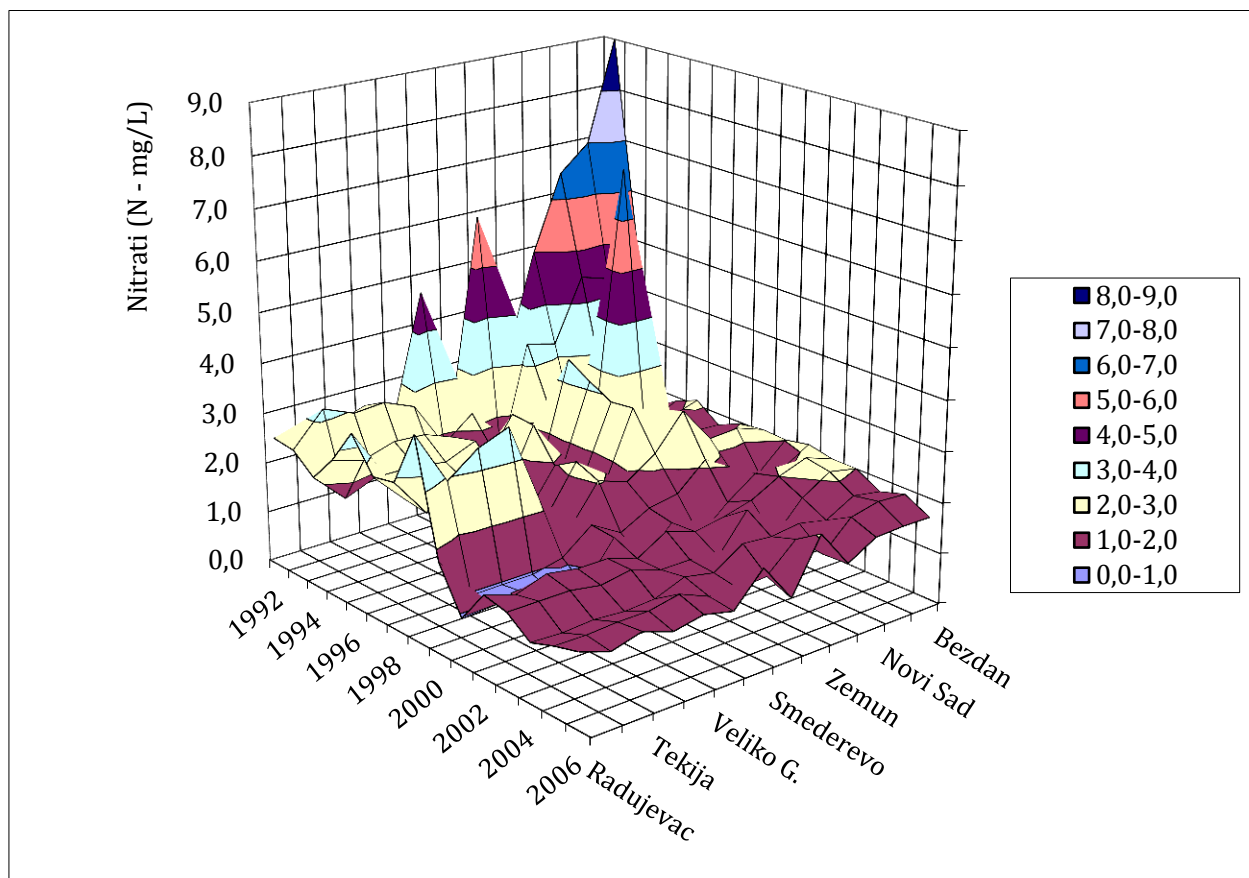
Slika 32. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana amonijum jona.

4.1.5.3 Nitrati

Opšti vremenski trendovi su bili negativni na svim mernim mestima. Osam trendova je bilo i statistički značajno, stoga se može konstatovati da koncentracije nitrata vremenom opadaju.

Između nitrata i pH vrednosti postoji slaba negativna korelacija opštih vremenskih trendova na 10 od 13 mernih mesta sa prosečnim R od -0,17. Nitrati su pozitivno korelisani

sa ukupnim P na svih 13 lokacija (na 8 lokacija korelacija je statistički značajna). Prosečno R iznosi 0,65.

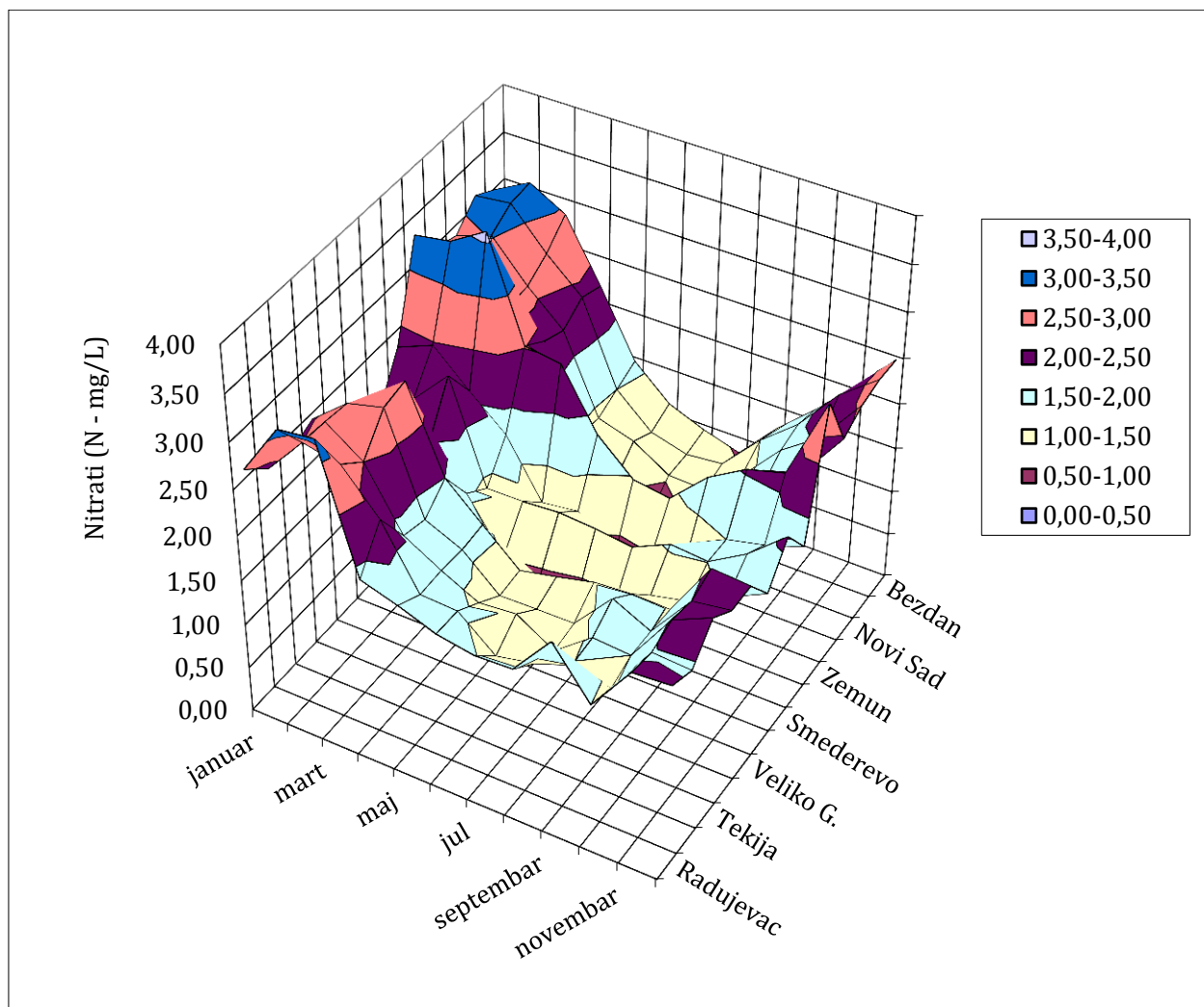


Slika 33. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana nitrata.

Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom 9 godina (od čega je 6 statistički značajno), dok je tokom ostalih 5 godina prostorni trend bio pozitivan, ali nijednom i statistički značajan. Godišnje medijane dosta osciluju od mesta do mesta, pa je detekcija trenda otežana usled velikih vrednosti reziduala linearne regresije. Prosečan koeficijent pravca je negativan tako da se može reći da na toku Dunava dolazi do prostornog opadanja nitrata.

Maksimalne vrednosti mesečnih medijana su se javile u februaru i martu (na 7 i 5 lokacija od ukupno 13, respektivno), a minimalne vrednosti su se najčešće javljale između juna i avgusta (najčešće u julu i avgustu, u svakom mesecu na po 5 mernih mesta). Sezonski vremenski trendovi su relativno dobro opisani konveksnom kvadratnom funkcijom. R^2 je varirao između 0,47 i 0,87, sa prosečnom vrednošću od 0,74. Maksimalne vrednosti koje se

javljaju u proleće su posledica spiranja đubriva i povećanja potrošnje praćenog rastom populacije algi u toplijim mesecima. U jesenjim mesecima započinje novi ciklus đubrenja poljoprivrednih površina, a temperatura vode opada. Sa padom temperature vode i manjom insolacijom, smanjuje se i aktivnost vodenih biljaka, što dovodi do postepenog povećanja koncentracije nitrata.

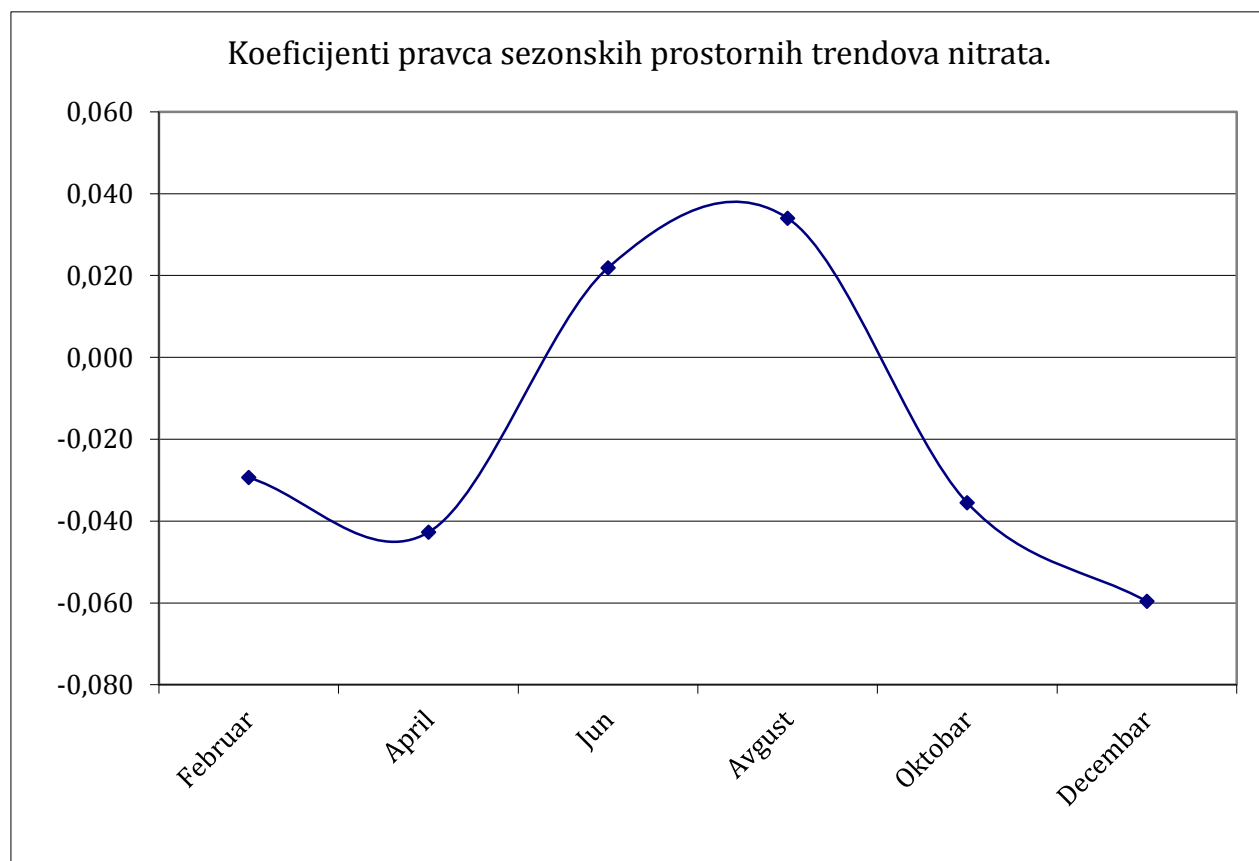


Slika 34. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana nitrata.

Uočena je negativna korelacija sezonskih vremenskih trendova nitrata i temperature (prosečno $R=-0,90$). Pozitivne korelacije se javljaju sa sledećim parametrima: rastvoreni kiseonik (prosečno $R=0,89$), elektroprovodljivost (prosečno $R=0,81$), ostatak posle žarenja (prosečno $R=0,64$), suvi ostatak (prosečno $R=0,86$), ukupni P (prosečno $R=0,41$) i ukupni N (prosečno $R=0,63$).

Sezonski prostorni tendovi su bili pozitivni u junu i avgustu, a negativni u ostalim ispitivanim mesecima. Statistički značajni su bili trendovi u avgustu, oktobru i decembru. Na Slici 35 se vidi da u toplijem delu godine dominiraju pozitivni trendovi koncentracija nitrata, a u ostatku godine negativni trendovi.

Uočena je pozitivna korelacija između sezonskih prostornih trendova nitrata i ukupnog N (prosečno $R=0,53$), a u nešto manjoj meri se javlja i pozitivna korelacija sa elektroprovodljivošću (prosečno $R=0,49$).



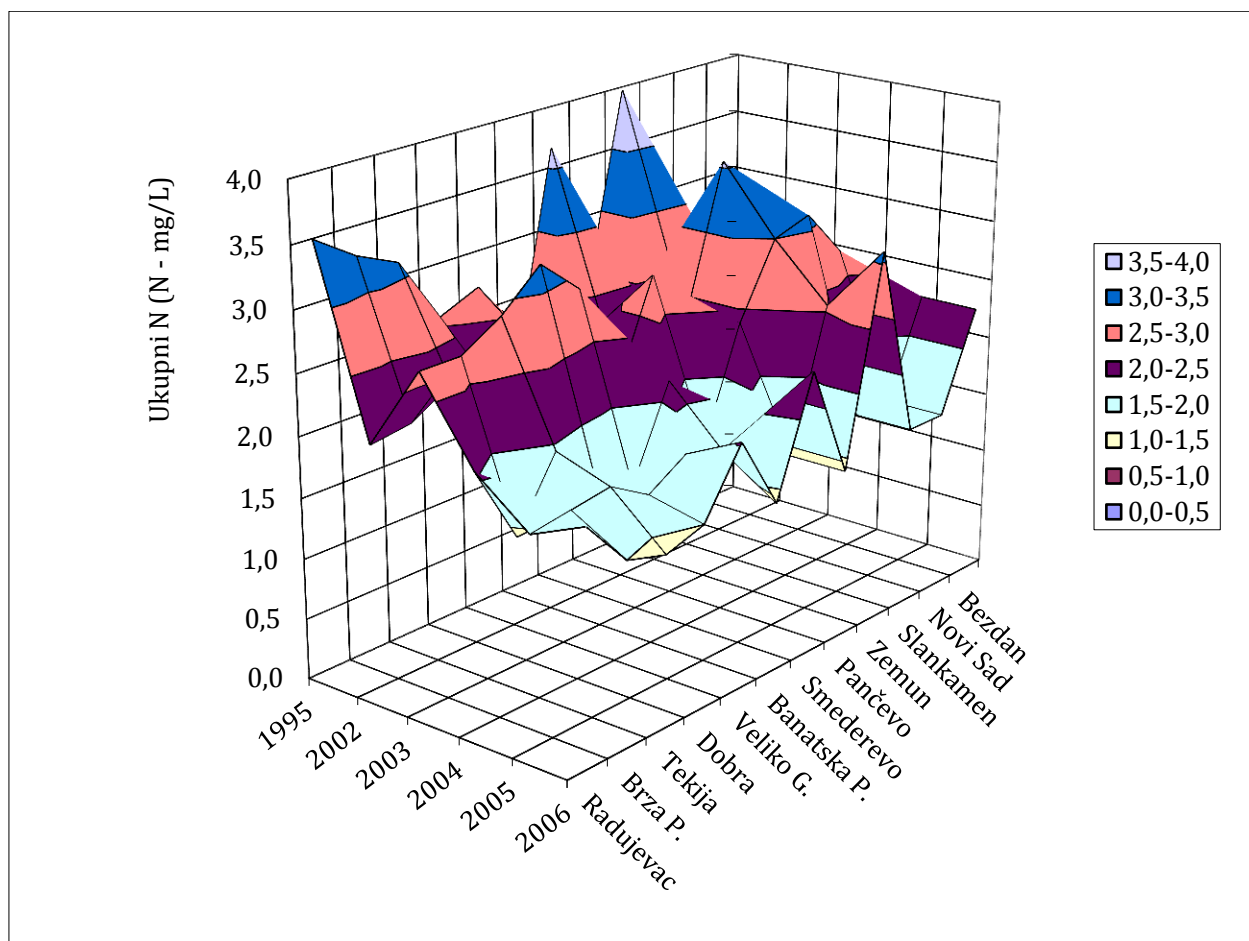
Slika 35. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova nitrata.

4.1.5.4 Ukupni N

Podaci za ukupni N nisu dovoljni za opisivanje vremenskih trendova usled nedovoljnog broja merenja (sa izuzetkom 1995. u godinama pre 2002. godine nisu rađena nikakva merenja). Veoma je teško uočiti statistički značajan trend u skupovima sa tako ograničenim brojem merenja, pošto je u njihovom slučaju kritična t-vrednost veoma velika. Ovi

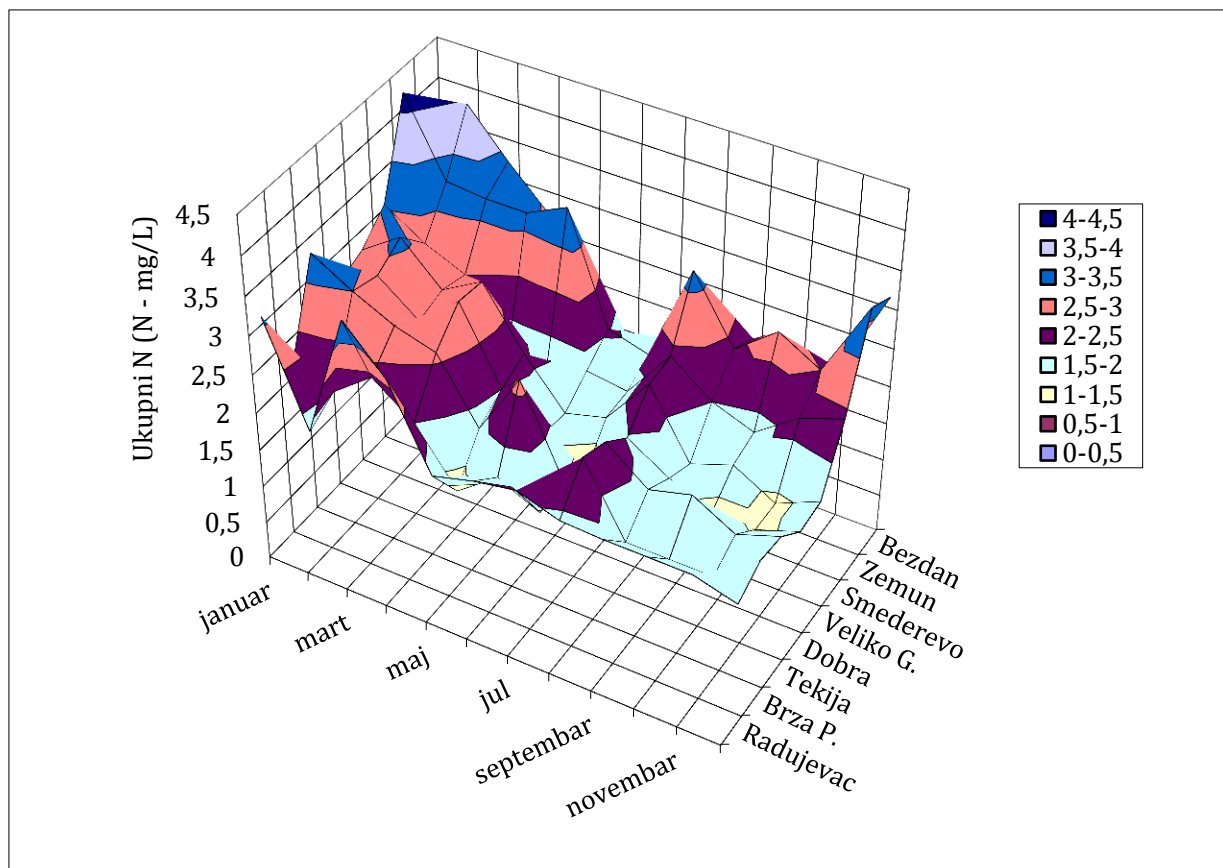
ograničeni podaci ukazuju da postoji tendencija da ukupni N opada tokom godina, što je u skladu sa negativnim trendom promena koncentracija nitrata (azot u nitratima ima značajan udeo u količini ukupnog azota).

Opšti vremenski trendovi ukupnog N su pozitivno korelisani sa trendovima nitrata. Korelacija sa pH manje izražena i u proseku je negativna.



Slika 36. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana ukupnog azota.

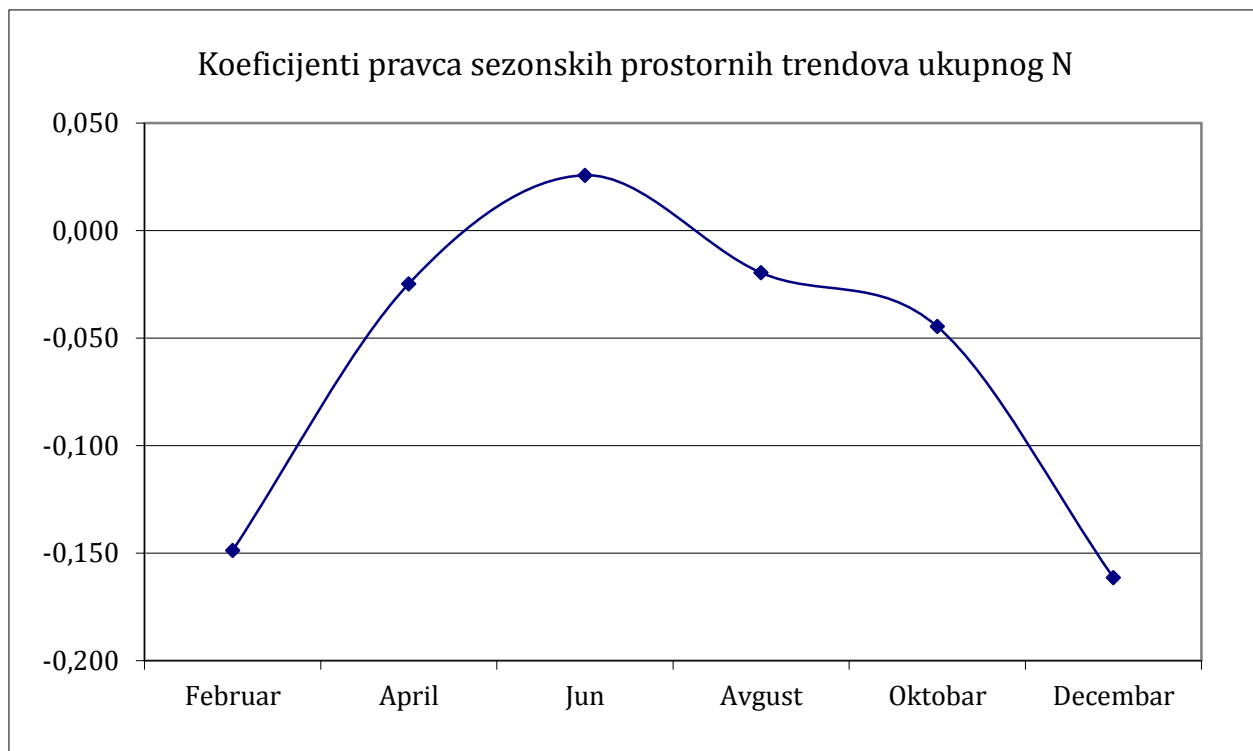
Merenja ukupnog N nisu rađena ni na svim mernim mestima. Sa izuzetkom Bezdana, podaci nedostaju za sva merna mesta pre Zemuna. Ako se tokom dostupnih godina prate promene ukupnog N od Zemuna ka Radujevcu, može se uočiti nekoliko statistički značajnih negativnih prostornih trendova. Prosečan trend je takođe negativan, ali kratko vreme praćenja ovog parametara na ograničenom broju lokacija onemogućava donošenje pouzdanijih zaključaka, iako postoje indicije da dolazi do prostornog opadanja ukupnog N na toku Dunava.



Slika 37. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana ukupnog azota.

Promene mesečnih medijana ukupnog N imaju slične trendove kao i nitrati. Sezonski vremenski trendovi su opisani konveksnom kvadratnom funkcijom čiji je prosečan kvadrat korelacionog koeficijenta iznosio 0,60. Pošto su nitrati glavna komponenta koja čini ukupni N, korelacije vremenskih trendova ukupnog N su slične kao korelacije nitrata sa ostalim parametrima koji su opisani u ranijem tekstu. Razlikuju se po tome što su manje izražene.

Sezonski prostorni trendovi su negativni u svim mesecima sem u junu (Slika 38), međutim, statistički značajni su samo trendovi u decembru i februaru. Promena prostornih trendova tokom godine je postepena, a koeficijenti pravca ravnomerno rastu do juna i ravnomerno opadaju u ostatku godine.



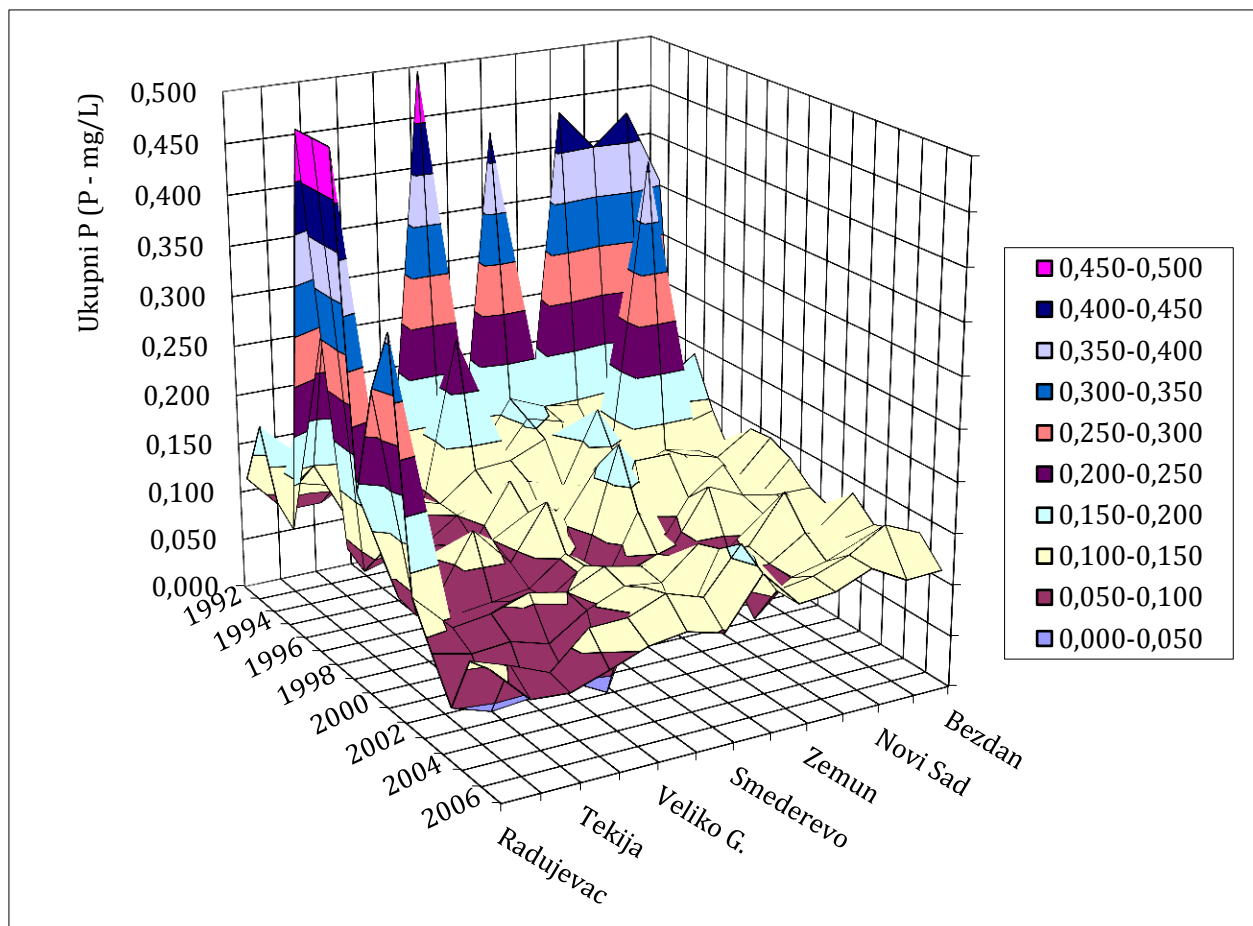
Slika 38. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova ukupnog N.

4.1.5.5 Ukupni P

Opšti vremenski trendovi bili su negativni na svim lokacijama, a na Bezdanu i Slankamenu su bili i statistički značajni (na još 4 mesta t-vrednost je bila blizu kritične). Na osnovu analize dobijenih trendova je utvrđeno da ukupni P ima negativne vremenske tendencije na toku Dunava.

Opšti prostorni trendovi su bili negativni tokom 14 od 15 godina (8 trendova je statistički značajno), dok je samo jedan trend bio pozitivan. Prosečan koeficijent pravca je takođe negativan, tako da je silazni trend od Bezdana ka Radujevcu definitivno prisutan.

Sezonski vremenski trendovi ukupnog P se ne mogu dobro opisati kvadratnim funkcijama na većini posmatranih lokacija. Kvadrati korelacionih koeficijenata kvadratnih funkcija su u proseku iznosili 0,34, a nijedna vrednost nije prelazila preko 0,55. Minimalne vrednosti se najčešće javljaju aprilu i maju (na 5 i 4 mernih mesta, respektivno), a maksimalne između januara i marta.

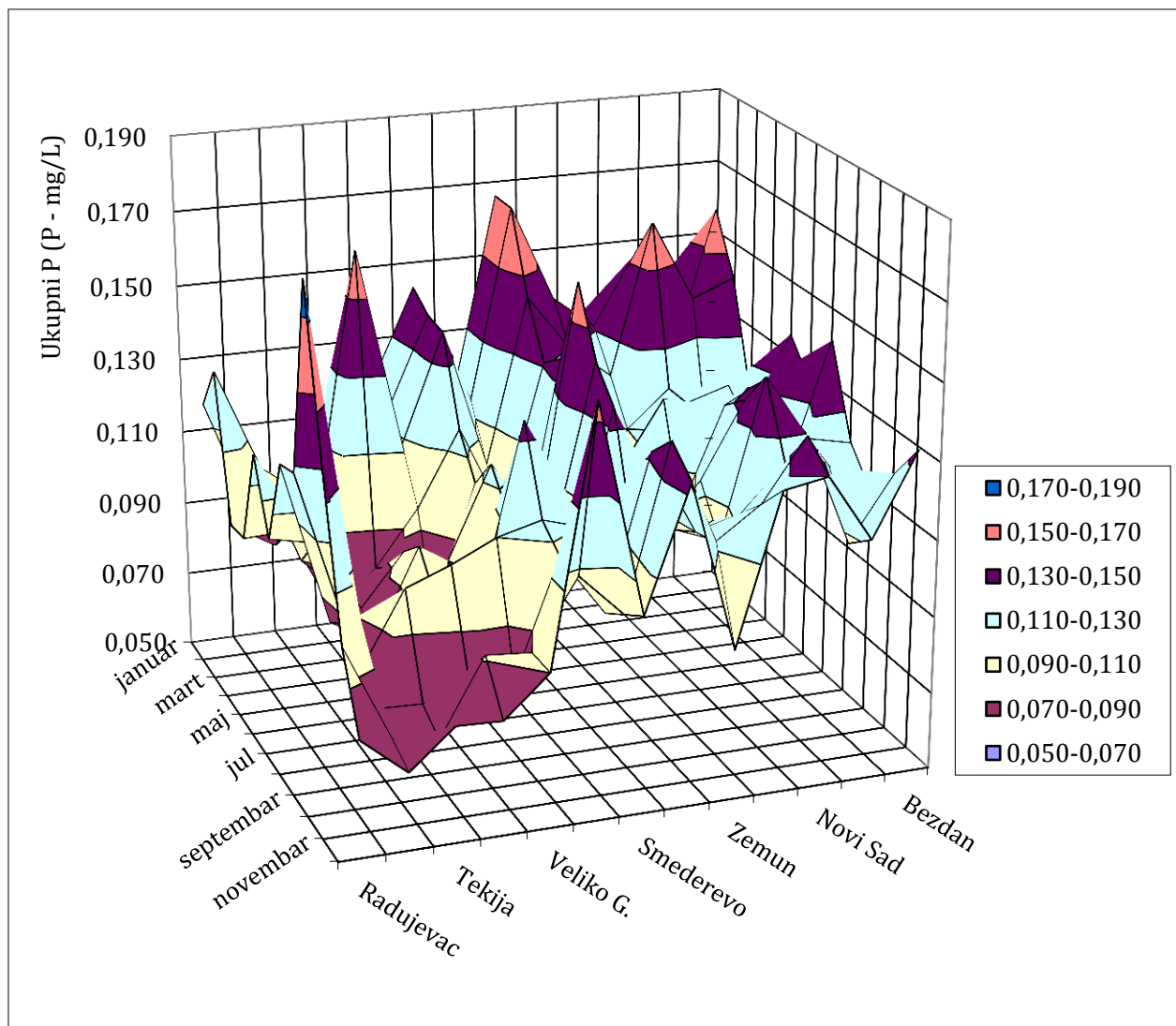


Slika 39. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana ukupnog fosfora.

Nisu uočene statistički značajne korelacije sezonskih vremenskih trendova ukupnog P i bilo kog drugog analiziranog ekohemijskog parametra, međutim, postoje pozitivne korelacije sa nitratima (prosečno $R=0,41$), elektroprovodljivošću (prosečno $R=0,47$) i rastvorenim kiseonikom (prosečno $R=0,37$).

Sezonski prostorni trendovi su bili opadajući u svim analiziranim mesecima. Statistički značajni su bili trendovi u februaru, junu i decembru. Nije uočen prepoznatljiv obrazac među vrednostima koeficijenata pravca trend linija sezonskih prostornih trendova. Koncentracija ukupnog fosfora prostorno opada duž toka Dunava nezavisno od godišnjih doba.

Sezonski prostorni trendovi su dobro korelisani sa trendovima suspendovanih čestica (prosečno $R=0,69$), pH (prosečno $R=0,46$), HPK (prosečno $R=0,68$) i BPK-5 (prosečno $R=0,33$).



Slika 40. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana ukupnog fosfora.

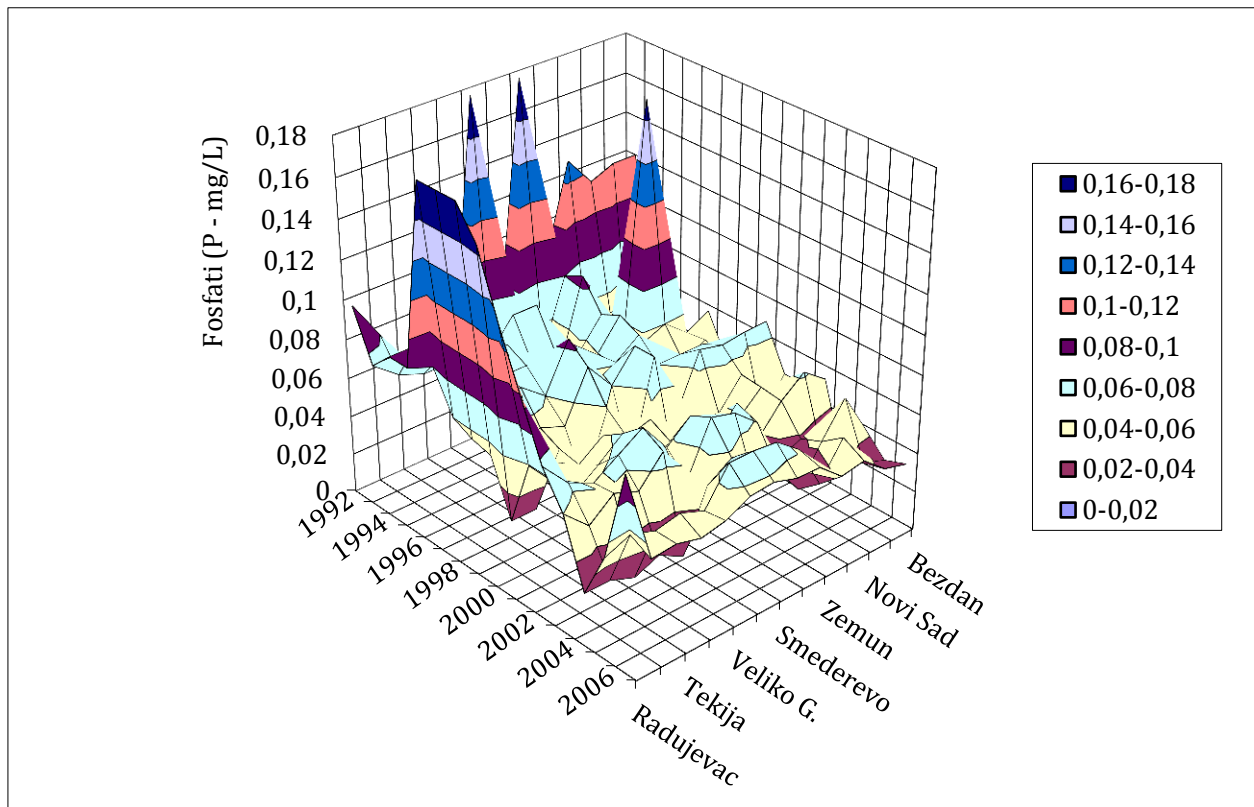
Prilikom analize prostornih trendova uočen je isti obrazac smene povišenih i sniženih vrednosti kao i kod HPK i suspendovanih čestica. Koncentracije ukupnog P su bile povišene u Slankamenu, Pančevu i Banatskoj Palanci, a snižene u Zemunu i Smederevu.

4.1.5.6 Fosfati

Opšti vremenski trendovi promena koncentracija fosfata su negativni na svim mernim mestima sem na jednom. Na 4 lokacija je trend bio i statistički značajan.

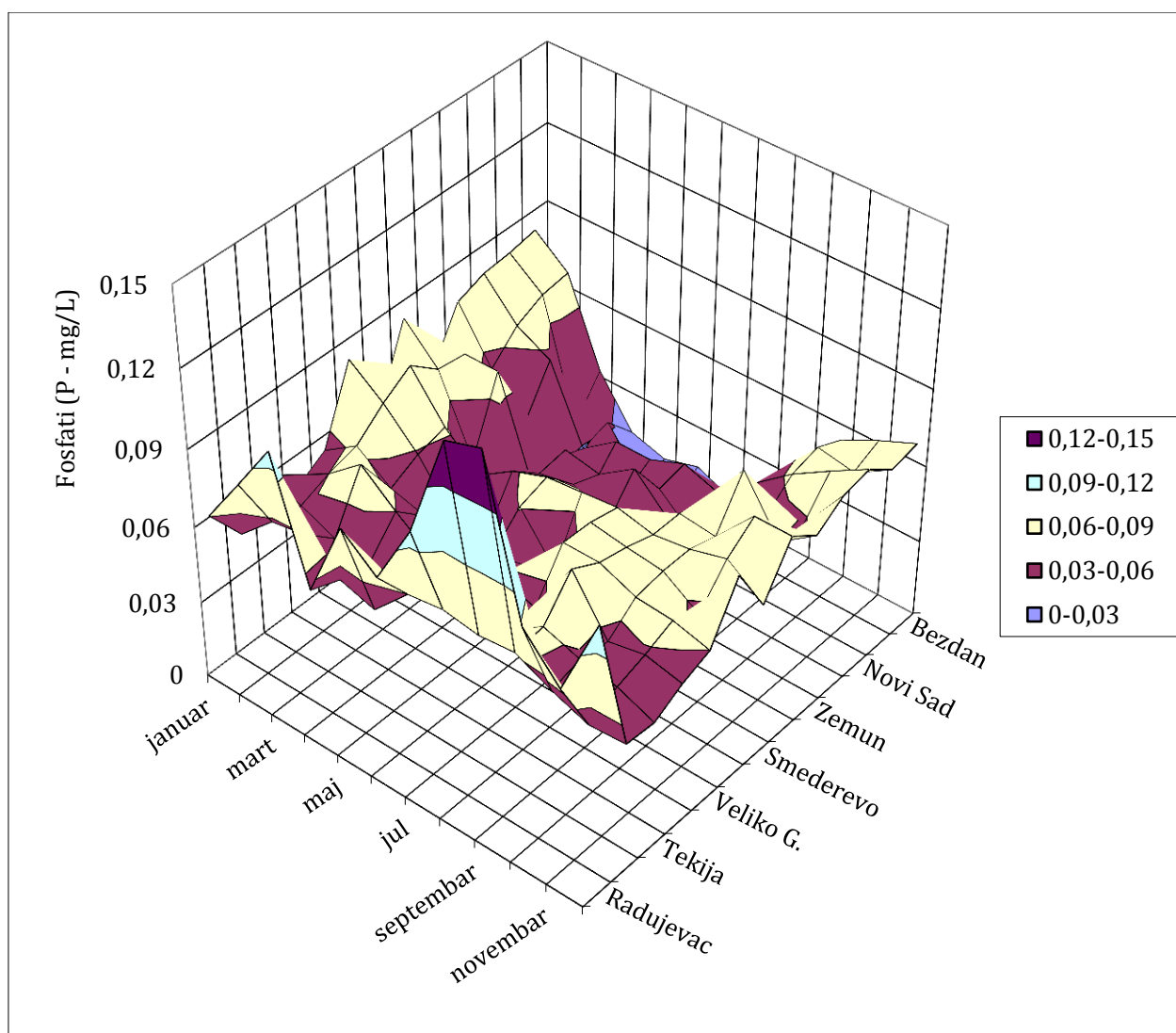
Opšti prostorni trendovi fosfata dosta osciliraju, jer se javljaju i pozitivni i negativni trendovi. Na poslednjem mernom mestu se često javljaju izrazito velike vrednosti (nekoliko

puta veće u odnosu na uzvodna merna mesta), što otežava objektivnu procenu prostornog trenda.



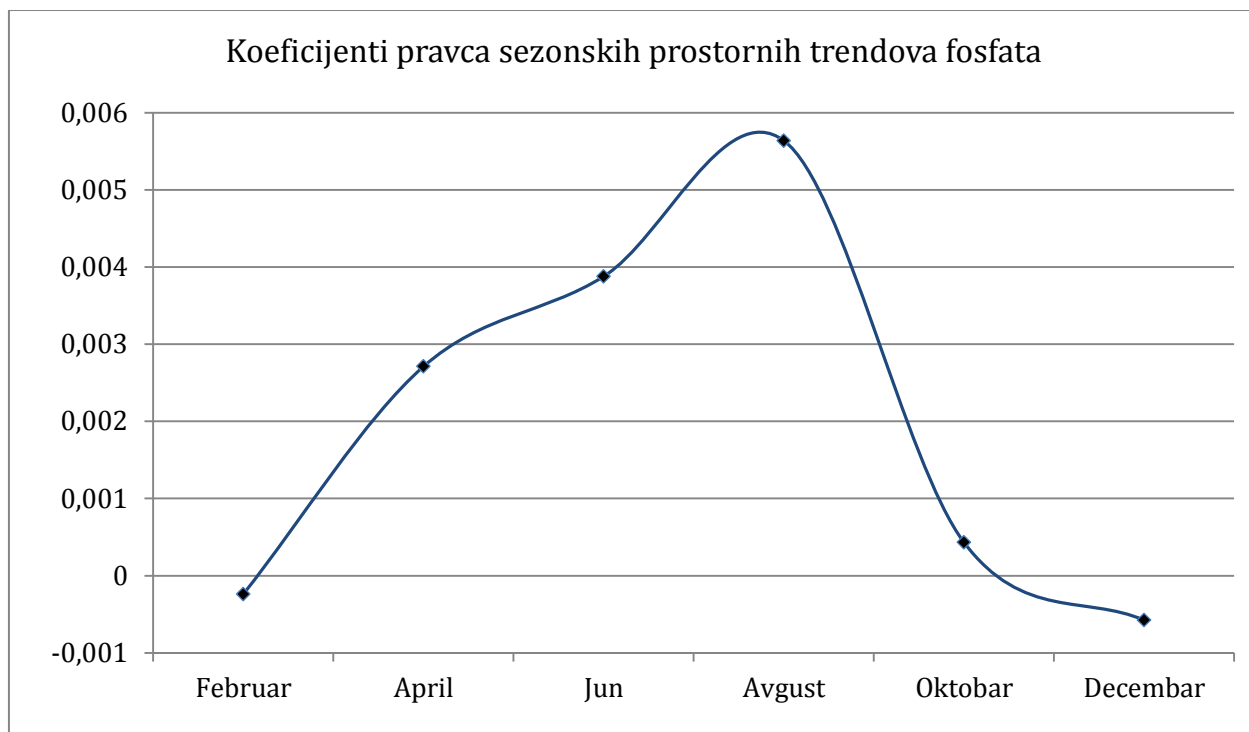
Slika 41. Prostorni i vremenski trendovi godišnjih medijana fosfata.

Sezonski vremenski trendovi fosfata se značajno razlikuju u gornjem toku u odnosu na donji i obratno. U gornjem toku je kvadratna funkcija izrazito konveksnog oblika, a koeficijent determinacije se kreće oko 0,9, što je veoma velika vrednost. U srednjem toku reke (od Smedereva i nizvodno), trend linija se poklapa sa horizontalnom linearnom pravom, a na nekim mestima dolazi i do pojave bimodalnosti. Na poslednja dva merna mesta trend se može opisati konkavnom kvadratnom funkcijom, ali sam trend nije previše izražen.



Slika 42. Prostorni i vremenski trendovi mesečnih medijana fosfata.

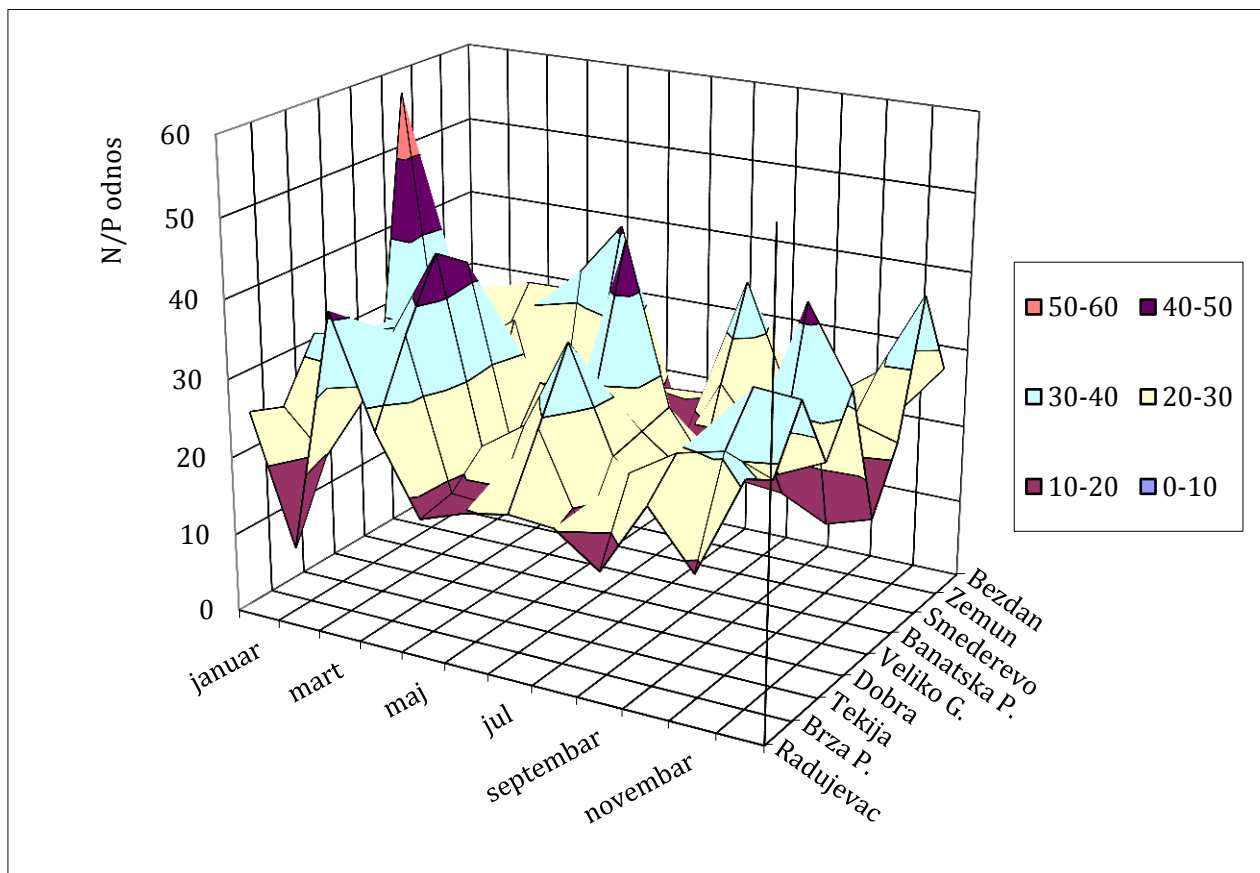
Sezonski prostorni trendovi fosfata su statistički značajni u toplijem delu godine kada je registrovan rast koncentracija fosfata duž toka Dunava (Slika 43). Od oktobra do ferbuara koncentracije fosfata nemaju izražen sezonski prostorni trend.



Slika 43. Koeficijenti pravca sezonskih prostornih trendova fosfata.

4.1.5.7 Odnos ukupnog azota i fosfora (TN/TP)

TN/TP odnos se koristi da bi se utvrdilo koji nutrijenat je ograničavajući faktor za rast algi. Odnosi manji od 10 ukazuju da je azot ograničavajući faktor. Pri odnosima većim od 16, ograničavajući faktor je fosfor, dok odnosi između 10 i 16 znače da su koncentracije oba nutrijenta izbalansirane u odnosu koji pogoduje rastu algi (Correll 1998). Tokom svih godina TN/TP je iznad 16 što znači da je fosfor ograničavajući faktor za rast algi u Dunavu. Međutim, kao što je gore pomenuto, podaci za ukupni N su ograničeni tako da se pouzdanija analiza trendova ne može izvesti.



Slika 44. Prostorni i vremenski trendovi količnika mesečnih medijana ukupnog N u odnosu na ukupni P.

4.2 Evaluacija i rezultati statističkih metoda za ispitivanje uticaja pritoka

4.2.1 Rezultati testova za detekciju i kvantifikaciju prisustva ometajućih faktora

Statistički testovi zahtevaju da se pre njihove upotrebe ispune određeni uslovi. Set neophodnih uslova koji moraju biti zadovoljeni zavisi od prirode samog statističkog testa tj. od procedure kojom se dolazi do test-statistike. Statistički testovi mogu posedovati manju ili veću dozu otpornosti na uticaj ometajućih faktora koji dovode do narušavanja uslova testa. Ukoliko zahtevani uslovi nisu zadovoljeni, postoji mogućnost da se ne može izračunati test-statistika, međutim, mnogo veća opasnost je da se pod uticajem ometajućih faktora dobije neka vrednost koja nije objektivna. U tom slučaju se dolazi do pogrešnih zaključaka, bez indicija da je napravljena ikakva greška.

4.2.1.1 Detekcija ekstremnih vrednosti i ispitivanje odstupanja od normalnosti

Ekstremne vrednosti su identifikovane pomoću dva testa: Grabsovog testa i ESD testa (test generalizovanog ekstremnog studentizovanog odstupanja). Važno je napomenuti da je jedino ESD test prilagođen za identifikaciju autlajera u skupovima podataka koji sadrže više od jedne ekstremne vrednosti. Sukcesivna višestruka primena Grabsovog testa na isti skup podataka nakon svakog izbacivanja autlajera, sve dok se ne dobije negativan rezultat testa nije preporučljiva. Ovo je greška koja se često javlja usled toga što je Grabsov test komputativno mnogo jednostavniji od ESD testa i daleko prisutniji u literaturi. Stoga su oba testa primenjivana ne bi li se proverilo koliko su ozbiljne posledice neadekvatne primene Grabsovog testa.

Utvrđeno je da je konsektivna primena Grabsovog testa daje identične ili vrlo slične rezultate kao ESD test. Kada analizirani skup podataka ima veliki broj članova, kritične vrednosti Grabsovog testa i ESD testa se neće mnogo razlikovati, pa će i rezultati ova dva testa biti slični. Naša baza podataka je imala do 180 merenja za svaki analizirani ekohemijski parametar.

Temperatura i rastvoreni kiseonik su ekohemijski parametri koji su imali najmanji broj ekstremnih vrednosti, dok su suspendovane čestice, ukupni P, fosfati, nitrati i amonijak parametri kod kojih je pojava ekstremnih vrednosti bila najučestalija.

Normalna distribucija vrednosti ekohemijskih parametara je više bila izuzetak nego pravilo. Rezultati primenjenih testova za proveru normalnosti raspodele podataka (Kolmogorov-Smirnov i Šapiro-Vilk test) su dati u Tabeli 2. Rastvoreni kiseonik, suvi ostatak i nutrijenti su najčešće imali normalnu raspodelu izmerenih vrednosti. Ekohemijski parametri koji nisu imali normalnu raspodelu, su u najvećem broju slučaja imali raspodelu deformisanu na desnoj strani.

Tabela 2. Druga i treća kolona prikazuju na koliko lokacija (od ukupno 10) su Kolmogorov-Smirnov i Šapiro-Vilk testovi registrovali da je raspodela podataka normalna. U drugoj polovini tabele je naznačeno kada su Boks-Koks transformacije (BX) bile u mogućnosti da otklone odstupanja od normalne raspodele kod svih mernih mesta u grupi koju čine poslednje merno mesto pritoke i okolna merna mesta na Dunavu. Brojevi se odnose na korišćene stepene u transformacijama ($\lambda = 0,2, 0,5$ ili $1,5$)

Parametar	K-S test	S-W test	Tisa	Sava	V. Morava
BPK-5	1	0	-	BX-0,5	BX-0,2; BX-0,5
HPK	2	3	-	BX-1,5	BX-0,2; BX-0,5
UV ekst. (254 nm)	0	1	-	-	-
Rastvoreni kiseonik	7	8	BX-0,2; BX-0,5	BX-0,2; BX-0,5; BX-1,5	BX-0,2; BX-0,5; BX-1,5
Zasićenost kiseonikom	2	1	-	BX-0,2; BX-0,5; BX-1,5	BX-0,2; BX-0,5
Suvi ostatak	6	5	BX-0,2; BX-0,5; BX-1,5	BX-1,5	BX-0,2; BX-0,5; BX-1,5
Elektroprovodljivost	1	5	BX-0,2; BX-0,5	BX-0,2; BX-0,5	BX-0,2; BX-0,5
Suspendovane čestice	1	0	-	BX-0,2	BX-0,2
Ukupni P	3	5	-	BX-0,5; BX-1,5	BX-0,5
Fosfati	5	5	-	-	-
Nitrati	5	3	BX-0,2; BX-0,5	BX-0,5	BX-0,5
Amonijum jon	0	0	-	BX-0,5	BX-0,5
pH	0	0	-	-	-
Totalni alkalitet	4	2	BX-0,2; BX-0,5	-	BX-0,2; BX-0,5
m-2p alkalitet	4	3	BX-0,2; BX-0,5	BX-0,2; BX-0,5	BX-0,2; BX-0,5
CO ₂	1	0	-	-	-
Temperatura	0	0	-	-	-

Merenja pH se razlikuju od ostalih ekohemijskih parametara po tome što imaju relativno malu preciznost koja je ograničena na vrednosti od 0,1 pH jedinica. Istovremeno se kreću u relativno uskom opsegu koji odgovara intervalu od 7,0 do 8,8 pH jedinica. Loša preciznost u kombinaciji sa uskim opsegom vrednosti stvara utisak da je distribucija diskontinualna, što može da ometa testove za testiranje normalnosti raspodele, pogotovu Kolmogorov-Smirnov test.

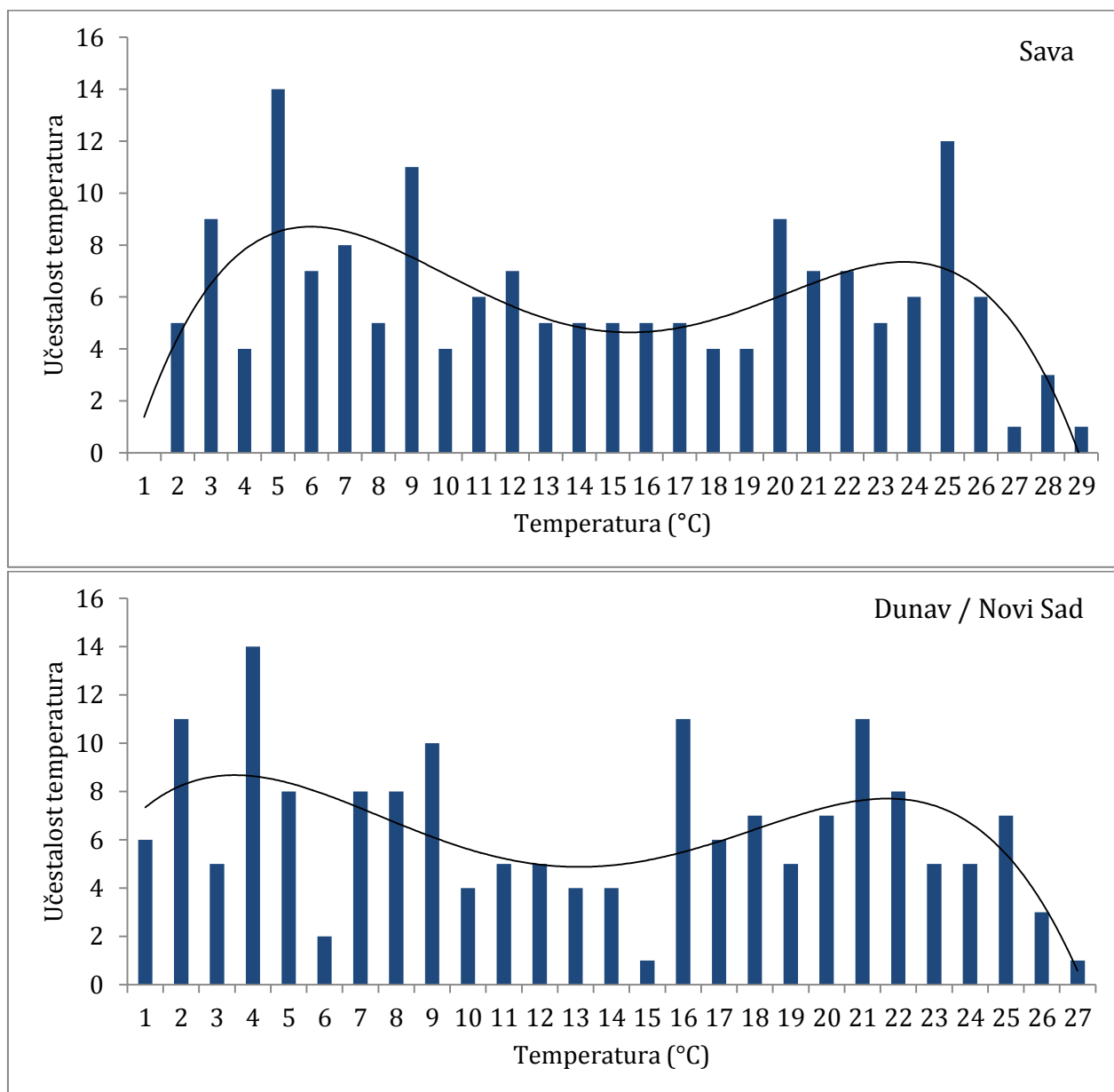
Vizualnom inspekcijom histograma je utvrđeno da temperatura ima drugačiju vrstu raspodele u odnosu na ostale analizirane ekohemijske parametre (Slika 45). Za razliku od ostalih parametara koji su u suštini imali distribucionu krivu zvonastog oblika, merenja temperature su imala bimodalnu raspodelu. Postojanje bimodalne raspodele je potvrđeno kada su na frekvencije učestalosti pojavljivanja različitih vrednosti temperatura primenjene polinomijalne funkcije četvrtog ili višeg reda. Funkcije učestalosti bimodalnih raspodela imaju dva maksimuma koji se poklapaju sa temperaturama koje se najčešće javljaju u analiziranom skupu. Između dva maksimumima vrednosti postaju sve manje zastupljene, sve dok učestalost temperatura ne dostigne lokalni minimum.

Polinomijalna funkcija 4. reda je primenjena i na učestalost ostalih ekohemijskih parametara. Bez obzira da li su u pitanju parametri koji imaju normalnu raspodelu ili ne, polinomijalna funkcija je uvek imala zvonast oblik sa jednim maksimumom. Na taj način je potvrđeno da je goreopisani oblik polinomijalne funkcije baš posledica bimodalnosti raspodele, tj. da ne nastaje usled odstupanja od normalne raspodele koja su viđana kod ostalih ekohemijskih parametara.

Temperature na svim poređenim mernim mestima su se javljale u opsegu između 0 i 29°C. Lokalni minimumi polinomijalnih funkcija su se poklapali sa temperaturama koje su se nalazile u intervalu između 13 i 16°C. Polinomijalna funkcija je uvek imala i dva maksimuma čije se vrednosti preklapaju sa temperaturama koje se najučestalije javljaju. U zavisnosti od mernog mesta koje je analizirano, prvi maksimum polinomijalne funkcije se javljao u opsegu između 3,5 i 6°C, a drugi između 21 i 24°C.

Postavlja se pitanje iz kog razloga temperatura ima različitu raspodelu od ostalih ekohemijskih parametara. Jedna od hipoteza je da temperatura Dunava ima bimodalnu raspodelu usled uticaja pritoka, što bi bilo moguće ako bi u toku godine naizmenično rastao

i opadao uticaj glavnih pritoka koje imaju različite temperature u odnosu na Dunav. Ova hipoteza je odbačena zato što je ustanovljeno da pritoke takođe imaju bimodalnu raspodelu temperatura na poslednjem mernom mestu pre ulivanja u Dunav (slika 45).



Slika 45. Učestalost javljanja temperatura na poslednjem mernom mestu na Savi (gore) i na mernom mestu Novi Sad (dole). Zavisnost učestalosti od temperature je izražena pomoću polinomijalne funkcije 4. stepena, čiji oblik jasno sugeriše da je raspodela bimodalna.

Objašnjenje za bimodalnu raspodelu temperatura leži u klimatološkim faktorima koji utiču na temperaturu rečne vode. Pošto se Dunav i njegove pritoke nalaze u klimi umerenog pojasa za koju su karakteristična duga leta i zime, rečna voda će tokom većeg dela godine imati ili veoma visoke ili veoma niske temperature.

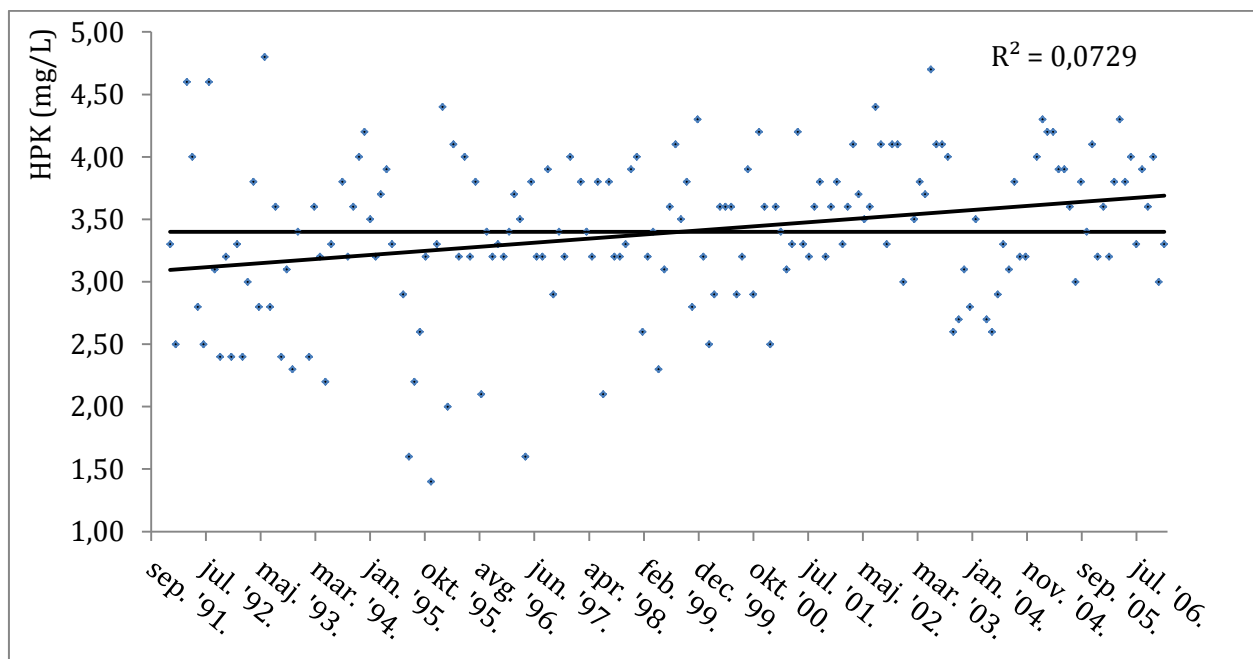
Da bi se postigla normalna raspodela analiziranih podataka primenjivane su Box-Cox transformacije. Kada se transformacija primenjuje na više skupova podataka radi njihovog međusobnog poređenja, neophodno je da u svakom skupu transformisani podaci zadrže ili zadobiju normalnu raspodelu. Za pojedine parametre, kao što su ugljen-diosid ili UV ekstinkcija, nije bilo moguće naći odgovarajuću transformaciju koja će biti uspešna. Raspodele vrednosti ova dva ekohemijska parametra su na poređenim mernim mestima imale različite nivoe asimetričnosti i zakrivljenosti. Kada bi transformacija podataka sa jednog mernog mesta omogućila da zadobiju normalnu raspodelu, podaci za isti ekohemijski parametar na drugom mernom mestu bi izgubili normalnu raspodelu. Potraga za odgovarajućom transformacijom je dodatno otežana, zato što su ovi parametri imali veliki broj vrednosti koje su bile ispod detekcionog limita na pojedinim mernim mestima (ali ne nužno na svim).

4.2.1.2 Rezultati testova za testiranje nezavisnosti i nasumičnosti podataka

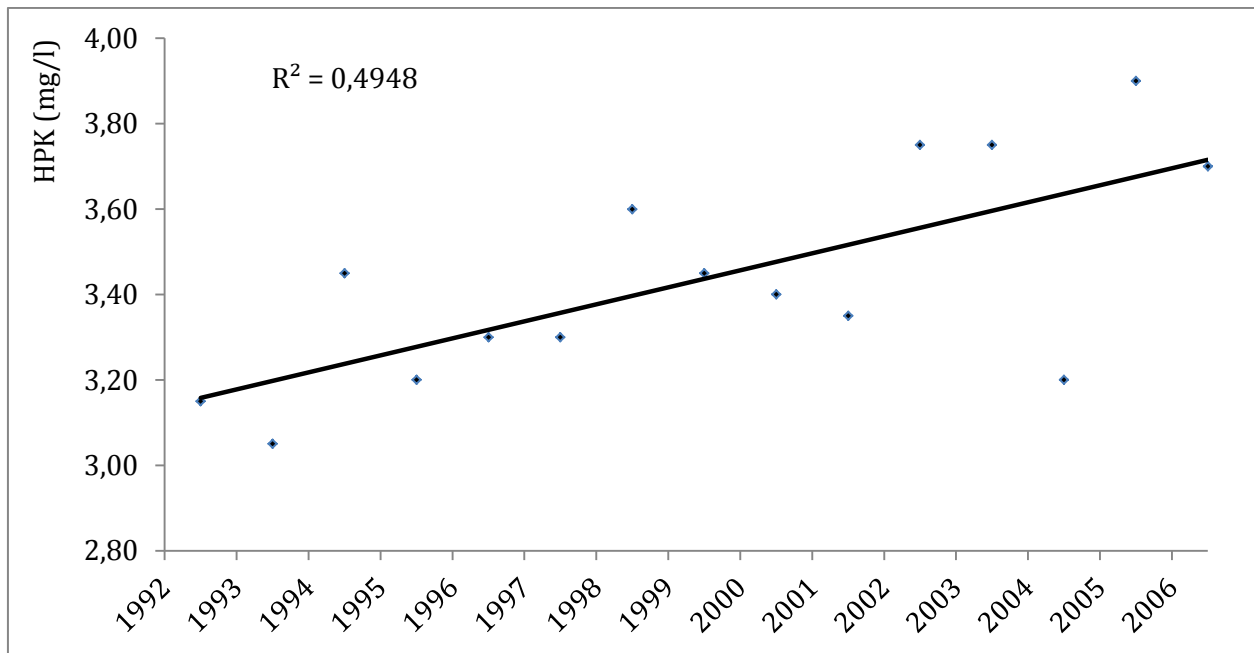
Odsustvo nasumičnosti (a samim tim i nezavisnosti) podataka nastalo kao posledica vremenskih trendova je testirana pomoću Kendalovog testa. Ako se vrednosti (n_i) poređaju od najstarijeg (n_1) do najnovijeg (n_k) i rangiraju, Kendalov test poredi broj uočenih parova za koji važi da je: $n_i < n_{i+1}$, sa teorijski izračunatim brojem koliko puta bi takva relacija trebalo da se javi u skupu sa podacima koji ne poseduju trend. Ukoliko bi vremenski trend bio drastičan, što u slučaju pozitivnog trenda znači da su početne vrednosti u vremenskoj seriji daleko ispod prosečne vrednosti, a krajnje vrednosti izrazito iznad proseka, onda bi se dobijali i statistički značajni rezultati Vald-Volfovic testa nastali kao posledica vremenskih trendova.

Kendalov test nije dao veliki broj statistički značajnih rezultata iz čega sledi da eventualna pojava vremenskih trendova ne utiče bitno na nasumičnost merenja. Mala moć Kendalovog testa je posledica velike varijabilnosti merenja u odnosu na postepen rast ili

pad vrednosti merenja tokom vremena. Na Slici 46 je dat primer u kom je t-test utvrdio da postoji blag, ali statistički značajan vremenski trend. Računanje godišnjih medijana, drastično smanjuje varijabilnost podataka što značajno olakšava detekciju vremenskih trendova (Slika 47). Vald-Volfovic i Kendalov test su primenjivani na neredukovane podatke, tako da usled velike varijabilnosti podataka nisu bili u stanju da detektuju odsustvo nasumičnosti (P=0,95 i 0,24, respektivno).



Slika 46. Pojedinačna merenja HPK na mernom mestu Zemun. Kosa prava predstavlja linearni trend rasta HPK koji je statistički značajan čak i na P=0,001 nivou, uprkos malom koeficijentu determinacije. Usled velike varijabilnosti podataka, vrednosti su tokom celokupnog perioda jednako raspoređene ispod i iznad medijane (predstavljene horizontalnom pravom), što onemogućava Kendalov i Vald-Volfovic test da registruju nedostatak nasumičnosti podataka.



Slika 47. Vremenski trend HPK vrednosti na mernom mestu Zemun izražen pomoću godišnjih medijana. Varijansa podataka je značajno umanjena, što u velikoj meri olakšava detekciju trenda koji je povezan sa nedostatkom nasumičnosti podataka.

Uticaj sezonalnosti ima mnogo veći uticaj na nasumičnost podataka od trendova linearnog rasta ili pada vrednosti tokom vremena. Prisustvo sezonalnosti je praćeno pomoću Vald-Volfovic testa i testa prelomnih tačaka. Za tri ekohemijska parametara kod kojih je sezonalnost najizraženija: temperatura, rastvoreni kiseonik i koncentracija nitrata, oba testa su potvrdila da merenja nisu nasumična tj. da poseduju visok nivo autokorelisanosti. U slučaju ostalih parametara Vald-Volfovic test je znatno češće detektovao da podaci nisu nasumični u odnosu na test prelomnih tačaka (Tabela 3).

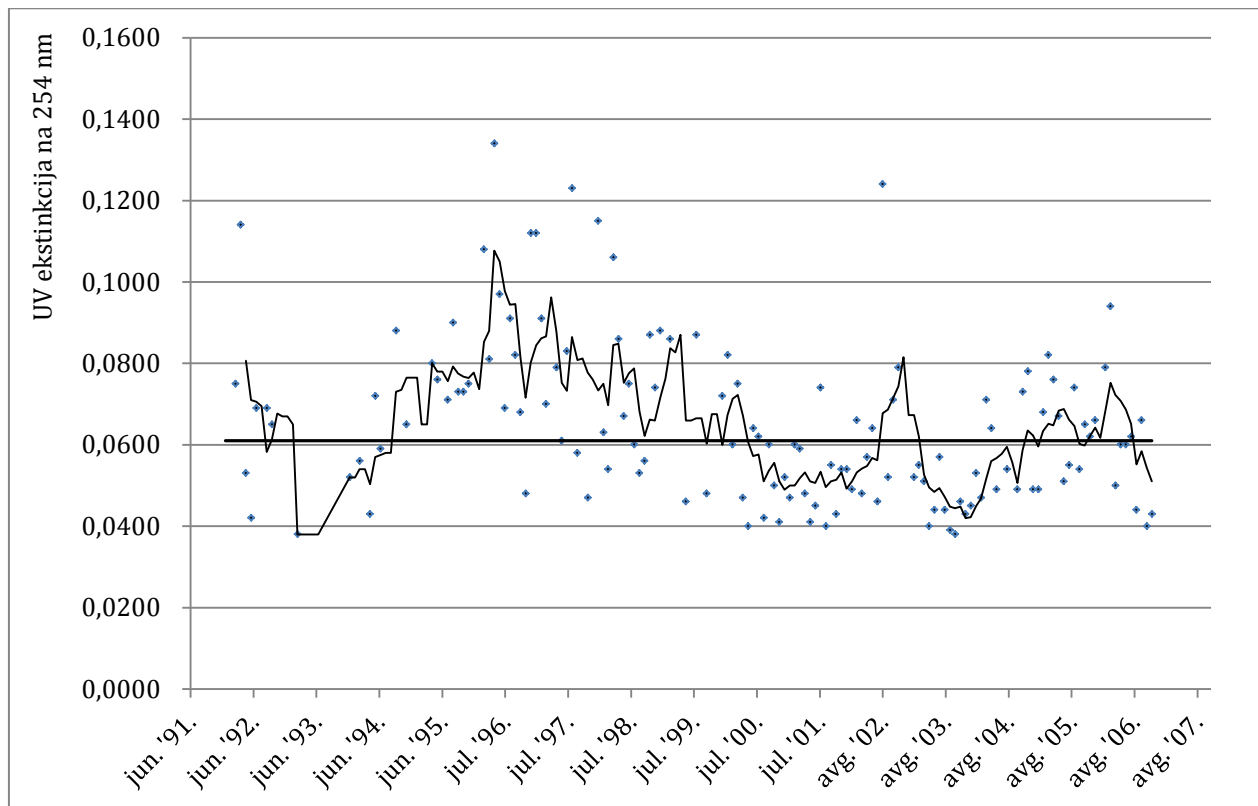
Tabela 3. Rezultati testa tačkaka zaokreta i Vald-Volfovica testa. Podebljane kolone prikazuju broj mernih mesta (od ukupno 10 razmatranih) na kojima su testovi detektovali da podaci nisu nasumično raspoređeni tj. nisu nezavisni

Ekohemijski parametar	Rezultati Vald-Volfovica testa		Rezultati testa tačkaka zaokreta	
	P<0.05	P>0.05	P<0.05	P>0.05
BPK-5	5	5	1	9
HPK	3	7	0	10
UV ekst. (254 nm)	7	3	1	9
Rastvoreni kiseonik	10	0	10	0
Zasićenost kiseonikom	5	5	4	6
Suvi ostatak	7	3	3	7
Elektroprovodljivost	9	1	4	6
Suspendovane čestice	3	7	1	9
Ukupni P	7	3	1	9
Fosfati	7	3	2	8
Nitrati	10	0	8	2
Amonijum jon	7	3	0	10
pH	8	2	1	9
Totalni alkalitet	9	1	5	5
m-2p alkalitet	9	1	5	5
CO ₂	7	3	1	9
Temperatura	10	0	10	0

Kada vrednosti ekohemijskih parametara monotono rastu i opadaju, oba testa će uspešno detektovati odsustvo nasumičnosti tj. nezavisnosti podataka. Najizraženiji slučaj ovakvog ponašanja nekog ekohemijskog parametra je primećen kod temperature. Sa druge strane, pojedini parametri (poput pH vrednosti) tokom godine u velikoj meri rastu i opadaju u odnosu na prosečnu vrednost, ali takođe imaju česte oscilacije od meseca do meseca, što daje veliki broj prelomnih tačkaka. Kada se ekohemijski parametri ponašaju na ovakav način, test prelomnih tačkaka neće detektovati odsustvo nasumičnosti podataka, za razliku od Vald-Volfovica testa.

U pojedinim skupovima podataka Vald-Volfovica test je bio pozitivan, a da pri tom nije registrovan ni statistički značajan linearan trend, niti su sezonske oscilacije bile izražene. Vizualnom inspekcijom je uočeno da vrednosti ovih parametara rastu i opadaju tokom

dužih vremenskih perioda (Slika 48). Prednost Vald-Volfovic testa je što je u stanju da detektuje odsustvo nasumičnosti i kada su periodi oscilovanja ekohemijskih parametara nepravilni ili se protežu na vremenski raspon od više godina. Vald-Volfovic test takođe može prijaviti odsustvo nasumičnosti kada se u analiziranom skupu podataka pojavi izražena diskontinualnost podatka, pogotovu ako se ona javlja na sredini vremenske serije.



Slika 48. Na mernom mestu B. Palanka, Vald-Volfovic test je detektovao nedostatak nasumičnosti podataka na $P < 0,001$ nivou pouzdanosti. Horizontalna crta se poklapa sa medijanom celog skupa podataka. Nije uočen nikakav sezonski ili linearan vremenski trend, međutim, usled postepenog, višegodišnjeg, kontinualnog rasta i pada vrednosti, veliki broj uzastopnih merenja se nalazi samo sa jedne strane medijane. Od poređenih testova, Vald-Volfovic test je jedini u stanju da detektuje nedostatak nezavisnosti podataka.

Rezultati Vald-Volfovic testa i testa prelomnih tačaka su upoređeni na $P = 0,05$ nivou značajnosti. Testovi su primenjeni na 170 skupova podataka koji obuhvataju 17 ekohemijskih parametara i 10 mernih mesta. Do neslaganja primenjenih testova je došlo 64 puta. U ostalim slučajevima oba testa su istovremeno prijavila da podaci jesu ili nisu nasumični u okviru ispitivanog skupa podatka. Vald-Volfovic test je znatno češće prijavljivao odsustvo nasumičnosti podataka. Samo je jednom uočeno da test prelomnih

tačkaka registruje odsustvo nasumičnosti, a da je rezultat Vald-Volfovic testa negativan. Nasuprot tome, u 28 slučajeva je rezultat Vald-Volfovic testa bio pozitivan čak i na $P \leq 0,001$ nivou, a da test prelomnih tačkaka nije registrovao odsustvo nasumičnosti podataka.

Očigledno je da su sva tri primenjena testa za proveru nasumičnosti podataka često dolazila do različitih rezultata. Takođe se postavlja i pitanje da li ima smisla istovremeno proveravati da li su analizirane vrednosti nezavine sa tri različita testa. Opravdanje za ovakav pristup leži u tome što je analiza nezavisnosti podataka vrlo kompleksan problem. Zavisnost merenja se može javiti kao posledica postojanja mnoštva različitih relacija. Ne postoji univerzalan statistički test koji je u stanju da dokaže da su podaci nezavisni. Svaki od tri primenjena testa proverava različite aspekte nasumičnosti podataka. Na osnovu razlika njihovih rezultata se može zaključiti koji faktori najviše narušavaju nasumičnost podataka u ispitivanim skupovima. Uticaj linearnih vremenskih trendova nije izražen usled velike varijabilnosti podataka. Skupovi koji imaju manje izraženu varijabilnost merenja koja su vremenski međusobno bliska, često su opterećeni visokim stepenom sezonalnosti. Obrnut slučaj se retko uočava, pa je stoga Vald-Volfovic test češće registrovao odsustvo nasumičnosti podataka.

Kada je uz pomoć prethodna tri razmatrana testa proveravano da li su podaci nasumični, sve provere su se svodile na ispitivanje da li su merenja bila autokorelisana tj. posmatrane su samo relacije među vrednostima u okviru jednog skupa koji je ograničen na podatke koji potiču sa pojedinačnih mernih mesta. Još jedan važan uzrok narušavanja nezavisnosti je pojava korelacija između skupova podataka sa različitih mernih mesta koja se porede. Pojava korelacija je očekivana zato što se porede lokacije koje se nalaze nizvodno jedna od druge, ali nije nužno prisutna u slučaju da analizirani ekohemijski parametar ima izraženiju prostornu varijabilnost.

ANOVA ponovljenih merenja je primenjena da bi se proverilo da li korelacije podataka sa različitih lokacija bitno utiču na objektivnost rezultata jednosmerne ANOVA-e. Nisu pronađene nikakve bitnije razlike u rezultatima ove dve statističke metode, sem kada su poređene vrednosti temperatura rečne vode. Prilikom analize temperatura dobijeni su različiti rezultati za sve tri pritoke u odnosu na rezultate jednosmerne ANOVA-e.

Temperatura je imala najizraženiju autokorelaciju od svih analiziranih parametara i ekstremno velike standardne devijacije u odnosu na vrednosti aritmetičkih sredina. Vrednosti temperatura su u proseku oscilirale od 0°C u zimskom peridu, do 29°C u letnjim mesecima. Zbog ovako velike amplitude između minimalnih i maksimalnih vrednosti, temperatura ima jako veliku varijansu koja sprečava jednosmernu ANOVA-u da potvrdi da se prosečne vrednosti temperatura razlikuju čak i kada razlika aritmetičkih sredina dostiže 25%. ANOVA ponovljenih merenja ima adekvatniji matematički pristup, usled koga je bila u stanju da identifikuje razlike prosečnih temperatura, međutim, ovo je jedini ekohemijski parametar kod koga je uočen različit rezultat između jednosmerne ANOVA-e i ANOVA-e ponovljenih merenja.

4.2.1.3 Rezultati testova za detekciju prisustva heteroskedastičnosti

Rezultati Levinovog testa su prihvaćeni kao najkredibilniji, iako je heteroskedastičnost testirana i pomoću Bartletovog testa. Bertletov test u prevelikoj meri zavisi i od normalnosti podataka, mada rezultati pokazuju da u većini slučajeva nije bilo razlike u odnosu na Levinov test.

Levinov test je prvo primenjen na netransformisane podatke, a potom na vrednosti koje su dobijene nakon logaritmovanja, obzirom da se ova transformacija često preporučuje u literaturi kao pogodna procedura za uklanjanje heteroskedastičnosti. Tabela 4 prikazuje rezultate Levinovog testa.

Heteroskedastičnost sa javljala u skupovima podataka svih ekohemijskih parametara osim BPK-5 i donekle temperature. Logaritamska transformacija je imala vrlo ograničen uspeh u otklanjanju heteroskedastičnosti. U određenim slučajevima je čak i povećavala nivo heteroskedastičnosti (Tabela 4).

Tabela 4. Rezultati Levinovog testa za poslednje merno mesto na pritoci i merna mesta na Dunavu u blizini ušća pritoke su iskazani preko p-vrednosti testa. Dati su rezultati testa za netransformisane vrednosti i za podatke dobijene nakon logaritamske transformacije. Homoskedastičnost je prisutna kod relativno malog broja ekohemijskih parametara ($P > 0,05$)

Ekohemijski parametar	Tisa		Sava		V. Morava	
	Netransf.	Log.	Netransf.	Log.	Netransf.	Log.
BPK-5	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$
HPK	$P < 0.001$	$P < 0.05$	$P < 0.001$	$P > 0.05$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
UV ekst. (254 nm)	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.01$	$P < 0.001$	$P < 0.01$	$P < 0.001$
Rastvoreni kiseonik	$P > 0.05$	$P < 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
Zasićenost kiseonikom	$P < 0.001$	$P < 0.05$	$P < 0.001$	$P < 0.01$	$P < 0.05$	$P < 0.01$
Suvi ostatak	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P > 0.05$	$P < 0.01$
Elektroprovodljivost	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P < 0.05$	$P > 0.05$
Suspendovane čestice	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
Ukupni P	$P < 0.001$	$P < 0.01$	$P < 0.05$	$P > 0.05$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
Fosfati	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P < 0.05$	$P < 0.01$	$P < 0.001$	$P > 0.05$
Nitrati	$P < 0.001$	$P < 0.05$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.01$
Amonijum jon	$P < 0.001$	$P > 0.05$	$P < 0.001$	$P > 0.05$	$P < 0.001$	$P > 0.05$
pH	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
Totalni alkalitet	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P > 0.05$	$P > 0.05$
m-2p alkalitet	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.05$	$P > 0.05$
CO ₂	$P > 0.05$	$P < 0.01$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
Temperatura	$P < 0.05$	$P < 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$	$P > 0.05$

Da bi se primenila logaritamska transformacija neophodno je da sve vrednosti u tretiranom skupu podataka budu veće od nule. Stoga se pre logaritmovanja svim vrednostima u skupu mora dodati određena konstanta. Isprobano je više različitih vrednosti koje su se nalazile u intervalu između 0 i 1. Takođe je isprobano i da se kao konstanta dodaje vrednost standardne devijacije podataka na koje se primenjuje transformacija. Rezultati Levinovog testa ukazuju da izbor konstante koja se dodaje merenjima pre logaritmovanja može imati ključnu ulogu prilikom otklanjanja heteroskedastičnosti.

4.2.1.4 Poređenje rezultata Velčovog i Braun-Forsajt testa sa F-testom

F-test je ključan za analizu varijanse na osnovu koje se porede srednje vrednosti analiziranih skupova podataka. Razmatranjem rezultata F-testa se može zaključiti da li se srednje vrednosti poređenih skupova razlikuju ili ne. Ako vrednost samo jednog od poređenih skupova statistički značajno odstupa od prosečnih vrednosti ostalih skupova podataka, F-test će biti pozitivan.

F-test je relativno otporan na odstupanja podataka od normalne raspodele, međutim, heteroskedastičnost može ozbiljno da utiče na objektivnost F-testa. Velčovog i Braun-Forsajt test su modifikovani tako da imaju veću otpornost na prisustvo heteroskedastičnosti u odnosu na F-test. Svaki put kada su sva tri testa bila primenjena na poređene skupove vrednosti analiziranih ekohemijskih parametara, došla su do istog zaključka.

4.2.2 Rezultati ANOVA-e i post-hoc testova

F-test nije uočio razlike između pritoka i odgovarajućih mernih mesta na Dunavu jedino u slučaju elektroprovodljivosti na Velikoj Moravi i temperatura na sve tri analizirane pritoke. Nešto veća sličnost prosečnih vrednosti na poređenim mernim mestima (u odnosu na ostale ekohemijske parametre) je uočena za merenja elektroprovodljivosti i fosfata, u grupi u kojoj se nalaze merna mesta u blizini ušća Save, kao i za merenja suvog ostatka u blizini ušća Velike Morave (Tabela 5). Kod svih ostalih ekohemijskih parametara rezultati F-testa su bili značajni na $P=0,001$ nivou (Ilijević et al. 2015).

Tabela 5. ANOVA se bazira na F-testu čiji su rezultati prikazani zajedno sa rezultatima Velčovog i Braun-Forsajt testa. Sva 3 testa su došla do identičnog rezultata, bez obzira na prisustvo heteroskedastičnosti. Kod većine parametara se prosečna vrednost na barem jednom mernom mestu izdvajala od ostalih mernih mesta u grupi ($P<0,05$).

Ekohemijski parametri	Tisa			Sava			Velika Morava		
	F-test	Velčov test	Braun-Forsajt	F-test	Velčov test	Braun-Forsajt	F-test	Velčov test	Braun-Forsajt
BPK-5	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
HPK	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
UV ekst. (254 nm)	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Rastvoreni kiseonik	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Zasićenost kiseonikom	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Suvi ostatak	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,05$	$P < 0,05$	$P < 0,05$
Elektroprovodljivost	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,05$	$P < 0,05$	$P < 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$
Suspendovane čestice	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Ukupni P	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Fosfati	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,01$	$P < 0,01$	$P < 0,01$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Nitrati	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Amonijum jon	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
pH	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,01$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Totalni alkalitet	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
m-2p alkalitet	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
CO ₂	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$	$P < 0,001$
Temperatura	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$	$P > 0,05$

4.2.2.1 Grafički prikaz post-hoc testova

Rezultati post-hoc testova se mogu prikazati pomoću tabela, međutim, bilo je poželjno i da se pronade optimalno rešenje za grafički prikaz podataka, jer se tako dobijaju mnogo preglednija poređenja centralnih tendencija. Primer prikaza rezultata post-hoc testova dat je u Tabeli 6. Merna mesta su označena svojim početnim slovima (N – Novi Sad, Sl – Slankamen, **T** – **Tisa**, Z – Zemun). Oznake pritoka su podebljane, a merna mesta se u tabelama navode redosledom koji odgovara njihovom geografskom rasporedu.

U pravougaonicima su uokvirene lokacije čija merenja pripadaju istim podgrupama. Prosečne vrednosti ekohemijskih parametara sa mernih mesta koja pripadaju istoj podgrupi se međusobno ne razlikuju tj. razlika nije statistički značajna. Podgrupe koje imaju manje prosečne vrednosti su prikazane niže u grafiku u odnosu na podgrupe sa višim prosečnim vrednostima i obratno.

Tabela 6. Primer grafičkog prikaza rezultata post-hoc testova

Parametar	Grupa mernih mesta u okolini ušća pritoke			
	N	Sl	T	Z
CO ₂			*	*
	*	*		
Temperatura	*	*	*	*
Fosfati			*	
	*			*
		*		
pH	*	*		
			*	*

Ugljen-dioksid ima 3 podgrupe čije su vrednosti međusobno statistički značajno različite. Koncentracije izmerene u Zemunu su najveće, a podgrupa u kojoj se nalaze koncentracije izmerene u Novom Sadu i Slankamenu ima najmanje vrednosti. Ovo je primer za odnos koncentracija na osnovu koga se ne može pretpostaviti da pritoka ima odlučujući uticaj na vrednosti eko-hemijskog parametra na glavnoj reci, zato što je koncentracija ugljen-dioksida na mernom mesta koje se nalazi nizvodno od ušća pritoke još veća od koncentracije ugljen-dioksida koja je izmerena na poslednjem mernom mestu na samoj pritoci. Isto važi i za rezultate temperature gde sve vrednosti pripadaju jednoj grupi, tj. nijedno merno mesto se ne razlikuje statistički značajno od ostalih mernih mesta koje se sa njim porede.

Na primeru fosfata se može videti kako izgleda odnos centralnih tendencija na osnovu koga se može zaključiti da ulivanje vode iz pritoke povećava vrednost analiziranog ekohemijskog parametra na toku Dunava. Od tri podgrupe koje su prikazane u Tabeli 6, najveća koncentracija fosfata se javlja na mernom mestu koje pripada pritoci. Najniža koncentracija je na mernom mestu koje se nalazi uzvodno od ušća Tise. Treću podgrupu čine prosečne vrednosti koje su izmerene na Novom Sadu i Zemunu. One pripadaju istoj podgrupi zato što između njih nije bilo statistički značajnih razlika.

Obrnuta situacija je prikazana na primeru pH vrednosti. Na pritoci su registrovane najniže vrednosti u odnosu na sva poređena merna mesta koja se nalaze na Dunavu. Podgrupa koju čine prosečne vrednosti koncentracija izmerene posle ušća pritoke (merno mesto Zemun), imaju statistički značajno niže koncentracije u odnosu na podgrupu u kojoj se nalazi merno mesto (Slankamen) locirano neposredno pred ušće Tise u Dunav. Na osnovu njihovog odnosa se može zaključiti da ulivanje pritoke smanjuje pH vrednost rečne vode Dunava.

4.2.2.2 Rezultati post-hoc testova

Rezultati post-hoc testova su prikazani u Tabeli 7. Nakon svake primene razdvojili su prosečne vrednosti analiziranih ekohemijskih parametara na dve ili više statistički značajno različitih podgrupa, sem kada su bile poređene vrednosti temperatura. Izražena sezonalnost temperature i varijansa koja je vrlo velika u odnosu na prosečne vrednosti je onemogućila da post-hoc testovi detektuju statistički značajne razlike prosečnih vrednosti temperatura u okviru poređenih mernih mesta. Kada su ostali ekohemijski parametri analizirani, post-hoc testovi su uspešno razdvojili prosečne vrednosti, čak i onih ekohemijskih parametara koji imaju naglašene sezonske oscilacije: elektroprovodljivost, rastvoreni kiseonik, nitrati, alkalitet itd.

Tabela 7 (prva polovina). Rezultati post-hoc testova za ispitivane pritoke. N, Sl, Z, P, Sm, B i V su skraćenice za merna mesta na Dunavu (od Novog Sada do Velikog Gradišta), a T, S, i VM označavaju pritoke. Dati su rezultati za liberalnijeg LSD testa, konzervativnijeg Tukijevog testa i Gejms-Hauvel testa koji je prilagođen za heteroskedastične podatke

Parametar	Tisa												Sava												Velika Morava																											
	LSD test				Tukijev HSD test				Gejms-Hauvel				LSD test				Tukijev HSD test				Gejms-Hauvel				LSD test					Tukijev HSD test					Gejms-Hauvel																	
	N	Sl	T	Z	N	Sl	T	Z	N	Sl	T	Z	Z	S	P	Sm	Z	S	P	Sm	Z	S	P	Sm	P	Sm	VM	B	V	P	Sm	VM	B	V	P	Sm	VM	B	V													
BPK-5	*	*			*	*			*	*					*				*				*		*	*			*	*			*	*			*	*			*	*										
HPK			*	*			*	*			*	*			*	*			*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*								
UV ekstinkcija			*	*			*	*			*	*	*	*			*	*			*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*								
Rastvoreni kiseonik	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
Zasićenost kiseonikom		*	*	*		*	*	*		*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
Suvi ostatak	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
Elektroprov.			*	*			*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
Suspendovane čestice	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Tabela 7 (druga polovina). Rezultati post-hoc testova za ispitivane pritoke. N, Sl, Z, P, Sm, B i V su skraćenice za merna mesta na Dunavu (od Novog Sada do Velikog Gradišta), a T, S, i VM označavaju pritoke. Dati su rezultati za liberalnijeg LSD testa, konzervativnijeg Tukijevog testa i Gejms-Hauvel testa koji je prilagođen za heteroskedastične podatke

Parametar	Tisa												Sava												Velika Morava															
	LSD test				Tukijev HSD test				Gejms-Hauvel				LSD test				Tukijev HSD test				Gejms-Hauvel				LSD test				Tukijev HSD test				Gejms-Hauvel							
	N	Sl	T	Z	N	Sl	T	Z	N	Sl	T	Z	Z	S	P	Sm	Z	S	P	Sm	Z	S	P	Sm	P	Sm	VM	B	V	P	Sm	VM	B	V	P	Sm	VM	B	V	
Ukupni P	*		*		*	*		*	*		*		*	*	*		*	*	*		*	*	*		*	*	*	*	*	*	*		*	*	*		*	*	*	
Fosfati	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Nitrati	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Amonijum jon	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ukupni alkalitet	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
m-2p alkalitet	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
pH	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CO ₂	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Temperatura	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Kada se postmatraju sve tri pritoke i merna mesta na Dunavu zajedno, svaki od tri primenjena post-hoc testa je napravio po 357 poređenja prosečnih vrednosti. Kada se uporede rezultati LSD testa sa Tukijevim testom, uočeno je da su rezultati poređenja bili identični 337 puta, dok su prilikom ostalih 20 poređenja testovi došli do različitih zaključaka. Poređenje je posmatrano na nivou značajnosti $\alpha=0,05$. Razlike među testovima nisu bile izrazite. Tukijev test je uglavnom proizvodio manji broj podgrupa, dok je LSD davao veći broj, ali sa manjim brojem mernih mesta u podgrupi. Ovakvo ponašanje je u skladu sa tendencijom LSD testa da se ponaša liberalnije u odnosu na Tukijev test, tj. da češće proglašava da je razlika među centralnim tendencijama statistički značajna.

Gejms-Hauvel (G-H) test je namenjen poređenjima skupova podataka kod kojih je prisutna heteroskedastičnost. Ni rezultati G-H testa se nisu mnogo razlikovali od rezultata druga dva post-hoc testa. U situacijama kada se LSD i Tukijev test nisu slagali, G-H test je češće imao isti rezultat kao Tukijev test, a ponekad je bio konzervativniji i od oba testa. Neslaganja između G-H testa i druga dva post-hoc testa su se dešavala nezavisno od toga da li su poređeni skupovi podataka heteroskedastični, iz čega se može zaključiti da heteroskedastičnost nije bitno uticala na objektivnost korišćenih post-hoc testova (Ilijević et al. 2015).

Na osnovu dobrih korelacija vrednosti srodnih ekohemijskih parametara, očekivano je da će kod pojedinih parametara biti uočene podele prosečnih vrednosti u slične podgrupe. Uočeno je da HPK i BPK-5, fosfati i ukupni P, m-2p alkalitet i ukupni alkalitet imaju identične ili vrlo slične odnose prosečnih koncentracija među analiziranim mernim mestima (Tabela 7).

4.2.3 Uticaj pritoka na ekohemijski status Dunava

Proces analize uticaja glavnih pritoka na ekohemijski status Dunava je potrebno podeliti u dve etape:

- Prvo je neophodno utvrditi da li se prosečne vrednosti ekohemijskih parametara izmerene na pritokama statistički značajno razlikuju od prosečnih vrednosti koje su izmerene na mernim mestima koje se nalaze na toku Dunava. Ovaj korak je neophodan zato što je moguće da do razlika vrednosti ekohemijskih parametara dolazi usled procesa koji se odvijaju na samom toku Dunava. Ukoliko se vrednosti ekohemijskih parametara izmerenih na poslednjim mernim mestima pritoka ne razlikuju statistički značajno u odnosu na merna mesta na Dunavu, onda nije moguće ni da pritoke imaju značajniju sposobnost da doprinose razblaživanju ili koncentrovanju polutanata.

- U drugoj etapi je potrebno utvrditi da li postoje karakteristični odnosi između prosečnih vrednosti koje su izmerene na mernim mestima pre i nakon ušća pritoke i na poslednjem mernom mestu na pritoci čiji se uticaj analizira. Npr. ako je u prvom koraku utvrđeno da je vrednost ekohemijskog parametra veća u odnosu na merna mesta na Dunavu, onda je neophodno i da vrednosti nakon ušća pritoke budu statistički značajno veće u odnosu na prosečene vrednosti uzvodno od ušća.

Analiza uticaja pritoka je rađena na osnovu rezultata LSD testa. Neophodno je odabrati samo jedan post-hoc test, jer se time osigurava da su sva poređenja rađena pod jednakim kriterijumima. LSD test je odabran zato što ima najveći potencijal da uoči potencijalne razlike prosečnih vrednosti ekohemijskih parametara.

4.2.3.1 Identifikacija statistički značajnih razlika između pritoka i Dunava

Na osnovu rezultata ANOVA-e i post-hoc testova uočeno je da se po vrednostima ekohemijskih parametara Tisa i Velika Morava značajnije razlikuju od Dunava, dok se Sava razlikuje u mnogo manjoj meri. Ovi nalazi su u skladu sa prethodnim istraživanjima pritoka Dunava (Sakan et al. 2007, Pergal et al. 2014).

Prilikom analize ekohemijskog statusa **Tise** utvrđeno je da se prosečne vrednosti 16 od 17 analiziranih ekohemijskih parametara statistički značajno razlikuju od vrednosti koje su

izmerene na prvom mernom mestu na Dunavu, koje se nalazi uzvodno od ušća Tise (Tabela 7). Razlike su izražene i između Tise i prvog mernog mesta koje se nalazi nizvodno od ušća pritoke (15 od 17 ekohemijskih parametara). Čak i kada se uporede prosečne vrednosti poslednjeg mernog mesta Tise i sledećeg, još uzvodnijeg mernog mesta (Novi Sad), uočava se statistički značajna razlika za 15 ekohemijskih parametara.

Tisa je u odnosu na Dunav imala povišene vrednosti sledećih parametara: HPK, UV ekstinkcija (254 nm), suvi ostatak, elektroprovodljivost, suspendovane čestice, ukupni P, fosfati i amonijak. Sa druge strane: nitrati, ukupni i m-2p alkalitet, pH, rastvoreni kiseonik i zasićenost kiseonikom su bili statistički značajno niži u odnosu na merna mesta na Dunavu.

Poljoprivreda je značajan izvor zagađenja reke Tise, što je posledica proticanja kroz Panonsku niziju. Poljoprivreda intenzivnog tipa oslobađa velike količine nutrijenata što objašnjava povišene koncentracije ukupnog P, amonijaka i organske materije. Dodatne količine organske supstance se mogu sintetizovati u samoj reci pod uticajem povišenih koncentracija nutrijenata. Kada u reci dolazi do ekspanzije biljnog sveta, kiseonični parametri će biti povišeni, a pH vrednosti snižene. Ako pak do hiperprodukcije organske materije dolazi uzvodno ili predominantan udeo ima terestrijalno poreklo, onda će kiseonični parametri imati snižene vrednosti, jer se kiseonik troši za razlaganje organske supstance. Huminske i fulvo kiseline bi takođe mogle da budu odgovorne za niže pH vrednosti Tise u odnosu na Dunav.

Kada se sumiraju rezultati poređenja svih analiziranih ekohemijskih parametara, dolazi se do zaključka da se ekohemijski status Tise bitno razlikuje i da je pri tom gori od ekohemijskog statusa Dunava.

Na **Velikoj Moravi** je 11 ekohemijskih parametara imalo statistički značajno različite vrednosti u odnosu na prvo uzvodno merno mesto na Dunavu, a nizvodno je uočena razlika kod 14 ekohemijskih parametara (Tabela 7). Čak i kada se poslednje merno mesto na V. Moravi uporedi sa prva dva uzvodna i nizvodna merna mesta na Dunavu, uočavaju se razlike za 8 ekohemijskih parametara.

V. Morava je u odnosu na Dunav imala povišene vrednosti: fosfata, ukupnog P, m-2p i ukupnog alkaliteta, kao i kiseoničnih parametara. Statistički značajno niže su bile samo pH

vrednosti. HPK, suspendovane čestice i ugljen-dioksid su imali različite koncentracije u odnosu na Dunav, ali su one bile između vrednosti koje su dobijene za merna mesta koja su najbliža ušću pritoke.

Prosečne vrednosti ekohemijskih parametara izmerene na reci Savi su najmanje odudarale od merenja koja potiču sa najbližih mernih mesta na Dunavu. Merno mesto uzvodno od ušća (Zemun) je imalo 8, a prvo nizvodno merno mesto (Pančevo) je imalo 16 ekohemijskih parametara čije se vrednosti statistički značajno razlikuju u odnosu na vrednosti koje su izmerene na Savi. Između mernih mesta Zemun i Pančevo se nalazi i Beograd, koji sa svojih 1,7 miliona stanovnika ispušta značajnu količinu polutanata u Dunav bez prethodne prerade. Ekohemijski status Dunava je znatno lošiji na mernom mestu Pančevo nego na mernom mestu Zemun, međutim, po vrednostima ekohemijskih parametara Sava je mnogo sličnija delu Dunava uzvodnom od njenog ušća. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da Beograd ima predominantan uticaj na pogoršanje ekohemijskog statusa Dunava koje je detektovano na mernom mestu Pančevo.

4.2.3.2 Analiza uticaja pritoka na ekohemijski status Dunava

U prethodnom poglavlju je utvrđeno da barem dve pritoke (Tisa i Velika Morava) imaju potencijal da naruše ekohemijski status Dunava, zato što su vrednosti znatnog broja ekohemijskih parametara znatno lošije u odnosu na Dunav. Sa druge strane, Sava ima jednake ili povoljnije vrednosti većine ekohemijskih parametara. Velika Morava ima mnogo manji proticaj u odnosu na Dunav, pa je neophodno da koncentracije polutanata budu znatno više u odnosu na koncentracije u Dunavu, da bi se osetio znatniji uticaj pritoke, ali je zato razlika između proticaja Tise i Dunava znatno manja.

Poređenjem vrednosti ekohemijskih parametara izmerenim na mernim mestima lociranim neposredno pre i posle ušća pritoka utvrđeno je da analizirane pritoke uglavnom ne narušavaju ekohemijski status Dunava, sa izuzetkom malog broja parametara.

Reka **Tisa** bi mogla biti odgovorna za snižavanje koncentracija BPK-5 i pH vrednosti Dunava, kao i za porast koncentracija fosfata (Tabela 7). Prvo merno mesto na Dunavu nakon ulivanja Tise je od ušća udaljeno oko 50 km. Proticaj Tise iznosi 25% od proticaja koji ima Dunav u tački spajanja dve reke. Ovoliki proticaj Tise nosi dovoljnu količinu

polutanata koja bi mogla da utiče na vrednosti ekohemijskih parametara na Dunavu. Činjenica da 50 km nakon ulivanja Tise nije došlo do bitnijeg narušavanja ekohemijskog statusa, govori u prilog snažnom potencijalu Dunava za samoprečišćavanje.

Obzirom da analizirani ekohemijski parametri praćeni na reci **Savi** imaju veoma slične vrednosti kao i parametri mernog mesta Zemun, reka Sava ne može imati ni pozitivan ni negativan uticaj na ekohemijski status Dunava. Jedini izuzetak su koncentracije nitrata koje opadaju nakon ulivanja Save u Dunav, što znači da Sava snižava njihovu koncentraciju na Dunavu putem razblaživanja.

Iako se koncentracije polutanata izmerene na Savi bitno ne razlikuju od koncentracija izmerenih u Zemunu, uočeno je da je u Pančevu njihova koncentracija znatno viša. Uočene su statistički značajno povišene vrednosti za: HPK, BPK-5, amonijum jon, suspendovane čestice i ukupni P. U pitanju su organski polutanti i nutrijenti čije prisustvo nije poželjno u nezagađenoj rečnoj vodi. Sa druge strane vrednosti kiseoničnih parametara, slobodnog ugljen-dioksida i alkaliteta su snižene u odnosu na Zemun i Savu. Opadanje koncentracije rastvorenog kiseonika u vodi negativno utiče na životne uslove u rečnoj vodi, a smanjenje alkaliteta obara puferski kapacitet rečne vode. Između mernih mesta Zemun i Pančevo se osim ušća Save u Dunav nalaze i ispusti kanalizacionih voda Beograda. Na osnovu detektovanih razlika se može zaključiti da Beograd značajno narušava ekohemijski status Dunava. Da bi se zaustavila degradacija ekohemijskog statusa Dunava neophodno je izvršiti regulisanje ispuštanje neprerađenih komunalnih voda Beograda.

Velika Morava nema većeg uticaja na vrednosti ekohemijskih parametara Dunava, što je posledica male količine vode koja se iz pritoke uliva u Dunav. Izuzetak može biti količina ukupnog P (Tabela 7), koja raste nakon ulivanja V. Morave u Dunav.

4.2.4 Rezultati neparametrijskih testova za poređenje centralnih tendencija

Analogno F-testu čija je uloga da osigura da nivo značajnosti post-hoc testova ne odstupa od zadatog nivoa, Kraskal-Valis (K-W) test je korišćen sa istim ciljem, kao neparametrijska alternativa. Ukoliko bi K-W test utvrdio da su vrednosti sa barem jedne od poređenih lokacija statistički značajno različite od ostatka populacije, onda bi bilo opravdano pristupiti daljoj analizi pomoću Man-Vitni (M-W) testa.

Rezultati K-W testa su se uglavnom poklapali sa rezultatima ANOVA-e. Prilikom analize elektroprovodljivosti i pH vrednosti u blizini ušća Save K-W test nije našao da među posmatranim mernim mestima postoje statistički značajne razlike, dok je F-test došao do suprotnog rezultata na $P=0,05$ i $P=0,001$ nivou značajnosti, respektivno. Nasuprot tome, K-W test jeste uočio da merenja elektroprovodljivosti ne pripadaju istoj populaciji u blizini ušća Velike Morave, dok je F-test nije bio saglasan sa ovakvim rezultatima ni na $P=0,05$ nivou značajnosti.

K-W test nije našao statistički značajne razlike između prosečnih vrednosti temperatura za sve tri pritoke i odgovarajuća merna mesta na Dunavu, što se podudara sa rezultatima F-testa. Očigledno je da ni neparametrijske metode nisu imune na negativan uticaj sezonalnosti. K-W test je za sve ostale ekohemijske parametre utvrdio da postoji razlika među poređenim lokacijama koja je statistički značajna na $P=0,001$ nivou.

Uočena neslaganja K-W testa i F-testa su relativno malobrojna u odnosu na ukupan broj primena poređenih testova. Razlike mogu biti povezane sa naglašenom sezonalnošću koja se javlja kod elektroprovodljivosti i nedostatkom kontinualnosti pH merenja, što je posledica nedovoljne preciznosti određivanja pH vrednosti. Ako se vrednosti ekohemijskog parametra kreću u uskom opsegu (kao što je to uočeno za pH vrednosti), onda će se često javljati izjednačene vrednosti. Ova pojava može da predstavlja problem za neparametrijske testove, jer se mnogi od njih zasnivaju na rangiranju podataka. Rangiranje i računanje test-statistike na osnovu rangiranih vrednosti su mnogo komplikovaniji kada treba da se primene na skupove podataka koji imaju više identičnih vrednosti.

Rezultati Man-Vitni (M-W) testa su prikazani u tabeli 8. Pomoću M-W testa je proveravano da li postoji statistički značajna razlika centralnih tendencija ekohemijskih

parametara merenih na poslednjem mernom mestu pritoke i mernih mesta na Dunavu pre i posle ušća pritoke. Test je korišćen i za međusobno poređenje mernih mesta na Dunavu najbližih ušću pritoke. Ukupno je analizirano 17 ekohemijskih parametara što je zbirno rezultiralo sa 153 primena M-W testa.

Tabela 8. Rezultati Man-Vitnijičevog (M-V) testa primenjenog na pritoke (T, S, i VM) i merna mesta na Dunavu koja su najbliža ušćima pritoka. Plava (■) i žuta polja (■) označavaju rezultate kod kojih je M-V test bio konzervativniji ili liberalniji (respektivno) u odnosu na LSD test.

Parametar	Tisa			Sava			V. Morava			Parametar	Tisa			Sava			V. Morava				
	Sl	T	Z	Z	S	P	Sm	VM	B		Sl	T	Z	Z	S	P	Sm	VM	B		
Suvi ostatak		*		*		*	*	*	*		*		*		*	*	*	*			*
Elektroprov.		*		*	*	*	*	*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
BPK-5	*					*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
HPK		*						*	*		*		*		*	*	*	*	*	*	*
Ukupni P		*				*		*	*		*		*		*	*	*	*	*	*	*
Fosfati		*			*	*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Nitrati	*		*		*	*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Amonijum jon	*	*			*	*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Temperatura	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
UV extinkcija		*				*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Rastvoreni kiseonik	*		*			*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Zasićenost kiseonikom	*		*			*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Suspendovane čestice	*		*			*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ukupni alkalitet	*		*			*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
m-2p alkalitet	*		*			*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
pH	*		*			*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
CO ₂		*				*		*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*

M-W test je primenjen i na originalne podatke i na podatke iz kojih su izbačene ekstremne vrednosti. Nakon poređenja rezultata M-W testa sa rezultatima ANOVA-e i post-hoc testova uočeno je da:

- Odnosi između analiziranih mernih mesta ustanovljenih primenom M-W testova se ne razlikuju bitno od odnosa dobijenih nakon primene post-hoc testova ANOVA-e (Tabele 7 i 8). M-W test je ukupno napravio 153 poređenja i samo 7 puta se rezultati nisu poklopili sa poređenjima koja su vršena pomoću LSD testa. M-W test nije bio ni liberalniji ni konzervativniji od LSD testa, tj. u pojedinim slučajevima je prijavljivao da postoji razlika među analiziranim skupovima podataka, kada LSD test nije registrovao statistički značajnu razliku i obratno. Uočene razlike između M-W i LSD testa nisu izražene, naročito ako se ima u vidu da testovi nemaju identične nulte hipoteze.

- Uklanjanje autlajera nije bitno uticalo na rezultate neparametrijskih testova, što je bilo u skladu sa očekivanjima i potvrdilo je otpornost K-W i M-W testova na ovu vrstu smetnji. Rezultati M-W testa su se razlikovali samo 3 puta od ukupno po 153 primena, kada je test bio primenjivan na skupove podataka sa ekstremnim vrednostima i bez njih.

- Rezultati M-W testa su se razlikovali od rezultata Tukijevog testa češće nego od rezultata LSD testa. Ova tendencija se javlja zato što Tukijev test ima modifikovane kritične vrednosti da bi se bolje zaštitio zadati nivo pouzdanosti prilikom višestrukih poređenja. LSD test se po ovom pitanju oslanja na prethodnu primenu F-testa, što je analogno odnosu između M-W i K-W testa.

5 Diskusija

U posmatranom vremenskom periodu dolazi do smanjenja vrednosti ekohemijskih parametara koji se odnose na količinu neorganskih supstanci u rečnoj vodi. Negativan trend nije veoma izražen. Suspendovane čestice na pojedinim mernima mestima imaju pozitivne opšte vremenske trendove, dok se na drugim lokacijama javljaju negativni trendovi. Negativni trendovi se malo učestalije javljaju na donjem toku reke. Pošto većina vremenskih trendova promena koncentracija suspendovanih čestica nije statistički značajna, a broj pozitivnih i negativnih trendova je ujednačen, ne može se doneti generalni zaključak o vremenskim tendencijama ovog parametra (Tabela 9).

Količina organske supstance se tokom vremena smanjuje, što se veoma pozitivno odražava na ekohemijski status Dunava (Tabela 9). Poboljšanje je izraženije na mernim mestima koje se nalaze u gornjem toku reke. UV ekstinkcija na 254 nm ima različite tendencije u gornjem toku reke u odnosu na donji tok. U gornjem toku reke UV ekstinkcija se smanjuje tokom vremena, što je u skladu sa negativnim trendovima HPK i BPK-5. U donjem i srednjem toku javljaju se pozitivni vremenski trendovi, što je nepoželjna promena ovog ekohemijskog parametra.

Zasićenost kiseonikom se ne menja tokom godina, međutim, količina rastvorenog kiseonika na većini mernih mesta opada. Negativni trendovi koncentracija rastvorenog kiseonika nisu statistički značajni, ali su registrovani na celom toku reke. Ako se uzme u obzir da je zasićenost kiseonikom konstantna, onda se pad koncentracija kiseonika može povezati sa blagim porastom temperatura rečne vode, koji je uočen na većini mernih mesta. Za pouzdanije zaključke neophodno je imati monitoring program veće rezolucije tj. učestalija merenja temperature, zato što je ovaj ekohemijski parametar veoma varijabilan.

Svi analizirani nutrijenti imaju negativne opšte vremenske trendove, što značajno doprinosi generalnom poboljšavanju ekohemijskog statusa Dunava tokom vremena. Najnegativniji trendovi su uočeni za koncentracije nitrata. Iako je evidentno da količina fosfora takođe opada tokom vremena na celom toku reke, trendovi uglavnom nisu statistički značajni.

Tabela 9. Opšti vremenski trendovi praćeni na ukupno 13 mernih mesta na Dunavu. Prikazan je broj pozitivnih i negativnih trendova, kao i koliki broj je bio statistički znaćajan (zajedno sa prosećnim vrednostima koeficijena determinacije - R^2). U poslednjoj koloni je data procena kako se vrednosti ekoheimijskog parametra tokom vremena menjaju na celokupnom toku.

Parametar	Br. pozitivnih trendova	Prosećno R^2	Br. stat. znaćajnih pozitivnih trendova	Prosećno R^2	Br. negativ. trendova	Prosećno R^2	Br. stat. znaćajnih negativnih trendova	Prosećno R^2	Sveukupna procena trenda
Suvi ostatak	2	0,046	0	-	11	0,193	2	0,433	Negativni trend
Suspendovane ćestice	8	0,063	1	0,273	5	0,182	2	0,340	Bez zakljućka
Elektroprov.	1	-	0	-	12	0,072	1	0,323	Negativni trend
HPK	1	0,495	1	0,495	12	0,168	3	0,368	Negativni trend
BPK-5	1	0,001	0	-	12	0,275	6	0,398	Negativni trend
UV ekstinkcija (254 nm)	7	0,306	4	0,388	6	0,051	0	-	Negativan pa pozitivan ^a
Rastvoreni kiseonik	2	0,021	0	-	11	0,122	1	0,434	Negativni trend
Zasićenost kiseonikom	7	0,025	0	-	6	0,099	0	-	Trend nije prisutan
pH	7	0,292	3	0,426	6	0,173	1	0,314	Negativan pa pozitivan ^b
Nitrati	0	-	0	-	13	0,342	8	0,472	Negativni trend
Fosfati	1	0,187	0	-	8	0,117	4	0,402	Negativan trend
Ukupni P	0	-	0	-	13	0,171	2	0,273	Negativni trend
Ukupni N	1	0,001	0	-	7	0,470	0	-	Negativni trend

^a UV ekstinkcija rapidno raste do 1995. i 1996. godine posle ćega polako opada ili stagnira. Stopa opadanja posle 1996. je veća u gornjem nego u donjem toku reke, što daje negativne vremenske trendove u gornjem, a pozitivne u donjem toku reke.

^b U gornjem toku reke pH ima negativan vremenski trend, dok je u donjem toku reke trend pozitivan.

Kada se posmatraju **opšti prostorni trendovi**, primećuje se da su kod neorganskih parametara jedino suspendovane ćestice imale izrazito negativan trend. Pad koncentracija suspendovanih ćestica je veoma poželjna tendencija. Suvi ostatak je imao negativan trend, ali je intenzitet opadajućih tendencija varirao tokom niza godina sledeći određene zakonitosti. Elektroprovodljivost u određenim godinama izrazito raste, dok u drugima opada, a ćeste su i godine kada nema statistički znaćajnog opšteg prostornog trenda. Oćigledno je da su prostorne promene elektroprovodljivosti kompleksnije od ostalih

praćenih neorganskih parametara, što je pokazala i analiza sezonskih prostornih parametara (Ilijević et al. 2012).

Organski parametri imaju negativne opšte prostorne trendove (Tabela 10). Od tri analizirana parametra, HPK ima najnegativnije prostorne trendove. Uočena je zabrinjavajuća tendencija da od sredine devedesetih samoprečišćavanje Dunava postaje sve manje izraženo. Opšti prostorni trendovi BPK-5 vrednosti su od 1995. sve manje negativni, a prostorni trendovi UV ekstinkcije su nakon devedesetih godina postali čak i pozitivni. Iako stanje nije alarmantno, izvesno je da će se u budućnosti vrednosti organskih ekohemijskih parametara pogoršavati na toku Dunava kroz Srbiju.

Tabela 10. Opšti prostorni trendovi praćeni tokom 15 godina (1992. – 2006.). Prikazan je broj pozitivnih i negativnih trendova, kao i koliki broj trendova je bio statistički značajan (zajedno sa prosečnim vrednostima koeficijenta determinacije - R^2). U poslednjoj koloni je data procena kako se vrednosti ekohemijskog parametra prostorno menjaju tokom celokupnog vremenskog perioda.

Parametar	Br. pozitivnih trendova	Prosečno R^2	Br. stat. značajnih pozitivnih trendova	Prosečno R^2	Br. negativ. trendova	Prosečno R^2	Br. stat. značajnih negativnih trendova	Prosečno R^2	Sveukupna procena trenda
Suvi ostatak	2	0,079	0	-	10	0,261	4	0,525	Negativni trend
Suspendovane čestice	0	-	0	-	15	0,503	13	0,541	Negativni trend
Elektroprov.	9	0,215	4	0,436	6	0,330	3	0,421	Bez zaključka
HPK	0	-	0	-	15	0,468	13	0,505	Negativni trend
BPK-5	1	0,008	0	-	14	0,227	4	0,416	Negativni trend
UV ekstinkcija (254nm)	6	0,343	3	0,603	9	0,167	3	0,385	Neg. pa poz. ^a
Rastvoreni kiseonik	1	-	0	-	14	0,174	3	0,575	Negativni trend
Zasićenost kiseonikom	7	0,068	0	-	8	0,167	1	0,322	Trend nije prisutan
pH	0	-	0	-	13	0,456	9	0,597	Negativni trend
Nitrati	5	0,165	1	0,321	9	0,433	6	0,580	Negativni trend
Ukupni P	1	0,005	0	-	14	0,330	8	0,484	Negativni trend
Ukupni N	1	-	0	-	6	0,391	2	0,609	Negativni trend

^a UV ekstinkcija na 254 nm ima negativan prostorni trend do 1998. Tokom kasnijih godina prostorni trend postaje pozitivan.

Vrednosti kiseoničnih parametara se ne menjaju značajno na toku Dunava jer opšti prostorni trendovi uglavnom nisu statistički značajni, ali zabrinjava što su uglavnom negativni i što nakon devedesetih godina postaju sve negativniji.

Kada se posmatraju opšti prostorni trendovi koncentracija nutrijenata, uočava se da one opadaju tokom proticanja Dunava kroz Srbiju. Negativni trendovi su u velikoj meri i statistički značajni. Ovo je veoma poželjna promena ekohemijskih parametara, koja ima pozitivan uticaj na ekohemijski status Dunava.

Sezonski vremenski trendovi su u velikoj meri prisutni u okviru izmerenih vrednosti razmatranih ekohemijskih parametara (Tabela 11). U većini slučajeva sezonski trendovi se mogu adekvatno opisati kvadratnom funkcijom. Izuzetak su pojedini ekohemijski parametri kao što je proticaj u donjem toku reke, na koga je primerenije primeniti polinomijalnu funkciju višeg reda, zato što proticaj ima dva maksimuma u toku godine. Još jedan izuzetak je ukupni P, čije se vrednosti na većini mernih mesta nisu bitnije menjale tokom godine. Zanimljivo je da se veliki broj ispitivanih parametara drugačije ponaša u gornjem toku reke u odnosu na donji tok i obratno. Sezonski vremenski trendovi koji su u gornjem toku opisani konveksnom kvadratnom funkcijom, u donjem toku postaju konkavne funkcije i obratno. Primećeno je i da trend pojedinih parametra u gornjem toku ima oblik kvadratne funkcije, dok se u donjem toku ne vide velike razlike mesečnih medijana tokom godine tj. trend linija izgleda kao linearna prava.

Za gornji tok reke je karakteristično da su sezonski vremenski trendovi mnogo bolje izraženi, što se vidi i u Tabeli 11, jer se mesta sa najvećim koeficijentom determinacije (R^2) nalaze na gornjem toku reke.

Tabela 11. Sezonski vremenski trendovi koji su predstavljeni kvadratnim funkcijama na svakoj od 13 ispitivanih lokacija. Prikazana su merna mesta koja imaju najveći i najmanji R^2 zajedno sa rednim brojem mernog mesta. Poslednja kolona prikazuje prosečno R^2 za svih 13 lokacija.

Ekohemijski parametar	Oblik kvadratne trend funkcije	Lokacije sa najmanjim i najvećim R koeficijentima						Prosečno R^2
		Br.	Ime	min. R^2	Br.	Ime	max. R^2	
Suvi ostatak	Konveksna funkcija	13	Radujevac	0.106	3	Novi Sad	0.899	0.667
Suspendovane čestice	Konkavna pa konveksna ^a	8	Banatska Palanka	0.002	1	Bezdan	0.747	0.364
Elektroprovodljivost	Konveksna funkcija	5	Zemun	0.353	4	Slankamen	0.951	0.659
Ostatak posle žarenja	Konveksna funkcija	9	Veliko Gradiste	0.167	3	Novi Sad	0.832	0.511
HPK	Konkavna pa konveksna ^a	9	Veliko Gradiste	0.033	2	Apatin	0.777	0.445
BPK-5	Konkavna pa linearna ^c	5	Zemun	0.157	1	Bezdan	0.847	0.405
UV ekstinkcija	Konveksna pa linearna ^b	8	Banatska Palanka	0.049	2	Apatin	0.612	0.268
Rastvoreni kiseonik	Konveksna funkcija	2	Apatin	0.607	6	Pančevo	0.905	0.795
Zasićenost kiseonikom	Konkavna pa linearna ^c	8	Banatska Palanka	0.110	2	Apatin	0.782	0.358
pH	Konkavna pa linearna ^c	12	Brza Palanka	0.003	1	Bezdan	0.896	0.299
Nitrati	Konveksna funkcija	9	Veliko Gradiste	0.466	2	Apatin	0.866	0.738
Ukupni P	-	1	Radujevac	0.100	4	Slankamen	0.550	0.346

^a Na uzvodnim mernim mestima trend linija ima oblik konkavne kvadratne funkcije dok u donjem toku dobija oblik konveksne kvadratne funkcije.

^b Na uzvodnim mernim mestima trend linija ima oblik konveksne kvadratne funkcije dok u donjem toku dobija oblik linearne funkcije.

^c Na uzvodnim mernim mestima trend linija ima oblik konkavne kvadratne funkcije dok u donjem toku dobija oblik linearne funkcije.

Ekohemijski parametri iz **prve analizirane grupe** pokazuju izrazitu **sezonalnost** na ulasku u Srbiju. Sezonalnost se u većoj ili manjoj meri može registrovati i na nizvodnom delu Dunava. Elektroprovodljivost, suvi ostatak i ostatak posle žarenja imaju najniže vrednosti u letnjem periodu, a najviše u zimskom. Prilikom interpretacije sezonskih vremenskih trendova ovih parametara se mora imati u vidu da glavni faktori koji diktiraju ponašanje navedenih ekohemijskih parametara deluju van teritorije Srbije. Parametri kao što su koncentracije gasova, koncentracija organske materije, pH vrednost mogu menjati svoje vrednosti znatno brže od parametara iz prve grupe, koji se odnose na sadržaj

neorganskih supstanci. Koncentracije rastvorenih gasova ili pH vrednosti koje se mogu izmeriti na izvoru Dunava, nemaju veliki uticaj na vrednosti ovih parametara pri ulasku u Srbiju, zato što puno različitih faktora (promena temperature, interakcije sa atmosferom, uticaj biosfere itd.) ima snažan uticaj na promene njihovih vrednosti. Neorganski parametri takođe prolaze kroz promene duž toka reke kao što su: hemijske reakcije, procesi taloženja, adsorpcije itd., međutim, joni metala i nemetala su mnogo stabilniji i manje mobilni u odnosu na organsku supstancu ili rastvorene gasove. Stoga je za temeljniju interpretaciju sezonskih vremenskih trendova parametara prve grupe neophodno imati detaljnije informacije o vrednostima parametara koje su izmerene uzvodno od prvog mernog mesta u Srbiji, kao i o uslovima koji vladaju u tom regionu. Ključni faktori koji utiču na vrednosti neorganskih parametara su procesi razblaženja atmosferskim padavinama, mobilizacija i transfer soli iz zemljišta, kao i količina koja se javlja na izvorima nastala degradacijom stena podzemnim vodama. Treba imati u vidu da i antropogeni izvori mogu imati sezonalnu prirodu.

U proleće dolazi do topljenja snega i pojave obilnih padavina, što utiče na razblaživanje neorganskih soli u rečnoj vodi. Tokom leta količina padavina se smanjuje, a vrednosti neorganskih parametara su dostigli svoj minimum. Tokom sušnog letnjeg perioda ne dolazi do spiranja neorganskih supstanci nastalih degradacijom stena i zemljišta. Kada u jesenjem periodu počinje da se povećava količina atmosferskih padavina, akumulirane neorganske supstance se mobilizuju i prelaze u rečne vodotokove. Dinamika njihovog transfera je dodatno komplikovana činjenicom da značajan deo atmosferskih padavina ne utiče direktno u rečne sisteme, već ponire, pridružuje se podzemnim vodama i izvire sa vremenskom zadržkom u odnosu na padavine koje se slivaju u reku nadzemnim putem. U zimskom periodu velika količina atmosferskih padavina se akumulira u obliku snega i leda, pogotovu na višim nadmorskim visinama. U rečnoj vodi se uvećava udeo podzemnih voda koje su bogatije mineralima i imaju povišene vrednosti ekohemijskih parametara iz prve analizirane grupe. Na proleće, topljenjem snega ceo ciklus započinje da se ponavlja iz početka.

Antropogeni izvori obuhvataju i velike količine soli koje se koriste za posipanje puteva i pločnika u urbanim sredinama. So putem kišne kanalizacije dopire direktno, bez dužeg

zadržavanja u rečne tokove, što se poklapa sa visokim vrednostima detektovanim u zimskom periodu. Još jedan izvor neorganskih soli mogu biti mineralna đubriva koja se nanose u jesen, postepeno se ispiraju i dopiru do rečnih tokova.

Sezonski prostorni trendovi nam daju bolji uvid u dinamiku ekohemijskih parametara pri proticanju Dunava kroz Srbiju. Elektroprovodljivost pokazuje izrazito pozitivne sezonske prostorne trendove u letnjem periodu, a izrazito negativne u zimskom. Glavni faktor koji dovodi do ovakve smene pozitivnih i negativnih trendova je uticaj pritoka. Amplituda godišnjih oscilacija vrednosti elektroprovodljivosti je mnogo veća na Dunavu nego na njegovim pritokama. Posledica ovakve dinamike promena je da su leti vrednosti elektroprovodljivosti na pritokama veće nego na Dunavu. Dobijaju se pozitivni prostorni trendovi zato što pritoke povećavaju količinu jona nakon ulivanja u Dunav. Obrnuta situacija se javlja u zimskom periodu, kada je koncentracija elektrolita veća u Dunavu u odnosu na pritoke, što uzrokuje negativne prostorne trendove elektroprovodljivosti na toku Dunava.

Suspendovane čestice imaju suprotne trendove u odnosu na ostale ekohemijske parametre iz prve analizirane grupe. Najveći kontrast se uočava kada se suspendovane čestice uporede sa elektroprovodljivošću. Suspendovane čestice imaju maksimalne vrednosti u letnjim mesecima kada je elektroprovodljivost minimalna. Uočene razlike su posledica različitog uticaja koji padavine imaju na suspendovane čestice. Padavine imaju izuzetno malu količinu elektrolita u sebi tako da izazivaju pad vrednosti elektroprovodljivosti u rečnoj vodi. Da bi veća količina suspendovanih čestica došla do rečnih sistema, neophodne su intenzivne padavine u kratkom vremenskom periodu, jer je tada mobilizacija suspendovanih čestica najveća. U zimskom periodu preovlađuju snežne padavine, koje se zadržavaju na površini i tada je transfer suspendovanih čestica sa kopna ka rečnim sistemima minimalan. Degradacijom stena pod uticajem leda i temperaturnih oscilacija nastaju dodatne količine materijala koji je podložan eroziji. Istovremeno na kopnu dolazi do sezonskog uginuća vegetacije. Vegetacija je bitan faktor koji utiče na smanjenje erozivnih procesa. Kada krenu prolećni pljuskovi erozioni procesi postaju intenzivirani, a velika količina suspendovanih čestica dolazi do rečnih sistema. Spiranju su veoma izložene i poljoprivredne površine, koje su često gole nakon jesenjeg preoravanja, a pre prolećne

setve. Tokom leta je količina padavina znatno manja, a u jesenjem periodu vegetacija otežava migraciju suspendovanih čestica sa kopna u rečne tokove. Poplave i bujice su takođe manje učestale u jesenjem nego u prolećnom periodu. Kao posledica navedenih faktora, koncentracija suspendovanih čestica raste od zimskih ka letnjim mesecima, a opada od letnjih meseci ka zimskim.

Na osnovu korelacija koje su uočene između koncentracija suspendovanih čestica i vrednosti organskih parametara (HPK i BPK-5), ne može se isključiti ni pretpostavka da do rasta koncentracija suspendovanih čestica u toplijem delu godine dolazi pod uticajem živog sveta. Organska materija je uvek zastupljena u određenom procentu u ukupnom sastavu suspendovanih čestica.

Značajne razlike su uočene i između sezonskih prostornih trendova suspendovanih čestica i elektropovodljivosti. Veštačke brane, Gvozdna kapija I i II stvaraju akumulaciono Đerdapsko jezero. Usporavanje toka pogoduje taloženju suspendovanih čestica (Wei et al. 2009), tako da se njihova koncentracija smanjuje nizvodno od Bezdana. Negativni trend je najizraženiji u letnjem periodu, zato što su tada koncentracije suspendovanih čestica u gornjem toku najveće, pa je i proces taloženja najintenzivniji.

Analiza **sezonskih vremenskih trendova** ekohemijskih parametara iz **ostale tri ispitivane grupe** ukazuje na izraženu međuzavisnost ovih parametara u gornjem toku reke. Sa porastom temperature dolazi do naglog rasta vrednosti organskih parametara: HPK i BPK-5, što ukazuje na hiperprodukciju organske materije. Istovremeno opada koncentracija slobodnog ugljen-dioksida, a raste pH i zasićenost vode kiseonikom, iz čega sledi da je porast koncentracija organske materije posledica fotosinteze nabujalih algi. Koncentracije kiseonika su i dalje niže u letnjem periodu u odnosu na zimski, tako da je temperatura dominantni faktor koji određuje ponašanje ovog parametra, međutim, razlike između letnjih i zimskih meseci su manje drastične nego u donjem toku.

Sezonski rast HPK, BPK-5, pH i zasićenosti kiseonikom u gornjem toku reke se poklapa sa naglim padom koncentracija fosfata, nitrata i ukupnog azota. Alge za svoj rast koriste azot i fosfor u nitratnom tj. fosfatnom obliku. Bujanje algi dovodi do oštrog pada koncentracija ovih nutrijanata tokom proleća i leta. Koncentracija ukupnog fosfora se na Bezdanu ne menja osetno tokom godine, što znači da fosfor samo prelazi iz neorganskog fosfatnog

oblika u organski vezan fosfor. Koncentracija ukupnog azota ima veliku amplitudu tokom godine na ovom mernom mestu. Koncentracije ravnomerno rastu od oktobra meseca da bi dostigle maksimalne vrednosti u februaru. Tokom marta i februara je registrovan maksimalni odnos ukupnog N i ukupnog P, pri čemu je koncentracija ukupnog azota skoro 30 puta veća od koncentracije ukupnog fosfora. Na osnovu uočenih trendova se može zaključiti da je okidač za početak hiperprodukcije biljne mase porast količine ukupnog N, dok količina fosfora ostaje ograničavajući faktor za rast algi.

Sezonski prostorni trendovi ukazuju da duž toka Dunava dolazi do poboljšanja ekohemijskog statusa reke (Tabela 12). U toplijem delu godine vrednosti HPK i BPK-5 opadaju nizvodno od Bezdana. Razlaganje organske materije dovodi porasta koncentracija ugljen-dioksida, čije se koncentracije višestuko povećavaju od Bezdana ka Radujevcu. Zasićenost kiseonikom opada što je posledica prestanka hiperprodukcije kiseonika, koja se javlja na prvih nekoliko mernih mesta i povećane potrošnje kiseonika, koja odlazi na razlaganje akumulirane organske supstance. Količina ukupnog P opada duž toka Dunava tokom cele godine, međutim, u letnjim mesecima koncentracije fosfata i nitrata rastu od Bezdana ka Radujevcu. Do pozitivnog prostornog trenda dolazi usled razgradnje organske materije, usled čega se azot i fosfor vraćaju u neorganske oblike. U odsustvu algalnog buma, potrošnja nitrata i fosfata se znatno smanjuje. Još jedan razlog za povećanje koncentracija nitrata je oksidacija azotovih jedinjenja, što se vidi po padu koncentracija amonijaka duž toka Dunava.

Tabela 12. Sezonski prostorni trendovi su određivani na osnovu mesečnih medijana za svaki drugi mesec (februar, april ... decembar), tako da se ukupno dobija 6 trendova po parametru. U poslednjoj koloni je data procena prostornog trenda koji preovlađuje tokom cele godine

Ekohemijski parametar	Br. pozitivnih trendova	Prosečno R ²	Br. stat. značajnih pozitivnih trendova	Prosečno R ²	Br. negativ. trendova	Prosečno R ²	Br. stat. značajnih negativnih trendova	Prosečno R ²	Sveukupna procena trenda ^a
Temperatura	6	0.447	4	0.614	0	-	0	-	Pozitivan trend
Suvi ostatak	0	-	0	-	6	0.265	2	0.668	Negativan trend
Suspendovane čestice	0	-	0	-	6	0.503	4	0.660	Negativan trend
Elektroprov.	2	0.618	2	0.618	4	0.304	2	0.563	Ambivalentan trend
Ostatak posle žarenja	4	0.082	0	-	2	0.039	0	-	Trend nije prisutan
HPK	0	-	0	-	6	0.447	4	0.581	Negativan trend
BPK-5	1	0.014	0	-	5	0.449	4	0.496	Negativan trend
UV ekstinkcija (254nm)	4	0.239	2	0.462	2	0.032	0	-	Bez zaključka
Rastvoreni kiseonik	3	0.044	0	-	3	0.320	2	0.408	Ambivalentan trend
Zasićenost kiseonikom	3	0.199	0	-	3	0.195	1	0.310	Ambivalentan trend
pH	0	-	0	-	6	0.480	5	0.574	Negativan trend
Nitrati	2	0.247	1	0.370	4	0.286	2	0.418	Ambivalentan trend
Ukupni P	0	-	0	-	6	0.327	3	0.421	Negativan trend
Ukupni N	1	0.079	0	-	5	0.344	2	0.740	Negativan trend

^a Izraz "ambivalentan trend" je korišćen kada se u jednom delu godine javljao pozitivan trend, koji bi se u drugom delu godine smenjivao sa negativnim trendom. Oznaka "bez zaključka" je korišćena kada se javljaju i pozitivni i negativni trendovi (među kojima ima i statistički značajnih), ali bez nekog posebnog pravila.

Analizirani podaci su u velikoj meri opterećeni prisustvom **ometajućih faktora**. Pojedini ekohemijski parametri (npr. suspendovane čestice ili amonijum jon) su bili pod jačim uticajem ometajućih faktora u odnosu na druge analizirane parametre.

Odsustvo **normalne raspodele** je najčešće bila posledica naglašene asimetričnosti ili spljoštenosti raspodele, međutim, u slučaju temperature uzrok odstupanja od normalne raspodele je posledica bimodalnosti. Boks-Koks **transformacije** su bile u stanju da

obezbede normalnost podataka, ali samo sa ograničenim uspehom. Isto se može reći i za logaritamsku transformaciju i heteroskedastičnost.

Heteroskedastičnost je bila prisutna u okviru vrednosti velikog broja ekohemijskih parametara. Slaganje rezultata Velčovog, Braun-Forsajt i F-testa sugeriše da nivo u kom je heteroskedastičnost podataka prisutna nije dovoljan da bitno naruši objektivnost ANOVA-e. Isti zaključak se javlja i u okviru post-hoc analize, pošto su se rezultati LSD i Tukijevog testa ne razlikuju znatno od rezultata Gejms-Hauvel testa. Čak i kada su se razlike u rezultatima povremeno javljale, one nisu bile korelisane sa pozitivnim rezultatima Levinovog testa, tj. izvesno je da nisu posledica uticaja heteroskedastičnosti.

Nezavisnost podatka je bila mnogo više ugrožena usled pojave sezonalnosti nego kao posledica linearnih vremenskih trendova. Postepeni linearni rast ili pad vrednosti ekohemijskih parametara tokom niza godina je bio maskiran usled izražene varijanse podataka. Vald-Volfovici test je imao veću moć da detektuje nedostatak nezavisnosti podataka u odnosu na test tačaka zaokreta i Kendalov test. Sezonalnost je bila najizraženija kod temperature, koncentracije rastvorenog kiseonika i nitrata. Još jedna prednost Vald-Volfovici testa je mogućnost da detektuje narušavanje nezavisnosti podataka usled nespecifičnih, nesezonskih oscilacija vrednosti ekohemijskih parametara, koje se protežu na višegodišnje vremenske periode.

Rezultati ANOVA-e ponovljenih merenja se nisu razlikovali od rezultata jednosmerne ANOVA-e, iz čega sledi da korelacije između poređenih skupova ne utiču značajno na rezultate jednosmerne ANOVA-e. Jedini izuzetak je uočen pri poređenju temperatura. Mnogo veći problem predstavljaju izražene autokorelacije, koje su posledica velikih sezonalnih oscilacija. One dovode do visoke razmere varijanse u odnosu na srednju vrednost ekohemijskog parametra. ANOVA ponovljenih merenja je adekvatnija metoda za podatke koji su opterećeni ovom vrstom ometajućih faktora.

Nakon analize uticaja ometajućih faktora i procene otpornosti ANOVA-e i post-hoc testova na njihov uticaj, sastavljena je procedura koja se može sumirati gantogramom prikazanim u Tabeli 13. Prvi korak je identifikacija i izbacivanje ekstremnih vrednosti. Ovaj korak je važan zato što ekstremne vrednosti mogu u velikoj meri uticati na proces karakterizacije trendova. Izbacivanje autlajera će takođe dovesti i do manjih odstupanja

raspodele analiziranih podataka od normalne raspodele, a može smanjiti i nivo heteroskedastičnosti.

U sledećem koraku je potrebno proveriti da li je raspodela podataka normalna i da li su poređeni skupovi homoskedastični. Najbolje je krenuti od vizualnih metoda, što podrazumeva crtanje Q-Q grafika i histograma. Ukoliko na Q-Q grafiku položaj tačaka značajno odudara od dijagonale grafika, znači da postoje velika odstupanja od normalne raspodele. Ukoliko se Q-Q grafik crta za skup podataka iz koga nisu izbačeni autlajeri, onda se i oni mogu lako uočiti na Q-Q grafiku. Na osnovu oblika histograma se može zaključiti u kojoj meri je raspodela asimetrična i/ili spljoštena, što je važno pri izboru transformacija. Vizualne metode ne poseduju jasan kriterijum na osnovu koga se može odlučiti da li su ometajući faktori prisutni, pa je neophodno da se kombinuju sa odgovarajućim statističkim testovima za njihovu detekciju. Šapiro-Vilk test je najpogodniji za proveru normalnosti podataka, međutim, ukoliko nije uključen u programski paket koji je na raspolaganju, onda se može upotrebiti i Kolmogorov-Smirnov test. Prilikom primene ovih testova, važno je voditi računa da li je raspodela analiziranih podataka kontinualna (pogotovu u slučaju K-S testa).

Nakon testiranja normalnosti podataka, neophodno je proveriti i da li su podaci heteroskedastični. Najpogodniji test za ovu svrhu je Levinov test. Odsustvo normalnosti podataka može imati snažan uticaj i na testove za testiranje heteroskedastičnosti (npr. u slučaju Bartletovog testa).

Ukoliko je uočeno da su podaci heteroskedastični i da nemaju normalnu raspodelu, na raspolaganju je veliki broj transformacija. Pre primene transformacija se mora obezbediti da budu zadovoljeni određeni neophodni uslovi, npr. da svi podaci budu veći od nule, što se može postići dodavanjem konstante svakom članu skupa. Ovaj korak utiče i na efikasnost samih transformacija pri otklanjanju uticaja ometajućih faktora. Ukoliko se primenjuju Boks-Koks transformacije, izbor transformacije se svodi na izbor stepena λ , koji se može doneti na osnovu analize histograma. Ukoliko je raspodela podataka deformisana udesno (ima rep na desnoj strani) preporučuje se da λ bude manje od 1 i obratno. Transformacije se moraju primeniti na sve skupove podataka koji učestvuju u međusobnom poređenju. Ukoliko transformacija nije bila uspešna u otklanjanju ometajućih faktora na svim

skupovima podataka u okviru posmatrane grupe mernih mesta, poželjno je odabrati neku otporniju metodu za poređenje centralnih tendencija. Prilikom izbora transformacija, otklanjanje heteroskedastičnosti podataka treba da ima prioritet u odnosu na dobijanje normalne raspodele, zato što je za ANOVA-u i post-hoc testove mnogo važnije da podaci budu homoskedastični, nego da imaju normalnu raspodelu.

Veoma bitan ometajući faktor je odsustvo nezavisnosti podataka. Ono je povezano sa pojavom korelacija. Korelacije se mogu javiti među posmatranim skupovima ili u okviru pojedinačnih skupova (tada su u pitanju autokorelacije). Pored računanja korelacionih koeficijenata, jedan od načina da se proverí da li su podaci nezavisni je putem testiranja nasumičnosti podataka. Pokazalo se da Vald-Volfovíc test ima bolje performanse u odnosu na test tačkaka zaokreta i Kendalov test. Kada su autokorelacije prisutne u velikoj meri, što je obično praćeno velikom varijansom podataka, tada će razlikovanje srednjih vrednosti poređenih skupova podataka postati veoma otežano, čak i kada se srednje vrednosti razlikuju u znatnoj meri. Preporuka je da se tada primeni ANOVA ponovljenih merenja, ukoliko dizajn studije dopušta takvu mogućnost.

ANOVA će pružiti samo informaciju da li u okviru poređenih skupova podataka postoji barem jedan skup čija srednja vrednost odskaka od prosečnih vrednosti ostalih skupova u grupi, međutim, za detaljnije informacije o njihovim odnosima, neophodno je pristupiti post-hoc analizi i primeniti jedan od velikog broja testova koji stoje na raspolaganju. Usled različitih modifikacija post-hoc testova, oni neće imati jednaku moć i verovatnoću da načine greške tipa I. LSD test je liberalniji od Tukijevog testa, tj. češće prijavljuje da su centralne tendencije poređenih skupova podataka statistički značajno različite. Ukoliko se koristi LSD test, mora se obratiti pažnja na rezultat F-testa ANOVA-e, jer će tada on biti jedina zaštita od povećane verovatnoće da se načini greška tipa I usled velikog broja poređenja. Kada su podaci heteroskedastični preporučuje se Gejms-Hauvel test.

ANOVA i post-hoc testovi su prilično otporni na uticaj ometajućih faktora, kada su ometajući faktori prisutni na nivou jednakom nivou koji uočen tokom analize podataka prikupljenih sa mernih mesta najvećih reka Srbije. Ukoliko bi ometajući faktori bili prisutni u većoj meri, preporučuje se upotreba neparametrijskih testova. Kraskal-Valis test bi u tom

slučaju imao ekvivalentnu ulogu F-testu kod ANOVA-e, dok bi se Man-Vitni test koristio za post-hoc analizu.

Tabela 13. Gantogram na kome je prikazana statistička procedura za poređenje centralnih tendencija analiziranih ekohemijskih parametara

Faze u okviru preporučene statističke procedure	Primenjeni statistički testovi i procedure			
Identifikacija ekstremnih vrednosti	ESD ili Grabsov test			
Redukcija heteroskedastičnosti, asimetričnosti i spljoštenosti raspodele		Logaritamske i Boks-Koks transformacije		
Detekcija odstupanja od normalne raspodele		Histogrami, Q-Q grafici, Šapiro-Vilk ili Kolmogorov-Smirnov test		
Testiranje nezavisnosti podataka		Test tačaka zaokreta, Vald-Volfovic test i Kendalov test	ANOVA ponovljenih merenja	
Provera heteroskedastičnosti			Levinov test	
Poređenje centralnih tendencija parametrijskim testovima				F-test
				LSD, Tukijev HSD i Gejms-Hauvelov test
Poređenje centralnih tendencija neparametrijskim testovima				Kraskal-Valis test
				Man-Vitni test

Analizom **uticaja pritoka** je utvrđeno da se ekohemijski status Tise najviše razlikuje u odnosu na ekohemijski status Dunava i da su vrednosti ekohemijskih parametara nepovoljnije tj. da Tisa ima potencijal da negativno utiče na ekohemijski status Dunava. Sava ima najpovoljniji ekohemijski status od svih ispitivanih pritoka.

Kada se prosečne vrednosti izmerene na pritokama uporede sa prosečnim vrednostima najbližih mernih mesta na Dunavu, uočava se da pritoke kod većine parametara nisu imale bitan uticaj na Dunav. Moguće je da količina polutanata koje pritoke nose, nisu dovoljne da dovedu do statistički značajnog porasta njihovih koncentracija u Dunavu. Još jedan razlog je povezan sa potencijalom Dunava za samoprečišćavanje, koji je dovoljno veliki da neutrališe negativne uticaje pritoka. Značajniji uticaj pritoka je uočen jedino u grupi nutrijenata, pri

čemu Tisa i Velika Morava povećavaju koncentracije fosfatnih parametara, a Sava putem razblaživanja smanjuje koncentraciju nitrata u Dunavu.

Mnogo ozbiljnija pretnja ekohemijskom statusu Dunava potiče od izlivanja neprerađenih komunalnih voda **Beograda**. Na prvom nizvodnom mernom mestu u odnosu na Beograd su uočene povećane vrednosti HPK, BPK-5, amonijum jona, suspendovanih čestica i ukupnog P. Povećane vrednosti svih pobrojanih parametara su nepoželjne i karakteristične su za komunalne otpadne vode, za koje je poznato da sadrže velike koncentracije organske materije (HPK, BPK-5) i nutrijenata (amonijum jon, ukupni P). Za razlaganje organskog otpada je potreban kiseonik, što objašnjava zašto su na mernom mestu Pančevo uočene i manje koncentracije rastvorenog kiseonika, praćene sniženim vrednostima zasićenja kiseonikom. Obzirom da Sava ima niže ili približno jednake vrednosti razmatranih polutanata, može se pretpostaviti da bi uticaj Beograda bio još negativniji, da ne dolazi do dodatnog razblaživanja zagađujućih supstanci nakon ulivanja Save u Dunav.

6 Zaključak

Na osnovu analize **opštih vremenskih trendova** svih razmatranih ekohemijskih parametara može se zaključiti da se ekohemijski status Dunava generalno poboljšava. Ovakav zaključak se zasniva na tome da su uočeni negativni trendovi nutrijenata, organskih i neorganskih surogat parametara. Mora se imati u vidu i da pomenuti negativni trendovi na većini lokacija nisu statistički značajni, te da su procene da koncentracije nutrijenata, neorganskih i organskih polutanata opadaju, uglavnom donošene na osnovu toga što je na svim mernim mestima uočen trend istog predznaka. Dodatan razlog za ograničen optimizam je što i koncentracije rastvorenog kiseonika pokazuju negativne tendencije.

Kada se sagledaju **opšti i sezonski prostorni trendovi**, uočava se da se ekohemijski status Dunava generalno poboljšava proticanjem kroz Srbiju. Negativni prostorni trendovi se javljaju i kod neorganskih i kod organskih zagađujućih supstanci. Veoma je važan i pad koncentracija nutrijenata, jer se time smanjuje opasnost od eutrofikacionih procesa. Zabrinjavajuća pojava je da pojedini organski parametri iz godine u godinu imaju sve manje izražen negativan trend.

Nakon pažljive analize sezonskih prostornih trendova uočeno je da potencijal Dunava za samoprečišćavanje kod nekih ekohemijskih parametara veoma zavisi od doba godine. Moguće je čak i da ekohemijski parametar u jednom delu godine ima statistički značajne pozitivne trendove, a u drugom negativne.

Sezonalnost je veoma prisutna kod velikog broja analiziranih ekohemijskih parametara, iz čega sledi da je veoma važno u kom delu godine se vrši uzorkovanje. U gornjem toku reke su sezonski vremenski trendovi mnogo više izraženi. Primećeno je da se veliki broj ispitivanih parametara ponaša znatno drugačije u gornjem toku reke u odnosu na donji tok i obratno.

Tisa ima najlošiji ekohemijski status od svih **ispitivanih pritoka** i on se statistički značajno razlikuje od ekohemijskog statusa Dunava. Količina polutanata koja se iz pritoka uliva u Dunav, ne nadilazi njegov potencijal za samoprečišćavanje. Nije detektovano bitnije narušavanje ekohemijskog statusa Dunava pod uticajem njegovih pritoka, međutim,

ispuštanje neprerađenih komunalnih voda koje potiču od **Beograda** ima značajan negativan uticaj.

Ometajući faktori koji negativno utiču na objektivnost testova za poređenje centralnih tendencija, tj. uticaja pritoka na ekohemijski status Dunava, su bili prisutni u velikoj meri. Od svih ispitivanih ometajućih faktora, najveći uticaj na statističke testove je imalo odsustvo nezavisnosti podataka (nastalog usled prisutnih autokorelacija) i visoka vrednost standardne devijacije u odnosu na aritmetičku sredinu. Transformacije podataka su imale samo delimičan uspeh u otklanjanju heteroskedastičnosti i odstupanja od normalne raspodele, a ponekad je njihova primena bila i kontraproduktivna.

Rezultati **ANOVA**-e su poređeni sa rezultatima alternativnih testova, koji su dizajnirani tako da poseduju znatnu **otpornost** na uticaj pojedinih ometajućih faktora. Utvrđeno je da ANOVA poseduje zadovoljavajući nivo otpornosti na stepen prisutnosti ometajućih faktora, koji se javlja u podacima proisteklim iz analize realnih uzoraka poteklih iz životne sredine. Ovakav zaključak je donet nakon temeljne karakterizacije i kvantifikacije ometajućih faktora i analize njihovog uticaja na testove za poređenje centralnih tendencija.

Sastavljanje predložene statističke metodologije je obuhvatilo procenu i poređenje performansi testova za: detekciju ekstremnih vrednosti, proveru normalnosti raspodele analiziranih podataka, detekciju heteroskedastičnosti i narušene nezavisnosti podataka. Utvrđeno je da nema bitnih razlika između konsektivne primene Grabsovog testa i ESD testa, mada je sa formalne tačke gledišta upotreba ESD testa opravdanija, obzirom da je retko koji analizirani skup podataka imao samo po jedan autlajer. Šapiro-Vilk test se preporučuje za proveru normalnosti podataka uz primenu vizualnih metoda poput Q-Q testa. Za proveru heteroskedastičnosti podataka je adekvatan Levinov test. Nezavisnost podataka u okviru pojedinačnih skupova je najbolje proveriti pomoću Vald-Volfovic testa, jer se pokazao znatno uspešnijim u odnosu na test tačaka zaokreta i Kendalov test.

U okviru sastavljene statističke procedure su predloženi i testovi koji se mogu primeniti u slučaju da stepen prisustva ometajućih faktora nadilazi nivo koji je uočen prilikom ispitivanja Dunava i njegovih pritoka. Ukoliko se heteroskedastičnost javlja u većoj meri, poželjno je da se ANOVA zasniva na nekom testu koji je otporniji od F-testa (npr. Velčov test), a post-hoc analizu treba vršiti pomoću Gejms-Hauvel testa.

ANOVA je relativno otporna na odstupanja od normalne raspodele, pogotovu ako poređeni skupovi imaju veliki broj merenja, međutim, ukoliko raspodela analizirnih podataka u velikoj meri odstupa od normalne raspodele, predložena je alternativna procedura koja se zasniva na neparametrijskim testovima. Kraskal-Valis test ima ekvivalentnu ulogu kao F-test u okviru ANOVA-e, dok se post-hoc analiza može izvesti pomoću Man-Vitni testa.

7 Reference

Akritas, M. G., Papadatos, N. (2004) Heteroscedastic One-Way ANOVA and Lack-of-Fit Tests. *Journal of the American Statistical Association* **99**(466): 368-382.

Alexander, R. A., Govern, D. M. (1994) A New and Simpler Approximation for ANOVA Under Variance Heterogeneity. *Journal of Educational and Behavioral Statistics* **19**(2): 91-101.

Antonijević, M., Arsović, M., Časlavský, J., Cvetković, V., Dabić, P., Franko, M., Ilić, G., Ivanović, M., Ivanović, N., Kosovac, M., Medić, D., Najdanović, S., Nikolić, M., Novaković, J., Radovanović, T., Ranić, Đ., Šajatović, B., Špijunović, G., Stankov, I., Tošović, J., Trebše, P., Vasiljević, O., Schwarzbauer, J. (2014) Actual contamination of the Danube and Sava rivers at Belgrade (2013). *Journal of the Serbian Chemical Society* **79**(9): 1169-1184.

APHA-AWWA-WEF (1992) 4500-P PHOSPHORUS

APHA-AWWA-WEF (1992) 4500 - NO³⁻ NITROGEN (NITRATE)

APHA-AWWA-WEF (1992) 5910 UV-Absorbing Organic Constituents.

APHA-AWWA-WEF (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater 18th Edition*

Avis, C. H., Weller, P. H. (2000) The Water Framework Directive and the Danube River basin: opportunities enhanced ecological management and public participation. *European Water Management* **3**(2): 46-50.

Behrendt, H., van Gils, J., Schreiber, H., Zessner, M. (2005) Point and diffuse nutrient emissions and loads in the transboundary Danube River Basin. - II. Long-term changes. *Archiv fuer Hydrobiologie* **158**(1-2): 221-247.

Bende-Michl, U., Verburg, K., Cresswell, H. (2013) High-frequency nutrient monitoring to infer seasonal patterns in catchment source availability, mobilisation and delivery. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**(11): 9191-9219.

Bennett, C. A. (1951) Application of Tests for Randomness. *Industrial & Engineering Chemistry* **43**(9): 2063-2067.

Boslaugh, S., Watters, P. (2008) *Statistics in a Nutshell: A Desktop Quick Reference (In a Nutshell (O'Reilly))*. Sebastopol, O'Reilly Media.

Bouraoui, F., Grizzetti, B. (2011) Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. *Science of The Total Environment* **409**(23): 4899-4916.

- Box, G. E. P. (1953) Non-normality and tests on variances. *Biometrika* **40**(3-4): 318-335.
- Box, G. E. P., Cox, D. R. (1964) An Analysis of Transformations. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* **26**(2): 211-252.
- Brown, M. B., Forsythe, A. B. (1974) Robust Tests for the Equality of Variances. *Journal of the American Statistical Association* **69**(346): 364-367.
- Buzas, K. (1999) Nutrient balances of the Danube basin: the role of uncertainties. *Water science and technology* **40**(10): 51-58.
- Clement, A., Buzas, K. (1999) Use of ambient water quality data to refine emission estimates in the Danube basin. *Water science and technology* **40**(10): 35-42.
- Clinch, J. J., Keselman, H. J. (1982) Parametric Alternatives to the Analysis of Variance. *Journal of Educational and Behavioral Statistics* **7**(3): 207-214.
- Correll, D. L. (1998) The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality* **27**(2): 261-266.
- Crnković, D. M., Crnković, N. S., Filipović, A. J., Rajaković, L. V., Perić-Grujić, A. A., Ristić, M. Đ. (2008) Danube and Sava river sediment monitoring in Belgrade and its surroundings. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **43**(12): 1353-1360.
- Dean, R. B., Dixon, W. J. (1951) Simplified Statistics for Small Numbers of Observations. *Analytical Chemistry* **23**(4): 636-638.
- Dumbrava, A., Birghila, S. (2009) Analysis of some metal levels in Danube River water. *Environmental Engineering and Management Journal*, Department of Environmental Engineering and Management, Gh. Asachi Technical University.
- Dumbrava, A., Birghila, S., Enache, I. (2008) Water quality characteristics along the course of the Danube River. III. The Cernavoda area. *Analele Universitatii "Ovidius" Constanta* **19**(1-2): 19-26.
- Enache, I. (2008) The second joint Danube survey expedition—Hazardous metals and metals concentration from Danube river sediment. *Analele Universitatii Bucuresti, Chimie* **17**(2): 61-69.
- Fagerland, M. W., Sandvik, L. (2009) The Wilcoxon–Mann–Whitney test under scrutiny. *Statistics in Medicine* **28**(10): 1487-1497.
- Ferguson, T. S. (1961) Rules for Rejection of Outliers. *Revue de l'Institut International de Statistique / Review of the International Statistical Institute* **29**(3): 29-43.

Field, A. (2013) *Discovering Statistics using IBM SPSS Statistics*, SAGE Publications.

Galatchi, L.-D., Vladimir, A.-N. (2006) Critical analysis of the Danube River water quality in Tulcea (Romania) as part of the sustainable development evaluation of the region. *Analele Universitatii "Ovidius" Constanta, Seria: Chimie* **17**(2): 242-247.

Games, P. A., Howell, J. F. (1976) Pairwise multiple comparison procedures with unequal n's and/or variances: a Monte Carlo study. *Journal of Educational and Behavioral Statistics* **1**(2): 113-125.

Gazzaz, N. M., Yusoff, M. K., Ramli, M. F., Aris, A. Z., Juahir, H. (2012) Characterization of spatial patterns in river water quality using chemometric pattern recognition techniques. *Marine Pollution Bulletin* **64**(4): 688-698.

Gils, J., Behrendt, H., Constantinescu, A., László, F., Popescu, L. (2005) Changes of the nutrient loads of the Danube since the late eighties: an analysis based on long term changes along the whole Danube River and its main tributaries. *Water Science & Technology* **51**(11): 205-212.

Girden, E. R. (1992) *ANOVA: repeated measures*, Sage Publications.

Guieu, C., Martin, J. (2002) The level and fate of metals in the Danube River plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **54**(3): 501-512.

Hamchevici, C., Udrea, I. (2013) Improving the sampling strategy of the Joint Danube Survey 3 (2013) by means of multivariate statistical techniques applied on selected physico-chemical and biological data. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**(11): 9495-9507.

Hamilton, P. B., Lavoie, I., Poulin, M. (2011) Spatial, seasonal and inter-annual variability in environmental characteristics and phytoplankton standing stock of the temperate, lowland Rideau River, Ontario, Canada. *River Research and Applications*: n/a-n/a.

Hinck, J. E., Blazer, V. S., Denslow, N. D., Echols, K. R., Gross, T. S., May, T. W., Anderson, P. J., Coyle, J. J., Tillitt, D. E. (2007) Chemical contaminants, health indicators, and reproductive biomarker responses in fish from the Colorado River and its tributaries. *Science of The Total Environment* **378**(3): 376-402.

ICPDR (2005) *Danube Basin Analysis (WFD Roof Report 2004)* U. Schmedtje. Vienna, International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR).

Ilijević, K., Gržetić, I., Živadinović, I., Popović, A. (2012) Long-term seasonal changes of the Danube River eco-chemical status in the region of Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment* **184**(5): 2805-2828.

Ilijević, K., Obradović, M., Jevremović, V., Gržetić, I. (2015) Statistical Analysis of the Influence of Major Tributaries to the Eco-Chemical Status of the Danube River. *Environmental Monitoring and Assessment*.

ISO (1984) 7150-1 Determination of ammonium - Part 1: Manual spectrometric method.

ISO (1990) 5667-6 Water quality - Sampling - Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams.

Joseph, L., Bhaumik, B. (1997) Improved Estimation of the Box-Cox Transform Parameter and Its Application to Hydrogeochemical Data. *Mathematical Geology* **29**(8): 963-976.

JUS-ISO (1984) 5663 Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen

JUS-ISO (1986) 8467 Water quality - Determination of permanganate index.

JUS (1987) 13.060.30 JUS H.Z1. 160 Testing of industrial waters - Determination of suspended matters – Gravimetric method.

Kalchev, R., Ionica, D., Beshkova, M., Botev, I., Sandu, C. (2008) Long-term and seasonal changes of nutrients, seston and phytoplankton concentrations in the Lower Danube (Bulgarian-Romanian stretch). *Archiv fuer Hydrobiologie* **166**(1-2): 25-43.

Kanji, G. (2006) *100 Statistical Tests*. London, Sage Publications Ltd.

Kasuya, E. (2001) Mann-Whitney U test when variances are unequal. *Animal Behaviour* **61**(6): 1247-1249.

Kenarova, A. (2005) Participation of microorganisms in self - purification processes of Maritsa river in its upper flow, Bulgaria. *Journal of Balkan Ecology* **8**(3): 317-325.

Khan, A., Rayner, G. D. (2003) Robustness to Non-Normality of Common Tests for the Many-Sample Location Problem. *Journal of Applied Mathematics and Decision Sciences* **7**(4): 187-206.

Kraus-Miljević, N. (1985) Supersaturation of dissolved oxygen in the river Velika Morava. *Journal of the Serbian Chemical Society* **50**(8): 413-418.

Krishnamoorthy, K., Lu, F., Mathew, T. (2007) A parametric bootstrap approach for ANOVA with unequal variances: Fixed and random models. *Computational Statistics & Data Analysis* **51**(12): 5731-5742.

Krmar, M., Slivka, J., Varga, E., Bikit, I., Vesković, M. (2009) Correlations of natural radionuclides in sediment from Danube. *Journal of Geochemical Exploration* **100**(1): 20-24.

Kruskal, W. H., Wallis, W. A. (1952) Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association* **47**(260): 583-621.

Küchler, I. L., Miekeley, N., Forsberg, B. R. (2000) A contribution to the chemical characterization of rivers in the Rio Negro Basin, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **11**(3): 286-292.

Kundev, V., Dombalov, I., Pelovski, Y. (2001) Transboundary "hot spots" between Bulgaria, Romania and Yugoslavia. *Journal of Environmental Protection and Ecology* **2**(3): 589-594.

Lair, G. J., Zehetner, F., Khan, Z. H., Gerzabek, M. H. (2009) Phosphorus sorption-desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube River. *Geoderma* **149**(1): 39-44.

Laurencelle, L., Dupuis, F.-A. (2002) *Statistical tables, explained and applied*, World Scientific.

Literathy, P. (2006) Monitoring and assessment of oil pollution in the Danube River during the transnational Joint Danube Survey. *Water Science & Technology* **53**(10): 121-129.

Liu, Z., Liu, X., Liao, C. (2008) Daytime deposition and nighttime dissolution of calcium carbonate controlled by submerged plants in a karst spring-fed pool: insights from high time-resolution monitoring of physico-chemistry of water. *Environmental geology* **55**(6): 1159-1168.

Lix, L. M., Keselman, J. C., Keselman, H. J. (1996) Consequences of Assumption Violations Revisited: A Quantitative Review of Alternatives to the One-Way Analysis of Variance F Test. *Review of Educational Research* **66**(4): 579-619.

Lloyd, C. E. M., Freer, J. E., Collins, A. L., Johnes, P. J., Jones, J. I. (2014) Methods for detecting change in hydrochemical time series in response to targeted pollutant mitigation in river catchments. *Journal of Hydrology* **514**(0): 297-312.

Madarasz, C., Horvath, L. (2001) Analysis of the salt component parameters in the Danube, 1977-1996. *Verhandlungen - Internationale Vereinigung fuer Theoretische und Angewandte Limnologie* **27**(7): 3954-3958.

Malaeb, Z. (1997) A SAS code to correct for non-normality and non-constant variance in regression and ANOVA models using the Box-Cox method of power transformation. *Environmental Monitoring and Assessment* **47**(3): 255-273.

Manoj, K., Padhy, P. K. (2014) Multivariate statistical techniques and water quality assessment: Discourse and review on some analytical models. *International Journal of Environmental Sciences* **5**(3): 607-626.

McDonald, J. (2009) *Handbook of Biological Statistics*. Baltimore, Sparky House Publishing.

McGinnis, D. F., Bocaniov, S., Teodoru, C., Friedl, G., Lorke, A., Wüest, A. (2006) Silica retention in the Iron Gate I reservoir on the Danube River: the role of side bays as nutrient sinks. *River Research and Applications* **22**(4): 441-456.

Meier, P. C., Zünd, R. E. (2005) *Statistical methods in analytical chemistry*, John Wiley & Sons.

Milenkovic, N., Damjanovic, M., Ristic, M. (2005) Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate(Danuae River), Serbia and Montenegro. *Polish Journal of Environmental Studies* **14**(6): 781-787.

Miller, J., Miller, J. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. New Jersey, Pearson Prentice Hall.

Miljevic, N., Golobocanin, D., Ogrinc, N., Bondzic, A. (2008) Distribution of stable isotopes in surface water along the Danube River in Serbia. *Isotopes in Environmental Health Studies* **44**(2): 137-148.

Navrátil, T., Norton, S., Fernandez, I., Nelson, S. (2010) Twenty-year inter-annual trends and seasonal variations in precipitation and stream water chemistry at the Bear Brook Watershed in Maine, USA. *Environmental Monitoring and Assessment* **171**(1-4): 23-45.

Olkin, I. (1960) *Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling*, Stanford University Press.

Onderka, M., Pekárová, P. (2008) Retrieval of suspended particulate matter concentrations in the Danube River from Landsat ETM data. *Science of the Total Environment* **397**(1): 238-243.

Oreščanin, V., Lulić, S., Medunić, G., Mikelić, L. (2005) Granulometric and chemical composition of the Danube River sediments, Batina village, Croatia. *Geologia Croatica* **58**(2): 185-194.

Osborne, J. (2010) Improving your data transformations: Applying the Box-Cox transformation. *Practical Assessment, Research & Evaluation* **15**(12).

Pajević, S., Borišev, M., Rončević, S., Vukov, D., Igić, R. (2008) Heavy metal accumulation of Danube river aquatic plants—indication of chemical contamination. *Open Life Sciences* **3**(3): 285-294.

Paller, M. H., Jagoe, C. H., Bennett, H., Brant, H. A., Bowers, J. A. (2004) Influence of methylmercury from tributary streams on mercury levels in Savannah River Asiatic clams. *Science of The Total Environment* **325**(1-3): 209-219.

Park, J. H., Mitchell, M., Driscoll, C. (2005) Winter-Time Climatic Control on Dissolved Organic Carbon Export and Surface Water Chemistry in an Adirondack Forested Watershed *Environ. Sci. Technol* **39**: 6993-6998.

Pawellek, F., Frauenstein, F., Veizer, J. (2002) Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(21): 3839-3853.

Pekárová, P., Onderka, M., Pekár, J., Rončák, P., Miklánek, P. (2009) Prediction of water quality in the Danube River under extreme hydrological and temperature conditions. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* **57**(1): 3-15.

Pergal, M., Relić, D., Tešić, Ž., Popović, A. (2014) Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from power plant lignite ash—influence of parameters important for environmental pollution. *Environmental Science and Pollution Research* **21**(5): 3435-3442.

Pierce, B. (1852) Criterion for the rejection of doubtful observations. *Astronomical Journal* **2**(45): 161-163.

Polić, P., Grzetić, I., Jovancicević, B. (1994) Oxygen saturation variability in River Timok (Serbia/Bulgaria) *Fresenius Environmental Bulletin* **3**(7): 433-438.

Prathumratana, L., Sthiannopkao, S., Kim, K. W. (2008) The relationship of climatic and hydrological parameters to surface water quality in the lower Mekong River. *Environment International* **34**(6): 860-866.

Radović, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., Laušević, M. (2014) Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment* **187**(1): 1-17.

Radu, V. M., Ionescu, P., Deak, G., Ivanov, A. A., Diacu, E. (2014) Multivariate Statistical Analysis for Quality Assessment of Aquatic Ecosystem on the Lower Danube. *Journal of Environmental Protection and Ecology* **15**(2): 412-424.

Razali, N. M., Wah, Y. B. (2011) Power comparisons of Shapiro–Wilk, Kolmogorov–Smirnov, Lilliefors and Anderson–Darling tests. *Journal of Applied Mathematics and Decision Sciences* **2**(1): 21-33.

Rehwoldt, R., Karimian-Teherani, D., Altmann, H. (1975) Measurement and distribution of various heavy metals in the Danube River and Danube Canal aquatic communities in the vicinity of Vienna, Austria. *Science of The Total Environment* **3**(4): 341-348.

Relić, D., Đorđević, D., Popović, A., Jadranin, M., Polić, P. (2010) Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone. *Environmental Monitoring and Assessment* **171**(1-4): 229-248.

RHMZ (2009) *30 year averages*, http://www.hidmet.sr.gov.yu/latin/meteorologija/klimatologija_srednjaci.php (28.12.2009.).

Rice, S., Church, M. (1998) Grain size along two gravel-bed rivers: statistical variation, spatial pattern and sedimentary links. *Earth Surface Processes and Landforms* **23**(4): 345-363.

Rogan, J. C., Keselman, H. J. (1977) Is the ANOVA F-Test Robust to Variance Heterogeneity When Sample Sizes are Equal?: An Investigation via a Coefficient of Variation. *American Educational Research Journal* **14**(4): 493-498.

Roig, N., Nadal, M., Sierra, J., Ginebreda, A., Schuhmacher, M., Domingo, J. L. (2011) Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environment International* **37**(4): 671-677.

Rosner, B. (1983) Percentage Points for a Generalized ESD Many-Outlier Procedure. *Technometrics* **25**(2): 165-172.

Ruxton, G. D. (2006) The unequal variance t-test is an underused alternative to Student's t-test and the Mann–Whitney U test. *Behavioral Ecology* **17**(4): 688-690.

Sakan, S., Gržetić, I., Đorđević, D. (2007) Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) River sediments. *Environmental Science and Pollution Research - International* **14**(4): 229-236.

Sakia, R. M. (1992) The Box-Cox Transformation Technique: A Review. *Journal of the Royal Statistical Society. Series D (The Statistician)* **41**(2): 169-178.

Schreiber, H., Behrendt, H., Constantinescu, L. T., Cvitanic, I., Drumea, D., Jabucar, D., Juran, S., Pataki, B., Snishko, S., Zessner, M. (2005) Point and diffuse nutrient emissions and loads in the transboundary Danube River Basin. - I. A modelling approach. *Archiv fuer Hydrobiologie* **158**(1-2): 197-200.

Shapiro, S. S., Wilk, M. B. (1965) An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* **52**(3-4): 591-611.

Shrestha, S., Kazama, F. (2007) Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environmental Modelling & Software* **22**(4): 464-475.

Singh, K. P., Malik, A., Mohan, D., Sinha, S. (2004) Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)—a case study. *Water Research* **38**(18): 3980-3992.

Skidmore, R. E., Maberly, S. C., Whitton, B. A. (1998) Patterns of spatial and temporal variation in phytoplankton chlorophyll a in the River Trent and its tributaries. *Science of The Total Environment* **210-211**(0): 357-365.

Sokal, R., Rohlf, J. (2009) *Introduction to Biostatistics*. New York, Dover Publications.

Subotić, S., Višnjić Jeftić, Ž., Spasić, S., Hegediš, A., Krpo-Ćetković, J., Lenhardt, M. (2013) Distribution and accumulation of elements (As, Cu, Fe, Hg, Mn, and Zn) in tissues of fish species from different trophic levels in the Danube River at the confluence with the Sava River (Serbia). *Environmental Science and Pollution Research* **20**(8): 5309-5317.

Takao, A., Kawaguchi, Y., Minagawa, T., Kayaba, Y., Morimoto, Y. (2008) The relationships between benthic macroinvertebrates and biotic and abiotic environmental characteristics downstream of the Yahagi Dam, Central Japan, and the State Change Caused by inflow from a Tributary. *River Research and Applications* **24**(5): 580-597.

Tan, W. Y., Tabatabai, M. A. (1986) Some Monte Carlo Studies on the Comparison of Several Means Under Heteroscedasticity and Robustness with Respect to Departure from Normality. *Biometrical Journal* **28**(7): 801-814.

Teodoru, C., Wehrli, B. (2005) Retention of sediments and nutrients in the Iron Gate I Reservoir on the Danube River. *Biogeochemistry* **76**(3): 539-565.

Tiku, M. L. (1971) Power Function of the F-Test Under Non-Normal Situations. *Journal of the American Statistical Association* **66**(336): 913-916.

US-EPA (1971) 360.2 Dissolved Oxygen, (Modified Winkler, Full-Bottle Technique).

US-EPA (1983) *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes EPA/600/4-79/020*.

US-EPA (1999) Total Dissolved Solids (TDS) EPA Method 160.1 (Gravimetric, Dried at 180C).

van Dijk, G. M., van Liere, L., Admiraal, W., Bannink, B. A., Cappon, J. J. (1994) Present state of the water quality of European rivers and implications for management. *Science of The Total Environment* **145**(1-2): 187-195.

Vargha, A., Delaney, H. D. (1998) The Kruskal-Wallis Test and Stochastic Homogeneity. *Journal of Educational and Behavioral Statistics* **23**(2): 170-192.

Veljkovic, N., Jovicic, M. (2007) Danube river water quality analysis using Water Quality Index methodology. *Konferencija o aktuelnim problemima koriscenja i zastite voda, 36, Tara (Serbia), 26-29 Jun 2007*, Jugoslovensko drustvo za zastitu voda.

Vogel, B. (2003) Joint Danube Survey: Untersuchung des Gewässerzustandes der Donau vom Oberlauf bis ins Donaudelta. *Österreichische Wasser-und Abfallwirtschaft* **55**(9-10): 155-165.

Volafova, J. (2009) Heteroscedastic ANOVA: old <i>>p</i>> values, new views. *Statistical Papers* **50**(4): 943-962.

Vukov, D., Boža, P., Igić, R., Anačkov, G. (2008) The distribution and the abundance of hydrophytes along the Danube River in Serbia. *Central European Journal of Biology* **3**(2): 177-187.

Vuković, Ž., Šipka, V., Vuković, D., Todorović, D., Marković, L. (2006) Behavior of long-lived radionuclides in the Danube river ecosystem in Serbia. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* **268**(3): 647-649.

Weerahandi, S. (1995) ANOVA under Unequal Error Variances. *Biometrics* **51**(2): 589-599.

Wei, G., Yang, Z., Cui, B., Li, B., Chen, H., Bai, J., Dong, S. (2009) Impact of dam construction on water quality and water self-purification capacity of the Lancang River, China. *Water resources management* **23**(9): 1763-1780.

Welch, B. (1951) On the comparison of several mean values: an alternative approach. *Biometrika*: 330-336.

Winter, C., Hein, T., Kavka, G., Mach, R. L., Farnleitner, A. H. (2007) Longitudinal changes in the bacterial community composition of the Danube River: a whole-river approach. *Applied and environmental microbiology* **73**(2): 421-431.

Zimmerman, D. W. (1995) Increasing the Power of Nonparametric Tests by Detecting and Downweighting Outliers. *The Journal of Experimental Education* **64**(1): 71-78.

Zimmerman, D. W. (1998) Invalidation of Parametric and Nonparametric Statistical Tests by Concurrent Violation of Two Assumptions. *The Journal of Experimental Education* **67**(1): 55-68.

Zimmerman, D. W. (2004) A note on preliminary tests of equality of variances. *British Journal of Mathematical and Statistical Psychology* **57**(1): 173-181.

Zimmerman, D. W. (2011) Inheritance of properties of normal and non-normal distributions after transformation of scores to ranks. *Psicologica* **32**: 65-85.

Zimmerman, D. W., Zumbo, B. D. (1993) Rank transformations and the power of the Student t test and Welch t' test for non-normal populations with unequal variances. *Canadian Journal of Experimental Psychology/Revue canadienne de psychologie expérimentale* **47**(3): 523-539.

Zweimüller, I., Zessner, M., Hein, T. (2008) Effects of climate change on nitrate loads in a large river: the Austrian Danube as example. *Hydrological processes* **22**(7): 1022-1036.

8 Biografija autora

Konstantin Ilijević je rođen 17.7.1980. u Pančevu gde je završio osnovnu i srednju školu. Na Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu se upisao 1999., a diplomirao 2008. na Katedri za primenjenu hemiju, na temu *Ispitivanje teških metala u zemljištu Pančeva* sa ocenom 10. Prosečna ocena tokom osnovnih studija mu je bila 9,10. Poslediplomske studije na Katedri za primenjenu hemiju je upisao 2008. godine pod rukovodstvom dr Ivana Gržetića.

U periodu 2008-2009. bio je zaposlen na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a 2010-2012. na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Od 2013. je zaposlen kao asistent na Katedri za primenjenu hemiju. Do sada je držao vežbe na predmetima: Monitoring u životnoj sredini, Hemija voda i otpadnih voda, Neorganski zagađivači, Osnovi hemije atmosfere i zagađivači vazduha i Industrijska hemija.

Bio je angažovan kao predavač u okviru sledećih kurseva i seminara:

“Uzorkovanje polutanata u životnoj sredini” TEMPUS NETREL projekat (2014)

“X-ray fluorescence” 4th YES Meeting SAC Europe & Istraživačka stanica Petnica (2014)

“QA/QC u laboratorijama za ispitivanje uzoraka životne sredine” TEMPUS NETREL projekat (2015)

Osim na projektima Ministarstva za nauku i životnu sredinu Republike Srbije bio je angažovan i u okviru nekoliko drugih projekata:

“Trendovi i promene ekohemijskih parametara površinskih protočnih i stajaćih, odnosno podzemnih voda u Republici Srbiji” Srbijavode, 2009-2010.

“Modernizacija poslediplomskih studija hemije i njoj srodnih programa - MCHM” TEMPUS međunarodni projekat 2011-2012.

“Network for education and training for public environmental laboratories - NETREL” TEMPUS JP 511001 međunarodni projekat 2010-

Članstvo u hemičarskim udruženjima i rad na popularizacija nauke:

Član je Sprskog hemijskog društva od 2009. godine. U saradnji sa Francuskim kulturnim centrom i Hemijskim fakultetom učestvovao je u organizaciji debate “Globalno zagrevanje, obnovljive energije, GMO: pitanja za naša društva” u ulozi moderatora. 2015. je bio član žirija Državnog prvenstva istraživačkih radova učenika srednjih škola za oblast životne sredine.

Objavljeni naučni radovi koji su direktno proistekli iz teze:

I. Zivadinovic, **K. Ilijević**, I. Grzetic, A. Popovic (2010) Long-term changes in the eco-chemical status of the Danube River in the region of Serbia, *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 75, br. 8, str. 1125-1148.

K. Ilijević, I. Grzetic, I. Zivadinovic, A. Popovic (2012) Long-term seasonal changes of the Danube River eco-chemical status in the region of Serbia, *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 184, br. 5, str. 2805-2828.

K. Ilijević, M. Obradović, V. Jevremović, I. Gržetić - Statistical analysis of the influence of major tributaries to the eco-chemical status of the Danube river, *Environmental Monitoring and Assessment*, DOI: 10.1007/s10661-015-4740-y

Ostali objavljeni radovi:

T. Rakić, **K. Ilijević**, M. Lazarević, I. Gržetić, V. Stevanović, B. Stevanović (2013) The resurrection flowering plant *Ramonda nathaliae* on serpentine soil – coping with extreme mineral element stress *Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, Vol. 208, br. 10–12, December Pages 618-625.

K. Ilijević, I. Gržetić, (2008) Dugotrajni organski zagađivači (POPs), *Hemijski pregled*, vol. 49, br. 6, str. 137-145.

Radovi u procesu recenzije

N. M. Zarić, **K. Ilijević**, LJ. Stanislavljević, I. Gržetić - Metal concentrations around thermal power plants, rural and urban areas using Honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators

T. Nikolic, J. Purac, S. Milovac, D. Kojic, D. Vujanovic, Z. Stanimirovic, I. Grzetic, **K. Ilijević**, B. Sikoparija, D. Blagojevic - Environmental effects on superoxide dismutase and catalase activity and expression in honey bee

S. Djurasevic, N. Jasnic, P. Vujovic, M. Jovanovic, D. Mitic-Culafic, J. Knezevic-Vukcevic, M. Cakic-Milosevic, **K. Ilijević**, J. Djordjevic - The protective effects of probiotic bacteria in cadmium intoxicated rats

Saopštenja na međunarodnim skupovima i domaćim skupovima sa međunarodnim učešćem:

Usmena saopštenja:

K. Ilijević, Đ. Ranić, I. Gržetić (2013), WDXRF and ICP – OES analysis: biomonitoring of toxic metals with different conifer species. *EMEC14*, Budva, Crna Gora, Decembar 4-7, 2013, Book of Abstracts p. 41. ISBN 978-9940-9059-1-0

K. Ilijević, M. Obradović, V. Jevremović, I. Gržetić (2015), Uticaj glavnih pritoka na ekohemijski status Dunava – sastavljanje i evaluacija statističke metodologije (Influence of the major tributaries to eco-chemical status of the Danube river – assembly and assessment of statistical procedure). *EnviroChem 2015*, Palić, Srbija, Jun 9-12, 2015, Book of Abstracts p. 98-99. ISBN 978-86-7132-058-0

Posterska saopštenja:

K. Ilijević, M. Vasić, I. Gržetić, Time and spatial long term trends ecochemical parameters of the Great Morava River (Serbia). 2nd Symposium of Chemistry and Environment, Bar, Montenegro, September 16-19, 2009, Book of Abstracts p. 155.

K. Ilijević, N. Jakovljević, I. Gržetić, Time and spatial long term trends of ecochemical parameters of the Tisza River (Serbia). 2nd Symposium of Chemistry and Environment, Bar, Montenegro, September 16-19, 2009, Book of Abstracts p. 154.

K. Ilijević, D. Stojanović, I. Gržetić, Comparison of the rivers Juzna, Zapadna and Velika Morava (Serbia) and long-term trend detection. EMEC11, Portorož, Slovenia, December 8-11, 2010, Book of Abstracts p. 43. ISBN 978-961-6311-66-3

K. Ilijević, D. Životić, O. Cvetković, I. Gržetić, Characterization of potentially hazardous metals for the environment in soft brown coal from the Kovin deposit. EUROanalysis, Belgrade, Serbia, September 11-15, 2011, Book of Abstracts p. 375.

K. Ilijević, I. Gržetić (2013), Comparison of Arithmetic Mean and Median as the Measures for Central Tendencies of Selected Eco-Chemical Parameters of the Serbian Rivers. EnviroChem 2013, Vršac, Srbija, Maj 21-24, 2013, Book of Abstracts p. 258. ISBN 978-86-7132-052-8

Đ. Ranić, **K. Ilijević**, I. Gržetić (2013), Određivanje koncentracije toksičnih metala u zimzelenom drveću Beograda i okoline. EnviroChem 2013, Vršac, Srbija, Maj 21-24, 2013, Book of Abstracts p. 312. ISBN 978-86-7132-052-8

K. Ilijević, S. Mrkić, D. Životić, A. Šajnović, I. Gržetić, K. Stojanović, O. Cvetković (2013), Characterization of potentially hazardous metals for the environment in ashes of the soft brown coal from the Kovin deposit (Serbia). EnviroChem 2013, Vršac, Srbija, Maj 21-24, 2013, Book of Abstracts p. 388. ISBN 978-86-7132-052-8

K. Ilijević, M. Obradović, V. Jevremović, I. Gržetić (2013), ANOVA and Nonparametric Alternatives: Influence of Statistical Nuisance Factors to the Analysis of the Relations between the Danube River and its Major Tributaries. EMEC14, Budva, Crna Gora, Decembar 4-7, 2013, Book of Abstracts p. 101-102. ISBN 978-9940-9059-1-0

O. Cvetković, D. Životić, K. Stojanović, S. Mrkić, **K. Ilijević**, A. Šajnović, I. Gržetić. Characterization of the Kovin lignite deposit (SERBIA) based on petrological and organic geochemical studies. *26 th International Meeting of Organic Geochemistry -26 th IMO*, 16-20 September, 2013, Costa Adeje, Tenerife, Canary Islands, Spain.

N. Zarić, **K. Ilijević**, B. Jovančević, Lj. Stanisavljević, I. Gržetić (2013), Honeybees (*Apis mellifera* L.) as Bioindicators of Environmental Pollution: Concentrations of Metals in and around Belgrade Area. EMEC14, Budva, Crna Gora, Decembar 4-7, 2013, Book of Abstracts p. 114. ISBN 978-9940-9059-1-0

Z. Vidović, B. Milošević, M. Obradović, **K. Ilijević** (2014), Tests of normality and their sensitivity against particular alternatives. International Conference Applied Statistics, Ribno, Slovenia, September 21 - 24, 2014, Book of Abstracts p. 29. ISBN 978-961-93547-2-8.

K. Ilijević, K. Nedeljković, I. Gržetić (2014), Comparison of Air and Soil Contributions to the Toxic Metal Pollution Load of Biomonitoring Conifers (Common Yew). EMEC15, Brno, Češka, Decembar 2-6, 2014, Book of Abstracts p. 88. ISBN 978-80-214-5073-8

N. Zarić, **K. Ilijević**, B. Jovančičević, Lj. Stanisavljević, I. Gržetić (2014), Determination of Metal Concentrations Around Thermal Power Plants and in Urban Areas Using Honeybees (*Apis Mellifera* L.) as Bioindicators. EMEC15, Brno, Češka, Decembar 2-6, 2014, Book of Abstracts p. 97. ISBN 978-80-214-5073-8

J. Orlić, **K. Ilijević**, A. Šoštarić, I. Gržetić (2015), Analiza neorganske komponente suspendovanih čestica iz vazduha poreklom iz urbanih sredina uz pomoć WD-XRF. EnviroChem 2015, Palić, Srbija, Jun 9-12, 2015, Book of Abstracts p. 175-176. ISBN 978-86-7132-058-0

N. Zarić, **K. Ilijević**, B. Jovančičević, Lj. Stanisavljević, I. Gržetić (2015), Određivanje koncentracije i porekla toksičnih metala u životnoj sredini. EnviroChem 2015, Palić, Srbija, Jun 9-12, 2015, Book of Abstracts p. 199-200. ISBN 978-86-7132-058-0

K. Ilijević, N. Baltić, J. Orlić, V. Simić, I. Gržetić (2015), Primena i poređenje WD-XRF i ICP-OES tehnika na analizu zeolita. EnviroChem 2015, Palić, Srbija, Jun 9-12, 2015, Book of Abstracts p. 377-378. ISBN 978-86-7132-058-0

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani Konstantin Ilijević

broj upisa DH 10/2008

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Procena i prognoza ekohemijskog statusa reka Srbije uz optimizaciju i evaluaciju metoda za statističku obradu baza podataka dugoročnog monitoringa

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 05.08.2015.

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Konstantin B. Ilijević

Broj upisa DH 10/2008

Studijski program Doktor hemijskih nauka

Naslov rada Procena i prognoza ekohemijskog statusa reka Srbije uz optimizaciju i evaluaciju metoda za statističku obradu baza podataka dugoročnog monitoringa

Mentor dr Ivan Gržetić

Potpisani Konstantin B. Ilijević

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 05.08.2015.

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Procena i prognoza ekohemijskog statusa reka Srbije uz optimizaciju i evaluaciju metoda za statističku obradu baza podataka dugoročnog monitoringa

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo

2. Autorstvo – nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

Potpis doktoranda

U Beogradu, 05.08.2015.
