

STATISTICAL ANALYSIS OF NITRATE CONCENTRATIONS IN PRECIPITATION AND KARST SPRING PETNICA (VALJEVO, WESTERN SERBIA)

by

Ristić Vesna*, Papić Petar*,
Prohaska Stevan* and Radisav Golubović**

The rapid increase of population and industrialization have resulted in the growing pollution of atmosphere and of surface and ground waters. A quantitative and qualitative study of precipitations and ground water in the Petnica karst spring area, western Serbia, is presented in this paper.

Excessive concentrations of nitrate ions in karst ground water was the reason for starting daily measurements in 1991.

More than 2500 samples of precipitation and ground water indicated a positive trend in the nitrate level.

Key words: hydrology, hydrogeology, karst, pollution, nitrates, statistical analysis, Petnica, Valjevo, W. Serbia.

Брз раст популације и индустријализације је резултирао пораст загађења атмосфере као и површинских и подземних вода. У овом раду су презентована квалитативна и квантитативна проучавања падавина и подземних вода у области карстног врела Петница, западна Србија.

Повсћање концентрације нитратних јона у карстним подземним водама биле су разлог за почетак свакодневних мерења од 1991. године.

Више од 2500 узорака падавина и подземних вода показало је пораст нивоа нитрата.

Кључне речи: хидрологија, хидрогеологија, карст, загађење, нитрати, статистичка анализа, Петница, Валјево, западна Србија.

INTRODUCTION

Hydrogeological and meteorological observations and detailed chemical analyses of precipitation and ground water were carried out at Petnica where a research station is located. Petnica is located 7 km from Valjevo, a large industrial and agricultural centre of Western Serbia. The Petnica spring, near the research station, drains a karst area of 19.2 km². Massive

* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Institute of Hydrogeology, Djušina 7, 11000 Belgrade.

** Petnica Science Center, 14000 Valjevo.

Triassic limestones are partly overlain by Miocene and Pliocene rocks (Papić & Golubović, 1992).

Middle Triassic (Ladinian) rocks are most widespread on the surface. Limestones are dominantly micritic, with more than 90% of calcium carbonate, heavily karstified and forming a numerosity of sinkholes and ponors at the surface and many deep fractures and caverns. Locally and at high altitudes, fractures and caverns are filled with clay material – terra rossa, overlain by Neogene deposits.

Neogene sedimentary rocks build up the so-called Valjevo–Mionica basin formed of Middle and Upper Miocene freshwater and brackish deposits. Lithologically, Neogene deposits of Petnica area are dominantly clays and marls and less abundant sands and gravels. Their thickness at Petnica is about 230 metres.

The topography of Petnica spring drainage area includes two ponors – Pećurine and the central sinkhole zone. Communication between the two ponors and the spring has been established and repeatedly confirmed.

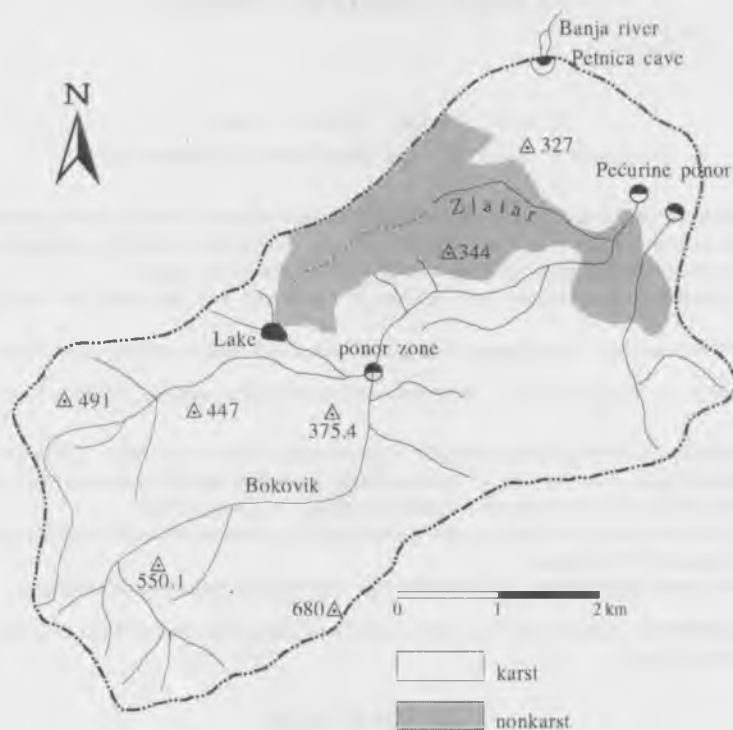


Fig. 1. Petnica spring drainage area on the hydrogeologic map.
Сл. 1. Хидрогеолошка карта Петничког врела са сливиом површином.

OBSERVATIONS AND STUDY

The observation and study of hydrometeorological factors began in 1976, but were discontinuous, with frequent and long breaks, until 1990. From 1991 on, the observations of precipitation and ground water chemistry have been continuous. The parameters considered in this paper are daily amounts of precipitations, discharges at Petnica spring, and

nitrate ion concentrations in Petnica spring and precipitations. The analysis of nitrates for Petnica karst spring used only the continuous records from 1991 to 1995.

The data basis for the analysis consists of 600 precipitation records and 2000 karst ground water analyses.

NITRATE LEVEL CORRELATION ANALYSIS FOR PETNICA SPRING

Nitrate concentration in Petnica spring was measured intermittently from 1976 to 1990 and daily from 1991. The highest measured nitrate concentrations in 1976 and 1988 were 6 mg/dm^3 and 27 mg/dm^3 , respectively (Krešić et al., 1989; Papić et al., 1991). From 1991 to 1995, the highest nitrate concentrations in Petnica spring are given in Table 1 (Papić et al., 1998a).

Table 1. Nitrate concentration in Petnica karst spring.
Табела 1. Концентрације нитрата у карстном врелу Петница.

		1991	1992	1993	1994	1995
NO_3^-	average (средња)	22.89	17.29	16.0	15.11	17.7
	max	35.4	38.6	25.4	24.8	39.4
mg/dm^3	min	12.3	3.9	6.4	3.4	4.6

Figure 2 shows the registered daily concentrations of nitrate ions in spring from 1991 to 1995. An abrupt fall in nitrate concentration, registered in middle of 1992, is definitely a consequence of dwindled industrial activity following the international economic sanctions of 1992. The trend of nitrate ion concentration in the spring also indicates progressive lowering from 1991 to 1995 (Papić et al., 1998b).

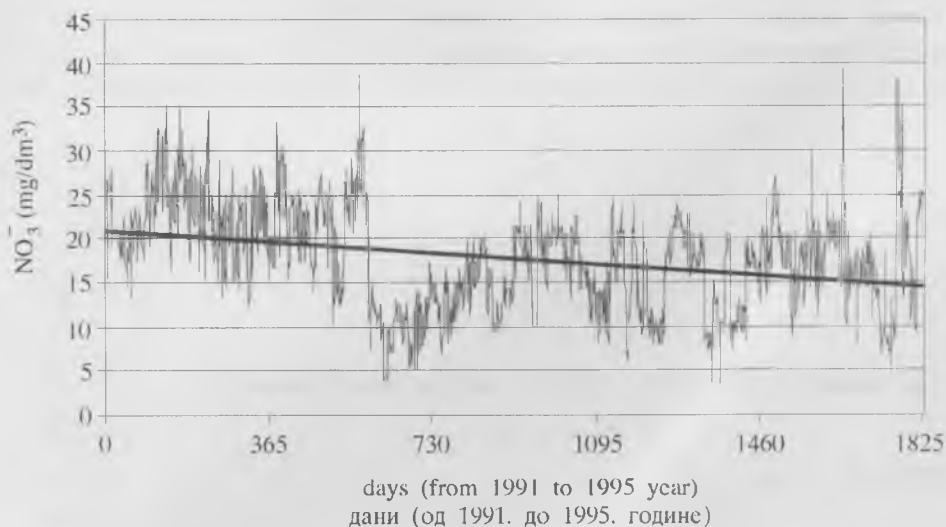


Fig. 2. Trend of nitrate ions in Petnica karst spring.
Сл. 2. Тренд нитратних јона у карстном врелу Петница.

NITRATE LEVEL CORRELATION ANALYSIS FOR PRECIPITATIONS

Precipitations are analysed, because they are the source of surface and ground water chemistry. Table 2 gives nitrate ion concentrations (average and highest), and total amounts of precipitations, and number of rainy days in each year. The average and highest nitrate concentrations in precipitations indicate the same – that nitrate ions abruptly decreased in precipitations in 1992 and 1993.

Table 2. Nitrate concentration in precipitation.
Табела 2. Концентрације нитрата у падавинама.

year (година)		1991	1992	1993	1994	1995
∑ P (amount of precipitation – количина падавина)		810.0	736.7	675.8	734.1	1025.1
number of rainy days (број кишних дана)		114	107	102	110	144
nitrate concentration (концентрација нитрата), NO ₃ (mg/dm ³)	average (средња)	12.77	7.09	5.01	5.45	6.60
	max	58.3	55.45	40.8	27.0	46.2

The span of time from 1991 to 1995 is divided into two periods:

- period 1 from 1 January 1991 to 7 August 1992
- period 2 from 8 August 1992 to 31 December 1993

before and after 8 August 1992, when the nitrate ion concentration in Petnica spring abruptly decreased.

HOMOGENEITY AND UNIFORMITY OF SERIES

For the analysis of homogeneity of a series of nitrate ion concentrations in Petnica spring and precipitations, the spring discharge and rainfall intensity, the normalized Z-test was used (Davis, 1986; Prohaska & Ristić, 1995). The criterion of Z-test is:

$$Z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} \quad (1)$$

where,

$$\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = \sqrt{\frac{\sigma_{x_1}^2}{n_1} + \frac{\sigma_{x_2}^2}{n_2}} \quad (2)$$

The variable Z distribution is N(0,1), and the zero hypothesis

$$H_0: \mu_{x_1} = \mu_{x_2} \quad (3)$$

is accepted if

$$z_{\alpha/2} < Z < z_{1-\alpha/2} \quad (4)$$

for $\alpha = 5\%$, the zero hypothesis (H_0) is accepted if

$$-1.96 < Z < 1.96 \quad (5)$$

Homogeneity of the mentioned series is analysed using Fischer (F) test. The condition for use of the test is that two samples should be normally distributed and that population parameters are not known.

The zero hypothesis is:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 \quad (6)$$

where as the criterion for statistics dispersion uniformity is:

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \quad (\sigma_1 > \sigma_2) \quad (7)$$

and that it has Fischer's distribution with the degrees of freedom $\nu_1 = n_1 - 1$ and $\nu_2 = n_2 - 1$. The hypothesis will be accepted if:

$$F < F_{1-\alpha}(\nu_1; \nu_2) \quad (8)$$

In the case example of Petnica karst spring, the homogeneity of series is analysed for the springflow and the nitrate ion concentration in ground water. Statistical parameters of the two series, necessary for the use of normalized Z-test and Fischer F-test, are given in Tables 3 and 4.

Table 3. Statistical parameters of Petnica karst springflow.
Табела 3. Статистички параметри издашности карстног врела Петница.

first period (први период)	second period (други период)
$Q_{av} = 160.40$ l/s $\sigma = 94.85$ l/s $C_v = 0.59$ $n = 571$	$Q_{av} = 161.32$ l/s $\sigma = 93.73$ l/s $C_v = 0.58$ $n = 511$
$\sigma_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2} = 5.74$ $-1.96 < z = -0.16 < 1.96$ (acceptable – прихватљиво) $F = 1.024 < F_{1-\alpha} = 1.1$ (acceptable – прихватљиво)	

Table 4. Statistical parameters of nitrate ion concentration in Petnica karst spring.
Табела 4. Статистички параметри нитратних јона карстног врела Петница.

first period (први период)	second period (други период)
$NO_{3,av} = 22.66$ mg/dm ³ $\sigma = 4.62$ mg/dm ³ $C_v = 0.20$ $n = 571$	$NO_{3,av} = 14.23$ mg/dm ³ $\sigma = 4.63$ mg/dm ³ $C_v = 0.33$ $n = 511$
$\sigma_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2} = 0.281$ $-1.96 < z = 30 < 1.96$ (not acceptable – неприхватљиво) $F = 1.004 < F_{1-\alpha} = 1.1$ (acceptable – прихватљиво)	

On the basis of the relations (1), (2) and (4) for the analysis of mean values, and relations (7) and (8) for the analysis of standard deviations, the acceptability results of respective zero hypotheses are given below Tables 3 and 4.

As to the statistical analysis of springflow, the analysis of average discharge and of standard deviation indicates the same population and the nonoccurrence of any change. The analysis of nitrate ion concentration in karst spring indicates that the selected samples do not belong to the same population, or that certain change has occurred.

Precipitation is similarly analysed – mean precipitation and average nitrate concentrations in precipitation. Statistical parameters of the two series for both samples are given in Tables 5 and 6 which also show the obtained statistics on the test acceptability.

Table 5. Statistical parameters of average precipitations.
Табела 5. Статистички параметри средње вредности падавина.

first period (први период)	second period (други период)
$P_{av} = 6.58 \text{ mm}$	$P_{av} = 7.05 \text{ mm}$
$\sigma = 7.51 \text{ mm}$	$\sigma = 8.79 \text{ mm}$
$C_v = 1.14$	$C_v = 1.25$
$n = 186$	$n = 143$
$\sum P = 1224.76 \text{ mm}$	$\sum P = 1008.85 \text{ mm}$
$\sigma_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2} = 0.918$	
$-1.96 < z = -0.51 < 1.96$ (acceptable – прихватљиво)	
$F = 1.37 < F_{1-\alpha} = 1.1$ (not acceptable – неприхватљиво)	

Table 6. Statistical parameters of average nitrate ion concentrations in precipitations.
Табела 6. Статистички параметри средње вредности нитратних јона у падавинама.

first period (први период)	second period (други период)
$\text{NO}_{3,av} = 11.67 \text{ mg/dm}^3$	$\text{NO}_{3,av} = 4.44 \text{ mg/dm}^3$
$\sigma = 11.52 \text{ mg/dm}^3$	$\sigma = 5.08 \text{ mg/dm}^3$
$C_v = 0.99$	$C_v = 1.15$
$n = 186$	$n = 143$
$\sigma_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2} = 0.945$	
$-1.96 < z = 7.65 < 1.96$ (not acceptable – неприхватљиво)	
$F = 5.14 < F_{1-\alpha} = 1.1$ (not acceptable – неприхватљиво)	

It follows from the above analyses that average values of precipitation samples indicate that the samples belong to the same population, or that Fischer test is at the variance uniformity nonacceptance limit. The test of average nitrate ions in precipitation indicates a great nonuniformity of variances.

CONCLUSION

Chemical composition of water begins to form in the atmosphere, and it is therefore possible that ground water in karst areas gets contaminated by precipitations. This frequently occurs near towns and large industrial centres, where manmade factors influence the chemical composition of ground water. Statistical analyses have provided sufficient proof of this influence. The homogeneity and uniformity analyses of karst springflow and

precipitation series indicate that they belong to the same population, and the series of nitrates in precipitations and ground water do not belong to the same population.

REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Davis J. 1986: *Statistics and Data Analysis in Geology* – J.W. and Sons, 1–660 pp, New York.
- Krešić N., Papić P. & Golubović R. 1989: The influence of precipitation on the quality of karst groundwater in the industrial zones.– *Int. Symp. on Groundwater Management*, N° 188, 153–159, Benidorm, Spain
- Papić P., Krešić N. & Golubović R., 1991: Acid rains and their influence on the quality of groundwater of Petnica Karstic spring near Valjevo town.– *Editions spec. de l'Academie Serbe*, vol. DCXIV, vol. 67, 95–105, Beograd.
- Papić P. & Golubović R., 1992: Projekat hidrohemijskih ispitivanja atmosferskih taloga i podzemnih voda karstnog vrela u Petnici, Valjevo.– *Fond IS Petnica*, 1–25, Valjevo (in Serbian. unpublished).
- Papić P., Ristić V., Golubović R. & Golubović R., 1998a: Karst groundwater pollution by nitrate, Petnica spring (Serbia).– *J. Min. Geol. Sci.*, 37, 65–73, Belgrade (in English and Serbian)
- Papić P., Ristić V. & Damjanović V., 1998b: The influence of physico-chemical properties of precipitation on karst groundwater quality.– *The XVIth International Symposium on Theoretical and Applied Karstology*, Baile Herculane, Romania. (in press).
- Prohaska S. & Ristić V., 1995: *Hidrologija kroz teoriju i praksu*.– Rudarsko-geološki fakultet, 1–525, Beograd.

РЕЗИМЕ

СТАТИСТИЧКА АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАЦИЈЕ НИТРАТА ПАДАВИНА И ПЕТНИЧКОГ ВРЕЛА (ВАЉЕВО, ЗАПАДНА СРБИЈА)

Хидрогеолошко–метеоролошка осматрања са изградом детаљних хемијских анализа падавина и протицаја вршена су у Петници где је лоцирана Истраживачка станица. Петница се налази у западној Србији и 7 km је удаљена од Ваљева, већег индустријског и пољопривредног центра. Недалеко од Истраживачке станице налази се врело Петница које дренира карстно сливно подручје укупне површине од 19,2 km². Масивни кречњаци тријаске старости у једном делу су покривени миоценско–плиоценским седиментима (сл. 1). Интензивно су карстификовани са бројним вртачама и понорима на површини терена и са бројним пукотинама и кавернама по дубини. Пукотине и каверне местимично и углавном у највишим деловима су испуњене глиновитим материјалом–црвеницом. Они чине подлогу наслагама неогене старости. У литолошком погледу неогени седименти шире околине Петнице чине претежно глиновито–лапоровити седименти а подређено се јављају и песковито–шљунковити седименти. Дебљина ових седимената износи око 230 m.

На сливном подручју Петничког врела налазе се два понора – понор Пећурине и понорска зона у централном делу сливне површине. Веза између ових понора и врела је констатована и потврђена у више наврата (сл. 1).

Са осматрањима и истраживањима отпочело се још 1976. године, с тим да су од 1976–1990. године вршена повремена осматрања са честим и дужим прекидима. Од 1991. године отпочињу свакодневна осматрања хемизма падавина и подземних вода

и трају без прекида до данас. У овом раду су коришћени следећи параметри: дневне суме падавина, количина истекле воде на Петничком врелу и концентрације нитратних јона у Петничком врелу и падавинама. За потребе анализе нитрата карстног врела Петница коришћени су подаци од 1991. године због тога што су у претходном периоду регистровани исувише чести и дужи прекиди у осматрањима.

Основна база података за сагледавање и анализу нитратних јона садржи преко

- 600 осматрања атмосферских падавина и
- 2000 анализа карстних подземних вода.

У периоду од 1976. до данашњег дана вршена су осматрања нитрата у Петничком врелу и то до 1990. године повремено, а од 1991. године свакодневно. Од 1991. до 1995. године максималне концентрације NO_3^- у карстном врелу Петница су приказане у табели 1.

На слици 2 су приказане регистроване дневне концентрације нитратних јона у врелу за период од 1991. до 1995. године. Може се запазити да средином 1992. године долази до наглог пада концентрације нитрата у врелу што је последица редукције рада многих индустрија, па чак и њихов потпуни престанак са радом (спроведене неправедне међународне санкције од 1992. године). Тренд концентрације NO_3^- јона у врелу такође указује на то да од 1991. до 1995. године долази до њиховог постепеног опадања.

Из разлога што први корак при формирању хемизма атмосферских, површинских и подземних вода настаје у атмосфери, на сличан начин је урађена анализа падавина. У табели 2 су дате вредности концентрација нитратних јона (средња и максимална) у падавинама по годинама, са укупном годишњом сумом падавина и бројем дана са падавинама у току сваке године. Вредности средњих и максималних концентрација нитрата у падавинама нам указују на исти закључак, тј. да је током 1992. и 1993. дошло до наглог смањења NO_3^- јона у падавинама.

Из разлога што током 1992. године (прецизније након 8 августа) долази до видљивог пада у концентрацијама нитратних јона у карстном врелу Петница и падавинама издвојена су два временска периода приближно исте дужине:

I период	01. 01. 1991. – 07. 08. 1992. године и
II период	08. 08. 1991. – 31. 12. 1993. године.

За анализу хомогености серије концентрација NO_3^- јона у Петничком врелу у падавинама, протицаја Петничког врела и падавина преко средње вредности, коришћен је нормализован Z–тест и Фишеров F–тест.

У конкретном случају везано за истицање из карстног врела Петница вршена је анализа хомогености серије истицања и концентрације NO_3^- јона у карстним подземним водама. Статистички параметри ове две серије неопходни за примену нормализованог Z–теста и Фишевог F–теста су дати у табелама 3 и 4. На основу једначина (1), (2) и (4) везано за анализу средњих вредности и једначина (7) и (8) везано за анализу стандардних девијација испод табела 3 и 4 су дати резултати о прихватљивости одговарајућих нултих хипотеза.

Што се тиче статистичке анализе истицања може се констатовати да и анализа средње вредности и стандардне девијације указују на то да се ради о истој популацији и да није дошло до никаквих промена. Анализа средњих концентрација нитратних јона у карстном врелу указује да издвојени узорци не припадају истој популацији, односно да је дошло до одговарајућих промена.

Анализа падавина је извршена на сличан начин као и истицања, односно тестирани су средње вредности падавина и средње концентрације нитрата у падавинама.

Статистички параметри ове две серије за оба узорка су дати у табелама 5 и 6, а добијене статистике о прихватљивости датих тестова испод табела.

На основу анализе се може рећи да средње вредности узорака падавина указују на то да припадају истој популацији односно Фишеров тест је на граници неприхватљивости једнородности варијанси. Тест средњих вредности нитратних јона у падавинама указује на велику неједнородност варијанси.