



HEMOMETRIJSKI PRISTUP U ANALIZI I PROCENI KVALITETA SIROVE POVRŠINSKE VODE: REKA SAVA

ASSESSMENT OF SURFACE WATER QUALITY USING MULTIVARIATE STATISTICAL TECHNIQUES: A CASE STUDY OF SAVA RIVER

ABSTRAKT

U uzorcima vode iz životne sredine, kao što su površinske, podzemne i otpadne vode nalazi se veliki broj elemenata i jedinjenja, koji redovno moraju biti praćeni, kako bi blagovremeno bili uklonjeni u cilju prečišćavanja vode i održavanja kvaliteta vode u propisanim granicama. Zbog toga je veoma važno na vreme utvrditi pravilnost i zakonomernost u pogledu promene raspodele sadržaja zagađujućih materija i predvideti pravac njihovog daljeg kretanja. U ovom radu pažnja je posvećena analizi sadržaja najvažnijih elemenata koji su bitni za kvalitet vode (teški metali, pojedini katjoni i anjoni, organska jedinjenja), a takođe su mereni i praćeni neki fizičko-hemijski parametri (temperatura, pH, boja, mutnoća, provodljivost). U ispitivanjima je analizirana površinska voda reke Save. Analiza i statistička obrada svih rezultata merenja urađena je primenom multivarijantnih statističkih metoda. Izabrane hemometrijske tehnike, kao što su analiza glavnih komponentata (PCA), faktorska analiza (FA), klasteraska analiza (CA) i diskriminaciona analiza (DA) primenjene su na primeru sveobuhvatne analize i procene kvaliteta rečne vode, praćenjem preko 15 fizičko-hemijskih parametara bitnih za kvalitet vode, uzorkovanih u višegodišnjem periodu i u različitim sezonama. Na ovaj način izvršena je karakterizacija i klasifikacija kvaliteta savske vode i evaluacija podataka o zagađujućim materijama.

Ključne reči: voda, monitoring, hemometrija, faktorska analiza, analiza glavnih komponenti, klaster analiza, diskriminaciona analiza.

ABSTRACT

The main goal of this work is focused on water quality classification of the Sava River (Serbia) and the evaluation of temporal/spatial variations of pollution data and the interpretation of a large complex water quality data set obtained by the monitoring of significant quality parameters measured during the several years of monitoring. Selected chemometrics techniques, such as principal component analysis (PCA), factor analysis (FA), cluster analysis (CA) and discriminant analysis (DA), were applied to the dataset obtained by monitoring more than twenty physico-chemical quality parameters for water samples. Multivariate analysis of very complex matrix demonstrated the power of chemometrics in identification of factors as groups of correlated variables with the highest percentage of explanatory variance. Natural clusters of analyzed variables with a similar pollution character were identified for the investigated period of time. Chemometrics tools appeared as very efficient for river water classification and rapid assessment of water quality necessary for management of water resources.

Key words: Water, Monitoring, Chemometry, Multivariate analysis, Factor analysis, Principal component analysis, Cluster analysis, Discriminant analysis

1. UVD

Savremeno društvo karakteriše intenzivna industrijalizacija i urbanizacija, što ima za posledicu sve obimnije iscrpljivanje prirodnih resursa i sve opasnije ugrožavanje životne sredine. U uslovima globalnog razvoja, briga o vodi predstavlja pitanje opstanka civilizacije. Stoga upravljanje vodama i kontrola kvaliteta voda postaju suštinska društvena potreba. Timovi stručnjaka iz različitih oblasti pokušavaju da nađu obrasce i modele za modelovanje parametara kvaliteta vode i predviđanje promenljivih odgovornih

1. INTRODUCTION

Modern society is characterized by intensive industrialization and urbanization, resulting in a larger-scale depletion of natural resources and increasingly dangerous threat to the environment. In terms of global development, concern about water is a matter of survival of civilization. Therefore, water management and water quality control are becoming essential social needs. Teams of experts from different fields are trying to find patterns and models for modeling water quality parameters and predicting variables

Dragana Z. ŽIVOJINOVIĆ¹, Nataša A. LUKIĆ², Antonije E. ONJIA³, Ljubinka V. RAJAKOVIĆ¹

¹ Tehnološko-metalurški fakultet BU, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija

² JKP Beogradski vodovod i kanalizacija, Kneza Miloša 27, Beograd, Srbija

³ Institut za nuklearne nauke Vinča, POB 522, 11001 Belgrade, Serbia

Tel: +381113303644; Fax: +381113370387; E-mail: gaga@tmf.bg.ac.rs



za kvalitet vode, da otkriju ključne promenljive koje dovode do grupisanja sličnih lokacija i objekata, vremensko/prostorne varijacije i omoguće identifikaciju izvora zagađenja i procenu raspodele zagađenja. Cilj ovih istraživanja je optimizacija sistema monitoringa i očuvanja prirodnih vodnih resursa.

Svakodnevno se, hemijske laboratorije i odgovarajuće službe kontrole kvaliteta suočavaju sa ogromnim brojem merenja, koja kao rezultat imaju velike baze podataka, koje treba pravovremeno obraditi, procesuirati i redukovati s ciljem dobijanja informacija koje bi bile dovoljne da ukažu na postojeći kvalitet vode i koji bi poslužili kao osnova za efikasno modelovanje i upravljanje vodnim resursima. Statistička evaluacija i multivarijaciona hemometrijska analiza doživela je veliki značaj upravo u segmentu redukcije podataka i izboru ključnih parametara kvaliteta, u cilju smanjenja broja kontrolnih parametara i učestanosti merenja, i to na svim poljima, počevši od ekonomije, marketinga, psihologije, socioloških istraživanja, pa do hemije i zaštite životne sredine, ali i medicine i farmacije.

Hemometrijske metode, određuju nekoliko pravaca u istaživanju i proceni kvaliteta vode i klasifikaciji voda. Multivarijantne statističke tehnike identifikuju prirodno grupisanje uzoraka u grupe promenljivih na bazi sličnosti između uzoraka. Većina hemometrijskih metoda za klasifikaciju su, naime, analize grupisanja ili klusterske analize (*Cluster analysis, CA*), i to hijerarhijske i nehijerarhijske, analize glavnih komponenti (*Principal component analysis, PCA*) i faktorske analize (*Factor analysis, FA*). Linearna diskriminantna analiza (*Discriminant analysis, DA*) se koristi za utvrđivanje entiteta unutar grupa promenljivih prethodno ustanovljenih pomoću CA i PCA. Danas se za modelovanje parametara kvaliteta vode sve češće koriste i veštačke neuronske mreže (*Artificial neural network, ANN*).

Objekat i predmet istraživanja u ovom radu bila je sirova voda iz sistema Javnog komunalnog preduzeća Beogradski vodovod i kanalizacija (JKP BVK). Zbog aktuelne problematike zagađenja voda, potrebi definisanja parametara koji su odgovorni za kvalitet vode i dobijanja trenutnih informacija o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu vode, veliki broj radova u svetu se fokusira na razvijanje modela i primenu hemometrijskih metoda u proceni kvaliteta površinskih (reke, jezera, mora) i podzemnih voda. Baze podataka, tzv. *data setovi*, dobijeni kao rezultat redovnog merenja i praćenja velikog broja parametara u toku višegodišnjeg perioda u JKP BVK, podvrgnute su multivarijacionoj statističkoj analizi. Ispitani su uzroci varijacija sa svih aspekata: lokacijski, sezonski i godišnji. Otkriveni su parametri koji su doveli do svih ovih oblika varijabilnosti kvaliteta vode i izvršeno je modelovanje parametara koji su odgovorni za ispoljene varijacije u kvalitetu vode.

responsible for water quality, to discover the key variables that lead to groups of similar locations and facilities, time/space variations and allow the identification of pollution sources and estimation of the pollution. Aim of this study is to optimize the monitoring system and conservation of water resources.

Every day, chemical laboratories and relevant quality control services are faced with a huge number of measurements, which as a result have a large database, which should be promptly treated, processed and reduced with the aim of obtaining information that would be sufficient to point to the existing water quality that could be used as the basis for efficient modeling and management of water resources. Statistical evaluation and multivariate chemometrics analysis experienced great importance in the segment of data reduction and selection of key quality parameters, in order to reduce the number of control parameters and frequency of measurements, and in all fields, ranging from economics, marketing, psychology, social studies, to chemistry and environmental protection, as well as medicine and pharmacy.

Chemometrics methods, are determining several directions in research and assessment of water quality and water classification. Multivariate statistical techniques identify the natural clustering of samples into groups of variables based on the similarities between the samples. Most of chemometrics classification methods are *Cluster analysis, CA*, both hierarchical and non-hierarchical, *Principal component analysis, PCA*, and *Factor analysis, FA*. *Discriminant analysis, DA* is used to determine the entities within the group of variables previously identified by CA and PCA. Nowadays, *Artificial neural network, ANN*, are increasingly used for modeling water quality parameters.

Object of this study was raw water from Public Utility Company Belgrade Waterworks and Sewerage (PUC BWS). Due to the current problems of water pollution, the need to define the parameters that are responsible for water quality and to obtain current information on the qualitative and quantitative composition of the water, a number of papers in the world focuses on the development of models and application of chemometrics method to assess the quality of surface (rivers, lakes, seas) and groundwater. Database, so called *data sets*, obtained as a result of regular measurement and monitoring a variety of parameters during a period of years in the PUC BWS, were subjected to multivariate statistical analysis. All aspects of variation causes were examined: location, seasonal and annual. It enabled the detection of parameters that led to all these forms of water quality variability and modeling was performed of parameters responsible for the demonstrated variations in water quality.

1.1 Raw water supply system in PUC BWS

Belgrade's raw water supply is mainly done from the

1.1 Sistem sirove vode u JKP BVK

Snabdevanje Beograda vodom uglavnom je iz reke Save. Odnos podzemne i površinske vode je 70:30, a osnovu snabdevanja podzemnim vodama čine bunari u priobalju Save i na Adi Ciganliji. Kod ovakvog tipa izvorišta karakteristično je neposredno prihranjivanje izdani rečnim tokom. Rečna voda zahvata se sa dve crpne stanice: iz reke Save za potrebe pogona Makiš i Bele vode potiskuje se oko 3000 L/s, a iz Dunava se zahvata 40–60 L/s za pogon Vinča [1]. U sistemu JKP BVK, voda se prečišćava u pet postrojenja za prečišća-

Sava River. Ratio of surface and groundwater is 70:30, and the supplies of underground water are wells in the coastal basin of the Sava River and Ada Ciganlija. This type of source is characterized by direct recharge of aquifers by the river. River water is transported from the two pumping stations: from the Sava River for the operation of the plants Makis and Bele vode is used about 3000 L/s, and from the Danube 40 – 60 L/s for the plant Vinča [1]. PUC BWS system is treating water in the five treatment plants: Bele vode, Bezanija, Banovo brdo, Makis (Fig. 1) and Vinča (processing Danube water).



Slika 1. Sistem sirove vode u JKP BVK, pogoni za preradu savske vode [2]

Figure 1 PUC BWS raw water system, treatment plants for Sava River water [2]

Plants Banovo brdo, Bezanija and part of the Bele vode are processing underground water and water pre-treatment is done by aeration, filtration and chlorination. Second part of the plants Bele vode, Makis and Vinča is processing river water; processing of raw river water includes the following operations: coagulation-flocculation, sedimentation, filtration and chlorination, and in plant Makis

vanje: Bele vode, Bežanija, Banovo brdo, Makiš (slika 1) i Vinča (prerađuje dunavsku vodu).

Postrojenja Banovo brdo, Bežanija i deo pogona Bele vode prerađuju podzemnu vodu, a priprema vode se vrši aeracijom, filtracijom i hlorisanjem. Drugi deo postrojenja Bele vode, Makiš i Vinča prerađuju rečnu vodu; proces obrade sirove rečne vode uključuje sledeće operacije: koagulaciju-flokulaciju, taloženje, filtraciju i hlorisanje, a u pogonu Makiš se pored navedenih operacija vrši i ozonizacija pre filtracije. Prilikom bistrenja vode (koagulacija i flokulacija) u vodu se dodaje kao koagulant aluminijum-sulfat, a kao flokulant polielektrolit. Pored navedenih supstanci dodaje se i bakar-sulfat kao algicid [3].

Danas podzemne vode obezbeđuju 75% potreba za vodom u domaćinstvima i industriji u Republici Srbiji. Resursi podzemnih voda biće preovlađujući tip izvora za vodosnabdevanje stanovništva i industrije u našoj zemlji i u narednom periodu, a njihov kvalitet je veoma neujednačen i varira od voda visokog kvaliteta do onih koje je neophodno preraditi do nivoa kvaliteta vode za piće [4].

U ovom radu ispitan je sastav i fizičko-hemijski parametri kvaliteta sirove vode koja se koristi za preradu i pripremu vode za piće koju prerađuje i potrošačima isporučuje JKP Beogradski vodovod i kanalizacija.

besides the above operations is done ozonation before filtration. During water clarification (coagulation and flocculation) aluminum sulfate is added as a coagulant and polyelectrolyte as flocculant. In addition to these substances copper sulfate is added as an algicide [3].

Today, groundwater provides 75% of water demand by households and industry in Serbia. Groundwater resources will be the dominant type of water supply sources of population and industry in our country in the future, and their quality is uneven and varies from a high water quality to those that need to be processed to the drinking water quality [4].

This paper deals with the composition and physico-chemical parameters of raw water quality used in the processing and preparation of drinking water that is processed and delivered to consumers of Belgrade Waterworks and Sewerage. Thorough analysis of all water samples was done and chemometrics approach was applied to classification and evaluation of variations of raw surface water, before its processing into drinking water.



Izvršena je sveobuhvatna analiza svih uzoraka vode i primenjen hemometrijski pristup u klasifikaciji i proceni varijacije kvaliteta sirove površinske vode, pre njene prerade u pijaću vodu.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Područje ispitivanja (reka SAVA)

Reka Sava je desna pritoka i u odnosu na količinu vode najbogatija pritoka Dunava, koja se uliva kod Beograda. Njena dužina je 945,5 km, a njen sliv obuhvata površinu od 95719 km². Površina od 15687 km² (16,4 % od sliva) je na teritoriji Srbije. Sava je formirana od dve alpske reke, Save Dolinke (50,5 km) i Save Bohinjke (39,3 km) koje se spajaju u blizini Radovljice u Sloveniji. Sliv reke Save obuhvata uglavnom planinske oblasti Alpa i Dinarskih planina, a njen ravničarski deo obuhvata 21,9 % njene ukupne površine [5]. Svih 207 km toka kroz Srbiju ima perspektivu da dobije status međunarodnog plovnog puta zadovoljavajuće kategorije, i tako poveže Sloveniju, Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu, Republiku Srpsku i Srbiju. Reka Sava, područjem Beograda protiče u dužini od 30 km, uzvodno od Obrenovca do Ušća. Ušće Save u Dunav, ispod Kalemegdana je na nadmorskoj visini od 68 metara. U ovom radu su prikazani rezultati mesečnih merenja fizičko-hemijskih parametara i sezonskog praćenja kvaliteta reke Save u Beogradu (januar - decembar) tokom 2008–2010. godine. Tako je izvršena klasifikacija i karakterizacija reke Save.

Republički Hidrometeorološki zavod Srbije sprovodi kontrolu kvaliteta vode na lokalitetima Jamena (granični lokalitet), Sremskoj Mitrovici, Šapcu i Ostružnici.

2.2 Uzorkovanje

Uzorci sirove vode ispitivani u ovom radu uzorkovani su u periodu 2008–2010. godine sa pogona za preradu površinske savske vode Makiš, kako bi se odredile koncentracije ispitivanih elemenata i vrednosti fizičko-hemijskih parametara u sirovoj vodi i ispitao uticaj sastava sirove vode na sadržaj ispitivanih elemenata i parametara u vodi za piće koja se distribuira stanovništvu. Ukupno 36 uzoraka (trogodišnje praćenje, mesečna učestalost uzorkovanja i merenja) je uzeto sa svih odabranih lokacija. Uzorci su uzorkovani u skladu sa odgovarajućim standardima [6,7] i odmah su transportovani u laboratorije pogona za preradu sirove vode u JKP BVK. Potom su zakišljeni rastvorom HNO₃, tako da je pH bio niži od 2. Neposredno pre analize, oko 10 ml svakog uzorka je pripremljeno za merenje svih parametara po predviđenim standardnim metodama [8].

Dakle, kompletna baza podataka, dobijena od kontrolnih službi JKP BVK, prethodno je pripremljena za statističku obradu u SPSS statističkom programu.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Study area (Sava river)

Sava River is the right tributary, and in relation to the amount of water, the richest tributary of the Danube, which flows near Belgrade. Its length is 945.5 km, and its basin covers an area of 95,719 km². Area of 15,687 km² (16.4% of catchment area) is on the territory of Serbia. Sava is formed of two alpine rivers Sava Dolinka (50.5 km) and Sava Bohinjka (39.3 km) that are connected near Radovljica, Slovenia. Sava River Basin covers mainly the mountainous areas of the Alps and the Dinaric Mountains, and its flat part covers 21.9% of its total area. [5] All 207 km of its course through Serbia has the perspective to get the status of an international waterway category, thus connecting Slovenia, Croatia, Bosnia and Herzegovina, Republic of Srpska and the Serbia. In the area of the city of Belgrade Sava River runs in the length of 30 km, upstream of the confluence near Obrenovac to Usce in the city center. Confluence of the Sava and Danube, near the Kalemegdan fortress is at altitude of 68 meters. This paper presents the classification and characterization of the river basin on the basis of the results of monthly measurements of physico-chemical parameters and seasonal monitoring of the river Sava water quality in Belgrade (January-December) during 2008–2010.

Republic Hydrometeorological Service of Serbia in controlling water quality at sites Jamena (contiguous site), Sremska Mitrovica, Sabac and Ostruznica.

2.2 Sampling

Raw water samples examined in this study were sampled in the period 2008 to 2010 from treatment plant Makiš (river Sava surface waters), in order to determine the concentrations of the studied elements and the values of physico-chemical parameters of the raw water and to examine the influence of the composition of raw water to the studied elements and parameters in drinking water, which is distributed to the population. Total of 36 samples (three-year monitoring, monthly sampling and measurement) was taken from all the selected locations. Samples were collected in accordance with the relevant standards [6,7] and were immediately transported to the laboratory facilities for processing of raw water in the PUC BWS. Afterwards they were acidified with the solution of HNO₃, so that the pH was less than 2. Before analysis, approximately 10 ml of each sample was prepared for the measurement of all parameters specified by standard methods [8].

Thus, the complete database, obtained from control agencies of the PUC BWS, was previously prepared for the statistical analysis in SPSS statistical program.

Dobijena matrica potom je podvrgnuta hemometrijskoj analizi, primenom multivarijacionih statističkih metoda kao što su PCA, FA, CA, DA, kako bi se otkrio odnos između parametara odgovornih za kvalitet vode, izabrale ključne varijable koje najviše doprinose vremenskoj i prostornoj varijaciji vode i mogućim izvorima zagađenja, redukovao broj promenljivih koje treba redovno pratiti, izvršila klasifikacija uzoraka vode u klastere na osnovu sličnosti i razlika između izabranih lokacija uzorkovanja, optimizovao i pojednostavio proces monitoringa, a sve u cilju smanjenja vremena i troškova upravljanja vodnim resursima i poboljšanja kvaliteta vode.

2.3 Analizirani parametri i analitičke metode

Svi ispitivani parametri analizirani su standardnim metodama. Gvožđe, mangan, nitrati, nitriti, amonijak i boja određuju se optičkim metodama. Provodljivost, pH, mutnoća i rastvorni kiseonik se određuju elektroanalitičkim metodama, dok se alkalitet, tvrdoća, sadržaj hlorida određuju klasičnim volumetrijskim titracijama. Svi ispitivani parametri mereni su u kontrolnim laboratorijama u JKP BVK.

Korišćeni su aparati:

- Spektrofotometar DR 5000 HACH (za podzemne DR 2500)
- pH-metar WTW InoLab
- Konduktometar WTW InoLab
- Turbidimetar 2100 AN HACH
- TOC analizator

2.4 Primenjene multivarijacione statističke metode

Procena kvaliteta površinskih i podzemnih voda i ekološka istraživanja primenom multivarijacionih metoda su dobro opisani u literaturi. Multivarijacione statističke metode se koriste za karakterizaciju i evaluaciju kvaliteta vode vodnih tela i predstavljaju koristan alat za utvrđivanje vremenskih i sezonskih varijacija usled prirodnih i antropogenih uticaja.

Statistička obrada podataka izvršena je korišćenjem SPSS 17 i Minitab 16 softverskih paketa, koristeći logaritamski transformisane podatke merenih koncentracija elemenata. Multivarijaciona karakterizacija kvaliteta vode izvedena je primenom PCA, FA, CA i DA na kompleksnoj matrici podataka dobijenoj višegodišnjim praćenjem izabranih parametara u laboratorijama i kontrolnim službama u JKP BVK.

Veliki je broj literaturnih radova u kojima je opisana uspešna primena PCA/FA, CA i DA metode za procenu kvaliteta vode: površinske [9-13], podzemne vode [14], pijaće vode [15] i morske vode [16-17]. Faktorska analiza se koristi za objašnjenje korelacije između posmatranih objekata preko osnovnih faktora koji nisu direktno uočljivi. Primenom PCA, izvršena je re-

Resulting matrix was then subjected to chemometrics analysis, using multivariate statistical methods such as PCA, FA, CA, DA, in order to discover the relationship between the parameters responsible for water quality, choosing the key variables that contribute most to the temporal and spatial variation of water and possible sources of pollution, reducing the number of variables that should be monitored, classifying samples into clusters based on similarities and differences between the selected sampling locations, optimizing and simplifying the process of monitoring, with the aim of reducing the time and costs of water resources monitoring and improving water quality.

2.3 Analyzed parameters and analytical methods

All these parameters were analyzed using standard methods. Iron, manganese, nitrates, nitrites, ammonia and color are determined by optical methods. Conductivity, pH, turbidity and soluble oxygen are determined by electro-analytical methods, whereas alkalinity, hardness, chloride content was determined by classical volumetric titrations. All these parameters were measured in PUC BWS control laboratories.

Apparatus:

- Spectrophotometer HACH DR 5000 (DR 2500 for groundwater)
- pH-meter WTW InoLab
- Conductometer WTW InoLab
- Turbidimeter 2100 AN HACH
- TOC analyzer

2.4 Applied multivariate statistical methods

Assessment of surface and groundwater and environmental studies using multivariate methods are well described in the literature. Multivariate statistical methods are used to characterize and evaluate the water quality of water bodies and are a useful tool for determining the temporal and seasonal variations due to natural and anthropogenic influences.

Statistical analysis was performed using SPSS 17 and Minitab 16 software packages, using log transformed data of the measured concentration of the elements. Multivariate characterization of water quality was performed using PCA, FA, CA and DA on a complex matrix of data obtained by multi-year monitoring of selected parameters in the PUC BWS control laboratories.

There is a large number of papers in the literature that describes the successful application of PCA/FA, CA and DA methods for the assessment of water quality: surface water [9-13], groundwater [14], drinking water [15] and seawater [16-17]. Factor analysis is used to explain the correlation between the observed objects using the basic factors that are not directly



dukcija podataka transformacijom podataka u ortogonalne komponente koje su linearna kombinacija originalnih promenljivih (varijabli). Klasterska analiza je metoda koja se koristi za grupisanje podataka na osnovu sličnih karakteristika. Klaster analiza je objektivna statistička tehnika koja se koristi za identifikaciju prirodnog grupisanja u skupu podataka. Kako bi se izračunala udaljenost između svih objekata u radu je primenjena Euklidska udaljenost, a za povezivanje grupe objekata sa sličnim udaljenostima primenjena je *Ward* metoda. Koristi se metoda hijerarhijskog grupisanja koja predstavlja grafički prikaz grupisanja pojedinih grupa uz pomoć dendrograma. Za proveru ispravnosti odluke o izboru broja klastera, u pojedinim slučajevima primenjena je nehijerarhijska metoda, *K-means* (*K*-sredine). Diskriminaciona analiza, ima široku primenu u situacijama gde je primarni cilj identifikacija grupe kojoj neki objekat pripada. Ova metoda uključuje i predikciju uspešnosti (ili podbačaja) klasifikacije objekata u grupe, kao i pronalaženje one varijable (ili više njih) koja najviše doprinosi klasifikaciji, dakle dobrog klasifikatora. Diskriminaciona analiza mora utvrditi koje varijable prave najveću razliku među upoređenim grupama entiteta. U radu je primenjena linearna diskriminaciona *stepwise* (step-nasta ili korak po korak) metoda.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Prikaz rezultata vremenske/sezonske varijacije kvaliteta vode

Posle preliminarnih ispitivanja i potvrde o mogućnosti primene hemometrijskih metoda na kompleksnoj matrici podataka dobijenih analizom rečne vode u periodu 2005–2006., izvršena je statistička evaluacija rezultata merenja kvaliteta savske vode, u periodu 2008–2010., kroz bazu podataka dobijenu od kontrolnih službi JKP BVK. U trogodišnjem periodu praćenja kvaliteta vode reke Save analizirani su uzorci u pogonu Makiš. Ispitan je kvalitet vode i sezonska varijacija parametara kvaliteta i zabeležena odstupanja izmerenih vrednosti od MDK. U tom periodu u PP Makiš redovno je praćeno 15 parametara kvaliteta savske vode. Uzorci su uzorkovani i analizirani mesečno. U tabeli 1 prikazani su fizičko-hemijski parametri koji su obuhvaćeni analizom, minimalne, maksimalne, srednje vrednosti i standardna devijacija (*SD*).

Sirova voda koju prerađuje pogon Makiš, zahvata se iz reke Save i sadrži izuzetno niske koncentracije svih ispitivanih elemenata. Merene su koncentracije amonijaka, nitrata, nitrita, ukupnih organskih materija, ukupnih suspendovanih materija, pH, ukupan alkalitet, potrošnja KMnO_4 , a od fizičkih parametara praćeni su temperatura, mućnoća, boja, UV ekstinkcija i provodljivost. Uglavnom, u većini prikupljenih uzoraka nisu bile prekoračene MDK vrednosti koje se odnose

observable. Application of PCA enables a reduction of the data, transforming data into orthogonal components that are linear combinations of the original variables. Cluster analysis is a method used to group data based on similar characteristics. Cluster analysis is an objective statistical technique used to identify natural groupings in the data set. Euclidean distance is used to calculate the distance between all objects in this paper, and *Ward* method was applied to connect groups of objects with similar distances. Method of hierarchical clustering was used, which is a graphic representation of certain groups of clustering with dendrogram. Non-hierarchical method, *K-means*, was applied in some cases in order to check the validity of the decision on the selection of the number of clusters. Discriminant analysis is widely used in situations where the primary aim is to identify the group to which an object belongs. This method includes the performance prediction (or under-performance) of classification of objects into groups, and finding those variables that contributes most to the classification, in other words a good classifier. Discrimination analysis must determine which variables make the greatest difference between the compared groups of entities. This study applied *stepwise* linear discriminant (step-by-step) method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Results of weather/seasonal variations in water quality

After a preliminary examination and confirmation about the possibilities of chemometrics methods on a complex matrix of data obtained by analysis of river water in the 2005–2006, was performed the statistical evaluation of the results of measuring the water quality of the river Sava, in the period 2008–2010, using database obtained from PUC BWS control laboratories. In the three-year period of monitoring the water quality of the river basin are analyzed samples at the treatment plant Makis. Examination included water quality and seasonal variations of quality parameters and observed deviations of measured values from the MAC. During this period, the TP Makis regularly monitored 15 Sava River water quality parameters. Samples were collected and analyzed monthly. Table 1 shows the physico-chemical parameters included in the analysis, minimum, maximum, mean and standard deviation (*SD*).

Raw water processed by the plant Makis is drawn from the Sava River and contains very low concentrations of the studied elements. Monitored parameters were concentrations of ammonia, nitrates, nitrites, total organic matter, total suspended solids, pH, total alkalinity, KMnO_4 consumption, and the physical parameters: temperature, turbidity, color, conductivity and UV extinction. Basically, most of the collected



Tabela 1. Deskriptivna statistička analiza rezultata fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode reke Save 2008-2010. (maksimalne, minimalne, srednje vrednosti i SD)

Table 1 Descriptive statistical analysis of the results of physico-chemical parameters of water quality of the Sava River 2008-2010 (maximum, minimum, mean and SD)

Parametar / Parameter	Broj Uzoraka / Number of samples	min	max	Srednja vrednost / Mean value	SD
Temperatura / Temperature, °C	34	3,5	26,5	14,1	7,37
Mutnoća / Turbidity, NTU	34	3,10	35,21	13,0	9,61
Boja / Color, Pt-Co skala	34	11	64	25	11,9
pH	34	7,5	8,3	7,8	0,17
Provodljivost / Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	34	347,3	442,7	386	27,7
m-Alkalitet / m-Alkalinity, mE/L	34	32,0	38,6	34,8	1,66
Potrošnja KMnO_4 / consumption of KMnO_4 , mg/L	34	7,39	20,44	9,94	2,39
Amonijak / Ammonia, NH_4 , mg/L	34	0,08	0,49	0,20	0,11
Nitriti / Nitrites, NO_2 , mg/L	34	0,019	0,077	0,043	0,013
Nitrati / Nitrates, NO_3 , mg/L	34	3,6	6,6	5,3	0,85
Prividna UV-ekstinkcija / Apparent UV extinction	34	0,050	0,173	0,078	0,023
Prava UV-ekstinkcija / Real UV extinction	34	0,033	0,134	0,059	0,019
Ukupni organski ugljenik / Total organic carbon, TOC	34	1,6	6,4	2,9	0,89
Boja na 455 nm / Color on 455 nm	34	0,007	0,039	0,015	0,007
Ukupne suspendovane materije / Total suspended solids, TSS	34	8,1	62,8	21	11,4

na sirovu vodu I i II klase [18,19], ali neznatno variraju u pojedinačnim uzorcima, što ukazuje da dolazi do sezonskih promena usled promene temperature vode, povećane količine padavina, otapanja snega i leda, priliva otpadnih voda. Ispitane su sezonske i godišnje varijacije ispitivanih parametara u poređenju sa vrednošću MDK u trogodišnjem periodu praćenja. Uočeno je da su boja, temperatura, mutnoća i suspendovane materije parametri koji su najviše doprineli varijaciji kvaliteta savske vode sezonski i vremenski.

3.2 PRIMENA FAKTORSKE ANALIZE I METODE GLAVNIH KOMPONENTI FA/PCA

U ovom radu su pozivajući se na literaturne podatke [10,13] korišćeni sledeći kriterijumi faktorskog opterećenja: $>0,75$ smatra se da je povezanost „visoka“, a ako se vrednost faktorskog opterećenja kreće od $0,70-0,5$ povezanost je „srednja“. Kod izbora broja faktora je primenjen Kajzerov kriterijum kojim se zadržavaju samo oni faktori koji imaju karakteristične svojstvene vektorske vrednosti veće od 1, kao i dijagram preloma (*eng. Scree-plot*) koji sugerise da se u analizi zadrže sve komponente iznad preloma na dijagramu, prikazanom na slici 2. S obzirom da je ovo dvokomponentno rešenje objasnilo ukupno 57,0 % varijanse, uz doprinos prve komponente od 44, a druge komponente 13 %, ovaj kriterijum nije usvojen. Kod izbora broja faktora Kajzerov kriterijum je bio odlučujući. Na osnovu ovog kriterijuma zadržavaju se četiri faktora koji objašnjavaju ukupno preko 76 % varijanse koja postoji u originalnim varijablama, tako da je smanjenjem kompleksnosti podataka izgublje-

samples have not exceeded MAC values related to raw water class I and II [18,19], but vary slightly in individual samples, indicating that there is a seasonal change due to changes in water temperatures, increased precipitation, melting of snow and ice, inflow of sewage. Investigation included seasonal and annual variations of studied parameters compared with the value of MAC in three-year follow-up period. It was observed that the color, temperature, turbidity and suspended solids are parameters that contributed most to the seasonal and weather variation of the Sava River water quality.

3.2 APPLICATION OF FACTOR ANALYSIS AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FA/PCA

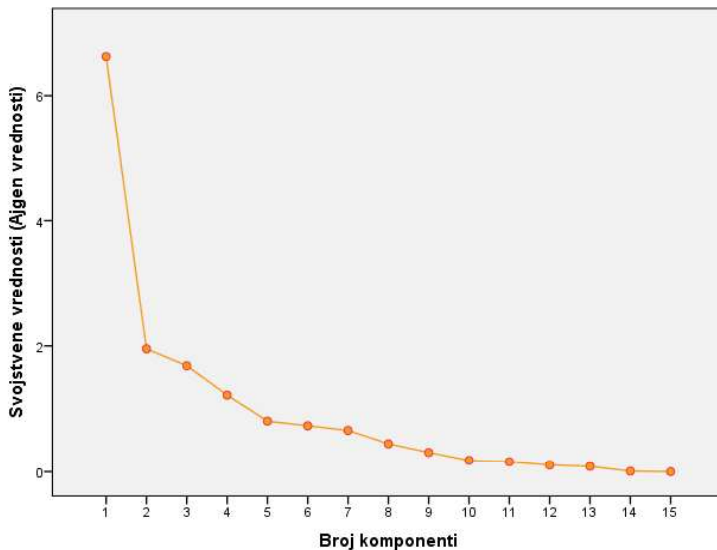
This paper, referring to the literature data [10, 13] used the following criteria of load factor: > 0.75 is considered to be a "high" connection and if the value of the load factor is ranging from $0.70-0.5$ connection is "medium". Kaiser's criterion is applied when selecting the number of factors which retain only those factors that have inherent characteristic vector values greater than 1, and Scree-plot which suggests that the analysis maintain all the components above the fold on the diagram, shown in Figure 2. Since this two-component solution explained a total of 57.0 % of the variance, with the contribution of the first component of 44 % and second component 13 %, this criterion was not adopted. When selecting the number of factors, Kaiser's criterion was decisive. Based on this



no manje od 24 % originalnih informacija.

Nakon izvršene rotacije primenom *Varimax* rotacije faktora, **prvom faktoru** pripadaju promenljive,

critterion, four factors are retained that explain over 76 % of the variance that exists in the original variables, therefore reducing the complexity of data was lost less than 24% of the original information.



Slika 2. Dijagram prevoja svojstvenih vektorskih vrednosti glavnih komponenti
Figure 2 Scree-plot of inherent vector values of the main components

After the rotation using the *Varimax* rotation of factors, the **first factor** is including the variables, apparent and real UV extinction, TOC, KMnO_4 consumption, color at 455 where this factor is the most correlated with the real UV extinction and TOC variables, **second factor** is burdened by temperature, turbidity, pH and color, where there is the greatest correlation with turbidity and temperature variables. **Third factor** is alkalinity, conductivity, and total suspended solids from which are also the largest correlation coefficient, while the **fourth factor** is including the para-

prividna i prava UV ekstinkcija, TOC, potrošnja KMnO_4 , boja na 455 gde je ovaj faktor najviše korelisan sa varijablom prava UV ekstinkcija i TOC, **drugi faktor** opterećuju temperatura, mutnoća, pH i boja, gde postoji najveća povezanost sa varijablama mutnoća i temperatura. **Trećem faktoru** pripadaju alkalitet, provodljivost i ukupne suspendovane materije sa kojima ujedno postoji i najveći koeficijent korelacije, dok **četvrtom faktoru** pripadaju parametri amonijak, nitriti i nitrati. U tabeli 2 vidi se da ima puno promenljivih sa visokim koeficijentima faktorskog opterećenja, preko 0,75.

Diskriminaciona analiza će naknadno pokazati da li ipak neka od promenljivih doprinosi značajnije ukupnom varijabilitetu uzoraka vode, pa će izvršiti dodatno smanjenje dimenzionalnosti matrice.

Tabela 2. Rotirana matrica glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja

Table 2 Rotated matrix of principal components with the values of factor loadings

Parametar / Parameter	Komponenta / Component			
	1	2	3	4
Prava UV / Real UV	0,920		0,155	
TOC	0,920		0,159	
Prividna UV / Apparent UV	0,907	0,146	0,247	
KMnO_4	0,897	0,206		
Boja 455 / Color 455	0,769	0,444	0,274	0,105
Mutnoća / Turbidity	0,208	0,788	0,360	0,194
Temperatura / Temperature		-0,787		-0,258
pH	-0,170	-0,684	-0,224	0,350
Boja / Color	0,570	0,662	0,134	
Provodljivost / Conductivity	-0,225	-0,246	-0,808	
Alkalitet / Alkalinity		-0,409	-0,717	
TSS	0,324		0,694	
Amonijak / Ammonia			0,121	0,867
Nitrati / Nitrates	0,318	0,245	-0,395	0,599
Nitriti / Nitrites	0,494	0,151	0,208	0,558

3.3 Klusterska analiza (hijerarhijska i nehijerarhijska)

Za ispitivanje sličnosti objekata i njihovo grupisanje u srodne grupe primenjena je hijerarhijska klaster metoda (HCA). Deljenje dendograma kako bi dobili određen broj grupa je subjektivna procena. Primenjen je *Ward*-ov metod, gde su izdvojena tri klastera,

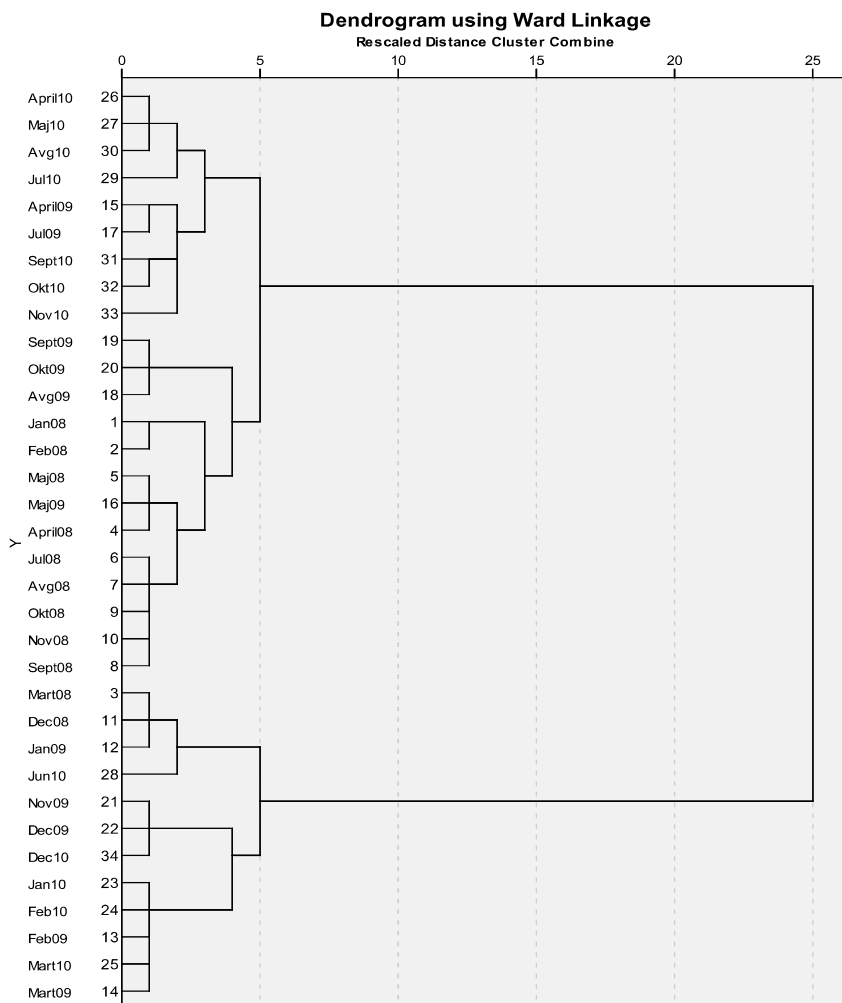
meters of the ammonia, nitrites and nitrates. Table 2 shows that there are a lot of variables with high factor loading coefficients, over 0.75.

Discriminant analysis will later show if at least some of the variables contributes significantly to total variability of water samples, and will carry out further reduction of the matrix dimensionality.

kao što je prikazano na slici 3.

3.3 Cluster analysis (hierarchical and non-hierarchical)

- **Klaster I** je nazvan **2008. godina**, s obzirom da



Hierarchical cluster method (HCA) was used for testing the similarity of objects and their grouping into related groups. Division of the dendrogram in order to get a certain number of groups is a subjective assessment. *Ward's* method was applied, abstracting three separate clusters, as shown in Figure 3.

Slika 3. Dendrogram klusterske analize uzoraka voda dobijen primenom *Ward Linkage* metode

Figure 3 Dendrogram of cluster analysis of water samples obtained using *Ward Linkage* methods

Cluster I was called **year 2008** as, based on the minimum distance values of the parameters, it consists mostly of grouped samples from 2008, in a single unit that does not have a large deviation of the measured parameters, and these values are very close to the measured values of the same parameters in the autumn months of 2009.

Cluster II is known as **year 2010** in which all measured parameters, except the winter months, show similar distance. Also, in the warmer

su se na osnovu najmanjeg odstojanja vrednosti merenih parametara većinom grupisali uzorci iz 2008. godine u jednu celinu koja nema velika odstupanja merenih pokazatelja, dok su tim vrednostima vrlo bliske i izmerene vrednosti

Tabela 3. Uticaj varijabli u razdvajanju grupa
Table 3 Influence of variables in separating groups

Parametar / Parameter	Klaster / Cluster		Greška / Error		F	Sig.
	Srednja kvadratna / Mean square	df	Srednja kvadratna / Mean square	df		
Temperatura / Temperature	0,509	2	0,040	31	12,833	0,000
Mutnoća / Turbidity	1,303	2	0,019	31	66,878	0,000
Alkalitet / Alkalinity	0,002	2	0,000	31	7,078	0,003
KMnO ₄	0,010	2	0,003	31	3,503	0,042
pH	0,177	2	0,020	31	8,971	0,001
Boja / Color	0,344	2	0,017	31	19,893	0,000
Amonijak / Ammonia	0,220	2	0,033	31	6,645	0,004
Nitriti / Nitrites	0,041	2	0,016	31	2,566	0,093
Nitrati / Nitrates	0,018	2	0,004	31	4,187	0,025
Provodljivost / Conductivity	0,004	2	0,001	31	4,600	0,018
Prividna UV / Apparent UV	0,024	2	0,007	31	3,587	0,040
Prava UV / Real UV	0,032	2	0,010	31	3,201	0,054
TOC	0,032	2	0,010	31	3,256	0,052
Boja na 455 / Color at 455	0,226	2	0,021	31	10,604	0,000
TSS	0,198	2	0,035	31	5,590	0,008



istih parametara u pretežno jesenjim mesecima 2009. godine.

- **Klaster II** je nazvan **2010. godina** u kojoj su u svim, izuzev zimskih meseci iz te godine mereni parametri pokazali slično odstupanje. Takođe, u toplijim mesecima 2009. godine, vrednosti merenih parametara ne odstupaju mnogo od vrednosti istih u 2010. godini.
- **Klaster III** za razliku od prethodna dva klastera u kome su se vrednosti merenih parametara grupisale po godinama u odgovarajuće celine (grupe), izdvaja zimske mesece 2008., 2009. i 2010. godine kao one u kojima su vrednosti merenih parametara veoma slične.
- Doprinos varijabli grupisanju u klaster preko Anova testa koji je pokazao značajnost tzv. signifikantnost (Sig.<0,05) prikazan je u Tabeli 3.

Prethodna tabela pokazuje da su gotovo sve varijable (12 ukupno) učestvovala u razdvajanju grupa, osim varijabli: nitriti, prava UV ekstinkcija i TOC. Na osnovu testa značajnosti (Anova) utvrđeno je da su temperatura, mutnoća, boja i pH, ključne promenljive koje su najviše doprinele razdvajanju ispitivanih meseci u grupe po karakterističnim vrednostima parametara kvaliteta vode.

3.4 Diskriminaciona analiza (DA)

Diskriminaciona analiza je korišćena da bi se utvrdilo da li postoji vremenska varijacija rečne vode, uzorkovane na lokaciji Makiš, tj. da se vidi da li vrednosti merenih parametara variraju sezonski tj. po mesecima uzorkovanja, i da li se na osnovu karakterističnih vrednosti parametara može izvršiti razdvajanje i klasifikacija na četiri godišnja doba: proleće, leto, jesen i zima. Na ovaj način se može izvršiti klasifikacija i karakterizacija vode po sezonama i godinama praćenja. Metodom DA izvršeno je dodatno smanjenje dimenzionalnosti matrice i redukovan broj parametara koji su najviše doprineli klasifikaciji unutar grupa entiteta (sezone tj. godišnje doba).

Korišćenjem **Stepwise** (stepenaste, korak po korak) metode izdvojene su samo dve varijable kao najznačajnije za diskriminaciju vrednosti parametara po sezonama, i to, temperatura i ukupne suspendovane materije (TSS).

Na narednim dijagramima (Slika 4 a i b) mogu se videti određene varijacije vrednosti temperature i ukupnih suspendovanih materija (TSS) po sezoni. Uočava se da je raspodela temperature po sezonama veoma slična. Zimi je u 50 % slučajeva od 9 meseci obuhvaćenih monitoringom (3 godine x 3 meseca) temperatura u rasponu od 5 do 7 °C, pritom je maksimalna temperatura 7,5 °C. U proleće u 50 % od 9 meseci temperatura varira od 10 do 16 °C, a maksimalna je 22,5 °C, a u letnjoj sezoni u 50 % od 7 ispitivanih meseci temperatura je od 22,5 do 26 °C, dok je maksimalna 27 °C. I na kraju u sezoni jesen koja je takođe obuhvatila

months of 2009, the values of the measured parameters do not deviate much from their values in 2010.

Cluster III, unlike the previous two clusters in which the values of the measured parameters were grouped by age in appropriate units (groups), points out the winter months in 2008, 2009 and 2010 as those in which the values of the parameters are similar.

Contribution of the variables grouping into clusters via ANOVA test which showed significance (sig. <0.05) is shown in Table 3.

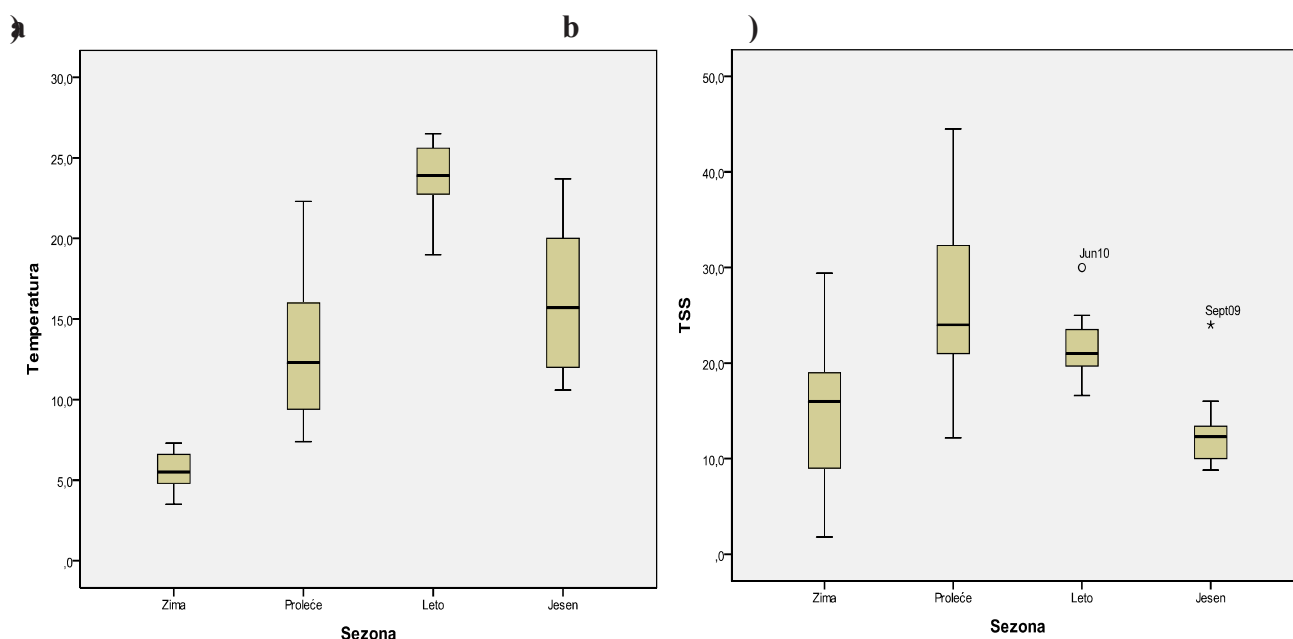
Table shows that almost all variables (12 in total) participated in the group separation, except for nitrites, real UV extinction and TOC. Based on the test of significance (ANOVA) it was revealed that the temperature, turbidity, color and pH, are key variables that contributed most to the assignment of months into the groups according to the characteristic values of water quality parameters.

3.4 Discriminant analysis (DA)

Discriminant analysis was used to determine whether there is a temporal variation of river water sampled at the location Makis, i.e. to see whether the values of the parameters vary seasonally by month of sampling, and whether it is possible to make separation and classification of the four seasons, based on the characteristic values of the parameters, into: spring, summer, autumn and winter. Discriminant analysis enables the classification and characterization of water by season and year monitoring. DA method produces extra dimensionality reduction of the matrix and the reduced number of parameters that contributed most to the classification within the group of entities (season).

Stepwise method selected only two variables as the most important for discrimination parameter values according to the seasons: temperature and total suspended solids (TSS).

In the following diagrams (Figure 4 a and b) can be seen certain variations of temperature and total suspended solids (TSS) per season. It can be seen that the temperature distribution is very similar by seasons. In winter in 50% of 9 monitored months (3 years x 3 months) temperature is in the range of 5 to 7 °C, while the maximum temperature is 7.5 °C. In the spring in 50% of 9 months the temperature varies from 10 to 16 °C and maximum is 22.5 °C and in the summer season in 50% of the tested 7 months temperatures is between 22.5 and 26 °C, while the maximum is 27 °C. And finally, in the autumn, which also included 9 months, in 50% of cases the temperature ranges from 12.5 to 20 °C, and during this period there is the greatest range of temperatures, the maximum value is 23 °C and the minimum is



Slika 4. Vremenska varijacija parametara po sezonama u reci Savi, vodozahvat Makiš, a) temperatura b) ukupne suspendovane materije (TSS)

9 meseci u 50 % slučajeva temperatura se kreće od 12,5 do 20 °C, i u tom periodu postoji najveći raspon temperature, maksimalna vrednost je 23 °C, a minimalna je 11 °C. Ekstremnih temperatura ili netipičnih vrednosti nema.

Za razliku od temperature, raspodela ukupnih suspendovanih materija po sezonama nije slična. Zimi je u 50 % od 9 obuhvaćenih meseci (trogodišnji monitoring) TSS u rasponu od 10 do 19 mg/L, veći procenat ispitivanih uzoraka po mesecima ima niži sadržaj suspendovanih materija, dok u proleće, gde postoji najveći raspon vrednosti TSS, u 50 % slučajeva od 9 praćenih meseci TSS se kreće od 21 do 32 mg/L, max TSS je 45 mg/L, a veći procenat meseci ima više vrednosti TSS. U leto u 50 % od 7 obuhvaćenih meseci vrednost je oko 20 do 24 mg/L, gde se netipična vrednost TSS-a od 30 mg/L javlja u junu 2010. godine. U jesen gde je takođe obuhvaćeno 9 meseci u 50 % slučajeva TSS se kreće od oko 10 do oko 14 mg/L, i u većem procentu ispitivanih meseci izmerene su niže vrednosti. Ekstremna vrednost TSS-a od 25 mg/L se javlja u septembru 2009. godine.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati dobijeni istraživanjima u okviru ovog rada pokazuju veliki značaj multivarijacionih statističkih tehnika za analizu i interpretaciju složenih skupova podataka, dobijenih osetljivim tehnikama merenja. Pomoću primenjenih hemometrijskih statističkih metoda, izvršena je identifikacija i distribucija izvora zagađenja i faktora odgovornih za varijabilnost parametara u vodi, što je doprinelo boljem razumevanju vremenskih/prostornih varijacija u kvalitetu vode, izvršena klasifikacija uzoraka vode, grupisanje entiteta u srodne grupe, a sve s ciljem efikasnijeg upravljanja

11 °C. Extreme temperatures or atypical values are missing.

Unlike temperature, the distribution of total suspended solids per season is not similar. In winter TSS in 50% of 9 monitored months (three-year monitoring) is in the range of 10 to 19 mg/L, a higher percentage of samples per month has a lower content of suspended solids, while in the spring, where there is the greatest range of TSS values, in 50% of 9 monitored months TSS ranges from 21 to 32 mg/L, maximum TSS is 45 mg/L, and a higher percentage of months have higher TSS values. In the summer in 50% of 7 monitored months value is about 20 to 24 mg/L, where the value of atypical TSS of 30 mg/L occurred in June 2010. In the fall where also included 9 months and in 50% of cases TSS ranges from about 10 to about 14 mg/L, and a greater percentage of monitored months has shown lower measured values. Extreme value of the TSS of 25 mg/L occurred in September 2009.

4. CONCLUSION

Research results in this paper show the great importance of multivariate statistical techniques for the analysis and interpretation of complex data sets obtained by sensitive measurement techniques. Applied chemometrics statistical methods enabled identification and distribution of pollution sources and the factors responsible for the variability in the water, contributing to a better understanding of the temporal/spatial variations in water quality, the classification of water samples, grouping entities into related groups, with the aim



kvalitetom voda.

Izborom optimalnih parametara kvaliteta vode, dakle izdvajanjem ključnih varijabli iz kompleksne matrice izvršeno je modelovanje podataka, definisane su grupe zavisnih promenljivih, klasifikovani su objekti po sličnosti, razvijeni su modeli za predviđanje parametara koji najviše doprinose razdvajanju uzoraka po lokacijama, po sezonama uzorkovanja (godišnja doba) ili po godinama praćenja.

S obzirom na korisnost i veliki potencijal hemometrijskih tehnika u svim segmentima savremenog društva, kao i ekonomski značaj pravovremenog upravljanja vodnim resursima, rezultati se mogu upotrebiti za poboljšanje monitoring sistema, tako što bi se redukovao broj parametara koje treba pratiti i smanjila frekvencija merenja, u vodovodu, industriji i drugim kategorijama društva, konkretno u JKP BVK. Prikazani rezultati se mogu primeniti i kao osnova za dalja istraživanja u ovoj oblasti, sa ciljem poboljšanja efikasnosti procesa monitoringa i poboljšanja kvaliteta vode.

of efficient water quality management.

Data modeling is performed by choosing the optimal parameters of water quality, therefore separating the key variables from the complex matrix, defining groups of dependent variables, objects are classified by similarity, and models were developed to predict the parameters that contribute most to the separation of samples per location, per sampling season or by years of monitoring.

Considering the usefulness and great potential of chemometrics techniques in all aspects of modern society, as well as economic significance of proper management of water resources, the results can be used to improve the monitoring system so as to reduced the number of parameters to be monitored and reduce the frequency of measurement in water supply systems, industry and other groups in society, particularly in the PUC BWS. Presented results can be used as a basis for further research in this area, with the aim of improving the efficiency of monitoring and improving water quality.

LITERATURA / LITERATURE

1. M. Cvjetković, Razvoj i reforme od 2000–2008, JKP BVK, Beograd (2008)
2. Javno komunalno preduzeće Beogradski vodovod i kanalizacija, Jubilej 120 godina rada i postojanja savremenog vodovoda, izložba fotografija www.bvk.co.rs (2012)
3. D.Z. Antanasijević, N.A. Lukić, V.V. Pocajt, A.A. Perić-Grujić, M.Đ. Ristić, Analiza odabranih elemenata u vodi u pogonima za pripremu vode za piće u Beogradu, *Hemijska Industrija* 65 (2011) 187–196
4. Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2007, Agencija za zaštitu životne sredine, Republika Srbija, Beograd (2008)
5. LJ. Gavrilović, D. Dukić, Reke Srbije, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (2002)
6. SRPS ISO 5667-6:1997, Kvalitet vode - Uzimanje uzoraka - Deo 6: Smernice za uzimanje uzoraka iz reka i potoka.
7. SRPS ISO 5667-11:2005, Kvalitet vode - Uzimanje uzoraka - Deo 11: Smernice za uzimanje uzoraka podzemnih voda.
8. Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu (1990)
9. T. Kowalkowski, R. Zbytniewski, J. Szpejna, B. Buszewski, Application of chemometrics in river water classification, *Water Research* 40 (2006) 744–752
10. M. Varol, B. Gökot, A. Bekleyen, B. Şen, Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey, *Catena* 92 (2012) 11–21
11. Y. Ouyang, Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis, *Water Research* 39 (2005) 2621–2635
12. P.R. Kannel, S. Lee, S.R. Kanel, S.P. Khan, Chemometric application in classification and assessment of monitoring locations of an urban river system, *Analytica Chimica Acta* 582 (2007) 390–399
13. S. Shrestha, F. Kazama, Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan, *Environmental Modelling and Software* 22 (2007) 464–475
14. E. Marengo M.C. Gennaro, E. Robotti, A. Maiocchi, G. Pavese, A. Indaco, A. Rainero, Statistical analysis of ground water distribution in Alessandria Province (Piedmont), *Microchemical Journal* 88 (2008) 167–172
15. A. Astel, M. Biziuk, A. Przyjazny, J. Namiesnik, Chemometrics in monitoring spatial and temporal variations in drinking water quality, *Water Research* 40 (2006) 1706–1716
16. N. Ruggieri, M. Castellano, M. Capello, S. Maggi, P. Povero, Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the Port of Genoa, Italy, from 2000 to 2007, *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011) 340–349
17. M.L. Wu, Y.S. Wang, C.C. Su, H. Wang, J.D. Dong, J.P. Yin, S.H. Han, Identification of coastal water quality by statistical analysis methods in Daya Bay, South China Sea, *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010) 852–860
18. Uredba o klasifikaciji voda, Službeni glasnik SRS, br 5/68.
19. Pravilnik o opasnim materijama u vodama, Službeni glasnik SRS, br. 31/82.