

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Dragana Z. Živojinović (rođ. Čičkarić)

**RAZVOJ I PRIMENA HEMOMETRIJSKIH
METODA ZA KLASIFIKACIJU I
PROCENU KVALITETA VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Dragana Z. Živojinović (ex. Čičkarić)

**THE DEVELOPMENT AND
APPLICATION OF CHEMOMETRIC
METHODS FOR THE CLASSIFICATION
AND ASSESSMENT OF WATER
QUALITY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

MENTOR

Dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor TMF-a

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Aleksandra Perić-Grujić, vanredni profesor TMF-a

Dr Boris Lončar, vanredni profesor TMF-a

Dr Antonije Onjia, naučni savetnik, INN „Vinča”

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Od početka pa do kraja rada na disertaciji uživala sam vašu bezrezervnu pomoć – stručnu i moralnu. Sada kada sam stigla do cilja želim da vam se svima iskreno, od srca, zahvalim.

Što je i prirodno ključna je bila pomoć koju mi je za sve vreme rada na doktorskoj tezi pružala moj mentor prof. dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor TMF-a. Ona se sastojala ne samo od veoma korisnih stručnih saveta, već i od snažne moralne podrške. Uzvracam joj dubokim poštovanjem i zahvalnošću. Ona je to zaslužila i kao čovek od koga sam tokom svih ovih godina našeg zajedničkog rada mnogo naučila, u nastavnom, naučnom i u ljudskom pogledu.

Značajan udeo u podršci meni i mom radu, svojim konstruktivnim sugestijama, razumevanjem, kolegijalnošću, imali su, svakako, i članovi komisije: dr Aleksandra Perić-Grujić, vanredni profesor TMF-a i dr Boris Lončar, vanredni profesor TMF-a, kojima se toplo zahvaljujem na tom i takvom pristupu. Dr Antoniju Onjiji, naučnom savetniku INN „Vinča”, zahvaljujem se na pomoći u izboru teme, kao i korisnim sugestijama o konačnom obliku i sadržaju disertacije.

Zbog nesebične pomoći koju su mi pružali u toku izrade eksperimentalnog dela dokorskog rada veliku zahvalnost dugujem: Nataši Lukić, dipl.ing.teh. i Ljiljani Vasiljević, dipl.ing.teh., iz JKP Beogradski vodovod i kanalizacija. Reči zahvalnosti upućujem i ostalim saradnicima JKP Beogradski vodovod i kanalizacija i TE „Nikola Tesla” B (Služba hemije) koji su mi svojom predusretljivošću omogućili da uspešno obavim onaj, možda, teži, složeniji eksperimentalni deo dokorskog rada.

Zahvaljujem se kolegama sa Katedre za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta na razumevanju, pomoći i moralnoj podršci.

Za sve vreme rada na disertaciji, porodica mi je pružala sve: neiscrpnu podršku, razumevanje, strpljenje i ljubav. Dugujem joj više od zahvalnosti – trajnu ljubav.

I na kraju dugujem zahvalnost, ali i izvinjenje, svima onima kojima je bilo mesto u ovom nizu, a čija sam imena nehotice izostavila.

*U Beogradu,
juna 2013. god.*

Dragana Z. Živojinović

Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode

IZVOD

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

Svakodnevno se, hemijske laboratorije i odgovarajuće službe kontrole kvaliteta suočavaju sa ogromnim brojem merenja, koja kao rezultat imaju velike baze (setove) 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 analiza doživela je značaj u savremenom društvu, i to na svim poljima, počevši od hemije i zaštite životne sredine, ali i ekonomije, marketinga, psihologije, socioloških istraživanja, pa do medicine i farmacije.

Redovno praćenje parametara u procesnoj vodi, smanjenje broja *on-line* parametara koje treba redovno pratiti i frekvencije merenja, prioritet je službi kontrole u industriji. Na osnovu prethodno definisanih ključnih promenljivih, koje se mere direktno, a preko kojih se indirektno dobijaju informacije o ostalim parametrima, zbog njihovih čvrstih korelacija, pojednostavljuje se sistem monitoringa i obezbeđuje pravovremena aktivnost u sprečavanju havarija.

U okviru ove doktorske disertacije sistemski je praćena koncentracija jonskih vrsta, kao i bitnih fizičko-hemijskih parametara u procesnoj vodi iz sistema voda-para. Izvršena je kompletna evaluacija merenja. Jonska hromatografska (IC) metoda za određivanje jona na nivou tragova (ppb-ppt) testirana je na realnim uzorcima, izvršena

je optimizacija i validacija metode. Na primeru ultračiste vode, ispitane su različite hemometrijske metode, kao što su analiza glavnih komponenti (PCA), faktorska analiza (FA), analiza grupisanja ili klasterka analiza (CA), diskriminaciona analiza (DA). Primenjena je kombinacija multivarijacionih tehnika i izvršen izbor one (onih) koja može najviše pomoći u redukciji podataka, izboru ključnih parametara, predviđanju parametara koji su najodgovorniji za varijacije u kvalitetu vode i projektovanju budućeg sistema monitoringa. Definisane su lokacije sa najvećim zagađenjem u odnosu na ispitivane elemente, kao i izvori mogućeg porekla. Na osnovu koeficijenta korelacije otkriveni su odnosi između elemenata, kao i mogući mehanizmi putem kojih ove zagađujuće materije dospevaju u ciklus voda-para. Predložen je sistem monitoringa sa redukovanim brojem parametara i smanjenom učestanošću merenja.

Drugi objekat i predmet istraživanja u ovoj disertaciji bila je sirova voda (površinska i podzemna) iz sistema JKP Beogradski vodovod i kanalizacija. 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 objavljenih u svetu se fokusira na razvijanje modela i primenu hemometrijskih metoda u proceni kvaliteta površinskih (reke, jezera, mora) i podzemnih voda. Na osnovu merenja parametra, formirane su baze podataka, tzv. *data setovi* koji su podvrgnuti multivarijacionoj analizi. Predložene su hemometrijske metode koje daju najbolje tumačenje prostorno/vremenskih varijacija i najtačnije predviđanje i modelovanje parametara koji su odgovorni za ispoljene varijacije u kvalitetu vode. Ispitani su uzroci varijacija sa svih aspekata: lokacijski, sezonski i godišnji. Otkriveni su parametri koji su doveli do svih ovih oblika varijabilnosti parametara kvaliteta vode. Izvršeno je i modelovanje pomoću metoda DA i veštačkih neuronskih mreža (ANN).

Ključne reči: voda, monitoring, jonska hromatografija, multivarijaciona analiza, faktorska analiza, analiza glavnih komponenti, klaster analiza, diskriminaciona analiza, veštačke neuronske mreže.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Kontrola kvaliteta

UDK broj:

The development and application of chemometric methods for the classification and assessment of water quality

ABSTRACT

Modern society is characterized by intensive industrialization and urbanization, leading to the depletion of natural resources and increasing threat for the environment. In terms of global development, concern about water is the same as a matter of survival of civilization. Therefore, water management and water quality control are essential social needs. Teams of experts from different scientific fields are searching for the right patterns and models for modeling of water quality parameters and prediction of variables responsible for water quality in order to discover the key variables that lead to groups of similar locations and objects, temporal and spatial variations and to identify the sources of pollution and to assess the distribution of pollution. The aim of this study was to optimize the system for monitoring and protection of water resources.

Laboratory and on-line analysis performed daily provide a huge number of data on the quality of water which should be evaluated, processed and reduced in order to obtain information that would be sufficient to indicate the water quality and that would serve as the basis for efficient modeling and management of water resources. The goal of this investigation was to apply multivariate statistical techniques and choose the most applicable one for this case. The statistical evaluation and multivariate analysis are very important in all fields, ranging from the economics, marketing, psychology, social studies, to medicine, pharmacy, and especially chemistry and environmental protection.

Regular monitoring of parameters of the process water, with the possible reduction of the number of on-line parameters that should be monitored and their frequency of measurement is important for the maintenance services in the industry. From key variables which are measured on-line, and by which indirectly the information on other parameters are received, based on their correlations, simplification of the monitoring system is enabled with less consuming activities and the same level of preventing accidents.

Within this Ph.D. thesis the concentration of ionic species and the crucial physico-chemical parameters in the process water in the water-steam systems are monitored. A complete evaluation of the measurement was performed. The ion chromatography (IC)

method for the determination of ions at trace level (ppb-ppt) was tested on real samples, and the method was optimized and validated. Different chemometric methods such as principal components analysis (PCA), factor analysis (FA), cluster analysis (CA) and discriminant analysis (DA) were applied, for the ultrapure water.

The optimal combination of multivariate techniques and the selection of one or more techniques that can be applied for the reduction of data, as well as the choice of key variables and the prediction of the parameters which are the most responsible for variations in water quality and the design of future monitoring system was investigated. The locations with the highest pollution, in respect to the analysed elements, as well as their possible origin and source was defined and investigated. The relationships between the elements and mechanisms by which these impurities get into the water-steam cycle were discovered based on the correlation coefficients. The monitoring system with a reduced number of parameters and reduced frequency of measurements is proposed as a result of this research.

The second object of the analysis within this study was the raw water (surface and groundwater) which the Belgrade Waterworks system used for processing into the drinking water. In order to define the parameters that are responsible for the change of water quality and to obtain current information on the qualitative and quantitative composition of the water, the chemometrics methods can be applied to assess the quality of surface water (Sava river) and groundwater. Based on the measured water quality parameters of the Sava river, the database (data set) that was subjected to multivariate analysis was created. The chemometric methods which give the best interpretation of the spatial/temporal variations and the most accurate prediction and modelling parameters responsible for the variations in water quality were adopted. The causes of variation in all aspects: location, seasonal and temporal were investigated. The parameters that led to all forms of variability in the water quality were revealed. The modelling based on the DA method and artificial neural network (ANN) was performed.

Keywords: Water, Monitoring, Ion chromatography, Multivariate analysis, Factor analysis, Principal component analysis, Cluster analysis, Discriminant analysis, Artificial neural network

Scientific field: Chemistry and Chemical Technology

Field of Academic Expertise: Quality Control

UDK Number:

Opis disertacije (struktura i sadržaj disertacije)

Doktorska disertacija mr Dragane Z. Živojinović „Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode” rađena je u periodu 2008-2013 na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta, pod rukovodstvom mentora prof. dr Ljubinke Rajaković. Disertacija je pisana u skladu sa metodologijom pisanja naučnog rada i sadrži sledeća poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultate i diskusiju, Zaključak i Literaturu.

Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U uvodnom delu jasno je definisan predmet istraživanja i predstavljeni su ciljevi ove doktorske disertacije. Istaknuti su najvažniji doprinosi istraživanja sprovedenih u okviru ove teze.

Teorijski deo doktorske disertacije podeljen je u tri poglavlja. U prvom poglavlju prikazani su značaj, klasifikacija i karakteristike voda, definisan je pojam, poreklo, toksičnost i biološka uloga svih konstituenata vode. Opisani su svi bitni parametri koji ukazuju na zahtevani kvalitet vode, propisan našim Pravilnicima i u skladu sa Evropskim direktivama o vodi. Navedeni su tipovi otpadnih voda i dat je pregled najčešćih i najopasnijih zagađujućih materija u vodi. Opisana je uloga i značaj procesne vode u radu industrijskih objekata, kao i zahtevane karakteristike koje napojna voda mora da zadovolji. Drugo poglavlje se bavi osnovnim aspektima hemometrije sa posebnim akcentom na multivarijacionu analizu i njenu primenu u praćenju kvaliteta vode. Opisani su razvoj, osnovni principi, mogućnosti i prednosti primene najznačajnijih hemometrijskih metoda multivarijacione analize. U trećem poglavlju dat je literaturni pregled dosadašnjih istraživanja u kojima su hemometrijske metode uspešno primenjene u analizi voda, od sirovih do otpadnih.

U Eksperimentalnom delu data je kompletna metodologija rada. Prikazane su i opisane oblasti ispitivanja, lokacije uzorkovanja, vremenski periodi i sezone u kojima je vršeno uzorkovanje. Opisana je procedura obrade „sirovih” podataka i prikazani su osnovni koraci u ispitivanju podobnosti matrice za multivarijacionu analizu. Takođe su definisane primenjene statističke metode za obradu eksperimentalnih podataka: faktorska analiza (FA), analiza glavnih komponenti (PCA), klasterska analiza (CA), diskriminaciona analiza (DA), definisani Pearson–ov i Spearman-ov koeficijent korelacije.

U delu Rezultati i diskusija prikazani su eksperimentalni rezultati istraživanja i izvršena je njihova detaljna analiza i diskusija. U prvom delu prikazana je optimizacija i validacija metoda za određivanje tragova elemenata u uzorcima ultračiste vode, kakvi su uzorci vode termoelektrana. Zatim je izvršena kompletna analiza izabраних fizičkih i hemijskih parametara kvaliteta procesne vode na obeleženim lokacijama i u različitim režimima rada termoelektralnog objekta. Nakon primene statističkih tehnika PCA/FA, HCA i DA redukovano je broje parametara, koji mogu biti predstavnici grupa, koje treba redovno pratiti i preko kojih se zbog njihovih jakih korelacionih veza sa drugim parametrima može predvideti trenutno stanje i varijabilnost u sastavu vode i pare. Predložen je redukovani sistem monitoringa sa smanjenim brojem parametara koje treba kontinualno pratiti i smanjenom učestanošću merenja.

Drugi predmet ispitivanja bile su površinska i podzemna voda koje se koriste za preradu i pripremu vode za piće koju prerađuje i potrošačima isporučuje Javno komunalno preduzeće Beogradski vodovod i kanalizacija (JKP BVK). Kompleksna matrica podataka (broj *opservacija* x broj *parametara*) podvrgnuta je hemometrijskoj analizi, primenom multivarijacionih statističkih tehnika kao što su PCA, FA, HCA, K-means, DA, ANN, 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 izabраних lokacija uzorkovanja, optimizovao i pojednostavio proces monitoringa.

Izvršeno je modelovanje parametara i predviđanje parametara koji najviše doprinose prostorno/vremenskoj varijaciji rečne vode primenom neuronskih mreža (ANN). Izvršena je uporedna analiza svih primenjenih metoda na svim uzorcima voda i istaknute su prednosti i mane hemometrijskih metoda u statističkoj analizi voda.

Na kraju disertacije su izneta zaključna razmatranja sa istaknutim rezultatima i doprinosima ovih istraživanja, dat je spisak korišćene literature, biografija kandidata sa referencama, kao i formalne strane sa izjavama o autorstvu i istovetnosti štampane i elektronske verzije rada.

Beograd, 2013

Autor

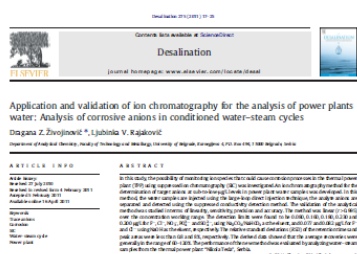
Verifikacija rezultata proisteklih iz teze u međunarodnim časopisima:

U vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M21

1. **D.Z. Živojinović, Lj.V. Rajaković, Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis of corrosive anions in conditioned water – steam cycles, *Desalination*, 275 (2011) 17–25, ISSN: 0011-9164, IF(2011)=2,590**
2. **V.N. Rajaković-Ognjanović, D.Z. Živojinović, B.N. Grgur, Lj.V. Rajaković, Improvement of chemical control in the water–steam cycle of thermal power plants, *Appl. Therm. Eng.* 31 (2011) 119–128, ISSN: 1359-4311, IF(2011)=2,064**

Rad u časopisu međunarodnog značaja M23

1. **D.Z. Živojinović, V.N. Rajaković-Ognjanović, A. Onjia, Lj.V. Rajaković, Spatial variations in the distribution of trace ionic impurities in the water–steam cycle in a thermal power plant based on a multivariate statistical approach, *Central European Journal of Chemistry*, 11(9) (2013) 1456-1470, ISSN: 1895-1066, IF(2012)=1,167**

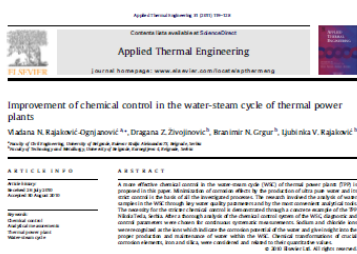


Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis of corrosive anions in conditioned water-steam cycles

Dragana Z. Živojinović*, Lj. V. Rajaković

Department of Energy and Environmental Engineering, Faculty of Energy Engineering, University of Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO
Received 15 February 2011
Received in revised form 15 July 2011
Accepted 15 July 2011
Available online 15 July 2011
Keywords: Ion chromatography; Corrosive anions; Power plants; Water-steam cycle; Desalination



Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants

Vladana N. Rajaković-Ognjanović*, Dragana Z. Živojinović*, Branimir N. Grgur*, Lj. V. Rajaković*

Faculty of Energy Engineering, University of Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO
Received 15 February 2011
Received in revised form 15 July 2011
Accepted 15 July 2011
Available online 15 July 2011
Keywords: Thermal power plants; Water-steam cycle; Chemical control; Corrosion; Impurities



Spatial variations in the distribution of trace ionic impurities in the water–steam cycle in a thermal power plant based on a multivariate statistical approach

Dragana Z. Živojinović*, Vladana N. Rajaković-Ognjanović*, Branimir N. Grgur*, Lj. V. Rajaković*

Faculty of Energy Engineering, University of Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO
Received 15 February 2011
Received in revised form 15 July 2011
Accepted 15 July 2011
Available online 15 July 2011
Keywords: Multivariate statistical approach; Trace ionic impurities; Water-steam cycle; Thermal power plant

1. Introduction
In power plants, it is essential to monitor the presence of corrosive anions in the water-steam cycle. The most common corrosive anions are sulfate, chloride, nitrate, and silicate. These anions can cause significant damage to the boiler tubes and other components of the power plant. Therefore, it is necessary to develop reliable analytical methods for the determination of these anions in the water-steam cycle. Ion chromatography (IC) is a powerful analytical technique for the determination of anions in water samples. It offers high sensitivity and selectivity, and is suitable for the analysis of complex samples. In this paper, the application and validation of IC for the analysis of corrosive anions in the water-steam cycle of a thermal power plant are presented. The results show that IC is a reliable and accurate method for the determination of these anions in the water-steam cycle.

1. Introduction
Chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants is a complex task. It involves the monitoring and control of various parameters, such as pH, conductivity, and impurity levels. The goal is to maintain the water-steam cycle in a stable and efficient state. This paper presents a method for the improvement of chemical control in the water-steam cycle. The method involves the use of advanced analytical techniques and control systems. The results show that the proposed method can significantly improve the efficiency and reliability of chemical control in the water-steam cycle.

1. Introduction
The monitoring of trace level ionic impurities throughout the power generation process is critical for the identification and prevention of corrosion products in many power plant components. The multivariate and control impurities, such as sodium, chloride, silica and other ionic species, even at low (µg/L) levels, in the whole water-steam cycle (WSC), provides valuable information regarding the source of contamination, the likely risks of component failure, and probable rates of corrosion and fouling during the start-up and shutdown of thermal power plants (TPPs). Waterborne WSC provides a comprehensive overview of the water-steam cycle (WSC) and the associated sources (wells or surface water (SW), Water B).

Verifikacija rezultata na međunarodnim i domaćim skupovima:

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini – M33

1. **D.Z. Čičkarić-Živojinović, Lj.V. Rajaković, Analysis of corrosion parameters in conditioned water-steam cycle in the power plants, Second Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe RSE-SEE 2, Book of Abstracts, p. 39, Proceedings on CD-rom, Belgrade, Serbia (2010), ISBN 978-86-7132-044-3.**

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu – M34

1. **D.Z. Živojinović, A. Perić-Grujić, S. Stanković, N. Lukić, Lj.V. Rajaković, Chemometry and metrology. Tools for extracting important information of water purification units, International Conference, *Extraction of the organic compounds*, ICEOC-2010, Voronezh, Book of abstracts, 65 (2010)**

2. **D.Z.Živojinović**, N.A.Lukić, S.S.Ražić, Lj.V.Rajaković, Assessment of river water quality by applying multivariate analysis, European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis, Belgrade, 2011, Poster CM26.

Saopštenje sa domaćeg skupa štampano u izvodu – M64

1. **D.Z.Živojinović**, N.A.Lukić, Lj.V.Rajaković, Primena multivarijantne analize u proceni kvaliteta površinske vode: reka Sava, Poster AH P5, Jubilarno 50. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Knjiga izvoda radova (2012)

Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Krajnji rezultat ove doktorske disertacije ima dvostruki značaj:

- naučni, jer je osnova celog rada bila razrada metoda i postupaka u okviru hemometrije, sa posebnim akcentom na izbor, primenu i definisanje multivarijacionih metoda za kompleksnu analizu matrica dobijenih višegodišnjim merenjem i praćenjem parametara kvaliteta različitih tipova voda;
- praktični, jer predložene metode i postupci mogu da budu primenjene za analizu realnih uzoraka vode, od ultračistih do otpadnih voda.

Na osnovu izloženog može se zaključiti da je ova disertacija svojim rezultatima dala značajan naučni doprinos pre svega u oblasti razvoja i primene hemometrijskih metoda i multivarijacione statističke analize u procesu karakterizacije, klasifikacije i procene kvaliteta voda. U okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u otkrivanju i razumevanju međusobnih odnosa pojedinih elemenata i parametara u složenom sistemu kakav je voda. Izvršen je izbor optimalnog broja parametara koji bi ukazivao na kvalitet vode, 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 ili po godinama praćenja. Rezultati ove doktorske disertacije mogu se upotrebiti za poboljšanje monitoring sistema tako što bi se redukovao broj parametara koje treba pratiti i smanjila učestanost merenja.

RAZVOJ I PRIMENA HEMOMETRIJSKIH METODA ZA KLASIFIKACIJU I PROCENU KVALITETA VODE

Sadržaj

Spisak skraćenica i simbola

Spisak slika

Spisak tabela

I UVOD..... 1

II Teorijski deo

**1. KLASIFIKACIJA VODA I PREGLED PARAMETARA BITNIH ZA
KONTROLU I PROCENU KVALITETA VODE..... 7**

1.1. Značaj vode..... 7

1.2. Osnovni pojmovi o vodi 9

1.3. Svojstva vode..... 11

1.3.1. Fizička svojstva vode 11

1.3.2. Hemijska svojstva vode..... 14

1.3.3. Mikrobiološka svojstva vode..... 19

1.3.4. Značaj merenja fizičko-hemijskih svojstava vode..... 20

1.3.5. Monitoring i kontrola kvaliteta vode..... 21

1.4. Izvori zagađenja vode 22

1.5. Klasifikacija vode 25

1.5.1. Voda za piće 25

1.5.2. Sirove vode (površinske i podzemne) 26

1.5.3. Industrijske vode 28

2. HEMOMETRIJSKE METODE MULTIVARIJACIONE ANALIZE 30

2.1. Faktorska analiza (FA)..... 35

2.1.1. Identifikovanje strukture, redukcija i dizajniranje FA..... 35

2.1.2. Pretpostavke u faktorskoj analizi za izdvajanje faktora 37

2.1.3. Interpretiranje faktora..... 38

2.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)..... 41

2.2.1. Kriterijumi i zadaci analize glavnih komponenti 41

2.2.2. Identifikacija nestandardnih opservacija PCA	44
2.2.3. Robustna analiza glavnih komponentata	46
2.3. Klasterska analiza (CA)	47
2.3.1. Mere povezanosti, udruživanja i udaljenosti između objekata.....	47
2.3.2. Hijerarhijski i nehijerarhijski metod za povezivanje objekata u klastere.....	49
2.3.3. Procena validnosti i profilisanje klastera.....	55
2.4. Diskriminaciona analiza (DA)	56
2.4.1. Indetifikacija, ocena i određivanje značajnosti diskriminacione funkcije....	57
2.4.2. Interpretacija rezultata diskriminacione analize	61
2.4.3. Formiranje klasifikacionog modela i predviđanje grupne pripadnosti.....	62
2.5. Veštačke neuronske mreže (ANN)	64
2.5.1. Principi i modelovanje veštačkih neuronskih mreža	64
2.5.2. Određivanje početnog izbora ulaznih varijabli.....	69
2.5.3. Sprovođenje treniranja, validacije i testiranja ANN.....	69
2.5.4. Tumačenje rezultata ANN i izbor najboljeg modela	70
3. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PRIMENE HEMOMETRIJSKIH METODA ZA KLASIFIKACIJU I PROCENU KVALITETA VODE.....	71

III Eksperimentalni deo

4. POSTAVKA EKSPERIMENTALNOG RADA	79
4.1. Hemijski reagensi i standardi.....	80
4.2. Procesna voda u TENT-u – Sistem voda-para.....	81
4.2.1. Priprema uzoraka iz sistema voda-para	81
4.2.2. Analitičke metode koje su primenjene u radu	83
4.2.3. Aparatura i instrumenti	84
4.2.4. Analiza podataka i primenjene hemometrijske metode.....	86
4.3. Sistem sirove vode u JKP BVK.....	87
4.3.1. Uzorkovanje	88
4.3.2. Područje ispitivanja (reka Sava).....	89
4.3.3. Analizirani parametri i analitičke metode	90
4.3.4. Primenjene multivarijacione statističke metode.....	90
4.4. Priprema podataka	91

IV Rezultati i diskusija

5. ANALIZA PROCESNE VODE – HEMOMETRIJSKI PRISTUP	95
5.1. Optimizacija i validacija IC metode za određivanje tragova anjona i katjona ..	95
5.1.1. Određivanje tragova anjona IC metodom.....	95
5.1.2. Određivanje tragova katjona IC metodom.	99
5.2. Optimizacija i validacija GF-AAS metode za određivanje tragova jona gvožđa i bakra.....	103
5.3. Određivanje svih ključnih parametara kvaliteta procesne vode	104
5.4. Multivarijaciona analiza prostorno/vremenske varijacije procesne vode u TE ...	107
5.4.1. Analiza glavnih komponenti i faktorska analiza PCA/FA	111
5.4.2. Analiza grupisanja (Klasterska analiza)	117
5.4.3. Prostorno/vremenska varijacija procesne vode primenom DA	118
5.4.4. Preporuke i rešenja za budući monitoring	124
6. ANALIZA POVRŠINSKE VODE – HEMOMETRIJSKI PRISTUP.....	125
6.1. Hemometrijska analiza površinske vode reke Save u periodu 2005-2006.	127
6.1.1. Prikaz rezultata vremenske/sezonske varijacije kvaliteta vode.....	128
6.1.2. Primena multivarijacionih metoda analize	131
6.1.2.1. Faktorska analiza i metoda glavnih komponenti FA/PCA	132
6.1.2.2. Prostorna sličnost i grupisanje.....	141
6.1.2.3. Diskriminaciona analiza sezonske varijacije savske vode	145
6.2. Hemometrijska analiza površinske vode reke Save u periodu 2008-2010.	149
6.2.1. Prikaz rezultata vremenske/sezonske varijacije kvaliteta vode.....	150
6.2.2. Primena multivarijacionih metoda analize	155
6.2.2.1. Faktorska analiza/Analiza glavnih komponenti	155
6.2.2.2. Klasterska analiza (hijerarhijska i nehijerarhijska)	162
6.2.2.3. Diskriminaciona analiza	167
7. ANALIZA PODZEMNIH VODA – HEMOMETRIJSKI PRISTUP.....	173
7.1. Prikaz rezultata vremenske/sezonske varijacije podzemne savske vode.....	175
7.2. Primena multivarijacionih metoda analize.....	179
7.2.1. Faktorska analiza i analiza glavnih komponenti FA/PCA.....	179
7.2.2. Analiza grupisanja hijerarhijskom metodom (HCA).....	184

7.2.3. Diskriminaciona analiza višegodišnje varijacije podzemne vode	186
8. PRIMENA VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA (ANN) ZA MODELOVANJE PARAMETARA KVALITETA REČNE VODE.	195
V ZAKLJUČAK	203
VI LITERATURA	209
Biografija autora	225
Izjava o autorstvu	226
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	227
Izjava o korišćenju.....	228

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

- ASRS – samoregenerišući anjonski supresor
- ANN – veštačke neuronske mreže (*artificial neural network*)
- BPK – biohemijska potrošnja kiseonika
- BPNN – backpropagation neural network
- CA – analiza grupisanja (*Cluster analysis*)
- CDA – kanonička diskriminaciona analiza (*Canonical DA*)
- CVP – ciklus voda-para
- DA – diskriminaciona analiza (*Discriminant analysis*)
- DV – rezervoar demi vode
- ETAAS – elektrotermalna atomska apsorpciona spektrometrija
- Ev – evaporator
- FA – faktorska analiza (*Factor Analysis*)
- FAAS – plamena atomska apsorpciona spektrometrija
- FAES – plamena atomska emisiona spektrometrija
- FAO – Organizacija za ishranu i poljoprivredu (*Food and Agriculture Organization*)
- GF-AAS – atomska apsorpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom
- HCA – hijerarhijska klusterska analiza
- HP – visoko zagađenje (*high pollution*)
- HPK – hemijska potrošnja kiseonika (COD, *Chemical Oxygen Damage*)
- HPLC – tečna hromatografija visokih performansi
- HPK – hemijska priprema kondenzata
- HPV – hemijska priprema vode
- IC – jonska hromatografija (*ion chromatography*)
- JKP BVK – Javno komunalno preduzeće Beogradski vodovod i kanalizacija
- K – kondenzator
- KP – kondenz. pumpa
- KT – tvrdoća karbonatna
- KMO – Kaiser-Meyer-Olkin
- LDA – linearna diskriminaciona analiza (*Linear DA*)
- LOD – granica detekcije (*limit of detection*)

- LP – nisko zagađenje (*low pollution*)
- MA – multivarijaciona analiza
- MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija
- MDL – granica detekcije metode (*method detection limit*)
- MP – srednje zagađenje (*medium pollution*)
- MSE – srednja kvadratna greška
- MSK – metasulfonska kiselina
- NR – napojni rezervoar
- NP – napojna pumpa
- NPP – naknadni pregrejač pare
- PAAS – plamena atomska apsorpciona spektrometrija
- PAH – policiklični aromatični ugljovodonici
- PCA – analiza glavnih komponenti (*Principal Component Analysis*)
- PEEK – polietar-etar keton
- PK – pomoćni kondenzat
- POM – prirodne organske materije
- PP – pregrejač pare
- PP – proizvodni pogon
- ppb – (*parts per billion, eng.*) bilioniti deo standardne koncentracije,
 10^{-9} mol/dm^3
- ppm – (*parts-per-million, eng.*) milioniti deo standardne koncentracije,
 10^{-6} mol/dm^3
- ppt – (*parts per trillion, eng.*) trilioniti deo standardne koncentracije,
 $10^{-12} \text{ mol/dm}^3$
- Preciznost – slaganje između brojeanih vrednosti pojedinačnih rezultata merenja izvršenih na potpuno isti način; reproduktivnost rezultata.
- PT – prolazna tvrdoća vode
- QDA – kvadratna diskriminaciona funkcija
- RSD – relativna standardna devijacija
- RDA – regulisana diskriminaciona funkcija
- RMSE – koren iz srednje kvadratne greške
- RV – rashladna voda

- RK – rastvoren kiseonik (*DO – dissolved oxygen*)
- RHMZ – Republički hidrometeorološki zavod
- SD – standardno odstupanje
- ST – stalna tvrdoća vode
- SPE-GC-MS – čvrstofazna ekstrakcija sa gasnom hromatografijom- masenom spektrometrijom
- SP – separator pare
- SS – zbir kvadrata (*sum of squares*)
- TSS – ukupne suspendovane materije (*Total suspended soil*)
- TVP – turbina visokoh pritiska
- TSP – turbina srednjeg pritiska
- TNP – turbina niskog pritiska
- TE – termoelektrana
- TENT B – termoelektrana „Nikola Tesla” B
- TOC – ukupni organski ugljenik (*Total Organic Carbon*)
- UI – isparivač kotla
- UV-VIS – spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra
- UT – ukupna tvrdoća vode
- ZP – zasićena para
- ZVP – zagrejač visokog pritiska
- ZNP – zagrejač niskog pritiska
- WHO – Svetska zdravstvena organizacija (*World health organization*)
- ŽO – žareni ostatak

SPISAK SLIKA

1. Slika 1.1 Raspodela ukupnih rezervi vode na Zemlji.....	7
2. Slika 1.2 Upotrebnii ciklus vode.....	10
3. Slika 1.3 Potencijalni izvori zagađenja uekosistemu.....	24
4. Slika 1.4 Tretman otpadnih voda pre ispuštanja u recipijent (vodoprijemnik).....	29
5. Slika 2.1 Pregled multivarijacionih statističkih tehnika.....	31
6. Slika 2.2 Grafička prezentacija rotacije faktora: (a) ortogonalna rotacija, (b) kosa rotacija.....	39
7. Slika 2.3 Nastajanje i redukcija glavnih komponenti a) trodimenzionalni set podataka, b) tri ortogonalne glavne komponente koje obuhvataju varijansu, c) projekcija seta podataka PC_1 i PC_2 , odbacujući PC_3	42
8. Slika 2.4 Transformacija originalnih varijabli iz trodimenzionalnog u dvodimenzionalni prostor.....	43
9. Slika 2.5 Dva primera nestandardnih opservacija.....	45
10. Slika 2.6 Dendrogram aglomerativnog grupisanja objekata, minimalna udaljenost a) pre grupisanja i b) posle grupisanja u klastere.....	49
11. Slika 2.7 Prosto jednostruko povezivanje između dve grupe, minimalna udaljenost.....	50
12. Slika 2.8 Potpuno povezivanje između dve grupe, maksimalna udaljenost.....	51
13. Slika 2.9 Prosečno povezivanje između grupa, prosečna udaljenost.....	51
14. Slika 2.10 Prosečna veza u grupama, prosečna udaljenost između uzoraka unutar grupe.....	52
15. Slika 2.11 Vord (<i>Ward</i>) metod, udaljenost aritmetičkih sredina iste grupe.....	52
16. Slika 2.12 Metod centroida, udaljenost između aritmetičkih sredina obe grupe.....	53
17. Slika 2.13 Grafička ilustracija dve grupe diskriminacione analize.....	58
18. Slika 2.14 Dve jednake i dve različite grupe i njihov diskriminacioni skor.....	59
19. Slika 2.15 Monovarijantno predstavljanje diskriminativnih Z rezultata a) dobra diskriminacija i b) loša diskriminacija grupa.....	60
20. Slika 2.16 a) Arhitektura četiri sloja <i>feed - forward</i> neuronske mreže arhitektura sa n , $n + 1$ i jednim neuronom na ulazu, sakrivenom i izlaznom sloju. b) Prikaz dešavanja u datom neuronu	65

21. Slika 2.17 Klasifikacija arhitekture feed-forward i feedback-rekurentne ANN.....	66
22. Slika 4.1 Šema ciklusa voda-para (CVP) sa označenim mestima uzorkovanja.....	82
23. Slika 4.2 Sistem sirove vode u JKP BVK, pogoni za preradu savske vode.....	87
24. Slika 5.1 Kalibracione prave za pet ispitivanih anjona u opsegu koncentracija 0,1-500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	96
25. Slika 5.2 Kalibracione prave za fluorid i hlorid u opsegu konc. 0,1-100 $\mu\text{g/L}$	98
26. Slika 5.3 Kalibracione prave za pet ispitivanih katjona u opsegu koncentracija 0,001-1,0 mg L^{-1}	100
27. Slika 5.4 Reprezentativni hromatogrami za mešane standarde u opsegu 1,0-1000,0 $\mu\text{g/L}$	101
28. Slika 5.5 Verovatnoća normalne raspodele krive za originalne podatke: (a) Ca i (b) Cl.....	109
29. Slika 5.6 Verovatnoća normalne raspodele krive za <i>log</i> -transformisane podatke: (I) Ca i (II) Cl.....	110
30. Slika 5.7 Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti (<i>eigenvalue</i>) glavnih komponenti-dijagram prevoja (<i>Scree plot</i>).....	113
31. Slika 5.8 Dijagram faktorskih opterećenja (<i>factor loadings</i>) elemenata u uzorcima iz CVP.....	114
32. Slika 5.9 Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja u prostoru.....	116
33. Slika 5.10 Dendrogram klusterske analize za ispitivane parametre u uzorcima voda primenom <i>Ward Linkage</i> metode.....	117
34. Slika 5.11 Raspodela jona gvožđa i bakra u zavisnosti od mesta uzorkovanja i režima rada TE (a) Fe i (b) Cu.....	119
35. Slika 5.12 Dizajn optimalnog monitoring sa pregledom ispitivanih parametara u TE Nikola Tesla.....	123
36. Slika 6.1 Vremenska varijacija suspendovanih materija u savskoj vodi u periodu 2005–2006.....	128
37. Slika 6.2. Vremenska varijacija nitrit-jona u savskoj vodi u periodu 2005–2006.	128
38. Slika 6.3. Vremenska varijacija sadržaja jona gvožđa u savskoj vodi u periodu 2005–2006.....	129
39. Slika 6.4. Vremenska varijacija rastvorenog kiseonika u savskoj vodi u periodu 2005–2006.....	129

40. Slika 6.5. Vremenska varijacija temperature savske vode kod Makiša u periodu 2005–2006.....	130
41. Slika 6.6 Vremenska promena parametra provodljivost u savskoj vodi (2005-2006).....	130
42. Slika 6.7. Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti (<i>Scree Plot</i>).....	138
43. Slika 6.8 Dijagram faktorskih opterećenja u 3D prostoru.....	140
44. Slika 6.9 Dendrogram klusterske analize za ispitivane parametre u uzorcima vode primenom <i>Ward Linkage</i> metode.....	142
45. Slika 6.10 Kanonička diskriminaciona funkcija, dijagram rasipanja izdvojenih parametara po sezonama (1=proleće, 2=leto, 3=jesen, 4=zima).....	147
46. Slika 6.11 Sezonska varijacija parametara savske vode, PP Makiš, izdvojenih pomoću DA.....	148
47. Slika 6.12 Sezonska varijacija temperature savske vode, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	150
48. Slika 6.13 Sezonska varijacija boje savske vode, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	151
49. Slika 6.14 Sezonska varijacija mutnoće savske vode, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	151
50. Slika 6.15 Sezonska varijacija sadržaja TSS u savskoj vodi, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	152
51. Slika 6.16 Sezonska varijacija pH savske vode, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	152
52. Slika 6.17 Sezonska varijacija nitrit-jona u savskoj vodi, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	153
53. Slika 6.18 Sezonska varijacija nitrat-jona u savskoj vodi, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.	153
54. Slika 6.19 Sezonska varijacija amonijačnog azota u savskoj vodi, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.....	154
55. Slika 6.20 Sezonska varijacija ukupnog organskog ugljenika u savskoj vodi, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010.	154
56. Slika 6.21 Dijagram prevoja svojstvenih vektorskih vrednosti glavnih komponenti (<i>Scree plot</i>).....	159

57. Slika 6.22 Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja u 3D prostoru.....	160
58. Slika 6.23 Dendrogram klusterske analize uzoraka voda dobijen primenom <i>Ward Linkage</i> metode.....	162
59. Slika 6.24 Vremenska varijacija parametara po sezonama u reci Savi, vodozahvat Makiš, a) temperatura b) ukupne suspendovane materije.....	171
60. Slika 7.1 Beogradski vodovodni sistem. Sirova voda, mapa beogradskih izvorišta (bunara) podzemnih voda.....	174
61. Slika 7.2 Vremenska varijacija temperature, PP Bežanija, uporedni prikaz za period 2008-2010.....	176
62. Slika 7.3 Vremenska varijacija mutnoće, PP Bežanija, uporedni prikaz za period 2008-2010.....	176
63. Slika 7.4 Vremenska varijacija sadržaja gvožđa, PP Bežanija, uporedni prikaz za period 2008-2010.....	177
64. Slika 7.5 Vremenska varijacija sadržaja mangana, PP Bežanija, uporedni prikaz za period 2008-2010.....	177
65. Slika 7.6 Vremenska varijacija sadržaja nitrita, PP Bežanija, uporedni prikaz za period 2008-2010.....	178
66. Slika 7.7 Vremenska varijacija sadržaja nitrata, PP Bežanija, uporedni prikaz za period 2008-2010.....	178
67. Slika 7.8 Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti (<i>eigenvalue</i>) glavnih komponenti pomoću dijagrama prevoja - <i>Scree-plot</i>	180
68. Slika 7.9 Dijagram glavnih komponenti u rotiranom 3D prostoru sa raspodelom faktorskih opterećenja.....	184
69. Slika 7.10 Dendrogram klusterske analize za ispitivane parametre u uzorcima voda primenom <i>Ward Linkage</i> metode i kvadrata Euklidove distance.....	185
70. Slika 7.11 Dijagram rasipanja izdvojenih parametara oko grupnih centroida, po godinama praćenja.....	191
71. Slika 7.12 Prikaz vremenske promene parametara po godinama praćenja koji su izdvojeni DA metodom a) mutnoća, b) pH, c) amonijak, d) provodljivost i e) tvrdoća.....	194
72. Slika 8.1 Model sa dva skrivena sloja <i>feed-forward</i> neuronske mreže (FF-BP NN).....	197

73. Slika 8.2 Dijagram rasturanja predviđene od izmerene vrednosti za rastvoreni kiseonik u toku dvogodišnjeg praćenja.....	198
74. Slika 8.3 Dijagram rasturanja predviđene od izmerene vrednosti za posmatranu varijablu BPK ₅ u toku dvogodišnjeg praćenja.....	199
75. Slika 8.4 Dijagram rasipanja ostataka od predviđene vrednosti za rastvoreni kiseonik.....	200
76. Slika 8.5 Dijagram rasipanja ostataka od predviđene vrednosti za biohemijsku potrošnju kiseonika.....	200
77. Slika 8.6 Grafikon značajnosti uticaja nezavisnih promenljivih na RK i BPK.....	202

SPISAK TABELA

1. Tabela 1.1 Zahtevi za čistoću vode prema nameni (u mg/L).....	23
2. Tabela 1.2 Tipovi i izvori zagađenja i njihov uticaj na ekosistem.....	24
3. Tabela 4.1 Karakteristični podaci o visinskoj koti, pritisku i temperaturi uzoraka..	83
4. Tabelea 4.2 Kontrolni i dijagnostički parametri, karakteristične vrednosti i analitički instrumenti.....	83
5. Tabela 4.3 Operativni parametri koji se koriste za separaciju anjona i katjona supresivnom jonskom hromatografijom pod izokratskim uslovima brzine protoka.....	85
6. Tabela 5.1 Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije za pet ispitivanih anjona.....	97
7. Tabela 5.2 Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije za ispitivane anjone (F i Cl).....	98
8. Tabela 5.3 Preciznost (<i>RSD</i>) površina i visina pikova za fluoride i hloride.....	99
9. Tabela 5.4 <i>RSD</i> površina i visina pikova i <i>recovery</i> za pet ispitivanih katjona.....	102
10. Tabela 5.5 Eksperimentalno određene granice detekcije za pet ispitivanih katjona.....	102
11. Tabela 5.6 Parametri koji su se pratili on-line ili merili off-line u TENT-u B u periodu uzorkovanja.....	105
12. Tabela 5.7 Određivanje jonskih vrsta u CVP (normalan režim).....	106
13. Tabela 5.8 Određivanje jonskih vrsta u CVP (kretanje bloka).....	106
14. Tabela 5.9 Određivanje jonskih vrsta u CVP (puštanje bloka u rad).....	107
15. Tabela 5.10 Deskriptivna statistika za koncentracije elemenata u 33 uzoraka vode i pare.....	108
16. Tabela 5.11 Pearson-ova korelaciona matrica za mikroelemente u uzorcima iz CVP-a.....	111
17. Tabela 5.12 Objašnjenje ukupne varijanse preko svojstvenih vrednosti primenom PCA.....	114
18. Table 5.13 <i>Varimax</i> rotacija faktora za elemente u uzorcima vode iz TENT-a.....	115
19. Tabela 5.14 Test jednakosti grupa varijabli.....	120

20. Tabela 5.15 Koeficijenti klasifikacijske funkcije.....	121
21. Tabela 5.16 Rezultati klasifikacije dobijeni primenom DA <i>stepwise</i> metode.....	121
22. Tabela 6.1 Deskriptivna statistika rezultata analize fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode reke Save 2005-2006.....	127
23. Tabela 6.2 Pearson-ova korelaciona matrica za fizičko-hemijske parametre vode reke Save (2005–2006).....	134
24. Tabela 6.3 KMO i Bartlett-ov test.....	135
25. Tabela 6.4 Rezultati PCA ispitivanih parametara u uzorcima vode, PP Makiš (2005–2006).....	136
26. Tabela 6.5 Komunaliteti promenljivih.....	137
27. Tabela 6.6 Matrica izdvojenih komponenti primenom FA.....	139
28. Tabela 6.7 Matrica rotiranih komponenti posle primene <i>Varimax</i> rotacije.....	141
29. Tabela 6.8 Finalni klaster centri.....	143
30. Tabela 6.9 Rastojanje između finalnih klaster centara.....	144
31. Tabela 6.10 Uticaj varijabli u razdvajanju grupa.....	144
32. Tabela 6.11 Test jednakosti grupa varijabli.....	145
33. Tabela 6.12 Koeficijenti klasifikacijske funkcije.....	146
34. Tabela 6.13 Rezultati klasifikacije dobijeni primenom DA <i>Stepwise</i> metode.....	146
35. Tabela 6.14 Deskriptivna statistička analiza rezultata fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode reke Save 2008-2010.....	149
36. Tabela 6.15 KMO i Bartlett-ov test.....	155
37. Tabela 6.16 Pearson korelaciona matrica za fizičko-hemijske parametre vode reke Save (2008–2010).....	156
38. Tabela 6.17 Komunaliteti izvornih varijabli.....	157
39. Tabela 6.18 Objašnjenje ukupne varijanse preko svojstvenih vrednosti.....	158
40. Tabela 6.19 Prvo određivanje faktora.....	159
41. Tabela 6.20 Rotirana matrica glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja.....	161
42. Tabela 6.21 Pripadnost ispitivanog entiteta klasteru.....	164
43. Tabela 6.22 Finalni klaster centri.....	165
44. Tabela 6.23 Sličnost klastera na osnovu razlike između finalnih klaster centara.....	166
45. Tabela 6.24 Uticaj varijabli u razdvajanju grupa.....	166

46. Tabela 6.25 Test jednakosti grupa varijabli.....	167
47. Tabela 6.26 Koeficijent kanoničke korelacije.....	168
48. Tabela 6.27 Koeficijenti korelacije parametara i diskriminacionih funkcija.....	168
49. Tabela 6.28 Diskriminacijska funkcija Wilks-ova Lambda.....	169
50. Tabela 6.29 Koeficijenti klasifikacijske funkcije.....	169
51. Tabela 6.30 Klasifikacija rezultata primenom stepenaste metode DA.....	170
52. Tabela 7.1 Mereni parametri, korišćene oznake i jedinice i analitičke metode.....	174
53. Tabela 7.2 Deskriptivna statistika rezultata analize fizičko-hemijskih parametara kvaliteta podzemne vode – PP Bežanija.....	175
54. Tabela 7.3 Rezultati PCA za uzorke podzemnih voda iz sistema PP Bežanija.....	179
55. Tabela 7.4 Pearson-ova korelaciona matrica za fizičko-hemijske parametre podzemne vode, podstanica Bežanija.....	181
56. Tabela 7.5 Prvo određivanje faktora.....	182
57. Table 7.6 Rotirana matrica glavnih komponenti.....	183
58. Tabela 7.7 Test jednakosti grupa varijabli.....	187
59. Tabela 7.8. Koeficijent kanoničke korelacije.....	187
60. Tabela 7.9. Koeficijenti korelacije parametara i diskriminacionih funkcija.....	188
61. Tabela 7.10 Wilks-ov Lambda koeficijent značajnosti.....	188
62. Tabela 7.11 Koeficijenti Fišerove klasifikacijske funkcije.....	189
63. Tabela 7.12 Rezultati klasifikacije dobijeni primenom DA <i>Stepwise</i> (korak po korak) metode.....	190
64. Tabela 8.1 Informacije o zadatim parametrima pri projektovanju mreže.....	196
65. Tabela 8.2 Značaj uticaja nezavisnih promenljivih na raspodelu RK i BPK ₅	201

I UVOD

U okviru analitičke hemije razvijaju se i primenjuju metode kvalitativne i kvantitativne hemijske analize, od klasičnih do instrumentalnih. Pravilan izbor pouzdanih metoda, pravilna primena tehnike rada, izbor i primena odgovarajuće opreme omogućava dokazivanje i određivanje hemijskog sastava uzorka, procenu kvaliteta uzorka, praćenje hemijskih reakcija, kontrolu procesa hemijske industrije i praćenje parametara bitnih za zaštitu životne sredine. Merenje parametara kvaliteta osnov su multidisciplinarnе povezanosti sa drugim srodnim naučnim disciplinama kao što su metrologija i hemometrija.

Rezultati hemijskih analiza su rezultati hemijskog merenja. Hemijska merenja u okviru metrologije imaju specifično mesto zbog kompleksnosti metoda merenja. Tumačenje i izdvajanje bitnih veličina u okviru velikog broja podataka predmet je izučavanja hemometrijskih metoda. Kompromis između egzaktnih metroloških zahteva i rešavanja hemijskog problema predstavlja presek optimalnog broja parametara koji omogućuju procenu kvaliteta uzorka i preciznosti kojom se ti parametri mere.

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 neki fizičko-hemijski parametri (temperatura, pH, boja, mutnoća, provodljivost). U preliminarnim ispitivanjima analizirane su: površinska voda (reka Sava) i podzemna bunarska voda (u priobalju Save) iz sistema JKP Beogradski vodovod i kanalizacija (BVK) i procesna voda (TE Nikola Tesla). Analiza i statistička obrada svih rezultata urađena je primenom hemometrijskih metoda multivarijacione analize. U tom cilju primenjen je i razvijen kompletan hemometrijski pristup u fizičko-hemijskoj analizi vode.

U zavisnosti od koncentracije, većina ovih elemenata u sirovoj vodi, kao i u vodi za piće, je nepoželjna jer je toksična, pa je stoga neophodno redovno praćenje njihovog prisustva, koncentracije i distribucije u životnoj sredini. Jedan od bitnijih zadataka u

cilju očuvanja i zaštite životne sredine je i potpuna eliminacija ili smanjenje koncentracije zagađujućih materija u vodi.

Priroda i koncentracija primesa, a posebno jonskih vrsta u procesnoj vodi predstavljaju prvi faktor koji određuje primarni kvalitet vode i određuje mogućnosti njene primene. Jedan od najvažnih uslova za sprečavanje i smanjenje korozije u industrijskim procesima, a posebno u sistemu voda-para u termoelektranama je održavanje koncentracije katjona (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}), anjona (Cl^- , SO_4^{2-}) i nekih jedinjenja (H_2SiO_3 , NH_3 , O_2 , CO_2) u okviru dozvoljenih vrednosti. U uslovima visokih temperatura i visokog pritiska dolazi do formiranja naslaga u svim delovima sistema voda-para i razvoja korozije.

Dobijeni eksperimentalni rezultati o sadržaju elemenata i jedinjenja u uzorcima sirovih površinskih i podzemnih voda, kao i procesnih industrijskih voda obrađeni su hemometrijskim metodama u cilju dobijanja informacija o njihovom ponašanju i poreklu, raspodeli prisutnih elemenata u uzorcima vode, njihovoj prostorno/vremenskoj varijaciji, otkrivanju međusobnih odnosa i izdvajanju ključnih parametara koji doprinose promenljivosti kvaliteta vode. Predmet rada u predloženoj disertaciji je razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju, karakterizaciju i multiparametarsku optimizaciju kvaliteta vode.

Hemometrijske metode, određuju nekoliko pravaca u istaživanju i proceni kvaliteta vode i klasifikaciji voda. Multivarijantne statističke tehnike identifikuje 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, metoda najbližeg suseda (*K-nearest neighbour method*, KNN), 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 sve češće koriste veštačke neuronske mreže (*Artificial neural network*, ANN) i nezavisno modelovanje slaganjem grupa (*Soft independent modeling by class analogy*, SIMCA).

Izabrane multivarijacione statističke tehnike proučene su i razrađene u ovom radu na primeru sveobuhvatne analize i procene kvaliteta vode. Izvršena je

karakterizacija i klasifikacija kvaliteta odabranih tipova voda i evaluacija podataka o zagađujućim materijama. Na izabranim lokacijama, uzorkovani su uzorci vode i izvršena je kompletna hemijska analiza uzoraka. Praćeno je preko 20 fizičko-hemijskih parametara bitnih za kvalitet vode, na različitim lokacijama, u višegodišnjem periodu i u različitim sezonama. Kompleksna matrica podataka, dobijena prethodnim postupcima fizičko-hemijske instrumentalne analize, podvrgnuta je statističkoj evaluaciji primenom tehnika CA, PCA, FA, DA, ANN. Na ovaj način izvršeno je određivanje prirodnih grupa (klastera) lokacija sa sličnim karakteristikama zagađivača u klasificiranju voda u skupove, identifikacija i izbor ključnih promenljivih i otkrivanje mogućih izvora zagađenja i uticaj na kvalitet vode.

U preliminarnim ispitivanjima analizirani su i sistematizovani eksperimentalni podaci hemijskih laboratorija i stručnih službi koje vrše permanentnu analizu vode. Primenom najnovijih dostignuća u ovoj oblasti, sistematizovani su podaci publikovani poslednjih godina u domaćoj i inostranoj literaturi o metodama i postupcima u analizi voda, kao i primeni hemometrijskog pristupa u analizi voda.

Na izabranim lokacijama markirane su ključne pozicije, tzv. kontrolno-analitička mesta na kojima su uzorkovani uzorci, analizirani i praćeni parametri kvaliteta vode, kako bi se stekao uvid u trenutno stanje i održavao kvalitet vode u propisanim granicama.

U eksperimentalnom delu analizirane su serije reprezentativnih uzoraka uzorkovanih u različitim periodima i određenim vremenskim intervalima, na sadržaj kontrolnih parametara. Izvršen je izbor optimalnog broja parametara za analizu, koji direktno ukazuju na zahtevani kvalitet vode. Zatim su metode za multivarijacionu analizu parametara primenjene za statističku obradu podataka i izbor ključnih parametara kvaliteta. Na osnovu dobijenih rezultata prikazana je raspodela pojedinih parametara kvaliteta vode, predviđen je tok njihovog kretanja. Na osnovu kompleksne analize predložene su hemometrijske metode za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode.

Za hemijska merenja (određivanje i proveru) koncentracija makro, mikro i elemenata u tragovima primenjene su sledeće analitičke tehnike: plamena atomska apsorpciona (FAAS), plamena atomska emisiona spektrometrija (FAES) i atomska apsorpciona spektrometrija sa elektrotermalnom atomizacijom (ETAAS ili GF-AAS).

Za merenje koncentracija jonskih vrsta u tragovima primenjene su sledeće analitičke tehnike: jonska hromatografija (IC), spektrofotometrijske metode i jon-selektivne elektrode (ISE).

Za određivanje koncentracije organskih jedinjenja korišćene su sledeće analitičke tehnike: gasna hromatografija (GC), UV-VIS i infracrvena (IR) spektrofotometrija i merenje ukupnog organskog ugljenika (TOC).

Za obradu rezultata hemijskih merenja i izbor ključnih parametara kvaliteta vode (koji su izmereni sa zahtevanom preciznošću i tačnošću) razrađene su i primenjene sledeće hemometrijske metode: analiza glavnih komponenti, PCA, faktorska analiza, FA, analiza grupisanja ili klusterska analiza, CA (hijerarhijska klaster analiza, HCA i nehijerarhijska K-means), linearna diskriminaciona analiza, LDA i veštačke neuronske mreže, ANN.

Predmet rada ove doktorske teze bio je analiza svih ključnih parametara kvaliteta vode, u procesnoj, kao i u površinskoj i podzemnoj vodi. Primenjene su instrumentalne metode visoke osetljivosti: IC za analizu i praćenje tragova anjona i katjona u sistemu i GF-AAS za analizu tragova teških metala. Pored IC i GF-AAS tehnike koje su bile primenjene za analizu tragova jona, bila je izvršena sveobuhvatna analiza kvaliteta vode. Izvršena su merenja provodljivosti (konduktometrija), pH vrednosti (potenciometrija), sadržaja silicijuma, amonijaka (spektrofotometrija).

Doprinosi ove doktorske disertacije su dvostruki:

- naučni, jer je osnova celog rada bila razrada metoda i postupaka u okviru analitičke hemije, sa posebnim akcentom na izbor, primenu i definisanje hemometrijskih metoda za kompleksnu analizu matrica podataka dobijenih višegodišnjim merenjem i praćenjem parametara kvaliteta različitih tipova voda;
- praktični, jer predloženi postupci mogu biti ugrađeni u moderan sistem savremene analitičke kontrole u laboratorijama i službama hemije u procesnoj industriji i vodovodu.

Poseban naučni doprinos ove doktorske disertacije ogleda se u sistematskom ispitivanju kvaliteta vode (površinske, podzemne i procesne) primenom izabranih analitičkih metoda i multivarijacionih hemometrijskih tehnika za ispitivanje uzroka prostorno/vremenske varijacije u kvalitetu vode. U okviru ove doktorske disertacije

ostvaren je značajan doprinos u otkrivanju i razumevanju međusobnih odnosa pojedinih elemenata i parametara u složenom sistemu kakav je voda.

IC metoda, prethodno razvijena u magistarskom radu, za određivanje jona na nivou tragova (ppb-ppt) testirana je na realnim uzorcima procesne vode iz termoelektrane, izvršena je optimizacija i validacija metode. U literaturi ima malo podataka o hemometrijskoj analizi ultračistih voda. Razlozi su osetljivost merenja, reproduktivnost rezultata, niske granice detekcije i zahtev za velikom preciznošću, tačnosti i ponovljivosti merenja. Dobijene vrednosti su često ispod granice detekcije. Upravo zato, poseban doprinos se ogleda u pokušaju primene različitih hemometrijskih metoda na primeru analize ovog tipa vode i izboru tehnika koje najviše mogu pomoći u projektovanju budućeg sistema monitoringa. Na osnovu statističke evaluacije procenjeni su izvori mogućeg porekla nečistoća, izabrani parametri koji će biti predstavnici grupa u *on-line* monitoringu i grupisani uzorci prema sličnosti u grupe (klastere). U ovom radu predložen je pojednostavljen sistem monitoringa sa redukovanim brojem parametara i smanjenom frekvencijom merenja.

U drugom delu istraživanja izvršena je karakterizacija i procena kvaliteta površinske (rečne) i podzemne vode, koje se koriste za preradu i pripremu vode za piće koju prerađuje i potrošačima isporučuje JKP BVK. Snabdevanje Beograda vodom uglavnom je iz reke Save i bunara u priobalju Save. Ispitivan je sastav i fizičko-hemijski parametri kvaliteta sirove vode u kontrolnim laboratorijama u sistemu JKP BVK. Baza podataka dobijena od službi JKP BVK poslužila je kao osnova za primenu i razradu hemometrijskih metoda. Izvršena je sveobuhvatna analiza svih uzoraka vode i izvršena klasifikacija i procena varijacije kvaliteta sirove vode. Predložene su hemometrijske metode koje daju najbolje tumačenje prostorno/vremenskih varijacija i najtačnije predviđanje parametara koji su odgovorni za ispoljene varijacije u kvalitetu vode. Na taj način, može biti smanjen broj kontrolnih parametara i učestalost merenja. Takođe, grupisanjem uzoraka po sličnosti/diferencijaciji u pogledu parametara kvaliteta, može se redukovati i broj mernih mesta, tzv. kontrolnih tačaka. Izvršena je uporedna analiza svih primenjenih metoda na svim uzorcima voda i istaknute su prednosti i mane hemometrijskih metoda u statističkoj analizi voda. Na osnovu opsežnog pregleda literature, može se zaključiti da se istraživanja u okviru ove doktorske disertacije uklapaju u svetske trendove i ukazuju na značaj i aktuelnost proučavane problematike.

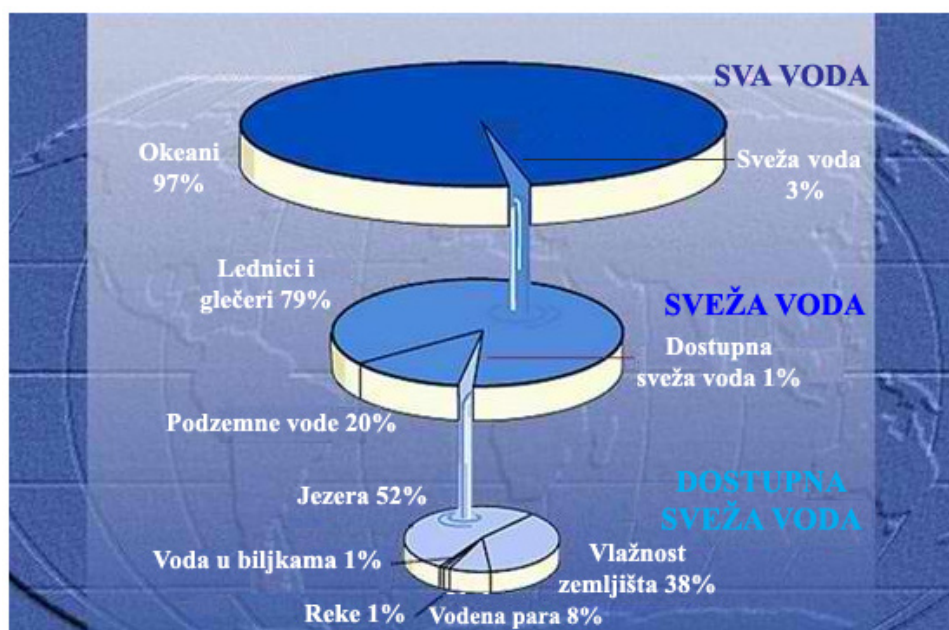
II TEORIJSKI DEO

Ono što je retko, skupo je. Voda kao najvažnija stvar na svetu, naprotiv, nema cenu.
(Platon, 427-347. godine p.n.e.)

1. KLASIFIKACIJA VODA I PREGLED PARAMETARA BITNIH ZA KONTROLU I PROCENU KVALITETA VODE

1.1 ZNAČAJ VODE

Voda je najvažniji i najrasprostranjeniji prirodni resurs, i od suštinskog je značaja za sve žive organizme^{1,2}. Život je nastao u vodi i postoji zahvaljujući vodi. Hidrosfera je samo jedan deo globalnog ekološkog sistema. Hidrosfera je omogućila nastanak biosfere. Voda zauzima ogroman deo površine planete Zemlje, kada se saberu svi okeani, mora, reke i jezera. Međutim, samo je mali deo te ogromne količine dostupan ljudima, u smislu da ga mogu koristiti za piće i druge potrebe. Ukupna količina vode na našoj planeti procenjuje se na oko 1 400 miliona km³, od čega se samo 2,5 % odnosi na slatku vodu, pa čak je i od te količine samo 20 % pogodno da se uz relativno malu obradu (prečišćavanje i dezinfekciju) iskoristi za ljudske potrebe. Slika 1.1 pokazuje kružni grafikon raspodele vode na Zemlji. Samo 2,6 milijardi ljudi na Zemlji u ovom momentu raspolaže minimalnim sanitarnim uslovima koji se odnose i na vodosnabdevanje, oko 1,1 milijarda ljudi nema pristup čistoj pijaćoj vodi, dok oko polovina stanovništva zemalja u razvoju pati od bolesti prouzrokovanih neispravnom vodom za piće.^{3,4}



Slika 1.1 Raspodela ukupnih rezervi vode na Zemlji⁵

Osim za piće,^{6,7} voda je ljudima neophodna i za pripremanje hrane, održavanje higijene,⁸ kao i za mnogobrojne procese u industriji i poljoprivredi. U svetskoj potrošnji vode, poljoprivreda ima udeo od 90 %, a industrija i domaćinstva po 5 %. Zagađenje podzemnih voda nastaje upravo zbog poljoprivrednih aktivnosti, koje podrazumevaju korišćenje veštačkih đubriva.^{9,10,11} Ona takođe služi kao rastvarač, supstrat, ili katalizator u industrijskim hemijskim reakcijama.^{12,13,14}

Od kategorije o kojoj se u prošlosti nije vodilo preterano računa, voda je u 21. veku postala najznačajniji strateški prirodni resurs. Ako se kaže da je 20. vek karakterisala globalna borba za premoć oko kontrolisanja izvora nafte, tako se smatra da je 21. vek – vek borbe za kontrolu preostalih izvora čiste vode. Kažemo preostalih, iako voda spada u takozvane „obnovljive“ resurse. Naime, voda u prirodi kruži i stalno prolazi kroz cikluse eksploatacije, upotrebe, ispuštanja nakon korišćenja i povratka u ciklus u vidu atmosfere ili tekuće vode. Međutim, voda se u toku tih prolazaka kroz cikluse menja, najčešće u negativnom smislu, odnosno opterećuje se štetnim materijama i zagađivačima biološkog, hemijskog ili radiološkog porekla.¹⁵ Sačuvati preostalu čistu vodu i smanjiti zagađenje u procesu njene eksploatacije predstavljaju osnovne ciljeve u ovom veku, jer ljudska vrsta, kao i sav živi svet na našoj planeti direktno zavisi od količine i kvaliteta vode.^{16,17}

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. Bez obzira na ogromne raspoložive količine vode u prirodi, čija se upotrebljivost iz dana u dan značajno smanjuje zagađivanjem, postaje očigledno da voda nije neograničen prirodni resurs, da postojeći izvori čiste vode nisu nepresušni, te da se voda mora planski i racionalno koristiti. Stoga upravljanje vodama i kontrola kvaliteta voda postaju suštinska društvena potreba.¹⁸

Najkvalitetniju vodu imaju Finska, Kanada, Novi Zeland, Velika Britanija, Japan, Norveška, Rusija, Južna Koreja, Švedska i Francuska, a situacija je najteža u pustinjskim i pulupustinjskim oblastima u podsaharskoj Africi i Aziji. Istraživanje koje je sproveda FAO, rangiralo je Srbiju na 47. mesto od 180 zemalja po količini i kvalitetu resursa vode.¹⁹ To znači da Srbija ne spada u zemlje siromašne vodom, ali ni onoliko bogate koliko se prethodnih decenija mislilo. Međutim, nizak stepen istraženosti i

eksploatacije prirodnih izvora (procenjuje se da ih ima oko 1300, ispitano ih je oko 250, a eksploatiše se tek svaki deseti od njih), daje mogućnost Srbiji da se u ovoj oblasti razvije i popne se na postojećoj rang-listi FAO. Sa druge strane, kao i sve slabije razvijene zemlje, i Srbija se dosta neekonomski i neekološki ponaša prema tim rezervama, naime, procenjuje se da gubitak u smislu nepovratnog oticanja neiskorišćene vode iznosi čak 5-10 m³ svake sekunde. Pored toga, relativno niska cena vode iz vodovoda, kao i enormno velika potrošnja vode za Evropske uslove (Srbi troše duplo veću količinu vode mesečno po stanovniku od, na primer, Francuza, dnevna potrošnja je 350 L/stanovniku), doprinose pogoršanju situacije. Oko 40 % stanovništva u Srbiji, koje živi u seoskim područjima pije vodu koja nije pod redovnom kontrolom nadležnih Zavoda za zaštitu zdravlja (ili Zavoda za javno zdravlje). Cilj i obaveza državnih organa je da se sprovedu mere koje bi omogućile da 90 % stanovništva bude snabdeveno vodom iz bezbednih i kontrolisanih sistema.²⁰

1.2 OSNOVNI POJMOVI O VODI

Voda u hidrosferi kruži kroz lavirint puteva koji čine hidrološki ciklus. Ovaj ciklus predstavlja jedan zatvoren sistem, koji nema početak ni kraj i u kome se razni procesi: isparavanje (evaporacija), transpiracija, kondenzacija, precipitacija i infiltracija neprekidno odvijaju. Kruženje vode podrazumeva neprekidni proces razmene vode između atmosfere, površinske i podzemne vode, tla i živog sveta. Isparavanjem sa velikih vodenih površina (okeana, mora, jezera, reka), zemlje i biljaka voda odlazi u gornje slojeve atmosfere gde se kondenzuje u vidu oblaka, da bi se kao atmosferske padavine (kiša, sneg, rosa, grad) ponovo vratila na zemlju. Na svom putu kroz atmosferu ona rastvara različite gasove prisutne u vazduhu, pre svega kiseonik i ugljen dioksid, ali i neke vrlo štetne gasove kao što su sumporni i azotni oksidi, a sakuplja i razne nečistoće kao što su čestice čađi, prašine, bakterije i sl. Dalje na svom putu kroz različite slojeve zemlje do nekog vodonepropusnog sloja, ona rastvara različite soli, kao i neke organske materije, tako da se u prirodi nikad ne nalazi čista. Sa površine tla voda koja potiče od padavina može da otiče u reke, mora i okeane (površinsko oticanje) ili ukoliko se nađe na propustljivoj podlozi prodire u unutrašnjost zemljišta (infiltracija). Deo infiltrirane vode zadržava se u površinskom sloju zemlje, odakle može prodiranjem da otekne u rečne tokove. Deo vode usvajaju biljke preko korena, a preko lisnih

površina ponovo isparava u atmosferu (proces transpiracije).²¹ Proces kruženja vode u prirodi veoma je važan jer se tako neprekidno vrši izmena i obnavljanje slatkih voda na Zemlji, a u oblastima gde je ljudska aktivnost smanjena one se održavaju relativno nezagađenim.²²

Organizovano snabdevanje vodom bilo je jedna od osnovnih briga ljudi od postanka čovečanstva. Veća naselja razvijala su se, upravo, u oblastima koje su obilovala vodom i gde su postojali prirodni uslovi za vodosnabdevanje stanovništva i poljoprivrede, a kasnije i industrije.

Naime, voda koja se u trenutku vodozahvata izdvaja iz hidrološkog ciklusa, radi korišćenja od strane čoveka, biva uključena u tzv. upotrebnii ili antropogeni ciklus. Upotrebnii ciklus vode predstavlja kruženje vode između izvorišta i korisnika, i obuhvata pripremu vode za određenu upotrebu, kao i prečišćavanje otpadne vode koja pri toj upotrebi nastaje. Upotrebnii ciklus vode, sa svim sastavnim elementima, prikazan je na slici 1.2. Na slici su naznačeni tokovi prirodnih, prečišćenih i otpadnih voda u tri najznačajnija segmenta upotrebe koji čine: domaćinstva, industrija i poljoprivreda.



Slika 1.2 Upotrebnii ciklus vode²³

Procenjuje se da čovečanstvo svake godine ukupno potroši oko 4 000 km³ vode. Od ukupne količine vode koja se crpi najviše se potroši u poljoprivredi, zatim u industriji i domaćinstvima. U različitim delovima sveta, u zavisnosti od mogućnosti i potreba, crpe

se različite količine vode. Ako se posmatra ukupna količina potrošene vode, najveći potrošači su Indija, Kina, SAD, Pakistan, Japan, Tajland, Indonezija, Bangladeš, Meksiko i Rusija.²⁴

Naime, svaka država zakonskom regulativom propisuje kvalitet vode za piće i zahtevani kvalitet otpadnih voda koje se mogu ispuštati u recipijente - prijemnike vode.²⁵ Odvođenje otpadnih voda i prečišćavanje do zadovoljavajućeg stepena postaje zakonska obaveza svih korisnika voda, što je od posebnog značaja u velikim urbanim i industrijskim sredinama koje proizvode ogromne zapremine otpadnih voda.^{26,27,28}

1.3 SVOJSTVA VODE

Danas se retko mogu naći izvorišta sa dovoljnim kapacitetom vode koja se bez dodatne obrade može direktno koristiti kao voda za piće ili za industrijske potrebe. Zbog toga, pravilan izbor efikasnog sistema za obradu vode zahteva prethodno sistematska ispitivanja i proveru kvaliteta sirove vode. Za ocenu kvaliteta vode vrši se analiza fizičkih, hemijskih i mikrobioloških (bakterioloških) svojstava. Tek kada je voda potpuno definisana (kvalitativno i kvantitativno) može se projektovati uređaj ili sistem za obradu vode koji će funkcionisati efikasno i ekonomično. Definisane svojstava vode, koja u potpunosti određuju kvalitet vode, neophodno je za sve tipove vode: sirovu (svežu) vodu, vodu za piće, procesnu vodu, kao i za otpadnu vodu.

1.3.1 Fizička svojstva vode

Čista voda nema boju, ukus ni miris. Gustina vode je 1 kg/L i ova vrednost se uzima kao standard za određivanje gustine drugih supstanci. Čista voda je dobar rastvarač, a loš provodnik električne struje. Pri normalnom pritisku voda mrzne, odnosno prelazi u led, na temperaturi od 0 °C, a ključa, tj. prelazi u vodenu paru na 100 °C. Ukoliko se pritisak menja, menja se i temperatura prelaska vode u drugo agregatno stanje (na primer, voda na vrhu Mont Everesta ključa na samo 68 °C).²¹

Gustina vode: Gustina se menja sa temperaturom i pritiskom. Gustina vode zavisi i od rastvorenih soli. Što je količina rastvorenih soli veća, veća je i gustina vode. Povećanje temperature dovodi do smanjenja gustine. Međutim, zavisnost gustine vode od temperature pokazuje izvesnu nepravilnost. U intervalu temperature od 0 °C do 4 °C gustina vode raste i na 4 °C dostiže svoj maksimum, da bi daljim povećanjem

temperature gustina počela da opada. Ovakva nepravilnost zavisnosti gustine od temperature se tumači fizičkom strukturom vode.

Temperatura vode je veoma bitan parametar kvaliteta za procenu upotrebljivosti vode kao i za ispuštanje otpadnih voda u prirodni recipijent. Temperatura utiče na celokupan akvatični život, na brzinu odvijanja svih hemijskih i biohemijskih reakcija u vodenoj sredini, kao i na procese u postrojenjima za preradu vode. Od temperature zavisi i rastvorljivost kiseonika i drugih gasova u vodi. Temperatura prirodnih voda zavisi od izvora i porekla vode. Podzemne vode odlikuje relativno postojana temperatura, koja se kreće oko 10 °C. Veće razlike u temperaturi ukazuju na uticaj površinske vode, a kvalitet može biti narušen i posle obimnih padavina. Temperatura površinske vode je veoma promenljiva i varira u zavisnosti od klimatskog područja, i to u širokom opsegu od 0 do 30 °C. Optimalna temperatura vode za piće kreće se u intervalu od 8 do 12 °C, ali se može koristiti i voda čija je temperatura između 5 i 15 °C. a za industrijske potrebe temperatura površinske vode obično ne bi trebalo da bude veća od 28 °C.

Boja vode predstavlja pravu, realnu boju vode iz koje je mutnoća prethodno uklonjena filtracijom ili centrifugom. Čista voda je bezbojna. Ukoliko je voda obojena, boja može biti posledica prisustva obojenih rastvorenih materija (na primer joni gvožđa i mangana), koloidno dispergovanih materija, humusnih i tresetnih materijala, planktona, akvatičnog korova i industrijskih otpadnih materija. Žuta ili smeđa boja vode potiče od organskih materija (humusnih kiselina) i od prisustva Fe^{3+} -jona. Vode u kojima je prisutna mala količina rastvorenog kiseonika po pravilu imaju tamniju boju koja potiče od delovanja aerobnih mikroorganizama. Boja zavisi i od uslova osvetljenja, površine vode, apsorpcije i odbijanja svetlosti, dubine, prozirnosti, planktona, pritoka.

Miris vode može biti prirodnog ili veštačkog porekla. Većina organskih i neka neorganska jedinjenja, svojim prisustvom ili dužim stajanjem u vodi daju neprijatan miris i ukus. Navedene materije mogu biti veštačkog porekla iz komunalnih i/ili industrijskih otpadnih voda, a mogu biti iz prirodnih izvora. Prisustvo zagađivača koji vodi daju miris može se osetiti čak i kada su njihove koncentracije reda veličine nekoliko $\mu\text{g/L}$.

Ukus vode treba da je osvežavajući. Prirodne vode po ukusu mogu biti slane (zbog viška natrijum-hlorida), gorke (zbog prisustva soli magnezijuma, posebno $MgSO_4$), slatke ili kisele. Soli gvožđa, cinka, mangana, bakra, kalijuma i drugih elemenata, takođe mogu uticati na ukus vode. Voda za piće, kao i napojna voda u prehrambenoj, pivarskoj i farmaceutskoj industriji mora biti praktično bez mirisa i ukusa.

Mutnoća vode je optičko svojstvo vode i najviše zavisi od sadržaja suspendovanih materija i dimenzija njihovih čestica. Mutnoća sirove prirodne vode predstavlja indikator opšteg kvaliteta vode, kao i promena kvaliteta usled zagađenja. Generalno posmatrano mutnoća je izraženija kod površinskih voda, dok je kod podzemnih voda koje se sporije kreću i pokretanje čestica slabije. Merenje mutnoće vode značajno je i kod određivanja stepena efikasnosti procesa (koagulacije, flokulacije i filtracije) u sistemu za preradu vode.

Sadržaj ukupnih čvrstih materija u prirodnoj ili otpadnoj vodi analitički se definiše kao ukupan suvi ostatak koji ostaje posle potpunog uparavanja uzorka vode na 105 °C. Ukupne čvrste materije definisane na ovaj način, filtracijom se mogu razdvojiti na suspendovane tj. nefiltrabilne (kao što su pesak, grube gline, krečnjak i druge mineralne materije) i filtrabilne čvrste materije koje ostaju u filtriranoj vodi, a čine ih koloidne i rastvorene materije. Sadržaj ukupnih čvrstih materija u vodi izražava se kao suvi i žareni ostatak.

Radioaktivnost vode se meri u akreditovanim laboratorijama. Najveći deo radioaktivnosti u površinskim vodama potiče od prirodnih radionuklida beta emitera. Aktivnosti dugoživećih radionuklida veštačkog porekla (cezijum 137), su ispod granice detekcije u rečnim vodama. Ovaj radionuklid se nalazi u sedimentu reke ispod novo sedimentiranih slojeva.

Elektroprovodljivost predstavlja meru ukupnog sadržaja elektrolita u vodi, a izražava se u $\mu S/cm$. Elektroprovodljivost predstavlja sposobnost nekog vodenog sistema da provodi električnu struju. Svako odstupanje izmerenih u odnosu na uobičajene vrednosti elektroprovodljivosti izaziva sumnju na zagađenje vode. Merenje elektroprovodljivosti predstavlja brz i pouzdan način praćenja rada i kontrole postrojenja za pripremu vode.

Elektroprovodljivost se meri direktno i kontinualno pomoću konduktometra sa protočnom ćelijom.

1.3.2 Hemijska svojstva vode

Hemijska svojstva vode mogu se proceniti analizom opštih parametara: pH-vrednosti, alkaliteta, prolazne i ukupne tvrdoće, aciditeta, slobodne ugljene kiseline, hlorida, fluorida, sulfata, nitrata, nitrita, amonijum-jona, azota, kalcijuma, magnezijuma, gvožđa, mangana, itd. Svi navedeni parametri se mogu grupisati u tri osnovne grupe kojima se definiše kvalitet prirodnih i otpadnih voda:

- sadržaj organskih materija,
- sadržaj neorganskih materija i
- sadržaj rastvorenih gasova.

pH-vrednost predstavlja negativni logaritam koncentracije vodonikovih jona ima veliku ulogu u proceni kvaliteta vode. pH vrednost vode utiče na koroziju, utiče na procese obrade vode, ima značajan efekat na žive organizme u vodi. pH može da utiče i na raspodelu drugih parametara vode. pH vrednost površinskih voda kreće se u intervalu 6,0–8,5,²⁹ a u vodi za piće 6,8–8,5.³⁰ Potpuno čista voda je neutralnog karaktera, a bazni karakter ima morska voda (pH=8,0). Kiselost utiče i na rastvaranje soli azota i fosfora koji su veoma važni za razvoj vodenih biljaka i planktonskih organizama.

Alkalitet vode potiče od prisustva bikarbonata (HCO_3^-), karbonata (CO_3^{2-}) i hidroksid-jona (OH^-) koji potiču od soli i hidroksida alkalnih i zemnoalkalnih metala: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Najčešći oblik alkaliteta su bikarbonati, pošto oni nastaju u vodi usled delovanja CO_2 na karbonatne stene. I soli nekih organskih kiselina, koje su otporne na biohemijsku oksidaciju, takođe doprinose alkalitetu prirodnih voda. Ukupni alkalitet jednak je zbiru karbonatnog, hidrogenkarbonatnog i hidroksilnog alkaliteta.

Tvrdoća vode predstavlja ukupan sadržaj jona Ca^{2+} i Mg^{2+} u vodi, koji potiču od odgovarajućih rastvorenih soli: bikarbonata, sulfata, hlorida i silikata. U SI sistemu jedinica, ukupna tvrdoća vode izražava se kao $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Prolaznu tvrdoću (PT) čine Ca^{2+} i Mg^{2+} -joni u ravnoteži sa HCO_3^- -jonima, dok stalnu tvrdoću (ST) čine Ca^{2+} i Mg^{2+} joni koji su u ravnoteži sa drugim anjonima. Ukupna tvrdoća predstavlja zbir

prolazne i stalne tvrdoće: $UT=PT+ST$. Tvrdoća vode je glavni uzročnik pojave kamenca u razmenjivačima toplote, kotlovima i cevnom sistemu, pa se smanjuje ili potpuno uklanja postupcima omekšavanja vode koji podrazumevaju procese dekarbonizacije i demineralizacije.

Ugljen-dioksid u prirodnim vodama može biti u slobodnom obliku (koji se naziva agresivni CO_2), vezan u obliku karbonata (potpuno vezan) ili u obliku hidrogen-karbonata (poluvezan). Ugljen-dioksid u vodenu sredinu dospeva iz atmosfere ili u njoj nastaje u procesima disanja, a troši se u procesu fotosinteze i hemijskih reakcija. Prirodne vode obično sadrže malo ugljendioksida koji tu dospeva iz atmosfere. CO_2 je nepoželjan sastojak svih voda, s obzirom na to da lako stupa u hemijske reakcije sa mnogim materijalima sa kojima je u kontaktu, pospešujući procese korozije, a visoke koncentracije ugljen-dioksida toksično deluju na vodene organizme.

Sadržaj hlorida u vodi utiče na salinitet vode. Prosečan sadržaj hlorid-jona u morskoj vodi kreće se oko 18 g/L. Uobičajeni sadržaj hlorida u većini površinskih i podzemnih voda je mali i obično iznosi do 50 mg/L, a skoro nikada ne prelazi vrednost od 200 mg/L. Povećani sadržaj hlorida u slatkim prirodnim vodama predstavlja relativno pouzdan indikator zagađenja. Veća količina hlorida u vodi štetna je za čoveka, a pored toga izaziva i koroziju metalnih cevi. Hloridi se iz vode uklanjaju demineralizacijom.

Sadržaj fluorida u obliku fluorid-jona u prirodnim vodama uglavnom je veoma nizak i kreće se do oko 3 mg/L (a veoma retko i do 8 mg/L). Sadržaj fluorida u vodi za piće je takav da zadovoljava dnevne potrebe ljudskog organizma za fluorom. Povišen sadržaj fluora u vodi ima štetno dejstvo za čoveka. Optimalan sadržaj fluora u vodi za piće propisan pravilnikom³¹ kreće se između 1 i 1,5 mg/L.

Sulfati su uobičajeni sastojak većine prirodnih voda u koje dospevaju usled rastvaranja gipsa, $CaSO_4$ (ulazi u sastav sedimentnih stena), oksidacije sulfida i sulfita u toku aeracije površinskih voda i ispuštanja industrijskih otpadnih voda u prirodne tokove. Sulfati kalcijuma i magnezijuma prouzrokuju tvrdoću vode koja stvara tvrd sulfatni kamenac u parnim kotlovima i razmenjivačima toplote, pa je njihovo prisustvo u vodi nepoželjno. U anaerobnoj sredini izvesne bakterije u odsustvu nitrata koriste sulfate kao izvor kiseonika i proizvode sumpor-vodonik koji stvara neprijatan miris otpadne vode.

Fosfor. Najčešći pojavni oblik fosfora u prirodnim i otpadnim vodama su fosfati i to kao ortofosfati, polifosfati i organofosfati. Visok sadržaj fosfora u vodi ukazuje na prisustvo velikog broja algi i drugih planktona. Sadržaj fosfora ne bi trebao da bude veći od 30-50 $\mu\text{g/L}$. Podzemne vode sadrže zanemarljivo male količine fosfata. Prisustvo fosfata u površinskim vodama je posledica ispuštanja komunalnih otpadnih voda koje sadrže sintetičke deterdžente na bazi fosfata, površinskog oticanja sa poljoprivrednog zemljišta i industrijskih otpadnih voda. Fosfor je jedan od glavnih uzročnika eutrofikacije.

Azot, zajedno sa fosforom, predstavlja glavni stimulator procesa eutrofikacije - ubrzanog degradiranja kvaliteta vodenih ekosistema zbog stimulisanja biohemijskih procesa i stvaranja štetnih bioprodukata.

Nitrati i nitriti se smatraju indikatorima fekalnog zagađenja. U sirovim vodama ne bi trebalo da bude više od 10 mg/L izraženo kao N (azot). Azot je makro-nutrient, neophodan za razvoj biljaka. U prirodnim vodama se nalazi u obliku: amonijačnog, nitritnog, nitrarnog i organskog azota. Amonijačni azot se pri vrednostima $\text{pH} < 7$ nalazi u obliku NH_4^+ -jona, dok se pri $\text{pH} > 7$ nalazi kao slobodni hidratizirani amonijak, NH_3 . Povećana koncentracija nitrita u vodi, uz povišeni sadržaj amonijaka, ukazuje na fekalnu zagađenost. Nitrati su krajnji oksidacioni stepen azota. Sadržaj nitrata u prirodnim vodama je u stalnom porastu zbog povećane upotrebe mineralnih đubriva u poljoprivredi.

Gvožđe u obliku jona predstavlja nepoželjni sastojak vode, jer boji uređaje i materijale, daje vodi neprijatan ukus i stvara teškoće u toku industrijskog korišćenja vode kao i tokom pripreme vode za piće. Rastvorni oblici gvožđa su Fe^{2+} i Fe^{3+} -joni i kompleksna jedinjenja. Koloidni i suspendovani oblici gvožđa su $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS i organska jedinjenja gvožđa. Voda koja sadrži visoku koncentraciju gvožđa je neukusna i nije pogodna za piće, ostavlja mrlje na rublju posle pranja. U podzemnim vodama koncentracije rastvorenog gvožđa su veće nego u površinskim jer je u njima snižena koncentracija rastvorenog kiseonika koji lako oksidiše jone gvožđa do teško rastvornog taloga. Oblik u kome će gvožđe biti prisutno u podzemnoj vodi zavisi od njene pH vrednosti, sadržaja rastvorenog kiseonika i sastava zemljišta kroz koje ta voda protiče.

Održavanjem pH vrednosti vode iznad 7,2 u distribucionom sistemu, takođe se sprečava taloženje gvožđa. Sadržaj gvožđa u pijaćoj vodi limitiran je na 0,3 mg/L.³⁰

Mangan se u prirodnim vodama ređe nalazi od gvožđa, ali ima dosta slično dejstvo gvožđu: deluje koroziono, daje vodi neprijatan bljutav ukus, ostavlja fleke na rublju, može usloviti razvoj manganoznih bakterija, uzrokuje stvaranje pahuljica, mutnoću vode i taloženje. Uglavnom je zastupljen u podzemnim vodama u obliku Mn^{2+} -jona, gde redukcionim uslovi u pogledu kiseonika dovode do koncentracija mangana od 1,3 mg/L u neutralnoj, a čak 9,6 mg/L u kiselj vodi. U Pravilniku za vodu za piće propisan je maksimalan sadržaj mangana od 0,05 mg/L.³⁰

Teški metali (Ni, Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Hg i drugi) često predstavljaju zagađivače prisutne u industrijskim otpadnim vodama. Uz odgovarajući tretman ovako zagađenih otpadnih voda, sadržaj teških metala u efluentu redukuje se na propisani nivo. Međutim, nije retkost da ovi zagađivači u većoj količini dospeju u prirodne vodotokove u slučaju iznenadnog izlivanja otpadnih voda – incidentnog zagađenja. Iako neki od navedenih metala predstavljaju tzv. mikronutrijente, koji su u malim količinama esencijalni za žive organizme u vodi, prisustvo u vodi u koncentracijama većim od potrebnih, može imati toksično dejstvo na vodeni živi svet i na indirektno korisnike takve vode.

Organske materije u prirodnim, a posebno u otpadnim vodama mogu imati značajan udeo kao zagađivači. U prirodnim vodenim sistemima mogu biti zastupljene u obliku prirodnih organskih materija (POM) i sintetičkih jedinjenja koja proizvodi čovek. Najveći procentualni udeo u prirodnim organskim materijama imaju huminske materije, 80-95 % dok 5-20 % čine šećeri, proteini, masne kiseline i ostala organska jedinjenja. U sintetička organska jedinjenja spadaju: sapuni i deterdženti, pesticidi, rastvarači, kiseline i baze i nafta i naftni derivati. Mnoga od ovih jedinjenja imaju toksično i kancerogeno dejstvo na organizme.

Pesticidi i druge hemikalije koje se koriste u poljoprivredi, sadrže jedinjenja koja su toksična za mnoge oblike života, te danas predstavljaju izuzetno značajne zagađivače površinskih voda. U prirodne vodotokove ova jedinjenja dospevaju uglavnom površinskim spiranjem sa poljoprivrednog zemljišta. U pesticide spada velika grupa prirodnih i sintetizovanih jedinjenja veoma različitog hemijskog sastava.

Ukupan sadržaj organskih materija u otpadnoj vodi može se posredno odrediti merenjem sledećih fizičko – hemijskih parametara:

- biohemijske potrošnje kiseonika (BPK),
- hemijske potrošnje kiseonika (HPK) i
- ukupnog organskog ugljenika (TOC).

Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK) predstavlja kiseonični ekvivalent, količinu kiseonika u mg/L koja je potrebna da se tokom inkubacije na 20 °C i u tami, u datom periodu obezbedi oksidacija biorazgradljivih (organskih) materija koje se nalaze u otpadnoj vodi. Za potpunu oksidaciju biorazgradivih organskih materija (čime se dobija vrednost ukupne BPK) obično je potrebno dosta vremena (21 do 28 dana), jer je u pitanju veoma spor proces. U praksi se najčešće koristi parametar BPK_5 , vreme (5 dana) za koje se na temperaturi od 20 °C oksidiše 60 do 70 % prvobitno prisutne organske materije.

Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) se kao i BPK koristi za izražavanje stepena zagađenosti otpadnih voda organskom materijom. HPK predstavlja kiseonični ekvivalent sadržaja organskih materija u otpadnoj vodi, koje su podložne hemijskoj oksidaciji (najčešće pomoću jakih oksidacionih sredstava $K_2Cr_2O_7$ ili $KMnO_4$). Većina organskih jedinjenja podložna je hemijskoj oksidaciji, pa je vrednost HPK veća od vrednosti BPK za isti uzorak vode. Ta razlika je veća ukoliko je u otpadnoj vodi prisutno više biorezistentnih materija..

Utrošak $KMnO_4$ je parametar za izražavanje sadržaja organskih materija u vodi, pošto je ovo oksidaciono sredstvo ranije korišćeno za određivanje HPK („utrošak kiseonika iz permanganata”). Nedostatak ove metode predstavlja činjenica da utrošak $KMnO_4$ zavisi od vrste organskog jedinjenja koje se oksidiše. Događalo se da su ovako dobijene HPK vrednosti bile niže od odgovarajućih BPK vrednosti.

Ukupan organski ugljenik (*eng. Total Organic Carbon, TOC*) predstavlja hemijski pokazatelj stepena zagađenosti otpadnih voda. Iskazuje sadržaj organske materije u vodi, a izmerena vrednost izražava se u $mg\ C\ L^{-1}$. Obično daje tačnije vrednosti nego BPK i HPK parametri. Danas za brzo i precizno određivanje TOC parametra koristi specijalan aparat – analizator ugljenika, čiji se rad zasniva na katalitičkoj oksidaciji

organske materije do CO₂ i H₂O. TOC vrednost predstavlja značajan parametar pri karakterizaciji otpadnih voda.

Rastvoren kiseonik je nephodan za sve aerobne oblike života u vodi. Značajan je za biološku oksidaciju i kapacitet samoprečišćavanja prirodnih voda. Sadržaj rastvorenog kiseonika se smatra pouzdanim indikatorom opterećenja vode organskim materijama. Rastvoreni kiseonik je takođe i važan element korozije gvožđa i čelika naročito u sistemima za distribuciju vode i u parnim kotlovima. U industriji se napojna voda oslobađa kiseonika fizičkim i hemijskim metodama. Za otpadne vode, prisustvo rastvorenog kiseonika je poželjno, jer sprečava pojavu neprijatnih mirisa i prelazak otpadne vode u septično stanje.

1.3.3 Mikrobiološka svojstva vode

Karakterizacija prirodnih i otpadnih voda mikrobiološkim parametrima predstavlja veoma značajan segment analize voda. Ispitivanje mikrobioloških svojstava ima najveći značaj kod voda koje se direktno ili indirektno koriste kao voda za piće, napojna voda u prehrambenoj i industriji bezalkoholnih pića i farmaceutske industriji.^{7,12,14}

Za veliki broj mikroorganizama voda predstavlja prirodno stanište, u kome oni omogućavaju održavanje ekosistema i njegov funkcionalni integritet. Mikroorganizmi aktivno učestvuju u transformaciji organske materije, i u različitim procesima njene degradacije, pa kao takvi zauzimaju posebno mesto u biogeochemijskim procesima kruženja materije i energije u jednom vodenom ekosistemu. Pored toga, određene mikrobiološke kulture se koriste u biološkom prečišćavanju otpadnih voda, pa se stoga može zaključiti da su navedeni mikroorganizmi korisni u prirodnim vodama.

Sa druge strane, u vodu mogu dospeti i oni mikroorganizmi čije prirodno stanište nije voda. Oni najčešće dospevaju u prirodnu vodu izlivanjem kanizacionih voda i septičkih jama. Ova vrsta zagađenja prirodnih voda – fekalna kontaminacija predstavlja najveću opasnost po zdravlje ljudi, pa stoga ima najveći sanitarno – medicinski značaj. Najznačajniji mikrobiološki (bakteriološki) indikatori fekalnog zagađenja su bakterije (*Escherichia coli*, termotolerantne i druge kolimorfne bakterije), fekalne streptokoke, kao i sulfit-redukujuće klostridije. Bakterije *E. coli*, koje se posebno ispituju pri bakteriološkoj analizi voda, preporučena je od strane Svetske zdravstvene organizacije (WHO) kao osnovni indikator kvaliteta vode za piće sa

sanitarnog aspekta. Ispitivanja kvaliteta vode sa sanitarnog aspekta vrše se razrađenim i standardizovanim metodama koje su definisane zakonskom regulativom svake zemlje.²⁵ U našoj zemlji je na snazi Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće,³⁰ koji propisuje vrste laboratorijskog pregleda vode i mikrobiološke pokazatelje koje je potrebno ispitati u pojedinim okolnostima. Procena kvaliteta vode može se izvršiti i na osnovu pojedinih specifičnih biljnih i životinjskih organizama, kao i mikroorganizama prisutnih u jednom vodenom ekosistemu, imajući u vidu činjenicu da neki organizmi žive u izuzetno čistoj vodi, dok su se drugi prilagodili uslovima koji vladaju u veoma zagađenim vodama.

1.3.4 Značaj merenja fizičko-hemijskih svojstava vode

Merenjem fizičko-hemijskih parametara vode dobijaju se osnovne informacije o njenom kvalitetu. To se najčešće radi na taj način što se sakupljaju uzorci vode i analiziraju u laboratoriji. Uzorkovanje, odnosno prikupljanje manjih količina vode sa pažljivo izabranih mesta, je veoma važna karika u procesu analize voda. Nepravilno uzeti uzorci predstavljaju veoma čest izvor grešaka u celom procesu dobijanja podataka o osobinama vode. Moderna oprema koja se postavlja na obalama vodotokova ili mostovima može u određenim zadatim vremenskim periodima automatski da prikuplja i analizira uzorke vode. Na ovaj način se postiže brže i tačnije dobijanje informacija o trenutnom kvalitetu vode.³² Analiza uzoraka se vrši u laboratorijama. Uzorci se najpre pripremaju za analizu, a potom i analiziraju. Na kraju analize se dobijaju podaci koji se obrađuju i tumače. Na ovaj način se dobijaju pouzdane informacije o kvalitetu vode u datom vremenu i prostoru.³³ Pored toga, dobijeni podaci o sastavu voda osim uvida u stanje voda pomažu i u proceni efekta koji voda ima na organizme koji u njoj žive ili mogu poslužiti za identifikovanje izvora zagađenja, kao i za planiranje upravljanja vodenim resursima.³⁴

Osim trenutnog stanja vode, važno je i praćenje promena njenih karakteristika tzv. monitoring. Rezultati monitoringa predstavljaju osnove za održavanje kvaliteta voda i planiranja strategije za njihovo korišćenje.²¹ Da bi se monitoring uspešno sproveo, potrebno je izvršiti pažljivo planiranje. Osnovno planiranje monitoringa treba da obuhvati sledeće: određivanje mesta gde će se prikupljati uzorci, određivanje parametara koji će se analizirati i koliko često će se uzorci prikupljati i analizirati (učestalost merenja).³⁵

1.3.5 Monitoring i kontrola kvaliteta vode

Kako bi se omogućilo utvrđivanje efekta mera za efikasno upravljanje vodom i pratio status podzemnih i površinskih voda neophodno je obezbediti sisteme monitoringa. U monitoring treba uključiti i postrojenja za preradu industrijskih i komunalnih otpadnih voda, poljoprivredu, šumarstvo, rudarstvo, rukovanje otpadom i ostale aktivnosti koje mogu imati uticaj na stanje voda.

Sistemom monitoringa, odnosno praćenja stanja voda, obezbeđuje se:

- utvrđivanje kvalitativnog (biološkog i hemijskog) i kvantitativnog stanja voda;
- ustanovljavanje tačkastih izvora zagađenja i procena njihovog uticaja na zagađenje voda;
- ustanovljavanje i karakterizacija izvora difuznog zagađenja i procena njihovog uticaja na zagađenje voda;
- određivanje sektora koji doprinose zagađenju (industrijski, komunalni, poljoprivredni i dr.);
- utvrđivanje uticaja čovekovih aktivnosti na stanje voda i
- utvrđivanje uticaja crpljenja podzemnih i površinskih voda na količinu i kvalitet voda.

Sistem monitoringa sastoji se od:

- nadzornog monitoringa;
- operativnog monitoringa;
- istraživačkog monitoringa;
- monitoringa zaštićenih oblasti.

Nadzorni monitoring se vrši radi dobijanja podataka o kvalitetu svih voda unutar oblasti, ocenjivanja dugoročnih promena prirodnih uslova i ocenjivanja dugoročnih promena koje su uzrok intenzivne ljudske delatnosti.

Operativni monitoring obezbeđuje više detalja za procenu voda u kojima postoji rizik da se stanje pogorša, kao i odabir programa mera koje je neophodno preduzeti za poboljšanje kvaliteta i procenu njihovog efekta.

Istraživački monitoring se vrši kada se žele pronaći razlozi prelaska graničnih vrednosti, razlozi za nepostizanje ekoloških ciljeva i radi utvrđivanja uticaja slučajnih zagađenja.

Monitoring zaštićenih područja se vrši kako bi se utvrdilo i pratilo stanje u posebno definisanim područjima površinskih i podzemnih voda. Ova područja uključuju:

- izvorišta vode za ljudsku upotrebu;

- područja namenjena zaštiti ekonomski važnih akvatičnih vrsta;
- vode namenjene rekreaciji;
- područja osetljiva na prekomerni unos nutrijenata;
- područja značajna za zaštitu staništa i očuvanje raznovrsnosti živog sveta, posebno vrsta direktno zavisnih od vode.

Sistematski monitoring i kontrolu kvaliteta voda u Republici Srbiji vrši RHMZ po Programu sadržanom u Uredbi o sistematskom ispitivanju kvaliteta voda koji svake godine donosi Vlada.

Kvalitet rečnih voda u Srbiji je sledeći:

- Analiza raspoloživog fonda podataka ukazuje na veliku disproporciju između zahtevanog i trenutnog stanja kvaliteta rečnih voda u Srbiji.
- Utvrđeno je da je kvalitet površinskih voda u Srbiji bio na nivou zahtevanih klasa samo na 15 profila, od 160.
- Na samo 2,5 % merenih profila kvalitet vode omogućuje njeno višenamensko korišćenje.
- Na svim ostalim stanicama vodotoci su povremeno ili stalno izvan klase propisane Uredbom o kategorizaciji vodotoka.²⁹

1.4 IZVORI ZAGAĐENJA VODE

Razvoj civilizacije uslovio je sve veće korišćenje vodenih resursa, ali i njihovo sve jače zagađivanje preko ispuštanja neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih otpadnih voda nastalih u industrijskim procesima, poljoprivredi kao i gradskih otpadnih voda. Zagađenje vode predstavlja svaka fizička, hemijska ili biološka promena u kvalitetu vode koja ima negativan uticaj na organizme koji tu vodu konzumiraju ili žive u njoj.

Osnovni izvori zagađivanja prirodnih voda su: otpadne vode urbanih sredina, mineralna đubriva, organske i neorganske materije, kisele rudničke, drenažne vode, otpadne vode prerade i korišćenja mineralnih sirovina, sedimentne i radioaktivne materije i otpadna toplota. Zavisno od uzroka zagađivanja i efekata koje izaziva zagađena voda na živi svet, postoje sledeće kategorije prirodnih voda: atmosferske, površinske i podzemne. I neki prirodni sastojci vode mogu ponekad postati zagađivači, ukoliko se nađu u vodi u koncentracijama većim od dozvoljenih.³⁶ Nespecifični zagađivači vode kao što su sintetska organska jedinjenja, fenoli, pesticidi, teški metali i slično, su retko prisutni, ali njihova pojava u vodi može izazvati veoma dugotrajne

štetne posledice. Zagađivači najvećim delom dospevaju u reke, jezera i mora iz komunalnih, industrijskih otpadnih voda i otpadnih voda poljoprivrede. Pored ovih zagađenja koja nastaju svakodnevnim životnim aktivnostima čoveka, ratovi (upotreba biološkog i hemijskog naoružanja), prirodne katastrofe i namerna kontaminacija takođe mogu prouzrokovati vrlo opasna zagađenja životne sredine. Zagađenje vode se može zapaziti po lošem ukusu, neprijatnom mirisu, naglom povećanju vodenog korova, izumiranju riba i drugih živih organizama, pojavi ulja po površini itd. Treba naglasiti da se zahtevi za čistoću vode razlikuju i prema njenoj nameni. U tabeli 1.1 prikazani su podaci o zahtevanom kvalitetu vode, ako se voda koristi za piće, u poljoprivredi ili ima industrijsku namenu.

Tabela 1.1 Zahtevi za čistoću vode prema nameni (u mg/L)³⁶

Jon	Voda za piće	Voda za poljoprivredu	Kotlovska voda	Voda za hemijsku industriju
Ca ²⁺	-	-	0	200
Mg ²⁺	50	-	0	100
Fe ²⁺	0,30	-	0,01	5
Mn ²⁺	0,05	2	0	2
Pb ²⁺	0,05	5	-	-
Cd ²⁺	0,01	0,005	-	-

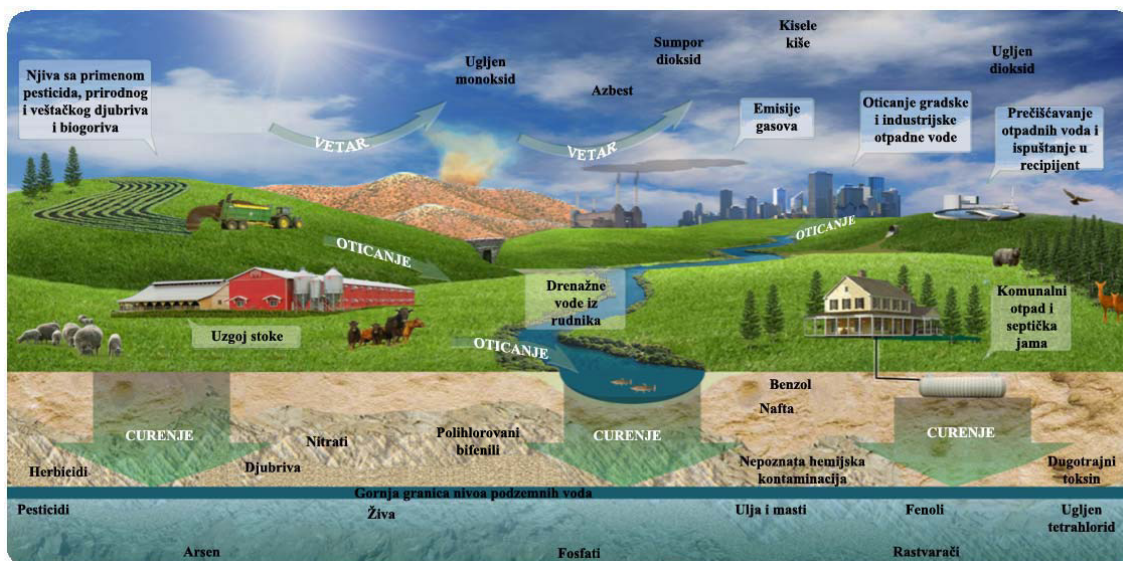
Oznaka – znači da prisustvo odgovarajućeg jona u vodi nije bitno

Prema nameni i stepenu čistoće, vode vodotokova se razvrstavaju u četiri klase.²⁹

Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) hemijskih supstancija u vodi propisane su Pravilnikom o sadržaju opasnih materija u vodi.³⁷

Oblici zagađivanja prirodnih voda su (slika 1.3):

- Hemijsko (organske i neorganske materije - teški metali, pesticidi, nafta, mineralne soli, deterdženti);
- Biološko (patogeni mikroorganizmi i virusi);
- Fizičko (čvrsti komunalni i industrijski otpad, toplota, buka, vibracije);
- Vizuelno zagađenje (betoniranje obale i sl.)
- Radioaktivno (nuklearne probe, havarije, nuklearni otpad);
- Termičko (povećanje temperature vode iznad uobičajene tj. prirodne). Sa promenom temperature dolazi do promene hemijskog sastava vode, sadržaja gasova, a naročito kiseonika.



Slika 1.3 Potencijalni izvori zagađenja u ekosistemu^{38,39}

U tabeli 1.2 dat je pregled vrsta zagađenja, njihovih izvora i efekata koje ova zagađenja imaju na vodu i živi svet u vodi.

Tabela 1.2 Tipovi i izvori zagađenja i njihov uticaj na ekosistem²¹

Tip zagađenja	Izvor	Efekat
Patogeni mikroorganizmi	Komunalna otpadna voda, otpadna voda sa farmi, prirodni izvori	Širenje zaraznih bolesti
Organska materija	Komunalna i industrijska otpadna voda	Trošenje kiseonika za razgradnju organske materije u vodenim ekosistemima i uginuće vodenih organizama
Nutrijenti	Spiranje poljoprivrednog zemljišta, otpadne vode industrija	Eutrofikacija
Zakiseljavanje	Kisele kiše, kopanje ruda	Negativan uticaj na vodene organizme, povećanje toksičnosti nekih supstanci
Teški metali	Industrija i kopanje ruda	Akumuliraju se u vodenim organizmima, ulaze u lanac ishrane, toksični su.
Toksična organska jedinjenja (PAH, PCB, pesticidi)	Industrija, saobraćaj, poljoprivreda	Niz toksičnih efekata na vodenu faunu i čoveka
Termozagađenje	Energetska i industrijska postrojenja, delovi vodotokova ograđeni branama i rezervoarima	Smanjenje kiseonika, povećanje brzine razgradnje org. materije, gušenje živog sveta u vodi
Suspendovane čestice	Erozija zemljišta, seča šuma, izgradnja puteva	Degradiranje prirodnih staništa, smanjenje kvaliteta vode za piće i rekreaciju

1.5 KLASIFIKACIJA VODE

Kvalitet vode i klasifikacija vode prema kvalitetu, propisani su pravilnicima, uredbama i zakonima. U našoj zemlji, kvalitet vode, ključni parametri kvaliteta i svojstva vodotokova regulisani su odgovarajućim propisima kao što su: Zakon o vodama,²⁵ Uredbom o kategorizaciji vodotokova,²⁹ Pravilnicima o opasnim materijama u vodama³⁷ i vodi za piće³⁰ i drugom važećom regulativom.

1.5.1 Voda za piće

Kvalitet vode za piće, kao i stanje i očuvanje kvaliteta i izdašnosti izvorišta, predstavljaju kategorije propisane zakonskom regulativom. U našoj zemlji kvalitet vode za piće regulisan je *Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće*,³⁰ donetim 1998. godine, na osnovu propisa iz Direktive EU i preporuka WHO. U skladu s ovim pravilnikom, higijenski ispravnom vodom za piće, smatra se voda koja u pogledu mikrobioloških, fizičko-hemijskih, hemijskih i radioloških svojstava odgovara zadatim propisima.³⁰

Kao izvore vode za piće čovek koristi i podzemne i površinske vode. U sušnim oblastima gde nema dovoljno ovakvih izvora vode za piće, koriste se i slane vode iz kojih se najpre vrši uklanjanje soli, odnosno desalinizacija.

Da bi mogla da se koristi za piće, voda se mora pripremiti. Najznačajniju ulogu u tom procesu imaju sredstva za dezinfekciju vode, koja nakon dodavanja u vodu dovode do eliminacije nepoželjnih mikroorganizama. Kao dezinficijensi se najčešće koriste hlor i hipohlorit, a zatim i hloramini, hlordioksid, ozon i UV-zraci.⁴⁰

Organizmima je voda za opstanak neophodna jer predstavlja najvažniju tečnost od koje zavise svi fizičko-hemijski procesi svih živih organizama. U vodi se supstance rastvaraju i transportuju kroz organizam. Voda omogućava odvijanje procesa varenja i apsorpcije hranljivih materija i kiseonika, kao i izbacivanje nepoželjnih produkata metabolizma. U ćelijama održava neophodan pritisak. Kod organizama koji poseduju sposobnost termoregulacije pomaže u prirodnom hlađenju organizma znojenjem. Brz razvoj i napredak doveli su do znatnog smanjenja, ali i zagađenja izvora vode. Iz tog razloga je svet suočen sa najvećom do sada zabeleženom krizom snabdevanja vodom. Prema podacima Svetske zdravstvene organizacije, situacija je dosta zabrinjavajuća, kada su u pitanju rezerve čiste vode (tekuće i stajaće), kao i podzemne koje se koriste za piće. Ujedinjene Nacije su upozorile na prognozu da će sredinom 21. veka čak sedam

milijardi ljudi biti suočeno sa nedostatkom vode. Prosečni stanovnik SAD troši 250 litara vode dnevno, stanovnik Evrope 150 litara, a stanovnik zemalja u razvoju 12 litara dnevno.²¹

Sačuvati preostalu čistu vodu i smanjiti zagađenje u procesu njene eksploatacije predstavljaju osnovne ciljeve u ovom veku, jer ljudska vrsta, kao i sav živi svet na našoj planeti direktno zavisi od količine i kvaliteta vode. Na smanjenje količina vode utiču: razni zagađivači površinskih i podzemnih voda, sve veća potrošnja vode za potrebe stanovništva i industrije, zatim potrebe poljoprivrede za navodnjavanjem i proizvodnja hrane. Ovaj deo upotrebjene vode u poljoprivredi je praktično izgubljen za duži vremenski period. Voda koja se koristi za snabdevanje nije izgubljena već se samo promenjenog kvaliteta vraća u prirodu. Veći deo ove vode je zagađen. Ako bi se pre puštanja u vodoprijemnike (reke, jezera, kanale, mora) prečistila ne bi bila izgubljena.

1.5.2 Sirove vode (površinske i podzemne)

Najčešće se kao izvorište sirove vode za potrebe vodosnabdevanja koriste tri osnovne kategorije voda:

- vode iz karstnih izvora
- podzemne vode i
- površinske vode (koje mogu biti rečne i jezerske).

Navedeni redosled odgovara opadajućem kvalitetu ovih voda.

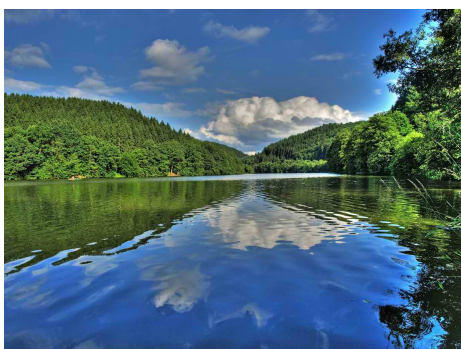
Podzemne vode imaju veliki značaj u sistemima za vodosnabdevanje, pošto su postojanijeg kvaliteta i gotovo bez izuzetka manje zagađene od površinskih voda.



Značajna prednost podzemnih voda u poređenju sa površinskim je znatno postojanija i niža temperatura koja ih čini posebno pogodnim za pijaću vodu. Podzemna voda nastaje bržim ili sporijim prodiranjem dela padavina u zemljište (infiltracija). Voda koja je na ovaj način dospela u zemljište, pod dejstvom gravitacije kreće se kroz zemljište naniže, i to najčešće do nivoa podzemne vode, i konačno, teče lateralno kroz zatvoreni ili otvoreni vodonosni sloj (akvifer), što čini podzemno oticanje.

Zbog značajnih prednosti, podzemne vode se veoma često koriste kao izvori vodosnabdevanja. Kod podzemnih, kao i kod ostalih izvorišta vode, limitirajući faktor

vodosnabdevanja često može biti raspoloživa zapremina vode. U zavisnosti od hidrogeoloških uslova, nivo podzemne vode može biti veoma visok – blizu površine terena, a može se nalaziti i na dubinama do nekoliko stotina metara. Kvalitet podzemne vode često odgovara propisanom kvalitetu vode za piće, čak i mikrobiološkom. Međutim, za snabdevanje velikog broja potrošača (obično preko 5000), ova voda se mora podvrgnuti dezinfekciji, kako bi se tokom distribucije kroz vodovodnu mrežu zaštitila od pojave mikroorganizama. Sve podzemne vode su prirodne, izvorske, mineralne i pogodne za piće.



Površinske vode, u koje spadaju reke i jezera, karakteriše relativno promenljiv kvalitet i kvantitet. Veoma mali broj reka i vodotokova odlikuje voda dobrog kvaliteta, koja se uz primenu odgovarajućeg sistema za prečišćavanje može koristiti za specifične namene. Sa druge strane, mnogi površinski tokovi su prekomerno zagađeni što njihovu vodu čini neupotrebljivom za vodosnabdevanje.⁴¹ Po svojoj prirodi, rečni tokovi kao površinske vode protiču kroz različite sredine i stupaju u kontakt sa raznovrsnim materijama sa kojima mogu da reaguju. Proticanjem preko poljoprivrednog zemljišta, kroz gradove i industrijske oblasti, presecanjem saobraćajnica i kanalizacionih sistema, ove vode bivaju zagađene različitim primesama, što najčešće prouzrokuje njihov neželjeni miris, ukus i boju. Kvalitet rečnih voda može da varira i tokom samo jednog dana, a može se promeniti i u veoma kratkom vremenskom intervalu (na primer, u slučaju nekog akcidentnog zagađenja). Kvalitet vode u rečnim tokovima, obično, zavisi od godišnjeg doba, odnosno od vodostaja u rečnim tokovima. U prolećnom periodu, koji karakteriše izrazito topljenje snega i leda, velika količina padavina u obliku kiše i pojava bujica i poplava, kvalitet vode je drastično lošiji od onog u letnjem periodu, kada je vodostaj reka mali. Vegetacija i proces truljenja, kao i suspendovani ili naneti materijal koje voda nosi sa sobom, znatno utiču na opadanje kvaliteta rečne vode.

Upoređivanjem kvaliteta podzemnih i površinskih voda ustanovljeno je, da podzemne vode karakteriše visok sadržaj mineralnih i nizak sadržaj organskih materija, dok se površinske vode odlikuju povišenim sadržajem organskih materija.

1.5.3 Industrijske vode

Industrija je danas najveći zagađivač vodnih resursa. Voda se u industriji koristi indirektno za zagrevanje ili hlađenje i direktno za odigravanje hemijskih procesa u reaktorima kao reaktant, proizvod, rastvarač ili medijum. Voda za zagrevanje ili hlađenje je najmanje reaktivna pa je najmanje i zagađena. Posle upotrebe direktno se ispušta u vodoprijemnike pri čemu se samo temperatura vode mora dovesti u propisane vrednosti. U industriji se razlikuju voda za industrijske procese (ili procesna voda) i otpadne industrijske vode.

Industrija je veliki potrošač vode. Tako je na primer 2000. godine za osnovne ljudske potrebe (piće i higijena) potrošeno 110 km³, dok je industrija potrošila 930 km³. Različite grane industrije troše i različitu količinu vode. Na primer za proizvodnju 1 L piva, potrebno je 20 L vode, dok se za proizvodnju 1 automobila potroši 380 000 L vode.

Svoje potrebe industrija može zadovoljiti korišćenjem vode iz bunara. Međutim, ovi kapaciteti mogu biti ograničeni što narušava proizvodni proces. Zbog toga se industrijska postrojenja češće postavljaju pored velikih reka. Ovakva pozicija industrije osim sirove vode za procese proizvodnje obezbeđuje i mogućnost odvođenja otpadnih voda.

Da bi se otpadna voda mogla izliti u reke bez posledica po ekosisteme, neophodno je da prođe kroz proces prečišćavanja. Ovaj proces zavisi od vrste industrije, karakteristika proizvodnje i karakteristika otpadnih voda.

Na primer, industrija za preradu metala i proizvodnju metalnih proizvoda, tekstilna industrija, rudnici uglja mogu i preko 80 % vode potrebne za proizvodnju da obezbede preko korišćenja prečišćene vode. Na taj način se štedi energija, čuva vodni resurs i smanjuju troškovi prečišćavanja.

Otpadne vode iz industrije

Nakon upotrebe industrijski objekti ispuštaju vode koje su često agresivne, opterećene muljem i otrovnim materijama. U svom sastavu ove vode mogu imati organske ili neorganske sastojke ili i jedne i druge.

Najveći zagađivači organskim materijama su, osim naselja, otpadne vode prehrambene industrije i industrije celuloze i papira. Organska jedinjenja kao zagađivači vode mogu različito da deluju na kvalitet vode u zavisnosti od njihove razgradnje. U vezi sa tim organske materije se dele na: organske materije koje se brzo razgrađuju u

vodi, organske materije čija se razgradnja obavlja veoma sporo, organske materije koje ne podležu razgradnji i organske materije čije je dejstvo toksično. Materije koje se razgrađuju u vodi utiču na potrošnju kiseonika čime se smanjuje njegova količina i dovodi u pitanje opstanak organizama. Od toksičnih organskih materija najčešće se javlja fenol kao sporedni produkt niza procesa u hemijskoj industriji kao i drugim industrijama. Najveći zagađivači neorganskim materijama su hemijska industrija (fabrike kiselina, azotare, fabrike amonijaka) i metalna industrija. U vode preko ovih objekata stižu toksični i agresivni elementi i jedinjenja kao što su: cijanidi, joni teških metala, mineralne kiseline i alkalije i drugo.

Štetno dejstvo navedenih zagađivača posmatra se sa tri aspekta ili tri vrste uticaja: uticaja na vodoprijemnike, uticaja na sistem za odvođenje (kanalizacioni sistem) i uticaja na postupak prečišćavanja otpadne vode.

Ispitivanje količine i karaktera industrijskih otpadnih voda je otežano zbog složenosti njihovog sastava, širokog intervala koncentracija prisutnih zagađivača, kao i zbog činjenice da su i količina i sastav industrijskih otpadnih voda vremenski promenljivi. Karakterizacija i izbor metode prečišćavanja otpadne vode iz različitih pogona zavise od tehnološkog procesa u kome nastaju otpadne vode i potrebno je raspolagati podacima o kvalitativnom (i približno kvantitativnom) sastavu tokova otpadnih voda.



Slika 1.4 Tretman otpadnih voda pre ispuštanja u recipijent (vodoprijemnik)⁴²

2. HEMOMETRIJSKE METODE MULTIVARIJACIONE ANALIZE

U situacijama, kada se u svakom uzorku prati nekoliko promenljivih istovremeno, dobijaju se multivarijacioni podaci i njihova primena u analitičkoj hemiji vezuje se, pre svega, za razlikovanje i grupisanje uzoraka sa sličnim svojstvima, a uzorke je moguće porediti razmatranjem svake promenljive redom. Zahvaljujući savremenoj računarskoj tehnologiji, istovremenu kvantitativnu statističku analizu više od tri promenljive moguće je vršiti primenom sofisticiranih metoda multivarijacione analize (*multivariate analysis, MA*).⁴³ U prirodnim situacijama postoji mnoštvo varijabli koje su međusobno povezane. Govorimo o multidimenzionalnosti pojava, tj. o pojavama (događajima ili stanjima) koje su opisane s velikim brojem varijabli. Pritom je svaka varijabla posebna manifestna (merljiva) dimenzija. Analitičke postupke kojima analiziramo više varijabli istovremeno nazivamo **multivarijacionim ili multidimenzionalnim analitičkim postupcima**.

Multivarijaciona statistička analiza je prisutna u nauci dosta dugo i bavi se analizom multidimenzionalnih merenja većeg broja varijabli na uzorcima ili jednom uzorku.⁴⁴ Matematički model, na kojem se temelji analiza, je kombinacija multivarijaciono normalnih raspodela.⁴⁵ Multivarijaciona analiza koristi podatke istog uzorka (objekta) koji su prikupljeni u nekoliko dimenzija.⁴⁶

Pre pojave multivarijacione analize, u većini istraživanja koristile su se analize koje su obrađivale najviše dve varijable (promenljive) istovremeno. Kao produkt takve analize najčešće su se javljale mere centralne tendencije (aritmetička sredina, modus, medijana...), mere varijacije (varijansa, standardna devijacija, kvartili...), intervali poverenja i testovi na osnovu normalne raspodele i slično. Najdalji domet u proučavanju odnosa dve pojave predstavljao je koeficijent korelacije.

Rad većine vodećih statističara, koji su se bavili multivarijacionom analizom kao i njihovo shvatanje multivarijacionih metoda, pruža raznovrsnost odgovora i definicija.⁴⁷ Multivarijaciona analiza je obuhvatila tehnike koji su omogućile istraživačima da otkriju obrasce ponašanja u međusobnom odnosu velikog broja promenljivih, obrasce koji bi inače bili sakriveni ili jedva primetni. Pored toga, većina tehnika je dovoljno precizna da se uz pomoć testa statističke značajnosti utvrdi da li je određena međuzavisnost zaista bitna ili je plod fluktuacije podataka u uzorku. Ove tehnike su znatno povećale količinu upotrebljivih informacija koje mogu da se izvuku iz posmatrane statističke mase.

Varijabla ili promenljiva u kontekstu multivarijacione analize je bilo koja pojava koja slobodno varira na takav način da se te varijacije mogu identifikovati i izmeriti. Kendall je opisao da su varijable međusobno toliko zavisne da jedna ili više njih ne može biti izdvojena od ostalih i razmatrana sama za sebe.⁴⁸

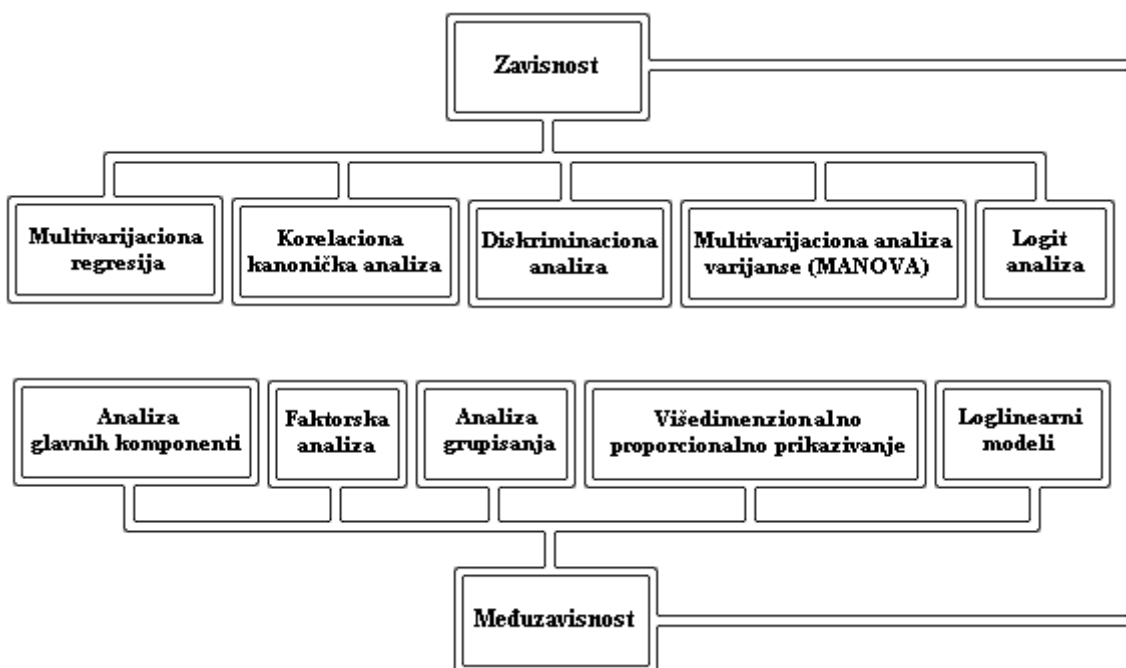
Tehnike multivarijacione statističke analize

Multivarijacionom metodom mogu da se analiziraju međusobni odnosi između više varijabli (više od dve), i to simultano prema odgovarajućem modelu na kojem se bazira ta tehnika. Primenom većine tehnika identifikuju se šabloni (obraci) podudarnosti ili odnosa između mnogo varijabli, ocenjuje relativna važnost svake varijable i predviđaju ili objašnjavaju mogući ishodi.

Sve multivarijantne statističke tehnike mogu da se podele u dve grupe:

- tehnike koje analiziraju zavisnost i
- tehnike koje analiziraju međuzavisnost.

Kod tehnika kojima se analiziraju zavisnosti, cilj je da se jedna zavisna varijabla objasni i predvide njene varijacije na osnovu ostalih, nezavisnih varijabli. Kod tehnika koje analiziraju međuzavisnost, sve pojave u modelu se posmatraju na isti način, a cilj je da se utvrdi obrazac ponašanja varijabli, odnosno koje varijable su međusobno slične, a koje ne. Pregled i podela multivarijacionih metoda prikazan je na slici 2.1



Slika 2.1 Pregled multivarijacionih statističkih tehnika

Na osnovu podele metoda multivarijacione analize na metode zavisnosti i međuzavisnosti klasifikuju se konkretne metode u jednu od ovih klasa, istovremeno dajući njihov sažet opis.

Metode zavisnosti

- 1) *Multivarijaciona regresija*. Ovo je najpoznatija metoda multivarijacione analize. U njenom nazivu koristi se izraz multivarijaciona da bi se i na taj način razlikovala dva slučaja. U prvom slučaju, analizira se zavisnost jedne zavisne promenljive od skupa drugih nezavisnih promenljivih. Ovaj metod analize poznatiji je pod nazivom *metod višestruke regresije*. Drugi slučaj je kad skup zavisnih promenljivih sadrži više od jednog člana. Za ovaj slučaj kaže se da predstavlja opštiji model multivarijacione regresije. Kod oba modela zadatak je ocenjivanje ili predviđanje srednje vrednosti zavisne, odnosno srednjih vrednosti zavisnih promenljivih na bazi poznatih vrednosti nezavisnih promenljivih.
- 2) *Kanonička korelaciona analiza*. Ova analiza se može smatrati uopštenjem višestruke regresione analize. Kod nje se uspostavlja linearna zavisnost između skupa nezavisnih i skupa zavisnih promenljivih. Kod izračunavanja kanoničke korelacije formiraju se dve linearne kombinacije, jedna za skup nezavisnih, a druga za skup zavisnih promenljivih. Koeficijenti ovih linearnih kombinacija određuju se tako da običan koeficijent korelacije između njih bude maksimalan.
- 3) *Diskriminaciona analiza*. Svrha ove metode je razdvajanje grupa i alokacija opservacija u ranije definisane grupe. Primena diskriminacione analize omogućava identifikaciju promenljive koja je najviše doprinela razdvajanju grupa kao i predviđanje verovatnoće da će objekat pripasti jednoj od grupa, na osnovu vrednosti skupa nezavisnih promenljivih.
- 4) *Multivarijaciona analiza varijanse (MANOVA)*. Multivarijaciona analiza varijanse je odgovarajuća metoda analize kada je cilj ispitivanje uticaja različitih nivoa jedne ili više „eksperimentalnih“ promenljivih na dve ili više zavisnih promenljivih. U tom smislu ona predstavlja uopštenje jednodimenzione analize varijanse (ANOVA). Od posebne je koristi u situaciji kada je moguće sprovesti kontrolisani eksperiment (manipulišući sa nekoliko tretmana). Osnovni cilj je testiranje hipoteze koja se tiče varijanse efekata grupa dve ili više zavisnih promenljivih.

- 5) *Logit analiza*. Kada je u regresionom modelu zavisna promenljiva dihotomnog (podela na dva dela) tipa, tada se takav model naziva regresioni model sa kvalitativnom zavisnom promenljivom. Kod njih je zavisna promenljiva, tzv. logit funkcija, logaritam količnika verovatnoće da će dihotomna zavisna promenljiva uzeti jednu ili drugu vrednost. Modeli ovog tipa nazivaju se i modeli logističke regresione analize.

Metode međusobne zavisnosti

- 1) *Analiza glavnih komponenti*. Analiza glavnih komponentata je metoda za smanjivanje većeg broja promenljivih koje se posmatraju, na manji broj novih promenljivih. Najčešće manjim brojem glavnih komponentata objašnjava se pretežan deo varijanse originalnih promenljivih, što omogućava lakše razumevanje informacije sadržane u podacima. Osnovni zadatak jeste konstruisanje linearne kombinacije originalnih promenljivih (glavnih komponentata) uz uslov da obuhvate što je moguće veći iznos varijanse originalnog skupa promenljivih. Sukcesivne glavne komponente izdvajaju se uz ograničenje da su međusobom nekorelisane i da obuhvataju u maksimalnom iznosu preostali deo ukupne varijanse koji nije obuhvaćen prethodno izdvojenim komponentama.
- 2) *Faktorska analiza*. Slična je metodi glavnih komponenti po tome što se koristi za opis varijacija između promenljivih na osnovu manjeg broja promenljivih (nazivamo ih faktori). Međutim, za razliku od nje, pretpostavlja postojanje odgovarajućeg statističkog modela kojim se originalna promenljiva iskazuje kao linearna kombinacija faktora plus greška modela, odnosno veličina koja odražava stepen nezavisnosti posmatrane promenljive od svih ostalih. Na taj način se celokupna kovarijansa ili korelacija objašnjava zajedničkim faktorima, a neobjašnjeni deo se pridružuje grešci (naziva se specifičan faktor). Dakle, kod faktorske analize, za razliku od glavnih komponentata gde se vrši objašnjenje varijanse, interes je usmeren ka objašnjenju kovarijanse, odnosno onog dela ukupne varijanse koji promenljiva deli sa ostalim promenljivama iz posmatranog skupa varijabli.
- 3) *Analiza grupisanja*. Analiza grupisanja je metoda za redukciju podataka, ali za razliku od prethodne dve metode koje su orijentisane ka kolonama (varijablama), ona je orijentisana ka redovima (objektima) matrice podataka. Ovom analizom,

kombinuju se objekti u grupe relativno homogenih objekata. Zadatak u mnogim istraživanjima upravo je identifikovanje manjeg broja grupa, tako da su elementi koji pripadaju nekoj grupi u izvesnom smislu sličniji jedan drugom, nego što su to elementi koji pripadaju drugim grupama.

- 4) *Višedimenziono proporcionalno prikazivanje*. Pripada klasi metoda koji su orijentisani kao objektima, a koristi meru sličnosti, odnosno razlike između njih u cilju njihovog prostornog prikazivanja. Izvedena prostorna reprezentacija sadrži geometrijski raspored tačaka na mapi, gde se svaka tačka odnosi na jedan od objekata. Ukoliko se za ovo proporcionalno prikazivanje koristi mera bliskosti dobijena na osnovu merljivih (kvantitativnih) promenljivih nazivu metode dodaje se pridev *kvantitativno*, a ako se za računanje mera sličnosti koriste kvalitativne promenljive, tada se nazivu metode dodaje pridev *kvalitativno*.
- 5) *Loglinearni modeli*. Ovi modeli omogućavaju ispitivanje međusobne zavisnosti kvalitativnih promenljivih koje formiraju višedimenzionu tabelu kontingencije. Ukoliko se jedna od promenljivih u tabeli kontingencije može smatrati zavisnom, tada na osnovu ocenjenih loglinearnih modela možemo izvesti, ranije spomenute logit modele. Međutim, kod tabela kontingencije logit funkcija se izražava preko ćelijskih frekvencija, za razliku od modela logističke regresije gde se logit funkcija iskazuje preko skupa nezavisnih promenljivih koje mogu biti kvantitativne ili kvalitativne.

U jednom istraživanju često se javlja i potreba za kombinacijom tehnika iz dve navedene grupe. Na primer, uz pomoć klaster analize (tehnika međuzavisnosti) izvrši se segmentacija u grupe prema sličnim karakteristikama, a zatim se izvrši višestuka regresiona analiza (tehnika zavisnosti) da bi se identifikovale varijable koje imaju najveći uticaj na svaki segment pojedinačno.

Sve multivarijacione tehnike su razvijane na osnovu istraživanja stručnjaka iz različitih naučnih disciplina, kao što su matematika, statistika, hemija, psihologija, sociologija, ekonomija, poljoprivreda itd. Usled toga, multivarijantna statistička analiza je interdisciplinarna kako po svom poreklu tako i po svojoj primeni. Mnoge od ovih tehnika imaju strogu matematičku derivaciju i osnov i pripadaju „klasičnim“ statističkim modelima. Ostale tehnike uključuju različite aproksimacione metode i rešenja koja su se kroz praksu pokazala kao dovoljno tačna i upotrebljiva.

2.1 FAKTORSKA ANALIZA (FA)

Svrha faktorske analize (*Factor Analysis*, FA) je da se smanji dimenzionalnost originalnog prostora i da se interpretira novi skup kompozitnih dimenzija ili faktora, koji bi trebalo da bude u osnovi originalnog prostora, uz vrlo mali gubitak informacija.⁴⁹ Cilj faktorske analize (FA) je i da objasni varijacije posmatranih promenljivih u pogledu osnovnih latentnih (ne opažaju se lako) faktora.⁵⁰ Faktorska analiza nudi ne samo mogućnost sticanja jasnog prikaza podataka, već i mogućnost korišćenja ove analize u kasnijim multivarijacionim analizama.⁵¹

Osnivač FA je engleski psiholog C. Spearman 1904. godine.⁵² Spearmanova psihološka teorija o dva faktora kasnije je zamenjena teorijama o više faktora. Tako je nastala multivarijaciona analiza. Po toj koncepciji u svakoj posmatranoj aktivnosti učestvuje nekoliko faktora ili latentnih varijabli. Prvi je takvu koncepciju izneo Garnett 1919.godine.⁵³

Poput glavne komponente, faktori su međusobno ortogonalni i razne rotacije se mogu primeniti na njih kako bi se pojednostavili.⁵⁴ Jedna od prednosti faktorske analize je da se zasniva na specifičnom (pravilnom) statističkom modelu, za razliku od PCA, a da prilikom odbacivanja jedinstvenih faktora skup podataka ostaje neoštećen u pogledu sadržaja informacija. FA se međutim oslanja na pretpostavkama, i to čini slabost ove tehnike.^{55,56}

2.1.1 Indetifikovanje strukture, redukcija i dizajniranje faktorske analize

Tip FA koji se zove R faktorska analiza ispitivanjem korelacije između promenljivih ili korelacije među uzorcima može indetifikovati strukturu odnosa. R faktorska analiza, analizira skup promenljivih da bi se identifikovale dimenzije koje su latentne tj. ne opažaju se lako.

Tip FA koji se zove Q faktorska analiza može se primeniti na korelacionu matricu uzoraka na bazi njihovih karakteristika.

Postoje dve vrste faktora: zajednički (*common*) faktori i jedinstveni – originalni ili specifični (*unique*) faktori.

Zajednički faktor je nevidljiva, hipotetska varijabla koja pridonosi varijansi iz barem dve izvorne varijable. Izraz faktor najčešće se odnosi na zajednički faktor. Jedinstveni ili specifični faktor, takođe je nevidljiva, hipotetska varijabla koja pridonosi

varijansi u samo jednoj izvornoj varijabli. Svaka varijabla u skupu podataka se sastoji od mešavine zajedničkih faktora i jednog originalnog faktora koji je povezan sa tim varijablama.

U faktorskoj analizi osnovni koncept, za bilo koju promenljivu X_i , u P -dimenzionalnom skupu podataka, je prikazan jednačinom (2.1):

$$X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \dots + a_{ip}F_p + E_i \quad (2.1)$$

gde je X_i izmerena vrednost promenljive, a je faktorsko opterećenje, F faktorski rezultat (*scor*), E rezidualni termin izračunavanja za greške drugih izvora varijacije, i broj promenljivih, a p ukupan broj faktora.⁵⁷ Faktorska opterećenja (*factor loadings*) su jednostavne korelacije između bilo koje izvorne varijable i faktora, i ključ su za razumevanje prirode samog faktora.

Cilj FA je redukcija podataka čime se smanjuje broj promenljivih i na taj način pojednostavila analiza. Redukcija se vrši identifikovanjem reprezentativne promenljive iz većeg skupa promenljivih, za korišćenje u sledećim multivarijacionim analizama. Zatim se kreira manji skup promenljivih da delimično ili potpuno zameni originalni skup promenljivih. Kod redukcije je bitno da se zadrži priroda i karakter originalnih varijabli.

Za dizajniranje faktorske analize potrebno je formirati korelacionu matricu i izabrati tip faktorske analize za primenu. Što je veći uzorak promenljivih, to su bolji rezultati. U malim uzorcima, koeficijenti korelacije između varijabli manje su pouzdani, pa su i dobijeni rezultati lošiji. Najmanji broj uzoraka je oko 300. Ukoliko rešenja imaju nekoliko varijabli velike težine (iznad 0,8), dovoljan broj uzoraka je 150.⁵⁸ Zahtevana veličina uzoraka se sve više smanjuje kako se s godinama ta tema sve više istražuje navodi Stevens, koji daje mnoge preporuke za pouzdanost faktorskih struktura i zahtevanu veličinu uzorka.⁵⁹ Nije toliko važna veličina uzorka već količnik broja slučajeva i broja promenljivih. Preporučuje se količnik 10 prema 1, tj. deset slučajeva (opservacija) za svaku stavku koju treba faktorski analizirati.⁶⁰

2.1.2 Pretpostavke u faktorskoj analizi za izdvajanje faktora

Faktorska analiza je osetljiva na probleme normalnosti, linearnosti i homogenosti varijansi za razliku od analize glavnih komponenti. Pretpostavka faktorske analize je da postoji neka specifična (pravilna) osnovna struktura, koja mora biti homogena, u skupu selektovanih varijabli.

Korelaciona matrica promenljivih mora da ima dovoljno korelacionih koeficijenata iznad 0,3 da bi se primenila faktorska analiza.⁶¹ Jačina korelacije među varijablama, kao i opravdanost primene FA, može se odrediti pomoću dva testa: Bartletov test sferičnosti i Kajzer-Mejer-Olkinov pokazatelj adekvatnosti uzorka.

- Bartlett-ov test sferičnosti⁶² koristi se za testiranje hipoteze da je korelacijska matrica identična matrici identiteta (čije su vandijagonalne vrednosti nula, a na dijagonali su jedinice). Test zahteva da su podaci uzoraka iz multivarijacione normalne populacije. Što je veća dobijena vrednost *hi*-kvadrata to je manja verovatnoća da je opažana korelacijska matrica jednaka matrici identiteta. Bartlett-ov test sferičnosti treba da je statistički značajan tj. da je $p < 0,05$. Ako je dobijena p vrednost velika, prihvatamo hipotezu da se matrica ne razlikuje značajno od matrice identiteta i u tom slučaju treba razmotriti opravdanost primene faktorske analize.
- Kajzer-Mejer-Olkinov (*Kaiser-Meyer-Olkin*, KMO) je koeficijent mere⁶³ podobnosti korelacione matrice za faktorizaciju, a njegova uloga je da u odnos dovede sumu opaženih i parcijalnih korelacija u matrici. KMO pokazatelj poprima vrednosti između 0 i 1, a najmanji iznos prihvatljiv za dobru FA je 0,5-0,6.⁵⁸

Da bi se primenila faktorska analiza vrši se izdvajanje faktora, određivanje broja faktora odabranih da predstavljaju osnovnu strukturu u podacima, indentifikovanje osnovnih faktora koji odražavaju zajedničke karakteristike promenljivih i sumiranje, većine, originalnih informacija u minimalnom broju faktora za dalje svrhe predviđanja.

Kriterijumi za određivanje broja faktora koji se izdvajaju su: kriterijum latentnog korena, a priori kriterijum, kriterijum procenta varijanse, kriterijum *scree* testa i različitost uzoraka.

- **Kriterijum latentnog korena** (kriterijum karakterističnih vrednosti) je da svaki individualni faktor treba da objasni varijansu bar jedne promenljive, ako ga treba zadržati za interpretaciju. Svaka promenljiva doprinosi vrednosti 1, tj. ukupnoj karakterističnoj vrednosti. Značajni su samo oni faktori koji imaju latentne korene ili

- karakteristične tj svojstvene vrednosti (*eigenvalues*) veće od 1. Ovaj kriterijum predložio je Kajzer (*Kaiser*),⁶⁴ pa se u literaturi često sreće kao Kajzerov kriterijum.
- **A priori** kriterijum je unapred određeni broj faktora od strane samog analitičara. Koristan je kada se testira teorija o broju faktora koje treba izdvojiti. Više je od interesa za teoretska istraživanja ili za testiranja hipoteza o neophodnom broju faktora.
 - **Kriterijum procenta varijanse** je pristup baziran na ostvarenju navedenog kumulativnog procenta ukupne varijanse, ekstrahovane uzastopnim faktorima. Iako je, za statistička testiranja, najčešće primenjivana granica 95 %, mnogi istraživači se zadrže na manjem procentu varijanse (60-70 %).
 - **Kriterijum scree testa** ili kriterijum dijagrama prevoja je grafička metoda koju je prvi predložio Katel (*Cattell*).⁶⁵ Ako svojstvene (*eigen*) vrednosti po faktorima predstavimo grafički jednostavnim linijskim grafom, tada se ostatak faktora može zanemariti, nakon maksimalne zakrivljenosti. Katel preporučuje da se zadrže samo faktori iznad prevoja na dijagramu (tačka u kojoj kriva menja oblik i prelazi u horizontalu), pošto oni najviše doprinose objašnjenju varijanse u skupu podataka.
 - **Različitost uzoraka**. Ako se deljena varijansa proteže preko čitavog uzorka i ako je uzorak različit u pogledu bar jednog podskupa promenljivih, onda će prvi faktori predstavljati one promenljive koje su homogenije preko čitavog uzorka.

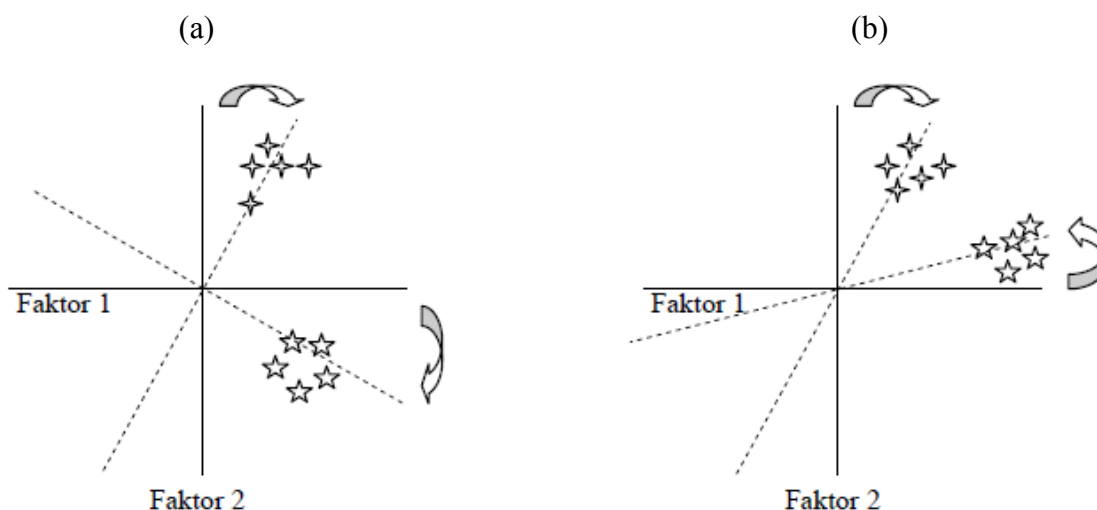
2.1.3 Interpretiranje faktora

Za dobijanje konačnog rešenja faktorske analize vrši se izračunavanje početne nerotirane faktorske matrice koja pomaže u dobijanju broja faktora za isključivanje, a zatim se vrši rotacija faktora. Rotiranjem faktora dolazi do redukcije dimenzionalnosti i otkrivanja najpogodnijeg modela sa manjim brojem faktora. Rotacija faktora omogućuje promenu odnosa vrednosti faktorskih opterećenja, čime se olakšava interpretacija modela.⁶⁶ Postoji više vrsta rotacija:

- *varimax* (rotacijom faktora povećava se varijansa kvadrata opterećenja na faktoru na svim varijablama u faktorskoj matrici. Opterećenje se računa za svaku kolonu posebno, pa se dobija veći broj zajedničkih faktora);

- *quartimax* (ovaj metod se fokusira na rotiranje inicijalnog faktora, tako da je opterećenje promenljive visoko na jednom faktoru, i što je moguće niže na svim ostalim faktorima);
- *equamax* (kompromis između predhodna dva pristupa, nije široko prihvaćen i ne koristi se često);
- *direct oblimin* (teži da proizvede *varimax* izgled faktora, ali koji je kosog oblika) i
- *promax* (metoda koja je brža od *direct oblimin* metode i zbog toga se ponekad koristi za veoma velike skupove podataka).

Varimax, quartimax i equamax rotacije predstavljaju ortogonalnu rotaciju, a promax i direct oblimin kosu.⁶⁶ Rotacije najbolje mogu da se objasne pomoću grafika na slici 2.2 na kojima su faktori prikazani u vidu x i y ose, dok su vrednosti faktorskog opterećenja varijabli prikazane kao zvezde.



Slika 2.2 Grafička reprezentacija rotacije faktora⁵¹

(a) ortogonalna rotacija, (b) kosa rotacija

Ortogonalna rotacija – u geometrijskom smislu predstavlja rotaciju koordinatnih osa za izvestan ugao, pri čemu njihov međusobni odnos ostaje nepromenjen, što znači da su ose i dalje međusobom ortogonalne tj. pod uglom od 90° .

Kose rotacije uključuju i ortogonalne rotacije i iz tog razloga kose rotacije su fleksibilnije i realističnije metode.⁶⁷ Faktorska analiza redukuje manje značajne varijable dobijene iz PCA. Nova grupa varijabli faktora (VF_s), se dobija rotacijom

definisane ose pomoću PCA.^{68,69} Nakon rotacije faktorskog opterećenja matrice, mogu se interpretirati originalni faktori ili zajednički faktori.⁷⁰ Faktorska opterećenja su korelacija svake promenljive i faktora koja ukazuju na stepen korespondentnosti između promenljivih i faktora, gde veća opterećenja čine promenljivu reprezentom faktora. Što je veća apsolutna veličina faktorskog opterećenja, to je važnije to opterećenje u interpretaciji faktorske matrice. Statistička značajnost se bazira na nivou pouzdanosti $p = 0,05$.⁷¹

Kriterijumi za značajnost faktorskih opterećenja su:⁷¹

- Što je uzorak veći manje je opterećenje koje će se smatrati značajnim;
- Što je veći broj promenljivih koje se analiziraju, manje je opterećenje koje će se smatrati značajnim;
- Što je veći broj faktora, veća je veličina opterećenja na kasnijim faktorima, koja će se smatrati značajnim za interpretaciju.

2.2 ANALIZA GLAVNIH KOMPONENTI (PCA)

Termin analiza glavnih komponenti (*Principal Component Analysis*, PCA) se odnosi na metod analize podataka za dobijanje linearnog multivarijacionog modela kompleksnih skupova podataka.⁷² Analiza glavnih komponentata je statistički alat koji se koristi za analizu skupova podataka. Glavna ideja PCA je, da se smanji dimenzionalnost setu podataka koji se sastoji od velikog broja međusobno povezanih varijabli, zadržavajući što više varijacija prisutnih u setu podataka.⁷³ Preciznije, PCA linearno kombinuje dve ili više korelisane varijable u jednu promenljivu.^{68,74} Suština analize zasniva se na ideji da se veliki skup podataka analizira u smislu odnosa između pojedinih tačaka u tom skupu podataka.⁷⁵ PCA proizvodi niz novih ortogonalnih promenljivih (osnovnih komponenti, ili vektora) koje su linearne kombinacije originalnih varijabli.⁷⁶ PCA je često prvi korak u analizi podataka, u cilju otkrivanja obrazaca i odnosa između izmerenih parametara za dalje multivarijacione analize.⁷⁷

Ovu tehniku je prvi put opisao Karl Pearson 1901. godine. Iako je vršio izračunavanja sa samo dve ili tri varijable Pearson je verovao da se analiza glavnih komponenti može upotrebiti i za rešavanje problema sa mnogo više promenljivih.⁷⁸ Opis izračunavanja je dat mnogo kasnije od strane Hotelling-a, 1933. godine.⁷⁹ Međutim, i dalje su izračunavanja bila previše komplikovana i zamorna kada bi trebalo napraviti analizu sa većim brojem varijabli. Široka upotreba analize glavnih komponenti je usledila zapravo tek sa pojavom računara.

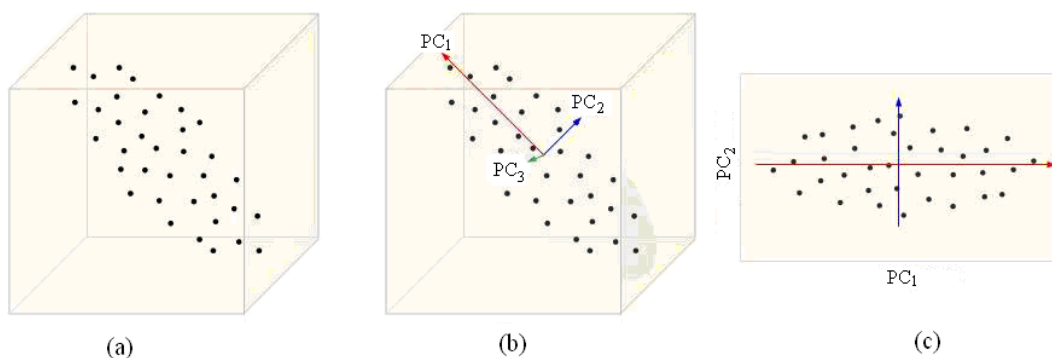
Mnogi autori smatraju da je PCA specifičan oblik FA, koji nastaje u trenutku odluke o metodi analize iz ukupne varijanse. U slučaju izbora PCA to je suma varijansi svih varijabli, a u slučaju FA uzima se samo onaj deo ukupne varijanse koji je zajednički svim varijablama.⁸⁰

2.2.1 Kriterijumi i zadaci analize glavnih komponenti

Da bi se redukovao broj varijabli odnosno dimenzija prostora, potrebno je pronaći kriterijum za odbacivanje nekih varijabli odnosno za zadržavanje onih varijabli koje nose najveći deo informacija sadržanih u polaznom sistemu varijabli. Postoji niz kriterijuma kod kojih se koriste samo one glavne komponente kojima odgovaraju svojstvene vrednosti (*eigenvalue*) veće od 1 (Kajzerov kriterijum),⁶⁴ kojima odgovaraju svojstvene vrednosti veće od proseka svih svojstvenih vrednosti i koje nose odnosno zadržavaju svaka posebno unapred zadati deo informacija, pri čemu se broj

komponentata određuje proizvoljno. Nema pravila koje bi diktirale izbor jednog od navedenih kriterijuma. Jedino čime se treba rukovoditi jeste cilj da broj zadržanih varijabli ne bude prevelik i da gubitak informacija iz polaznog sistema bude što manji.

PCA omogućuje projekciju podataka na visoko dimenzionalnom prostoru i obuhvatata po nekoliko faktora u korelaciji, koji se zovu glavne komponente (PC). Ove glavne komponente dobijaju se kao ponderisana suma originalnih varijabli. Ponderi ili opterećenja, ukazuju na važnost parametara u formiranju glavne komponente.⁸¹ Svaka glavna komponenta je linearna kombinacija originalne promenljive. Nakon dobijanja glavnih komponenti vrši se njihova redukcija i one se svode na manji broj, kao što je prikazano na slici 2.3.



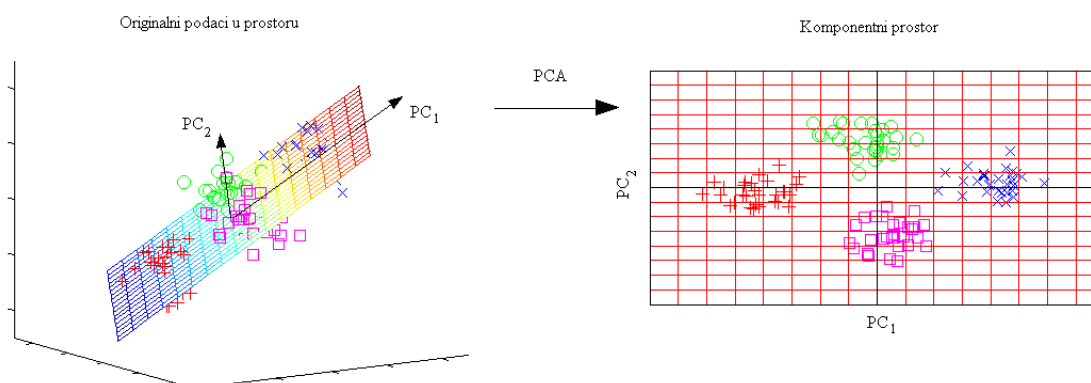
Slika 2.3 Nastajanje i redukcija glavnih komponenti

a) trodimenzionalni set podataka, b) tri ortogonalne glavne komponente koje obuhvataju varijansu, c) projekcija seta podataka PC_1 i PC_2 , odbacujući PC_3 ⁸²

Prva glavna komponenta (PC_1) čini maksimum ukupne varijanse. Druga (PC_2) je u korelaciji sa prvom i računa maksimum preostale varijanse i tako sve, dok se ne sačini ukupna varijansa. Iz praktičnih razloga, dovoljno je da se zadrže samo one komponente koje čine značajan procenat ukupne varijanse. Linearni koeficijenti od recipročnog odnosa linearne kombinacije nazivaju se koeficijenti opterećenja, odnosno koeficijenti korelacija između originalne promenljive i glavne komponente. Vrednosti koji predstavljaju uzorke u prostoru, definisani od strane glavnih komponenta, su komponentni rezultati (skorovi). Rezultati se mogu koristiti kao ulaz za druge multivarijacione tehnike, umesto originalnih izmerenih varijabli.^{83,84,85,86}

Da neka od originalnih varijabli ne bi imala prejak uticaj na glavne komponente i stvarala pristrasnost rezultata, vrši se njihovo kodiranje tako da imaju aritmetičku sredinu nula i varijansu jednaku jedinici. Drugim rečima izračunavaju se standardizovane vrednosti iz originalnih podataka. U interpretaciji novodobijenih varijabli koristi se matrica strukture čiji su elementi linearne korelacije originalnih varijabli i novodobijenih varijabli ili faktora.

Prvi zadatak metode glavnih komponentata jeste određivanje linearne kombinacije originalnih promenljivih koja će imati maksimalnu varijansu. Drugi zadatak metode glavnih komponentata jeste određivanje nekoliko linearnih kombinacija originalnih promenljivih koje će, pored toga što imaju maksimalnu varijansu, biti međusobom nekorelisane gubeći u što je moguće manjoj meri informaciju sadržanu u skupu originalnih promenljivih. U postupku primene ove metode originalne promenljive transformisu se u nove promenljive (linearne kombinacije) koje nazivamo glavne komponente. Ta transformacija se dobija rotacijom varijabli, kao što je prikazano na slici 2.4. Objekti su prikazani kružićima, krstićima, kvadratima i plusevima.



Slika 2.4 Transformacija originalnih varijabli iz trodimenzionalnog u dvodimenzionalni prostor⁸⁷

Na slici 2.4, glavne komponente su identifikovane u ravni koja opisuje optimalno najveću varijansu podataka. Ovaj potprostor posle rotacije može da se predstavi kao dvodimenzionalni prostor komponenti. Koefficienti bliski nuli sugerišu da odgovarajuća originalna promenljiva ne učestvuje značajno u formiranju glavne komponente.

Glavna komponenta (PC) može se izraziti kao:⁸⁸

$$Z_{ij} = a_{i1}x_{1j} + a_{i2}x_{2j} + \dots + a_{im}x_{mj} \quad (2.2)$$

gde je Z komponenta skora, a je opterećenje komponente, x izmerena vrednost promenljive, i je broj komponente, j je broj uzorka i m je ukupan broj promenljivih.

Problem koji se javlja u interpretaciji glavnih komponentata posledica je njihove osetljivosti na različite merne skale originalnih promenljivih. Ako u analizi jedna od promenljivih ima znatno veću varijansu od ostalih, tada će ona dominirati prvom glavnom komponentom bez obzira na korelacionu strukturu podataka. Jedna mogućnost je da se u tom slučaju ne koriste direktno koeficijenti linearne kombinacije u cilju interpretacije glavnih komponentata, nego da se analize zasnivaju na koeficijentima korelacije originalnih promenljivih i glavnih komponentata. Druga mogućnost je da se cela analiza bazira na korelacionoj, a ne kovarijacionoj matrici originalnih podataka. Osim u slučaju kada su originalne promenljive istovrsne (merene na istoj mernoj skali), rezultati analize u ova dva slučaja razlikovaće se međusobno.⁸⁹

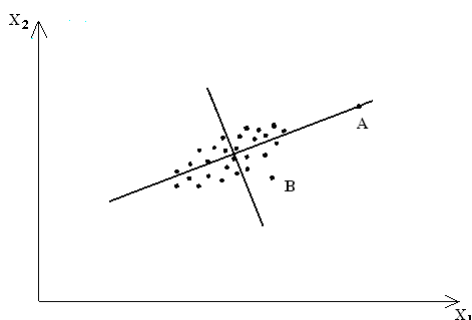
2.2.2 Identifikacija nestandardnih opservacija PCA

Nestandardne opservacije (*outliers*) nemaju preciznu definiciju u statistici. Pod njima se podrazumevaju one opservacije koje su na neki način nekonzistentne sa preostalim delom podataka. Statistički postupci utvrđivanja prisustva ekstremnih vrednosti u jednodimenzionom slučaju mogu poslužiti za identifikaciju višedimenzione nestandardne opservacije. Umesto originalnih promenljivih u tim postupcima koristi se glavna komponenta kao jednodimenziona promenljiva.^{73,89}

Dva su karakteristična primera višedimenzione nestandardne opservacije. One su prikazane kao tačke A i B na dvodimenzionom dijagramu rasturanja na slici 2.5. Tačkom A predstavljena je nestandardna opservacija čije se prisustvo može utvrditi na osnovu distribucija frekvencija originalnih promenljivih X_1 i X_2 . Odgovarajuće koordinate tačke A izvan su intervala varijacija ostalih vrednosti kako prve tako i druge originalne promenljive. Međutim, tačka A je saglasna sa korelacionom strukturom ovog skupa dvodimenzionih podataka. U slučaju tačke B situacija je obratna.

Jednodimenzione distribucije frekvencija originalnih promenljivih sugerišu da tačka B ne predstavlja nestandardnu opservaciju, ali je zato nesaglasna sa korelacionom strukturom podataka, te zato predstavlja dvodimenzionu nestandardnu opservaciju. Na

slici 2.5, ucrtane su i dve prave koje prolaze kroz roj tačaka. One su tako postavljene da se poklapaju sa osama zamišljene elipse koja se može opisati oko datog roja tačaka. Rezultat je da prvu glavnu komponentu identifikuje sa glavnom osom elipse, a drugu glavnu komponentu sa sporednom osom elipse.⁸⁹



Slika 2.5 Dva primera nestandardnih opservacija⁸⁹

U ovom dvodimenzionom primeru prve glavne komponente imaće visoku vrednost varijanse i težiće da budu u bliskoj vezi sa promenljivama koje takođe imaju visoku varijansu i među sobom su visoko korelisane. Opservacije koje su nestandardne sa stanovišta tih prvih glavnih komponenti mogu biti otkrivene i na osnovu distribucije frekvencija originalnih promenljivih, kao što je to slučaj sa tačkom A. S druge strane, poslednje glavne komponente imaju najmanju varijansu. Ove nestandardne opservacije ne mogu se otkriti na osnovu rasporeda pojedinih originalnih promenljivih. Na slici 2.5 to je slučaj sa tačkom B. Dakle, u primeru na slici 2.5, prva glavna komponenta (glavna osa elipse) otkriva nestandardne opservacije tipa A, a poslednja, u dvodimenzionom slučaju druga glavna komponenta (sporedna osa elipse), tipa B. Očigledno je da u primeni metoda glavnih komponentata, čak i u slučaju da se zadrži samo nekoliko prvih glavnih komponentata, a ostale da se odbace, postoji interes za korišćenjem poslednjih glavnih komponentata radi identifikacije nestandardnih opservacija.⁸⁹ Skorovi (poslednjih glavnih komponenti koje su odbačene iz dalje analize) služe za računanje Mahalanobisovog odstojanja⁹⁰ svake opservacije od sredine uzorka. Mahalanobisova distanca D_M , definiše se kao statistička udaljenost između dve tačke koja uključuje kovarijanse ili korelacije između varijabli. To je, ujedno, i jedno od najpouzdanijih merila udaljenosti između dve multivarijacione populacije i rešava problem korelisanih svojstava i problem zavisnosti od skale merenja.⁹¹

Visoka vrednost ovog odstojanja sugerise da je odnosna opservacija nestandardna s obzirom na korelacionu strukturu podataka. Ukoliko želi da se ispita stepen uticaja neke opservacije (ne mora biti nestandardna) na rezultat analize, ponoviće se postupak određivanja glavnih komponenti na redukovanom skupu podataka iz koga je eliminisana ta opservacija.⁸⁹ Hawkins i Jobson prikazuju prisustvo nestandardne opservacije zasnovane na Mahalanobisovom odstojanju kao i postupke njihove indetifikacije.^{92,93}

2.2.3 Robusna analiza glavnih komponentata

U bliskoj vezi sa identifikacijom nestandardnih opservacija jeste robusna analiza glavnih komponentata. Ukoliko je nestandardna opservacija određenog tipa prisutna u podacima, tada dolazi do povećanja vrednosti varijansi i kovarijansi, pa se dešava da uzoračka kovarijaciona ili korelaciona matrica nije pozitivno definitna. Ovo ima direktne posledice u pogledu određivanja glavnih komponentata, posebno prvih nekoliko.⁸⁹

Da bi se analiza glavnih komponenti učinila manje osetljivom na prisustvo nestandardnih opservacija, preporučuje se korišćenje robusnih ocena kovarijacione i korelacione matrice koje su otporne na autlajere (eng. *outliers*).^{94,95} U tom cilju, u toku poslednje decenije, razvijena su dva pristupa robusne analize. Prvi se zasniva na ajgen (eng. *eigen*) vektorima od robusne kovarijacione matrice i ograničen je na relativno maloj dimenziji podataka.^{96,97} Drugi pristup je zasnovan na projekciji traženja i može da obradi visoku dimenziju podataka.⁹⁸ Međutim, jedan od najperspektivnijih pristupa je robusna fazi (*fuzzi*) PCA (FPCA) koja vrši fuzifikaciju matrice podaka.^{99,100} Flury sugerise da se princip robustnosti primeni direktno na glavne komponente, a ne da se prvo robusno oceni kovarijaciona ili korelaciona matrica koja kasnije služi određivanju glavne komponente.¹⁰¹ Drugi pristup zasnovan je na korišćenju rangova umesto originalnih opservacija promenljivih i formiranju matrice čiji su elementi koeficijenti korelacije ranga. Analiza glavnih komponentata obavlja se potom na tako definisanoj korelacionoj matrici. Ovaj pristup preporučuje se i u slučaju kada su originalne promenljive merene na različitim mernim skalama.^{77,89}

2.3 KLASTERSKA ANALIZA (CA)

Analiza grupisanja ili klasteraska analiza (*Cluster analysis*, CA) klasifikuje objekte tako da je svaki objekat veoma sličan drugima u grupi uz poštovanje nekog unapred određenog kriterijuma selekcije. Ona je objektivna statistička tehnika, koja se koristi za identifikaciju prirodnog grupisanja u skupu podataka.¹⁰² Nastale grupe objekata bi trebalo da pokažu visoki interni homogenitet (sličnost), unutar klastera, i visoku eksternu različitost između klastera.¹⁰³ Klaster analiza može izvršiti redukciju podataka putem redukcije informacija iz cele populacije ili uzorka do informacija o specifičnim, manjim podgrupama. Kod klasteraska analize grupna pripadnost objekata nije poznata, kao ni konačan broj grupa. U CA, uzorci se grupišu na osnovu sličnosti ne uzimajući u obzir podatke o pripadnosti klase.¹⁰⁴ Svrha CA je da se sortiraju uzorci u grupama, tako da stepen udruživanja bude jak između pripadnika iste grupe i slab među uzorcima različitih grupa. Tako je svaka grupa opisana, u smislu prikupljenih podataka, na novu grupu kojoj njeni članovi pripadaju.¹⁰⁵ Prvi korak analize treba da bude standardizacija podataka. Standardizacija teži da poveća uticaj promenljivih čija je razlika mala i smanji uticaj onih čija je razlika velika. Osim toga, procedura standardizacije eliminiše uticaj različitih jedinica mere.¹⁰⁶

Za sprovođenje klaster analize potrebno je odrediti metodu za određivanje sličnosti između objekata, odrediti metodu za povezivanje objekata u klastera i oceniti validnost dobijenih rezultata.

2.3.1 Mere povezanosti, udruživanja i udaljenosti između objekata

Procedura analize grupisanja je da svrstava uzorke u grupu sličnih objekata, tako što bilo koji objekat može biti poređen sa drugim kroz mere sličnosti. Sličnost između objekata u klasteru se može meriti na različite načine, ali tri metode dominiraju u okviru CA. To su mere korelacije, mere udruživanja i mere udaljenosti. Svaka od ovih metoda predstavlja određenu perspektivu sličnosti, u zavisnosti od ciljeva i tipova podataka. Korelacione i mere udaljenosti zahtevaju metrične podatke dok su mere udruživanja predviđene za nemetrične podatke.

Mera sličnosti između uzoraka u grupi je koeficijent korelacije između uzoraka, zasnovana na par promenljivih. Visoka korelacija pokazuje sličnost, a slaba korelacija označava nedostatak iste. Mere korelacije se međutim ređe koriste zato što je naglasak u većini slučajeva klaster analize na veličini objekta.

Mere udruživanja se koriste za upoređivanje objekata čije su karakteristike merljive jedino u nonmetričnim uslovima (nominalna ili ordinalna merenja). Mere udruživanja imaju ograničenu podršku računarskih programa i istraživač je mnogo puta prinuđen da prvo izračuna mere sličnosti, a zatim ih uključi u proces grupisanja.

Različite mere sličnosti u pogledu udaljenosti između objekata u prostoru i karakteristike različitih algoritama primenjuju se za grupisanje objekata.¹⁰⁷ Upotreba različitih mera razlikovanja objekata ima za posledicu da se pojedinim karakteristikama podataka pridaje različit značaj. Izbor mere određen je važnošću nekih karakteristika podataka u specifičnoj situaciji u kojoj vršimo grupisanje objekata. Mere udaljenosti koje mogu da koriste nestandardizovane podatke su kvadratna Euklidova udaljenost (2.3), standardna Euklidova udaljenost (2.4), Chebycheva udaljenost (2.5) i apsolutna funkcija udaljenosti (*city-block*) (2.6):

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^m (z_{ik} - z_{jk})^2 \quad (2.3)$$

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^m (z_{ik} - z_{jk})^2} \quad (2.4)$$

$$d_{ij} = \text{MAX} |z_{ik} - z_{jk}| \quad (2.5)$$

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^m |z_{ik} - z_{jk}| \quad (2.6)$$

gde d_{ij} označava rastojanje (distanca), z_{ik} i z_{jk} su vrednosti promenljive k za objekat i i j , respektivno, a m je broj promenljivih.^{81,108}

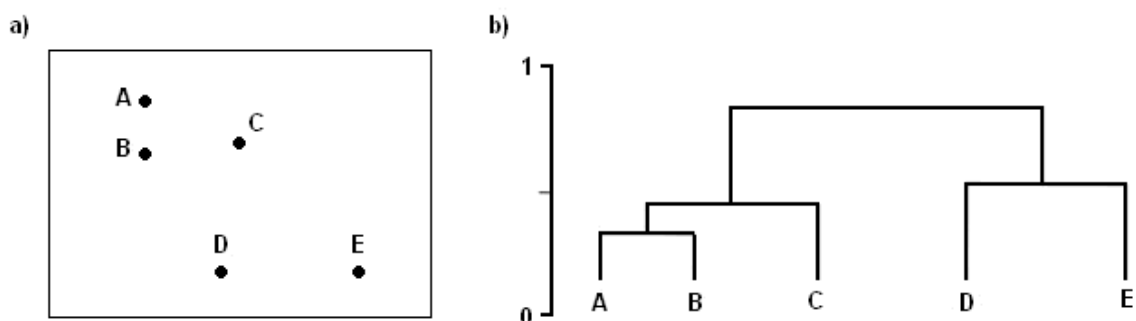
Problem sa kojima se suočavaju sve mere udaljenosti, koje koriste nestandardizovane podatke uključuje nedoslednost između CA rešenja, onda kada je skala varijabli promenjena. Mahalanobisova udaljenost koristi standardizovane skalirane podatke u odnosu na standardnu devijaciju i integrisanje unutar grupe varijanse–kovarijanse koja reguliše interkorelacije između varijabli.⁹⁰ Visoko interkorelisane varijable u klaster analizama mogu implicitno preopteretiti jedan set varijabli u procesu grupisanja. Iako je u mnogim situacijama Mahalanobisova udaljenost prikladna za upotrebu, ne uključuju je svi programi kao meru sličnosti. U takvim slučajevima, istraživač obično bira kvadratnu Euklidovu udaljenost. U pokušaju da izabere odgovarajuću meru udaljenosti, istraživač mora imati u vidu da različite mere

udaljenosti mogu dovesti do različitih klaster rešenja. Preporučljivo je u praktičnoj primeni testirati nekoliko mera i uporediti dobijene rezultate sa teorijom. Kada su varijable interkorelisane (pozitivne ili negativne) Mahalanobisova mera udaljenosti je najpogodnija zato što izjednačava vrednost svih varijabli.

2.3.2 Hijerarhijski i nehijerarhijski metod za povezivanje objekata u klastere

Hijerarhijska tehnika uključuje jednake varijanse i normalnu distribuciju varijabli.¹⁰⁹ Hijerarhijska klaster analiza je efikasno sredstvo za prepoznavanje grupe uzoraka koje imaju slične hemijske i fizičke karakteristike.¹¹⁰ Takve metode podrazumevaju izgradnju jedne hijerarhijske strukture nalik drvetu. U osnovi postoje dve vrste hijerarhijskog grupisanja podataka. Hijerarhijsko aglomerativno grupisanje je najčešći pristup u klaster skoj analizi i obično ga ilustruje dendrogram.¹¹¹ Prvi, aglomerativni metod, koji polazi od toga da je svaka jedinica sama u grupi od jednog člana. Bliske grupe se postepeno spajaju dok se na kraju ne nađu sve jedinice u jednoj grupi (polazi od pojedinih objekata koje povezuje u sve veće klastere). Kod tehnike razdvajanja ide se obrnutim redosledom, gde se od jedne grupe stvaraju dve, pa od te dve sledeće dve i tako sve dok ne bude svaka jedinica posmatranja posebno. To je takozvani divizionijalni hijerarhijski metod koji se, ipak, primenuje mnogo ređe nego aglomerativni.

Jednom formirani klaster se kod hijerarhijskih metoda grupisanja više ne može deliti, već se samo može povezivati s drugim klasterima. Hijerarhijsko aglomerativno grupisanje je najčešći pristup u klaster skoj analizi i obično ga ilustruje dendrogram, kao što je prikazano na slici 2.6.



Slika 2.6 Dendrogram aglomerativnog grupisanja objekata (A,B,C,D,E)
minimalna udaljenost¹¹²

a) pre grupisanja

b) posle grupisanja u klastere

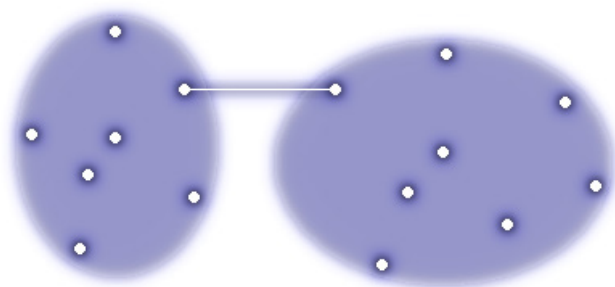
U aglomerativnim postupcima, svaki objekat ili jedinica posmatranja počinje kao sopstveni klaster. U narednim koracima, dva najbliža klastera se kombinuju u novi klaster, tako smanjujući broj klastera za jedan u svakom narednom koraku.¹¹³

U nekim slučajevima, trećina jedinica posmatranja se priključuje u prva dva klastera. U drugom slučaju, dve grupe individualnih jedinica koje su formirane u nekom ranijem koraku se mogu udružiti u novi klaster. Na kraju, svi pojedinačni slučajevi su grupisani u jedan veliki klaster (grupu). Iz tog razloga, aglomerativne procedure se ponekad nazivaju i metodama izgradnje.

Povezanost između objekata se zasniva na ideji da je sličnost obrnuto srazmerna rastojanju između uzoraka. CA izračunava udaljenost između objekata korišćenjem standardnih mera udaljenosti. Pravila povezivanja su prosto (metoda najbližeg suseda), potpuno (metoda najdaljeg suseda), prosečna udaljenost, prosečna veza, metod Vorda (*Ward*) i metoda centroida.^{114,115}

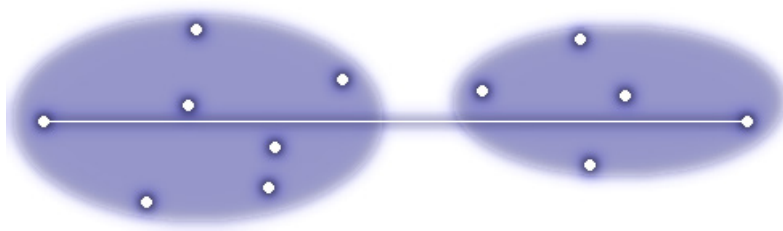
Postupak prostog jednostrukog povezivanja (*Single linkage*) je zasnovan na minimalnoj udaljenosti. On pronalazi dva odvojena objekta putem najkraće udaljenosti i smešta ih u prvi klaster. Zatim pronalazi sledeću najkraću udaljenost, i onda se ili trećina objekta pridružuje i sa prva dva formira klaster ili se formiraju nova dva klastera. Proces se nastavlja sve dok se svi objekti ne nađu u jednom klasteru. Problemi se međutim javljaju kada su klasteri loše obeleženi. U takvim slučajevima, prosta povezanost može formirati duge lance i na kraju su svi uzorci smešteni u okviru jednog klastera. Oni uzorci koji se nalaze na krajevima tih lanaca, mogu biti veoma različiti između sebe.

Na na slici 2.7 predstavljena su dva klastera spojena najkraćom i najjačom vezom među njima.



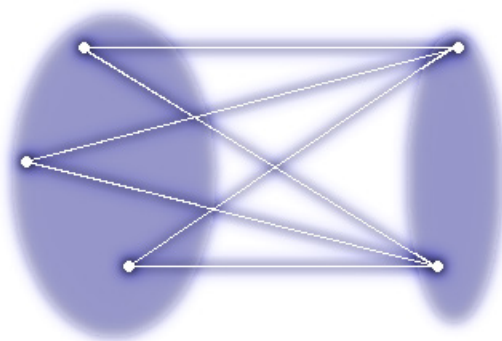
Slika 2.7 Prosto jednostruko povezivanje između dve grupe, minimalna udaljenost

Princip potpunog povezivanja (*Complete linkage*) je sličan principu prostog povezivanja, s tim što se zasniva na kriterijumu maksimalne udaljenosti, kao na slici 2.8. Ova metoda je nazvana potpunom (kompletnom) zato što su svi uzorci u okviru klastera povezani ili maksimalnom udaljenošću ili minimalnom sličnošću. Maksimalna udaljenost između uzoraka u svakom klasteru predstavlja najmanju sličnost koja može da objedini sve uzorke u oba klastera. Ova tehnika eliminiše problem koji je identifikovan u jednostrukoj tzv. prostoj metodi povezanosti.



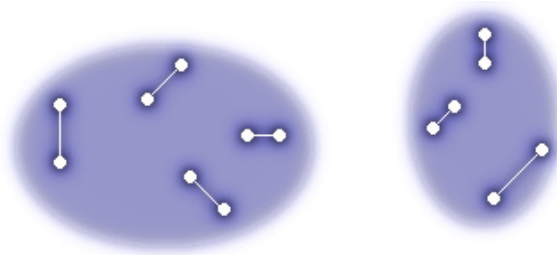
Slika 2.8 Potpuno povezivanje između dve grupe, maksimalna udaljenost

Prosečno povezivanje između grupa (*Average linkage between groups*) definiše udaljenost između dve grupe kao prosek udaljenosti između svih parova koji se mogu definisati između dva objekta (slika 2.9). Ova metoda kao što se vidi uzima u obzir informacije o svim parovima objekata između dva klastera, zbog čega se preferira u odnosu na dve prethodne metode.



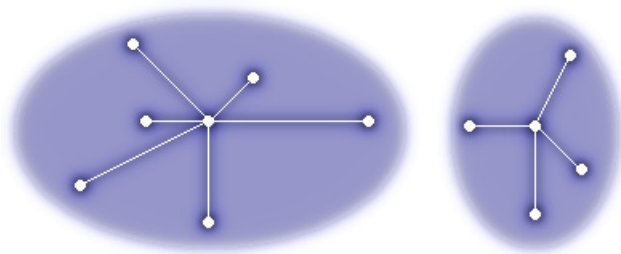
Slika 2.9 Prosečno povezivanje između grupa, prosečna udaljenost

Prosečna veza u grupama (*Average linkage within groups*) kombinuje klasterne tako da prosečna udaljenost između uzoraka nove grupe bude što manja, kao na slici 2.10. Tako se udaljenost između dva klastera definiše kao prosečna udaljenost između svih uzoraka koji bi sačinjavali novi klaster od ta dva postojeća.



Slika 2.10 Prosečna veza u grupama, prosečna udaljenost između uzoraka unutar grupe

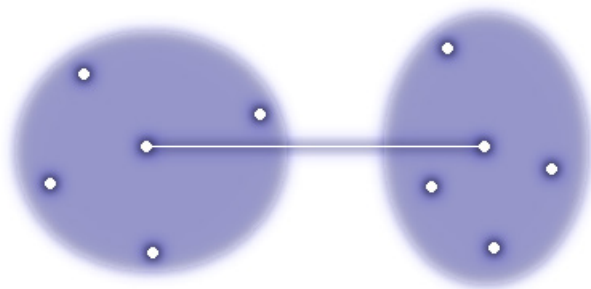
U Vord metodi (*Ward's method*) se za svaki klaster izračunavaju aritmetičke sredine za svaku varijablu.¹¹⁶ Zatim se za svaki uzorak računa kvadratna Euklidova udaljenost do aritmetičke sredine klastera. Sumiraju se ove udaljenosti za sve članove klastera. Spajaju se one grupe za koje je ukupna (zajednička) suma ovih odstupanja najmanja. U ovoj metodi rastojanje između dva klastera je ustvari suma kvadrata, između svih promenljivih, koji su sumirani u dva klastera (slika 2.11). U svakoj fazi procesa grupisanja, suma kvadrata u grupama je minimizovana u odnosu na sve podele koje se izvode kombinacijom dva klastera iz predhodne faze. Ovaj postupak zahteva kombinaciju grupa sa malim brojem posmatranja.¹⁰²



Slika 2.11 Vord (*Ward*) metod, udaljenost aritmetičkih sredina iste grupe

Metod centroida (*centroid clustering method*) određuje udaljenost između grupa kao udaljenost između aritmetičkih sredina obe grupe, kao na slici 2.12. Jedan nedostatak centroidne metode jeste u tome što se početna udaljenost dva klastera može smanjiti između dva sukcesivna koraka analize. Klasteri spojeni u kasnijim fazama su više različiti nego oni spojeni u ranijim koracima. Po ovoj metodi, svaki put kada su uzorci grupisani, centroid je preračunat. Postoji promena u klaster centroidu svaki put

kada se uzorak ili grupa uzoraka doda postojećem klasteru. Prednost ove metode je da su manji uticaji na autlajere u odnosu na neke druge metode.



Slika 2.12 Metod centroida, udaljenost između aritmetičkih sredina obe grupe

Nehijerarhijske metode ili metode raščlanjivanja (*Partition Clustering*) ne podrazumevaju stablo (dendrogram) kao grafički prikaz podataka. Za razliku od hijerarhijske metode, koja grupiše klastere korak po korak i nakon toga određuje ukupan broj klastera, nehijerarhijska metoda polazi od unapred određenog broja klastera koji istraživač sam definiše na osnovu iskustva, ranijih analiza ili preporuke statističkog softvera. Nakon toga, pristupa se razvrstavanju jedinica posmatranja. Međutim, one nisu efikasne pri radu sa velikim skupovima podataka. Zbog toga, raščlanjivanje ovih skupova na manje, značajno će povećati efikasnost ovih metoda. To je osnovni koncept metode dvostepenog grupisanja.¹¹⁷

Tipični algoritam za metod raščlanjivanja podrazumeva sledeće korake:

1. Proizvoljno određivanje privremenih tačaka grupisanja;
2. Program pronalazi tačku u prostoru unutar svakog klastera tako da su udaljenosti jedinica svedene na minimum. Ova tačka se naziva klasterov centroid. Centroidi se uglavnom nalaze tamo gde je najveća gustina jedinica;
3. Centroidi se koriste kao nove tačke grupisanja za nove klastere jer su mnogo relevantniji za formiranje klastera nego inicijalne, proizvoljne tačke;
4. Izračunavanje udaljenosti svih jedinica posmatranja u odnosu na centroide radi započinjanja nove iteracije;
5. Određivanje novih centroida unutar klastera i
6. Nastavljanje iteracija sve do situacije kada preseljavanje jedinica posmatranja iz jednog u drugi klaster više ne doprinosi poboljšanju homogenosti unutar klastera.

Prvi korak je odabrati jedan klaster kao početni klaster centar i svi uzorci iz tog klastera su uključeni u rezultirajućem (konačnom) klasteru. Bira se drugi klaster i grupisanje se nastavlja dok se svi uzorci ne dodele odgovarajućim grupama. Uzorci se tada mogu rasporediti u novoformirani klaster, ako su bliži drugom klasteru od prvobitnog. Dobro poznata metoda je Lojd algoritam, često se pominje kao K -grupisanje i ona koristi zajednički pristup traženja približnih rešenja za dodeljivanja pojedinih zapažanja u jedan od klastera.¹¹⁸

Paralelna metoda vrši selekciju nekoliko prvih klastera istovremeno i dodeljuje uzorke na osnovu praga udaljenosti od najbliže prve grupe. Kako se proces razvija, prag udaljenosti može biti prilagođen tako da se uključi manje ili više uzoraka u grupe. Varijanta ove metode može biti i ne grupisanje objekata ako im je prag udaljenosti izvan bilo kog klastera.

Metod, koji je naveden kao proces optimizacije, sličan je prethodnim nehijerarhijskim postupcima, osim što dozvoljava ponovno dodeljivanje posmatranja. Ako, u postupku dodele posmatranja, uzorak postaje bliži drugom klasteru kome nije prvobitno dodeljen, tada ih optimizovani postupak prebacuje sličnijoj grupi.

Metoda sekvencijalnog praga je primer nehijerarhijskog grupisanja velikog broja podataka. Nakon što istraživač utvrdi maksimalan broj grupa, proces počinje odabirom praga klastera koji se koristi kao inicijalni prosek u klasterima. Prvi prag je prvo posmatranje podataka bez nedostajućih vrednosti. Drugi prag je sledeći set podataka koji je odvojen od prvog specifičnim minimumom udaljenosti. Podrazumevana opcija je nula kao minimalna udaljenost. Nakon što su svi pragovi selektovani, program dodeljuje svako posmatranje onom klasteru kome je najbliži.

Glavni problem sa kojim su suočeni svi nehijerarhijski postupci klasterovanja je kako odrediti prag klastera. Nakon klaster analize postavlja se pitanje koji broj klastera je od najvećeg značaja. Istraživač sam treba da prosudi, u kontekstu svog istraživanja, koji broj klastera i sa kakvim karakteristikama mu je potreban. Na donošenje odluke uticaj mogu da imaju sledeći faktori:

- statistička značajnost razlike između klastera,
- veličina klastera,
- veličina uzorka,
- dekompozicija klastera na nove klastere i

- osobine klastera koje imaju smisla u kontekstu karakteristika originalnih varijabli i samog istraživanja.

2.3.3 Procena validnosti i profilisanje klastera

Procena validnosti uključuje težnju istraživača da osiguraju da klaster rešenja reprezentuju celokupnu populaciju. Većina direktnih pokušaja je da klaster analiza odvoji uzorke, poredeći klaster rešenja i procenjujući sličnost podataka. Istraživači mogu izabrati bilo koju formu kriterijuma ili validnosti. U tu svrhu, istraživač bira one varijable koje nisu korišćene ali su klasteru poznate. Varijable korišćene za procenu validnosti moraju imati jaku teorijsku i praktičnu podršku i moraju postati merilo za selekciju klaster rešenja.

Analiza profila fokusira se na opis onoga što ne određuje direktno klastere, ali posle identifikacije, čini jednu od njegovih karakteristika. Osim toga, naglasak je na karakteristike koje se značajno razlikuju preko klastera i onih koji mogu predvideti svoje članstvo u određenom klasteru. Moguće strategije procene validnosti dobijenih rezultata su:

- Verovatno najbolji način provere dobijenog klasterkog rešenja jeste replikacija rezultata na drugom slučajno odabranom uzorku;
- Testiranje razlika između klastera na varijablama korišćenim za njihovo formiranje, podrazumeva korišćenje multivarijacione analize varijanse, ili više jednostavnih analiza varijanse ili diskriminacione analize zavisno od broja varijabli i klastera. Ozbiljan statistički problem u ovom slučaju predstavlja činjenica da uzorci nisu svrstani u klastere po slučaju, već su klasifikovani tako da se maksimizuje udaljenost između klastera po korišćenim varijablama. Ovo u statističkom smislu postupak čini neadekvatnim;
- Postupak testiranja razlika između klastera na nekim relevantnim eksternim varijablama je identičan kao i prethodni, ali se testiranje razlika među klasterima vrši na nekim relevantnim varijablama koje nisu korišćene u postupku klasterizacije;
- Monte Carlo metode odnose se na složene postupke poređenja dobijenog rešenja sa rešenjem koje predstavlja simulaciju na slučajno odabranim opservacijama. Pri tom i slučajno odabrane opservacije moraju imati neke opšte karakteristike kao i originalni uzorci, pa se na njima provodi isti postupak klasterizacije.

2.4 DISKRIMINACIONA ANALIZA (DA)

Diskriminaciona analiza (*Discriminant analysis*, DA) se koristi za određivanje promenljivih, koje vrše diskriminaciju između prirodnih grupa.¹¹⁹ Diskriminaciona analiza obezbeđuje statističku klasifikaciju uzoraka koji dele zajednička svojstva i vrši se uz prethodno znanje o pripadnosti objekata nekim određenim grupama. Ona formira diskriminacione funkcije za svaku grupu varijabli, i koristi neobrađene tzv. sirove ili originalne podatke.^{119,120} DA, takođe, ima mogućnost da koristi i standardizovane eksperimentalne podatke.¹²⁰

Diskriminaciona analiza se u konkretnim situacijama upotrebljava kada je potrebno da se definišu karakteristike grupa objekata u latentnom prostoru, kao i kada je potrebno da se na osnovu nezavisnih (mernih) varijabli odredi pripadnost uzorka nekoj grupi objekata.

Osnivač diskriminacione analize smatra se Fišer (Fisher) 1936. godine.¹²¹ Fišer je diskriminacionu analizu prvobitno razvio za svrhu klasifikacije objekata u jednu od dve jasno definisane grupe.¹²² Ubrzo nakon toga, diskriminaciona analiza se generalizuje na probleme klasifikacije za bilo koji broj grupa i dobija naziv višestruka diskriminaciona analiza (MDA). Nakon toga, diskriminacionom analizom su počele da se proučavaju grupne razlike za nekoliko varijabli istovremeno.¹²³

Diskriminaciona analiza koristi matematičke metode da bi se utvrdio postupak koji dovodi do najboljeg razdvajanja između grupa. Statistički paketi poput SPSS uradiće sve proračune, uključujući i izbor najboljih koeficijenata. Rezultat diskriminacione analize govori koliko može da se predvidi pripadnost nekog objekta toj grupi, na osnovu vrednosti nezavisnih promenljivih. DA u SPSS-u koristi matricu podataka primenom standardnih *forward stepwise* (korak unapred) i *backward stepwise* (korak unazad) režima. U *forward stepwise* modu, promene se dobijaju tako što se varijable uključuju korak-po-korak i počinju sa više značajnim varijablama sve do najmanje značajnih varijabli. U režimu *backward stepwise*, promene se dobijaju tako što se promenljive isključuju korak-po-korak i počinju sa manje značajnim varijablama sve do najznačajnijih varijabli.¹²⁴

Postoji više algoritama za diskriminacionu analizu. Neki od tih algoritama na temelju diskriminacionih varijabli prognoziraju pripadnost uzorka pojedinoj grupi. Originalne varijable, koje opisuju uzorke i iz kojih se izvode diskriminacione varijable,

nazivaju se još i prediktorima. Kriterijumske varijable, kojima se određuje pripadnost uzorka pojedinoj grupi, nazivaju se *grouping* varijable (predstavnicu grupa).

Diskriminaciona analiza je odgovarajuća statistička tehnika za testiranje hipoteze da grupa podrazumeva da skup nezavisnih promenljivih za dve ili više grupe bude jednak. U DA se polazi od skupa mernih, nezavisnih varijabli i jedne zavisne kategorijske varijable, koja se u analizi rastavlja na artifičijelne binarne (*dummy*) varijable kojih ima za jedan manje od broja kategorija zavisnih varijabli.

Diskriminaciona analiza ima nekoliko međusobno povezanih ciljeva koji obuhvataju identifikaciju i način posmatranja razlikovanja grupa i promenljivih, interpretaciju i klasifikaciju novih zapažanja u jednoj ili drugim grupama na osnovu vrednosti promenljivih.¹²⁵

Za sprovođenje diskriminacione analize potrebno je formirati i identifikovati grupe, oceniti i odrediti značajnost funkcije, interpretirati funkciju, izvesti klasifikaciju i predviđanje grupne pripadnosti.

2.4.1 Indetifikacija, ocena i određivanje značajnosti diskriminacione funkcije

Diskriminaciona analiza je osetljiva na multikolinearnost nezavisnih varijabli, čijim se porastom smanjuje mogućnost definisanja učinka samih varijabli. Osim toga, osetljiva je i na odnos veličine uzorka i broja nezavisnih varijabli. Mnoge studije sugerišu odnos od 20 opažanja po nezavisnoj varijabli,⁸⁰ ali važno je znati da smanjivanjem veličine uzorka i njenim približavanjem broju nezavisnih varijabli rezultati analize gube na stabilnosti. Analiza je zavisna i od veličine samih grupa. Veličina najmanje grupe mora premašiti broj nezavisnih varijabli. Čak i onda kada su svi ovi uslovi ispunjeni velika odstupanja u veličinama grupa mogu uticati na klasifikaciju objekata. Veće grupe tada imaju disproporcionalno veću šansu u klasifikaciji. Takvu situaciju je potrebno korigovati pre same analize.

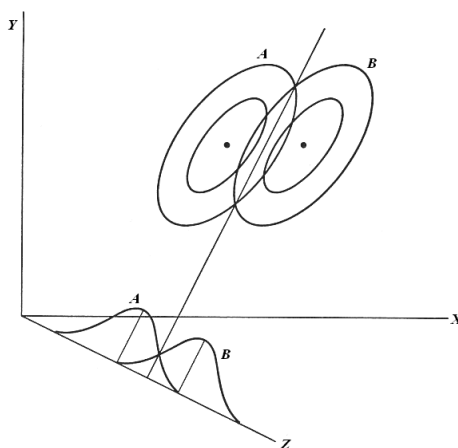
Glavna svrha diskriminacione analize je da izračuna “diskriminacione skorove” Ovi rezultati se dobijaju pronalaženjem linearne kombinacije nezavisnih varijabli. Linearna kombinacija se formira množenjem svake promenljive sa koeficijentom, a zatim sabiranjem proizvoda.¹²⁶ Diskriminaciona funkcija W je prikazana jednačinom:

$$W = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_px_p \quad (2.7)$$

ili još sažeto kao:

$$W = \sum_{i=1}^p a_i x_i \quad (2.8)$$

gde su x_i nezavisne varijable korišćene za opisivanje uzoraka, a_i koeficijenti su diskriminacioni ponderi (jednostavna korelacija svake varijable diskriminativne funkcije).¹²⁷ Grafička reprezentacija diskriminacione analize je prikazana na slici 2.13.

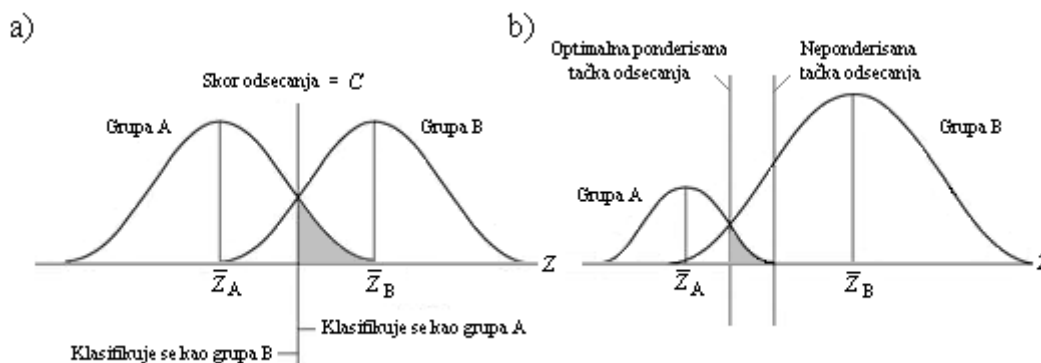


Slika 2.13 Grafička ilustracija dve grupe diskriminacione analize⁴⁴

Sa tehničke strane osnovni cilj diskriminacione analize jeste formiranje linearnih kombinacija nezavisnih varijabli kojima će se diskriminacija između unapred definisanih grupa tako izvršiti, da greška pogrešne klasifikacije opservacija bude minimalna tj. da se maksimizuje relativan odnos varijansi između i unutar grupa.⁸⁹

Linearne kombinacije nezavisnih varijabli se nazivaju diskriminacionim funkcijama i njih može biti koliko je *dummy* varijabli manje jedan. Po pravilu je uvek najbolja prva izolovana diskriminaciona funkcija. Sledeća mora biti ortogonalna na prvu. Nakon što se izoluju diskriminacione funkcije, na osnovu Bartletovog testa⁶² (Bartletov test sferičnosti vrši se na korelacionoj matrici promenljivih i prikazuje izračunatu vrednost *hi*-kvadrata, χ^2) i Vilksove λ (*Wilks*-ova λ), vrši se izbor značajnih funkcija. Vilksovo λ je statistički test koji se koristi u multivarijacionoj analizi varijanse i predstavlja proporciju varijabiliteta u grupi u odnosu na ukupan varijabilitet. Vrednost se nalazi u intervalu (0 1), a veće vrednosti λ ukazuju da se sredine grupa ne razlikuju i obrnuto.^{128,129} Zatim se utvrđuju korelacije latentnih varijabli na značajne funkcije. Linearna kombinacija množi svaku nezavisnu promenljivu po odgovarajućoj težini.

Rezultat je jedan kompozitni diskriminacioni skor za svaki uzorak u analizi (slika 2.14). Prosek vrednosti diskriminacionog skora za svaki uzorak u jednoj grupi naziva se centroid.



Slika 2.14 Dve jednake i dve različite grupe i njihov diskriminacioni skor⁴⁴

Na slici 2.14 a) skor odsecanja je prikazan jednačinom 2.9, a na slici 2.14 b) jednačinom 2.10

$$C = \frac{\bar{Z}_A + \bar{Z}_B}{2} \quad (2.9)$$

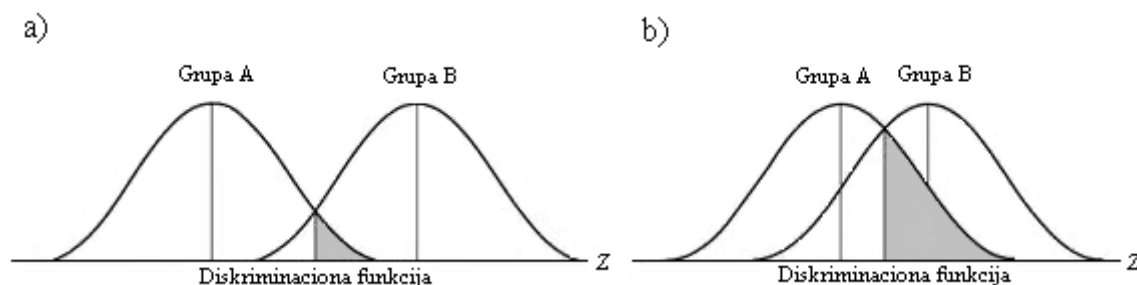
$$C = \frac{n_B \bar{Z}_A + n_A \bar{Z}_B}{n_A + n_B} \quad (2.10)$$

gde je Z linearna kombinacija \bar{Z}_A i \bar{Z}_B , \bar{Z}_A prosečna vrednost Z u grupi A, \bar{Z}_B prosečna vrednost Z u grupi B.^{122,130}

Parametri (diskriminacioni ponderi ili težine) jačine uticaja odgovarajuće varijable se ocenjuje tako da se maksimizuje varijabilitet između grupa, u odnosu na varijabilitet unutar grupa. Time se obezbeđuje maksimalna razdvojenost grupa.

Poređenjem centroida može se utvrditi koliko su grupe među sobom udaljene duž dimenzije koja se testira. Test statističke značajnosti diskriminacione funkcije i mere rastojanja između grupe se izračunava poređenjem raspodele diskriminacione ocene za grupe. Ako je preklapanje u raspodeli malo, diskriminaciona funkcija razdvaja dobro grupe. Ako su preklapanja velika, funkcija je loš diskriminator između grupa. Dve raspodele diskriminacionih rezultata su prikazane na slici 2.15. Prvi dijagram predstavlja raspodelu diskriminacionih rezultata za funkciju koja razdvaja dobro grupe, dok drugi dijagram prikazuje raspodelu diskriminacionih skorova za funkciju koja je

relativno loš diskriminator između grupa A i B. Odsečena polja predstavljaju verovatnoće klasifikovanja uzoraka iz grupe A u grupu B.



Slika 2.15 Monovarijantno predstavljanje diskriminativnih rezultata⁴⁴

a) dobra diskriminacija i b) loša diskriminacija grupa

Linearna diskriminaciona analiza (*Linear DA*, LDA) je linearna parametarska metoda sa diskriminacionim karakteristikama i fokusira se na pronalaženje optimalnih granica između grupa.¹²⁹ LDA bira pravac koji postiže maksimum razdvajanja između različitih grupa i koristi Euklidovu distancu da klasifikuje nepoznate uzorake.¹³¹ Standardna LDA može biti ozbiljno degradirana ukoliko postoji samo ograničeni broj posmatranja u odnosu na dimenziju karakterističnog prostora.¹³² Da bi se sprečilo da se to dogodi preporučljivo je da linearnoj diskriminacionoj analizi prethodi analiza glavnih komponenta. PCA prilikom transformisanja prostora u drugu dimenziju menja lokaciju originalnih varijabli, dok LDA ne menja lokaciju, samo pokušava da pruži veću separaciju unutar klase i izvuče grupu entiteta unutar prethodno definisanih klasa.¹³³

Kanoničkoj diskriminacionoj analizi (*Canonical DA*, CDA) je cilj opšta diskriminacija između više od dve grupe (po analogiji između *t*-testa i ANOVA-testa). Logika je u tome da se izoluju diskriminacione funkcije kao opšte diskriminante. Prva diskriminaciona analiza (LDA) se ekstrahuje da objasni najveći deo varijanse. Druga kanonička treba da objašnjava ostatak varijanse, tako da bude ortogonalna na prvu.

Uslovi za primenu linerane diskriminacione analize (slučaj sa dve grupe) su isti kao i kod multivarijacione regresione analize, pa su izvori opasnosti koji te uslove mogu ugroziti takođe isti. Ti uslovi su sledeći:

- dovoljno veliki broj objekata tj. opservacija (najmanje 10 po nezavisnoj varijabli, a poželjno je 40-50 po varijabli);

- izbor odgovarajuće nezavisne varijable na osnovu koje se može izvršiti valjana diskriminacija i klasifikacija;
- odsustvo multikolinearnosti, jer suviše visoko korelisane nezavisne varijable imaju niske parcijalne doprinose diskriminacionim funkcijama;
- linearan odnos između varijabli.

Uslovi za primenu kanoničke višegrupne diskriminacione analize uključuju pomenute uslove, uz dodatak:

- zahteva za normalnom distribucijom nezavisnih varijabli (diskriminaciona analiza je poprilično robusna na povredu ovog uslova);
- zahtev za heterogenošću varijansi i kovarijansi po grupama, pri čemu treba imati u vidu da je multivarijacioni BoxM test (testiranje homogenosti matrice kovarijanse)¹³⁴ jako osetljiv, pa ga ne treba sasvim striktno poštovati;
- nekolinearnost M -ova i varijansi i
- potpuna neredundantnost varijabli.

Mogu i druge funkcije da se koriste za diskriminaciju, kao što je kvadratna diskriminaciona funkcija (QDA) i Bayesian klasifikacijska funkcija, koje su podslučajevi regulisane diskriminacione funkcije (RDA). QDA (utvrđuje granice parabole) je manje izložena ograničenjima u distribuciji objekata u prostoru od LDA, ali slično zahteva da broj uzoraka bude veći od broja promenljivih. Bayesijski pristup je zasnovan na principu da postoji prethodna verovatnoća da uzorci pripadaju svakoj određenoj grupi i merenja se primarno koriste kako bi se to poboljšalo. RDA ima prednost u odnosu na LDA i QDA jer je manje izložena ograničenjima tj. ne zahteva više uzoraka.^{135,136}

2.4.2 Interpretacija rezultata diskriminacione analize

Pouzdanost diskriminacione analize može se testirati multivarijacionim testovima: Wilks-ova lambda (Wilks' Lambda), Pillai-ov prag (Pillai's Trace), Hotelling-Lavlijev prag (Hotelling-Lawley Trace), Rojsov maksimalni koren (Roy's Maximum Root).¹³⁷ Ako se nekoliko diskriminacionih funkcija testira istovremeno, Vilksova λ se dobija kao proizvod jednodimenzionih λ svake pojedinačne funkcije i postupak interpretacije se ne menja. Određivanje pripadnosti grupi se komplikuje kada postoji više diskriminacionih funkcija i grupa. Postavlja se pitanje da li u daljoj analizi

zadržati sve funkcije ili je analizu razdvajanja grupa moguće obaviti sa njihovim manjim brojem.

U cilju interpretacije dobijenih rezultata preporučuje se korišćenje grafičkog prikaza centroida grupa u dvodimenzionalnom diskriminacionom prostoru koji generišu parovi diskriminacionih funkcija, a u kome se nalaze i diskriminacioni skorovi. Na osnovu ovih grafičkih prikaza može se izvesti samo sumarno objašnjenje razlike između centroida, s obzirom na diskriminacione funkcije. Da bi se dalo detaljnije objašnjenje potrebno je interpretirati same kanoničke diskriminacione funkcije tj. njihovu strukturu.

Diskriminacione funkcije se opisuju i interpretiraju uz pomoć matrice standardizovanih koeficijenata i matrice faktorske strukture. Prva sadrži parcijalne korelacije varijabli sa funkcijama i saopštava o ukupnom doprinosu svake varijable diskriminaciji. Što je veći koeficijent to je veća diskriminativnost varijabli, a veličina relativnog doprinosa razdvajanju između grupa se sagledava na osnovu apsolutne vrednosti diskriminacionih koeficijenata. Pri tome, predznak koeficijenta ukazuje na smer uticaja. Ako je koeficijent mali moguće je da je ta varijabla nevažna za diskriminacionu funkciju ili je njen uticaj umanjen zbog problema multikolinearnosti. Druga sadrži jednostavne korelacije i saopštava o konfiguraciji varijabli u funkcijama tj. pokazuje sadržaj diskriminacionih funkcija. Ima prednost nad matricom standardizovanih koeficijenata samo ako je broj objekata 20 puta veći od broja varijabli. Mogu se pokazati nestabilnim kao i diskriminacioni koeficijenti, pa se zahtevaju veći uzorci kako bi se obezbedila njihova stabilnost. Generalno govoreći, kada je cilj analize utvrđivanje doprinosa latentnih varijabli bolje je koristiti diskriminacione koeficijente, a kada je cilj interpretirati funkcije bolje je koristiti koeficijente korelacije.

2.4.3 Formiranje klasifikacionog modela i predviđanje grupne pripadnosti

Čak i pre nego što se pristupi diskriminacionoj analizi, objekti su apriorno (a priori i a posteriori) raspoređeni u određene grupe. A priori klasifikacija je ona koja je kao takva data u prirodi. A posteriori klasifikacija je ona koja se u diskriminativnoj analizi vrši na osnovu Mahalanobisovih distanci, koje predstavljaju udaljenost pojedinih objekata od centroida grupa.¹³⁸ Objekat se svrstava u onu grupu čijem je centroidu najbliži, bez obzira na to kojoj grupi apriorno pripada. U diskriminacionoj analizi bi trebalo formirati diskriminacione funkcije koje će u najvećoj mogućoj meri moći da odvajaju grupe. U idealnoj situaciji, te funkcije bi smeštale svaki objekat u grupu u

kojoj se inače („u prirodnom stanju“) nalazi. U praksi je to redak slučaj. Uspešnost a posteriori klasifikacije se procenjuje na osnovu matrice grešaka. U njoj se može videti u kojoj se meri predviđene pripadnosti razlikuju od stvarnih, pri čemu se u dijagonali nalaze uspešno klasifikovani slučajevi. Oni ukazuju na stepen efikasnosti modela.

Jedan od ciljeva diskriminacione analize je da omogući alokaciju tj. klasifikaciju opservacija (objekata) u unapred definisane grupe. Za to je potreban klasifikacioni model. Model se formira u situaciji kada su poznate i zavisne varijable (grupna pripadnost) i nezavisne varijable (rezultati na intervalnim varijablama). Na osnovu rezultata na setu intervalnih varijabli formiraju se diskriminacione funkcije koje u najboljoj mogućoj meri razlikuju grupe objekata. Nakon toga, na osnovu tih funkcija vrši se *post hoc* predviđanje na postojećim podacima tj. članovi već postojećih grupa svrstavaju se u grupe čijem su centroidu njihovi rezultati najbliži. Tada se može videti u kojoj se meri predviđena pripadnost razlikuje od stvarne tj. koliko je klasifikacioni model uspešan. Kada se formira klasifikacioni model, može se vršiti i a priori predviđanje. Tada je dovoljno i da postoje rezultati na nezavisnim varijablama, na osnovu kojih se predviđa zavisna varijabla tj. pripadnost grupi. Za to se koriste klasifikacione funkcije, kojih u analizi može biti koliko i varijabli. One se izračunavaju, i za svaki novi objekat se dobija klasifikacioni skor. Na osnovu njega se objekat klasifikuje u jednu od već formiranih grupa.

DA pomaže i omogućava da se razume i objasni istraživački problem koji uključuje jednu zavisnu (deskriptivnog karaktera) i više nezavisnih varijabli (uglavnom numeričkog karaktera). Moguće je takođe da nezavisne varijable imaju i ne-numeričke vrednosti, što je slučaj kada pomenute uzimaju binarne vrednosti 0 ili 1. Rezultat diskriminacione analize pomaže u utvrđivanju karakteristika posmatranih objekata i njihovoj klasifikaciji unutar unapred definisanih grupa. Pri tome se stavlja akcenat na utvrđivanju i identifikovanju nezavisnih varijabli najveće diskriminacione moći koje u najvećoj meri opredeljuju pripadnost objekata nekoj od grupa.

2.5 VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE (ANN)

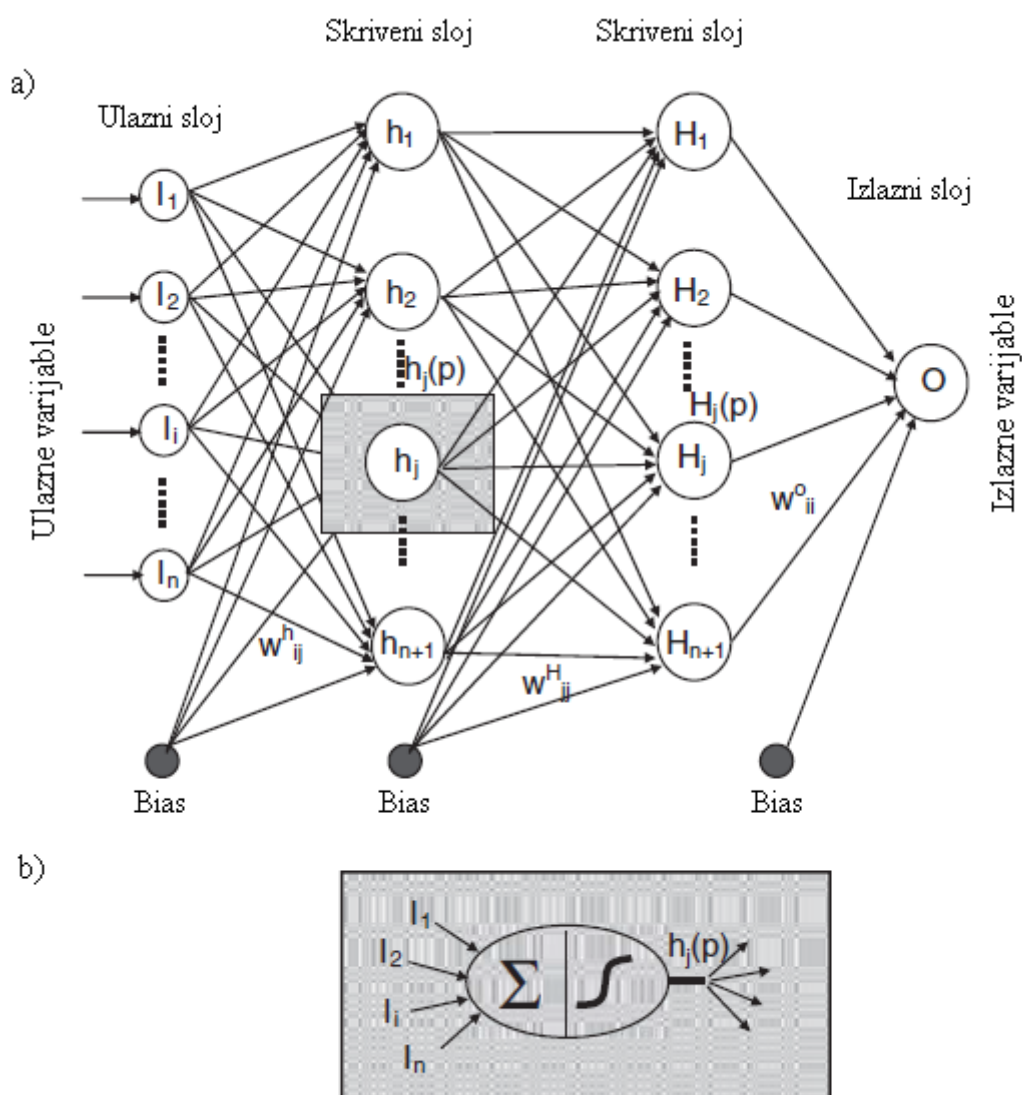
Veštačke neuronske mreže (*Artificial neural network*, ANN) sposobne su za oponašanje osnovnih karakteristika ljudskog mozga kao što su samoprilagodljivost, samoorganizovanje i tolerancija na greške i široko je prihvaćen model za identifikaciju, analize i prognoze, za prepoznavanje dizajna i optimizacije.^{139,140} Za razliku od mnogih statističkih modela koji pretpostavljaju linearni odnos između odgovora i predviđanja promenljivih i njihove normalne raspodele, ANN su u stanju da mapiraju nelinearne odnose karakteristika sistema.¹⁴¹ Veštačke neuronske mreže su nelinearne i ne-parametarske metode klasifikacije.^{142,143} Veštačke neuronske mreže su definisane kao strukture sastavljene od gusto povezanih adaptivnih jednostavnih procesnih elemenata. Ti procesni elementi zovu se neuroni ili čvorovi koji su u stanju da obavljaju masivno paralelne proračune za obradu podataka i predstavljanje znanja.¹⁴⁴ ANN imaju nekoliko prednosti, u odnosu na tradicionalne fenomenološke ili polu-empirijske modele, jer one zahtevaju poznate ulazne podatke unete bez pretpostavki.¹⁴⁵ ANN razvija preslikavanje ulaznih i izlaznih varijabli, koje se kasnije mogu koristiti za predviđanje željenog izlaza u funkciji odgovarajućih ulaza.¹⁴⁶ Neuronska mreža se odlikuje arhitekturom (geometrijom), koja predstavlja obrazac veza između neurona. To je metoda određivanja težinskih koeficijenata (pondera) i aktivacione funkcije.¹⁴⁷ Ponder je snaga jedne sinapse (ili veze) između dva neurona i on može biti pozitivan (ekscitativan) ili negativan (inhibitoran). Pragovi neurona takođe se smatraju ponderima, jer prolaze prilagođavanje od strane algoritamskog učenja. ANN je posebno pogodna kada osnovni matematički model nije poznat ili nije siguran. Primena veštačkih neuronskih mreža, pogodna je, na primer, u multivarijacionoj kalibraciji kada između analita postoji snažna interferencija.⁴³ Veštačke neuronske mreže, kao što im i ime kaže, koriste modele struktura neuronske mreže koja je veoma moćna računarska tehnika za modelovanje kompleksa nelinearnih veza posebno u situacijama kada eksplicitni oblik odnosa između uključenih promenljivih nije poznat.^{148,149}

2.5.1 Principi i modelovanje veštačkih neuronskih mreža

Za izgradnju veštačkih neuronskih mreža potrebno je da se pripreme podaci, da se izvrši modelovanje, da se sprovede treniranje i testiranje neuronskih mreža i izvrši tumačenje rezultata neuronskih mreža i izbor najboljeg modela.

Osnovna struktura ANN modela je određena brojem slojeva i brojem čvorova po sloju (slika 2.16). ANN se sastoji od nekoliko slojeva neurona:¹⁵⁰

- ulazni sloj (*input layer*), gde su uvedeni podaci za model i obračunavanje na ulazu ponderisane (opterećene) sume,
- skriveni sloj ili slojevi (*hidden layer*) gde se obrađuju podaci i
- izlazni sloj (*output layer*), gde su rezultati primene ANN.



Slika 2.16 a) Arhitektura četiri sloja *feed - forward* neuronske mreže arhitektura sa n , $n + 1$ i jednim neuronom na ulazu, skrivenom i izlaznom sloju. b) Prikaz dešavanja u datom neuronu¹⁵¹

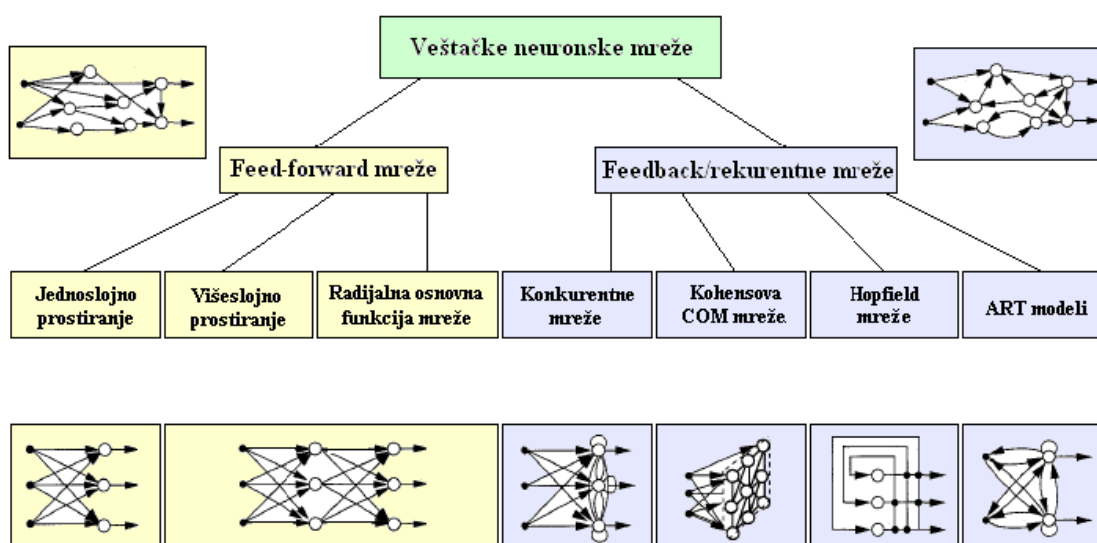
Svaki sloj se sastoji od jednog ili više osnovnih elementa nazvan neuron ili čvor. Neuron je nelinearna funkcija algebarski, parametrizovana sa graničnim vrednostima.¹⁵² Signal prolazeći kroz neuron je modifikovana težina i prenosna funkcija. Ovaj proces se ponavlja sve dok se ne postigne izlazni sloj.¹⁵³ Broj neurona u ulaznom, skrivenom i izlaznom sloju zavisi od problema. Ako je broj skrivenih neurona mali, mreža ne može imati dovoljni stepen slobode da pravilno nauči proces. S druge strane, ako je broj previsok, obuci će biti potrebno više vremena i tokom obrade podataka mreža može da stane.¹⁵⁴ Bias (pristrasnost) neuroni, po jedan za svaki sloj, predstavljaju neurone koji proizvode konstantan signal.

Pre izrade modela ANN treba da se definiše izlazna varijabla:

- ako treba da se unapred odredi koliku će vrednost imati neka varijabla za neko vreme radi se o problemu predviđanja;
- ako nije bitna vrednost nečega u budućnosti, nego je važnije da li će vrednost padati ili rasti, ili nešto želi da svrsta u klase, radi se o problemu klasifikacije;
- ako se želi da neuronska mreža prepozna neke vizuelne ili druge uzorke, radi se o problemu prepoznavanja uzoraka ili asocijacije.

ANN mogu biti jednoslojne, višeslojne i sa diskretnim i kontinualnim signalima prostiranja. Na osnovu povezivanja smeru informacije (arhitekture) veštačke neuronske mreže mogu da se grupišu u dve kategorije (slika 2.17):

- feed-forward (sa prostiranjem signala u napred) mreže,
- feedback-rekurentne (sa prostiranjem signala u oba smeru) mreže.



Slika 2.17 Klasifikacija arhitekture feed-forward i feedback-rekurentne ANN¹⁵⁵

Veštački neuron je jednostavni element procesiranja, koji izvršava jednostavnu matematičku funkciju. Ulazne vrednosti u neuron prikazane su sa $x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n$ gde je n ukupan broj ulaza u neuron. Svaka ulazna vrednost se prvo množi težinskim koeficijentom $W_{ij}, j = 1, 2, \dots, n$ gde je i redni broj neurona u neuronskoj mreži. Ovako pomnožene vrednosti se zatim sabiraju i dobija se vrednost p .¹⁵⁵

$$p = \sum_{j=1}^n w_{ij} x_j \quad (2.11)$$

Ova se vrednost koristi kao ulaz u nelinearnu funkciju y koja zavisi od parametra θ -praga aktivacije. Ova zavisnost je najčešće takva da se θ oduzima od p i pri tom se njihova razlika koristi kao ulaz u nelinearnu funkciju y . Tako se dobija vrednost izlaza i -tog neurona.¹⁵⁵

$$y = \sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \theta . \quad (2.12)$$

Aktivacione funkcije neurona na skrivenim slojevima su potrebne da bi mreža bila u stanju da nauči nelinearne funkcije. Bez nelinearnosti, neuroni skrivenih slojeva ne bi imali veće mogućnosti od obične perceptronske mreže (koja se sastoji samo od ulaza i izlaza). Veštačke neuronske mreže imaju paralelnu distribuiranu arhitekturu sa velikim brojem čvorova i veza. Svakoj vezi između dva čvora pridružen je težinski koeficijent. Nelinearna funkcija može da se javi u više oblika. Od vrednosti parametra θ zavisi izlaz funkcije neurona tako što se vrednost funkcije menja na vrednost 1, ako suma vrednosti ulaznih veličina premaši prag aktivacije. Tada se, obično kaže, da je neuron aktivan. Vrednosti težinskih faktora $W_{ij}, j = 1, 2, \dots, n$ mogu da se menjaju tj. prilagođavaju ulaznim i izlaznim podacima kako bi se postigla minimalna greška u odnosu na zadate podatke. Ovaj proces prilagođavanja težinskih faktora se naziva algoritamsko učenje neuronske mreže.

Postoje više vrsta učenja ANN. Najveći razvoj uključuje Hopfildova energija pristupa¹⁵⁶ i backpropagation algoritam učenja za višeslojnu feed-forward mrežu, koji je prvi put predložio Werbos.¹⁵⁷ Backpropagation algoritam učenja popularizovali su Rumelhart i McClelland i ta vrsta obuke se najviše primenjuje.¹⁵⁸ BP je skraćenica od *back error propagation* što u prevodu znači širenje greške unazad i to je nadgledano učenje. Postoji još delimično nadgledano i nenadgledano učenje. Za backpropagation

algoritam najčešće koriste sigmoidne funkcije kao što su logaritamska ili Gausova funkcija.

Da bi se mreža koja uči na osnovu BP algoritma koristila, potreban je prethodni trening mreže. Feed-forward mreža koristi i backpropagation vrstu obučavanja. BP greške se izražavaju u gradijentima. Ova algoritamska obuka je tehnika koja pomaže da se greška distribuiraju da bi se došlo do najboljeg uklapanja ili minimalne greške.¹⁵⁹ Nakon što je informacija prošla kroz mrežu mreža je predvidela unapred pravac i izlaz. Rasprostiranje na algoritam koji je iza, raspodeljuje grešku u vezi sa ovim izlazom nazad kroz model, a ponderi su prilagođeni shodno tome. Minimiziranje greške se postiže kroz nekoliko iteracija. Jedan kompletan ciklus je poznat kao epoha "*epochs*". Svaki neuron u sloju je povezan sa svakim neuronom u narednom sloju. Ovi linkovi su dati sinaptičkom težinom koja predstavlja njegovu snažnu vezu.¹⁵³

Tokom procesa treninga, postoje faktori koji su povezani sa algoritmima za optimizaciju težine. To su početna težina matrica, učenje stopa i zaustavljanje kriterijuma. Početne težine se nasumično generišu između -1 i +1 sa slučajnim brojem generatora. Učenje stopa je pokazatelj stope konvergencije. Ako je suviše mali, stopa konvergencije će biti spora zbog velikog broja koraka potrebnih za dostizanje minimalne greške. Ako je prevelika, u početku konvergencija će biti brza, ali će proizvoditi nepotrebne oscilacije, i neće moći da dostigne minimalnu grešku. Vrednost parametra učenja nije fiksna kao optimizacija učenja parametra i treba da bude izabran tako da se oscilacije u grešci mogu izbeći.^{160,161} Hagan i dr. su pokazali da učenje može da postane nestabilano za veće vrednosti od 0,035.¹⁶²

Da bi se utvrdila efikasnost svake izabrane mreže modela trebalo bi da se koriste različiti kriterijumi. Optimalna arhitektura ANN modela i parametara za trening mreže se određuje na osnovu minimalne vrednosti bazirane na kvadratnoj grešci (MSE) obuke i validacije zajedno. Najmanja MSE za trening i provere valjanosti kompleta je kriterijum za izbor najboljeg slučaja.¹⁶³ Koren srednje kvadratne greške (RMSE) najbolje opisuje prosečnu meru greške u predviđanju zavisne promenljive. Bias (pristrasnost) predstavlja srednju vrednost svih pojedinačnih grešaka i pokazuje da li model precenjuje ili potcenjuje zavisne promenljive. Koeficijent determinacije (R^2) predstavlja procenat varijabilnosti koji se može objasniti modelom.¹⁶⁴

Adekvatnost kreiranog modelovanja ocenjuje se kroz nabrojanje relativnog stepena učešća različitih ulaznih varijabli modela u performansama. Fleksibilnost stvorenih ANN modela treba proveriti putem analize ostataka. U pristupu modelovanja odnosa zavisnih i nezavisnih promenljivih poželjno je da se relativna važnost i doprinos svake od nezavisnih promenljivih u modelu oceni, kao i u narednim proračunavanjima predviđanja zavisne promenljive.¹⁶⁵

2.5.2 Određivanje početnog izbora ulaznih varijabli i statistička obrada podataka

Prednost neuronskih mreža je što izbor ulaznih varijabli nije ograničen statističkim zahtevima nezavisnosti među varijablama kao što je to slučaj kod npr. linearne regresije.¹⁶⁶ Zbog toga korisnik odlučuje o izboru svih varijabli za koje se pretpostavlja da bi mogle uticati na izlaznu varijablu, ili na praćenje nekog teorijskog modela.

Pri prikupljanju podataka važno je da se one mogu numerički izraziti, bilo u nominalnom, kategorijalnom, binarnom ili *fuzzy* obliku. Kroz podešavanje težina veza između varijabli u procesu učenja mreže (pojedine ulazne varijable), kao i među-varijable u obliku skrivenih neurona dobiće svoj značaj za model prema tome kakav je njihov uticaj na izlaz mreže.¹⁶⁷

Eliminacija se sprovodi kako bi se otklonili neki vidljivi smerovi kretanja pojave, što bi omogućilo neuronskoj mreži otkrivanje skrivenih nelinearnih kretanja. Iako se postupkom diferenciranja originalnih podataka uklanja veći deo nestacionarnosti, određeni stepen još uvek ostaje kod nekih varijabli. Nestacionarnost ima uticaj na efikasnost algoritama i arhitekture neuronskih mreža pa je zbog toga kod takvih podataka nužno testirati više algoritama kako bi se otkrili oni koji se mogu nositi s preostalom nestacionarnošću.

Ukoliko je početni broj prikupljenih ulaznih varijabli vrlo veliki, njihova dimenzija može se pre ulaska u neuronsku mrežu redukovati pomoću statističkih metoda faktorske analize ili analize glavnih komponenti i sličnih metoda za redukciju varijabli. Važno je napomenuti da je veličina uzorka važan učesnik za efikasnost, budući da mreža uči na prošlim podacima, pa je poželjno imati što veći ukupni uzorak.

2.5.3 Sprovođenje treniranja, validacije i testiranja ANN

Postoje dva koraka u radu veštačkih neuronskih mreža, korak treniranja (učenja) i korak testiranja (korišćenja). Mreža se trenira iterativnim postupkom,

primenom serije podataka za treniranje. Neslaganje između posmatranih i predviđenih vrednosti koristi se za podešavanje parametara neuronske mreže. Ova dva koraka, predviđanje i podešavanje, ponavljaju se sve dok se ne postigne željeni stepen tačnosti. Karakteristike modela mogu se proceniti primenom serije za testiranje. Važno je ne preterati sa podešavanjem serije za treniranje, jer ukoliko se dostigne visok stepen tačnosti sa serijom za treniranje, mreža će lošije raditi sa serijom za testiranje.⁴³

Na kvalitet rezultata ANN osim izbora varijabli veliki uticaj ima ispravna podela ukupnog uzorka na poduzorke za treniranje, validaciju i testiranje mreže. To je način sprovođenja učenja i validacije mreže. Osim proizvoljnog odabiranja veličine poduzoraka (smernice su samo u smislu ostavljanja većine slučajeva za treniranje, npr. 70 %, jednog malog dela za testiranje, npr. 10 %, i preostalog dela za validaciju mreže, npr. 20 %), istraživačima je na raspolaganju i proizvoljan izbor načina razmeštanja podataka u poduzorke. Iako su kod većine autora prisutne metode slučajne raspodele ukupnog uzorka prema proizvoljno utvrđenim procentima na poduzorke, kod vremenskih serija treba da se sledi vremenski tok posmatranja, čime se najstariji podaci smeštaju u uzorak za treniranje mreže, nešto noviji u uzorak za testiranje, a najnoviji u uzorak za validaciju mreže.

2.5.4 Tumačenje rezultata ANN i izbor najboljeg modela

Rezultat mreže može se tumačiti kroz: tumačenje izlaznog rezultata, tumačenje težina u mreži, analizu osetljivosti (tumačenje značajnosti ulaznih varijabli). U većini slučajeva, cilj treniranja neuronske mreže je dobiti što manju grešku. Ne postoji pravilo o dovoljno maloj grešci koja se generalno može primeniti. Budući da su težine u mreži u određenoj meri pokazatelji značajnosti varijabli u neuronskoj mreži, korisna je i analiza njihovih veličina nakon faze treniranja mreže. Veće vrednosti težina ukazuju da vrednosti određene varijable u mreži imaju veći uticaj na izračunavanje vrednosti izlaza. Ove vrednosti se ne mogu tumačiti kao parametri u regresiji, budući da skriveni sloj posreduje između ulaznog i izlaznog sloja. Nakon validacije mreže, ANN omogućuju analizu osetljivosti, odnosno značajnosti ulaznih varijabli u modelu (pri čemu se dobijeni uticaj pojedinih varijabli može koristiti za remodeliranje u smislu izbacivanja nekih varijabli iz modela) i ponavljanja postupka učenja i validacije na novom modelu drugačijih ulaznih dimenzija.

3. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PRIMENE HEMOMETRIJSKIH METODA ZA KLASIFIKACIJU I PROCENU KVALITETA VODE

Voda je najvažniji i najrasprostranjeniji prirodni resurs, i od suštinskog je značaja za sve žive organizme. Ona takođe služi kao rastvarač, supstrat, ili katalizator u industrijskim hemijskim reakcijama. Kvalitet vode ima veliki uticaj na ljudske živote zato što se često konzumira i koristi u domaćinstvima.

Voda za piće se najčešće dobija iz slatkovodnih izvora, kao što su reke i jezera koje su podložne prilikom komunalnih otpadnih voda, industrijskih otpadnih voda i otpadnih voda iz poljoprivrednog ili kontaminiranog zemljišta.

Da bi se minimizirala opasnost po zdravlje, kvalitet rečne vode treba stalno pratiti i analizirati u cilju dobijanja pouzdanih informacija o nivou i trendovima zagađenja voda.^{168,169,170} Dugoročna istraživanja i monitoring uključuju česta uzorkovanja vode na različitim lokacijama, a zatim određivanja vrednosti mnogih parametara koji obično karakterišu visok stepen varijabilnosti.¹⁷¹ Shodno tome, studije praćenja vodnih resursa generišu veliku i složenu bazu multidimenzionalnih rezultata koje je teško protumačiti. Da bi se istražile sve informacije u ovoj matrici podataka o životnoj sredini, primenjuju se različite hemometrijske metode.¹⁷² Ovo omogućava prezentaciju i vizuelizaciju neobrađenih (sirovih) analitičkih podataka, uz istovremeno smanjenje dimenzionalnosti podataka bez gubitaka važnih informacija.

U mnogim istraživanjima rađeno je višegodišnje praćenje sezonske varijacije kvaliteta vode i ispitivani su uzroci koji su doveli do varijabilnosti podataka u setu. Uočene su veće promene usled naglih promena temperature, poplava,¹⁷³ naglog otapanja veće količine snega i leda, spiranja terena, povećanih padavina,¹⁷⁴ ali i kao posledica svakodnevnog delovanja čoveka (poljoprivreda, industrija, komunalne aktivnosti i dr.).¹⁷⁵

U radu Tanaskovića i saradnika¹⁷⁶ izvršena je multivarijaciona karakterizacija i ispitivanje radiološke aktivnosti banjskih voda sa teritorije Srbije. U radu Simeonova, Einax-a i dr. izvršena je statistička analiza podataka dobijenih praćenjem preko dvadeset parametara u više rečnih slivova na više lokaliteta primenom multivarijantnih metoda, PCA i HCA.¹⁷⁷ Na taj način izvršena je procena ekološkog statusa regiona i otkriveni latentni faktori koji su izvori emisije zagađenja.

U radovima Astela i saradnika¹⁷⁸ i Simeonova i sar.¹⁷⁹ tehnike multivarijacione analize (PCA, CA i višestruka linearna regresija) korišćene su da se optimizuju istraživanja i da se planiraju buduće kampanje uzorkovanja na pretpostavci da broj analiziranih uzoraka ili merenih parametara mora biti ograničen, zbog troškova ili vremenskog ograničenja.

Zalivi i slične površine su naročito podložni promeni sastava usled nečistoća koje se stvaraju u rečnoj vodi, koje uključuju i priliv otpadnih voda, organskih materija i toksičnih materija poreklom od ljudske aktivnosti.^{180,181}

Hemometrijska analiza je primenjena za otkrivanje sličnosti i razlika između fizičko-hemijskih svojstava vode prikupljenih na različitim lokacijama i u različitim godišnjim dobima uzorkovanja,^{182,183} što umnogome može pomoći kod otkrivanja uzorka koji bi potencijalno mogao biti izostavljen iz budućih istraživanja bez značajnog gubitka informacija.¹⁷⁷ Takođe su u mnogim radovima pokušali da definišu nivo zagađenja u posmatranim vodotocima i na taj način napravili vezu između mesta uzorkovanja u vodotoku i kvaliteta vode koji se značajno razlikovao između monitoring stanica. Ovakva istraživanja mogu značajno pomoći u otkrivanju potencijalnih uzroka, koji leže u osnovi specifičnih faktora ili procesa koji kontrolišu kvalitet vode, kako bi se preduzele mere da se zaštiti zdravlje lokalnog stanovništva.^{179,184}

U mnogim radova autori pokušavaju da utvrde da li neka od merenih varijabli može biti izostavljena iz redovnog budućeg monitoringa, s obzirom da su izložene sličnim varijacijama kao i oni drugi parametri koji se kontinualno prate, tj. da li neki parametri mogu da se koriste kao pokazatelji varijabilnosti drugih parametara. U tom slučaju, manji broj promenljivih može se pratiti umesto jedne veće grupe fizičko-hemijskih parametara.^{185,186}

Tako su, Pinto i Maheshwari¹⁸⁷ primenili faktorsku analizu za multivarijacionu procenu zdravstvene ispravnosti Havkesburi - Nepian reke u Novom Južnom Velsu, Australija, za identifikaciju ključnih varijabli. Od 40 promenljivih kvaliteta vode obuhvaćenih analizom, FA je identifikovala devet ključnih varijabli, u tri faktor-varijabli (VF_s), objašnjavajući 50 % varijanse u kvalitetu vode reke. Promenljive u prvom, drugom i trećem faktoru otkrile su anaerobne uslove, mikrobiološki kvalitet i efekat eutrofikacije kao ključne varijable koje određuju zdravstvenu ispravnost vode u ovoj reci.

Neki od analiziranih parametara mogu biti eliminisani iz budućih istraživanja, ako imaju relativno mali uticaj na ukupnu strukturu podataka.¹⁸⁸

Arsen je jedan od načešćih i najopasnijih zagađivača, prisutan u različitim ekološkim i biološkim sistemima (zemljišta, sedimenti, vode i namirnice). U vodi za piće, on se pretežno javlja kao neorganski (As^{3+} i As^{5+}) i organski (metil i dimetil jedinjenja arsena).^{189,190} U dosadašnjim radovima istaknuta je visoka kontaminiranost površinskih i podzemnih voda arsenom u južnom delu Pakistana, a ove vode se često koriste za domaćinstva i u poljoprivredne svrhe.^{191,192} Cilj rada Baig-a i ostalih¹⁹³ bio je određivanje ukupnog arsena, ukupnog neorganskog arsena i svih vrsta arsena (As^{3+} i As^{5+}) u površinskim i podzemnim vodama, kao i međusobni odnos arsenovih vrsta sa različitim fizičko-hemijskim parametrima vode u analiziranim uzorcima voda. U radu Ujevića i drugih dobijeni set podataka bio je podvrgnut različitim multivarijacionim statističkim tehnikama da bi se dobile informacije preko kojih bi se utvrdile sličnosti ili različitosti između lokacija, otkrili glavni izvori zagađenja arsenom i izvršila procena potencijalnog rizika.¹⁹⁴

Zagađenje površinskih voda toksičnim materijama i viškom hranljivih materija, oticanje atmosfere vode, curenja voda, ispuštanje zagađenih podzemnih voda, izaziva zabrinutost širom sveta. Sa povećanjem razumevanja važnosti kvaliteta vode za piće za javno zdravlje i kišne vode za kvalitet površinske vode, postoji velika potreba da se proceni kvalitet površinskih voda. Zagađenje rečnih voda i jezera nečistoćama kao što su hranjive materije, ugljovodonici, pesticidi, teški metali dolazi iz oba izvora i tačkastih i difuznih. Ovi izvori zagađenja su površinske otpadne vode iz gradskih i ruralnih oblasti i poljoprivrednog zemljišta, drenažne vode iz rudnika, curenje potoka iz podzemnih voda, neispravnost sistema septičkih jama. Degradacija kvaliteta vode zbog prisustva ovih zagađivača je rezultirala izmenjenim sastavom vrsta i smanjenjem celokupno očuvanih vodenih zajednica u basenu reka.^{195,196,197,198,199} Primenjene su različite tehnike multivarijacione analize za analizu i procenu izvora zagađenja.

Metode analize glavnih komponenata (PCA) i glavna faktorska analiza (PFA) je dosta uspešno korišćena za evaluaciju kvaliteta pojedinih lokacija rečne vode i za procenu efikasnosti mreže monitoringa kvaliteta površinskih voda u reci gde su identifikovane monitoring stanice koje su važne u proceni godišnje varijacije kvaliteta rečne vode.²⁰⁰ Dvadeset dve lokacije su izabrane za monitoring fizičkih, hemijskih i

bioloških parametara koji su izabrani kao promenljive za potrebe studije. Rezultati su pokazali da je ukupan organski ugljenik, rastvoreni organski ugljenik, ukupan azot, rastvoreni nitrati i nitriti, ortofosfati, alkalnost, salinitet, Mg i Ca, parametri koji su najvažniji pokazatelji varijacije u proceni kvaliteta vode u reci. Ova studija sugerira da su PCA i PFA tehnike korisne alatke za identifikaciju važnih monitoring stanica i parametara kvaliteta površinskih voda. Slična studija rađena je na proceni i otkrivanju najzagađenijih monitoring lokacija primenom četiri tehnike CA, DA, FA i PCA. Praćeno je čak 17 monitoring lokacija i 16 fizičko-hemijskih parametara. Otkriveni su izvori zagađenja i grupisani po sličnosti na malo, srednje i visoko zagađene lokacije.²⁰¹

Multivarijantne statističke tehnike, kao što su klaster analiza (CA), analiza glavnih komponenta (PCA), faktorska analiza (FA) i diskriminaciona analiza (DA), uspešno su primenjene u mnogim radovima za procenu vremenskih/prostornih varijacija³³ i za tumačenje velikog kompleksa podataka o kvalitetu voda: rečnog sliva Fudži (*Fuji*),²⁰² Jinshui reke.²⁰³ Praćeno je 12 parametara na 13 različitim lokacija (14976 posmatranja). Hijerarhijskom klaster analizom grupisano je 13 lokaliteta u tri klastera, odnosno relativno manje zagađene (LP), srednje zagađene (MP) i veoma zagađene (HP) lokacije, na osnovu sličnosti karakteristika kvaliteta vode. Faktori dobijeni faktorskom analizom ukazuju da su parametri odgovorni za varijacije kvaliteta vode uglavnom u vezi sa temperaturom (prirodno), organskim zagađenjem (tačkasti izvor: otpadne vode domaćinstva) u relativno manje zagađenim područjima, organskim zagađenjem (tačkasti izvor: otpadna voda) i hranljivim materijama (ne-tačkasti izvori: poljoprivreda) u srednje zagađenim područjima, i organskim zagađenjem i hranljivim materijama (tačkasti izvori: otpadna voda industrija, postrojenja za tretman otpadnih voda i ne-tačkasti izvor: poljoprivredne aktivnosti) u veoma zagađenim područjima u slivu.

U mnogim radovima koji se bavi identifikovanjem izvora i procenom raspodele organskog zagađenja u rekama, jezerima i drugim površinskim vodama, veliku ulogu i značaj imaju multivarijantne statističke tehnike, posebno kada se radi o velikom broju uzoraka i monitoring stanica (vremenska i prostorna varijabilnost). U radu F. Huanga i drugih primenjene su faktorska analiza, FCA koja je izvršila grupisanje i klasifikaciju izvora zagađenja u tri oblasti zagađenja (malo, srednje i visoko zagađenje) i UNMIKS metoda je korišćena za procenu doprinosa iz identifikovanih izvora zagađenja svake promenljive kvaliteta vode i svakog monitoring sajta. Većina promenljivih kvaliteta

vode je pod uticajem pre svega zagađenja industrijskim otpadnim vodama, poljoprivrednim aktivnostima i komunalnim otpadnim vodama. U zoni niskog zagađenja, najveći uticaj na zagađenost potiče od poljoprivrednih i komunalnih voda, a u MP i HP, mešoviti izvor zagađenja je dominantan.²⁰⁴

Multivarijantna rezoluciona kriva sa metodom najmanjih kvadrata (MCR-ALS) se pokazala kao moćna hemometrijska metoda za analizu monitoringa životne sredine, identifikaciju i opis zagađenja raspoređenih u određenom geografskom području, vremenski i prostorno. Integrisano tumačenje glavnih karakteristika zagađenja organskim zagađivačima koji utiču na sliv reke Ebro (Katalonija, Španija) je zasnovano na rezultatima dobijenim MCR-ALS analizom površinskih voda, podzemnih voda, zemljišta i sedimenata dobijenih trogodišnjim monitoringom. Poljoprivreda je identifikovana kao glavni izvor difuznog zagađenja površinskih i podzemnih voda, dok su sedimenti i zemljišta uglavnom kontaminirani policikličnim aromatičnim ugljovodonicima (PAH).¹⁹⁵ Pored toga, trećina zagađenja je u vezi sa industrijskim aktivnostima i najviše se akumulira u sedimentima.

Dugotrajne organske zagađujuće supstance (POPs), kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) su od velikog značaja za istraživanje, zbog svoje trajnosti, bioakumulacije i toksičnih efekata. U radu,²⁰⁵ 16 PAH-ova uključenih na EPA listi zagađivača su analizirani korišćenjem čvrstofazne ekstrakcije sa gasnom hromatografijom-masenom spektrometrijom (SPE-GC-MS) sa izabranim jonskim monitoring režimom (SIM). Hemometrijski pristup je korišćen u analizi PAH-ova otkrivenih u recikliranim i svežim vodama.

Multivarijacione statističke tehnike uspešno su primenjene i za praćenje zagađenja u morskim vodama i zalivima.^{206,207,208,209}

Veoma je interesantna sve veća primena neuronskih mreža u modelovanju parametara kvaliteta vode i proceni izvora neorganskog i organskog zagađenja.^{210,211,212,213} Još 2002. godine su D. Vončina i saradnici primenili Kohenove neuronske mreže za hemometrijsku karakterizaciju vode reke Mure u Sloveniji, gde je prvobitno izvršena redukcija podataka pomoću PCA. Istraživanja na bazi analize glavnih komponenata (PCA) i Kohonen neuronskih mreža, pokazala su poboljšanje kvaliteta rečne vode u toku devetogodišnje studije praćenja.²¹³ Singh i saradnici su izvršili modelovanje parametara odgovornih za kvalitet reke Gomti u Indiji,²¹⁰ pomoću

ANN u Matlabu, primenom *backpropagation* algoritma sa dve izlazne zavisne varijable i 11 ulaznih nezavisnih varijabli. Performanse ANN modela su ocenjene kroz koeficijent determinacije (R^2) (kvadratni korelacioni koeficijent), koren srednje kvadratne greške (RMSE) i takođe kroz odnos između ostataka (*residual*) i vrednosti izračunatog modela. Jing i drugi²¹¹ konstruisali su troslojnu BP-LMA neuronsku mrežu za simultani proračun HPK i RK korišćenjem osam ulaznih varijabli (temperatura, voda, mutnoća, pH, alkalnost, hloridi, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i tvrdoća). Dogan i dr. dizajnirali su troslojni *feed-forward* ANN model za procenu BPK u rečnoj vodi koristeći osam parametara (HPK, $\text{NH}_3\text{-N}$, hlorofil, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, RK, protok i temperaturu vode) kao ulazne promenljive.

Za naša istraživanja od posebnog značaja su podaci objavljeni u literaturi koji se tiču ispitivanja kvaliteta reke Save. Najveći broj istraživanja objavili su Slovenci, a tiču se praćenja sadržaja teških metala^{214,215,216} u slivu reke Save, kao i istraživanja vezana za sadržaj organskih materija u ovoj reci.¹⁹⁷ Sličan hemometrijski pristup je primenjen i u radovima u kojima je predmet ispitivanja kvalitet reke Dunav.^{217,218}

Posebno brojni primeri u literaturi mogu se naći vezano za primenu multivarijacione analize na skupove promenljivih dobijene višegodišnjim monitoringom podzemnih voda.

Pattern recognition metode primenjene se u ispitivanju bunarskih voda u planinskim predelima Vulture (Basilicata, Italija) za otkrivanje porekla uzoraka mineralne vode,²¹⁹ kao i u radu koje se tiču Sukuia reke u Kordobi (Argentina) gde je pokazana uspešna primena ove metode kao i drugih metoda, faktorske analize (FA) i PCA tehnike, kao i klusterske i diskriminativne analize. Ove tehnike su dovoljne da se procene izvori varijabilnosti, kao i obrazac odnosa nekih promenljivih u grafičkoj analizi. Rezultati su u korelaciji sa sezonskim varijacijama, komunalnim otpadnim vodama i izvorima zagađenja.²²⁰

Robusne klaster analize i multivarijaciona analiza na primeru svežih voda iz bunara na Friuliju i zagađenje usled priliva slatkih voda su proučavani i vremenska evaluacija modela je urađena za različite lokalitete.^{221,222}

Uzorci podzemnih voda prikupljeni su iz bunara koji se nalaze nizvodno od skladišta potencijalnog nuklearnog otpada u Yucca planini (Nevada) i dobijeni podaci

tretirani su PCA i QFA (Q-faktor analiza modela) tehnikama da bi se procenile moguće kontaminacije.²²³

Veći broj statističkih metoda je primenjen u radu koji se bavi analizom sadržaja trihalometana u sistemima za preradu vode u Barseloni.²²⁴ Formiranje i pojava trihalometana (CHCl_3 , CHBr_3 , CHCl_2Br , CHBr_2Cl) u procesima za dezinfekciju vode hlorisanjem su istraženi. Dvadeset tri varijable su merene zbog ispitivanja korelacije sa formiranjem trihalometana. Multivarijacione statističke metode, uključujući analizu glavnih komponenta (PCA), multilinearu regresiju (MLR), postupnu MLR (SVR), regresiju glavnih komponenti (PCR) i parcijalnu regresiju najmanjih kvadrata (PLSR) korišćeni su u modelovanju parametara i predviđanju ponašanja kompleksnog sistema u smislu izmerene koncentracije trihalometana. Rezultati multivarijacione analize, pokazali su da su najvažniji varijable za formiranje trihalometana: temperatura vode, ukupni organski ugljenik, dodata koncentracija hlora, UV apsorpcija i mutnoća na različitim mestima u sistemu za pripremu vode, kao i druge promenljive kao što su nivo protoka u bunarima za vodosnabdevanje i starost ugljeničnih filtera.

Tehnike multivarijacione analize su korišćene u radu koji je proučavao uticaj stočnih rastvora koji se koriste kao đubriva na selu u Španiji na kvalitet pijaćih voda²²⁵ kao i u radu u kome se istražuju moguće interakcije rečnih voda Indije i susednih podzemnih voda ili mešanje različitih podzemnih voda.²²⁶ Poznata je studija na osnovu 3-robustne PCA za prikupljanje informacija o sličnostima i razlikama između sadržaja jona / jonskog sastava podzemnih voda sa ciljem da se poboljša upravljanje vodenim resursima na Siciliji.²²⁷ Rad Marenga i dr.²²⁸ se bavi analizom distribucije podzemnih voda na području Pokrajine Alessandria (Pijemont-Italija). Ispitivani su uzorci voda iz 44 bunara koje karakteriše 29 parametara. Analiza je posvećena identifikaciji mogućih izvora zagađenja i uticaju na opštu karakterizaciju područja pomoću multivarijantnih statističkih alata: analize glavnih komponenti, klaster analize, Kriging metode mapiranja.

Ovo je samo kratka ilustracija korisnosti primene i velikog potencijala hemometrijskih metoda u analizi velikog skupa podataka, dobijenih višegodišnjim monitoringom uzoraka voda, u cilju dobijanja korisnih informacija o uzrocima varijacije kvaliteta vode, utvrđivanju glavnih izvora zagađenja, definisanju ključnih parametara koji su odgovorni za vremensku i prostornu varijaciju, otkrivanju odnosa između promenljivih. Ova istraživanja doprinose efikasnijem sistemu upravljanja vodenim resursima.

III EKSPERIMENTALNI DEO

4. POSTAVKA EKSPERIMENTALNOG RADA

Utvrđivanje metodologije rada

Istraživanja u okviru ove disertacije koncipirana su na osnovu definisanih ciljeva i detaljne analize literaturnih podataka iz oblasti istraživanja o vodama i vodnim resursima, zaštite životne sredine, i primene hemometrijskih metoda u oblasti kontrole i praćenja zagađenja voda. S obzirom na složenost problematike i činjenicu da trenutni kvalitet vode nije jednostavno i lako pratiti, primenjena je naučna metodologija koja problem kvaliteta vode posmatra u vidu jednog kompleksnog sistema. Osnovni elementi ove metodologije sastojali su se u odabiru i razradi metoda za ispitivani predmet istraživanja, izboru lokacija na kojima će se vršiti uzorkovanje, izboru adekvatnih analitičkih metoda za merenje i praćenje koncentracija elemenata, jona, jedinjenja u svim tipovima voda i razradi i primeni odabranih hemometrijskih metoda. Primenjena metodologija omogućila je da se dobiju relevantni podaci o kvalitetu vode, koje je potrebno procesuirati i redukovati, izabrati ključne promenljive i izvršiti modelovanje pomoću tih parametara.

U eksperimentalnom delu obrađena je procesna voda, na primeru vode u sistemu voda-para iz termoelektrane Nikola Tesla, blok B (TENT B). Pošto se radi o ultračistim vodama, najpre su primenjene, prethodno razvijene metode za analizu tragova jonskih vrsta (IC, GF-AAS). Neki od kontrolnih parametara (pH, sadržaj kiseonika i silicijuma, provodljivost) mereni su on-line u termoelektrani i podaci su preuzeti od kontrolnih službi hemije u TENT-u B. Na kompletnu matricu podataka, dobijenu od 13 parametara merenih na 11 lokacija u toku tri faze rada, prethodno „očišćenu” od *outliera* i posle izvršene log-transformacije primenjene su multivarijacione statističke tehnike. Korišćeni su softverski programi: SPSS, Minitab, Microsoft Excel.

Drugi objekat istraživanja bile su sirove vode iz sistema JKP Beogradski vodovod i kanalizacija i to površinska (savska voda sa pogona Makiš) i podzemne vode (PP Bežanija i Banovo brdo). Podaci trogodišnjeg praćenja kvaliteta vode dobijeni su od kontrolnih službi JKP BVK. Baze su prvo „obrađene”, ispitana je normalnost raspodele promenljivih, pojedini parametri su isključeni iz dalje multivarijacione analize, otklonjeni su *outlieri* i grube greške i na formiranu matricu standardizovanih varijabli primenjene su izabrane hemometrijske metode (PCA, FA, HCA, K-means, LDA, ANN).

4.1 HEMIJSKI REAGENSI I STANDARDI

Sve hemikalije za pripremu eluenta i standardnih rastvora su čistoće *pro-analisi* (p.a.) i rastvorane su u dejonizovanoj vodi. Standardni rastvori su pripremljeni sa Merck (CertiPur) multi-element standardima. Sledeći standardi su korišćeni:

- 1) multielement standard VII za katjonsku hromatografiju, koncentracije 100 mg/L (95-105 mg/L Li, Na, NH₄, K, Mg, Ca, Mn, Sr, Ba u HNO₃ 0,001 mol/L), CertiPur, MERCK KGaA, Darmstadt, Germany;
- 2) Pojedinačni standardni rastvori fluorida, hlorida, nitrata, fosfata i sulfata koncentracije 1000 mg/L (NaF, NaCl, NaNO₃, KH₂PO₄, Na₂SO₄ u vodi), CertiPur, traceable to SRM from NIST, MERCK KGaA, Darmstadt, Germany;
- 3) Standardni rastvori gvožđa i bakra, koncentracije 1,000 mg/L Fe³⁺-jona, odnosno Cu²⁺-jona, rastvori Fe(NO₃)₃ i Cu(NO₃)₂ u HNO₃ 0,5 mol/L, CertiPur, AAS standard, MERCK KGaA, Darmstadt, Germany;
- 4) Dejonizovana voda, (DI H₂O), specifične otpornosti 18 MΩ (Milli Q) je korišćena za ispiranje i za pripremu svih rastvora reagenasa i standarda.
- 5) Sveži rastvori eluenta Na₂CO₃/NaHCO₃, NaOH i metasulfonska kiselina (CH₃SO₃H), (Fluka Chemika) svakodnevno su pripremani, filtrirani kroz 0,2 mikrometara veličine pora membranski filter (Millipore, SAD) i degazirani pre upotrebe. Za pripremu su korišćene hemikalije najviše čistoće:
 - Natrijum-karbonat monohidrat, Na₂CO₃·H₂O, puriss p.a. ACS Reagent, ≥ 99 % (T), FLUKA Chemika AG CH-9471 Buchs;
 - Natrijum-bikarbonat, NaHCO₃, ACS Reagent, SIGMA CHEMICAL CO St.Louis, MO 63178 USA;
 - Natrijum-hidroksid, palete GR za analizu 99% min, MERCK KGaA, Darmstadt, Germany;
 - Metasulfonska kiselina, CH₃SO₃H, puriss, ≥ 99 % (T), FLUKA Chemika AG CH-9471 Buchs.

Za izvođenje svih analiza korišćeni su:

- 1) Rastvor eluenta za anjonsku hromatografiju, ukupne koncentracije 4,5 mM: natrijum-karbonat, (Na₂CO₃ u vodi), koncentracije 3,5 mM i natrijum-bikarbonat, (NaHCO₃ u vodi), koncentracije 1,0 mM;

- 2) Rastvor eluenta natrijum-hidroksida za anjonsku hromatografiju, NaOH, koncentracije 1,0 mM;
- 3) Rastvor metasulfonske kiseline (>99 % čistoće) za katjonsku hromatografiju, vodeni rastvor koncentracije 20 mM;
- 4) Standardni rastvori smeše anjona koncentracije 0,1-1000 µg/L
- 5) Mešani standardni rastvori fluorida i hlorida koncentracije 0,1-1000 µg/L
- 6) Standardni rastvori smeše katjona koncentracije 0,001-5,000 mg/L
- 7) Standardni rastvori bakra i gvožđa koncentracije 5,0-100 µg/L

Osnovni standardni rastvori (koncentracije 1,000 mg L⁻¹) su uskladišteni na 4 °C. Standardni radni rastvori analita nižih koncentracija (<100 mg L⁻¹) pripremani su svakodnevno razblaživanjem osnovnog standarda sa demi vodom.

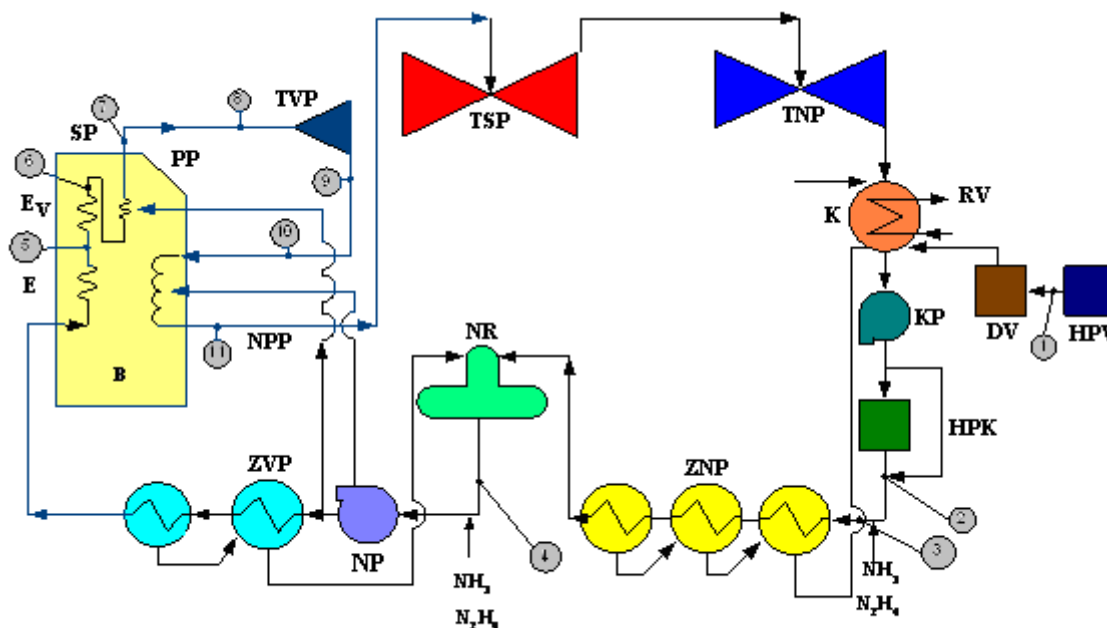
Svi pripremljeni reagensi i standardi, kao i uzorci čuvani su u polietilenskim bocama koje su prethodno temeljno očišćene, potapanjem u demi vodi 24 sata i isprane nekoliko puta pre korišćenja dejonizovanom vodom, kako bi se izbegla bilo kakva kontaminacija.^{229,230,231} U rukovanju uređajem (gde se dolazi u kontakt sa uzorcima), kao i u toku pripreme rastvora reagenasa i standarda korišćene su rukavice za jednokratnu upotrebu.

4.2 PROCESNA VODA U TENT-u – SISTEM VODA-PARA

4.2.1 Priprema i oznake uzoraka iz sistema voda-para

Šema ciklusa voda-para u TE Nikola Tesla (TENT B), prikazana je na slici 4.1 sa naznačenim mestima uzorkovanja. Sva mesta uzorkovanja tzv. kontrolno-analitičke tačke, kao i oznake uzoraka vode i pare su opisani u legendi ispod slike 4.1. Neki ispitivani parametri, kao što su: pH-vrednost, provodljivost, rastvorni kiseonik i silicijum, mereni su kontinualno tj. on-line. Ostali parametri su mereni u laboratoriji. Uzorci su prikupljeni brzo i sakupljeni u polietilenske boce, punjenjem do vrha, a zatim analizirani što je pre bilo moguće, da ne bi došlo do kontaminacije. Uzorci su analizirani direktno bez ikakve prethodne pripreme, osim filtriranja pre propuštanja u jonski hromatograf. Uzorci koji su sadržavali visoke koncentracije pojedinih anjona ili katjona, npr. kao što je bio slučaj sa SO₄²⁻ ili Ca²⁺-jonima, su zbog opasnosti od mogućnosti oštećenja detektora razblaživani dejonizovanom vodom.

Ukupno je prikupljeno i analizirano 33 uzorka. Uzorci označeni brojevima od 1 do 11 su prikupljeni u normalnim radnim uslovima; uzorci označeni brojevima od 12 do 22 su prikupljeni u fazi kretanja bloka i uzorci označeni brojevima od 23 do 33 su prikupljeni u trenutku puštanja bloka u rad. Svi uzorci su prikupljeni na 11 karakterističnih tačaka u ciklusu voda-para, pri različitim radnim uslovima, kao što je prikazano na slici 4.1.



Legend a

Osnovni delovi CVP

Hemijska priprema vode	HPV	Evaporator	Ev
Rezervoar demi vode	DV	Separator pare	SP
Kondenz. pumpa	KP	Turbina visokoh pritiska	TVP
Hemijska priprema kondenzata	HPK	Pregrejač pare	PP
Zagrejači niskog pritiska	ZNP	Naknadni pregrejač pare	NPP
Napojni rezervoar	NR	Turbina srednjeg pritiska	TSP
Napojna pumpa	NP	Turbina niskog pritiska	TNP
Kotao	B	Kondenzator	K
Zagrejači visokog pritiska	ZVP	Rashladna voda	RV
Ekonomajzer	E		

Legenda 11 kontrolnih tačaka sa kojih se vrši uzorkovanje

1. Napojna demi voda	NR	7. Sveža para (19 m)	RA _d
2. Kondenzat I	K _I	8. Pregrejana para (96.5 m)	RC
3. Kondenzat II	K _{II}	9. Sveža para (72.5)	RB _I
4. Isparivač kotla (19,5)	UI	10. Sveža para (19 m)	RB _d
5. Zasićena para (103.8 m)	ZP	11. Pomoćni kondenzat (5 m)	PK
6. Sveža para (67 m)	RA _I		

Slika 4.1 Šema ciklusa voda-para (CVP) sa označenim mestima uzorkovanja

Za označavanje uzoraka iz sistema voda-para, usvojili smo oznake koje se standardno koriste i u termoelektranama za označavanje kontrolnih pozicija sa kojih se uzorkuju uzorci vode i pare (slika 4.1). Lista oznaka zajedno sa karakterističnim podacima prikazana je u tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Karakteristični podaci o visinskoj koti, pritisku i temperaturi uzoraka²³²

Kontrolna pozicija	Oznaka uzorka	Visinska kota (m)	Temperatura (°C)	Pritisak (bar)
1	NR	54,0	180	12
2	UI	19,5	250	12
3	ZP	103,8	250	12
4	RA _l	67,0	535	181
5	RA _d	19,0	535	181
6	RC	96,5	330	39,2
7	RB _l	72,5	535	39,2
8	RB _d	19,0	535	39,2
9	K1	10,0	34	0,042
10	K2	0	34	0,042
11	PK	-5	250	12

4.2.2 Analitičke metode koje su primenjene u radu

U ovom radu, primenjene su sledeće metode: elektroanalitičke za merenje pH i sadržaja rastvorenog kiseonika, IC za sadržaj jonskih vrsta i optičke za merenje gvožđa, bakra i silicijuma. Karakteristike i granične vrednosti za kontrolne i dijagnostičke parametre su navedeni u tabeli 4.2, zajedno sa osetljivim analitičkim instrumentima koji se primenjuju za merenja.

Tabelea 4.2 Kontrolni i dijagnostički parametri, karakteristične vrednosti i analitički instrumenti^{233,234}

Parametri	Granične vrednosti	Praćenje	Analitički instrument
Kontrolni parametri			
• pH	8,8–9,2	C	pH-metar, on line
• Kiseonik, O ₂	10–20 µg L ⁻¹	C	Merač O ₂ , on line
• Natrijum, Na	≤10 µg L ⁻¹	C	Na-merač, on line IC u laboratoriji
• Hloridi, Cl	≤20 µg L ⁻¹	C/D	Cl-merač, on line IC u laboratoriji
• Silicijum, Si	≤20 µg L ⁻¹	C/D	Merač Si, on line
Dijagnostički parametri			
▪ Gvožđe, Fe	≤20 µg L ⁻¹	D/W	GF-AAS, ICP-MS
▪ Bakar, Cu	≤3 µg L ⁻¹	D/W	GF-AAS, ICP-MS

Legenda: C-Kontinualno (eng. *Continuously*), D-Dnevno (eng. *Daily*), W-Nedeljno (eng. *Weekly*); IC-Ion Chromatography, GF-AAS-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, ICP-MS-Inductively coupled plasma mass spectrometry

Dakle primenjene su analitičke tehnike visoke osetljivosti:

- Jonska hromatografija sa jonskom supresijom za analizu i određivanje neorganskih jednovalentnih i viševalentnih anjona i katjona (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}).
- Atomska apsorpciona spektrometrija sa elektrotermalnom atomizacijom za određivanje jona bakra i gvožđa (Cu^{2+} i $Fe^{2+,3+}$).

Da bi se dobila kompletna slika trenutnog stanja sistema voda-para, dakle u momentu kada su uzorci uzorkovani i da bi se izvršila sveobuhvatna analiza, neki parametri su praćeni on-line a mereni su paralelno i u laboratoriji. To su:

- pH-vrednost (potencijometrija),
- rastvoreni kiseonik (elektroanalitička metoda)
- elektroprovodljivosti (konduktometrija),
- sadržaj silicijuma (spektrofotometrija).

4.2.3 Aparatura i instrumenti

Za merenje i praćenje kontrolnih i dijagnostičkih parametara kvaliteta procesne vode u TE korišćeni su sledeći instrumenti:

1. DIONEX DX-100 sistem za jonsku hromatografiju (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA),
2. Atomska apsorpciona spektrofotometar Perkin-Elmer Model 5000 sa elektrotermalnom atomizacijom HGA-400, za analizu tragova metala (Corporate Headquarters, Waltham, Massachusetts, USA),
3. pH-metar RADIOMETER M-61 (Radiometer Copenhagen, Kopenhagen, Danska), pH metar KNICK Portamess 911 pH (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany),
4. Konduktometar: KNICK Portamess 911 cond. (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany),
5. Spektrofotometri: ANALYTIK JENA Specord 50 (Analytik Jena, AG Analytical Instrumentation, Konrad-Zuse, Jena, Germany), LAMBDA 1 Perkin-Elmer (Corporate Headquarters, Waltham, Massachusetts, USA),
6. Analizator kiseonika OKSISPHERE 2713, 3600 (Pryde Measurement, Brisbane, Australia)

Za kontinualna merenja (on-line) u TENT-u B:

1. Merač provodljivosti POLYMETAR 8246 (HACH LANGE, GmbH Düsseldorf, Germany)
2. Merač pH POLYMETAR 8271(HACH LANGE, GmbH Düsseldorf, Germany)
3. Silikometar BRAUN LUBBE (SPX Flow Technology Norderstedt GmbH, Norderstedt, Germany)

Jonski hromatografski sistem DIONEX DX-100 (Sunnyvale, CA, USA) sadrži sledeće delove:

- 1) Izokratsku pumpu (IP20)
- 2) Detektor provodljivosti (CD20)
- 3) Samoregenerišući anjonski supresor (ASRS, 4 mm) i samoregenerišući katjonski supresor (CSRS, 4 mm)
- 4) Analitičke kolone IonPac AS14 i zaštitnu kolonu IonPac AG14 za određivanje anjona, analitičku kolonu CS12A i zaštitnu kolonu CG12A za određivanje katjona.
- 5) Dionex PeakNet 5.1 hromatografski softver za kontrolu rada instrumenta i obradu podataka,

U tabeli 4.3 su prikazanu uslovi pri kojima je izvođena hromatografska analiza svih jonskih vrsta, a izneto detaljno i u magistarskom radu.²³⁵

Tabela 4.3 Operativni parametri koji se koriste za separaciju anjona i katjona supresivnom jonskom hromatografijom pod izokratskim uslovima brzine protoka

Parametri	Anjonska hromatografija	Katjonska hromatografija
Kolone	IonPac AS14 Analitička kolona (4x250 mm) IonPac AG14 Zaštitna kolona (4x50 mm)	Ion Pac CS12A Analitička (4x250 mm) Ion Pac CG12 Zaštitna (4x50 mm)
Eluenti	1) Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ 4,5 mM 2) NaOH 1,0 mM	Metasulfonska kiselina (MSA) 20 mM
Protok eluenta	1 mL/min	1 mL/min
Zapremina uzorka	1000 µL	50 µL
Detekcija	Supresivna provodljivost	Supresivna provodljivost
Raspon skale	3 µS (za eluent 1), 10 µS (za eluent 2)	3 µS
Supresor	ASRS, 4 mm	CSRS, 4 mm
Struja supresora	50 mA	100 mA

Za injektiranje uzorka u injektor korišćen je plastičan špric za jednokratnu upotrebu zapremine 5 ml. Primenjena je tehnika velike zapremine petlje od 1000 μL što je postignuto ugrađivanjem u instrument PEEK (polietar-etar keton) cevčica, dužine 220 cm i prečnika 0,750 mm.²³⁵ Pokazalo se da dalje povećanje zapremine koja se injektira nema većeg efekta na povećanje osetljivosti i granice detekcije jona. Pored navedenih prednosti ovaj postupak karakteriše i ekonomičnost (efikasnost), jer se direktnim injektiranjem velike zapremine uzorka eliminiše faza pretkoncentrisanja koja bi zahtevala upotrebu posebne kolone za pretkoncentrisanje, što značajno produžava vreme određivanja jona i poskupljuje troškove analize. Posle uključivanja hromatografskog sistema i stabilizacije bazne linije, propušta se nekoliko puta demi vodi sve dok se ne postigne ujednačen pik u tri probe za redom. Potom se injektira jedan od pripremljenih radnih standarda (više koncentracije), da bi se odredila retencionna vremena za ispitivane anjone. Nakon toga pristupa se kalibraciji sa serijom pripremljenih radnih standarda.

4.2.4 Analiza podataka i primenjene hemometrijske metode

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. Sve primenjene multivarijacione statističke metode detaljno su opisane u teorijskom delu ove disertacije, kao i pregled primene ovih metoda u analizi kvaliteta voda.

Veliki je broj literaturnih radova u kojima je opisana uspešna primena PCA metode za procenu kvaliteta vode: površinske,^{179,186,200,201} podzemne vode,²²⁸ pijaće vode²³⁶ i morske vode.^{237,238} PCA takođe ima značajnu ulogu za analizu biomaterijala i hrane.^{239,240,241,242} CA svrstava objekte ispitivanja (slučajeve) u grupe (klustere), tako da je svaki objekat sličan drugima u grupi, ali se razlikuje od onih u drugim klasterima po zadatom kriterijumu selekcije. Najčešći pristup grupisanja je hijerarhijski aglomerativni koji je obično ilustrovan dendrogramom. Taj metod je korišćen i u ovom radu. Korišćen je Vard (eng. *Ward*) metod, kao veoma efikasan metod za primenu na standardizovanim podacima, a koji se veoma često sreće u mnogim istraživanjima iz klasterne analize.^{33,185,186} Mnoge aplikacije CA za procenu kvaliteta vode su objavljene.^{202,243}

DA se primenjuje na originalnim, nestandardizovanim podacima, i obično joj prethode PCA i CA. Veoma je korisna u daljem smanjenju dimenzionalnosti podataka i pomaže u utvrđivanju karakteristika posmatranih objekata i njihovoj klasifikaciji unutar unapred definisanih grupa. Pomoću DA vrši se identifikovanje i predviđanje nezavisnih varijabli koje u najvećoj meri opredeljuju pripadnost objekata nekoj od grupa. Najčešće se koristi za objašnjenje vremensko/prostornih varijacija u setu podataka.^{33,201,202,203,204}

4.3 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 3 000 L/s, a iz Dunava se zahvata 40–60 L/s za pogon Vinča.²⁴⁴

U sistemu Javnog komunalnog preduzeća Beogradski vodovod i kanalizacija (JKP BVK) voda se prečišćava u pet postrojenja za prečišćavanje: Bele vode, Bežanija, Banovo brdo, Makiš i Vinča (jedini prerađuje dunavsku vodu).



Slika 4.2 Sistem sirove vode u JKP BVK, pogoni za preradu savske vode²⁴⁵

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: koagulacija-flokulacija, taloženje, filtracija i hlorisanje, a u pogonu Makiš se pored navedenih operacija vrši i ozonizacija pre filtracije. Prilikom bistrenja vode (koagulacija-flokulacija) u vodu se dodaje kao koagulant aluminijum-sulfat, a kao flokulant polielektrolit. Pored navedenih supstanci dodaje se i bakar-sulfat kao algicid.²⁴⁶

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.²⁴⁷

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

4.3.1 Uzorkovanje

Uzorci sirove vode ispitivani u ovom radu uzorkovani su u periodu 2005–2006. i 2008–2010. godine sa različitih postrojenja za preradu površinske i podzemne vode u JKP Beogradski vodovod i kanalizacija. Obuhvaćeno je tri pogona: Makiš, Banovo brdo i Bežanija.

U dvogodišnjem periodu (2005–2006) izvršena su preliminarna ispitivanja, kako bi se testirale izabrane hemometrijske metode. Prikupjeni su, analizirani i hemometrijski obrađeni samo uzorci površinske vode reke Save sa lokacije Makiš.

U periodu 2008–2010. uzorkovana je voda sa crpnih stanica sva tri pogona, 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. Na taj način je izvršena sveobuhvatna analiza sirove vode, i površinske i podzemne, dakle svih tipova

voda koje se koriste za preradu i dobijanje pijaće vode u JKP BVK. Ukupno po 36 uzoraka (trogodišnje praćenje, mesečna učestalost uzorkovanja i merenja) je uzeto sa svih odabranih lokacija. Uzorci su uzorkovani u skladu sa odgovarajućim standardima^{248,249} i odmah su transportovani u laboratorije pogona za preradu sirove vode u JKP BVK. Potom su zakišeljani 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.²⁵⁰

Dakle, kompletna baza podataka, dobijena od kontrolnih službi JKP BVK, prethodno je pripremljena za statističku obradu u *SPSS* statističkom programu. Dobijena matrica potom je podvrgnuta hemometrijskoj analizi, primenom multivarijacionih statističkih metoda kao što su PCA, FA, CA, DA, ANN, 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.

4.3.2 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 Sava 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.²⁵¹ 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. Tok Save kroz Srbiju u donjem potezu ima sve karakteristike ravničarske reke. Širina donjeg poteza Save varira. Maksimalna širina je u Šapcu 650-700 m, a u proseku 410 m između Šapca i Beograda i 280 m na ušću u Dunav. U srednjem vodostaju maksimalna dubina od 28 m nalazi se na Bosutu i Popovači. Dubina Save je 18 m u Sremskoj Mitrovici i 17 m na ušću Dunava. Sava je veoma bogata vodom. Na donjem potezu maksimum proticanja se

meri tokom proleća, nizvodno od reke Drine koja je najveća pritoka reke Save. Minimalni protoci se mere u donjem potezu reke Save tokom rane jeseni. Kasnije, protok se povećava usled jesenjih kiša.²⁵¹ Republički Hidrometeorološki zavod Srbije sprovodi kontrolu kvaliteta vode na lokalitetima Jamena (granični lokalitet), Sremskoj Mitrovici, Šapcu i Ostružnici.

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.

4.3.3 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

4.3.4 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. Faktorska analiza se koristi za objašnjenje korelacije između posmatranih objekata preko osnovnih faktora koji nisu direktno uočljivi. Visoka korelisanost podataka u faktorskoj analizi (pozitivno ili negativno) pretpostavlja i veliku

verovatnoću da su podaci pod uticajem istih faktora, dok su relativno nekorelisani podaci pod uticajem različitih faktora, što je i aksiom faktorske analize.

U ovom radu su pozivajući se na literaturne podatke²⁰² 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 sugeriše da se u analizi zadrže one komponente koje obuhvatom varijanse znatno (vizuelno) odstupaju od ostalih (*Cattel-ov* kriterijum), tj. sve komponente iznad preloma na dijagramu. Kod izbora broja faktora Kajzerov kriterijum je bio odlučujući.

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. Korišćena je 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. Polazi se dakle od nekoliko grupa entiteta opisanih nizom varijabli. Zahteva se da se konstruišu nove varijable (kojih treba biti manje nego polaznih) koje bi opisale razlike među grupama. U radu je primenjena linearna diskriminaciona *stepwise* (stepenasta ili korak po korak) metoda.

4.4 PRIPREMA PODATAKA

Pre nego se započne sa analizom podataka, neophodno je da se iz baze podataka uklone greške. Neke statističke analize su veoma osetljive na tzv. neregularne ili netipične tačke (*eng. outlier*), tj. vrednosti koje su mnogo veće ili mnogo manje od onih dobijenih u svim ostalim analiziranim slučajevima. Iako je ovaj postupak nekada veoma

dug i naporan, posebno kada se radi o velikim skupovima podataka (npr. preko 10000), on je neophodan, da bi se izbegla šteta koju bi zaostale greške prouzrokovale u analizi i tumačenju rezultata, i potrebi za naknadnim traženjem grešaka koju su dovele do pogrešnih zaključaka. Postupak „čišćenja” podataka obuhvata više koraka:

- *Korak 1: traženje grešaka.* Prvo treba pogledati da li je vrednost neke promenljive izvan raspona mogućih vrednosti. Tražiti greške znači pregledati učestalosti (frekvencije) svih promenljivih (varijabli), uključujući tu i sve pojedinačne vrednosti od kojih se sastoje merne skale.
- *Korak 2: pronalaženje i ispravljanje u datoteci sa podacima.* U datoteci sa podacima treba pronaći netipičnu vrednost (*outlier*), dakle analizirani slučaj u kome se greška javlja, i ispraviti ili obrisati tu vrednost. Može biti i više takvih vrednosti u setu podataka.

Svi ovi koraci se obavljaju u statističkom programu u kome će se obavljati dalja analiza podataka kao što su *SPSS Statistics*, *Minitab*, *Statistica*, *Matlab* i dr.

Pregled datoteke sa podacima i istraživanje prirode promenljivih može početi tek kada je baza sa podacima čista, bez grešaka. Čišćenje je priprema za primenu konkretnih statističkih tehnika pomoću kojih će se dobiti odgovori na pitanja koja bi istraživanje trebalo da rasvetli.

Kada je završen proces čišćenja datoteke, tako da vrednosti nijedne promenljive nisu izvan raspona dozvoljenih vrednosti, može se započeti sa sledećom opisnom (deskriptivnom) fazom analize podataka. Izračunavaju se neki od osnovnih statističkih pokazatelja: srednja vrednost (eng. *mean*), standardno odstupanje (eng. *standard deviation*), raspon vrednosti promenljivih (minimum i maksimum), asimetrija (eng. *skewness*) i spljoštenost (eng. *kurtosis*) raspodele. Rezultati deskriptivne statistike u kojoj su sažete informacije o svakoj promenljivoj biće dati u okviru opisa uzoraka za sve vrste istraživanja sprovedenih u ovom radu. Takođe, treba pregledati da li u datoteci nedostaju neki podaci (npr. nije izvršeno neko merenje u setu velikog broja ponovljenih merenja). U tom slučaju treba odlučiti šta preduzeti u vezi sa tim. Postoji nekoliko opcija u tretiranju nedostajućih podataka. Izbor zavisi od toga koja će statistička metoda biti korišćena za analizu, veličine uzorka, vrste promenljivih. Najčešće su tri opcije na raspolaganju:

- 1) Da se analiziraju samo slučajevi u kojima za sve varijable postoje svi podaci, tj. svaki ispitivani slučaj za koji nedostaje makar jedan podatak uopšte neće biti analiziran. To može znatno i nepotrebno ograničiti veličinu uzorka.
- 2) Slučaj će biti isključen samo iz onih analiza za koje mu nedostaje neki neophodan podatak. Dakle, i takvi slučajevi će biti analizirani kad god je to moguće, tj. kad god postoje podaci potrebni za datu analizu.
- 3) Izračunati srednju vrednost svih promenljivih i njome zameniti nedostajuće podatke. Ovu opciju bi trebalo što ređe koristiti, pošto može znatno da iskrivi rezultate analiza, naročito onda kada nedostaje mnogo podataka u setu.

Sledeći korak je procena normalnosti raspodele. Većina statističkih tehnika počiva na pretpostavci da je raspodela rezultata zavisne promenljive normalna. Normalna raspodela je simetrična, zvonolika kriva sa najvećim brojem rezultata merenja u sredini i manjim brojem rezultata prema krajevima (repovima) zvona. Ispitivanje normalnosti raspodele vrši se pomoću testa normalnosti (eng. *Test of Normality*) koji su izumeli Kolmogorov i Smirnov ili Shapiro i Wilk (sl. Ryan-Joiner). Normalnost se pokazuje statistički neznačajnim (slučajnim odstupanjem) od normalne raspodele tj. vrednošću koeficijenta značajnosti **Sig.** većim od 0,05. Stvarni oblik raspodele rezultata svake grupe vidi se na njihovim histogramima. Izgled krive normalne verovatnoće (eng. *Probability plot*), pokazuje da, što je linija opaženih rezultata bliža pravoj liniji, to je raspodela bliža normalnoj. Često se dešava da kriva raspodele rezultata neke promenljive nije ni lepa ni normalna. Ponekad su rezultati pozitivno ili negativno asimetrični u odnosu na srednju vrednost, a većina parametarskih tehnika zahteva normalnu raspodelu rezultata, kako bi mogle da se primene. U tom slučaju neophodno je da se izvrši transformisanje promenljivih. Transformisanje promenljivih znači da se primenom raznih matematičkih funkcija modifikuju podaci sve dok se raspodela približno ne normalizuje. Ima više vrsta transformacija od kojih se najčešće koriste z-transformacija, logaritam, kvadratni koren itd.²⁵² U ovom radu varijable su standardizovane primenom *log*-transformacije.

IV REZULTATI I DISKUSIJA

5. ANALIZA PROCESNE VODE – HEMOMETRIJSKI PRISTUP

5.1 OPTIMIZACIJA I VALIDACIJA IC METODE ZA ANALIZU TRAGOVA ANJONA I KATJONA U PROCESNOJ VODI

5.1.1. Određivanje tragova anjona IC metodom

Za određivanje tragova pet neorganskih anjona (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-}) i pet katjona (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) u uzorcima ultračiste vode, kao što je voda iz sistema voda-para u termoelektranama, u opsegu niskih ppb koncentracija (μg i $ng L^{-1}$), prethodno je razvijena,²⁵³ a u ovom radu primenjena metoda supresivne jonske hromatografije.

IC sistem sa detektorom električne provodljivosti, jonoizmenjivačkom kolonom (IonPac AS14-SC), samoregenerišućim anjonskim supresorom (ASRS) i izokratskom pumpom visokog pritiska uspešno je primenjen za detekciju i identifikaciju niskih koncentracija neorganskih anjona. Hromatografska analiza se odvijala na sledeći način: uzorci su ubrizgani u hromatograf postupkom direktnog injektiranja velike zapremine (metod povećane petlje), zatim su anjoni ispitivanih analita razdvojeni na koloni za anjonsku razmenu pomoću smeše 3,5 mM karbonat/1,0 mM bikarbonat kao eluenta i detektovani konduktometrijski.

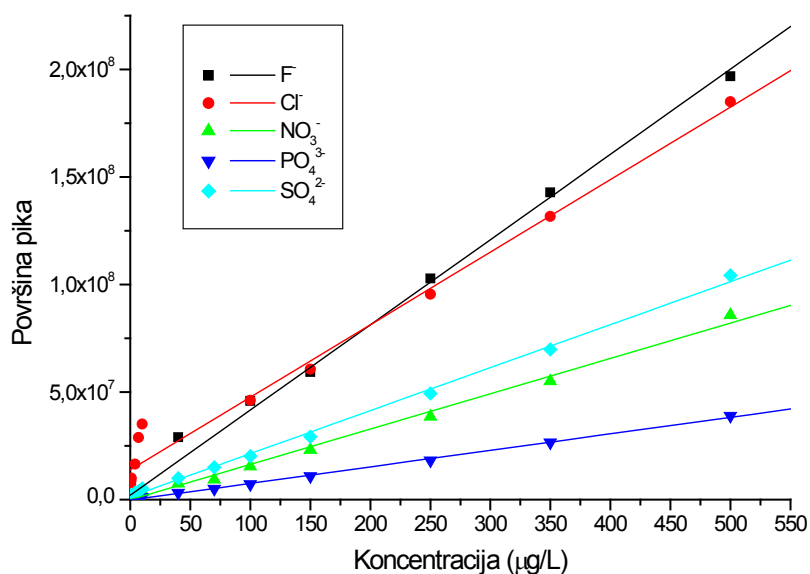
Svi anjoni su dobro razdvojeni za manje od 13 min. Međutim, vreme razdvajanja se može smanjiti menjanjem molarnog sastava mobilne faze, brzine protoka eluenta, kao i sastava stacionarne faze ili temperature kolone.^{254,255} U ovom radu, optimalni protok eluenta, pod izokratskim uslovima, iznosio je $1,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Uspešnost i validacija metode procenjivana je preko statističkih parametara.²⁵⁶

Validacija metode - Preciznost, linearnost, tačnost i granice detekcije

Test ponovljivosti izvršen je sa pet ponavljanja mešanih standarda anjona u opsegu $0,1\text{--}100 \mu g L^{-1}$. Relativna standardna odstupanja, *RSD*, retencionih vremena i površine pikova za analizirane jone izdvojene na karbonat/bikarbonat-selektivnoj koloni bila su manja od 0,8 odnosno 8,0 %, respektivno. Tačnost metode izražena preko tzv. „*recovery*” vrednosti primenjene za analizu jona u opsegu koncentracija od $0,1\text{--}100 \mu g L^{-1}$ bila je u opsegu od 60–120 %.

Sve kalibracione krive anjona pokazale su dobru linearnost ($r > 0,995$; $n = 5$) izuzev za hlorid-jon gde je korelacioni faktor bio 0,99 ($r = 0,99027$; $n = 5$), pošto se na mestu retencionog vremena hlorida pojavljuje još jedan pik (sistemski) koji se preklapa sa hloridima, pa njihovo razdvajanje i kvantifikacija nisu dovoljno precizni. Ni linearnost za fluoride nije bila potpuno zadovoljavajuća tako da su ova dva jona analizirana primenom hidroksidnog eluenta. Kalibracione prave za svaki od ispitivanih anjona prikazane su na slici 5.1.



Slika 5.1 Kalibracione prave za pet ispitivanih anjona u opsegu koncentracija 0,1-500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Kao što se vidi sa kalibracionog dijagrama, za hlorid jon, u intervalu veoma niskih koncentracija do $10 \mu\text{g L}^{-1}$, veliko je rasipanje tačaka od prave, tako da u tom opsegu nije dobra linearnost i preciznost metode. Tačnost (*recovery*) i reproduktivnost metode su neprekidno proveravane analizom standardnih rastvora koji sadrže mešavinu anjona poznate koncentracije u opsegu od 0,1 do $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Rezultati su pokazali da je tačnost i reproduktivnost zadovoljavajuća.

Granice detekcije za sve hromatografske analize izračunate su primenom „ 3σ metode”.^{257,258,259} Ovaj statistički metod može odrediti *MDL* vrednost na nivou tragova standarda. *MDL* vrednosti su izračunate kao 3-sigma (3 puta standardna devijacija) od 10 ponavljanja uzorka demi vode merena uzastopno, a meri se u toku 10 različitih dana

tokom ispitivanja. Neki radovi koriste *LODs* vrednost za izračunavanje granice detekcije.^{260,261}

Za proveru preciznosti metode, izvršeno je pet ponavljanja injektiranja anjonskog standarda najnižeg nivoa ($0,1 \mu\text{gL}^{-1}$). Standardno odstupanje ovih ponavljanja podeljeno je nagibom kalibracione prave radi procene vrednosti standardnog odstupanja (*SD*) u jedinicama koncentracije. *SD* je na kraju pomnožen odgovarajućom Student'ovom t-vrednošću (za 99 % nivo puzdanosti i za n-1 stepen slobode) za izračunavanje granice detekcije metode. Tabela 5.1 prikazuje sve granice detekcije dobijene u ovim ekperimentalnim ciklusima IC. Iako su granice detekcije dobijene predloženom IC metodom bile više od očekivanih, one su bile pogodne za većinu analiziranih uzoraka. Rezultati nisu bili zadovoljavajući za hloride i fluoride, tako da je njihova analiza paralelno urađena korišćenjem NaOH kao eluenta.

Tabela 5.1 Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije za pet ispitivanih anjona

Anjon	<i>MDL</i> ^a ($\mu\text{g/L}$)	Korelacioni faktor, <i>r</i>
Fluoridi	0,080	0,99795
Hloridi	0,160	0,99027
Nitrati	0,180	0,99750
Fosfati	0,230	0,99934
Sulfati	0,200	0,99887

^a $MDL = (SD) \times (t_s)_{99\%}$, za $n=5$ (3σ metoda).

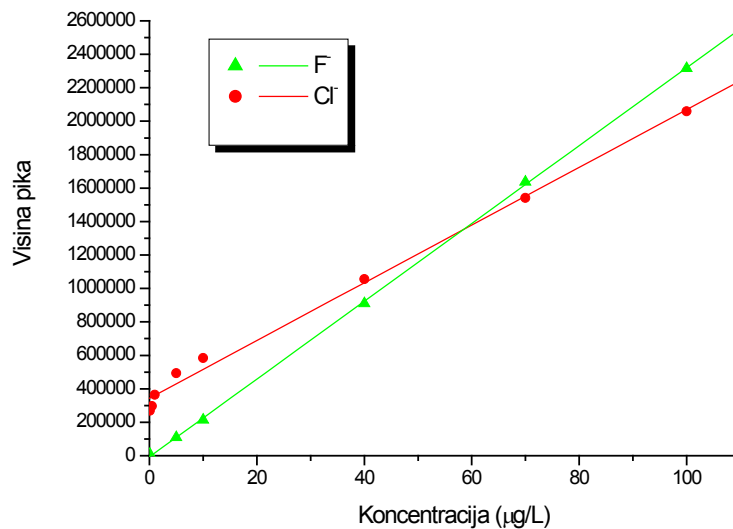
Određivanje tragova hlorida i fluorida IC metodom sa hidroksidnim eluentom

Zbog teškoća u razdvajanju i kvantifikaciji fluorida i hlorida pomoću $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, ovi anjoni su razdvajani i detektovani primenom NaOH kao eluenta, takođe primenom tehnike velike injekcione petlje (zapremina uzorka bila je isto $1000 \mu\text{L}$). Eksperimentalni uslovi navedeni su u tabeli 4.3.

Validacija metode - Preciznost, linearnost, tačnost i granica detekcije

Metoda je procenjivana uzastopnim propuštanjem svih standarda ($n=5$) u opsegu $0,1-100 \mu\text{g L}^{-1}$. Kalibracione krive za ciljane anjone dobijene su pomoću serije radnih standarda i prikazane na slici 5.2. Rezultati pokazuju dobru linearnost, koeficijent korelacije (*r*) je 0,997 ili veći. Rezultati pokazuju da je *RSD* retencionih vremena za pet

uzastopnih ponavljanja manja od 0,3 %, a za površine pikova manja od 5,0 %. *Recovery* vrednost, takođe je bila u rasponu od 60-120 %.



Slika 5.2 Kalibracione prave za fluorid i hlorid u opsegu konc. 0,1-100 µg L⁻¹

Da bi utvrdili *MDL*, ponavljanja su merenja ($n=5$) pri koncentracijama standarda fluorida i hlorida u rasponu od 0,1 do 100,0 µg L⁻¹. Granice detekcije, za oba anjona bile su manje od 0,1 µg L⁻¹ i prikazane su u Tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije za ispitivane anjone (fluoride i hloride)

Vrsta anjona	<i>MDL</i> ^a (µg/L)	Korelacioni faktor <i>r</i>
Fluorid	0,077	0,99992
Hlorid	0,082	0,99701

^a $MDL = (SD) \times (t_s)_{99\%}$, za $n=5$.

U tabeli 5.3 date su vrednosti *RSD* površina i visina pikova za oba anjona i *recovery* vrednost u osegu radnih standarda za pet uzastopnih ponavljanja jednog istog standarda.

Tabela 5.3 Preciznost (*RSD*) površina i visina pikova za fluoride i hloride ($n=5$)

<i>RSD (%)</i>								
Koncentracija ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1	0,5	1,0	5,0	10	40	70	100
ANJON	POVRŠINA PIKA							
Fluorid	3,20	3,80	3,45	2,00	1,14	1,18	0,553	1,34
Hlorid	4,34	1,58	2,23	2,22	0,767	3,47	2,21	0,739
ANJON	VISINA PIKA							
Fluorid	2,46	3,18	2,12	1,86	2,88	1,76	1,15	1,70
Hlorid	2,60	2,19	2,50	0,721	0,383	1,09	1,24	0,822
<i>Recovery (%)</i>								
Fluorid	52,7	64,4	128,1	78,8	102,6	101,0	105,9	101,7
Hlorid	75,2	108,4	119,5	70,6	99,1	103,2	70,6	106,8

Korišćenjem hidroksidnog eluenta, postignuta je mnogo bolja linearnost (za hloride 0,99701, a za fluoride čak 0,99992) ali i osetljivost jer nema prekrivanja (koeluiranja) nepoznatog pika sa pikom hlorida, kao što je bio slučaj kod karbonatnog eluenta. To navodi na zaključak da eluent $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, koji tokom supresije oslobađa CO_2 , odnosno H_2CO_3 , koeluirea jer se pojavljuje vrlo blizu retencionog vremena hlorida. Upravo zato se preporučuje NaOH kao mobilna faza pri analizi tragova ovih anjona. Danas se ovaj problem sa karbonatnim eluentom donekle rešava korišćenjem novog DS-Plus supresora koji degazira efluent supresora pre detekcije, uklanjajući CO_2 i oslobađajući vodu kao produkt supresora.^{262,263,264}

5.1.2. Određivanje tragova katjona IC metodom

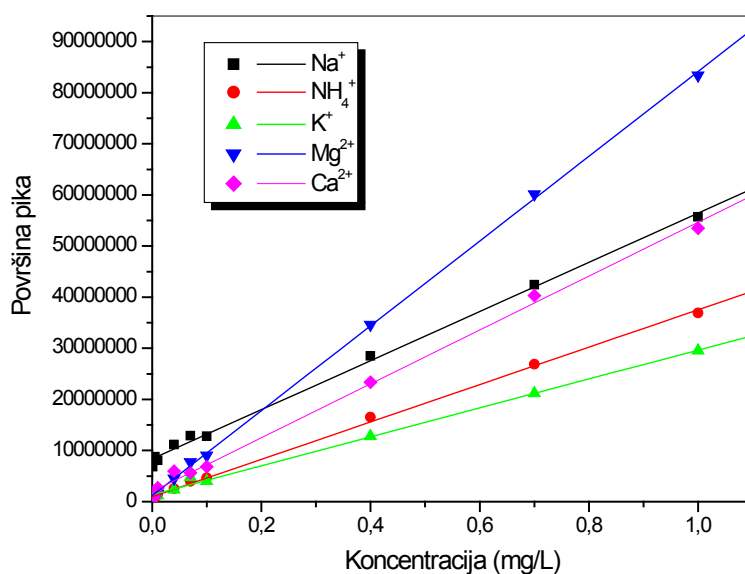
Za analizu natrijuma i drugih katjona na nivou tragova u ultračistim vodama iz termoelektrana primenjena je jonska hromatografija – metod direktnog injektiranja (zapremina uzorka petlje je $50 \mu\text{L}$). Joni su razdvojeni na selektivnoj katjonskoj izmenjivačkoj koloni (CS12A) pomoću 20,0 mM metasulfonske kiseline visoke čistoće kao mobilne faze i detektovani pomoću supresivne provodljivosti.

Analizirani su joni: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i NH_4^+ . Bez prethodnog koncentrisanja, postignuta je relativno dobra osetljivost i ostvarene niske granice detekcije, manje od $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Sistemski parametri su optimizovani da bi se postigle što niže granice detekcije.

Validacija metode - Preciznost, linearnost, tačnost i granica detekcije

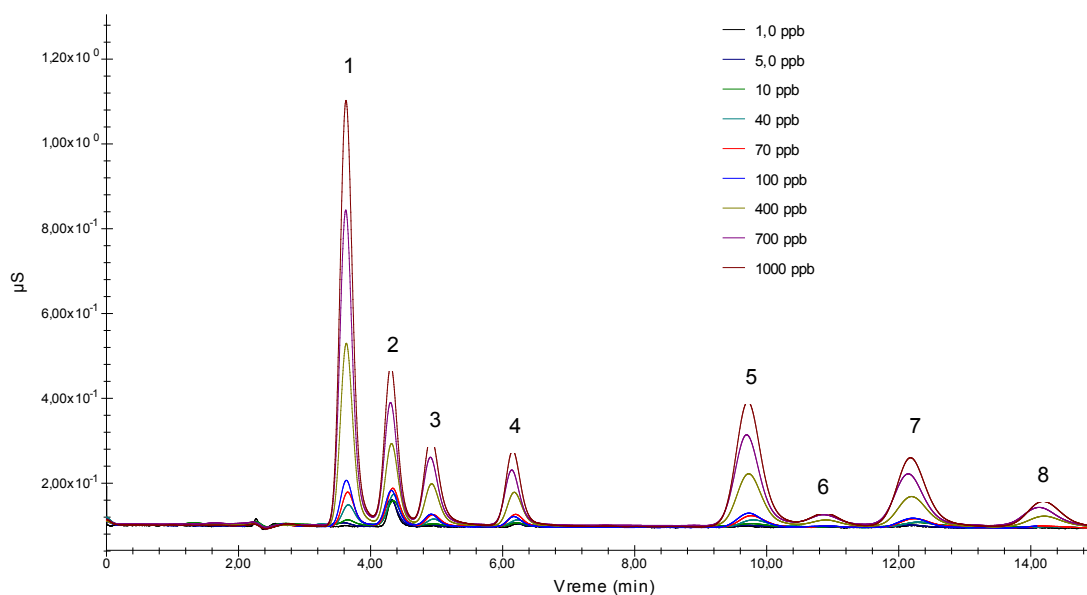
Uspešnost metode procenjena je analizom statističkih parametara (linearnost, preciznost, tačnost). Postignuta je veoma dobra linearnost za sve ispitivane katjone u opsegu 0,5 do 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r > 0,99$). Preciznost izražena preko relativne standardne devijacije za retenciona vremena ispitivanih jona bila je manja od 0,5 % ($n=5$), dok je za površine i visine pikova manja od 8 %. Tačnost metode izražena preko *recovery* vrednosti za katjone pri koncentracijama od 1,0-1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ bila je u opsegu od 60–130 %.

Zadovoljavajuća linearnost je postignuta za amonijum, kalijum, magnezijum i kalcijum-jone, dok je nešto slabiji korelacioni faktor dobijen kod natrijuma u intervalu niskih koncentracija $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$, kao što je prikazano na slici 5.3. Stoga je samo za natrijum urađena posebna kalibracija u intervalu niskih koncentracija sa radnim standardima natrijum-jona u opsegu 0,1-10 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Slika 5.3 Kalibracione prave za pet ispitivanih katjona u opsegu koncentracija 0,001-1,0 mg L^{-1}

Na slici 5.4 prikazani su hromatogrami dobijeni za standardne rastvore smeše katjona u opsegu 1,0-1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Slika 5.4 Reprezentativni hromatogrami za mešane standarde u opsegu 1,0-1000,0 $\mu\text{g/L}$
 Identifikovani pikovi: 1-litijum, 2-natrijum, 3-amonijum, 4-kalijum, 5- magnezijum,
 6-stroncijum, 7-kalcijum, 8-barijum.

Radni i operativni uslovi odgovaraju onim navedenim u tabeli 4.3

U tabeli 5.4 predstavljene su *RSD* površina i visina pikova i *recovery* vrednost za sve ispitivane katjone u opsegu koncentracija 0,5–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Veća preciznost i manje vrednosti *RSD*-a dobijeni su za više koncentracije, preko 10 ppb, i to rezultati su sve bolji sa povećanjem koncentracije. Upoređujući *RSD* za površinu i visinu pika bolja preciznost se postiže za visinu pika kod katjona koji prvi eluiraju (tzv. brzoeluirajući joni) kao što su Na^+ i NH_4^+ , dok je kod katjona koji kasnije izlaze obrnuto, bolja je preciznost za površinu pika npr. kod Mg^{2+} i Ca^{2+} -jona. Razlog je u tome što su pikovi oštriji i uži na početku hromatograma, dok su kasnije razvučeniji i manje oštri.

Granice detekcije za sve ispitivane katjone izračunate su primenom „ 3σ metoda”. Za utvrđivanje tačnosti, obavljeno je pet ponovljenih ubrizgavanja katjonskog standarda najnižeg nivoa (0,5 $\mu\text{g/L}$). Standardno odstupanje ovih ponavljanja podeljeno je nagibom kalibracione prave, radi procene vrednosti standardnog odstupanja (*SD*) u jedinicama koncentracije. Ova vrednost *SD* je na kraju pomnožena odgovarajućom Student'ovom t-vrednošću (za 99% nivo puzdanosti i za n-1 stepen slobode) za

izračunavanje granice detekcije katjona. U tabeli 5.5 date su eksperimentalno utvrđene granice detekcije svih ispitivanih katjona.

Tabela 5.4 RSD površina i visina pikova i *recovery* za pet ispitivanih katjona ($n=5$)

RSD (%)										
Koncen. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5	1,0	5,0	10	40	70	100	400	700	1000
Katjon	POVRŠINA PIKA									
Na ⁺	4,82	6,65	6,40	6,38	2,62	3,03	3,35	2,91	1,91	2,83
NH ₄ ⁺	5,09	4,04	5,70	5,88	1,36	2,17	3,03	2,23	2,50	4,75
K ⁺	6,74	4,62	3,01	5,11	3,93	3,84	2,93	3,13	1,89	0,34
Mg ²⁺	-	6,78	4,28	4,90	5,41	3,25	2,19	2,73	2,37	1,93
Ca ²⁺	4,11	8,13	6,82	4,48	2,20	2,73	3,35	3,18	2,64	2,24
Katjon	VISINA PIKA									
Na ⁺	3,08	4,98	3,42	3,75	1,17	3,73	3,62	2,92	1,58	1,86
NH ₄ ⁺	4,81	4,70	2,93	4,67	0,61	0,83	3,35	2,80	2,41	1,73
K ⁺	6,74	4,28	3,46	3,49	3,64	2,25	0,93	2,79	1,69	0,71
Mg ²⁺	-	6,15	4,78	4,31	4,06	4,03	0,79	2,52	2,12	1,86
Ca ²⁺	1,38	7,98	5,82	4,91	1,46	3,33	3,02	2,47	2,11	2,02
Recovery (%)										
Na ⁺	153,9	63,2	78,3	71,8	84,5	111,5	120,9	107,2	99,4	99,2
NH ₄ ⁺	31,7	31,6	28,9	69,2	94,2	122,0	130,7	113,9	100,6	97,8
K ⁺	128,5	46,0	72,1	69,6	84,2	98,5	130,7	107,7	101,9	96,8
Mg ²⁺	11,3	11,5	32,5	60,4	87,3	100,8	115,4	114,2	102,7	95,2
Ca ²⁺	78,3	50,4	52,2	67,8	93,0	101,1	123,5	113,5	102,0	96,2

Tabela 5.5 Eksperimentalno određene granice detekcije za pet ispitivanih katjona

Vrsta katjona	MDL ^a ($\mu\text{g/L}$)	Korelacioni faktor <i>r</i>
Natrijum	0,089	0,998797
Amonijum	0,15	0,999975
Kalijum	0,011	0,999773
Magnezijum	0,061	0,999979
Kalcijum	0,071	0,999767

^aMDL = (SD) x (t_s)_{99%}, za $n=5$.

Granice detekcije dobijene instrumentom IC DX-100 uglavnom su bile pogodne za određivanje većine analiziranih uzoraka. Niže granice detekcije mogle bi se dobiti jedino pretkoncentrisanjem pomoću kertridža. Imajući u vidu da je analiza katjona rađena tehnikom direktnog injektiranja, sa zapeminom uzorka od 50 μL , dobijeni rezultati sa MDL ispod 1 $\mu\text{g/L}$ su veoma zadovoljavajući i obuhvatili su spektar koncentracija jona koji je bio prisutan u uzorcima.

5.2. OPTIMIZACIJA I VALIDACIJA GF-AAS METODE ZA ODREĐIVANJE TRAGOVA JONA GVOŽĐA I BAKRA U PROCESNOJ VODI

Gvožđe i bakar su u ultra čistim vodama, kakve su i vode iz ciklusa voda-para, termoelektrana prisutni u veoma niskim koncentracijama. Zato određivanje tragova ovih jona zahteva izuzetno osetljive metode, niskih granica detekcije kakve su, pre svega, spektrometrijske metode.

U termoelektrani, ovi joni se kontrolišu off-line, laboratorijskim merenjem primenom klasičnih spektrofotometrijskih postupaka. Međutim, pokazalo se da ovi postupci nemaju dovoljnu nisku granicu detekcije, tako da se dobijaju grubi rezultati, nedovoljno precizni i neprimenjivi u oblasti koncentracija ispod 10 ppb.

Pregledom literature zapaža se da su za određivanje jona ovih metala primenjene spregnute metode ICP-MS, GF-AAS, potenciometrijska striping analiza i anodna striping voltimetrija.^{265,266,267}

U ovom radu za određivanje jona bakra i gvožđa primenjena je metoda atomske apsorpcione spektrometrije sa elektrotermalnom atomizacijom (GF-AAS).²⁶⁸

Za analizu je korišćen uređaj Perkin-Elmer Model 5000 atomski apsorpcioni spektrofotometar sa elektrotermalnim atomizerom HGA 400; snimanje je vršeno na talasnim dužinama λ : 324,8 nm slit 0,7 nm za Cu i 248,3 nm slit 0,2 nm za Fe. Rađeno je sa zapreminom uzorka od 20 μ L.

Određivanje granice detekcije za ove jone metala bio je težak zadatak, jer su ovi joni prisutni u uzorcima u niskim koncentracijama. Primenjena je metoda standardnog dodatka. *RSD* za ciljne jone za pet ponavljanja ($n=5$) bili su manje od 5 %. Kalibracione krive za Fe i Cu pokazale su veoma dobru linearnost, faktor korelacije, r , bio je 0,99924 za Fe i 0,99658 za Cu. Granica detekcije za Fe²⁺ jone bila je niža od 0,01 μ g L⁻¹ a za Cu²⁺, manja od 0,5 μ g L⁻¹.

5.3. ODREĐIVANJE SVIH KLJUČNIH PARAMETARA KVALITETA PROCESNE VODE

Reprezentativni uzorci iz termoelektrane Nikola Tesla, analizirani su u pogledu sadržaja jonskih vrsta. Uzorci su prikupljeni u različitim režimima rada (normalan rad bloka i kretanje bloka). Joni koji su analizirani da ukaže na kvalitet vode su anjoni: F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} , katjoni: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ i joni metala: Cu^{2+} , $Fe^{2,3+}$, kao i kontrolni parametri: pH, sadržaj silicijuma (kao SiO_2) i rastvoreni kiseonik. Pikovi kalijuma i fosfata bili su blizu nivoa šuma, i kao takvi bili su ispod *MDL*. Iz tog razloga, ovi joni nisu uključeni u dalju multivarijacionu analizu seta podataka dobijenih monitoringom. Uzorci iz CVP-a TE Nikola Tesla uzorkovani su u tri serije, koje karakterišu različiti uslova rada termobloka. Ukupan broj analiziranih uzoraka je bio 33. U svim serijama uzorci su sakupljeni sa jedanaest lokacija, kako bi se dobio uvid u kompetan status ciklusa voda-para i na taj način objasnila prostorna varijacija kvaliteta procesne vode. Uzorci označeni od 1 do 11 su prikupljeni u normalnim radnim uslovima, uzorci označeni brojevima od 12 do 22 su prikupljeni u fazi kretanja bloka i uzorci obeleženi brojevima od 23 do 33 su prikupljeni u trenutku puštanja bloka u rad.

Faza normalnog rada može da obuhvati puno ili promenljivo opterećenje bloka. Kretanje bloka predstavlja predsinhronizaciju bloka (pripremu za ulazak u normalnu fazu), posle zastoja, remonta i ispada bloka. Ispad bloka nastaje usled njegovog razvezivanja sa generatora mreže. Karakteriše ga značajno pogoršanje kvaliteta vode zbog pokretanja naslaga iz kotla.²³⁵

Prethodno razrađeni i potpuno definisani postupci jonske hromatografske i GF-AAS metode (poglavljja 5.1 i 5.2) primenjeni su kao kontrolno analitičko sredstvo za analizu sastava uzoraka vode i pare uzorkovanih u termoelektrani Nikola Tesla B.

Katjoni, anjoni, teški metali se mogu pratiti u sirovoj vodi, demineralizovanom influentu/efluentu, pari i kondenzatu. Merenje tragova jonskih vrsta u svim segmentima ciklusa voda-para (tzv. kontrolnim tačkama) u toku proizvodnje električne energije je ključno u identifikaciji i blagovremenoj prevenciji uslova za nastajanje korozije u termoenergetskim objektima.

Većina ovih uzoraka planski je odabrana za sakupljanje pare pre prolaska kroz turbine (ZP , RA_1 , RA_d) i posle prolaska kroz turbinu visokog pritiska i međupregrejače (RC , RB_1 , RB_d). Slično, dva uzorka kondenzovane pare naknadno su sakupljena na

izlazu iz turbina niskog pritiska (K_1 i K_2). Tu su još i uzorci pomoćnog kondenzata (PK), napojne (NR) i kotlovske vode (UI). Ovi uzorci su odabrani za procenu sastava i prostorno-vremensku varijaciju jonskih nečistoća u čitavom ciklusu voda-para.

Sveobuhvatna analiza parametara kvaliteta procesne vode

Da bi se dobio kompletan uvid u stanje sistema voda-para u momentu uzorkovanja, neophodno je pratiti neke od kontrolnih i dijagnostičkih parametara koji direktno ukazuju na trenutni kvalitet vode i pare. Od kontrolnih parametara u TENT-u B redovno se prate pH, provodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$) i sadržaj silicijuma (kao SiO_2) i ukupna tvrdoća (UT), dok se od dijagnostičkih parametara kontroliše sadržaj amonijum-jona, jona gvožđa i bakra i hidrazin. Parametri: pH, provodljivost i silicijum prate se on-line pomoću odgovarajućih on-line merača. U periodu kada su vršena ova ispitivanja izostalo je on-line merenje sadržaja kiseonika, zbog neispravnosti merača kiseonika. Kiseonik bi takođe trebao automatski da se meri, kontinualno, jer je povećano prisustvo O_2 važan preduslov za početak korozije. U tabeli 5.6 dati su parametri koji su se u periodu uzimanja uzoraka merili u termoelektrani.

Tabela 5.6 Parametri koji su se pratili on-line ili merili off-line u TENT-u B u periodu uzorkovanja

Mesta uzorkovanja	Automatsko merenje (on-line)	Ručno merenje (off-line)
NR (54 m)	pH, SiO_2 , μS	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
K1 (10 m)	μS	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
K2 (0 m)	pH	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
UI (19,5 m)	–	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
ZP (103,8 m)	–	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
RA (19 m)	μS	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
RA (67 m)	–	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
RB (19 m)	μS	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
RB (72,5 m)	–	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
RC (96,5 m)	–	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
PK (-5 m)	μS	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu
HPK	SiO_2 , μS	pH, UT, Fe, SiO_2 , Cu

pH-vrednost je određivana potenciometrijski na pH-metru i on-line, provodljivost konduktometrijski, dok su sadržaj silicijuma, gvožđa, bakra i amonijaka određeni spektrofotometrijski.

U tabelama 5.7-5.9 prikazani su zbirni rezultati određivanja jonskih nečistoća po serijama uzorkovanja tj. u zavisnosti od režima rada.

Tabela 5.7 Određivanje jonskih vrsta u CVP (normalan režim)

Br.	Sadržaj jona u vodi (ppb)											
	KATJONI							ANJONI				
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2,3+}	Cu ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	0,10	357,8	<MDL	7,59	276,5	0,10	2,09	1,06	7,24	<MDL	0,60	0,18
2	0,06	386,7	<MDL	<MDL	168,8	1,27	2,60	0,78	4,22	1,59	<MDL	45,29
3	n.u.*	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
4	0,08	439,0	<MDL	<MDL	209,8	0,20	1,82	0,88	5,45	0,17	1,86	0,34
5	0,17	500,0	<MDL	0,76	245,8	0,17	1,82	2,55	9,94	4,67	<MDL	181,2
6	0,09	411,5	<MDL	<MDL	91,9	0,09	2,41	0,67	4,84	<MDL	<MDL	13,74
7	0,07	439,0	<MDL	15,58	690,5	0,20	1,01	1,08	7,49	0,22	0,85	1,51
8	0,08	439,1	<MDL	0,86	172,4	0,09	2,41	0,64	6,00	3,42	0,30	1,50
9	0,08	403,7	<MDL	1,78	237,1	0,17	1,67	1,26	6,60	<MDL	<MDL	1,23
10	0,08	351,0	<MDL	31,65	1000	0,67	2,82	0,72	8,11	3,17	0,13	2,34
11	0,09	361,3	<MDL	10,25	305,4	0,70	2,30	0,67	7,07	4,32	<MDL	17,18

* n.u. – nije uzorkovano

Tabela 5.8 Određivanje jonskih vrsta u CVP (kretanje bloka)

Br.	Sadržaj jona u vodi (ppb)											
	KATJONI							ANJONI				
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2,3+}	Cu ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	135,5	1213	<MDL	162,9	1511	19,34	16,59	1,21	348,7	1,54	<MDL	68,37
2	32,97	1487	<MDL	131,2	800,3	18,47	1,66	0,84	33,69	1,59	<MDL	45,29
3	0,50	3142	<MDL	67,42	1616	6,97	1,81	0,94	20,76	2,45	<MDL	9,92
4	0,84	2572	<MDL	25,84	878,2	4,51	3,28	0,67	26,97	1,93	<MDL	8,48
5	3,93	2171	<MDL	59,26	1422	0,01	6,25	0,83	33,01	1,07	1,31	13,82
6	1,23	2058	<MDL	102,9	2365	0,75	12,19	0,87	22,69	0,4	<MDL	21,07
7	2,08	2175	<MDL	200,9	4632	0,95	34,80	1,40	33,17	1,23	4,24	15,57
8	4,09	2116	9,39	23,73	1084	15,38	26,87	1,05	16,71	2,69	<MDL	23,08
9	886,9	1255	222,4	71,27	517,7	28,84	18,17	1,19	591,8	0,04	0,16	161,3
10	431,0	624,0	108,6	39,56	421,4	22,15	19,96	0,83	417,7	0,28	<MDL	87,99
11	0,18	192,2	<MDL	42,97	1231	8,20	42,48	4,80	16,52	1,73	<MDL	33,43

Tabela 5.9 Određivanje jonskih vrsta u CVP (puštanje bloka u rad)

Br.	Sadržaj jona u vodi (ppb)											
	KATJONI							ANJONI				
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2,3+}	Cu ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	16,67	340	<MDL	51,64	522,1	18,84	10,12	0,58	22,63	19,90	0,26	355,6
2	24,60	460	<MDL	178,8	4423	0,16	3,42	2,97	69,67	20,29	4,01	434,2
3	0,06	1010	<MDL	19,82	3231	0,04	0,77	0,99	14,52	85,45	<MDL	3081
4	0,07	1300	<MDL	<MDL	123,8	0,01	0,97	0,59	2,56	24,24	0,65	24,27
5	n.u.*	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
6	0,71	720	<MDL	18,04	790,7	0,04	3,37	<MDL	4,18	22,66	0,93	24,14
7	0,06	740	<MDL	96,08	4036	0,01	0,77	1,59	10,65	34,11	<MDL	47,47
8	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
9	27,30	300	<MDL	91,18	1788	20,11	3,72	1,17	18,03	24,59	0,16	29,62
10	19,09	200	<MDL	55,01	792,7	2,65	4,92	0,9	11,27	22,91	0,80	28,15
11	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.

* n.u. – nije uzorkovano

Na ovaj način moguće je dobiti dragocene informacije o sastavu i koncentraciji korozivnih materija, brzini i mestu njihovog nastanka, mogućoj brzini korozije i pravovremene podatke o vremenu puštanja i zaustavljanja termopostrojenja. Korozivni joni, kao što su natrijum, hloridi i sulfati, mogu biti minimizirani kontinualnim praćenjem u vodi i pari i održavanjem njihovog sadržaja na što je moguće nižem nivou.

5.4 MULTIVARIJACIONA ANALIZA PROSTORNO/VREMENSKE VARIJACIJE PROCESNE VODE U TERMoeLEKTRANI

Multivarijaciona statistička analiza je korišćena da bi se identifikovale ključne varijable koje su odgovorne za kvalitet procesne vode u termoelektrani. Jonske vrste koje mogu biti uzročnici korozije bile su praćene u jednoj od najvećih termoelektrana u Srbiji, TE Nikola Tesla B. Primenjena je supresivna jonska hromatografija (IC) za određivanje ciljnih anjona i katjona na nivou tragova. Pored toga, neki za koroziju važni metali, kao što su bakar i gvožđe, takođe su analizirani metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije sa grafitnom peći (GFAAS). Kontrolni parametri, odnosno, pH, rastvoreni kiseonik i silicijum, mereni su on-line. Izvršena je sveobuhvatna analiza niza reprezentativnih uzoraka iz TENT-a B, sakupljenih u različitim režimima rada postrojenja.

Svaki dan laboratorijske analize i on-line merenja daju veliki broj podataka o kvalitetu vode u ciklusu voda-para (CVP) koje treba sistematizovati, obraditi i izvršiti

evaluaciju (vrednovanje). Cilj ovog dela istraživanja bio je da se primeni više multivarijacionih statističkih tehnika i odaberu one koje su najkorisnije za ovaj slučaj. Faktorska analiza (FA), a posebno analiza glavnih komponentata (PCA) i klasterka analiza (HCA i K-means) su primenjene za procenu prostornih/vremenskih varijacija procesne vode i za procenu raspodele trinaest parametara kvaliteta koji su praćeni na 11 prethodno izabranih lokacija u CVP u različitim uslovima rada u toku jedne godine. Izvršena je redukcija podataka i izbor određenog broja ključnih varijabli kojima se može objasniti ukupna varijacija u kvalitetu vode i pare primenom faktorske analize i analize glavnih komponenti. Hijerarhijska klaster analiza (HCA) je primenjena da bi se izvršila diferencijacija uzoraka vode prema mestu uzorkovanja i režimu rada. Za predviđanje parametara koji su najviše doprineli razlikama unutar grupa, korišćena je diskriminaciona analiza. Na osnovu ovog istraživanja predložen je novi dizajn optimalnog monitoringa za buduće analize sa smanjenim brojem merenih parametara i sa smanjenom učestalošću merenja.

U cilju dobijanja boljeg uvida u odnose između elemenata primenjen je zajednički hemometrijski pristup u analizi podataka, dobijenih merenjem. Na početku su opisani osnovni statistički parametri u okviru tzv. deskriptivne statistike. Aritmetička sredina, standardna devijacija, raspon merenja za sve analizirane uzorke korišćene su da bi se opisala centralna tendencija i varijacija u setu podataka, a rezultati su prikazani u Tabeli 5.10.

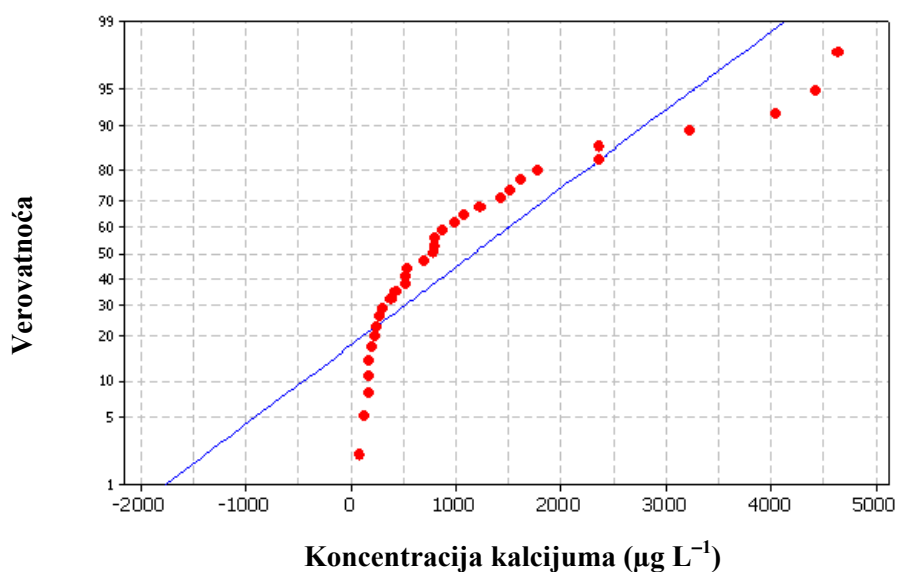
Tabela 5.10 Deskriptivna statistika za koncentracije elemenata u 33 uzoraka vode i pare

	pH	O ₂	SiO ₂	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2,3+}	Cu ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Sred. vred.	9,44	5,10	38,15	7,66	933,0	49,97	1183	5,27	7,13	1,04	17,66	9,87	48,61
SD	0,13	0,56	35,51	12,33	786,5	55,42	1266	8,42	9,57	0,67	15,03	12,67	63,57
Min.	9,11	4,00	4,90	0,060	192,2	0,060	91,90	0,010	0,77	0,070	2,56	0,040	0,18
Max.	9,70	6,70	142,0	39,80	3142	200,9	4632	28,84	34,90	2,97	56,70	39,63	220,0

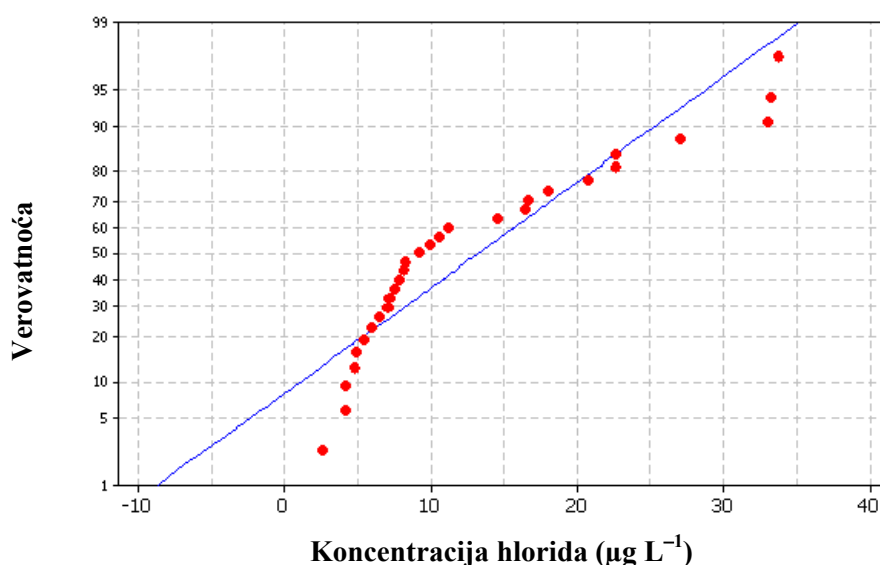
Pošto je većina tehnika multivarijacione analize koje su primenjene uslovljena zahtevom da podaci budu normalno distribuirani, na početku statističke evaluacije, ispitana je normalnost raspodele promenljivih. Utvrđeno je korišćenjem Ryan-Joiner (ili Shapiro-Wilk) testa verovatnoće normalnosti raspodele (nivo značajnosti $\alpha=0,05$) da

originalni podaci odstupaju od normalne raspodele u različitom stepenu. Najveće odstupanje je zabeleženo kod rastvorenog kiseonika, jedinjenja silicijuma i u sadržaju Na^+ , Cl^- i SO_4^{2-} . S obzirom na ove preliminarne rezultate, izvršena je transformacija promenljivih u standardizovane varijable. Za razliku od originalnih, *log*-transformisani podaci su normalno distribuirani za sve varijable. Grafici verovatnoće normalne raspodele za Ca^{2+} i Cl^- jone, kao reprezentativne primere u slučaju originalnih i *log*-transformisanih vrednosti predstavljeni su na slikama 5.5 i 5.6.

a)

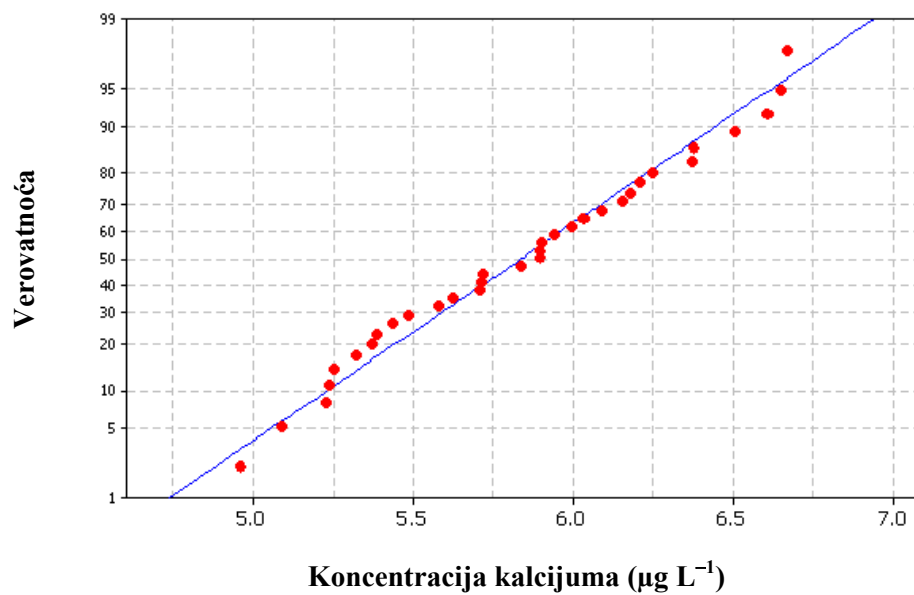


b)

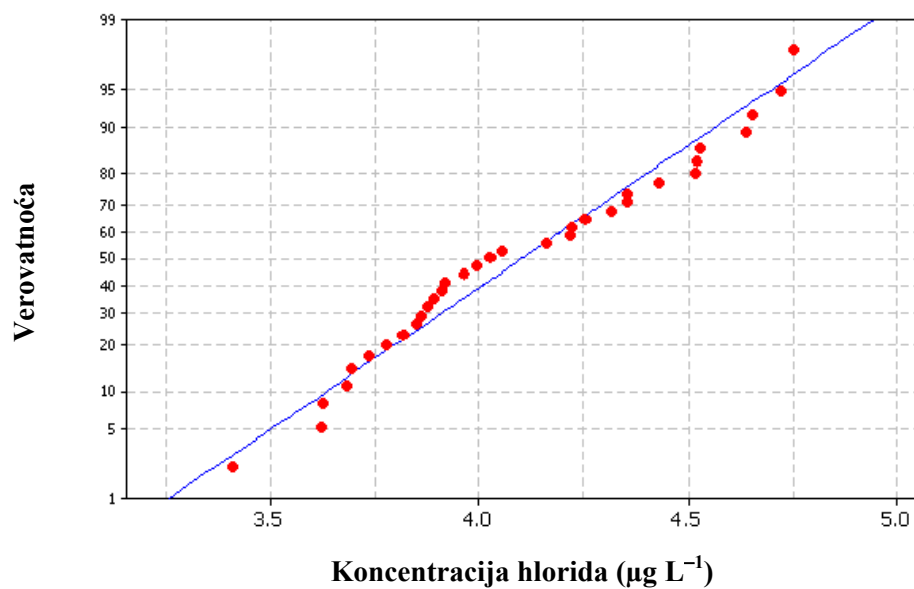


Slika 5.5 Verovatnoća normalne raspodele krive za originalne podatke: (a) Ca i (b) Cl

a)



b)



Slika 5.6 Verovatnoća normalne raspodele krive za *log*-transformisane podatke:
(a) Ca i (b) Cl

Kao što se vidi primenom *log*-transformacije, dobijena je mnogo bolja raspodela, što je jako važno kod kasnije primene hemometrijskih metoda koje su osjetljive i zahtevaju linearnu raspodelu za vrednosti svih ispitivanih varijabli.

5.4.1. Analiza glavnih komponenti i faktorska analiza (PCA/FA)

Od podataka dobijenih merenjem svih 13 parametara, u tri različita perioda rada, sa svih 11 lokacija, formirana je matrica od 13 promenljivih i 33 ispitivana uzorka (ispitivani slučajevi ili tzv. observacije). Matrica sa logaritmovanim podacima podvrgnuta je analizi glavnih komponenata (PCA), u cilju otkrivanja odnosa između elemenata. Primenom PCA, redukcija podataka je izvršena transformacijom podataka u ortogonalne komponente koje su linearna kombinacija originalnih promenljivih (varijabli). Prethodno, matrica podataka testirana je u cilju otklanjanja outliera iz datoteke primenom Grubb-ovog testa.²⁶⁹ Kritična vrednost za $\alpha = 0,05$ i $n = 33$ je 2,95. To je rezultiralo u otkrivanju nekoliko outlier-a. Outlieri detektovani u originalnom setu podataka su **uzorak 22**, $O_2=14,0$ (visok), **uzorak 24**, $SiO_2=232,0$ (visok), **uzorak 33**, $Cu^{2+}=42,5$ (visok), $F^- = 4,80$ (visok), **uzorak 31**, $Cl^- = 592$ (visok) i $Na^+ = 887$ (visok), **uzorak 14**, $NO_3^- = 85,5$ (visok) i $SO_4^{2-} = 3081$ (visok). Ove vrednosti su isključene iz dalje PCA analize. U datoteci sa logaritmovanim podacima nisu nađeni outlieri.

Korelaciona matrica od 13 elemenata dobijena PCA analizom prikazana je u tabeli 5.11.

Tabela 5.11 Pearson-ova korelaciona matrica za mikroelemente u uzorcima iz CVP-a

	pH	O ₂	SiO ₂	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2,3+}	Cu ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
pH	1,000												
O ₂	-0,027	1,000											
SiO ₂	0,100	0,018	1,000										
Na ⁺	0,283	-0,052	0,592	1,000									
NH ₄ ⁺	0,364	-0,266	0,368	0,159	1,000								
Mg ²⁺	0,392	-0,027	0,384	0,625	0,258	1,000							
Ca ²⁺	0,570	-0,045	0,256	0,349	0,351	0,839	1,000						
Fe ^{2,3+}	-0,091	0,249	0,579	0,644	0,005	0,354	0,080	1,000					
Cu ²⁺	-0,064	0,110	0,640	0,602	0,130	0,407	0,229	0,635	1,000				
F ⁻	0,048	-0,126	0,389	0,157	-0,042	0,371	0,380	0,128	0,175	1,000			
Cl ⁻	0,235	-0,113	0,757	0,765	0,418	0,755	0,611	0,567	0,602	0,427	1,000		
NO ₃ ⁻	0,370	0,063	-0,347	0,037	-0,088	0,211	0,351	-0,253	-0,285	-0,090	-0,140	1,000	
SO ₄ ²⁻	0,439	0,116	0,363	0,471	0,148	0,335	0,354	0,242	0,247	0,145	0,452	0,443	1,000

Visoke i pozitivne korelacije uočene su između Cl^- , Na^+ , SiO_2 , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} i pH ($r = 0,567$ do $0,839$). Ovi joni su odgovorni za mineralizaciju vodu. Silicijum je u pozitivnoj korelaciji sa Fe i Cu i sa Na i Cl ukazujući da ove promenljive potiču iz sličnih izvora i imaju slične puteve. Značajna pozitivna korelacija je primećena kod Ca^{2+} i Mg^{2+} ($0,839$), Na^+ i Cl^- ($0,765$), i umerena između sulfata i pH-vrednosti ($0,439$). Ovi parametri su odgovorni za stvaranje depozita u cevima. Kao što se očekivalo, rastvoreni kiseonik je negativno korelisan sa temperaturom i pH, jer rastvorljivost kiseonika u vodi opada sa porastom temperature i pH.

Smanjenje pH vrednosti povećava stabilnost ravnoteže reakcije: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ (amonijak dospeva u vodu kao rezultat neadekvatnog doziranja hidrazina u procesu kondicioniranja vode).

Nizak pH i povećano prisustvo fluorida utiče na sve veće prisustvo silicijuma (izdvajanje iz depozita). Silicijum i fluor su u dobroj korelaciji, jer dovode do formiranja i taloženja SiF_4 na cevima.

Dobra korelacija uočena je za gvožđe i rastvorni kiseonik. Fe i O_2 grade okside (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) koji izazivaju koroziju.

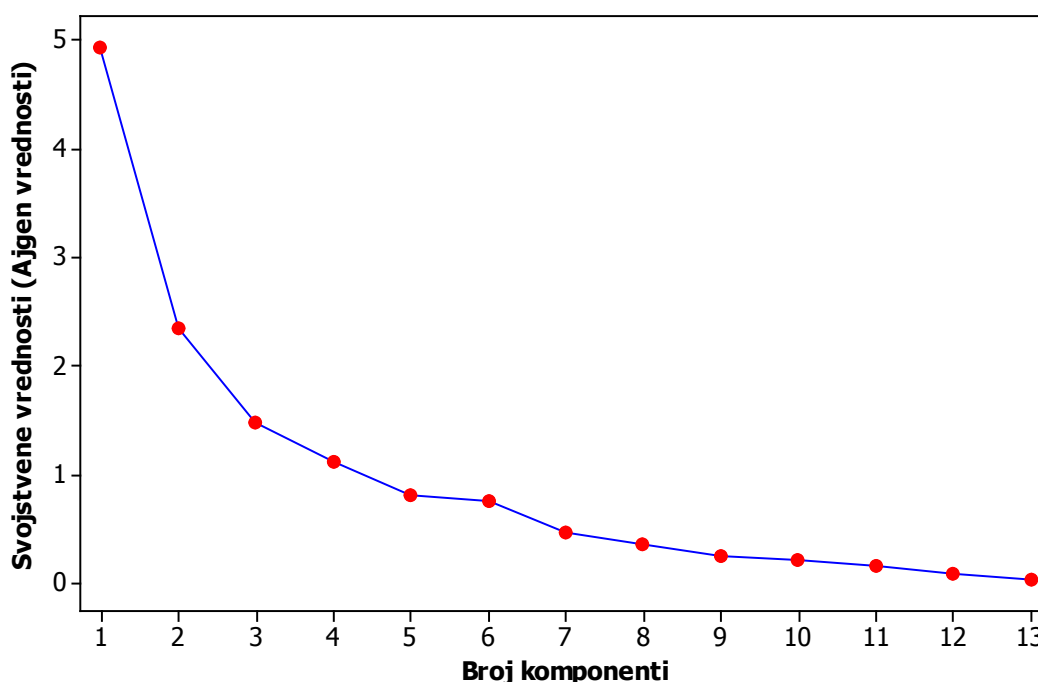
Korelacije između nečistoća su delom zavisne od problema u sistemu i režima rada, a delimično i od hemijskog ponašanja sastojaka vode.

U ovoj korelacionoj matrici nema puno koeficijenata korelacije čije su vrednosti veće od $0,75$, pa se usvaja sledeći kriterijum: značajnom korelacijom smatraćemo koeficijente veće od $0,50$ a za veoma jaku korelaciju koeficijente veće od $0,70$.^{33,202} Sistem voda-para je veoma složen sistem sa ekstremnim uslovima rada (visoke temperature i pritisci). Radni medijum je ultračista voda, koja sadrži veoma niske koncentracije elemenata, tako da merni instrumenti moraju biti visoko osetljivi i precizni. Upravo zato, kao i zbog toga što su konstituenti vode istovremeno pogođeni prostornim i vremenskim varijacijama, koeficijente korelacije treba uzeti sa rezervom.

Pre nego što se nastavi sa daljom analizom pomoću PCA, ispitana je i procenjena podobnost podataka za faktorsku analizu i opravdanje za njeno izvođenje. Analizom korelacione matrice otkriveno je dosta koeficijenata vrednosti $0,3$ i $>0,3$. Kajzer-Mejer-Olkin (*Kaiser-Meyer-Olkin*, KMO) pokazatelj imao je vrednost $0,625$, što prevazilazi preporučenu vrednost $0,6$.⁶⁴ Bartlett-ov (*Bartlett*) test sferičnosti⁶²

dostigao je statističku značajnost $p=0,00$ (treba da bude $p<0,50$), što ukazuje na podobnost korelacione matrice za faktorsku analizu.

PCA je otkrila prisustvo četiri komponente sa karakterističnim vrednostima preko 1, objašnjavajući 37,9, 18,1, 11,4 i 8,6 % ukupne varijanse. Pomoću oblika dijagrama prevoja (*Scree plot*), prikazanog na slici 5.7, može se odrediti broj značajnih komponenti koje će se koristiti u daljim razmatranjima. Na osnovu Katelovog kriterijuma (*Cattell*),⁶⁵ dve komponente bi trebalo da se koriste u daljim objašnjenjima varijanse. Ovo dvokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 56,0 % varijanse, uz doprinos prve komponente od 37,9, a za drugu komponentu 18,1 %. Pošto dvokomponentno rešenje zasnovano na kriterijumu Katela objašnjava samo 56 % od ukupne varijanse, ovaj kriterijum je odbačen. Kaiser-ov kriterijum je usvojen, prema kome postoje četiri glavne komponente koje objašnjavaju preko 76 % ukupne varijanse. Prema kriterijumu Kajzera,⁶⁴ samo prve četiri komponente su zadržane jer su za sve ostale komponente svojstvene vrednosti (ajgen vrednosti eng. *eigenvalues*) manje od jedan, kao što se vidi u tabeli 5.12.



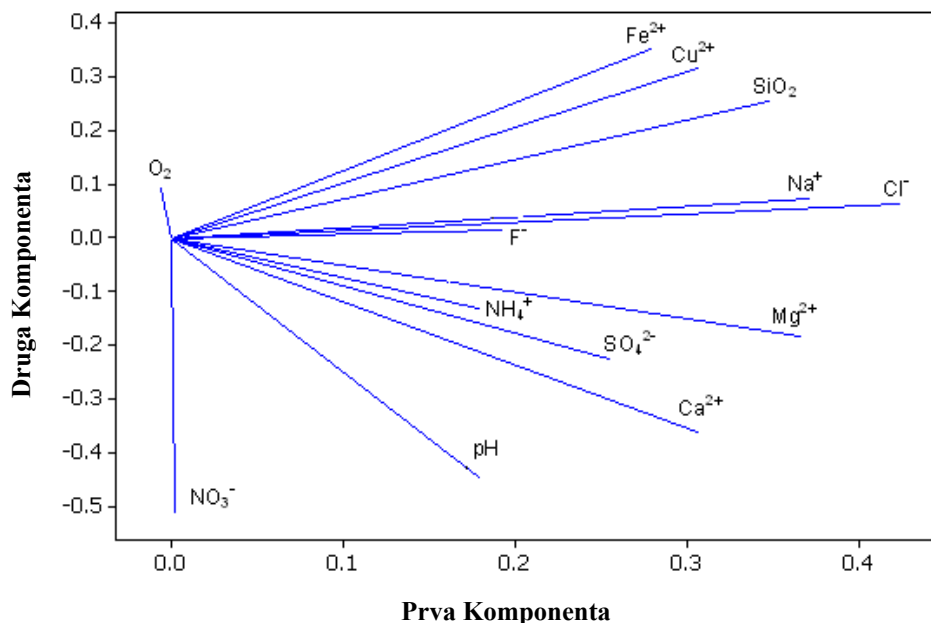
Slika 5.7 Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti (*eigenvalue*) glavnih komponenti – dijagram prevoja (*Scree plot*)

Tabela 5.12 Objašnjenje ukupne varijanse preko svojstvenih vrednosti primenom PCA

Komponenta	Inicijalne svojstvene vrednosti (Ajen vrednosti)			Ekstrakcione sume kvadriranih opterećenja		
	Ukupno	% Varijanse	Kumulativni %	Ukupno	% Varijanse	Kumulativni %
1	4,932	37,938	37,938	4,932	37,938	37,938
2	2,348	18,062	56,000	2,348	18,062	56,000
3	1,485	11,422	67,423	1,485	11,422	67,423
4	1,118	8,600	76,023	1,118	8,600	76,023
5	0,803	6,176	82,198			
6	0,747	5,748	87,946			
7	0,468	3,597	91,543			
8	0,365	2,807	94,350			
9	0,245	1,888	96,238			
10	0,212	1,632	97,870			
11	0,161	1,241	99,111			
12	0,079	0,611	99,722			
13	0,036	0,278	100,000			

Ekstrakcioni metod: PCA (*Principal Component Analysis*).

Na slici 5.8 prikazan je dijagram faktorskih opterećenja (*Factor loadings*) za prve dve komponente. Ovaj dijagram ukazuje na sličnosti i veze između elemenata.

**Slika 5.8** Dijagram faktorskih opterećenja (*Factor loadings*) elemenata u uzorcima iz CVP

Elementi sa malim opterećenjima nalaze se u blizini izvora zagađenja i imaju vrlo mali uticaj na strukturu podataka, dok elementi sa visokim opterećenjima predstavljaju one elemente koji imaju najveći uticaj na grupisanje i odvajanje uzoraka termoelektrane. Čvrste korelacije su uočene između: Na^+ i Cl^- ; Fe^{2+} , Cu^{2+} i SiO_2 ; Ca^{2+} , Mg^{2+} i pH-vrednosti.

Jedan od glavnih ciljeva PCA je da identifikuje faktore koji su od suštinskog značaja za objašnjenje ukupne varijanse. Prema kriterijumu Kajzera, samo su prva četiri faktora zadržana zato što su svojstvene vrednosti svih ostalih faktora manje od jedan.

Da bi dobili bolji uvid u latentne strukture podataka, korelaciona matrica glavnih komponenti je izdvojena i podvrgnuta Varimaks ortogonalnoj rotaciji (Tabela 5.13).

Tabela 5.13 Varimax rotacija faktora za elemente u uzorcima vode iz TENT-a

Parametar	Komponenta			
	PC1	PC2	PC3	PC4
pH	0,005	0,774	-0,002	0,305
O_2	0,180	0,129	-0,240	-0,684
SiO_2	0,829	-0,016	0,182	0,229
Na^+	0,782	0,345	0,103	0,034
NH_4^+	0,238	0,235	-0,154	0,826
Mg^{2+}	0,454	0,538	0,534	0,123
Ca^{2+}	0,192	0,671	0,539	0,233
$\text{Fe}^{2,3+}$	0,854	-0,053	-0,004	-0,242
Cu^{2+}	0,837	-0,053	0,093	-0,039
F^-	0,160	-0,039	0,883	-0,007
Cl^-	0,779	0,269	0,395	0,285
NO_3^-	-0,353	0,781	0,002	-0,252
SO_4^{2-}	0,374	0,688	-0,037	-0,111

Metod izdvajanja: *Principal Component Analysis*.

Rotacija: *Varimax* sa Kaiser-ovom normalizacijom.

Tabela 5.13 pokazuje da su uočena četiri značajna faktora. Ovi faktori se odnose na izvore elemenata u ispitivanim uzorcima termoelektrane.

Prvi faktor sa 37,9 % varijanse sastoji od Fe^{2+} , Cu^{2+} , SiO_2 , Na^+ i Cl^- sa visokim vrednostima opterećenja u ovom faktoru i Mg^{2+} , SO_4^{2-} i NO_3^- sa relativno niskim vrednostima opterećenja. Svi elementi, osim NO_3^- imaju pozitivne vrednosti opterećenja u ovom faktoru.

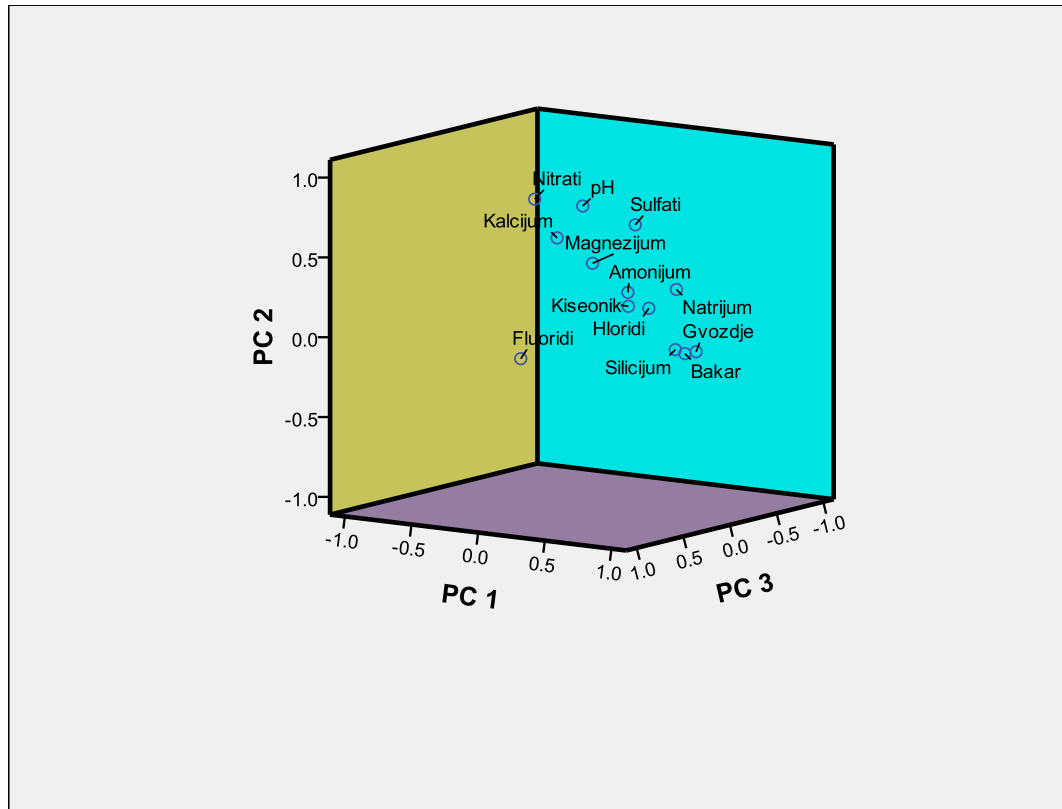
pH-vrednost, NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i SO_4^{2-} pronađeni su kao promenljive sa visokim opterećenjem u drugom faktoru, koji je odgovoran za 18,1 % ukupne varijanse.

Treći faktor sa 11,4 % varijanse pretežno je sastavljen od F^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} sa visokim opterećenjem. Takođe, Cl^- -jon ima pozitivno, ali srednje nisko opterećenje.

Četvrti faktor sa 8,6 % od ukupne varijanse sastoji samo od NH_4^+ , pH i rastvorenog O_2 . Ostale varijable imaju relativno nisko opterećenje u ovom faktoru. Može se uočiti veoma negativno opterećenje za O_2 i visoko pozitivno za NH_4^+ -ion u ovom faktoru. Ova negativna korelacija podržava činjenicu da postoji jak uticaj između elemenata matrice i tragova jona, što često izaziva teškoće u sistemu.

Višak amonijaka u prisustvu kiseonika izaziva koroziju cevi od mesinga i bakra. pH-vrednost vode treba da bude u skladu sa vrednostima za električnu provodljivost i sadržaj amonijaka. Optimalna pH vrednost vode je u rasponu od 8,8 do 9,2, i ona treba se održava kako bi se izbegla korozija tokom rada postrojenja.

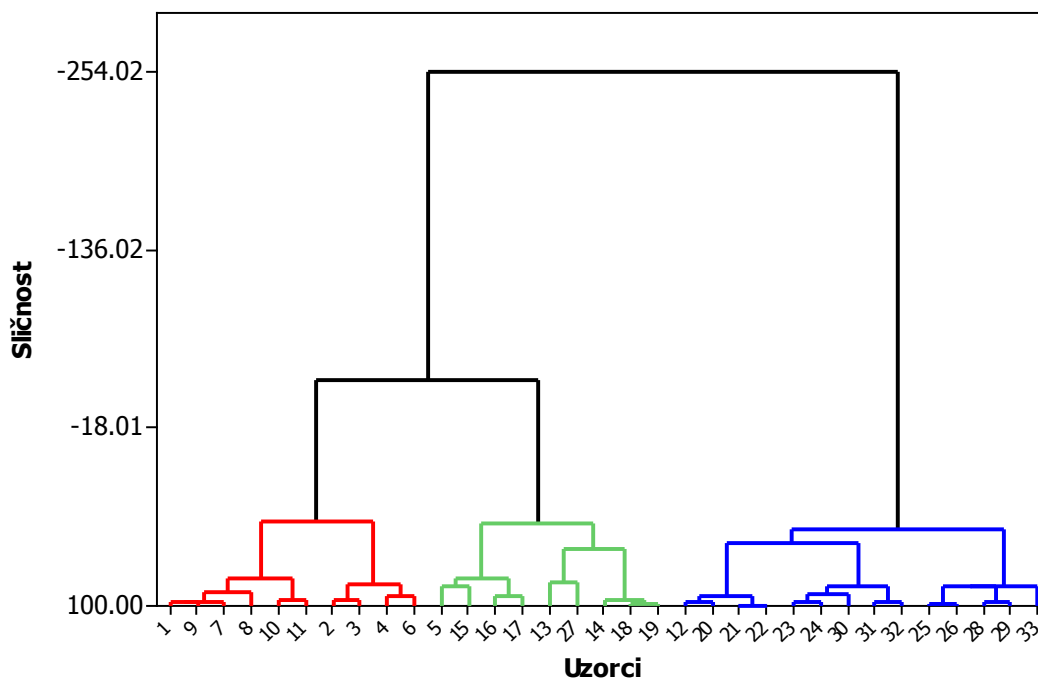
Očigledno je da neki elementi, kao što su Ca^{2+} , Mg^{2+} i Cl^- su prisutni u više od jednog faktora, što ukazuje na postojanje više od jednog značajnog izvora (slika 5.9).



Slika 5.9 Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja u prostoru

5.4.2. Analiza grupisanja (Klasterska analiza)

Primenjena je hijerarhijska metoda grupisanja standardizovanih varijabli u klasterne primenom *Ward* metoda, i kvadrata euklidske razdaljine kao mera bliskosti između uzoraka. Dobijeni dendrogram predstavlja grupisanje analiziranih uzoraka vode u grupe tzv. klasterne i predstavljen je na slici 5.10.



Slika 5.10 Dendrogram klusterske analize za ispitivane parametre u uzorcima voda primenom *Ward Linkage* metode

Dendrogram dobijen pomoću HCA pokazuje da se sve monitoring lokacije mogu grupisati u tri glavna klastera. Klaster I se formira od gotovo svih monitoring lokacija iz normalne faze rada i odgovara manje zagađenim lokacijama. Jedino je uzorak zasićene pare po vrednostima parametara odskakao od dozvoljenih i kao takav se grupisao sa uzorcima iz II klastera. Klaster II formiran je od lokacijskih tačaka: 5, 15, 16, 17 i 13, 14, 18, 19 i 27 i odgovara mestima sa srednjim zagađenjem. Klaster III formiraju svi uzorci iz treće serije i pojedini uzorci iz druge serije uzorkovanja: 12, 20, 21, 22 i 23, 24, 30, 31, 32, 25, 26, 28, 29 i 33. Klaster III odgovara lokacijama sa visokim zagađenjem. Uzorci iz klastera III odgovaraju fazi kretanja bloka i izmerene koncentracije svih jona su povećane (posebno za Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_2 and NH_4^+). Klasifikacija ovih grupa varira u zavisnosti od nivoa značajnosti. Klaster III karakteriše

najveća euklidska distanca u odnosu na druge klasterne, što predstavlja visok značaj grupisanja.

Da bi proverili da li je odluka o grupisanju uzoraka prema monitoring lokacijama i radnim uslovima u tri klastera ispravna, urađena je i brza nehijerarhijska metoda grupisanja, K-means. Izvršeno je grupisanje po lokacijama i po režimu rada. Posle formiranja finalnih klaster centara, utvrđeno je da je najmanja sličnost između 1 i 2 klastera, dok je najveća sličnost (najmanja razlika između vrednosti merenih parametara), zabeležena između 2 i 3 klastera, čime je potvrđena ispravnost odluke o zadržavanju tri klastera.

5.4.3. Prostorno/vremenska varijacija procesne vode primenom DA

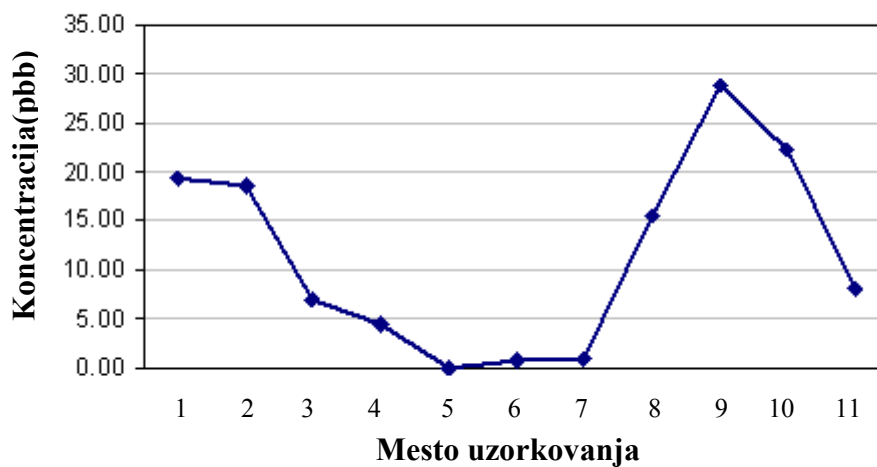
Uzorci su prikupljeni u različitim vremenskim periodima i različitim uslovima rada. Zanimljivi rezultati dobijeni su kada su uzorci pare prikupljeni na ulazu u turbinu i na izlazu iz nje. Povećanje koncentracija hlorida i sulfata detektovano je u uzorcima pare kondenzata visokog i niskog pritiska i u kondenzatu poliranja vode. Ovo povećanje bi verovatno moglo da se pripíše uticaju separacije pare u odeljku kondenzatora TE.

U fazi normalnog režima rada, pokazano je da su koncentracije gotovo svih jona bile ispod dozvoljenih granica, sa izuzetkom sulfata, koji je bio blago povećan u uzorku sveže pare (zasićene pare ZP) i na ulazu u isparivač kotla (UI), i sadržaja kalcijuma koji je bio povećan u svim uzorcima. Koncentracije Na^+ i Cl^- jona bile su niske, ispod $10 \mu\text{g L}^{-1}$, osim za uzorak zasićene pare.

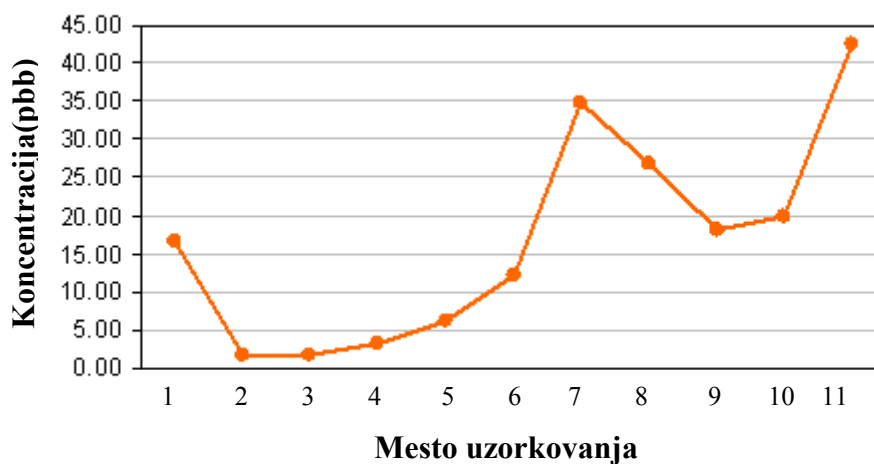
U fazi kretanja bloka, jonske koncentracije su povećane. Posebno visoke koncentracije Ca^{2+} -jona su detektovane u svim uzorcima, dok povećan sadržaj Na^+ , Cl^- i SO_4^{2-} -jona je zabeležen u uzorcima kondenzata (KI i KII). Takođe, koncentracije gvožđa i bakra su povećane na istim lokacijama.

Distribucija sadržaja gvožđa i bakra u CVP u zavisnosti od mesta uzorkovanja u fazi kretanja bloka prikazana je na slici 5.11. Povećani sadržaji katjona i anjona u analiziranim uzorcima pokazuju da je kontaminacija kondenzata koji utiče na kvalitet pare na ekstremno visokim temperaturama i pritiscima.

a)



b)



Slika 5.11 Raspodela jona gvožđa i bakra u zavisnosti od mesta uzorkovanja i režima rada TE (a) Fe i (b) Cu

Diskriminaciona analiza je korišćena da bi se utvrdilo da li postoji vremenska i prostorna varijacija procesne vode, uzorkovane na 11 lokacija u CVP, tj. da se vidi da li vrednosti merenih parametara variraju lokacijski tj. po mestima uzorkovanja, i u zavisnosti od režima rada TE u momentu kada su uzorci uzorkovani. Diskriminacionom analizom se utvrđuje da li je moguće da se na osnovu merenih parametara predvidi kom režimu rada pripada uzorak.

Prvo se određuje ima li razlika između grupa entiteta ili su grupe jednake. Rezultati su prikazani u tabeli 5.14.

Najpre se postavljaju hipoteze da li je varijabla učestvovala ili nije u klasifikaciji grupa.

Tabela 5.14 Test jednakosti grupa varijabli

	Wilks-ova Lambda	F	df1	df2	Sig.
pH	0,558	11,893	2	30	0,000
O ₂	0,998	0,024	2	30	0,976
Si	0,518	13,976	2	30	0,000
Na	0,861	2,418	2	30	0,106
NH ₄	0,456	17,922	2	30	0,000
Mg	0,644	8,290	2	30	0,001
Ca	0,758	4,789	2	30	0,016
Fe	0,695	6,585	2	30	0,004
Cu	0,572	11,206	2	30	0,000
F	0,962	0,599	2	30	0,556
Cl	0,775	4,343	2	30	0,022
NO ₃	0,371	25,472	2	30	0,000
SO ₄	0,908	1,520	2	30	0,235

Iz tabele se može videti da se u svim slučajevima prihvata nulta hipoteza, s obzirom na vrednosti merenih parametara, osim u slučaju varijabli: pH, Si, NH₄⁺, Mg, Ca, Fe, Cu, Cl i NO₃⁻ koje su doprinele klasifikaciji, odnosno varijaciji kvaliteta vode u periodima uzorkovanja. Spirmanov koeficijent kanoničke korelacije između nominalne i intervalne varijable, je u 96,7 % slučajeva kod prve diskriminacione funkcije govori da se na osnovu pet parametara (Si, Cu, amonijum-jon, nitrati i sulfati) može predvideti o kom se režimu rada radi, dok se kod druge u 90,8 % slučajeva na osnovu ovih parametara može predvideti koja je faza rada.

Korišćenjem *Stepwise* (stepenaste, korak po korak) metode izdvojeno je pet varijabli kao najznačajnije za diskriminaciju vrednosti parametara po fazama rada, to su: silicijum, amonijum-jon, bakar, nitrati i sulfati.

Tabela 5.15 Koeficijenti klasifikacijske funkcije

Promenljiva	Režim		
	normalni režim	kretanje bloka	puštanje bloka u rad
Si	0,051	0,089	0,260
NH ₄	0,005	0,005	0,023
Cu	0,238	0,407	1,278
NO ₃	0,054	1,251	-0,001
SO ₄	-0,001	-0,023	-0,002
(Konstanta)	-2,742	-19,318	-43,287

Fisher-ova linearna discriminantna funkcija

U tabeli 5.15 su prikazani koeficijenti Fišerove klasifikacijske funkcije, odakle se može videti da su amonijum-jon i sulfati odgovorni za klasifikaciju u normalnom režimu rada, i fazi kretanja bloka, silicijum za normalnu fazu rada, a amonijum-jon, nitrati i sulfati za fazu puštanja bloka u rad.

Tabela 5.16 Rezultati klasifikacije^{b,c} dobijeni primenom DA *Stepwise* metode

Režim			Predviđeno članstvo u grupi			Ukupno
			normalni režim	kretanje bloka	puštanje bloka u rad	
Originalna	Slučaj	normalni režim	11	0	0	11
		kretanje bloka	0	11	0	11
		puštanje bloka u rad	0	0	11	11
	%	normalni režim	100,0	0,0	0,0	100,0
		kretanje bloka	0,0	100,0	0,0	100,0
		puštanje bloka u rad	0,0	0,0	100,0	100,0
Kros-validacija ^a	Slučaj	normalni režim	11	0	0	11
		kretanje bloka	1	10	0	11
		puštanje bloka u rad	0	0	11	11
	%	normalni režim	100,0	0,0	0,0	100,0
		kretanje bloka	9,1	90,9	0,0	100,0
		puštanje bloka u rad	0,0	0,0	100,0	100,0

a. Cross-validacija se vrši samo za one slučajeve u analizi. U unakrsnoj tzv. cross validaciji, svaki slučaj je klasifikovan po funkcijama izvedenim iz svih ispitivanih slučajeva osim tog slučaja.

b. 100 % od originalno grupisanih slučajeva je ispravno klasifikovano

c. 97 % od unakrsno-validiranih grupa je ispravno klasifikovano.

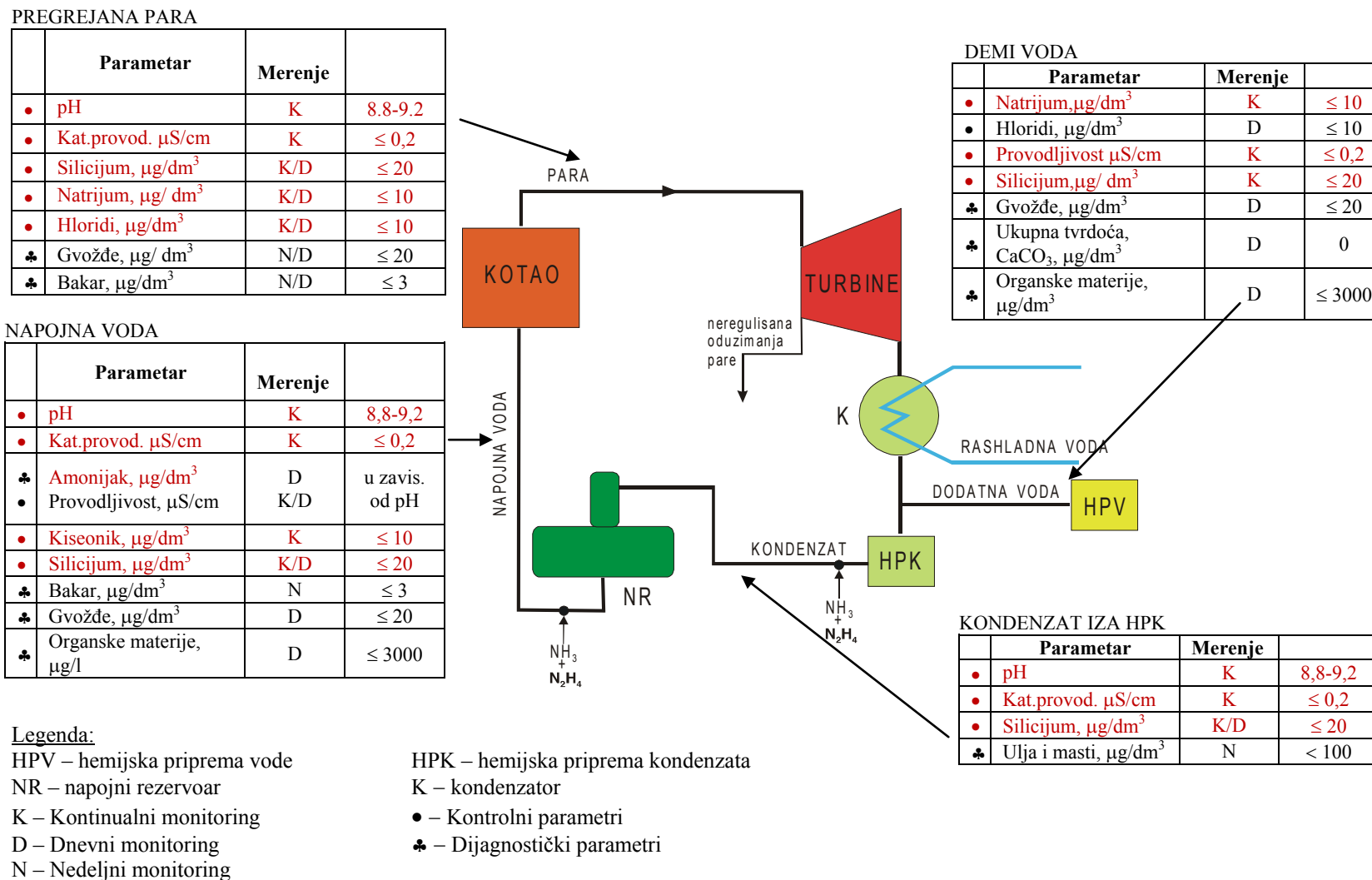
U tabeli 5.16 se može videti da je 100 % originalne raspodele dobro urađeno, što predstavlja odličan rezultat predviđanja, tj. da je moguće tačno predvideti na osnovu merenih parametara kom režimu rada pripadaju uzorci. Unakrsna (*Cross*) Validacija rezultata je pokazala nešto malo lošije rezultate (97 %), odnosno da samo u fazi kretanja bloka jedan od jedanaest uzoraka nije bio tačno raspoređen i da je svrstan u fazu normalnog režima rada, dok su svi drugi slučajevi bili ispravno raspoređeni.

U cilju konciznosti, glavni kontrolni i dijagnostički parametri za uzorke vode i pare u CVP su prikazani na slici 5.12. Korozioni joni, kao što su natrijum, hloridi, sulfati i bakar, mogu se svesti na minimum, kontinuiranim praćenjem njihovih nivoa i održavanjem tih nivoa što je moguće nižim. Na slici 5.12 prikazan je dizajn optimalnog monitoringa sa predloženim rešenjima za smanjenje broja parametara koje treba kontinualno meriti i sa redukovanom frekvencijom merenja.

Na osnovu ovog istraživanja može se zaključiti, kako da se pojednostavi sistem hemijske kontrole u TE Nikola Tesla.

Na slici 5.12 izabrani parametri su posebno označeni (crvenom bojom). Ovi parametri su: pH, provodljivost, silicijum, natrijum i sadržaj hlorida i oni treba da se prati on-line u karakterističnim tačkama u CVP. Na osnovu merenja izabranih on-line parametara drugi parametara se mogu proceniti, zbog njihove visoke korelacije sa izmerenim parametrima. Na ovaj način je moguće da se dobije kompletan uvid u stanje CVP sa smanjenim brojem merenih parametara koje treba kontrolisati i sa smanjenom učestalošću merenja. Prednosti kontinualnog merenja pH vrednosti i drugih odabranih parametara su: brzo on-line merenje i analiza, indikacija i procena kvaliteta vode i pare u ciklusu voda-para u svakom trenutku, pravovremeno otkrivanje poremećaja u sistemu i odnos sa drugim oblicima nečistoća u sistemu. Na ovaj način, predlaže se konačno poboljšanje hemijske kontrole, koja obuhvata i povezuje ciljni opseg parametara, učestanost merenja, analitičkih alata i akcionih nivoa.

Primena multivarijacionih statističkih tehnika omogućava redukciju podataka i utvrđivanje glavnih promenljivih (varijabli) odgovornih za kvalitet vode, odnos između pojedinih varijabli i na taj način doprinosi poboljšanju sistema monitoringa u termoelektrani.



Slika 5.12 Dizajn optimalnog monitoring sa pregledom ispitivanih parametara u TE Nikola Tesla²⁷⁰

5.4.4. Preporuke i rešenja za budući monitoring

Različite multivarijacione statističke tehnike su korišćene za procenu prostorne i vremenske varijacije u kvalitetu procesne vode u analiziranoj termoelektrani. Hijerarhijska CA grupiše i klasifikuje 11 monitoring lokacija iz tri različita perioda uzorkovanja u različitim režimima rada TE (33 uzoraka) u tri klastera na osnovu sličnosti u karakteristikama kvaliteta vode i izvorima zagađenja. Ideja je bila da se osmisli optimalna strategija monitoringa za buduće analize kojom bi se smanjili frekvencija praćenja, broj mesta uzorkovanja kao i broj analiziranih parametara.

PCA/FA je pogodna za smanjenje broja podataka i dala je važne odgovore o ekstrakciji i identifikaciji faktora/izvora koji su odgovorni za varijacije u kvalitetu vode. PCA je otkrila prisustvo četiri komponente sa karakterističnim vrednostima iznad 1, objašnjavajući 37,9, 18,1, 11,4 i 8,6 % varijanse. Prvi faktor sa 37,9 % varijanse sastoji se od Fe^{2+} , Cu^{2+} , SiO_2 , Na^+ i Cl^- sa visokim vrednostima opterećenja i Mg^{2+} , SO_4^{2-} i NO_3^- sa relativno niskim vrednostima opterećenja. Svi elementi, osim NO_3^- imali su pozitivne vrednosti opterećenja u ovom faktoru. pH, NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i SO_4^{2-} pronađeni su kao promenljive drugog faktora, koji je odgovoran za 18,1 % od ukupne varijanse. Treći faktor sa 11,4 % varijanse je bio sastavljena od F^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} sa visokim opterećenjima i na kraju četvrti faktor sa 8,6 % od ukupne varijanse sastoji se samo od NH_4^+ i rastvorenog O_2 .

Učestalost merenja može se smanjiti na osnovu praćenja on-line parametara, kada njihove vrednosti odstupaju od dozvoljenih. Ovo rešenje je moguće, zato što su on-line parametri u direktnoj vezi sa problemima korozije u sistemu i režimom rada i kao takvi mogu da se uzmu kao predstavnici četiri faktora u on-line skriningu. Sistem za praćenje može biti pojednostavljen izborom smanjenog broja parametara svakog faktora (SiO_2 , Na^+ i Cl^- za prvi, pH i Na^+ za drugi, silicijum za treći faktor, zato što je Si u čvrstoj vezi sa F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} koji su predstavnici ovog faktora, i pH i rastvoreni O_2 kao predstavnici četvrtog faktora).

Kao rezultat, ova istraživanja pokazuju veliki značaj multivarijacionih statističkih tehnika za analizu i interpretaciju složenih skupova podataka, dobijenih osetljivim tehnikama merenja, kao što su ultračiste vode iz sistema voda-para. Pomoću ovih metoda, izvršena je identifikacija i distribucija izvora zagađenja i faktora u vodi, što je doprinelo boljem razumevanju vremenskih/prostornih varijacija u kvalitetu vode, a s ciljem efikasnijeg upravljanja procesom i suzbijanja korozionih procesa.

6. ANALIZA POVRŠINSKE VODE – HEMOMETRIJSKI PRISTUP

Površinske vode su složeni višekomponentni sistemi za čije izučavanje je potreban multidisciplinarni pristup. On je zasnovan na sistemskom pristupu i uključuje primenu i usvajanje činjenica, principa i metoda hemije, fizike, geologije, hidrologije, meteorologije, matematike i drugih nauka, da bi se rešili problemi koji su u osnovi ekološke prirode. Specifičnost i kompleksnost hemijskog sastava površinskih voda i pokazatelja kvaliteta kao posledica u njoj rastvorenih mineralnih i organskih materija, gasova, suspendovanih čestica i mikroorganizama, naglašavaju značaj primene metoda za njihovo ocenjivanje iznalaženjem zajedničkog faktora koji obuhvata kvalitet kao celinu. Procena stanja kvaliteta voda zahteva praćenje širokog spektra fizičkih, hemijskih i bioloških parametara. Uobičajena procedura je uzimanje uzoraka na većem broju mernih mesta pri čemu se analizira veći broj parametara. Stoga je za procenu kvaliteta površinskih voda potrebna kompleksna matrica podataka.²⁷¹ Podaci dobijeni analizom parametara kvaliteta voda pružaju informacije o stanju vodnih tela. Klasifikacija, modelovanje i tumačenje podataka monitoringa predstavljaju najvažnije korake u postupku procene kvaliteta vode.^{177,272} Poseban problem kod monitoringa kvaliteta vode je kompleksnost povezana sa analizom velikog broja promenljivih i visoka varijabilnost usled antropogenih i prirodnih uticaja. Primena različitih multivarijacionih tehnika, kao što su faktorska analiza/analiza glavnih komponenti, analize grupisanja, diskriminaciona analiza, modelovanje slaganjem grupa i dr. pomaže u interpretaciji kompleksnih matrica podataka u cilju boljeg razumevanja stanja kvaliteta vode ispitivanog područja. Ove tehnike omogućavaju identifikaciju mogućih izvora zagađenja koji utiču na vodna tela i predstavljaju korisne alate za pouzdano upravljanje vodnim resursima.^{202,273} U novije vreme značajnu ulogu u modelovanju parametara kvaliteta površinskih voda zauzele su i veštačke neuronske mreže.²¹⁰

Kvalitet površinskih voda pretežno je uslovljen antropogenim uticajem (ispuštanje otpadnih voda, tj. radom industrijskih postrojenja, poljoprivrednom proizvodnjom, ispuštanjem komunalnih otpadnih voda) i promenama uslovljenim klimatskim faktorima, od kojih su sušni periodi veoma važni.¹⁷⁴ Ugroženost je značajno povećana zagađenjem biodegradabilnim organskim materijama a naročito je izražena u blizini velikih gradova, koji nemaju postrojenja za prečišćavanje gradskih otpadnih voda i

industrijskih postrojenja koja se bave proizvodnjom hrane (fabrike šećera, prerade voća i povrća, velike farme svinja, klanice itd.). Ovaj problem posebno je izražen u periodu godine koji karakterišu niski vodostaji i povišene temperature. Dunav, Sava, a delimično i Tisa uspevaju, zahvaljujući moći samoprečišćavanja, da razgrade znatne količine organskih materija i održe zadovoljavajući kvalitet voda.

Stalna kontrola kvaliteta površinskih voda u Republici Srbiji obavlja se radi procene kvaliteta vodotokova, praćenja trenda zagađenja i očuvanja kvalitetnih vodnih resursa. Ispitivanja kvaliteta vode na izvorištima i akumulacijama služe za ocenu ispravnosti voda za potrebe vodosnabdevanja i rekreacije građana, s ciljem zaštite izvorišta i zdravlja stanovništva.²⁴⁷

6.1 HEMOMETRIJSKA ANALIZA POVRŠINSKE VODE REKE SAVE U PERIODU 2005–2006.

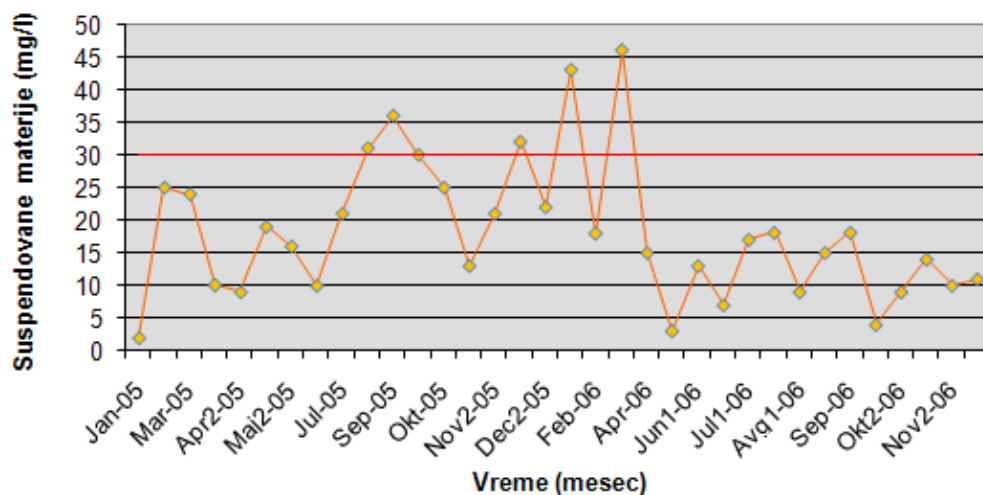
U dvogodišnjem periodu praćenja kvaliteta vode reke Save analizirani su uzorci sa vodozahvata pogona Makiš. Ispitan je kvalitet vode i sezonska varijacija parametara kvaliteta i zabeležena odstupanja izmerenih vrednosti od MDK. Izabrano je 28 fizičko-hemijskih parametara za redovno praćenje. Uzorci su uzorkovani i analizirani dva puta mesečno. Veličina uzorka iznosila je 34. Za sve izabrane parametre izračunati su osnovni statistički parametri a u tabeli 6.1 su prikazane srednja vrednost, minimalna i maksimalna vrednost i standardna devijacija.

Tabela 6.1 Deskriptivna statistika rezultata analize fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode reke Save 2005-2006.

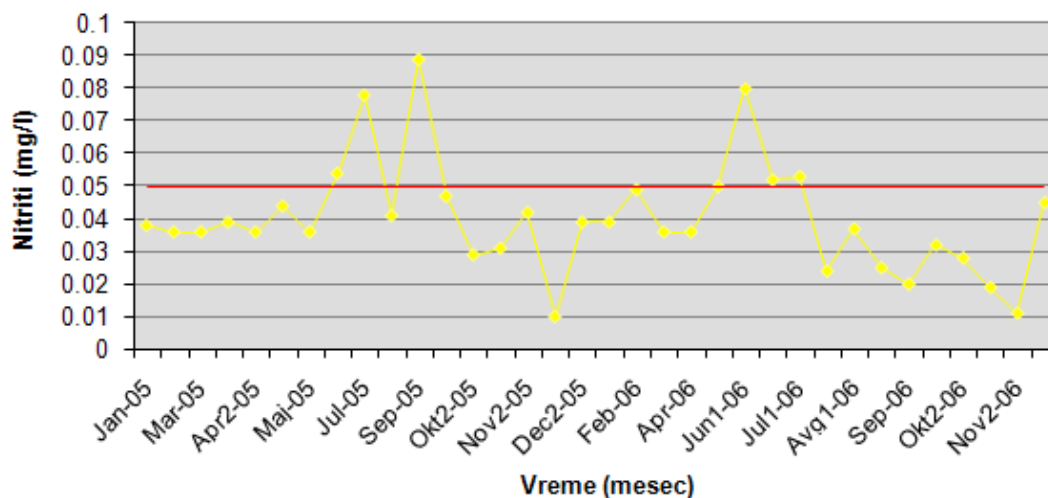
Parametar	Veličina uzorka	max	min	Srednja vrednost	SD
Temperatura, °C	34	27,8	2,3	13,6	7,33
Mutnoća, NTU	34	35	3,7	11,5	7,40
Boja, Pt-Co skala	34	50	5	21,8	10,7
pH	34	8,1	7,6	7,9	0,1
Provodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	34	440	320	378,2	32,8
Suvi ostatak, mg/L	34	305	197	260,2	24,1
Suspendovane materije, mg/L	32	46	2	18,1	10,7
Potrošnja KMnO_4 , mg/L	34	14,4	6,7	9,5	1,9
Amonijak, NH_4 , mg/L	34	0,3	0,05	0,1	0,08
Nitriti, NO_2 , mg/L	34	0,089	0,010	0,040	0,017
Nitrati, NO_3 , mg/L	34	6,8	2,8	4,5	0,8
Hloridi, mg/L	34	24	9	14,1	3,4
Fluoridi, mg/L	34	0,21	0,08	0,1	0,03
Alkalitet, mE/L	34	4,1	3,0	3,5	0,26
Ukupna tvrdoća, dH	34	13,0	9,9	11,4	0,86
Karbonatna tvrdoća, dH	34	11,5	8,4	9,9	0,73
Kalcijum, Ca, mg/L	34	76,8	50,8	63,8	5,89
Magnezijum, Mg, mg/L	34	14,6	4,9	10,3	2,14
Bikarbonati, mg/L	34	250,1	183,0	216,4	15,9
Sulfati, mg/L	34	36	18	26,2	4,52
Orto fosf. (P) mg/L	34	0,126	0,034	0,1	0,022
Ukupni fosf. (P), mg/L	34	0,23	0,099	0,1	0,035
Kiseonik, mg/L	33	11,1	5,9	8,2	1,38
BPK ₅ , mg/L	28	2,1	0,5	1,1	0,42
Zasićenje kiseonikom, %	32	100	69,6	78,1	5,59
Ukupno Fe, mg/L	34	1,67	0,12	0,50	0,36
Aluminijum, Al, mg/L	34	0,04	0,01	0,03	0,01
UV, 254nm, 1/m	34	15,7	3,6	7,4	2,56

6.1.1 Prikaz rezultata vremenske/sezonske varijacije kvaliteta vode

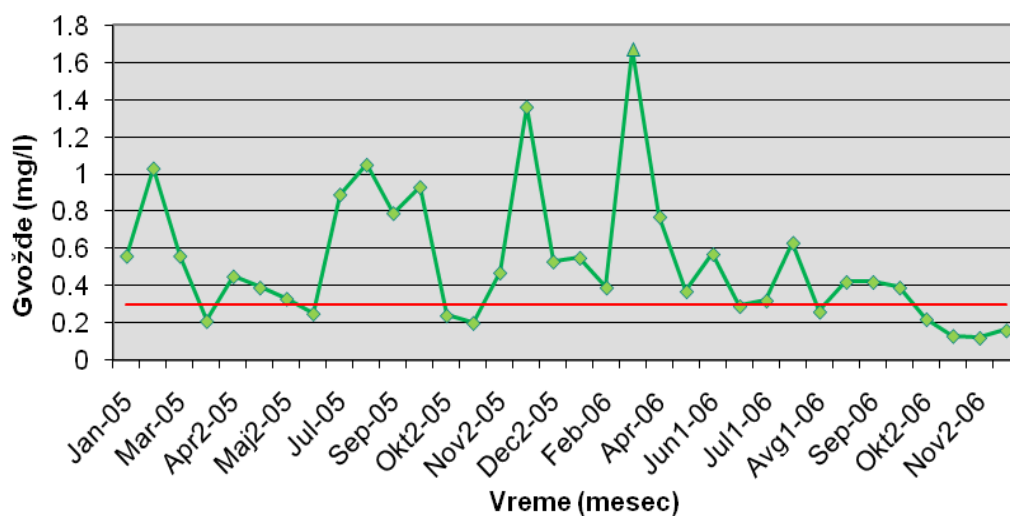
Sirova voda koju preporučuje pogon Makiš, zahvata se iz reke Save i sadrži izuzetno niske koncentracije svih ispitivanih elemenata. Koncentracije amonijaka, nitrata, hlorida, fluorida, kalcijuma, magnezijuma, sulfata, ukupnog fosfora, aluminijuma i BPK₅ su u svim uzorcima bile znatno ispod MDK koje se odnose na sirovu vodu I i II klase,^{29,37} a takođe 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. Zabeleženo je povećanje sadržaja suspendovanih materija, nitrita, gvožđa i rastvorenog kiseonika iznad MDK³⁷, upravo u zimskom i prolećnom periodu. Na slikama 6.1–6.4 prikazane su sezonske promene ispitivanih parametra u poređenju sa MDK vrednošću (obeležena crvenom linijom na slikama).



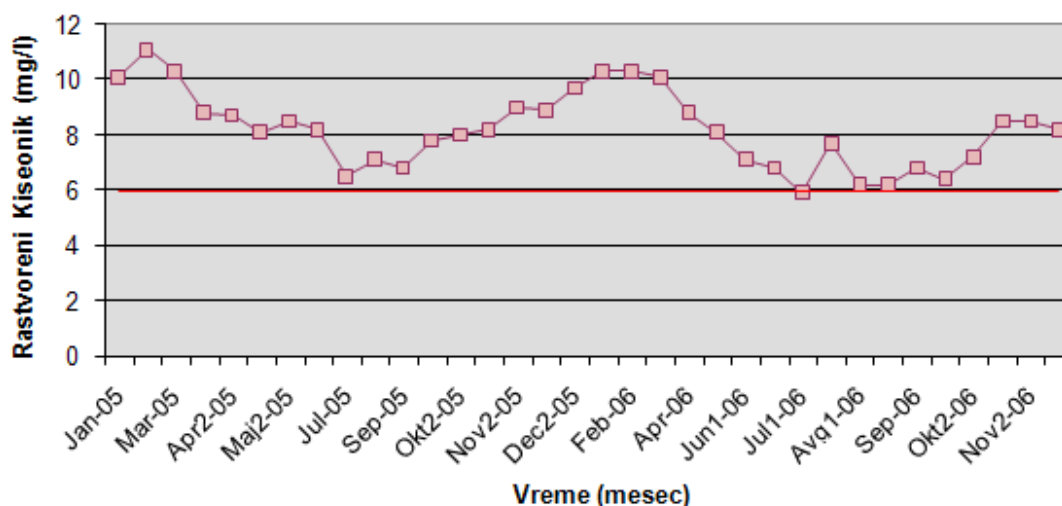
Slika 6.1 Vremenska varijacija suspendovanih materija u savskoj vodi (2005–2006)



Slika 6.2 Vremenska varijacija nitrit-jona u savskoj vodi u periodu 2005–2006.

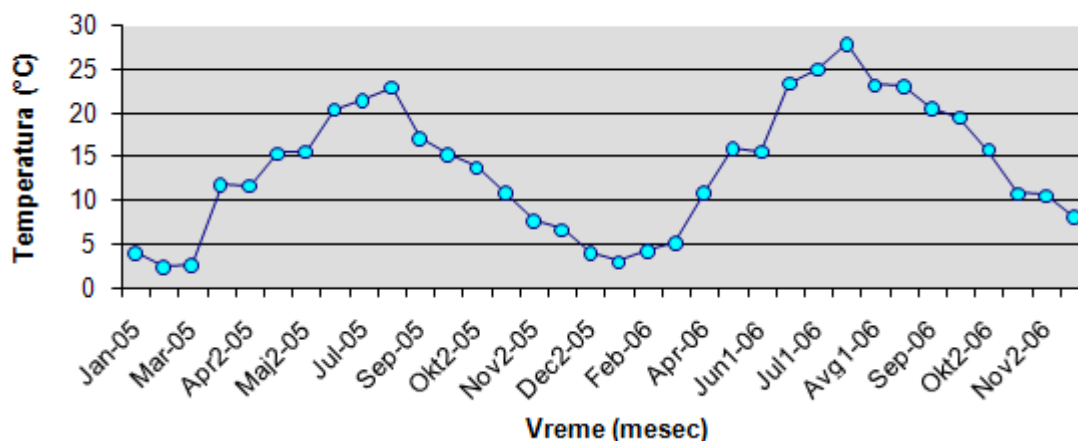


Slika 6.3 Vremenska varijacija sadržaja jona gvožđa u savskoj vodi u periodu 2005–2006.



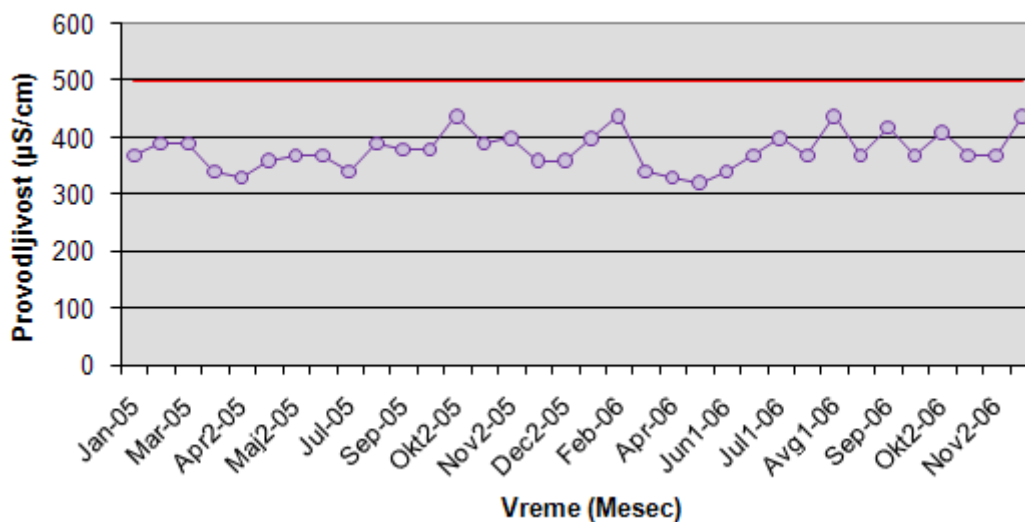
Slika 6.4. Vremenska varijacija rastvorenog kiseonika u savskoj vodi u 2005–2006.

Temperatura je varirala u skladu sa sezonom kada je vršeno merenje, pa su više temperature zabeležene u toku leta, a niže u toku zimskog perioda, ali nije prelazila 29 °C, što je preporučena vrednost za površinske vode.²⁹ Raspon u kome je varirala vrednost temperature prikazan je na slici 6.5. Temperatura vode utiče na celokupan akvatični život, na brzinu odvijanja svih hemijskih i biohemijskih reakcija u vodenoj sredini, rastvorljivost kiseonika i drugih gasova u vodi. Nagle i velike oscilacije temperature utiču i na vrednosti drugih parametara u vodi.



Slika 6.5. Vremenska varijacija temperature savske vode kod Makiša u periodu 2005–2006.

pH-vrednost vode uglavnom se kretala između 7,5-8,0, dakle nije prekoračena preporučena vrednost za vodu I i II klase od 8,5 pH jedinica. Takođe, provodljivost je bila ispod MDK, kao što je prikazano na slici 6.6, što može indirektno da ukaže da su i koncentracije pojedinih katjonskih (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+) i anjonskih vrsta (Cl , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^-) bile u granicama normale.



Slika 6.6 Vremenska promena parametra provodljivost u savskoj vodi (2005–2006)

U uzorcima vode uzorkovanih u periodu decembar 2005 – april 2006. primećeno je povećanje boje, mutnoće i sadržaja rastvorenog kiseonika, što može biti posledica otapanja snega, spiranja zemljišta, dužih kišnih perioda, upliva otpadnih voda lošijeg kvaliteta i slično.

6.1.2 Primena multivarijacionih metoda analize

Pre primene multivarijacione statističke analize, radi otkrivanja odnosa između parametara kvaliteta vode i objašnjenja varijacije u setu, dobijena kompleksna matrica od 28 varijabli podvrgnuta je ispitivanju normalnosti distribucije podataka pomoću Skevness indeksa (asimetričnost) i primenom Ryan-Joiner (analogno Šapiro-Vilk, nivo značajnosti je 0,05) statističkog testa. Ustanovljeno je da većina podataka za originalne varijable odstupa od normalne raspodele, a da log-transformisani podaci imaju znatno bolju raspodelu. Neki parametri (fluoridi, aluminijum) imali su gotovo identične vrednosti tokom perioda praćenja, pa su kao takvi imali vertikalnu raspodelu i nisu uključeni u dalju hemometrijsku analizu. Ovi parametri nisu imali značajan doprinos u varijabilnosti kvaliteta vode. Međusobni odnosi između razmatranih varijabli testirani su primenom Pearson-ovog koeficijenta korelacije na nivou statističke značajnosti $p=0,05$.

Kajzer-Mejer-Olkinov koeficijent (KMO) i Bartletov test sferičnosti bili su primenjeni da bi se ispitala usklađenost podataka za PCA/FA analizu. KMO koeficijent može imati vrednosti između 0 i 1, ali je potrebno da bude veći od 0,6 da bi matrica bila faktorabilna. KMO je mera adekvatnosti uzorkovanja koji se koristi za upoređivanje magnituda posmatranih koeficijenata korelacije u odnosu na magnitudo parcijalnih koeficijenata korelacije. Bartletov test sferičnosti pokazuje da li je korelaciona matrica matrica identiteta, što bi značilo da su promenljive nepovezane. Nivo značajnosti bio je 0 (potrebno je da bude manje od 0,05), što ukazuje da postoji značajna korelacija između promenljivih i na faktorabilnost korelacione matrice.

Sezonske varijacije u količini padavina, prilivu površinskih otpadnih voda, slivanju podzemnih voda i poplave imaju jak uticaj na kvalitet rečne vode, i na koncentracije zagađujućih materija u vodi reke.¹⁸⁴ Dakle, efikasno, dugoročno upravljanje rekama zahteva fundamentalno razumevanje hidro-morfoloških, hemijskih i bioloških svojstava. Međutim, zbog prostorne i vremenske varijacije u kvalitetu vode (koju je često teško protumačiti), program redovnog praćenja, obezbeđuje reprezentativne kvalitativne i kvantitativne podatke o kvalitetu površinskih voda.²⁷⁴

Multivarijaciona analiza varijacije kvaliteta površinske vode je izvršena korišćenjem PCA/FA, CA i DA tehnika, a uspešnost primene ovih metoda u našem slučaju poređena je sa rezultatima iz literature.^{33,201,202,273} Kompleksna matrica podataka

dimenzije 34 (uzoraka) x 28 (promenljivih) podvrgnuta je statističkoj analizi pomoću statističkih programa SPSS 17 i Minitab 16.

6.1.2.1 Faktorska analiza i metoda glavnih komponenti FA/PCA

Na početku, matrica podataka testirana je u cilju otklanjanja tzv. netipičnih tačaka (outlier-a) iz seta podataka primenom Grubb-ovog testa. Kritična vrednost za $\alpha=0,05$ i $n=34$ je 2,965. Otkriveno je nekoliko autlajera u originalnom setu podataka i to jedan za mutnoću, dva za fluoride, jedan kod zasićenja kiseonikom i po jedan za ukupno gvožđe i UV-ekstinkciju. Ove vrednosti su isključene iz dalje PCA i FA analize. U logaritmovanim podacima nađena su dva outliera (po jedan za Mg i Al).

Četiri promenljive: boja, pH, fluoridi i aluminijum nisu bile pogodne za multivarijacionu analizu varijacije kvaliteta vode reke Save, jer su pri dvogodišnjem monitoringu za ove promenljive dobijeni slični podaci u setu, zbog čega su odstupali od tzv. normalne Gausove raspodele. Zbog toga, ove promenljive nisu bile obuhvaćene multivarijacionom statističkom analizom. Korelaciona matrica od 24 elemenata dobijena PCA analizom prikazana je u tabeli 6.2.

Matrica korelacionih faktora, predstavljena u Tabeli 6.2, takođe potvrđuje visok stepen međuzavisnosti između pojedinih varijabli. Većina radova iz oblasti društvenih nauka smatra jakom korelacijom vrednosti između 0,5 i 1, dok se u većini literaturnih podataka iz istraživanja u oblasti prirodnih nauka, medicine, ekologije visokom korelacijom smatraju vrednosti preko 0,85.^{183,186,200}

Vrlo visoko korelisani (*high strong correlation*) ($>0,9$) su parametri: tvrdoća karbonatna (KT) i alkalitet (0,995), kao i ukupna tvrdoća i alkalitet (0,910) bikarbonati i alkalitet (0,994), bikarbonati i ukupna tvrdoća (0,920), gvožđe i mutnoća (0,925). Između sadržaja bikarbonata i KT nađen je maksimalni koeficijent korelacije 1,000, što je očekivano, jer karbonatnu ili prolaznu tvrdoću čine bikarbonati Ca i Mg. Takođe, visoka pozitivna korelacija pronađena je između UT, KT, Cl, HCO_3^- , Ca, alkaliteta i provodljivosti (svi veći od 0,82), bikarbonata i Ca (0,815), Ca i alkaliteta (0,833) i Ca i KT (0,810), Ca i bikarbonata (0,815) i UV i KMnO_4 (0,881). Temperatura i rastvoreni kiseonik su u vrlo visokoj, ali negativnoj korelaciji (-0,892), što je i očekivano jer se rastvorljivost kiseonika smanjuje sa porastom temperature. U mnogim radovima koji se bave primenom PCA i FA tehnika u analizi vremenskih i prostornih varijacija površinske vode kao granična vrednost za visoku korelaciju uzima se 0,70.^{33,69,202}

U korelacionoj matrici prikazanoj u tabeli 6.2, vrednosti faktora korelacije preko 0,7 zabeležene su između suvog ostatka sa Cl, HCO₃⁻, provodljivošću i tvrdoćom (UT i KT), kalcijuma i provodljivosti i tvrdoće, ukupnog i orto fosfora, kao i UV ekstinkcije sa Fe i mutnoćom.

Ovako visoke vrednosti koeficijenata korelacije, ukazuju na izuzetno visoku povezanost pojedinih promenljivih, koja sledi i iz prirode njihovih hemijskih reakcija. Na primer, povišen sadržaj gvožđa doprinosi povećanoj mutnoći, posebno ako je i pH bazan (taloženje i izdvajanje hidroksida mrke boje), veće prisustvo hlorida i drugih anjona utiče na povećanje provodljivosti, prisustvo većih količina Ca i Mg doprinosi povećanoj tvrdoći vode, a takođe višak bikarbonata, karbonata i hidroksida alkalnih i zemnoalkalnih metala povećava alkalitet vode.

Tabela 6.2 Pearson-ova korelaciona matrica za fizičko-hemijske parametre vode reke Save (2005–2006)

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17	V18	V19	V20	V21	V22	V23	V24	
Temperatura	1,000																								
Mutnoća	-0,301	1,000																							
Provodljivost	0,004	-0,294	1,000																						
Suvi ostatak	0,090	0,087	0,726	1,000																					
Susp. mater.	-0,155	0,589	0,062	0,359	1,000																				
KMnO ₄	-0,013	0,675	-0,329	-0,005	0,598	1,000																			
NH ₄ ⁺	-0,290	0,084	0,111	-0,076	-0,025	-0,039	1,000																		
NO ₂ ⁻	0,146	0,168	-0,064	-0,034	0,038	0,272	0,280	1,000																	
NO ₃ ⁻	-0,214	0,145	0,058	0,117	0,032	0,221	0,215	0,184	1,000																
Cl ⁻	0,144	-0,187	0,819	0,713	0,119	-0,257	0,120	-0,018	-0,042	1,000															
Alkalitet	0,080	-0,347	0,822	0,697	-0,031	-0,298	-0,069	-0,060	-0,156	0,639	1,000														
Tvrdoća uk.	0,103	-0,361	0,876	0,714	-0,070	-0,438	-0,074	-0,149	-0,178	0,710	0,910	1,000													
Tvrdoća kar.	0,100	-0,362	0,840	0,717	-0,015	-0,318	-0,092	-0,099	-0,142	0,666	0,995	0,919	1,000												
Ca ²⁺	-0,296	-0,214	0,770	0,554	0,048	-0,263	0,149	-0,037	-0,066	0,516	0,833	0,789	0,810	1,000											
Mg ²⁺	0,613	-0,236	0,161	0,259	-0,224	-0,274	-0,315	-0,109	-0,310	0,231	0,206	0,386	0,227	-0,170	1,000										
HCO ₃ ⁻	0,091	-0,364	0,841	0,717	-0,013	-0,324	-0,086	-0,105	-0,139	0,665	0,994	0,920	1,000	0,815	0,223	1,000									
SO ₄ ²⁻	0,421	-0,114	0,142	-0,009	-0,181	-0,073	0,153	0,079	0,220	0,275	-0,154	0,006	-0,128	-0,253	0,356	-0,133	1,000								
Orto P	0,335	0,057	0,385	0,551	0,135	0,158	-0,068	0,305	0,000	0,270	0,452	0,445	0,442	0,367	0,146	0,438	0,017	1,000							
Ukupni P	0,254	0,171	0,334	0,571	0,145	0,169	0,006	0,123	0,019	0,205	0,401	0,382	0,393	0,316	0,113	0,389	-0,134	0,751	1,000						
O ₂	-0,892	0,342	-0,091	-0,153	0,186	0,034	0,289	-0,178	-0,046	-0,185	-0,115	-0,131	-0,140	0,242	-0,526	-0,133	-0,395	-0,430	-0,243	1,000					
Zasićenje O ₂	-0,015	0,133	-0,222	-0,193	0,141	0,038	-0,078	-0,160	-0,560	-0,221	-0,148	-0,078	-0,156	-0,062	0,110	-0,156	-0,015	-0,184	-0,117	0,414	1,000				
Fe	-0,124	0,925	-0,340	0,081	0,498	0,627	0,007	0,209	0,195	-0,223	-0,381	-0,387	-0,387	-0,323	-0,097	-0,389	-0,060	0,070	0,220	0,181	0,106	1,000			
UV	-0,181	0,775	-0,295	-0,008	0,543	0,881	0,166	0,348	0,415	-0,318	-0,367	-0,460	-0,389	-0,215	-0,390	-0,393	-0,070	0,160	0,225	0,148	-0,055	0,739	1,000		
BPK ₅	-0,423	0,421	-0,049	-0,019	0,170	0,069	0,482	-0,073	0,003	-0,005	-0,213	-0,140	-0,217	-0,026	-0,245	-0,211	-0,033	-0,267	0,051	0,594	0,332	0,341	0,217	1,000	

Pre nego što se nastavi sa daljom analizom pomoću PCA, ispitana je i procenjena podobnost matrice sa originalnim podacima za faktorsku analizu i opravdanje za njeno izvođenje. Analizom korelacione matrice otkriven je veliki broj koeficijenata korelacije čije vrednosti su 0,3 i više. Kajzer-Mejer-Olkin (KMO) pokazatelj imao je vrednost 0,652, što prevazilazi preporučenu vrednost 0,6.⁶⁴ Bartlett-ov test sferičnosti⁶² dostigao je statističku značajnost 0 (treba da bude $p < 0,05$), što ukazuje na pogodnost korelacione matrice za faktorsku analizu. U tabeli 6.3 prikazane su vrednosti dobijene za KMO i Bartlett-ov test.

Tabela 6.3 KMO i Bartlett-ov test

Kajzer-Majer-Olkin mera adekvatnosti uzorkovanja.		0,652
Bartlett-ov test	Aproks. Hi-Kvadrat	980,553
Sferičnosti	df	276
	Sig.	0,000

PCA je otkrila prisustvo 6 komponenti sa svojstvenim vrednostima preko 1, objašnjavajući ukupno 83,7 % varijanse. Prva PC komponenta objasnila je 32,7 % varijanse i obuhvatila je parametre provodljivost, suvi ostatak, hloridi, alkalitet, UT, KT, Ca, HCO_3^- , druga 17,3 % i uglavnom je sačinjavaju mutnoća, suspendovane materije, potrošnja KMnO_4 , Fe i UV-ekstinkcija. Treću PC komponentu sa 13,5 % varijanse najvećim delom čine temperatura i O_2 , u negativnoj korelaciji ($>0,8$), dok su srednje zastupljeni orto-P i BPK5 ($>0,5$). Četvrta PC komponenta obuhvata 8,5 % varijanse i većim delom je sačinjavaju nitrati, zasićenje kiseonikom, i amonijačni azot, dok su PC5 sa 6,7 % i PC6 sa 5,1 % ukupne varijanse, uglavnom opterećene sa manjim brojem promenljivih, koji imaju niske udele (u petoj SO_4^{2-} i BPK, a u šestoj NO_2^-). Dakle, najveći broj parametara sa visokim faktorima opterećenja opterećuju prvu i drugu glavnu komponentu. Neki parametri javljaju se istovremeno u više komponenti, što ukazuje na njihove različite izvore porekla. Prema Kajzerovom kriterijumu zadržavaju se samo one komponente čije su Ajgen vrednosti veće od 1, dakle prvih šest PC, kao što je prikazano u tabeli 6.4.

Tabela 6.4 Rezultati PCA ispitivanih parametara u uzorcima vode, PP Makiš (2005–2006)

Komponenta	Inicijalne svojstvene vrednosti (Ajgen vrednosti)			Ekstrakcione sume kvadriranih opterećenja		
	Ukupno	% Varijanse	Kumulativni %	Ukupno	% Varijanse	Kumulativni %
1	7,840	32,665	32,665	7,840	32,665	32,665
2	4,140	17,250	49,915	4,140	17,250	49,915
3	3,230	13,459	63,375	3,230	13,459	63,375
4	2,032	8,467	71,842	2,032	8,467	71,842
5	1,613	6,722	78,564	1,613	6,722	78,564
6	1,221	5,088	83,652	1,221	5,088	83,652
7	0,880	3,666	87,318			
8	0,615	2,562	89,879			
9	0,558	2,323	92,203			
10	0,394	1,640	93,843			
11	0,330	1,377	95,220			
12	0,307	1,278	96,498			
13	0,207	0,863	97,361			
14	0,165	0,688	98,048			
15	0,142	0,591	98,639			
16	0,105	0,439	99,078			
17	0,074	0,309	99,386			
18	0,056	0,235	99,621			
19	0,037	0,154	99,776			
20	0,029	0,121	99,897			
21	0,016	0,065	99,962			
22	0,007	0,029	99,992			
23	0,002	0,008	99,999			
24	0,000	0,001	100,000			

U tabeli 6.5 su navedene vrednosti komunaliteta za sve varijable. Komunalitet (*Communaliti*) predstavlja udeo varijanse određene izvorne varijable u ukupnoj varijansi (sumi varijansi svih varijabli u analizi) koji je objašnjen izdvojenim faktorima. Kolona Inicijalne pokazuje izvorne varijanse parametara, tako da suma te kolone daje generalizovanu varijansu, dok polje Ekstrakcione pokazuje varijanse parametara po komponentama, odnosno visoka vrednost znači da određena izdvojena komponenta dobro reprezentuje originalnu promenljivu. Kolona predstavlja standardizovane vrednosti, gde se može uočiti da su komunaliteti za parametre Temperatura, Mutnoća, Provodljivost, Suvi ostatak, Alkalitet, Tvrdoća, Ca, HCO_3^- , NH_4^+ , rastvorni O_2 , Fe, UV,

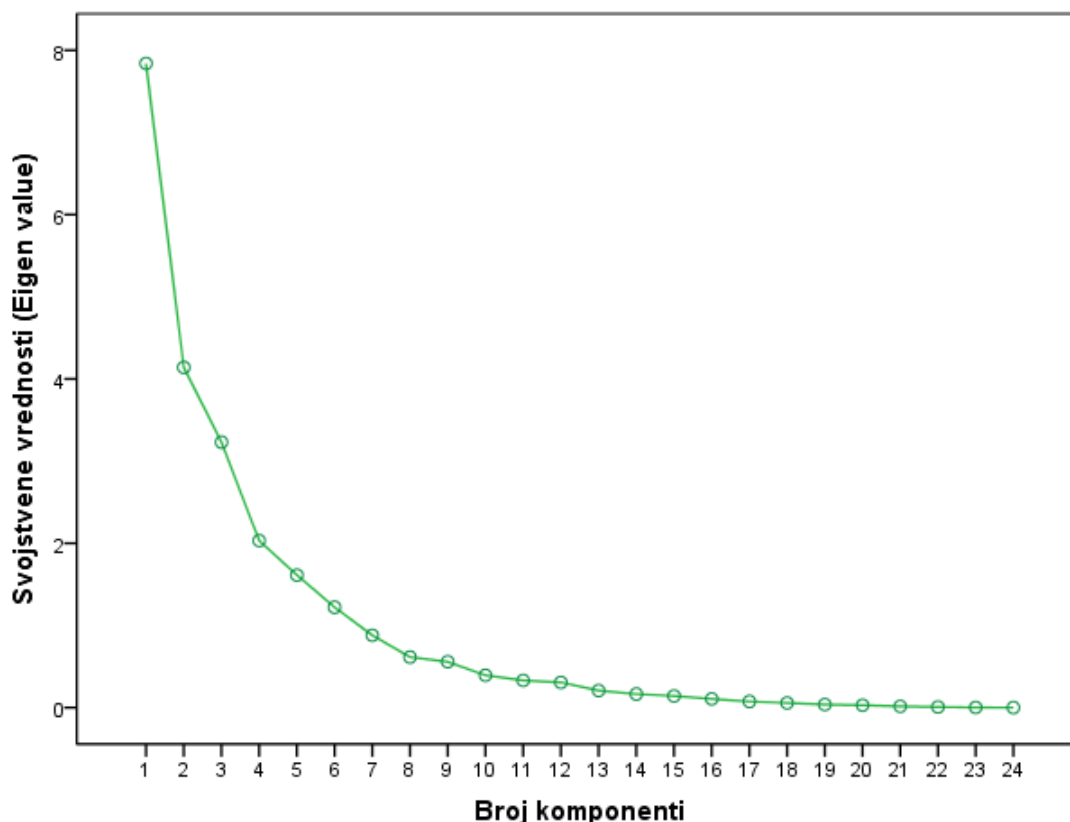
Orto-P, Cl, NO₃⁻ veći od 0,8, što znači da izdvojeni faktori dobro reprezentuju originalne promenljive (Tabela 6.5). Iz tabele se vidi da i ostali parametri imaju visoke vrednosti za komunalitete, preko 0,65.

Tabela 6.5 Komunaliteti promenljivih

Parametar	Inicijalne	Ekstrakcione
Temperatura	1,000	0,894
Mutnoća	1,000	0,885
Provodljivost	1,000	0,920
Suvi ostatak	1,000	0,884
Suspend. mater.	1,000	0,678
KMnO ₄	1,000	0,777
NH ₄ -N	1,000	0,816
NO ₂	1,000	0,618
NO ₃	1,000	0,801
Cl	1,000	0,808
Alkalitet	1,000	0,944
Tvrdoća uk.	1,000	0,943
Tvrdoća kar.	1,000	0,952
Ca	1,000	0,902
Mg	1,000	0,764
HCO ₃	1,000	0,954
SO ₄	1,000	0,797
Orto P	1,000	0,814
Ukupni P	1,000	0,694
Rastvoreni O ₂	1,000	0,941
Zasicenje O ₂	1,000	0,787
Fe	1,000	0,822
UV ekstinkcija	1,000	0,905
BPK ₅	1,000	0,780

Pomoću oblika dijagrama prevoja (*Scree plot*), prikazanog na slici 6.7, može se odrediti broj značajnih komponenti koje će se koristiti u daljim razmatranjima. Na ovom dijagramu očigledan je prelom posle četvrte komponente, tako da bi četiri komponente mogle biti zadržane za dalju analizu.

Na osnovu Katelovog kriterijuma,⁶⁵ četiri komponente bi se koristile u daljim objašnjenjima varijanse. Ovo rešenje obuhvatilo bi ukupno 71,8 % varijanse, uz doprinos prve komponente od 32,7 %, druge 17,3 %, treće komponente 13,5 %, i četvrte 8,5 %.



Slika 6.7. Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti (*Scree Plot*)

Iako ovo četvorokomponentno rešenje, zasnovano na kriterijumu Katela, objašnjava veći deo od ukupne varijanse (blizu 72%), ovaj kriterijum je odbačen. Kaiser-ov kriterijum je usvojen, prema kome postoje šest glavnih komponenti koje objašnjavaju preko 83,6 % ukupne varijanse. Prema kriterijumu Kajzera,⁶³ prvih šest komponente su zadržane, jer su za sve ostale komponente svojstvene vektorske tzv. ajgen vrednosti (*eigen value*) manje od jedan.

U tabeli 6.6, posmatrajući apsolutne vrednosti, uočava se koja varijabla najbolje opisuje odgovarajući faktor, odnosno nosi najviše informacija o toj grupi. U slučaju prvog faktora to su promenljive tvrdoća (UT i KT), alkalitet, bikarbonati, kalcijum, provodljivost, suvi ostatak i Cl^- -joni. Drugom faktoru pripadaju varijable: mutnoća, suspendovane materije, utrošak KMnO_4 , ukupno gvožđe, UV ekstinkcija i ukupni fosfor. Temperatura i rastvoreni kiseonik su predstavnici trećeg faktora (oba sa visokim opterećenjem preko 0,8 i negativno korelisani), dok je četvrti faktor opisan parametrima kao što su nitrati, zasićenje kiseonikom i amonijačni azot. Peti faktor čine sulfati i BPK_5

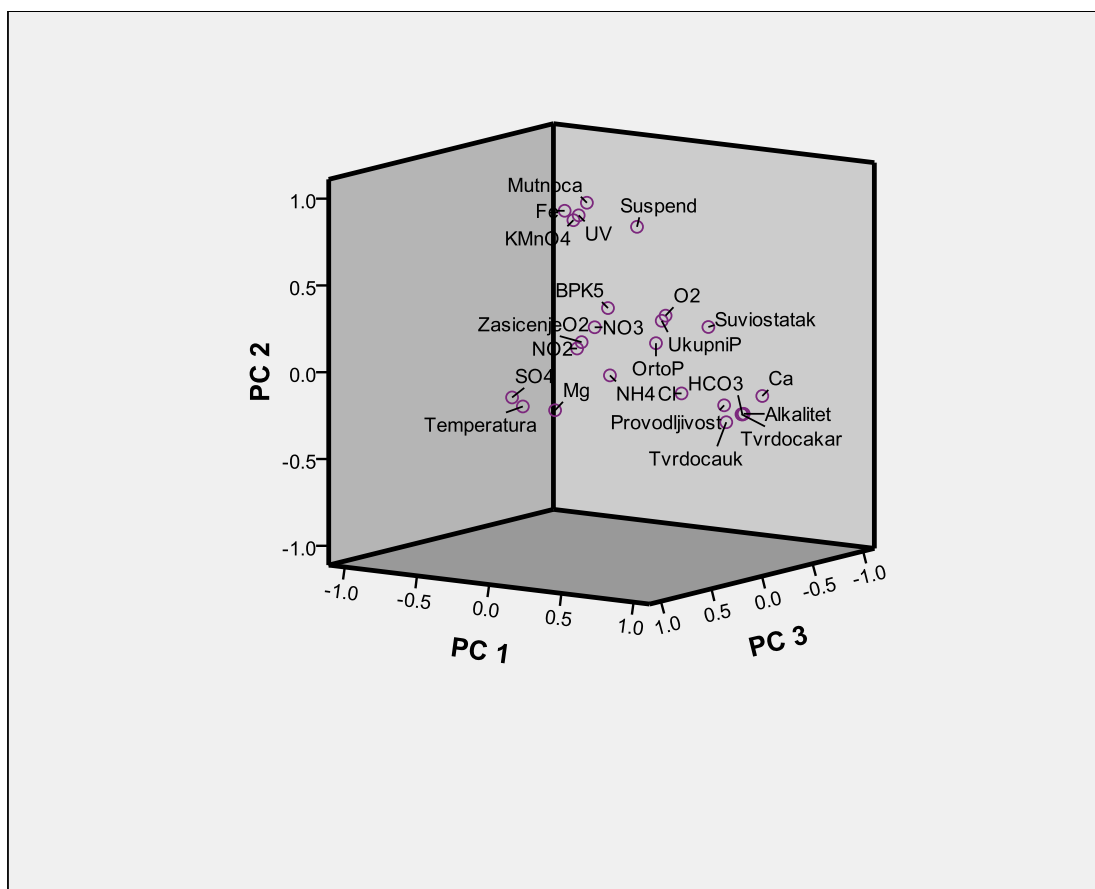
sa srednje jakim korelacionim faktorom ($> 0,50$), dok je šesti opisan pretežno nitritima ($> 0,5$) i manjim brojem parametara ali u manjoj meri (koeficijenti oko 0,30). Dakle, najveći broj promenljivih su predstavnici 1 i 2 faktora, sa visokim faktorom opterećenja ($> 0,7$). U tabeli su prikazane samo vrednosti preko 0,3, jer se vrednosti ispod toga smatraju veoma slabim korelacionim koeficijentima.

Tabela 6.6 Matrica izdvojenih komponenti primenom faktorske analize^a

Parametar	Komponenta					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura		-0,344	0,808			
Mutnoća	-0,514	0,735				
Provodljivost	0,874					
Suvi ostatak	0,704	0,535				
Suspendovane materije		0,695				-0,303
Utrošak KMnO ₄	-0,479	0,623	0,351			
NH ₄ -N			-0,317	-0,527	0,439	0,430
NO ₂ ⁻			0,348	-0,363		0,536
NO ₃ ⁻				-0,748		-0,335
Cl ⁻	0,740				0,408	
Alkalitet	0,936					
Tvrdoća ukupna	0,951					
Tvrdoća karbonatna	0,948					
Ca ²⁺	0,752	0,340	-0,418			
Mg ²⁺	0,359	-0,365	0,474	0,378	0,357	
HCO ₃ ⁻	0,948					
SO ₄ ²⁻			0,401		0,691	
Orto P	0,477	0,418	0,508			0,355
Ukupni P	0,388	0,519	0,360			0,352
O ₂		0,307	-0,864			
Zasićenje O ₂				0,714		
Fe	-0,516	0,647				
UV	-0,541	0,729				
BPK ₅		0,349	-0,482		0,555	

a. Metod ekstrakcije: PCA; 6 izdvojenih komponenti

Da bi se dobio još bolji uvid u odnose između varijabli, matrica glavnih komponenti je podvrgnuta *Varimax* ortogonalnoj rotaciji. Nakon izvršene rotacije, grafička interpretacija promene do koje je došlo kod faktora prikazana je na slici 6.8.



Slika 6.8 Dijagram faktorskih opterećenja u 3D prostoru

Na osnovu grafičke interpretacije (slika 6.8) i matrice sa odgovarajućim faktorima (Tabela 6.7), sada prvom faktoru pripadaju promenljive tvrdoća (UT i KT), alkalitet, bikarbonati, kalcijum, provodljivost, suvi ostatak i hloridi, gde je ovaj faktor najviše korelisan sa varijablama tvrdoća i bikarbonati, pa se može nazvati faktor **Tvrdoća**, drugi faktor najviše opterećuju mutnoća, suspendovane materije, utrošak KMnO_4 , Fe i UV-ekstinkcija gde postoji najveća povezanost sa varijablom mutnoća i može se nazvati **Mutnoća**. Trećem faktoru pripadaju temperatura, kiseonik, sulfati i magnezijum, sa kojim ujedno postoji i najveća povezanost, dok četvrtom faktoru sada pripadaju parametri amonijak i BPK_5 . Peti faktor je najviše korelisan sa nitratima i zasićenjem kiseonikom. Šestom faktoru pored nitrita sada pripadaju orto i ukupni fosfor.

Tabela 6.7 Matrica rotiranih komponenti posle primene *Varimax* rotacije^a

Parametar	Komponenta					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura	-0,012	-0,137	0,761	-0,385	0,130	0,361
Mutnoća	-0,179	0,894	-0,111	0,194	0,053	0,032
Provodljivost	0,921	-0,131	0,103	0,140	-0,155	-0,023
Suvi ostatak	0,858	0,324	0,169	-0,064	-0,083	0,052
Suspend. materije	0,167	0,790	-0,112	-0,039	0,032	-0,105
Utrošak KMnO ₄	-0,251	0,791	-0,080	-0,113	-0,124	0,233
NH ₄ -N	-0,007	-0,080	-0,093	0,845	-0,188	0,226
NO ₂ ⁻	-0,135	0,082	0,048	0,219	-0,210	0,707
NO ₃ ⁻	-0,057	0,203	-0,013	0,149	-0,857	-0,004
Cl ⁻	0,791	-0,041	0,338	0,187	-0,133	-0,118
Alkalitet	0,924	-0,207	-0,086	-0,139	0,052	0,132
Tvrdoća ukupna	0,930	-0,228	0,095	-0,048	0,118	0,022
Tvrdoća karbonatna	0,936	-0,202	-0,048	-0,154	0,038	0,088
Ca	0,830	-0,160	-0,405	0,115	0,009	0,107
Mg	0,190	-0,142	0,731	-0,255	0,325	-0,043
HCO ₃ ⁻	0,937	-0,205	-0,054	-0,149	0,037	0,082
SO ₄ ²⁻	-0,059	-0,084	0,800	0,302	-0,222	-0,079
Orto P	0,472	0,187	0,136	-0,205	-0,008	0,704
Ukupni P	0,458	0,303	0,059	-0,075	0,110	0,609
O ₂	-0,040	0,174	-0,690	0,487	0,236	-0,375
BPK ₅	-0,048	0,298	-0,133	0,756	0,267	-0,169
Zasićenje O ₂	-0,149	0,108	-0,016	0,183	0,835	-0,146
Fe	-0,232	0,863	0,033	0,111	0,041	0,088
UV	-0,270	0,805	-0,159	0,105	-0,251	0,290

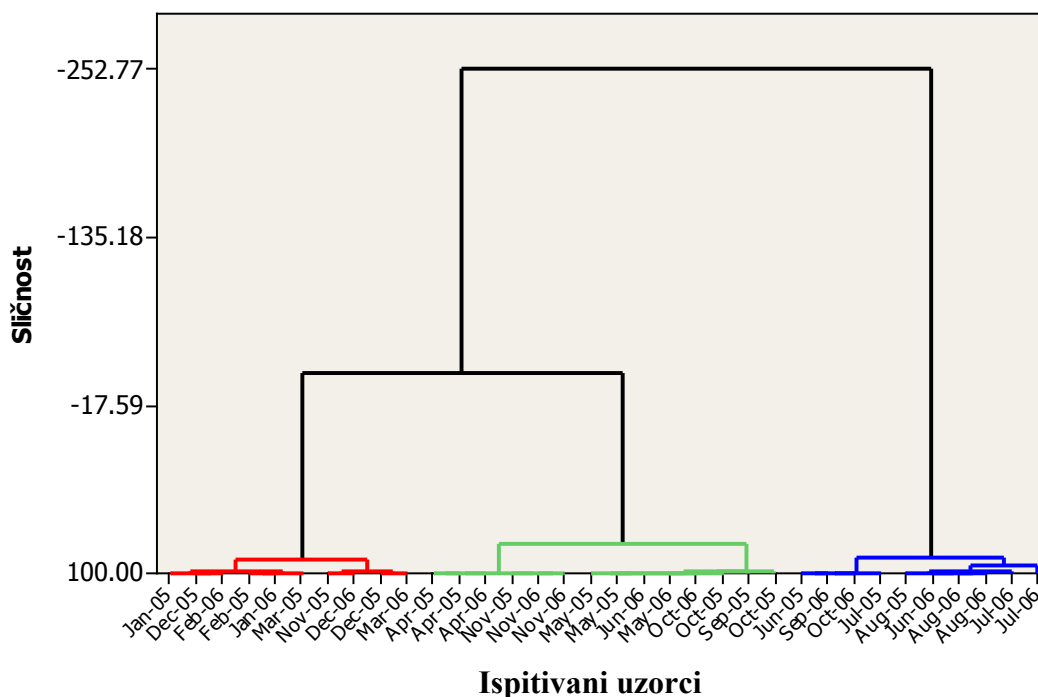
Metod Ekstrakcije: Principal Component Analysis. Rotacija: Varimax sa Kaiser-ovom normalizacijom.

a. Rotacija konvergira u 8 iteracija.

6.1.2.2 Prostorna sličnost i grupisanje

Da bi se izvršilo grupisanje uzoraka po sličnim karakteristikama, dobijenim na osnovu merenja vrednosti fizičko-hemijskih parametara, hijerarhijska aglomerativna CA je primenjena na set podataka primenom *Ward* metode, koja koristi kvadrat euklidskog rastojanja kao meru sličnosti. Ovaj metod koristi analizu varijanse za procenu rastojanja između klastera u pokušaju da se minimizira zbir kvadrata (SS) za bilo koje dve grupe koje mogu biti formirane na svakom koraku. Prostorna sličnost ili diferencijacija u karakteristikama kvaliteta vode je utvrđena iz klusterske analize, koristeći vezu rastojanje i može biti zabeležena kao D_{link}/D_{max} , koji predstavlja količnik između

linkage udaljenosti u konkretnom slučaju podeljen sa maksimalnim povezivanjem udaljenosti. Količnik se zatim množi sa 100, kao način da se standardizuje veza udaljenost predstavljeni na y osi^{16,179} ili može biti izražena preko sličnosti, kao što je na slici 6.9.



Slika 6.9 Dendrogram klasterske analize za ispitivane parametre u uzorcima vode primenom *Ward Linkage* metode

Sa dendrograma prikazanog na slici 6.9, vidi se da su uzorci grupisani u tri klastera prema sličnostima u karakteristikama kvaliteta vode praćenjem parametara u periodu od dve godine. Klasteri su formirani prema vremenskoj varijaciji, tj. prema sezonskom periodu kada su uzorci vode uzorkovani. Klaster I formiraju sledeći uzorci: 1, 17, 2, 3, 19, 16, kao i 15, 34, 16 i 20 koji odgovaraju zimskoj sezoni praćenoj niskim temperaturama, snegom i ledom. To su meseci: Januar–Mart 2005, Novembar–Decembar 2005 i Januar–Mart 2006. Ovaj period karakteriše niska temperatura i nazvan je **zimska sezona**. Klaster II formiran je od sledećih tačaka: 4, 5, 21, 14, 32, 33 i 6, 7, 23, 12, 22, 31, 11 i 13, koje odgovaraju mesecima vlažne sezone (jesen i proleće), koje karakteriše povećana količina padavina usled kiša, otapanja snega i spiranja. Ovaj klaster obuhvatio je u 2005. godini period Oktobar–Novembar i Apri–Maj, a u 2006. godini Sept–Nov i April–Jun i nazvan je **vlažna sezona**. Klaster III, koji je nazvan **suva sezona**, formiraju

uzorci: 6, 9, 29, 30 i 10, 24, 27, 28, 25 i 26 i obuhvata letnje mesece. Klaster II karakteriše najveća euklidska distanca u odnosu na druge klasterne, što predstavlja visok značaj grupisanja.

Za proveru ispravnosti odluke o grupisanju objekata u tri klastera sprovedena je brza *K-means* nehijerarhijska klaster analiza.¹¹⁸ Ova metoda započinje formiranjem centara inicijalnih klastera, a zatim se formira tabela finalnih centara klastera kao sredina svih varijabli unutar klastera. Finalni centri klastera reprezentuju karakteristike, odnosno vrednosti merenih parametara tipičnog entiteta, tj. meseca u godini za svaki klaster i prikazani su u tabeli 6.8. Posle više iteracija sa kombinovanjem različitog broja klastera usvojeno je da ove dve metode klasterne analize daju slične rezultate.

Tabela 6.8 Finalni klaster centri

Parametar	Klaster		
	1	2	3
Temperatura	22,600	4,700	13,600
Mutnoća	0,920	1,160	0,890
Boja	1,290	1,370	1,230
pH	7,830	7,880	7,890
Provodljivost	2,583	2,588	2,562
Suvi ostatak	2,426	2,427	2,395
Suspend. mat.	1,110	1,280	1,130
KMnO ₄	0,968	0,983	0,961
NH ₄	2,071	2,221	2,011
NO ₂	1,583	1,540	1,561
NO ₃	0,644	0,672	0,618
Cl	1,173	1,159	1,092
F	1,971	1,981	1,953
Alkalitet	0,551	0,551	0,545
Tvrdoća ukupna	1,062	1,057	1,046
Tvrdoća kar.	0,999	0,998	0,992
Ca	1,788	1,821	1,800
Mg	1,071	0,958	1,009
HCO ₃	2,337	2,336	2,330
SO ₄	1,467	1,376	1,399
Orto P	1,870	1,770	1,750
Ukupni P	2,231	2,170	2,104
O ₂	0,828	0,988	0,905
BPK ₅	-0,018	0,141	-0,083
Zasicenje kiseonikom	1,886	1,886	1,897
Fe	2,638	2,774	2,527
Al	1,438	1,426	1,397
UV	0,836	0,906	0,807

Sledeća tabela prikazuje euklidsko odstojanje između krajnjih centara klastera. Veće odstojanje između klastera odgovara većim razlikama među mesecima u godini u

pogledu merenih karakteristika parametara u tim klasterima. U ovom slučaju klasteri 2 i 3 i 1 i 3 su najbliži, dok je najveća razlika između klastera 1 i 2, odnosno između obuhvaćenih zimskih meseci obe godine i vlažne sezone obuhvaćene drugim klasterom (Tabela 6.9). U tabeli 6.10 prikazano je koje promenljive najviše doprinose razdvajanju u grupe i formiranju klastera. Dakle sve varijable koje imaju koeficijent značajnosti manji od 0,05 (obeleženi u tabeli) doprinose razdvajanju u grupe i formiranju tri klastera. U ovom slučaju to su temperatura, mutnoća, Mg, sulfati, ukupni P, rastvoreni kiseonik i BPK5.

Tabela 6.9. Rastojanje između finalnih klaster centara

Klaster	1	2	3
1		17,916	9,070
2	17,916		8,862
3	9,070	8,862	

Tabela 6.10. Uticaj varijabli u razdvajanju grupa

	Klaster		Greška		F	Sig.
	Srednja kvadratna	df	Srednja kvadratna	df		
Temperatura	801,971	2	5,420	31	147,975	0,000
Mutnoća	0,225	2	0,061	31	3,695	0,036
Boja	0,059	2	0,048	31	1,228	0,307
pH	0,010	2	0,010	31	1,000	0,379
Provodljivost	0,002	2	0,001	31	1,741	0,192
Suvi ostatak	0,004	2	0,002	31	2,826	0,075
Suspend. mat.	0,091	2	0,094	31	0,963	0,393
KMnO ₄	0,002	2	0,007	31	0,200	0,820
NH ₄	0,132	2	0,057	31	2,298	0,117
NO ₂	0,005	2	0,043	31	0,107	0,899
NO ₃	0,009	2	0,005	31	1,613	0,216
Cl	0,023	2	0,010	31	2,292	0,118
F	0,002	2	0,010	31	0,242	0,786
Alkalitet	0,000	2	0,001	31	0,135	0,874
Tvrdoća ukupna	0,001	2	0,001	31	0,692	0,508
Tvrdoća kar.	0,000	2	0,001	31	0,154	0,858
Ca	0,003	2	0,002	31	1,720	0,196
Mg	0,032	2	0,005	30	6,568	0,004
HCO ₃	0,000	2	0,001	31	0,145	0,866
SO ₄	0,023	2	0,005	31	4,978	0,013
Orto P	0,044	2	0,020	31	2,227	0,125
Ukupni P	0,047	2	0,008	31	5,737	0,008
Rastv. O ₂	0,064	2	0,002	31	40,455	0,000
BPK ₅	0,149	2	0,019	31	7,941	0,002
Zasićenje kiseonikom	0,000	2	0,001	31	0,728	0,491
Fe	0,178	2	0,072	31	2,482	0,100
Al	0,005	2	0,009	30	0,586	0,563
UV	0,029	2	0,017	31	1,682	0,202

6.1.2.3. Diskriminaciona analiza sezonske varijacije savske vode

Diskriminaciona analiza je korišćena da se vidi da li se vrednosti merenih parametara mogu razdvojiti po sezonama, na proleće, leto, jesen i zimu, i da se izvrši dalje smanjenje dimenzionalnosti podataka, tj. da se utvrdi koje su to promenljive najviše doprinele klasifikaciji i sezonskoj varijaciji kvaliteta vode. Rezultati testa o jednakosti grupa varijabli su prikazani u tabeli 6.11. Iz tabele se može videti da se u svim slučajevima prihvata nulta hipoteza o jednakosti grupa varijabli i da su sezone jednake obzirom na vrednosti merenih parametara, osim u slučaju varijabli: temperatura, boja, provodljivost, suvi ostatak, hloridi, alkalitet, tvrdoća, Ca, Mg, HCO_3^- , ukupni P, BPK, kiseonik i zasićenje kiseonikom, koje su doprinele klasifikaciji, odnosno prave razliku u sezonama.

Tabela 6.11 Test jednakosti grupa varijabli

	Wilks-ova		df1	df2	Sig.
	Lambda	F			
Temperatura	0,248	28,377	3	28	0,000
Mutnoća	0,793	2,432	3	28	0,086
Boja	0,671	4,575	3	28	0,010
pH	0,875	1,329	3	28	0,285
Provodljivost	0,703	3,950	3	28	0,018
Suvi ostatak	0,575	6,891	3	28	0,001
Suspendovane mat.	0,909	0,930	3	28	0,439
KMnO ₄	0,968	0,313	3	28	0,816
Amonijak	0,763	2,903	3	28	0,052
Nitriti	0,833	1,869	3	28	0,158
Nitrati	0,976	0,233	3	28	0,873
Hloridi	0,706	3,894	3	28	0,019
Alkalitet	0,583	6,669	3	28	0,002
Tvrdoća uk	0,637	5,329	3	28	0,005
Tvrdoća kar	0,579	6,789	3	28	0,001
Kalcijum	0,717	3,690	3	28	0,023
Magnezijum	0,639	5,271	3	28	0,005
Bikarbonati	0,581	6,735	3	28	0,001
Sulfati	0,854	1,598	3	28	0,212
Ortofosfor	0,775	2,702	3	28	0,065
Ukupni P	0,745	3,200	3	28	0,038
Kiseonik	0,333	18,656	3	28	0,000
BPK ₅	0,679	4,410	3	28	0,012
Zasićenje O ₂	0,679	4,408	3	28	0,012
Gvožđe	0,892	1,129	3	28	0,354
UV	0,905	0,980	3	28	0,416

Korišćenjem *Stepwise* (stepenaste, korak po korak) metode izdvojene su tri varijable kao najznačajnije za diskriminaciju vrednosti parametara po sezonama, to su: temperatura, boja i tvrdoća.

U tabeli 6.12 su pokazani koeficijenti klasifikacijske funkcije, odakle se može videti da su u proleće sva tri parametra, i temperatura i boja i tvrdoća, najniži, dok su najviše vrednosti različite po sezonama.

Tabela 6.12 Koeficijenti klasifikacijske funkcije

Parametar	Sezona			
	Proleće	Leto	Jesen	Zima
Temperatura	0,017	0,713	0,066	-0,708
Boja	0,684	0,756	0,769	0,970
Tvrdoćakar	31,128	32,512	35,225	35,764
(Konstanta)	-150,629	-176,882	-193,051	-196,380

Fisher-ova linearna diskriminantna funkcija

Tabela 6.13 Rezultati klasifikacije^{b,c} dobijeni primenom DA *Stepwise* metode

	Sezona	Slučaj	Predvideno članstvo u grupi				Ukupno
			Proleće	Leto	Jesen	Zima	
Originalna		1	6	0	1	1	8
		2	1	8	0	0	9
		3	2	1	6	1	10
		4	0	0	1	6	7
	%	1	75,0	0,0	12,5	12,5	100,0
		2	11,1	88,9	0,0	0,0	100,0
		3	20,0	10,0	60,0	10,0	100,0
		4	0,0	0,0	14,3	85,7	100,0
Cross-validirano ^a		1	5	0	1	2	8
		2	1	8	0	0	9
		3	2	2	5	1	10
		4	0	0	1	6	7
	%	1	62,5	0,0	12,5	25,0	100,0
		2	11,1	88,9	0,0	0,0	100,0
		3	20,0	20,0	50,0	10,0	100,0
		4	0,0	0,0	14,3	85,7	100,0

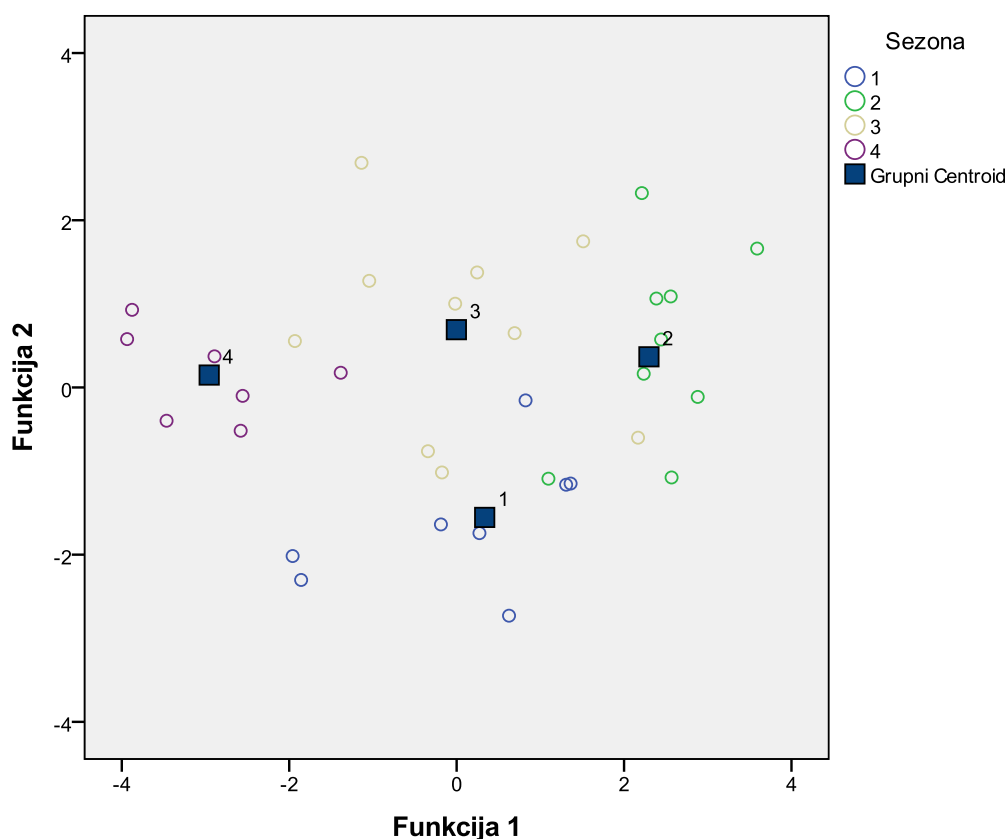
a. Cross-validacija se vrši samo za one slučajeve u analizi. U unakrsnoj tzv. cross validaciji, svaki slučaj je klasifikovan po funkcijama izvedenim iz svih ispitivanih slučajeva osim tog slučaja.

b. 76,5 % originalno grupisanih objekata je ispravno klasifikovano.

c. 70,6 % unakrsnom validacijom grupisanih objekata je ispravno klasifikovano.

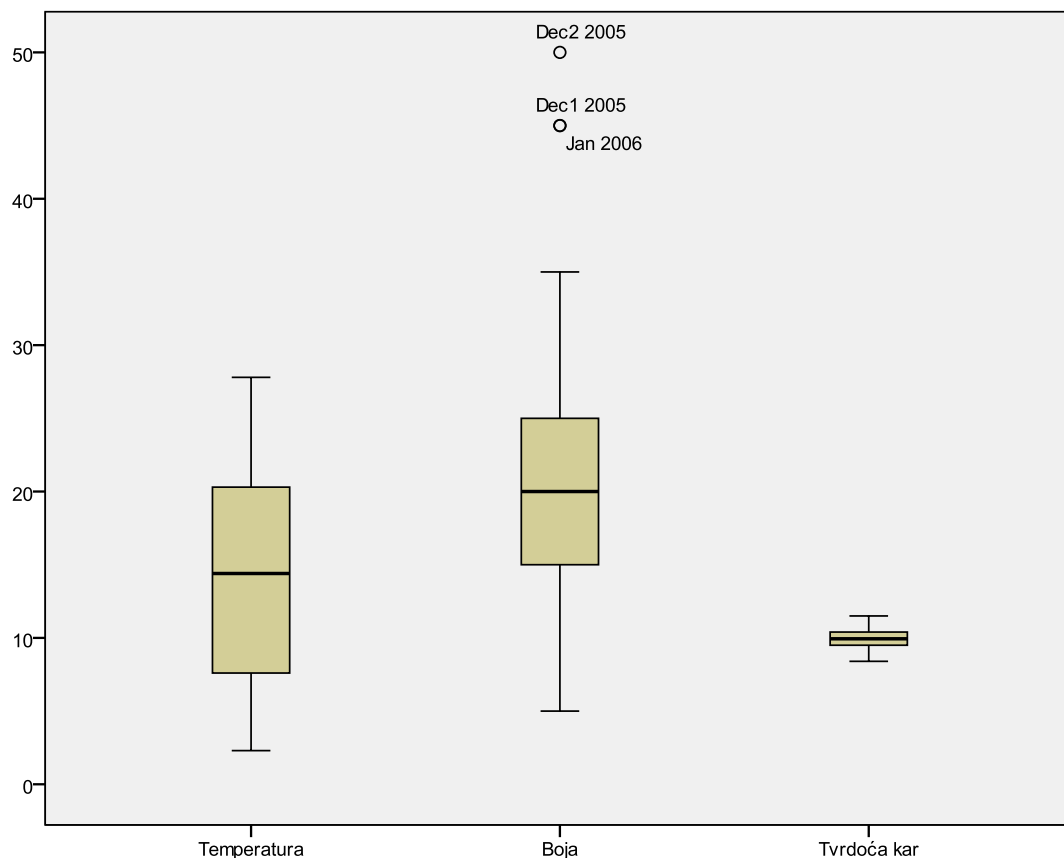
U tabeli 6.13 može se videti da je 76,5 % originalne raspodele dobro urađeno, mada je očekivan bolji rezultat mogućnosti praktične primene, odnosno u zimskom i letnjem periodu moguće je izvršiti relativno tačno predviđanje, sa preko 85 % tačnosti, dok u prolećnom i jesenjem periodu može doći do veće greške. Validacija rezultata je pokazala malo lošije rezultate, ali je opet najbolja tačnost predviđanja na osnovu ova tri parametra dobijena za zimski i letnji period.

Slika 6.10 prikazuje raspodelu izdvojenih parametara između kanoničkih diskriminacionih funkcija i pokazuje da je najveće rasipanje tačaka (uzoraka) oko grupnih centroida zabeleženo u jesen, nešto manje u proleće, dok su najmanje varijacije u odnosu na izdvojene parametre zabeležene u toku zime.



Slika 6.10 Kanonička diskriminaciona funkcija, dijagram rasipanja izdvojenih parametara po sezonama (1=proleće, 2=leto, 3=jesen, 4=zima)

Na slici 6.11 prikazana je varijacija parametara, temperature, boje i tvrdoće, koji su izdvojeni kao ključni za klasifikaciju i predviđanje varijacije kvaliteta vode.



Slika 6.11 Sezonska varijacija parametara savske vode, PP Makiš, izdvojenih pomoću DA

Vidi se da je najveća varijacija po sezonama zabeležena za boju, nešto malo manja za temperaturu, a znatno manja kod tvrdoće. Dakle, može se zaključiti da su boja i temperatura, zapravo najviše odgovorne za sezonske varijacije u setu i da se DA može uspešno primeniti za dalju redukciju podataka i smanjenje broja promenljivih.

Sve primenjene metode su se pokazale kao vrlo uspešne i korisne u objašnjenju vremenske i prostorne varijabilnosti, i detaljnije će biti razrađene u nastavku na primeru površinske vode PP Makiš i podzemne vode PP Bežanija, sa podacima dobijenim praćenjem i analizom parametara kvaliteta voda u periodu 2008-2010.

6.2 HEMOMETRIJSKA ANALIZA POVRŠINSKE VODE REKE SAVE U PERIODU 2008–2010.

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. Veličina uzoraka iznosila je 34. Dobijena baza podataka prethodno je „očišćena” od grubih grešaka. Kada je završen proces čišćenja datoteke, može se započeti sa sledećom opisnom (deskriptivnom) fazom analize podataka. U tabeli 6.14 prikazani su fizičko-hemijski parametri koji su obuhvaćeni analizom, minimalne, maksimalne i srednje vrednosti .

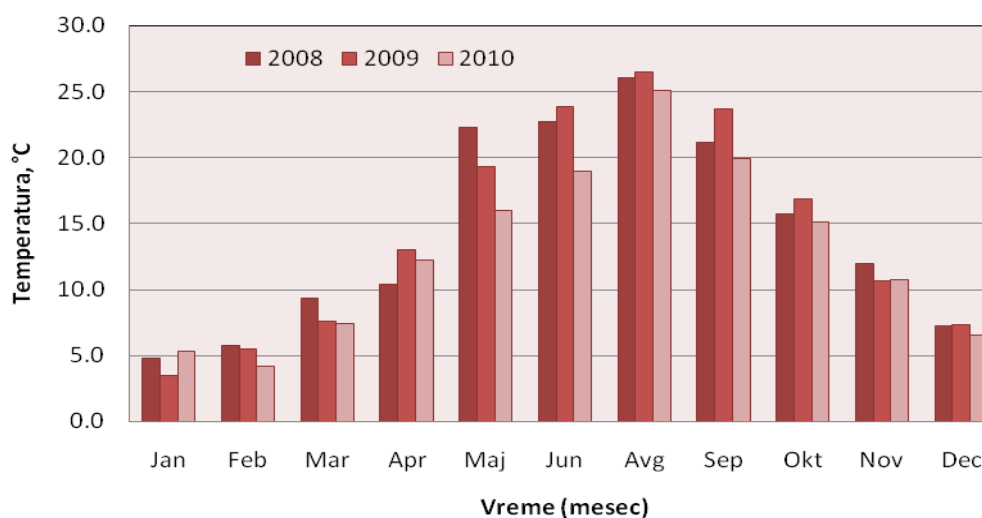
Tabela 6.14 Deskriptivna statistička analiza rezultata fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode reke Save 2008-2010. (maksimalne, minimalne, srednje vrednosti i *SD*)

Parametar	Veličina uzorka	max	min	Srednja vrednost	<i>SD</i>
Temperatura, °C	34	26,5	3,5	14,1	7,37
Mutnoća, NTU	34	35,21	3,10	13,0	9,61
Boja, Pt-Co skala	34	64	11	25	11,9
pH	34	8,3	7,5	7,8	0,17
Provodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	34	442,7	347,3	386	27,7
m-Alkalitet, mE/L	34	38,6	32,0	34,8	1,66
Potrošnja KMnO_4 , mg/L	34	20,44	7,39	9,94	2,39
Amonijak, NH_4 , mg/L	34	0,49	0,08	0,20	0,11
Nitriti, NO_2 , mg/L	34	0,077	0,019	0,043	0,013
Nitrati, NO_3 , mg/L	34	6,6	3,6	5,3	0,85
Prividna UV-ekstinkcija	34	0,173	0,050	0,078	0,023
Prava UV-ekstinkcija	34	0,134	0,033	0,059	0,019
Ukupni organski ugljenik, TOC	34	6,4	1,6	2,9	0,89
Boja na 455 nm	34	0,039	0,007	0,015	0,007
Ukupne suspendovane materije, TSS	34	62,8	8,1	21	11,4

Dobijena baza podataka posle pripreme datoteke i uklanjanja outlier-a podvrgnuta je hemometrijskoj analizi primenom PCA/FA, HCA, K-Means i DA metode. Ispitana je normalnost raspodele podataka pomoću Ryan-Joiner-ovog testa i podaci su logaritmovani pre primene bilo koje multivarijacione tehnike.

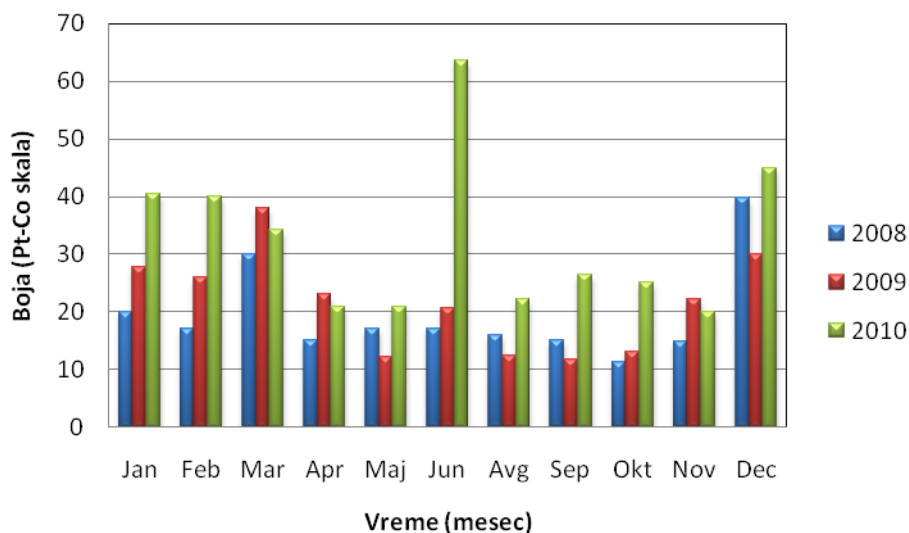
6.2.1 Prikaz rezultata vremenske/sezonske varijacije kvaliteta vode

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 prametara praćeni su temperatura, mutnoća, boja, UV ekstinkcija i provodljivost. Uglavnom, u većini prikupljenih uzoraka nisu bile prekoračene MDK vrednosti koje se odnose na sirovu vodu I i II klase,^{29,37} 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. Na slikama 6.12-6.20 prikazane su sezonske godišnje varijacije ispitivanih parametara u poređenju sa vrednošću MDK (obeležena crvenom linijom na slikama) u trogodišnjem periodu praćenja. Izvršen je uporedni prikaz za sve tri godine, kako bi se grafički prikazali parametri koji su doprineli najvećoj varijaciji sezonski i vremenski.

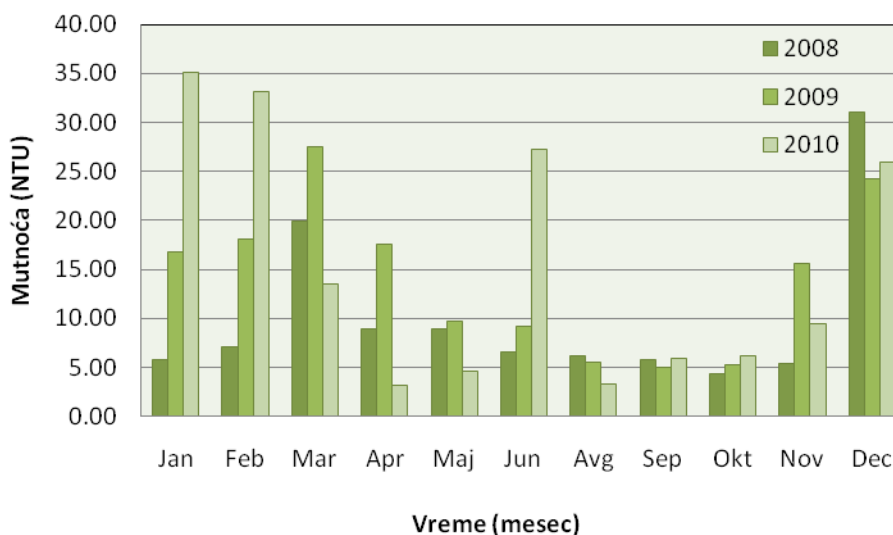


Slika 6.12 Sezonska varijacija temperature savske vode, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.

Temperatura vode je varirala po sezonama, ali nije prelazila 26 °C, a najveće vrednosti zabeležene su u toku 2009. godine. Najveće varijacije temperature vode između godina praćenja zabeležene su u toku prolećne sezone.



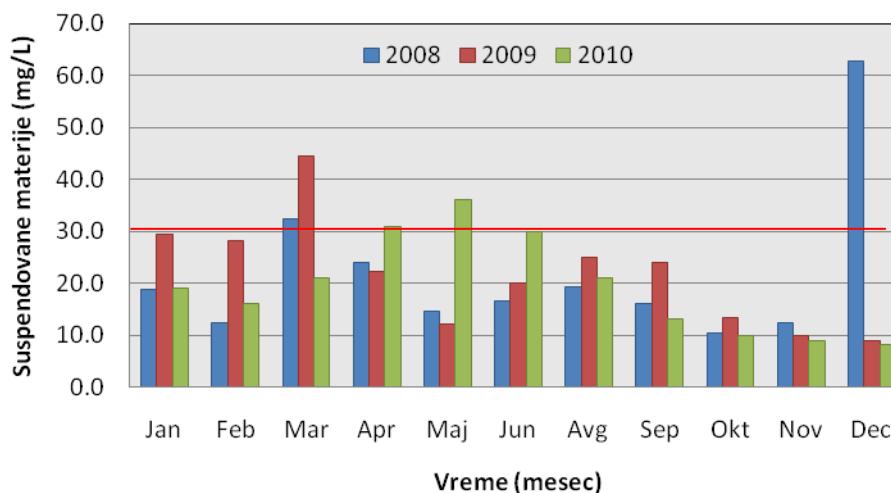
Slika 6.13 Sezonska varijacija boje savske vode, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.



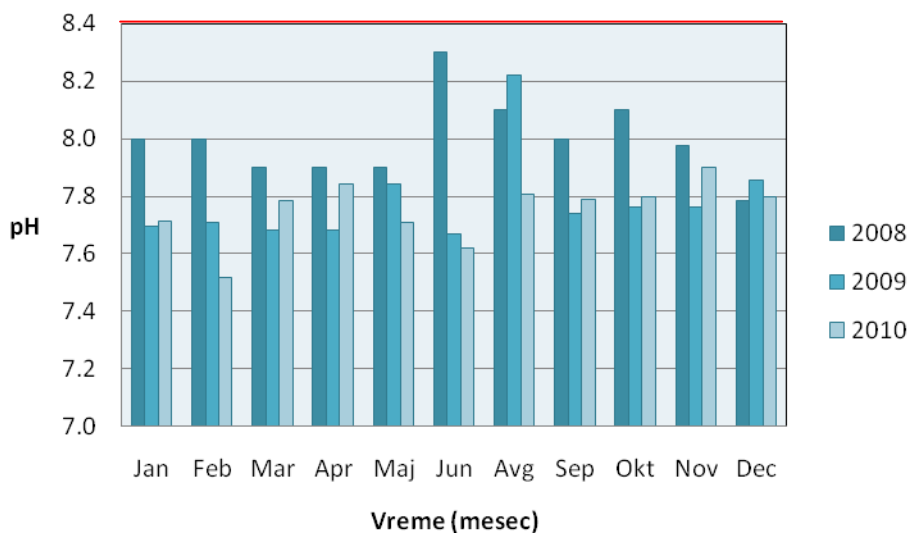
Slika 6.14 Sezonska varijacija mutnoće savske vode, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.

Najveća varijabilnost kada je boja vode u pitanju zabeležena je u toku 2010. godine, sa maksimalnom vrednošću dostignutom u junu 2010. Povećan intenzitet boje

ukazuje da je kvalitet savske vode bio nešto lošiji u toku 2010. Postoji verovatnoća da je došlo do pogoršanja zbog priliva nekih otpadnih voda ali i o tome da je bila kišna godina. Sličan trend je zabeležen i za mutnoću, što je u saglasnosti, jer su ta dva parametra međusobno u direktnoj vezi.



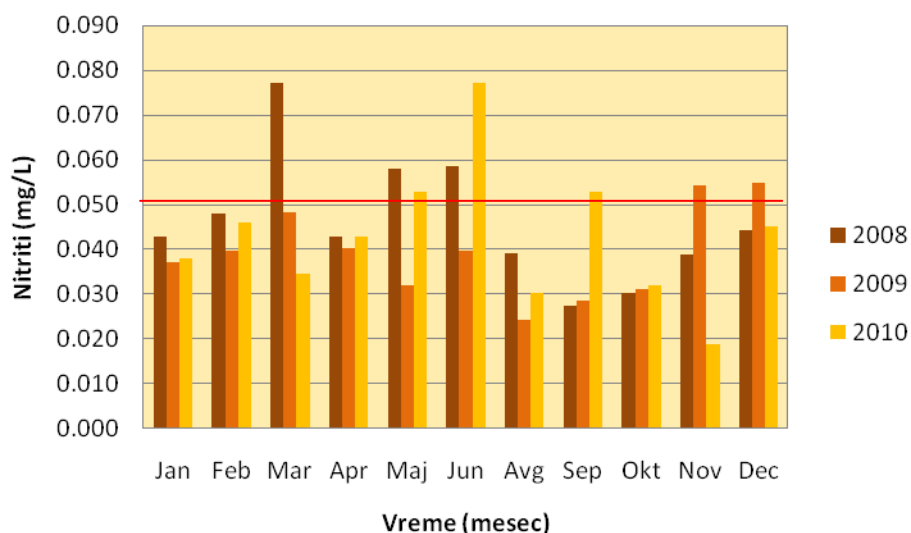
Slika 6.15 Sezonska varijacija sadržaja TSS u savskoj vodi, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.



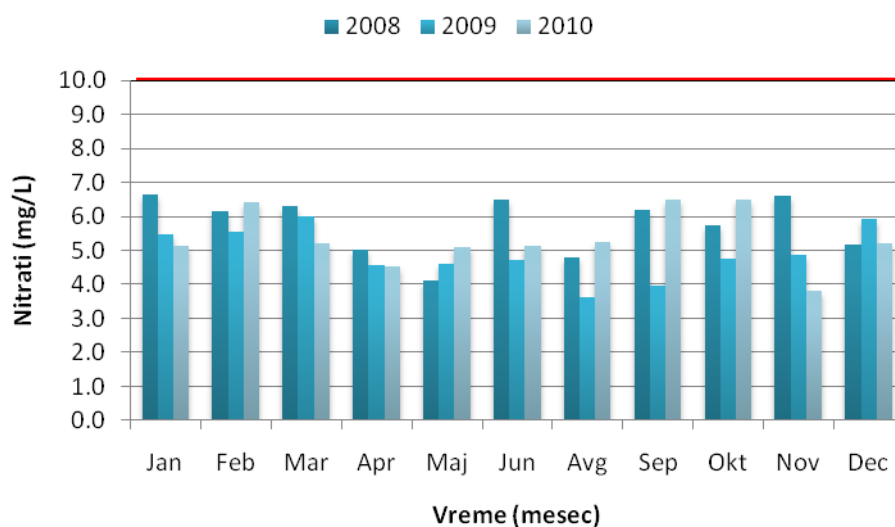
Slika 6.16 Sezonska varijacija pH savske vode, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.

pH-vrednost je bila u granicama propisanim za površinske vode u rasponu od 6,5–8,5,^{29,37} a najveća alkalnost vode je zabeležena u letnjim mesecima 2008., što je i

prirodno, jer je zbog zagrevanja gornjih slojeva vode, proizvodnja organskih materija od strane biljaka i planktonskih organizama intenzivnija. Sadržaj ukupnih suspendovanih materija uglavnom je bio ispod MDK (30 mg L^{-1}), osim u decembru 2008., martu 2009 i maju 2010. godine, gde je verovatno došlo do trenutnog zagađenja, ali bez dugorčnih posledica.

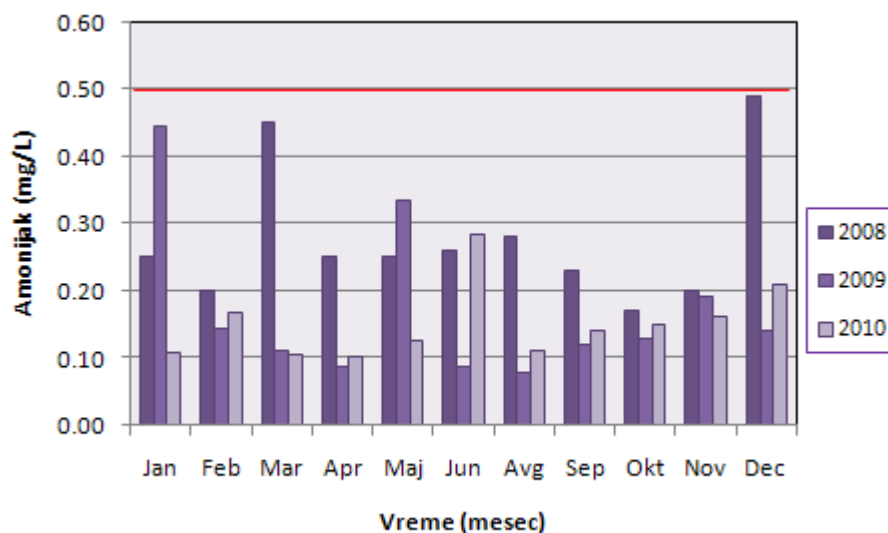


Slika 6.17 Sezonska varijacija nitrit-jona u savskoj vodi, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.

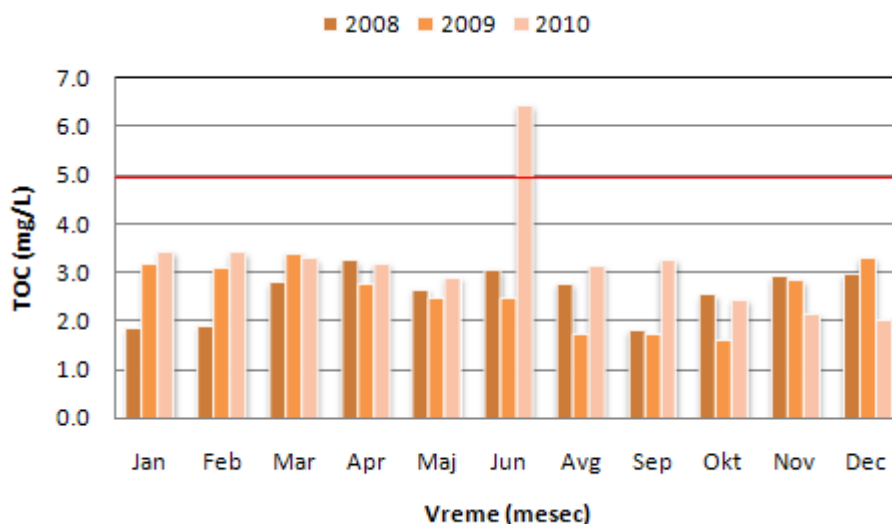


Slika 6.18 Sezonska varijacija nitrat-jona u savskoj vodi, PP Makiš
uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.

Za razliku od nitrata koji su sve tri godine bili ispod dozvoljene granične vrednosti od 10 mg L^{-1} , nitriti su u nekoliko slučajeva prešli MDK ($0,050 \text{ mg/L}$), i to u proleće 2008 i leto 2010. godine, kao što je bilo zabeleženo i u slučaju ukupnih suspendovanih materija.



Slika 6.19 Sezonska varijacija amonijačnog azota u savskoj vodi, PP Makiš uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.



Slika 6.20 Sezonska varijacija ukupnog organskog ugljenika u savskoj vodi, PP Makiš, uporedni prikaz za 2008, 2009 i 2010. god.

Vrednosti amonijačnog azota bile su u propisanim granicama u toku sve tri godine, dok je sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) zabeležio samo jedan ekstrem u toku juna 2010. godine, što može biti posledica povećanog prisustva organskih materija u vodi.

6.2.2 Primena multivarijacionih metoda analize

6.2.2.1. Faktorska analiza/Analiza glavnih komponenti

Kajzer-Majer-Olkinov (*Kaiser-Meier-Olkin*, KMO) koeficijent i Bartletov test sferičnosti su primenjeni da bi se ispitalo da li je skup podataka prikladan za PCA/FA analizu i dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 6.15. KMO pokazatelj iznosi 0,582, dok je Bartletov test sferičnosti značajan ($p=0,00$), te je faktorska analiza opravdana.

Drugo pitanje koje treba razmotriti jeste jačina korelacija između promenljivih. Tabachnick i Fidell (Tabachnick i Fidell, 2007)⁵⁸ preporučuju da se u korelacionoj matrici potraže koeficijenti korelacije veći od 0,3. Ako ih je malo, znači da matrica podataka nije prikladna za faktorsku analizu. U tabeli 6.16 prikazana je korelaciona matrica za sve varijable i iz tabele se vidi da je ovaj uslov ispunjen. Na osnovu koeficijenata korelacione matrice i pripadajuće signifikantnosti dokazano je da je faktorska analiza opravdana, odnosno da postoji visoka zavisnost između promenljivih.

Tabela 6.15 KMO i Bartlet-ov test

KMO mera adekvatnosti uzorkovanja		0,582
Bartlet-ov test sferičnosti	Aproks. Hi-kvadrat	1908,552
	df	45
	Sig.	0,000

Iz tabele 6.16 utvrđeno je koje promenljive pokazuju najjače korelacione odnose. Visoke korelacije (koeficijenti korelacije $>0,8$) uočene su između UV ekstinkcije, TOC-a i potrošnje KMnO_4 , boje i prividne UV ekstinkcije, TOC-a i prave UV ekstinkcije. Umereno jake korelacije (0,5–0,7) nađene su kod odnosa mutnoće sa temperaturom i ukupnim alkalitetom, zatim sa bojom i provodljivošću.

Tabela 6.16 Pearson-ova korelaciona matrica za fizičko-hemijske parametre vode reke Save (2008–2010)

	Temp.	Mutnoća	Alkalitet	KMnO ₄	pH	Boja	Amonij.	Nitriti	Nitrati	Provod.	Prividna UV	Prava UV	TOC	Boja na 455	TSS
Temperatura	1,000														
Mutnoća	-0,604	1,000													
Alkalitet	0,189	-0,581	1,000												
KMnO ₄	-0,180	0,397	-0,177	1,000											
pH	0,352	-0,487	0,385	-0,240	1,000										
Boja	-0,455	0,739	-0,383	0,732	-0,520	1,000									
Amonijak	-0,208	0,234	0,014	-0,011	0,162	0,088	1,000								
Nitriti	-0,149	0,389	-0,322	0,568	-0,140	0,500	0,354	1,000							
Nitrati	-0,380	0,121	-0,009	0,306	0,053	0,246	0,294	0,400	1,000						
Provodljivost	0,288	-0,536	0,666	-0,245	0,282	-0,320	-0,076	-0,264	0,124	1,000					
Prividna UV	-0,236	0,390	-0,262	0,801	-0,275	0,590	-0,026	0,464	0,294	-0,432	1,000				
Prava UV	-0,184	0,346	-0,200	0,803	-0,234	0,543	0,041	0,457	0,242	-0,422	0,849	1,000			
TOC	-0,181	0,349	-0,204	0,804	-0,238	0,549	0,044	0,462	0,241	-0,426	0,849	1,000	1,000		
Boja na 455	-0,473	0,603	-0,353	0,732	-0,435	0,773	0,049	0,521	0,338	-0,475	0,915	0,722	0,724	1,000	
TSS	-0,070	0,168	-0,340	0,244	-0,249	0,272	0,087	0,239	-0,096	-0,464	0,520	0,288	0,291	0,533	1,000

Korelacioni koeficijenti iznad 0,6 su otkriveni između provodljivosti i alkaliteta, potrošnje KMnO_4 i boje i nitrita, boje na 455 nm i prave UV ekstinkcije i TOC-a. Uočen je veći broj korelacija između 0,5–0,6, npr. između boje i sadržaja nitrita, boje i pH, boje i UV-ekstinkcije i TOC-a, TSS i boje na 455 nm i prividne UV ekstinkcije.

Komunalitet (*communaliti*) predstavlja udeo varijanse određene izvorne varijable u ukupnoj varijansi (sumi varijansi svih varijabli u analizi) koji je objašnjen izdvojenim faktorima. Inicijalni pokazuje izvorne varijanse parametara, tako da suma te kolone daje generalizovanu varijansu, dok polje Ekstrakcioni pokazuje varijanse parametara po komponentama, odnosno visoka vrednost znači da određena izdvojena komponenta dobro reprezentuje originalnu promenljivu. Može se uočiti da su komunaliteti za parametre Mutnoća, Potrošnja KMnO_4 , Prividna UV, Prava UV, TOC i Boja na 455 veći od 0,8, što znači da izdvojeni faktori dobro reprezentuju originalne promenljive (Tabela 6.17).

Tabela 6.17 Komunaliteti izvornih varijabli

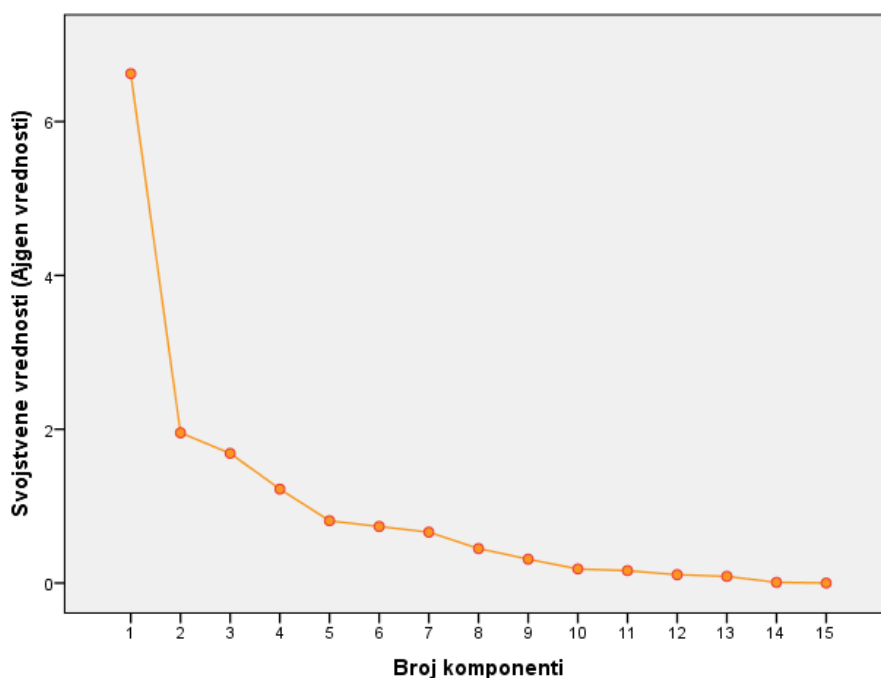
Parametar	Inicijalni	Ekstrakcioni
Temperatura	1,000	0,694
Mutnoća	1,000	0,831
Alkalitet	1,000	0,685
Potrošnja KMnO_4	1,000	0,851
pH	1,000	0,670
Boja	1,000	0,788
Amonijak	1,000	0,774
Nitriti	1,000	0,621
Nitrati	1,000	0,677
Provodljivost	1,000	0,766
Prividna UV ekstinkcija	1,000	0,905
Prava UV ekstinkcija	1,000	0,879
TOC	1,000	0,881
Boja na 455 nm	1,000	0,874
TSS	1,000	0,590

U sledećoj tabeli 6.18 prikazane su svojstvene vrednosti (ajgen vrednosti) za sve promenljive. Izdvajaju se samo one svojstvene vrednosti, tj. karakteristični koreni čija je vrednost veća od 1 (Kajzerov kriterijum), koji pokazuju koliko varijabiliteta je obuhvaćeno određenim faktorom. U ovom slučaju, na osnovu ovog kriterijuma zadržavaju se četiri faktora. Kolona % Varijanse pokazuje učešće izdvojenog faktora u ukupnom varijabilitetu, a kolona Kumulativni % pokazuje da odabrani faktori objašnjavaju ukupno preko 76 % varijanse koja postoji u originalnim varijablama, tako da je smanjenjem kompleksnosti podataka izgubljeno manje od 24 % originalnih informacija (Tabela 6.18).

Tabela 6.18 Objašnjenje ukupne varijanse preko svojstvenih vrednosti

Komp.	Inicijalne svojstvene vrednosti (Ajgen vrednosti)			Ekstrakcione sume kvadriranih opterećenja			Komponenta		
	Ukupno	% Varijanse	Kumul. %	Ukupno	% Varijanse	Kumul. %	Ukupno	% Varijanse	Kumul. %
1	6,624	44,158	44,158	6,624	44,158	44,158	4,823	32,153	32,153
2	1,954	13,026	57,184	1,954	13,026	57,184	2,736	18,239	50,392
3	1,686	11,240	68,423	1,686	11,240	68,423	2,247	14,981	65,373
4	1,222	8,146	76,569	1,222	8,146	76,569	1,679	11,196	76,569
5	0,810	5,397	81,966						
6	0,735	4,901	86,867						
7	0,662	4,411	91,278						
8	0,448	2,990	94,268						
9	0,311	2,071	96,339						
10	0,183	1,220	97,558						
11	0,162	1,079	98,637						
12	0,108	0,722	99,360						
13	0,087	0,581	99,940						
14	0,009	0,060	100,000						
15	3,636E-5	0,000	100,000						

Dijagram prevoja (*eng.* Scree plot) pomaže pri određivanju optimalnog broja faktora. Ako se svojstvene vrednosti po komponentama predstave grafički jednostavnim linijskim grafikom, tada ostatak komponenti, nakon maksimalne zakrivljenosti, predstavlja faktorski „otpad” pa se može zanemariti. Ovaj grafik pokazuje jasan prelom posle druge komponente, kao što je prikazano na slici 6.21, što znači da bi trebalo zadržati prve dve komponente, koje objašnjavaju ukupno 57,2 % varijanse (Katel).⁶⁵



Slika 6.21 Dijagram prevoja svojstvenih vektorskih vrednosti glavnih komponenti
(*Scree plot*)

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.

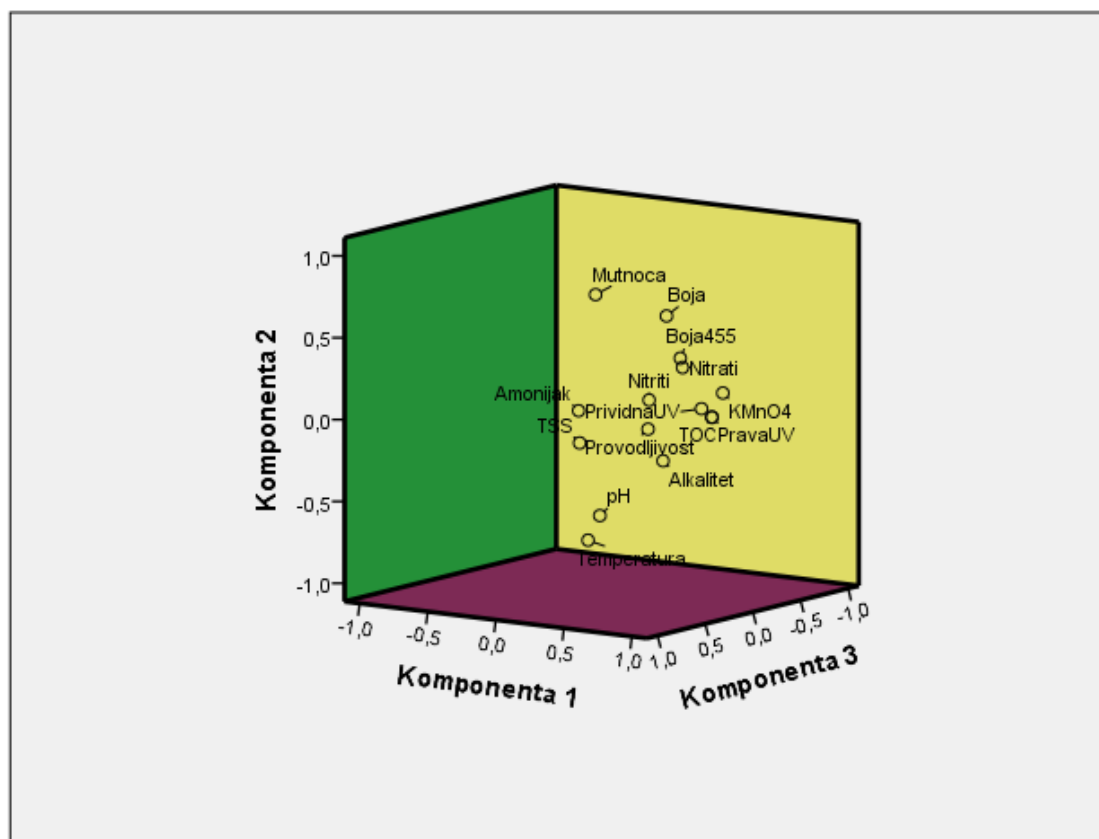
U tabeli 6.19 posmatrajući apsolutne vrednosti uočava se koja varijabla najbolje opisuje odgovarajući faktor, odnosno nosi najviše informacija.

Tabela 6.19 Prvo određivanje faktora^a

Parametar	Komponenta			
	1	2	3	4
Boja na 455	0,931	0,043	-0,025	-0,073
Prividna UV	0,877	0,280	-0,242	0,014
TOC	0,829	0,378	-0,226	0,004
Prava UV	0,826	0,382	-0,227	0,001
Boja	0,823	-0,106	0,161	-0,270
Potrošnja KMnO ₄	0,817	0,392	-0,095	-0,141
Mutnoća	0,698	-0,487	0,312	-0,103
Nitriti	0,630	0,183	0,284	0,332
Provodljivost	-0,590	0,485	0,225	-0,364
TSS	0,479	-0,202	-0,362	0,433
Alkalitet	-0,496	0,615	0,076	-0,233
pH	-0,478	0,483	0,087	0,447
Amonijak	0,131	0,054	0,643	0,583
Nitrati	0,326	0,405	0,636	-0,043
Temperatura	-0,463	0,309	-0,547	0,292

a. Ekstrakcioni metod: PCA

U slučaju **prvog faktora** to su promenljive: boja na 455, prividna UV i prava UV ekstinkcija, TOC, boja, potrošnja KMnO_4 , mutnoća, nitriti, provodljivost i ukupne suspendovane materije (TSS). **Drugom faktoru** pripadaju varijable: alkalitet i pH, **trećem** faktoru amonijak, nitrati i temperatura, dok je **četvrti** faktor opisan svakim od parametara ali u manjoj meri. Nakon primene Varimaks rotacije i promene do koje je došlo kod raspodele faktora grafička interpretacija izgleda kao na slici 6.22.



Slika 6.22 Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja u 3D prostoru

Na osnovu grafičke interpretacije i matrice sa odgovarajućim faktorima prikazanim u Tabeli 6.20, nakon izvršene rotacije, **prvom faktoru** pripadaju promenljive, 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** sada pripadaju parametri amonijak, nitriti i nitrati. U tabeli 6.20

prikazana su samo faktorska opterećenja iznad 0,3, jer manja nisu značajna sa aspekta signifikantnosti (značajnosti). Kao što se vidi iz tab. 6.17, ima puno promenljivih sa visokim koeficijentima opterećenja, preko 0,8. 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 6.20 Rotirana matrica glavnih komponenti^a sa vrednostima faktorskih opterećenja

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

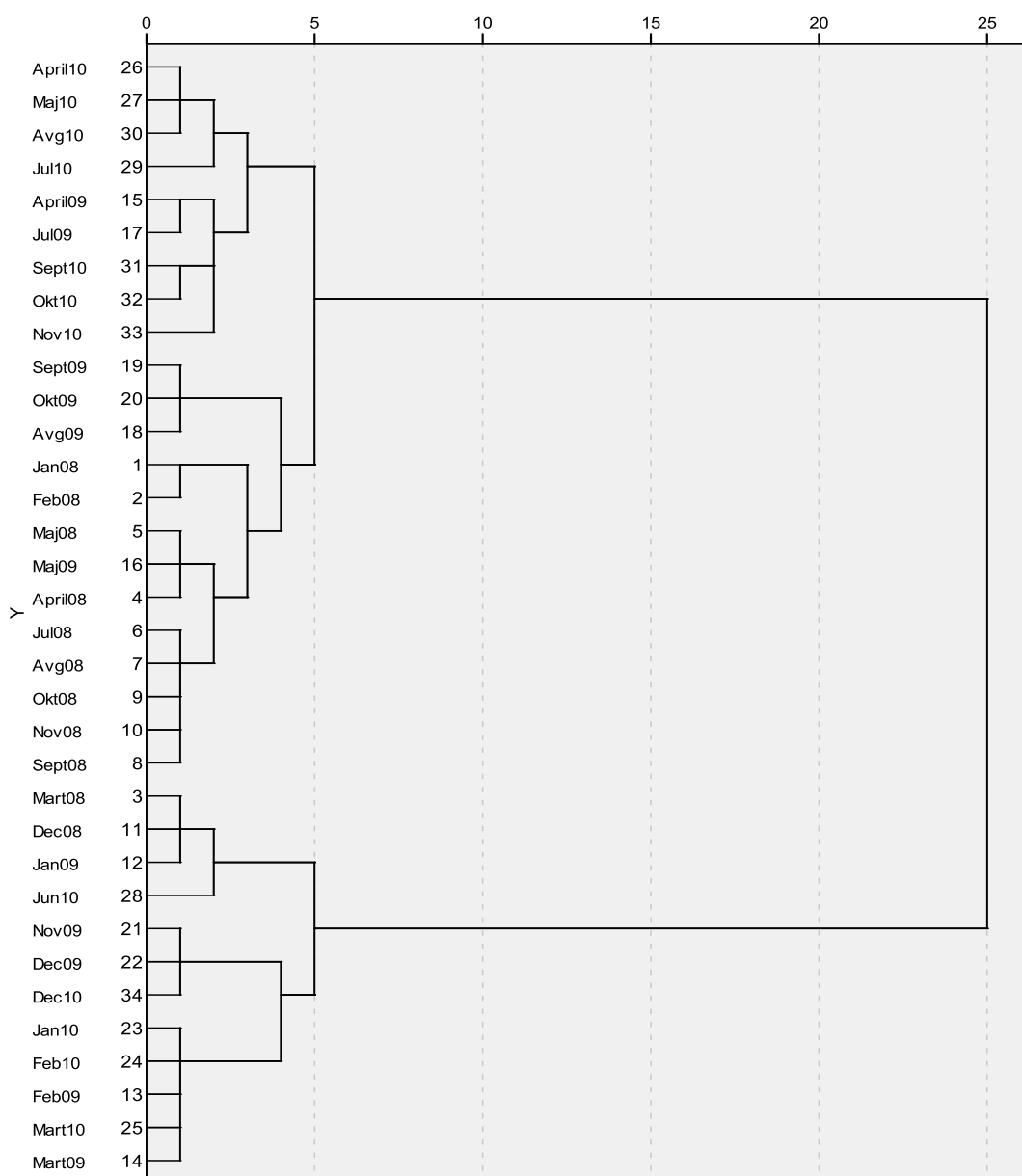
a. Ekstrakcioni metod: PCA.

Rotacija: *Varimax* sa Kaiserovom normalizacijom.

Prvi faktor koji obuhvata najveći procenat varijanse čak 44,2 % sastoji se uglavnom od prave i prividne UV ekstinkcije i TOC-a (>0,9), boje i potrošnje KMnO₄ (>0,75) sa visokim vrednostima opterećenja u ovom faktoru. Glavni predstavnici drugog faktora su mutnoća, pH, boja i temperatura, koja ima visok negativan koeficijent (-0,787), dok je mutnoća sa sličnom samo pozitivnom vrednošću (0,788). Ovaj faktor objašnjava 13 % varijanse. Provodljivost, alkalitet i TSS pronađene su kao promenljive sa visokim opterećenjem u trećem faktoru, koji je odgovoran za 11,2 % ukupne varijanse. Četvrti faktor sa 8,15 % od ukupne varijanse sastoji samo od NH₄⁺, NO₃⁻ i NO₂⁻, dakle od svih oblika azota, a dominantan je amonijačni oblik (0,867). Ostale varijable imaju relativno niska opterećenja u ovom faktoru.

6.2.2.2 Klasteraska 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. Kako je početnom analizom primenom metode najbližih suseda (KNN) dobijen izuzetno veliki broj grupa, primenjen je *Ward*-ov metod, gde su izdvojena tri klastera, kao na slici 6.23.



Slika 6.23 Dendrogram klasteraska analize uzoraka voda dobijen primenom *Ward Linkage* metode

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

Da bi proverili ispravnost odluke o grupisanju i izdvajanju tri klastera koja je rezultat HCA metode, urađena je i nehijerarhijska metoda i to brza *K-means* metoda. Ona će potvrditi ili opovrgnuti prethodnu odluku.

Kod **nehijerarhijske metode** *K-means*¹¹⁸ (K-sredina) počinje se konstrukcijom centra inicijalnih klastera, u kome se vidi pripadnost slučaja klasteru i euklidska udaljenost kao što je prikazano u Tabeli 6.21.

Tabela 6.21 Pripadnost ispitivanog entiteta klasteru

Uzorak	Mesec	Klaster	Udaljenost
1	Jan 08	1	0,582
2	Feb 08	1	0,461
3	Mart 08	3	0,501
4	April 08	1	0,376
5	Maj 08	1	0,338
6	Jul 08	1	0,464
7	Avg 08	1	0,372
8	Sept 08	1	0,371
9	Okt 08	1	0,433
10	Nov 08	1	0,231
11	Dec 08	3	0,607
12	Jan 09	3	0,516
13	Feb 09	3	0,302
14	Mart 09	3	0,417
15	April 09	3	0,561
16	Maj 09	1	0,426
17	Jul 09	2	0,308
18	Avg 09	2	0,570
19	Sept 09	2	0,390
20	Okt 09	2	0,423
21	Nov 09	1	0,470
22	Dec 09	3	0,487
23	Jan 10	3	0,405
24	Feb 10	3	0,428
25	Mart 10	3	0,427
26	April 10	2	0,426
27	Maj 10	2	0,370
28	Jun 10	3	0,599
29	Jul 10	1	0,741
30	Avg 10	2	0,384
31	Sept 10	1	0,442
32	Okt 10	1	0,351
33	Nov 10	1	0,537
34	Dec 10	3	0,703

Tabela finalnih centara klastera je izračunata kao sredina svih varijabli unutar klastera. Finalni centri klastera reprezentuju karakteristike, odnosno vrednosti merenih parametara tipičnog entiteta, tj. meseca u godini za svaki klaster (Tabela 6.22).

U **prvom klasteru**, koji izdvaja celu godinu 2008. kao godinu u kojoj ne postoje tolika odstupanja u vrednostima merenih pokazatelja, u posmatranim mesecima vrednosti merenih parametara su pretežno u granicama MDK.

U **drugom klasteru** vrednosti merenih parametara ne pokazuju veća odstupanja u letnjim mesecima 2009. godine i prolećnim mesecima 2010. godine. Vrednosti merenih parametara su u tim mesecima pretežno povišene.

Treći klaster pokazuje vrednosti merenih parametara u zimskim mesecima sve tri godine, gde se može uočiti da su mereni pokazatelji u zimskom periodu u sve tri godine imali slične vrednosti.

Na osnovu toga može se zaključiti da su hijerarhijska i nehijerarhijska analiza dale približno iste rezultate posmatrajući izmerene vrednosti parametara u mesecima sve tri godine, s malom razlikom u drugom klasteru gde nehijerarhijska analiza izdvaja samo letnje i prolećne mesece dve godine (2009. i 2010.), dok hijerarhijska pretežno izdvaja 2010. godinu, ali takođe ne uzimajući u obzir zimske mesece.

Tabela 6.22 Finalni klaster centri

Parametar	Klaster		
	1	2	3
Temperatura	1,158	1,300	0,858
Mutnoća	0,8590	0,6835	1,3659
Alkalitet	1,551	1,549	1,526
KMnO ₄	0,9618	0,9442	1,0043
pH	8,0	7,8	7,7
Boja	1,262	1,226	1,547
Amonijak	2,321	2,024	2,277
Nitriti	1,600	1,538	1,671
Nitrati	0,736	0,657	0,739
Provodljivost	2,5938	2,6004	2,5660
Prividna UV	1,839	1,838	1,917
Prava UV	1,736	1,681	1,797
TOC	0,417	0,362	0,479
Boja na 455	1,041	1,031	1,279
TSS	1,148	1,368	1,364

U narednoj tabeli 6.23 prikazano je euklidsko odstojanje između krajnjih centara klastera. Veće odstojanje između klastera odgovara većim razlikama među mesecima u

godini u pogledu merenih karakteristika parametara u tim klasterima. U ovom slučaju klasteri 1 i 2 su najbližiji, dok je najveća razlika između klastera 2 i 3, odnosno između obuhvaćenih meseci 2010. godine i zimskih meseci svih godina.

Tabela 6.23 Sličnost klastera na osnovu razlike između finalnih klaster centara

Klaster	1	2	3
1		0,476	0,778
2	0,476		0,979
3	0,778	0,979	

Doprinos varijabli grupisanju u klaster preko Anova testa koji je pokazao značajnost tzv. signifikantnost (Sig.<0,05) prikazan je u Tabeli 6.24.

Tabela 6.24 Uticaj varijabli u razdvajanju grupa

Parametar	Klaster		Greška		F	Sig.
	Srednja kvadratna	df	Srednja kvadratna	df		
Temperatura	0,509	2	0,040	31	12,833	0,000
Mutnoća	1,303	2	0,019	31	66,878	0,000
Alkalitet	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	0,344	2	0,017	31	19,893	0,000
Amonijak	0,220	2	0,033	31	6,645	0,004
Nitriti	0,041	2	0,016	31	2,566	0,093
Nitrati	0,018	2	0,004	31	4,187	0,025
Provodljivost	0,004	2	0,001	31	4,600	0,018
Prividna UV	0,024	2	0,007	31	3,587	0,040
Prava 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	0,226	2	0,021	31	10,604	0,000
TSS	0,198	2	0,035	31	5,590	0,008

Prethodna tabela pokazuje da su gotovo sve varijable (12 ukupno) učestvovala u razdvajanju grupa, osim varijabli: nitriti, prava UV ekstrakcija 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.

6.2.2.3 Diskriminaciona analiza

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. Prvo se određuje ima li razlika između grupa entiteta ili su grupe jednake. Rezultati su prikazani u tabeli 6.25.

Najpre se postavljaju hipoteze da li je varijabla učestvovala ili nije u klasifikaciji grupa.

Tabela 6.25 Test jednakosti grupa varijabli

Parametar	Wilks-ova Lambda	F	df1	df2	Sig.
Temperatura	0,247	30,409	3	30	0,000
Mutnoća	0,628	5,923	3	30	0,003
Alkalitet	0,798	2,533	3	30	0,076
KMnO ₄	0,817	2,234	3	30	0,105
pH	0,851	1,746	3	30	0,179
Boja	0,700	4,283	3	30	0,012
Amonijak	0,928	0,775	3	30	0,517
Nitriti	0,857	1,674	3	30	0,194
Nitrati	0,867	1,529	3	30	0,227
Provodljivost	0,670	4,927	3	30	0,007
Prividna UV	0,821	2,186	3	30	0,110
Prava UV	0,850	1,765	3	30	0,175
TOC	0,841	1,888	3	30	0,153
Boja na 455 nm	0,739	3,532	3	30	0,027
TSS	0,656	5,241	3	30	0,005

Iz tabele se može videti da se u svim slučajevima prihvata hipoteza Ho, da su sezone jednake s obzirom na vrednosti merenih parametara, osim u slučaju varijabli: temperatura, mutnoća, boja, provodljivost, boja na 455 nm i ukupne suspendovane materije (TSS) koje su doprinele klasifikaciji, odnosno varijaciji kvaliteta vode u sezonama. Tabela 6.26 pokazuje svojstvene vrednosti 3,482 za prvu i 0,461 za drugu

diskriminacionu funkciju, kao i Spirmanov koeficijent kanoničke korelacije između nominalne i intervalne varijable, koji u 88 % slučajeva kod prve diskriminacione funkcije govori da se na osnovu temperature, provodljivosti, boje, mutnoće, boje na 455 nm, prave UV ekstinkcije, TOC, nitrata, KMnO_4 , nitrita i alkaliteta može predvideti o kom se godišnjem dobu radi, dok se kod druge u samo 56 % slučajeva na osnovu TSS, pH, prividne UV ekstinkcije i amonijaka može predvideti koja je sezona, kao što je predstavljeno u tabeli 6.26. Vrednosti korelacije svake varijable sa diskriminacionom funkcijom mogu se videti u Tabeli 6.27.

Tabela 6.26 Koeficijent kanoničke korelacije

Funkcija	Svojtvena vrednost	% Varijanse	Kumulativno %	Kanonički koeficijent
1	3,482 ^a	88,3	88,3	0,881
2	0,461 ^a	11,7	100,0	0,562

a. Prve dve kanoničke diskriminacione funkcije su bile korišćene u analizi.

Tabela 6.27 Koeficijenti korelacije parametara i diskriminacionih funkcija

Parametar	Funkcija	
	1	2
Temperatura	0,924*	-0,382
Provodljivost ^a	0,375*	-0,076
Boja ^a	-0,363*	0,110
Mutnoća ^a	-0,345*	0,114
Boja na 455 ^a	-0,344*	0,316
Prava UV ^a	-0,325*	0,146
TOC ^a	-0,322*	0,132
Nitrati ^a	-0,242*	0,169
KMnO_4 ^a	-0,215*	0,194
Nitriti ^a	-0,155*	0,114
Alkalitet ^a	0,095*	-0,091
TSS	0,144	0,990*
pH ^a	-0,019	-0,322*
PrividnaUV ^a	-0,226	0,314*
Amonijak ^a	-0,073	-0,170*

* Najveća apsolutna korelacija između svake promenljive i jedne diskriminativne funkcije

a. Ova promenljiva ne koristi se u analizi .

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

Na osnovu vrednosti Wilksove Lambda i signifikantnosti, pokazano je da su obe diskriminacione funkcije statistički značajne i da postoji diskriminacija po sezonama (Tabela 6.28).

Tabela 6.28 Diskriminacijska funkcija Wilks-ova Lambda

Test funkcija	Wilks-ova Lambda	Hi-kvadrat	df	Sig.
1 preko 2	0,153	56,379	6	0,000
2	0,684	11,380	2	0,003

U tabeli 6.29 su pokazani koeficijenti, odakle se može videti da su zimi obe promenljive i temperatura i suspendovane materije najniže, a najviše tokom letnjih meseci.

Tabela 6.29 Koeficijenti klasifikacijske funkcije

Parametar	Sezona			
	Zima	Proleće	Leto	Jesen
Temperatura	0,539	1,169	1,896	1,278
TSS	0,325	0,574	0,589	0,369
(Konstanta)	-5,420	-16,559	-30,557	-14,109

Fišerova linearna diskriminantna funkcija

U tabeli 6.30 može se videti da je 79,4 % originalne raspodele dobro urađeno, mada je očekivan bolji rezultat mogućnosti praktične primene, odnosno jedino u zimskom i letnjem periodu moguće je izvršiti apsolutno tačno predviđanje, dok u prolećnom i jesenjem periodu može doći do greške. Validacija rezultata je pokazala malo lošije rezultate, odnosno da je samo u zimskom periodu moguće izvršiti tačno predviđanje na osnovu merenih parametara, dok u ostalim sezonama nije.

Tabela 6.30 Klasifikacija rezultata^{b,c} primenom stepenaste metode DA

			Predviđeno članstvo u grupi				Ukupno
			Zima	Proleće	Leto	Jesen	
Originalna	Slučaj	Zima	9	0	0	0	9
		Proleće	1	6	1	1	9
		Leto	0	0	7	0	7
		Jesen	2	0	2	5	9
	%	Zima	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0
		Proleće	11,1	66,7	11,1	11,1	100,0
		Leto	0,0	0,0	100,0	0,0	100,0
		Jesen	22,2	0,0	22,2	55,6	100,0
Unakrsna- validacija ^a	Slučaj	Zima	9	0	0	0	9
		Proleće	1	6	1	1	9
		Leto	0	1	6	0	7
		Jesen	2	0	2	5	9
	%	Zima	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0
		Proleće	11,1	66,7	11,1	11,1	100,0
		Leto	0,0	14,3	85,7	0,0	100,0
		Jesen	22,2	0,0	22,2	55,6	100,0

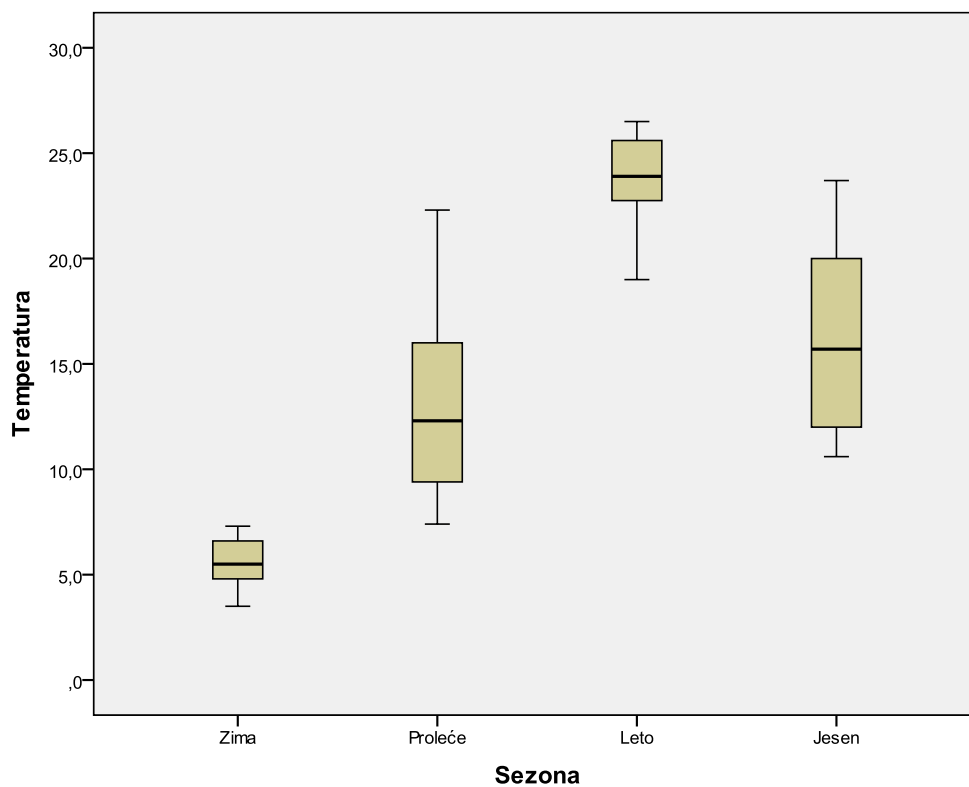
a. Cross-validacija se vrši samo za one slučajeve u analizi. U unakrsnoj tzv. cross validaciji, svaki slučaj je klasifikovan po funkcijama izvedenim iz svih ispitivanih slučajeva osim tog slučaja .

b. 79,4 % originalno grupisanih objekata je ispravno klasifikovano.

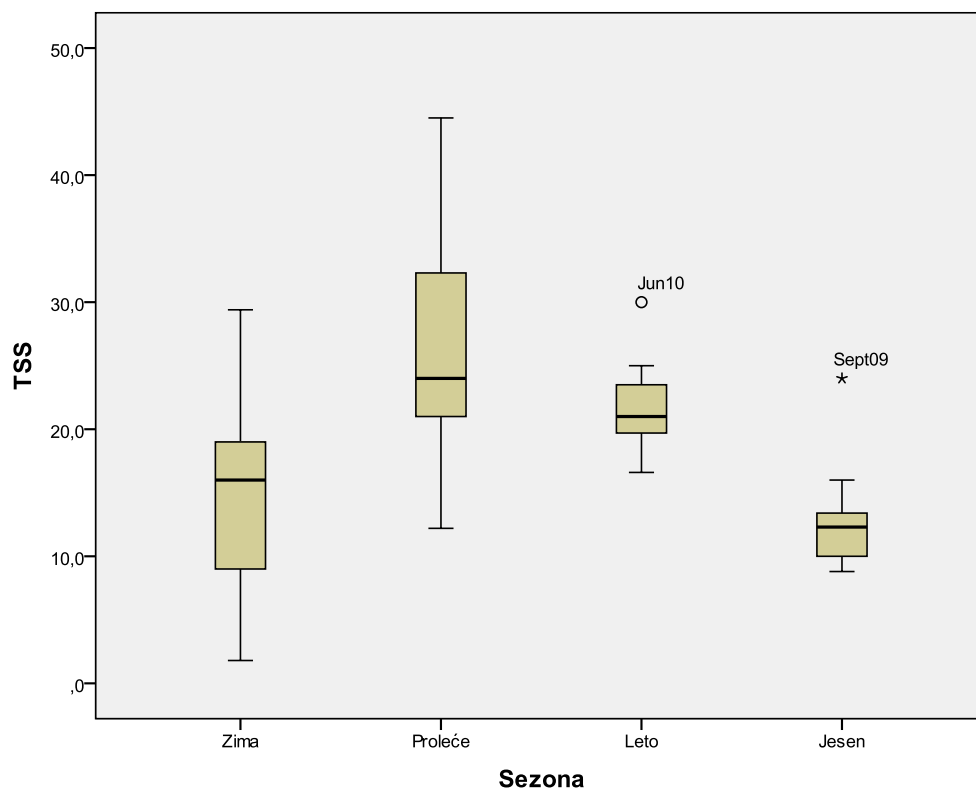
c. 76,5 % unakrsnom validacijom grupisanih objekata je ispravno klasifikovano.

Na narednim dijagramima (Slika 6.24 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 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.

a)



b)



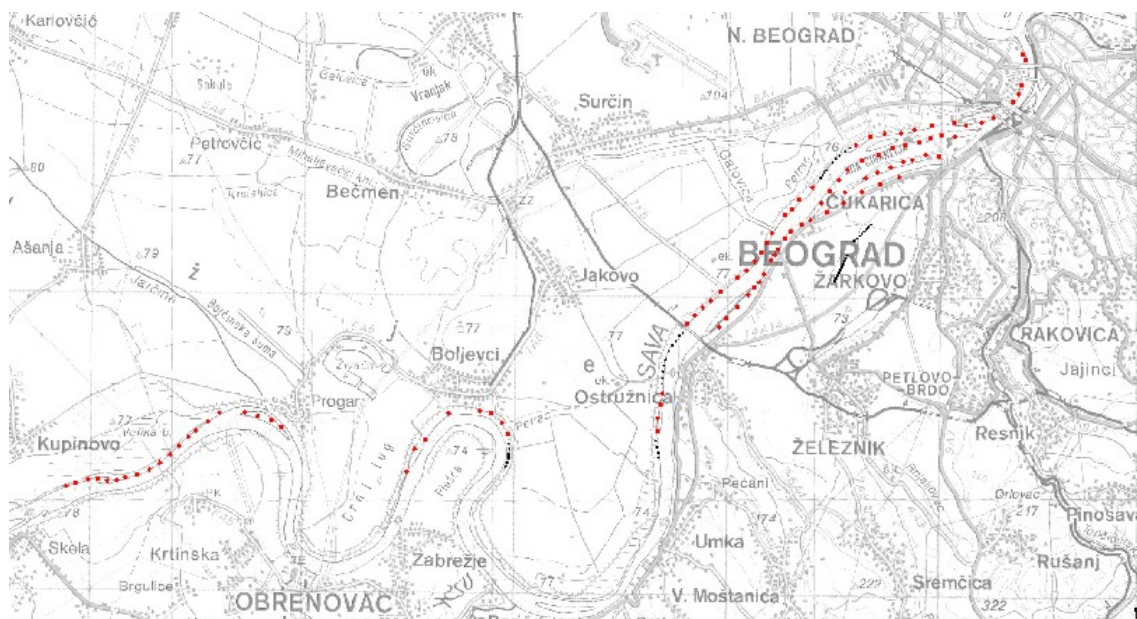
Slika 6.24 Vremenska varijacija parametara po sezonama u reci Savi, vodozahvat Makiš, a) temperatura b) ukupne suspendovane materije

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.

7. ANALIZA PODZEMNIH VODA – HEMOMETRIJSKI PRISTUP

Trinaest hemijskih i fizičko-hemijskih parametara kvaliteta uzoraka vode iz reni bunara u priobalju reke Save, analizirani su multivarijacionim statističkim metodama da bi se izvršila karakterizacija distribucije podzemnih voda na području grada Beograda. Među 13 ispitivanih parametara izabrani su: temperatura, mutnoća, boja, pH, provodljivost, potrošnja KMnO_4 , ukupna tvrdoća i nekoliko katjona i anjona (NO_2^- , NO_3^- , amonijak izražen kao NH_4^+ , Cl^- , Fe ukupno, Mn^{2+}). Uzorkovanje je obavljeno u periodu 2008–2010. godine. U statističkoj analizi korišćene su metode analize glavnih komponenata zajedno sa faktorskom analizom, za redukciju podataka i izbor ključnih promenljivih, klasterska analiza i diskriminaciona analiza, za grupisanje entiteta u grupe ili klastere, izdvajanje parametara unutar entiteta koji su najviše doprineli sezonskoj varijaciji vode i procenu sličnosti između različitih bunara, po sezonama i godinama praćenja. Na ovaj način izvršena je kompletna multivarijaciona analiza trogodišnje baze podataka, sa mesečnom frekvencijom merenja parametara i izvršeno modelovanje podataka i predviđanje mogućih varijacija karakteristika podzemnih voda. Značajna razlika u sastavu vode je utvrđena između sezona i godina uzorkovanja.

Baza podataka je formirana kao matrica od 36 uzoraka iz ispitivanih reni bunara u priobalju reke Save i 13 merenih parametara (varijable). Prikupljanje uzoraka, neposredno organizuje i sprovodi JKP BVK u okviru svojih pogona (Bežanija, Banovo brdo i Bele vode). Uzorci su uzorkovani i analizirani tokom trogodišnjeg perioda 2008–2010. Na slici 7.1 prikazana je mapa izvorišta podzemnih voda (bunara) u sistemu sirovih voda Beogradskog vodovoda. Uzorkovanje je u svim slučajevima vršeno prikupljanjem voda na dubini od oko 4 m. Uzorci su prikupljeni u 50 ml polietilenske cevi centrifuge a posle prečišćavani 60 s, a u cilju eliminisanja ostataka zaostalih u cevima; cevi su u potpunosti ispunjene da bi se izbegao *Headspace* efekat. Uzorci su transportovani u frižiderima i čuvani na 0°C do analize.



Slika 7.1 Beogradski vodovodni sistem

Sirova voda, mapa beogradskih izvorišta (bunara) podzemnih voda

Svih trinaest hemijskih i fizičko-hemijskih parametara, koji su mereni u uzorcima podzemne vode u JKP BVK tokom trogodišnjeg monitoringa, navedeni su u tabeli 7.1, zajedno sa naznakom analitičke tehnike koja se koristi za njihovo određivanje. Sve analitičke metode predstavljaju standardne metode definisane odgovarajućim standardima (EPA, ISO).

Tabela 7.1 Mereni parametri, korišćene oznake i jedinice i analitičke metode

Parametar	Oznaka	Jedinica	Analitičke metode
Temperatura	T	°C	Termometrija
Mutnoća	Turb	NTU	Turbidimetrija
Boja	Boja	Pt-Co skala	Kolorimetrija
pH-vrednost	pH	pH-skala	Potencimetrija
Provodljivost	Kond	μS/cm	Konduktometrija
Potrošnja KMnO ₄	KMnO ₄	mg/L	Titracija
Amonijak, NH ₄ ⁺	NH ₄	mg/L	Spektrofotometrija
Nitriti	NO ₂	mg/L	Spektrofotometrija
Nitrati	NO ₃	mg/L	Spektrofotometrija
Hloridi	Cl	mg/L	ISE
Ukupno gvožđe	Fe	mg/L	AAS
Ukupni mangan	Mn	mg/L	AAS
Ukupna tvrdoća	Tvrdoća	dH	Kompleksometrijska titracija

U tabeli 7.2. prikazane su prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti i standardna devijacija za svaki ispitivani parametar.

Tabela 7.2 Deskriptivna statistika rezultata analize fizičko-hemijskih parametara kvaliteta podzemne vode – PP Bežanija

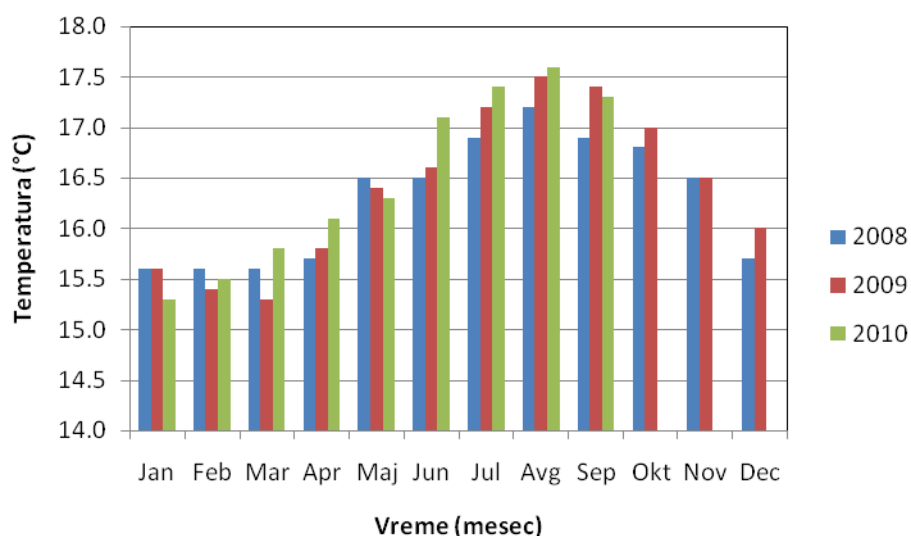
Parametar	Veličina uzorka	min	max	Srednja vrednost	Standardna devijacija
Temperatura	36	15,3	17,6	16,4	0,7
Boja	36	41	88	60	11
Mutnoća	36	6,82	15,41	10,08	2,01
pH-vrednost	36	7,50	7,79	7,62	0,10
Provodljivost	36	591	693	660	23,3
Potrošnja KMnO ₄	36	4,27	5,37	4,62	0,27
Amonijak, NH ₄ ⁺	36	0,61	0,84	0,73	0,05
Hlorid-joni, Cl ⁻	36	28,0	33,0	31,0	1
Nitriti, NO ₂ ⁻	36	0,006	0,012	0,009	0,002
Nitrati, NO ₃ ⁻	36	0,60	1,22	0,79	0,17
Ukupno gvožđe, Fe	36	0,8	1,7	1,2	0,2
Ukupni mangan, Mn	36	0,36	0,61	0,45	0,06
Ukupna tvrdoća	36	16,50	19,70	18,52	0,69

7.1 PRIKAZ REZULTATA VREMENSKE/SEZONSKE VARIJACIJE

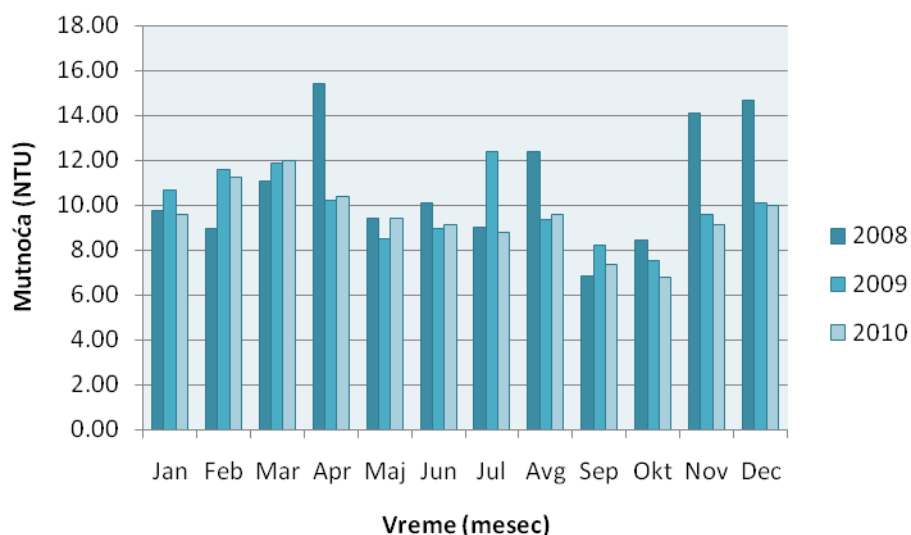
PODZEMNE SAVSKE VODE

Sirova podzemna voda sa pogona Bežanija, prikupljena iz reni bunara u priobalju reke Save, sadrži izuzetno niske koncentraciju svih ispitivanih elemenata. Koncentracije amonijaka, nitrata, hlorida, su u svim uzorcima bile znatno ispod MDK koje se odnose na sirovu vodu I i II klase,²⁹ a takođe neznatno variraju u pojedinačnim uzorcima, što ukazuje da dolazi do sezonskih promena usled promene temperature vode, povećane količine padavina, otapanja snega i leda. Zabeležen je porast koncentracija nitrita, gvožđa, mangana i mutnoće iznad MDK, koje su propisane našim pravilnikom u pojedinim sezonama, a što može biti česta pojava kada su podzemne vode u pitanju.

Na slikama 7.2–7.7 prikazane su sezonske varijacije ispitivanih parametra u poređenju sa vrednošću MDK. Svi parametri mereni su odmah u laboratorijama i službama JKP BVK i baze podataka su preuzete od kontrolnih službi. Trogodišnja baza odmah je podvrgnuta sređivanju, tzv. „čišćenju” od grubih grešaka, otkrivanju autlajera, standardizaciji varijabli i transformaciji podataka za multivarijacionu analizu.

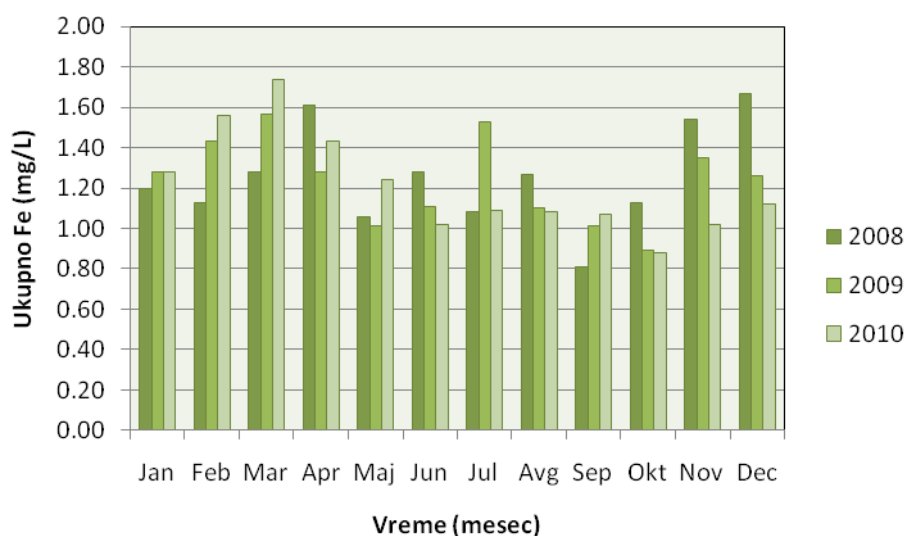


Slika 7.2 Vremenska varijacija temperature, PP Bežanija uporedni prikaz za period 2008-2010.

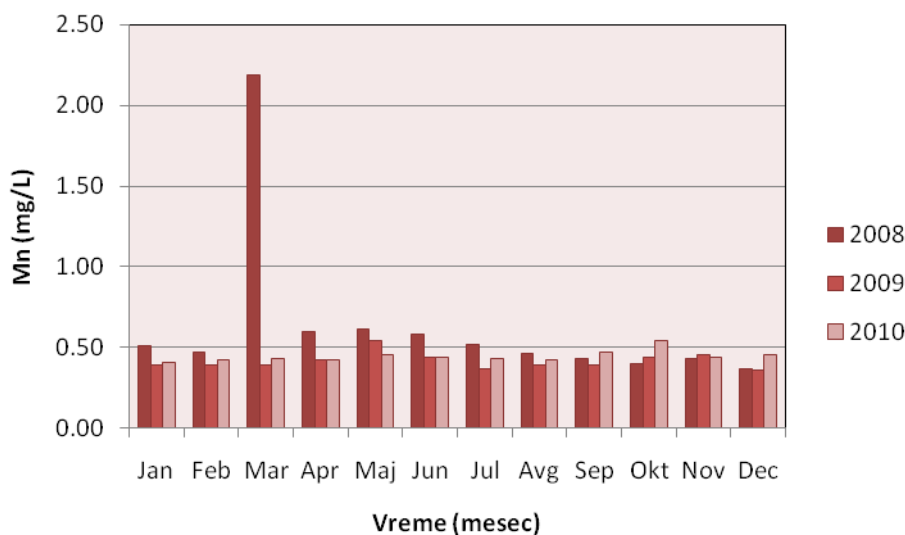


Slika 7.3 Vremenska varijacija mutnoće, PP Bežanija uporedni prikaz za period 2008-2010.

Temperaturne oscilacije u skladu su sa vrednostima temperature za podzemne vode, i ne podležu u onoj meri u kojoj podležu površinske vode uticaju klimatskih uslova i spoljne temperature. U sve tri godine bila je vrlo slična varijabilnost vode u pogledu temperature, dok je mutnoća najviše varirala u toku 2008. godine i dostigla maksimalne vrednosti u aprilu, novembru i decembru 2008. godine (vlažna sezona).

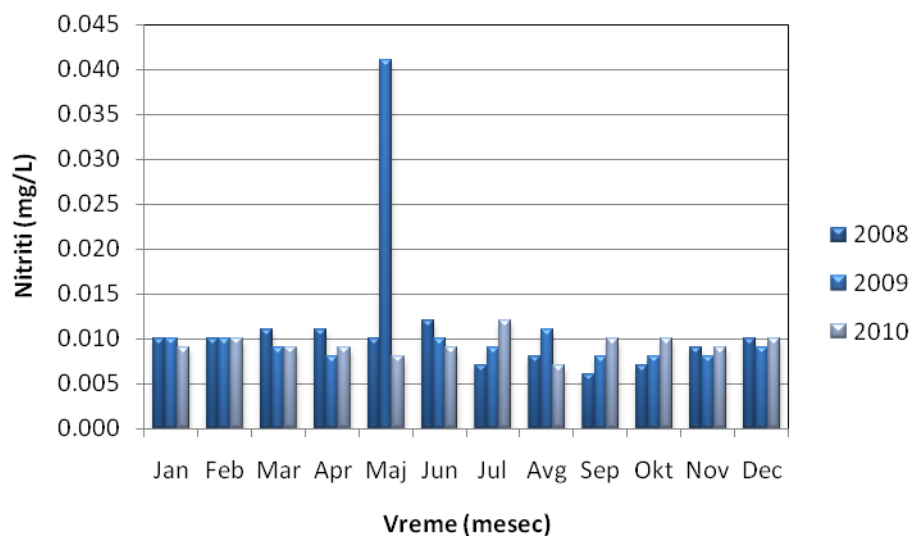


Slika 7.4 Vremenska varijacija sadržaja gvožđa, PP Bežanija uporedni prikaz za period 2008-2010.

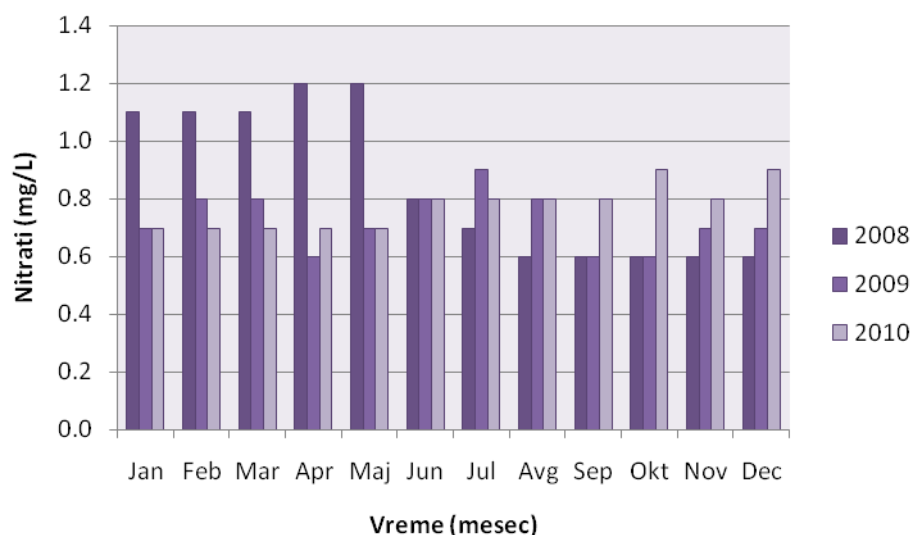


Slika 7.5 Vremenska varijacija sadržaja mangana, PP Bežanija uporedni prikaz za period 2008-2010.

Sezonska varijacija gvožđa bila je slična u sve tri godine praćenja, pri čemu su najviše vrednosti zabeležene u toku vlažne sezone (proleće, zima), što je obično praćeno i sniženom koncentracijom rastvorenog kiseonika, povećanom mutnoćom i ukupnim suspendovanim materijama. Najveća varijabilnost sadržaja gvožđa zabeležena je u toku 2009., dok su najviše vrednosti zabeležene u proleće 2010. i u toku zimskih meseci 2008. Za razliku od gvožđa, mangan je kao što se vidi na slici 7.5 ujednačen u svim sezonama i godinama praćenja. Jedini ekstrem je zabeležen u martu 2008. godine.



Slika 7.6 Vremenska varijacija sadržaja nitrita, PP Bežanija uporedni prikaz za period 2008-2010



Slika 7.7 Vremenska varijacija sadržaja nitrata, PP Bežanija uporedni prikaz za period 2008-2010

Interesantan slučaj zabeležen je za nitrite u maju 2009., gde je zabeležena izuzetno visoka koncentracija, što može da ukaže na fekalnu zagađenost vode, verovatno usled priliva nekih otpadnih voda iz septičkih jama i poljoprivrednih domaćinstava iz prigradskih oblasti. Za nitrata najveće koncentracije zabeležene su u zimskoj i prolećnoj sezoni 2008. (vlažna sezona) i mogu biti posledica prekomernog korišćenja veštačkih đubriva u ruralnim i poljoprivrednim oblastima u priobalju Save.

7.2 PRIMENA MULTIVARIJACIONIH METODA ANALIZE

7.2.1 Faktorska analiza i analiza glavnih komponenata FA/PCA

U cilju istraživanja značaja svake promjenljive u varijaciji kvaliteta podzemne vode, i, u isto vreme, da se pojednostavi originalna struktura podataka, prvi korak u statističkoj analizi bio je izdvajanje glavnih komponenti iz prvobitnog skupa podataka.

Analiza glavnih komponenata je primenjena na matrici od 36 opservacija i 13 promjenljivih pomoću statističkih programa. U cilju eliminisanja netipičnih tačaka koje odstupaju od normalne linearne raspodele, tzv. *outliera*, svaka promjenljiva je povrgnuta log-transformaciji. Nakon pripreme podataka i formiranja matrice promjenljivih, proverena je podobnost ove matrice za PCA/FA analizu, izračunavanjem pokazatelja kao što su: KMO i Bartlet-ov test sferičnosti. KMO parameter je iznosio 0,630, a za Bartlet-ov test značajnost je bila 0 ($p < 0,05$).

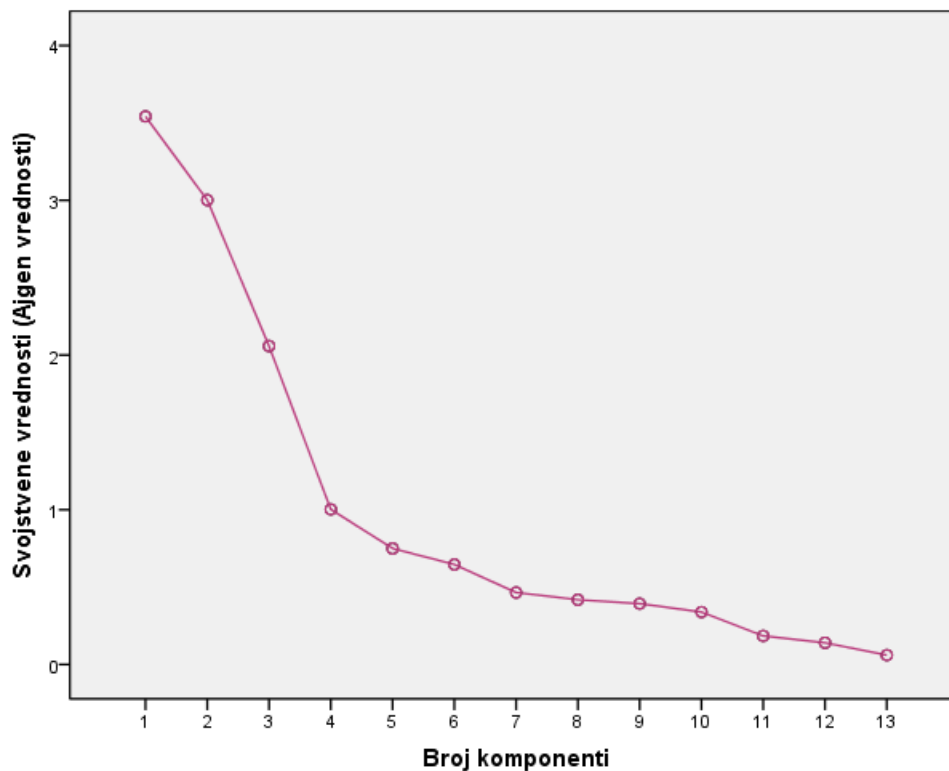
U tabeli 7.3 prikazani su rezultati PCA sprovedeni na uzorcima podzemnih voda sa pogona Bežanija.

Tabela 7.3 Rezultati PC analize za uzorke podzemnih voda iz sistema PP Bežanija

Kompon.	Inicijalne svojstvene vrednosti (Ajgen vrednosti)			Ekstrakcione sume kvadriranih opterećenja			Rotirane sume kvadriranih opterećenja		
	Ukupno	% Var.	Kumul. %	Ukupno	% Var.	Kumul. %	Ukupno	% Var.	Kumul. %
1	3,552	27,325	27,325	3,552	27,325	27,325	3,476	26,741	26,741
2	3,019	23,224	50,549	3,019	23,224	50,549	2,246	17,278	44,018
3	2,095	16,119	66,668	2,095	16,119	66,668	2,122	16,322	60,340
4	1,001	7,703	74,370	1,001	7,703	74,370	1,824	14,030	74,370
5	0,745	5,734	80,105						
6	0,642	4,936	85,041						
7	0,461	3,550	88,591						
8	0,404	3,106	91,697						
9	0,392	3,012	94,709						
10	0,331	2,543	97,252						
11	0,178	1,370	98,622						
12	0,123	0,943	99,565						
13	0,057	0,435	100,000						

Kao što se iz tabele 7.3 vidi četiri komponente imaju svojstvene vrednosti preko 1, pri čemu četvrta komponenta je na samoj granici (1,001) za Kajzerov kriterijum, pa bi za dalju analizu mogle biti zadržane samo prve tri komponente PC1–PC3, koje objašnjavaju 66,7 % ukupne varijanse, od čega PC1 27,3, PC2 23,2 i PC3 16,1 % ukupne varijanse. Rezultati dobijeni korelacionom analizom pokazuju da originalni set podataka pokazuje vrlo malo visoko korelisanih varijabli, kao što se vidi u Tabeli 7.4. Najbolju korelaciju pokazuje gvožđe sa mutnoćom i bojom, zatim boja i mutnoća, temperatura i gvožđe, hloridi i potrošnja KMnO_4 , Mn i provodljivost, Mn i nitrati, amonijum-jon i tvrdoća.

Da bi se donela konačna odluka o broju komponenti koje treba zadržati urađen je Scree plot test. Na slici 7.8 prikazan je dijagram prevoja gde se uočava jasan prevoj posle četvrte komponente. Prema ovom kriterijumu Scree testa trebalo bi zadržati četiri komponente, tako da je Kajzerov kriterijum (*eigen value* $\geq 1,0$) bio odlučujući. Za dalje tumačenje varijanse i otkrivanje odnosa između promenljivih i izbor ključnih varijabli koje najviše doprinose varijabilnosti u kvalitetu vode, usvojene su četiri komponente koje obuhvataju 74,37 % ukupne varijanse.



Slika 7.8 Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti (*eigen values*) glavnih komponenti pomoću dijagrama prevoja - *Scree plot*

Tabela 7.4 Pearson-ova korelaciona matrica za fizičko-hemijske parametre podzemne vode, podstanica Bežanija

	Temp.	Boja	Mutnoća	pH	KMnO ₄	Hloridi	Amonij.	Nitriti	Nitrati	Provod.	Gvožđe	Mangan	Tvrdoća
Temperatura	1,000												
Boja	-0,380	1,000											
Mutnoća	-0,463	0,763	1,000										
pH	-0,251	0,232	0,231	1,000									
KMnO ₄	0,231	-0,076	-0,328	-0,266	1,000								
Hloridi	-0,157	0,131	0,311	0,314	-0,641	1,000							
Amonijak	-0,012	0,304	0,236	-0,372	0,346	-0,244	1,000						
Nitriti	-0,169	0,221	0,216	0,008	0,087	-0,107	0,209	1,000					
Nitrati	-0,212	-0,039	0,088	0,004	0,010	-0,023	0,053	0,491	1,000				
Provodljivost	0,161	-0,493	-0,192	0,152	-0,300	0,400	-0,333	-0,051	0,258	1,000			
Gvožđe	-0,581	0,750	0,897	0,150	-0,351	0,286	0,227	0,225	0,010	-0,323	1,000		
Mangan	0,008	-0,266	-0,129	0,212	-0,069	-0,013	0,039	0,283	0,564	0,567	-0,225	1,000	
Tvrdoća	-0,159	-0,099	0,155	0,444	-0,480	0,495	-0,501	-0,198	-0,017	0,308	0,075	0,111	1,000

U narednoj tabeli 7.5 posmatrajući apsolutne vrednosti faktorskih opterećenja uočava se koja varijabla najbolje opisuje odgovarajući faktor, odnosno nosi najviše informacija o tom faktoru. U slučaju prvog faktora to su gvožđe, mutnoća, boja i temperatura. U drugom faktoru dominantne varijable su tvrdoća, provodljivost, amonijak, hloridi i potrošnja KMnO_4 , treći faktor opisuju nitrati, nitriti i mangan, dok je pH jedina varijabla sa faktorom opterećenja preko 0,5 u četvrtom faktoru, dok su svi ostali parametri u tom faktoru mnogo manje zastupljeni (Tabela 7.5).

Tabela 7.5 Prvo određivanje faktora^a

Parametar	Komponenta			
	1	2	3	4
Temperatura	-0,656	0,007	-0,174	0,275
Boja	0,792	-0,403	-0,041	-0,079
Mutnoća	0,907	-0,135	0,065	0,133
pH	0,390	0,485	0,017	-0,592
KMnO_4	-0,487	-0,616	0,115	-0,318
Hloridi	0,467	0,617	-0,141	0,396
Amonijak	0,089	-0,695	0,256	0,386
Nitriti	0,216	-0,231	0,706	-0,082
Nitrati	0,056	0,103	0,847	-0,025
Provodljivost	-0,220	0,737	0,320	0,313
Gvožđe	0,922	-0,215	-0,007	0,117
Mangan	-0,169	0,372	0,760	-0,009
Tvrdoća	0,266	0,742	-0,165	-0,159

a. Metod izdvajanja: PCA. 4 izdvojenih komponenti.

Da bi se dobio bolji uvid u odnose između svih varijabli, korelaciona matrica glavnih komponenti je podvrgnuta Varimaks (*Varimax*) ortogonalnoj rotaciji. U tabeli 7.6 prikazana su faktorska opterećenja za prve tri glavne komponente, uzimajući samo vrednosti iznad 0,3.

Table 7.6 Rotirana matrica glavnih komponenti

Parametar	Komponenta		
	PC1	PC2	PC3
Temperatura	-0,601		
Boja	0,865		
Mutnoća	0,889		
pH		0,552	
KMnO ₄		-0,781	
Hloridi		0,801	
Amonijak	0,372	-0,596	
Nitriti			0,685
Nitrati			0,851
Provodljivost	-0,517	0,520	0,410
Gvožđe	0,932		
Mangan			0,861
Tvrdoća		0,820	

Metoda izdvajanja: *Principal Component Analysis*.

Rotacija: *Varimax* sa Kaiser-ovom normalizacijom

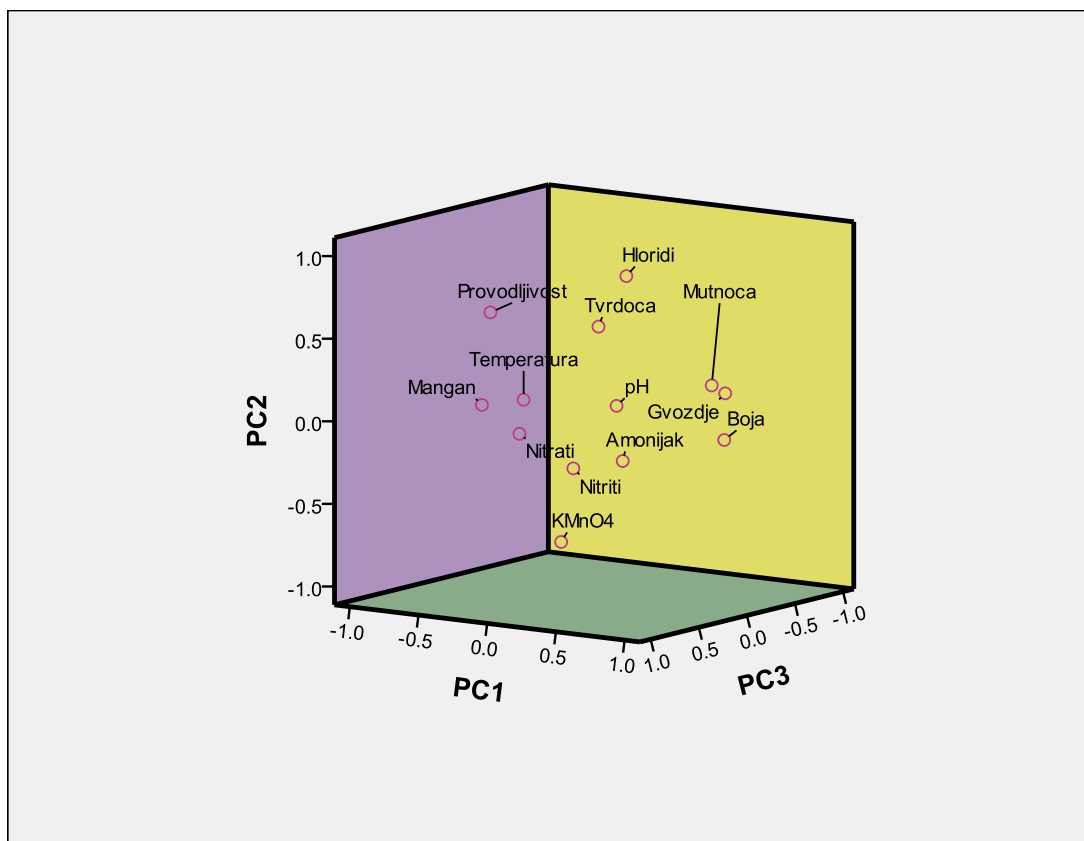
Na osnovu grafičke interpretacije i matrice sa odgovarajućim faktorima (Slika 7.9 i Tabela 7.6), može se zaključiti sledeće o odnosima između samih promenljivih, kao i odnosima između vrednosti promenljivih i sezone uzorkovanja (mesec).

Prvom faktoru tj. prvoj glavnoj komponenti uglavnom pripadaju Fe, mutnoća, boja i temperatura, pri čemu prva tri parametra imaju visoka opterećenja i ovi parametri najviše doprinose varijaciji u kvalitetu vode. Ove tri promenljive imaju faktorsko opterećenje preko 0,85 što se u literaturi²⁷³ smatra veoma visokim faktorom opterećenja (*high correlation*). Srednje negativno opterećenje (0,5–0,7) imaju temperatura i provodljivost.

Druga glavna komponenta tj. **drugi izdvojeni faktor**, opterećen je velikim sadržajem tvrdoće i hlorida sa visokim pozitivnim opterećenjem, dok potrošnja KMnO₄ (koja odgovara HPK) ima visok negativni korelacioni faktor. Srednje opterećenje je zabeleženo za pH, amonijak i provodljivost, što je logično imajući u vidu ravnotežu amonijačnog jona.

Treća komponenta uglavnom je sastavljena od četiri varijable (sve sa pozitivnim opterećenjem), gde Mn, nitrati i nitriti su sa visokim faktorom korelacije, a provodljivost sa niskim oko 0,4.

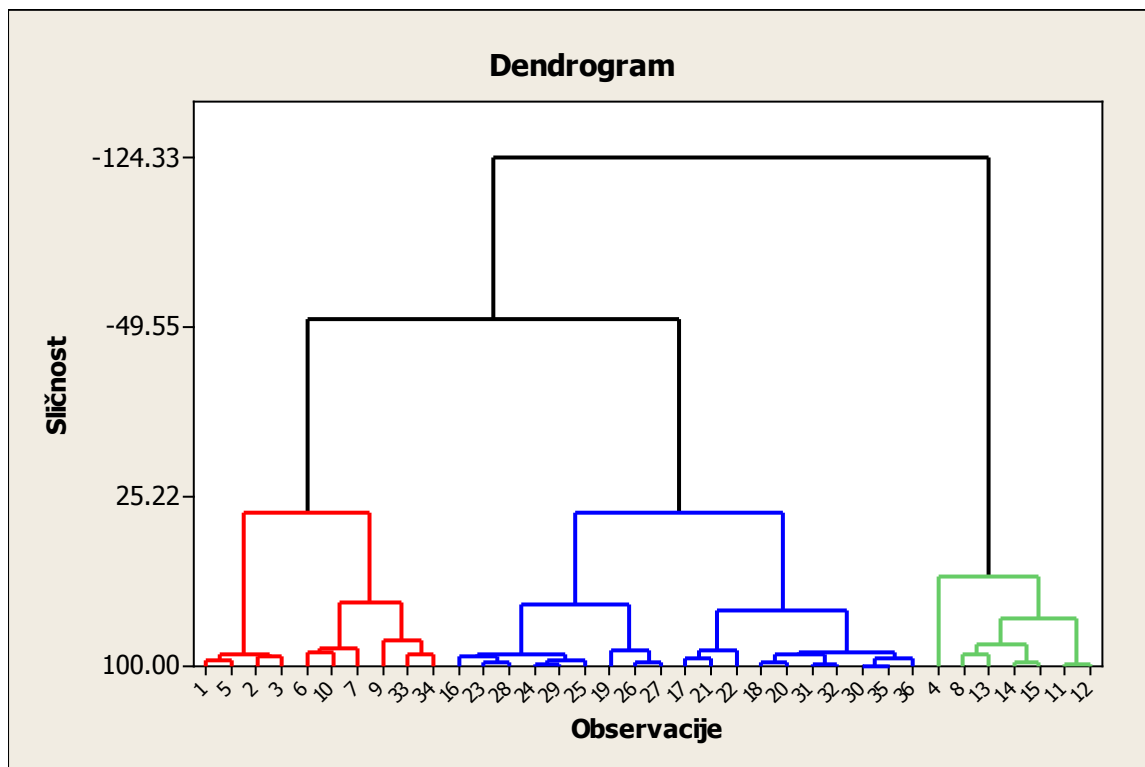
Na slici 7.9 prikazana je raspodela faktorskih opterećenja za prve tri glavne komponente u trodimenzionalnom prostoru.



Slika 7.9 Dijagram glavnih komponenti u rotiranom 3D prostoru sa raspodelom faktorskih opterećenja

7.2.2 Analiza grupisanja hijerarhijskom metodom (HCA)

Da bi se objasnila prostorna i vremenska sličnost i izvršilo grupisanje uzoraka po sličnosti ili po Euklidovoj razdaljini, sprovedena je hijerarhijska klasterska analiza na prethodno standardizovane log–transformisane promenljive. Klasterska analiza je izvršena pomoću *Ward* metode grupisanja i Euklidske udaljenosti kao kriterijuma sličnosti/različitosti. Dobijeni dendrogram na bazi hijerarhijske metode povezivanja promenljivih i vremena uzorkovanja (izraženo preko meseci) prikazan je na slici 7.10.



Slika 7.10 Dendrogram klsterske analize za ispitivane parametre u uzorcima voda primenom *Ward Linkage* metode i kvadrata Euklidove distance

Dendrogram prikazuje tri glavna grupe (grane). Dendrogram izgrađen za promenljive, potvrđuje zaključke već dobijene PCA metodom, ukazujući na postojanje tri glavne grupe.

Najveći broj meseci raspoređen je i grupisan u prvi (19), 7 meseci je grupisano u drugi klaster, a 10 u treći klaster. Najmanja udaljenost je zabeležena između prvog i drugog klastera, slično je i između prvog i trećeg, dok je najveća udaljenost, a samim tim najmanja sličnost između karakterističnih vrednosti promenljivih, zabeležena kod drugog i trećeg klastera. Sedam parametara je najviše doprinelo grupisanju u klastere ($p < 0,05$) i to su: boja, mutnoća, nitriti, nitrati, provodljivost, tvrdoća i najviše gvožđe ($p = 0,00$).

Prvi klaster obuhvata 2009. i 2010. godinu, zbog sličnosti u vrednostima merenih parametara u gotovo svim mesecima ovih dveju godina.

U drugom klasteru, koji izdvaja skoro celu godinu 2008. kao godinu u kojoj ne postoje tolika odstupanja u vrednostima merenih pokazatelja, u posmatranim mesecima vrednosti merenih parametara su pretežno bile u granicama dozvoljenog.

Treći klaster pokazuje vrednosti merenih parametara u zimskim mesecima 2008. i 2009. godine i prolećnim mesecima 2008. i može biti okarakterisan kao vlažna sezona.

Na osnovu toga može se zaključiti da su hijerarhijska i nehijerarhijska analiza dale približno iste rezultate posmatrajući izmerene parametre u mesecima tri godine, s malom razlikom u drugom klasteru, gde hijerarhijska metoda pretežno izdvaja 2008. godinu, ali takođe ne uzimajući u obzir zimske mesece vlažne sezone.

7.2.3 Diskriminaciona analiza višegodišnje varijacije podzemne vode

Spirmanov korelacioni faktor (*Spearman* R koeficijent) je korišćen za proučavanje strukture korelacija između varijabli u slučaju ne-normalne raspodele parametara kvaliteta vode. Upravo je i to prednost ove multivarijacione tehnike nad drugim što se u analizi mogu koristiti sirovi podaci, bez prethodne transformacije i standardizovanja varijabli.

U ovom radu, zavisnost parametara kvaliteta podzemne vode je prvo ocenjena kroz korelacionu matricu sezona–parametar, pomoću Spearman-ovih ne-parametarskih koeficijenata korelacije. Parametri kvaliteta vode su grupisani u četiri godišnja doba (sezone): proleće (Mart–Maj), leto (Jun–Avgust), jesen (Septembar–Novembar) i zima (Decembar–Februar), i svakom se dodeljuje numerička vrednost u datoteci sa podacima (1=proleće, leto=2, jesen=3 i zima=4), koje, kao promenljive odgovaraju sezonama, u korelaciji (par po par) sa svim izmerenim parametrima.

Vremenska zavisnost parametara kvaliteta podzemne vode je ocenjena kroz sezona–parametar korelacionu matricu, koja pokazuje da od svih merenih parametara (13 ukupno) jedino temperatura značajno ($p < 0,05$) doprinosi sezonskoj varijaciji vode. Među njima, temperatura ima najviši koeficijent korelacije (Spirmanov $R = 0,878$), što znači da u 87,8 % doprinosi sezonskoj varijaciji vode. Korelacija sezona–parametar se u ovom slučaju ne može uzeti kao glavni izvor vremenskih varijacija u kvalitetu vode.

Primenom vremenske DA metode, koristeći stepenasti metod gde smo parametre grupisali preko godina–parametar korelacione matrice dala je bolje rezultate u tumačenju varijacije parametara kvaliteta vode. Posle primene *stepwise* metode utvrđeno je da se postepeno, korak-po-korak izdvajaju 5 parametara koji značajno ($p < 0,05$) doprinose diskriminaciji unutar unapred zadatih entiteta, tako da predstavljaju

glavne parametre kojima se može objasniti i predvideti varijacija po godinama praćenja (2008–2010). Parametri su u ovom slučaju grupisani u tri godine: 2008, 2009 i 2010, i svakoj je dodeljena numerička vrednost u datoteci sa podacima (1=2008, 2=2009 i 3=2010). Iz tabele 7.7 se može videti da se u svim slučajevima prihvata nulta hipoteza H_0 , da su godine praćenja jednake u odnosu na vrednosti merenih parametara, osim u slučaju varijabli pH, potrošnja $KMnO_4$, hlorid-joni, amonijak, provodljivost, mangan i tvrdoća, koje su doprinele klasifikaciji, odnosno prave razliku u godinama praćenja.

Tabela 7.7 Test jednakosti grupa varijabli

Parametar	Wilks' Lambda	F	df1	df2	Sig.
Temperatura	0,978	0,363	2	33	0,699
Boja	0,993	0,116	2	33	0,891
Mutnoća	0,914	1,553	2	33	0,227
pH	0,478	18,041	2	33	0,000
$KMnO_4$	0,631	9,638	2	33	0,001
Hloridi	0,648	8,953	2	33	0,001
Amonijak	0,632	9,617	2	33	0,001
Nitriti	0,981	0,328	2	33	0,723
Nitrati	0,887	2,099	2	33	0,139
Provodljivost	0,530	14,611	2	33	0,000
Gvožđe	0,994	0,103	2	33	0,903
Mangan	0,768	4,971	2	33	0,013
Tvrdoća	0,415	23,299	2	33	0,000

Tabela 7.8. Koeficijent kanoničke korelacije

Funkcija	Ajgen vrednosti	% Varijanse	Kumulativno %	Kanonička korelacija
1	9,759 ^a	88,6	88,6	0,952
2	1,255 ^a	11,4	100,0	0,746

a. Prve dve kanoničke diskriminantne funkcije su korišćene u analizi.

Tabela 7.8 pokazuje svojstvene vrednosti 9,759 za prvu i 1,255 za drugu diskriminacionu funkciju, kao i Spirmanov koeficijent kanoničke korelacije između nominalne i intervalne varijable, koji u 95,2 % slučajeva kod prve diskriminacione funkcije govori da se na osnovu nitrata i boje može predvideti o kom se godišnjem dobu

radi, dok se kod druge u samo 74,6 % slučajeva na osnovu pH, nitrata i mutnoće može predvideti koja je godina. Vrednosti korelacije svake varijable sa diskriminacionom funkcijom mogu se videti u tabeli 7.9.

Tabela 7.9. Koeficijenti korelacije parametara i diskriminacionih funkcija

Parametar	Funkcija	
	1	2
pH	0,334*	0,036
Provodljivost	0,295*	0,174
Temperatura ^a	-0,143*	0,065
Gvožđe ^a	0,130*	-0,109
Nitrati ^a	-0,123*	-0,015
KMnO ₄ ^a	-0,111*	-0,055
Mutnoća	0,097*	-0,048
Tvrdoća	0,283	-0,709*
Amonijak	-0,182	0,454*
Nitriti ^a	0,047	0,380*
Mangan ^a	0,153	0,201*
Hloridi ^a	0,080	0,126*
Boja ^a	-0,017	0,096*

a Najveća apsolutna korelacija između svake promenljive i jedne diskriminativne funkcije.

*Ova promenljiva ne koristi se u analizi.

Tabela 7.10 pokazuje Wilks-ov Lambda koeficijent značajnosti, da su obe diskriminacione funkcije statistički značajne i da postoji diskriminacija po godinama praćenja.

Tabela 7.10 Wilks-ov Lambda koeficijent značajnosti

Test funkcija	Wilks' Lambda	hi-kvadrat	df	Sig.
1 preko 2	0,041	98,851	10	0,000
2	0,444	25,202	4	0,000

Korišćenjem **Stepwise** metode izdvojeno je pet varijabli kao najznačajnije za diskriminaciju vrednosti parametara po godinama, to su: mutnoća, pH, amonijak, provodljivost i tvrdoća.

Tabela 7.11 Koeficijenti Fišerove klasifikacijske funkcije

Parametar	Godina		
	2008	2009	2010
Mutnoća	55,049	52,815	51,973
pH	4159,634	4054,569	4057,015
Amonijak	1009,640	1020,151	1073,470
Provodljivost	20,315	19,704	19,692
Tvrdoća	26,024	26,593	21,610
(Konstanta)	-23891,830	-22675,502	-22626,203

U tabeli 7.11 su prikazani koeficijenti Fišerove klasifikacijske funkcije, odakle se može videti da su mutnoća, pH i provodljivost dostigli maksimalne vrednosti u 2008. a minimalne mutnoća i provodljivost 2010., a pH 2009. godine. Tvrdoća je bila najveća 2009, a amonijak 2010. godine.

U tabeli 7.12 se može videti da je 91,7 % originalne raspodele dobro urađeno, što predstavlja odličan rezultat predviđanja, odnosno jedino u 2010. godini nije izvršeno apsolutno tačno predviđanje, dok je u 2008. i 2009. godini postignuta 100 % tačnost. Unakrsna (*Cross*) validacija je pokazala nešto malo lošije rezultate (88,9 %), odnosno da je samo u 2008. godini bilo moguće izvršiti tačno predviđanje na osnovu merenih parametara, dok u ostalim godinama nije.

Tabela 7.12 Rezultati klasifikacije^{b,c} dobijeni primenom DA *Stepwise* (korak po korak) metode

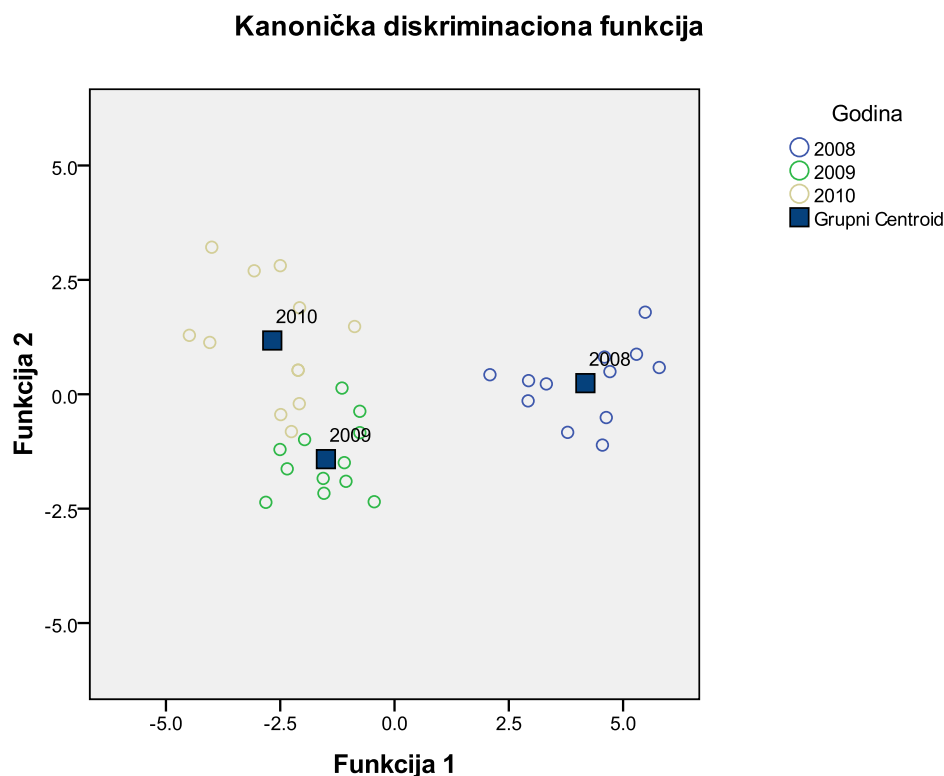
			Predviđeno članstvo u grupi			Ukupno
			2008	2009	2010	
Originalni ^b	Slučaj	2008	12	0	0	12
		2009	0	12	0	12
		2010	0	3	9	12
	%	2008	100,0	0,0	0,0	100,0
		2009	0,0	100,0	0,0	100,0
		2010	0,0	25,0	75,0	100,0
Unakrsna (<i>Cross</i>)- validacija ^a	Slučaj	2008	12	0	0	12
		2009	0	11	1	12
		2010	0	3	9	12
	%	2008	100,0	0,0	0,0	100,0
		2009	0,0	91,7	8,3	100,0
		2010	0,0	25,0	75,0	100,0

a. Cross-validacija se vrši samo za one slučajeve u analizi. U unakrsnoj tzv. cross validaciji, svaki slučaj je klasifikovan po funkcijama izvedenim iz svih ispitivanih slučajeva osim tog slučaja.

b. 91,7 % od originalno grupisanih slučajeva je ispravno klasifikovano .

c. 88,9 % cross-validiranih grupisanih slučajeva je ispravno klasifikovano.

Na narednim pravougaonim dijagramima (*Boxplot*) (slike 7.11 i 7.12 a-e) prikazane su uporedno raspodele određenih vrednosti promenljivih, izdvojenih pomoću DA u ovom slučaju vrednosti mutnoće, pH, amonijaka, provodljivosti i tvrdoće po godinama. Crne tačke tj. kružići na dijagramu predstavljaju netipične tačke. Pored tačke stoji oznaka ili broj kojim se opisuje taj slučaj (ID broj uzorka ili oznaka slučaja). SPSS smatra netipičnim tačkama one koje su od ivice pravougaonika na dijagramu udaljene više od 1,5 njegove dužine. Dakle to su vrednosti koje se dosta razlikuju od ostalih vrednosti. Ekstremne tačke su označene zvezdicom i od ivice pravougaonika su udaljene više od 3 njegove dužine.



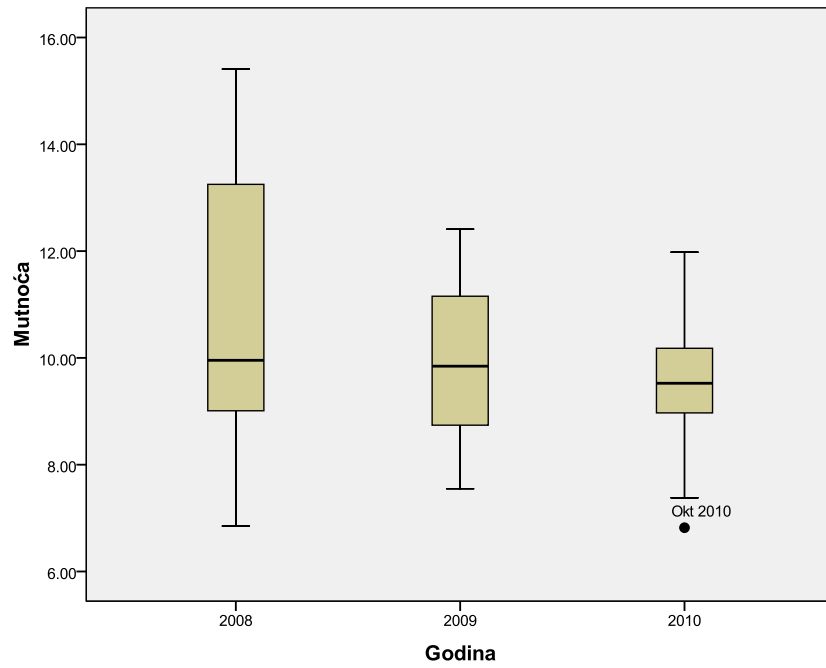
Slika 7.11 Dijagram rasipanja izdvojenih parametara oko grupnih centroida, po godinama praćenja

Slika 7.11 raspodele izdvojenih parametara između kanoničkih diskriminacionih funkcija pokazuje da je najveće rasipanje tačaka (uzoraka) oko grupnih centroida zabeleženo u 2010., nešto manje u 2008., dok su najmanje varijacije u odnosu na izdvojene parametre zabeležene u toku 2009. godine.

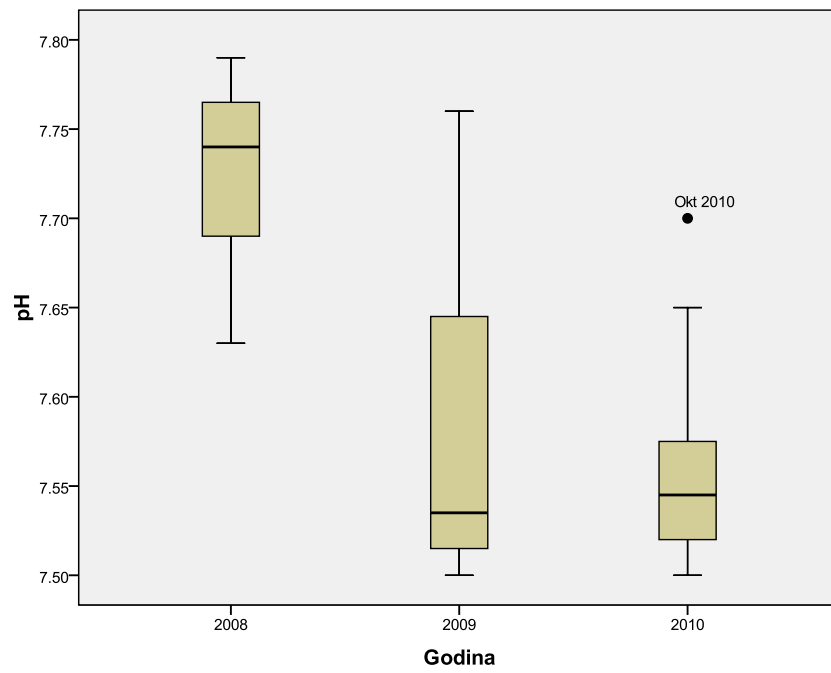
Uočava se da je raspodela **mutnoće** (slika 7.12 a) po godinama različita i da je možda najviše doprinela varijaciji. Najveći raspon zabeležen je 2008., gde su se vrednosti kretale u rasponu od 7 do 15 NTU, u 50 % od 12 obuhvaćenih meseci vrednost se kreće od 9 do 13 NTU. Najmanji raspon je zabeležen u 2010., a 50 % slučajeva od 12 obuhvaćenih meseci imalo je vrednosti između 9 i 10 NTU, ali je zabeležena netipična tačka u oktobru 2010.

Najveći raspon varijacije za **pH-vrednost** (slika 7.12 b) uočen je u 2009. godini između 7,5-7,78, i 50 % slučajeva od 12 obuhvaćenih meseci je imalo vrednosti između 7,5-7,65. Više vrednosti pH zabeležene su u 2008., dok se, ponovo, oktobar 2010. izdvojio kao netipična tačka.

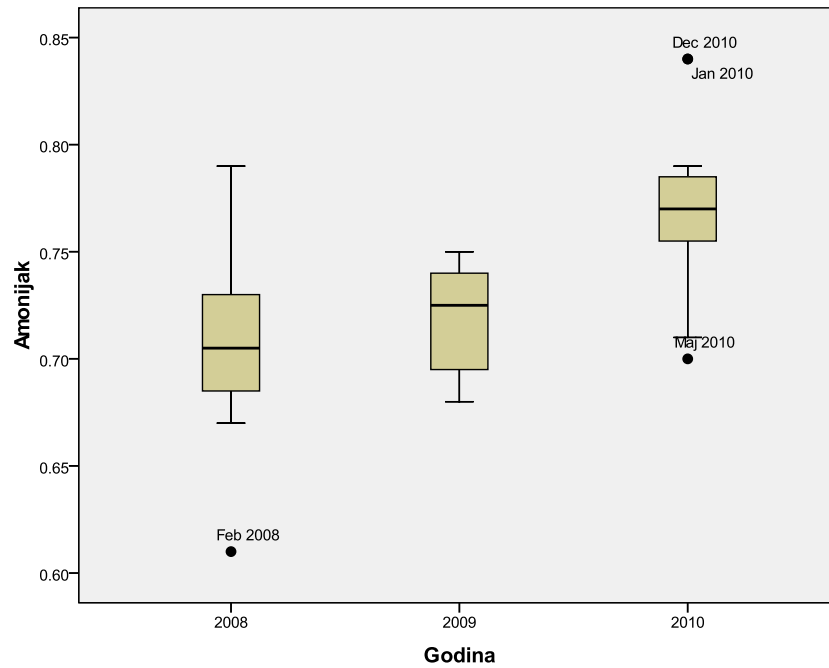
a)



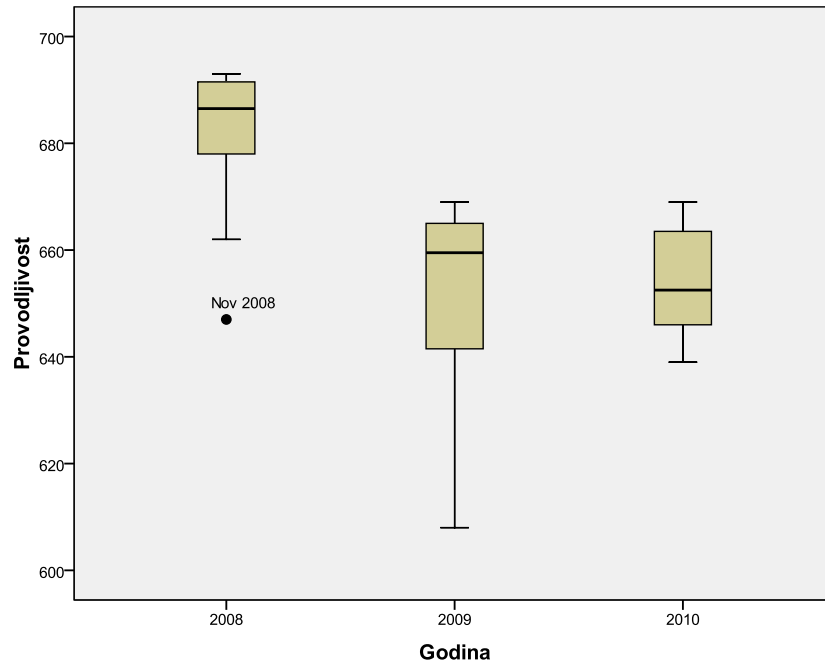
b)

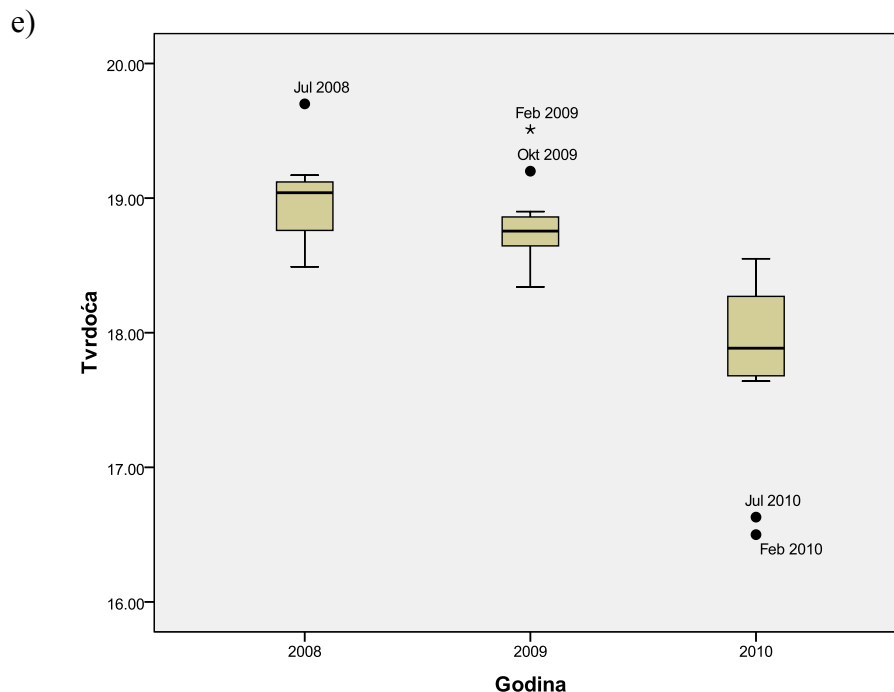


c)



d)





Slika 7.12 Prikaz vremenske promene parametara po godinama praćenja koji su izdvojeni DA metodom
a) mutnoća, b) pH, c) amonijak, d) provodljivost i e) tvrdoća

Pod c) prikazana je raspodela **amonijaka** po godinama, i uočava se sličnost između sve tri godine. Najveći raspon je ipak zabeležen u 2008. godini, pri čemu u 50 % od 12 meseci vrednosti su bile između 0,68 i 0,73 mg/L, dok je najveći broj netipičnih vrednosti zabeležen u 2010. (u januaru i decembru ekstremno visoka, a u maju niska vrednost). Najveće varijacije za **provodljivost** (slika 7.12 d) zabeležene su u toku 2009. i kretale su se od 610 do 670 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najmanja varijacija je zabeležena tokom 2010. godine i u 50 % slučajeva od 12 obuhvaćenih meseci provodljivost se kretala između 640 i 660 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najveće vrednosti su zabeležene u 2008. i jedna netipična tačka – novembar 2008. Na dijagramu raspodele za **tvrdoću**, prikazanom na istoimenoj slici pod e), uočeno je najviše netipičnih tačaka, u sve tri godine praćenja, i jedan ekstrem u februaru 2009. 2008 i 2009. su slične u pogledu ovog parametra, dok je nešto veća varijabilnost primećena u 2010. godini.

Diskriminacijom analizom je, dakle, uspešno izvršeno dodatno smanjivanje dimenzionalnosti podataka, jer je od 13 izdvojeno 5 parametara koji su najviše odgovorni za varijacije u podacima i preko kojih se može vršiti predviđanje godišnje varijacije podzemnih voda i modelovanje parametara koji će se koristiti za budući monitoring.

8. PRIMENA VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA (ANN) ZA MODELOVANJE PARAMETARA KVALITETA REČNE VODE

Za ANN modelovanje uključeno je 20 parametara kvaliteta savske vode, koja je uzorkovana u periodu 2005–2006 i to 18 parametra je uključeno u mrežu kao nezavisne varijable, a dva parametra, rastvoreni kiseonik (RK) i biohemijska potrošnja kiseonika (BPK) kao zavisne varijable. Parametri su prikazani u tabeli 8.1.

Za razliku od prethodno primenjenih statističkih tehnika koje su pretpostavljale linearni odnos između predviđanja promenljivih i njihove normalne raspodele, ANN su u stanju da mapiraju nelinearne odnose karakteristika sistema.

Primenom softerskog paketa *SPSS 20* korišćena je *feed-forward* mreža sa *backpropagation* algoritmom obuke (FF-BP), sa dva skrivena sloja.

Tabela 10.1 prikazuje informacije o neuronskoj mreži i korisna je za obezbeđivanje tačne specifikacije projektovanja ANN. Tražena su dva skrivena sloja, a mreža je automatski odabrala 8 jedinica u prvom skrivenom sloju i 6 u drugom. Posebna jedinica na izlaznom sloju je prikazala skalu za svaka zavisnu varijablu u ovom slučaju rastvoreni kiseonik i biohemijsku potrošnju kiseonika. One su reskalirane sa normalizovanom metodom i korišćena je aktivaciona Sigmoidna funkcija u ulaznom i izlaznom sloju, kao što je i zahtevano pri dizajniranju mreže. Mreža će težiti da suma kvadratne greške (suma kvadratnih razlika između cilja mreže i stvarnog rezultata na izlazu za dati ulazni vektor ili skup vektora) bude što manja što je i prijavljeno. Pri pregledu tabele vidi se da je modelovanje mreže uspešno ostvareno, jer je svaki zadati parametar mreža i prijavila i prihvatila.

Pri više iteracija mreža je prijavila da je suma kvadratne greške 0,012 za trening i 0,003 za test što je dobro, pošto učenje mreže može da postane nestabilano za veće vrednosti od 0,035.¹⁶² Srednja kvadratna greška (*MSE*) koristi se kao cilj krajnje greške,¹⁶² i teži se da bude što bliže vrednosti 0,001. Da bi se utvrdila efikasnost svake izabrane mreže modela korišćena su tri različita kriterijuma: koren srednje kvadratne greške (*RMSE*), *bias* i koeficijent determinacije (R^2).

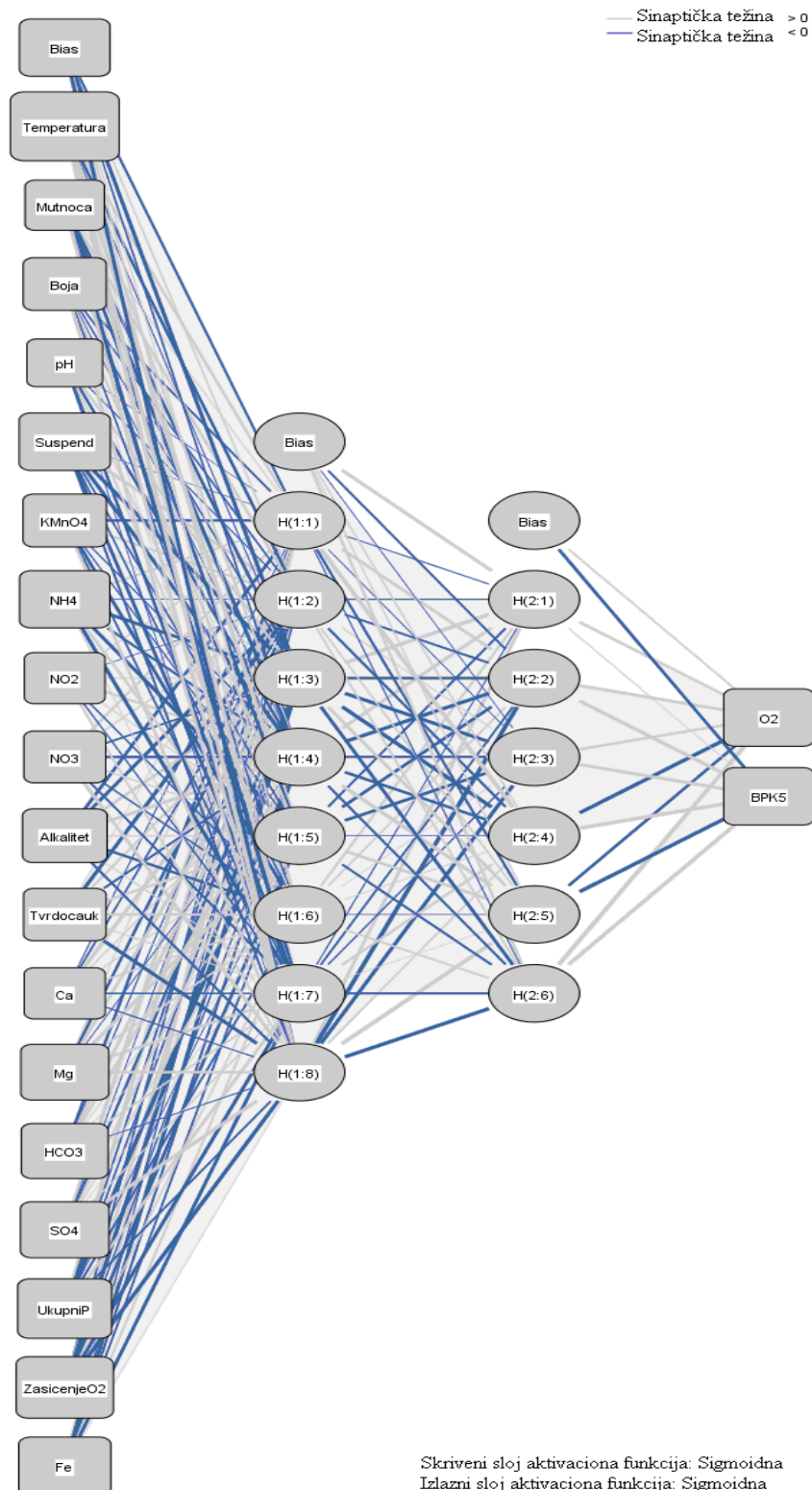
Tabela 8.1 Informacije o zadatim parametrima pri projektovanju mreže

Ulazni sloj	Kovarijansa	1	Temperatura
		2	Mutnoća
		3	Boja
		4	pH
		5	Suspend.Mat.
		6	KMnO ₄
		7	NH ₄
		8	NO ₂
		9	NO ₃
		10	Alkalitet
		11	Tvrdoća ukup.
		12	Ca
		13	Mg
		14	HCO ₃
		15	SO ₄
		16	Ukupni P
		17	Zasićenje O ₂
		18	Fe
Broj jedinica ^a		18	
Metoda skaliranja za kovarijansu		Normalizovan	
Skriveni sloj	Broj skrivenih slojeva		2
	Broj jedinica u skrivenom sloju 1 ^a		8
	Broj jedinica u skrivenom sloju 2 ^a		6
	Aktivaciona funkcija		Sigmoidna
Izlazni sloj	Zavisne varijable	1	Rastv. O ₂
		2	BPK ₅
	Broj jedinica		2
	Metoda skaliranja za zavisnu skalu		Normalizovana
	Aktivaciona funkcija		Sigmoidna
Greška funkcije izražena kao		Suma kvadratne greške	

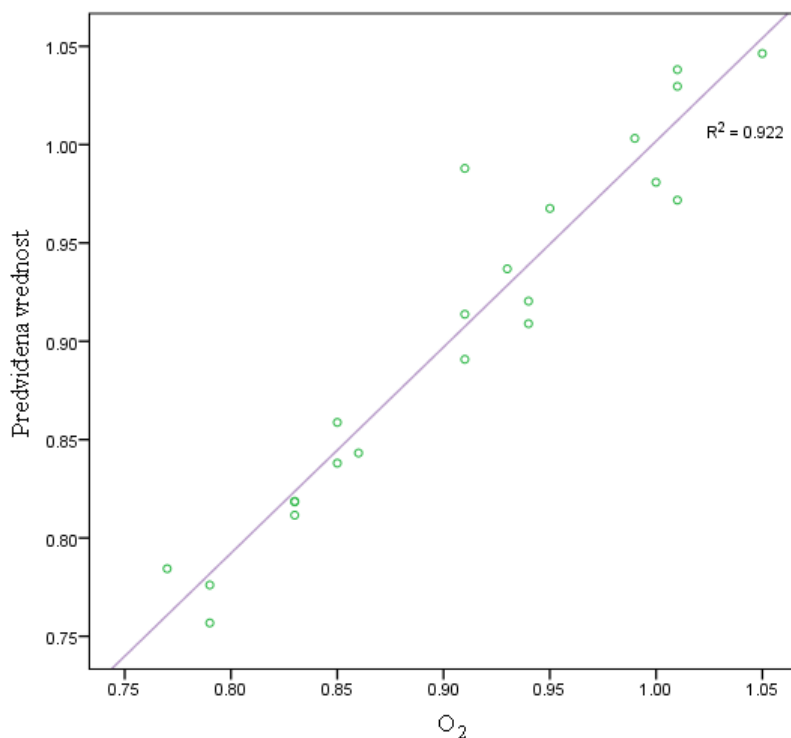
a. *Bias* (pristrasnost) jedinica

Prikazivanje strukture ANN modela sa 18 ispitivanih parametara koji predstavljaju nezavisne varijable na ulazu i dva parametra koji su izabrani kao zavisne varijable na izlazu (RK i BPK) prikazana je na slici 8.1.

Plavim linijama su označene sinaptičke težine (ponderi) koje su manje od 0, a sivim linijama one koje su veće od 0. Početne težine se nasumično generišu između -1 i +1 sa slučajnim brojem generatora. Stopa učenja je pokazatelj stope konvergencije. Ako je suviše mala, stopa konvergencije će biti spora zbog velikog broja koraka potrebnih za dostizanje minimalne greške. Ako je prevelika, u početku konvergencija će biti brza, ali će proizvoditi nepotrebne oscilacije, i ne može da dostigne minimalnu grešku.



Slika 8.1 Model sa dva skrivena sloja *feed - forward* neuronske mreže (FF-BP NN)

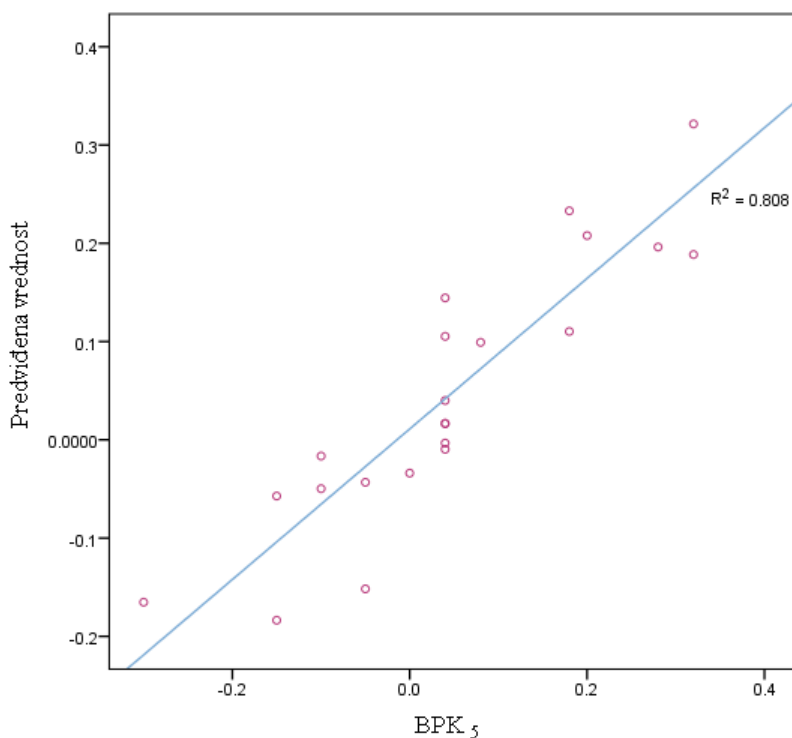


Slika 8.2 Dijagram rasturanja predviđene od izmerene vrednosti za rastvoreni kiseonik u toku dvogodišnjeg praćenja

Slika 8.2 prikazuje dijagram rasturanja (rasipanja) predviđenih vrednosti na y osi od posmatranih vrednosti na x osi za kombinovanu obuku i testiranje uzoraka. U idealnom slučaju, trebalo bi da vrednosti približno leže duž linije pod uglom od 45° . Tačke u ovom grafikonu predstavljaju posmatranu varijablu tokom dvogodišnjeg praćenja i dobro prate posmatranu liniju. Vrednost R^2 iznosila je 0,922, što je izuzetno dobar rezultat. U poređenju sa literaturnim podacima dobijenim za modelovanje ovog parametra primenom neuronskih mreža i to FF-BP, čini se da posmatrani grafikon prikazuje da se mreža dobro uklapa za predviđanje raspodele sadržaja rastvorenog kiseonika u toku dvogodišnjeg perioda praćenja i da može da posluži kao model za buduće praćenje ovog parametra u rečnoj vodi. Naime, Jing i drugi²¹¹ konstruisali su troslojnu BP-LMA neuronsku mrežu za simultani proračun HPK i RK korišćenjem osam ulaznih varijabli (temperatura, voda, mutnoća, pH, alkalitet, hloridi, NH_4-N , NO_2-N i tvrdoća). Koeficijent R^2 od 0,94 prijavili su između izmerene i modela predviđene RK vrednosti. Sengorur i dr. su koristili FF-BP pristup da procene mesečnu koncentraciju RK u rečnoj vodi. Mada, je ograničen broj ulaznih varijabli korišćen, (NO_2-N , NO_3-N , BPK, protok, temperatura), vrednost koeficijent R^2 između izmerene i izračunate vrednosti modela RK bila je prilično visoka (0,92).²⁷⁵ Singh i saradnici su simultano

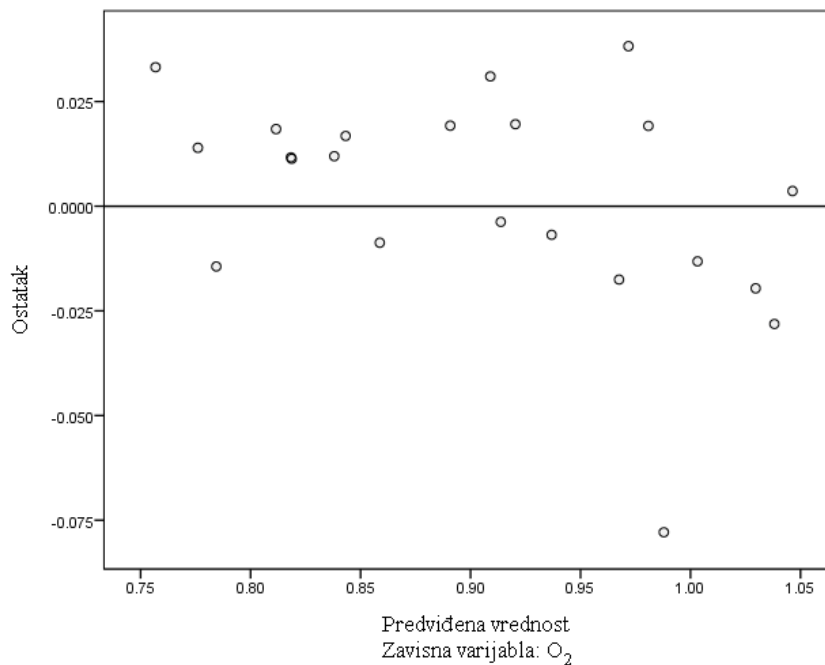
određivali BPK i RK, primenom FF-BP mreže sa 11 ulaznih varijabli. Dobili su za R^2 vrednost 0,76 u testiranju mreže.

Na slici 8.3 je prikazan grafikon koji prikazuje dijagram rasturanja predviđenih vrednosti BPK na y osi od posmatranih vrednosti na x osi za kombinovanu obuku i testiranje uzoraka. Vrednosti bi trebalo da isto približno leže duž linije od 45° . Tačke u ovom grafikonu predstavljaju posmatranu varijablu BPK tokom dvogodišnjeg praćenja. Posmatrani grafikon pokazuje da vrednosti prate liniju, ali da je rasipanje tačaka nešto veće u odnosu na prvu posmatranu zavisnu varijablu, RK. Dobijena vrednost koeficijenta R^2 iznosila je 0,808. Upoređujući dobijenu vrednost sa podacima iz objavljenih radova, uočava se dobra linearnost i pravilno izabran model mreže. Dogan i dr. dizajnirali su troslojni feed-forward ANN model za procenu BPK u rečnoj vodi koristeći osam parametara (HPK, $\text{NH}_3\text{-N}$, hlorofil, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, RK, protok i temperaturu vode) kao ulazne promenljive. Posebni modeli su bili konstruisani za svaku od osam ulaznih varijabli kao i u kombinacijama. Koeficijent korelacije 0,87 je dobijen između izmerenog i izračunatog modela BPK vrednosti.²¹² U radu Singh-a i dr. u modelovanju BPK u reci Gomti, Indija dobijen je R^2 0,85 za trening i validaciju, a 0,77 za testiranje mreže.²¹⁰

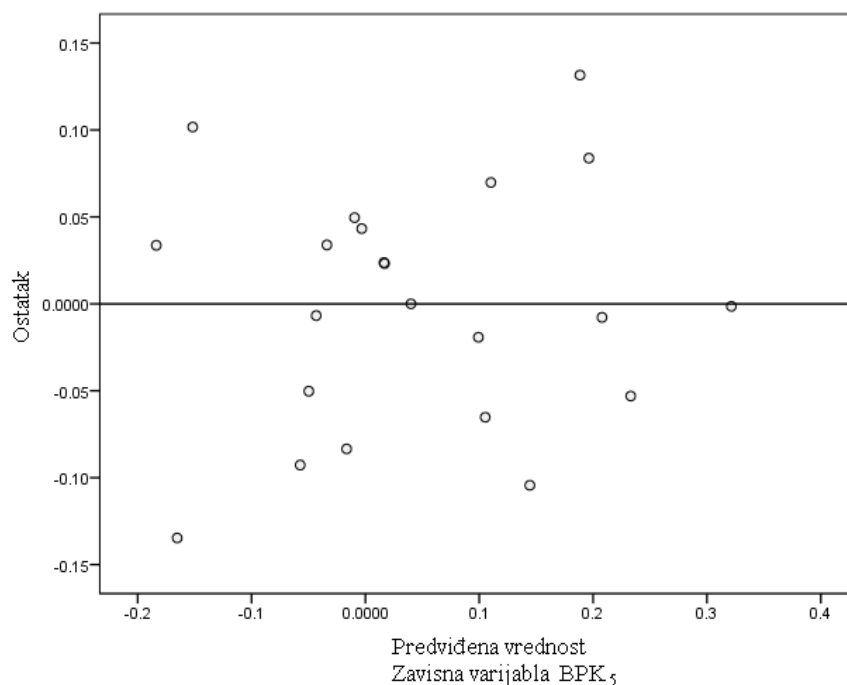


Slika 8.3 Dijagram rasturanja predviđene od izmerene vrednosti za posmatranu varijablu BPK_5 u toku dvogodišnjeg praćenja

Mreža se dobro uklapa za predviđanje raspodele sadržaja biohemijske potrošnje kiseonika u toku dvogodišnjeg perioda praćenja i takođe može da posluži kao model za buduće praćenje ovog parametra u rečnoj vodi.



Slika 8.4 Dijagram rasipanja ostataka od predviđene vrednosti za rastvoreni kiseonik



Slika 8.5 Dijagram rasipanja ostataka od predviđene vrednosti za biohemijsku potrošnju kiseonika

Grafici ostataka (otpada, eng. *residual*) od predviđene vrednosti prikazani su na slikama 8.4 i 8.5 i predstavljaju rasturanje ostataka (posmatrana vrednost minus predviđena vrednost) na y osi od strane predviđenih vrednosti na x osi. Svaka dijagonalna linija u ovom grafikonu odgovara vertikalnoj liniji u predviđeno posmatranom grafikonu. Dobro raspoređene tačke na obe strane od horizontalne linije nulte ordinate predstavljaju prosek ostataka, sugerišući da se model dobro uklapa u podatke. Ako na grafiku izgleda da se ostaci ponašaju nasumično, to ukazuje da se model dobro uklapa sa podacima. Sa druge strane, ako nije slučajna, raspodela je evidentno u otpadu, model nema adekvatne odgovarajuće podatke.²¹⁰

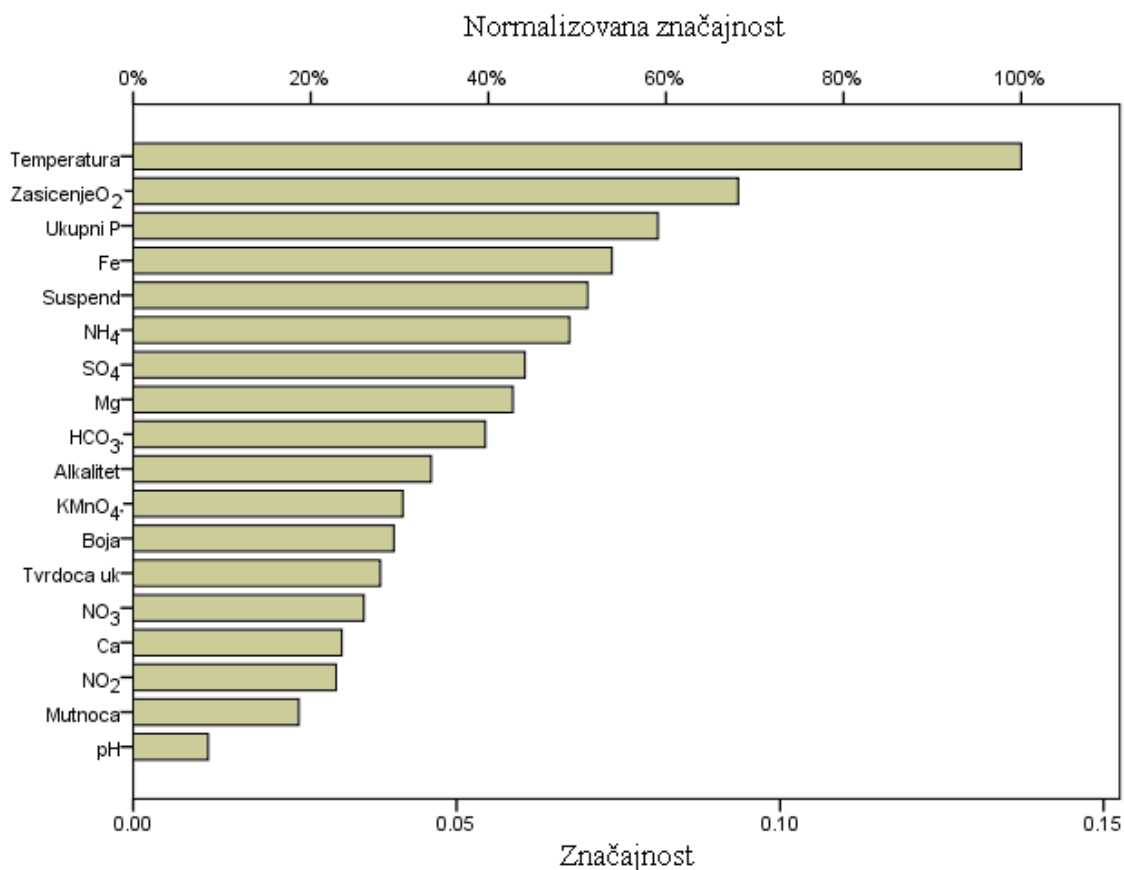
Posmatrani odnos između ostataka i modela izračunate RK i BPK vrednosti pokazuje potpunu nezavisnost i slučajan raspored. Dobijene su prosečne vrednosti za obuku, validaciju i testiranje i to $R^2 = 0,011$ za BPK i $R^2 = 0,009$ za RK, što je zanemarljivo malo.

Tabela 8.2 Značaj uticaja nezavisnih promenljivih na raspodelu RK i BPK₅

Parametar	Značajnost	Normalizovana značajnost
Temperatura	0,137	100,0 %
Mutnoca	0,026	18,6 %
Boja	0,040	29,4 %
pH	0,012	8,5 %
Suspend.Mat.	0,070	51,2 %
KMnO ₄	0,042	30,4 %
NH ₄	0,067	49,1 %
NO ₂	0,031	22,9 %
NO ₃	0,036	26,0 %
Alkalitet	0,046	33,6 %
Tvrdoća uk.	0,038	27,8 %
Ca	0,032	23,5 %
Mg	0,059	42,8 %
HCO ₃	0,054	39,7 %
SO ₄	0,061	44,1 %
Ukupni P	0,081	59,1 %
ZasićenjeO ₂	0,094	68,1 %
Fe	0,074	53,9 %

Iz tabele 8.2 i sa slike 8.6 vidi se uticaj nezavisnih promenljivih na odabrane zavisne promenljive rastvoreni O₂ i BPK, kao rezultat modelovanja pomoću ANN. Najveći nivo značajnosti na ova dva parametra pokazuju temperatura, zasićenje kiseonikom, ukupni fosfor, Fe, ukupne suspendovane materije i amonijačni azot (svi

preko 50 % značajnosti). S obzirom da rasvorljivost kisonika, opada sa porastom temperature i da su u direktnoj negativnoj korelaciji, logično je da je uticaj temperature najveći i iznosi 100 %.



Slika 8.6 Grafikon značajnosti uticaja nezavisnih promenljivih na RK i BPK

Na osnovu ovog primera modelovanja parametara savske vode pomoću ANN, može se zaključiti da se mreža dobro ponaša kada uklapa vrednosti i upoređuje RK i BPK sa ostalim nezavisnim parametrima koje smo izabrali iz baze podataka. Relativno bolje performanse (R^2 između izmerene i izračunate vrednosti) RK modela u poređenju sa onim iz BPK modela sugerišu da izabrani faktori (ulazne varijable) imaju relativno veći uticaj na RK nego na BPK. Takođe, izabrane ulazne varijable mogu značajno uticati na izlaz modela.

Ovaj model neuronske mreže može da nam posluži kao osnova za buduće modelovanje drugih parametara izabranih za upravljanje vodnim resursom i u dizajniranju budućeg monitoringa.

V ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjene su savremene analitičke metode za određivanje koncentracija elemenata i jona u tri karakteristična tipa vode: površinska, podzemna i industrijska procesna. Primenjene su spektroskopske metode: plamena atomska apsorpciona spektrometrija (FAAS), atomska apsorpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom (GF-AAS), UV-VIS spektrofotometrija, hromatografske: jonska hromatografija (IC) tečna hromatografija (HPLC), elektroanalitičke: potenciometrija, konduktometrija, turbidimetrija, kolorimetrija. U hemometrijskoj obradi rezultata primenjene su multivarijacione statističke tehnike: faktorska analiza (FA), analiza glavnih komponenti (PCA), analize grupisanja tzv. klusterske (HCA, K-means), linearna i kanonička diskriminaciona analiza (LDA, CDA), veštačke neuronske mreže (ANN). Za izvođenje ovih analiza korišćeni su statistički i matematički programi SPSS 17 i 20, Minitab 16, Matlab R2007b, Microsoft Excel 2007.

Istraživanja u okviru ove disertacije koncipirana su na osnovu definisanih ciljeva i detaljne analize literaturnih podataka iz oblasti istraživanja o vodama i vodnim resursima, zaštite životne sredine, i primene hemometrijskih metoda u oblasti kontrole i praćenja zagađenja voda. S obzirom na složenost problematike i činjenicu da trenutni kvalitet vode nije jednostavno i lako pratiti, primenjena je naučna metodologija koja problem kvaliteta vode posmatra u vidu jednog kompleksnog sistema. Primenjena metodologija omogućila je da se dobiju relevantni podaci o kvalitetu vode, koje je potrebno procesuirati i redukovati, izabrati ključne promenljive i izvršiti modelovanje pomoću tih parametara. Poseban doprinos predstavlja celovitost i povezanost analitičkog i statističkog (hemometrijskog) pristupa, koji je rezultirao u otkrivanju veza između elemenata, grupisanju na osnovu njihovih sličnosti ili razlika u grupe, ukazao na način pojavljivanja promenljivih, njihovo poreklo u vodi i uzroke njihove varijabilnosti. Posebno su značajni rezultati koji predstavljaju primenu hemometrijskih metoda u oblasti ultračistih procesnih voda, jer ta oblast nije dovoljno ispitana, i može se označiti kao početak praktične primene statističkih multivarijacionih tehnika u analizi kompleksnih sistema, kakav je sistem voda-para.

Naučni cilj doktorske disertacije bio je usmeren je na proučavanje hemometrijskih metoda, njihov razvoj i primenu na svim tipovima voda: od ultračistih

do otpadnih. Izvršena je karakterizacija voda, klasifikacija, modelovanje parametara kvaliteta, izbor optimalnih promenljivih kojima bi se definisala, objasnila i predvidela vremenska i prostorna varijacija kvaliteta vode i pravovremeno otkrili trendovi zagađenja vode. U okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u otkrivanju i razumevanju međusobnih odnosa pojedinih elemenata i parametara u složenom sistemu kakav je voda.

Celokupan istraživački rad bio je fokusiran na primenu i razradu multivarijacionih statističkih metoda za analizu voda, s ciljem odabira jedne ili više njih kojima bi se potpuno objasnila prostorno/vremenska varijacija, izvršila redukcija podataka, otkrile ključne promenljive odgovorne za kvalitet vode, objasnile veze i odnosi između promenljivih, definisale grupe objekata prema sličnostima i razlikama u ispoljenim karakteristikama prostorno ili vremenski.

U okviru utvrđivanja metodologije rada i definisanju postupaka, razrađeni su postupci hemometrijske multivarijacione analize na svim ispitivanim tipovima voda i pri tome se došlo do sledećih rezultata i zaključaka:

- Prvi put je izvršena kompletna multivarijaciona analiza ultračiste, procesne vode na primeru vode iz ciklusa voda-para iz termoelektrane. Izabrano je 13 ključnih varijabli za redovno praćenje na 11 karakterističnih lokacija u tri različite faze rada. Dakle, obuhvaćene su obe dimenzije mogućih varijacija i zagađenja vode, prostorna i vremenska. Primenom PCA/FA izvršena je redukcija podataka i izabrane su četiri glavne komponente kojima se može opisati najveći procenat varijanse (preko 76 %). Prvi faktor sa 37,9 % varijanse sastoji se od Fe^{2+} , Cu^{2+} , SiO_2 , Na^+ i Cl^- sa visokim vrednostima opterećenja i Mg^{2+} , SO_4^{2-} i NO_3^- sa relativno niskim vrednostima opterećenja. pH, NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i SO_4^{2-} pronađeni su kao promenljive drugog faktora, treći faktor sa 11,4 % varijanse je bio sastavljena od F^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} sa visokim opterećenjima i na kraju četvrti faktor sa 8,6 % od ukupne varijanse sastoji se samo od NH_4^+ i rastvorenog O_2 .

Hijerarhijskom CA grupisano i klasifikovano je 11 monitoring lokacija iz tri različita perioda uzorkovanja u različitim režimima rada TE (33 uzoraka) u tri klastera na osnovu sličnosti u karakteristikama kvaliteta vode i izvorima zagađenja. Ideja je bila da se osmisli optimalna strategija monitoringa za buduću analizu kojom bi se smanjila frekvencija praćenja, kao i broj mesta uzorkovanja i odgovarajućih

troškova. Primenom DA izvršeno je dodatno smanjenje dimenzionalnosti podataka, tako da je mogla da se smanji učestalost merenja na osnovu praćenja on-line parametara, kada njihove vrednosti odstupaju od dozvoljenih. Ovo rešenje je moguće, zato što su on-line parametri u direktnoj vezi sa problemima korozije u sistemu i režimom rada i kao takvi mogu da se uzmu kao predstavnici četiri faktora u on-line skriningu. Sistem za praćenje može biti pojednostavljen izborom smanjenog broja parametara svakog faktora (SiO_2 , Na^+ i Cl^- za prvi, pH i Na^+ za drugi, silicijum za treći faktor i pH i rastvoreni O_2 kao predstavnici četvrtog faktora).

- Baza podataka sa 28 fizičko-hemijskih parametara kvaliteta površinske vode (reka Sava) iz pogona Makiš korišćena je za testiranje mogućnosti primene hemometrijskih metoda, na ovom primeru voda. Četiri promenljive: boja, pH, fluoridi i aluminijum nisu bile pogodne za multivarijacionu analizu varijacije kvaliteta vode reke Save, jer su odstupali od tzv. normalne Gausove raspodele. Matrica sa 24 varijable uspešno je analizirana primenom metoda PCA/FA, HCA, K-means i LDA. PCA je otkrila prisustvo 6 glavnih komponenti sa svojstvenim vrednostima preko 1, objašnjavajući ukupno 83,7 % varijanse. Analize grupisanja, HCA i K-means, dale su slične rezultate grupisanja uzoraka prema vremenu i sezoni uzorkovanja, izdvajajući tri klastera, tako što sve mesece grupišu prema sezoni i to: I klaster odgovara zimskoj sezoni, II vlažnoj sezoni i III suvoj sezoni. Na osnovu nehijerarhijske metode klasterovanja utvrđeno je da promenljive: temperatura, mutnoća, Mg, sulfati, ukupni P, rastvoreni kiseonik i BPK5, najviše doprinose razdvajanju u grupe i formiranju tri klastera. Ove zaključke je potvrdila i diskriminaciona analiza, koja čak smanjuje dimenzionalnost matrice i predviđa temperaturu, boju i tvrdoću kao parametre koji najviše doprinose sezonskoj varijaciji u kvalitetu vode.
- Pošto su se pokazale veoma korisnim i uspešnim, multivarijacione tehnike primenjene su na bazi podataka dobijenoj od JKP BVK, koja je obuhvatala praćenje 15 parametara kvaliteta savske vode kod Makiša u periodu 2008-2010. Posle pripreme baze i transformacije podataka u cilju otklanjanja *outliera*, primenjene su sve prethodno testirane statističke metode. PCA/FA je izdvojila četiri faktora koja obuhvataju oko 76,5 % varijanse, gde je prvi faktor najviše korelisan sa varijablom prava UV ekstinkcija i TOC, drugi faktor opterećuju temperatura, mutnoća, pH i

boja, 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. Klusterskom analizom, primenom Ward-ovog metoda, izdvojena su tri klastera: klaster I je nazvan 2008. godina, s obzirom da 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 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 odstojanje. Takođe, u toplijim mesecima 2009. godine, vrednosti merenih parametara ne odstupaju mnogo od vrednosti istih u 2010. godini i 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.

Diskriminaciona analiza je redukovala broj promenljivih na dve kojima se može predvideti vremenska varijacija kvaliteta vode a to su temperatura i ukupne suspendovane materije. DA je pokazala da je 79,4 % originalne raspodele dobro urađeno, odnosno jedino u zimskom i letnjem periodu moguće je izvršiti apsolutno tačno predviđanje, dok u prolećnom i jesenjem periodu može doći do greške.

- Hemometrijska analiza podzemnih voda izvršena je na primeru podzemnih voda iz bunara u priobalju Save na proizvodnom pogonu Bežanija. Baza podataka je dobijena iz ovog pogona sa vrednostima 13 parametara merenih u periodu 2008-2010. Primenom FA/PCA dobijene su četiri glavne komponente, sa objašnjenjem 74,4 % ukupne varijanse. U slučaju prvog faktora najviše su zastupljene promenljive: gvožđe, mutnoća, boja i temperatura. U drugom faktoru dominantne varijable su amonijak, tvrdoća, provodljivost, hloridi i potrošnja KMnO_4 , treći faktor opisuje nitrati, nitriti i mangan, a pH je jedina varijabla sa faktorom opterećenja preko 0,5 u četvrtom faktoru, dok su svi ostali parametri u tom faktoru mnogo manje zastupljeni. Dendrogram dobijen primenom HCA prikazuje tri glavna grupe. Dendrogram izgrađen za promenljive potvrđuje zaključke već dobijene PCA metodom, ukazujući na postojanje tri grupa promenljivih. Najveći broj meseci

raspoređen je i grupisan u prvi, 7 meseci je grupisano u drugi klaster, a 10 u treći klaster. Najmanja udaljenost je između prva dva klastera, slično je i između prvog i trećeg, dok je najveća udaljenost a samim tim najmanja sličnost između promenljivih zabeležena između drugog i trećeg klastera. Sedam parametara je najviše doprinelo grupisanju u klastere i to su: boja, mutnoća, nitriti, nitrati, provodljivost, tvrdoća i gvožđe. Korišćenjem LDA, i to *stepwise* metode, izvršena je dodatna redukcija promenljivih unutar prethodno definisanih entiteta i izdvojeno je pet varijabli kao najznačajnije za varijaciju vrednosti parametara po godinama, to su: mutnoća, pH, amonijak, provodljivost i tvrdoća. Primenom LDA je 91,7 % izvršeno tačno predviđanje na osnovu merenih parametara, što predstavlja odličan rezultat predviđanja, odnosno jedino u 2010. godini nije izvršeno apsolutno tačno predviđanje, dok je u 2008. i 2009. godini postignuta 100 % tačnost.

- Na kraju je izvršeno modelovanje parametra rečne vode (Sava) primenom veštačkih neuronskih mreža ANN. Na osnovu primera modelovanja parametara savske vode pomoću ANN, može se zaključiti da se mreža dobro ponaša kada uklapa vrednosti i upoređuje rastvoreni kiseonik i biohemijску potrošnju kiseonika sa ostalim nezavisnim parametrima (18 parametara), koje smo izabrali iz baze podataka. Ovaj model neuronske mreže može da nam posluži kao osnova za buduće modelovanje drugih parametara izabranih za upravljanje vodnim resursom.

Rezultati dobijeni istraživanjima u okviru doktorske disertacije pokazuju veliki značaj multivarijacionih statističkih tehnika za analizu i interpretaciju složenih skupova podataka, dobijenih osetljivim tehnikama merenja, kao što su ultračiste vode iz sistema voda-para, kao i sirovih voda iz sistema JKP BVK. Pomoću ovih 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, a s ciljem efikasnijeg upravljanja procesom i minimizacijom korozionih procesa.

Mora se istaći da je za uspešnost metoda važna početna dimenzionalnost matrice i da se ispravnija tumačenja dobijaju sa velikim setovima podataka, dakle što više promenljivih i što više ispitivanih opservacija (odnos varijable i ispitivanih slučajeva 1:10).

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.

Kako su istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom izvedena prateći najsavremenije svetske trendove, postignuti rezultati mogu se koristiti kao osnova za ispitivanje, analizu i praćenje kvaliteta voda, i površinskih i podzemnih i procesnih. S obzirom na korisnost i veliki potencijal hemometrijskih tehnika u svim segmentima savremenog društva, kao i ekonomski značaj pravovremenog upravljanja vodnim resursima, rezultati ove doktorske disertacije mogu se upotrebiti za poboljšanje monitoring sistema, tako što bi se redukovao broj parametara koje treba pratiti i smanjila učestalost merenja, u vodovodu, industriji i drugim kategorijama društva, konkretno u termoelektranama EPS-a i 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.

VI LITERATURA

-
- [1] A.J. Bates, Water as consumed and its impact on the consumer, do we understand the variables, *Food and Chemical Toxicology* 38 (2000) 29-36
- [2] S. Dolničar, A.I. Schäfer, Desalinated versus recycled water-public perceptions, likelihood of adaptation and profiles of early adopters, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 888-900
- [3] United Nations Environment Programme (Ekološki program Ujedinjenih nacija) (2002)
- [4] GEO 3 - Global Environment Outlook, UNEP (2003)
- [5] Earth Forum, Houston Museum of Natural Science, <http://earth.rice.edu//>
- [6] V.V Goncharuk, A New Concept of Supplying the Population with a Quality Drinking Water, *Journal of Water Chemistry and Technology* 30 (2008) 129-136
- [7] F.X.R. Van Leeuwen, Safe drinking water: the toxicologist's approach, *Food and Chemical Toxicology* 38 (2000) 51-58
- [8] L. Petraccia, G. Liberati, S.G Masciullo, M. Grassi, A. Fraioli, Water, mineral waters and health, *Clinical nutrition* 25 (2006) 377-385
- [9] I. Bashour, G. Hannoush, N. Kawar, Trace metal content of commercial fertilizers marketed in Lebanon. In: W.L. Hall, W.P Jr. Robarge, *Environmental Impact of Fertilizer on Soil and Water*, ACS Symposium Series 872, American Chemical Society, Washington D.C. (2004) 90-99
- [10] P.S. Kidd, M.J. Domínguez-Rodríguez, J. Díez, C. Monterroso, Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge, *Chemosphere* 66 (2007) 1458-1467
- [11] C. Mendiguchi'a, C. Moreno, M. Garcí'a-Vargas, Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients, *Chemosphere* 69 (2007) 1509-1517
- [12] Y.R. Huang, Y.C. Hung, S.Y. Hsu, Y.W. Huang, D.F. Hwang, Application of electrolyzed water in the food industry, *Food Control* 19 (2008) 329-34
- [13] U. Kremser, G. Drescher, S. Otto, V. Recknagel, First operating experience with the treatment of 3,100 m³/h of Elbe River water by means of reverse osmosis to produce process water and demineralised water for use in the pulp industry, *Desalination* 189 (2006) 53-58
- [14] L. Fillaudeau, P. Blanpain-Avet, G. Daufin, Water, wastewater and waste management in brewing industries, *Journal of Cleaner Production* 14 (2006) 463-471
- [15] M.S. Holt, Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment, *Food and Chemical Toxicology* 38 (2000) 21-27
- [16] K.P. Singh, A. Malik, V.K. Singh, Chemometric analysis of hydrochemical data of an alluvial river-A case study, *Water Air and Soil Pollution* 170 (2005) 383-404
- [17] S.W. Liao, H.S. Gau, W.L. Lai, J.J. Chen, C.G. Lee, Identification of pollution of Tapeng Lagoon from neighbouring rivers using multivariate statistical method, *Journal of Environmental Management* 88 (2008) 286-292

-
- [18] B. Dalmacija, I. Ivančev-Tumbas, Upravljanje kvalitetom voda sa aspekta okvirne direktive Evropske unije o vodama, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad, (2003)
- [19] Water, <http://www.fao.org/nr/water/>
- [20] Voda na planeti zemlji, <http://www.vma.mod.gov.rs>
- [21] Voda-izvor održivog razvoja, Inženjeri zaštite životne sredine, Novi Sad (2011)
- [22] Američka edukacijska stranica: <http://ga.water.usgs.gov/edu/>
- [23] Le SDEA, syndicat des eaux et de l'assainissement du Bas-Rhin, Le cycle de l'eau www.siveer.fr, Poitiers (2011)
- [24] <http://www.unwater.org/index.html>
- [25] Zakon o vodama, Službeni glasnik Republike Srbije, br. 30/10 od 7.5.2010
- [26] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni glasnik RS, br 67/2011 i 48/2012.
- [27] V. M. Sempere-Payá, S.Santonja-Climent, Integrated sensor and management system for urban waste water networks and prevention of critical situations, *Computers, Environment and Urban Systems* 36 (2012) 65–80
- [28] M. Nan Chong, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44 (2010) 2997–3027
- [29] Uredba o klasifikaciji voda, Službeni glasnik SRS, br 5/68.
- [30] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ, 42/98, 144/99.
- [31] Zakon o fluorisanju vode za piće, Službeni glasnik RS, br. 35/94 i 25/96.
- [32] I. Stanimirova, M. Połowniak, R. Skorek, A. Kita, E. John, F. Buhl, B. Walczak, Chemometric analysis of the water purification process data, *Talanta* 74 (2007) 153–162
- [33] 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
- [34] Y. Wu, J. Chen, Investigating the effects of point source and nonpoint source pollution on the water quality of the East River (Dongjiang) in South China, *Ecological Indicators* 32 (2013) 294–304
- [35] Q. Chen, W. Wu, K. Blanckaert, J. Ma, G.Huang, Optimization of water quality monitoring network in a large river by combining measurements, a numerical model and matter-element analyses, *Journal of Environmental Management* 110 (2012) 116-124
- [36] V. Rekalić, Analiza zagađivača vazduha i vode, TMF, Beograd (1989)
- [37] Pravilnik o opasnim materijama u vodama, Službeni glasnik SRS, br. 31/82.
- [38] P.M. Bradley, D.W. Kolpin, Managing the Effects of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater-Impacted Streams, *Environmental Sciences* (2013) DOI: 10.5772/54337
- [39] D. Kolpin, E. Furlong, M. Meyer, E. Thurman, S. Zaugg, L. Barber, Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S.

-
- streams, 1999-2000: A national synthesis, *Environmental Science and Technology* (2002) 202-211
- [40] Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, Privredni pregled, Beograd (1990)
- [41] Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda, *Službeni glasnik RS*, br. 74/2011.
- [42] Government Center Drive Wilmington, Southside Wastewater Treatment Plant Plan, www.cfpua.org (2012)
- [43] A. Perić-Grujić, *Osnovi hemometrije*, TMF, Beograd (2012)
- [44] W.W. Cooley, P.R. Lohnes, *Multivariate Data Analysis*, Wiley, New York (1971)
- [45] T.W. Anderson, *An Introduction to Multivariate Statistical Analysis*, Wiley, New York (1958)
- [46] D.F. Morrison, *Multivariate Statistical Methods*, McGraw-Hill, New York (1976)
- [47] A. Gifi, *Nonlinear Multivariate Analysis*, Wiley (1990)
- [48] M.G. Kendall, *A Course in Multivariate Analysis*, Charles Griffin, London (1957)
- [49] T. Rietveld, R. Van Hout, *Statistical Techniques for the Study of Language and Language Behaviour*, Mouton de Gruyter, Berlin - New York (1993)
- [50] B. Habing, *Exploratory Factor Analysis*, www.stat.sc.edu, University of South Carolina (2003)
- [51] A. Field, *Discovering Statistics using SPSS for Windows*, Sage publications, London - Thousand Oaks - New Delhi (2000)
- [52] C. Spearman, *General Intelligence, Objectively Determined and Measured*, *The American Journal of Psychology* 15 (1904) 201–292
- [53] J.C.M. Garnett, *General ability, cleverness and purpose*, *British Journal of Psychology* 9, (1919) 345-366
- [54] C. Chatfield, A.J. Collins, *Introduction to Multivariate Analysis*, Chapman and Hall, London (1980)
- [55] E.R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York (1991)
- [56] J.E. Jackson, *A User's Guide to Principal Components*, Wiley, New York (1991)
- [57] D. Livingstone, *A Practical Guide to Scientific Data Analysis*, Wiley, UK (2009)
- [58] B.G. Tabachnick, L.S. Fidell, *Using multivariate statistics* (5th edn), Pearson Education, Boston (2007)
- [59] J. Stevens, *Applied multivariate statistics for the social sciences* (3th edn), Lawrence Erlbaum, Mahwah (1996)
- [60] J.O. Nunnally, *Psychometric theory*, McGraw-Hill, New York (1978)
- [61] G.R. Norman, D.L. Streiner, *PDQ Statistics* (3th edn), BC Decker Inc, Ontario (2003)
- [62] M.S. Bartlett, *A note on the multiplying factor for various chi square approximations*, *Journal of the Royal Statistical Society* 16 (Series B) (1954) 296-298
- [63] H.F. Kaiser, *A second generation Little Jiffy*, *Psychometrika* 35 (1970) 401-415
- [64] H.F. Kaiser, *The application of electronic computers to factor analysis*, *Educational and Psychological Measurement* 20 (1960) 141–151

-
- [65] R.B. Cattell, Factor analysis: an introduction to essentials. I. The purpose and underlying models, *Biometrics* 21 (1965) 190-215
- [66] G.J. Kootstra, *Exploratory Factor Analysis, Theory and Application*, www.let.rug.nl (2004)
- [67] D.W. Russell, In search of underlying dimensions: The use (and abuse) of factor analysis in *Personality and Social Psychology Bulletin*, *Personality and Social Psychology Bulletin* 28 (12) (2002) 1629-1646
- [68] B. Helena, R. Pardo, M. Vega, E. Barrado, J.M. Fernandez, L. Fernandez, Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis, *Water Research* 34 (2000) 807-816
- [69] M. Varol, B. Şen, Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: a case study of Behrimaz Stream, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment* 159 (2009) 543–553
- [70] J. Mazerski, *Basics of chemometrics*, Politechnika Gdań ska, Gdań sk (1997)
- [71] S. Sharma, *Applied Multivariate Techniques*, Wiley, New York (1996)
- [72] A. Thielemans, D.L. Massart, The use of principal component analysis as a display method in the interpretation of analytical chemical, biochemical, environmental, and epidemiological data, *Chimia* 39 (1985) 236–242
- [73] I.T. Jolliffe, *Principial Component Analysis* (2th edn), Springer series in statistics, New York (2002)
- [74] G. Qian, G. Gabor, R.P. Gupta, Principal components selection by the criterion of the minimum mean difference of complexity, *Journal of Multivariate Analysis* 49 (1994) 55–75
- [75] Lindsay and Smith, *A tutorial on Principal Components Analysis*, University of Otago, New Zealand (2002)
- [76] R. Brereton, *Chemometrics. Data analysis for the laboratory and chemical plant*, Wiley, New York (2003)
- [77] B.K. Lavine, Pattern Recognition, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 36 (2006) 153-161
- [78] K. Pearson, On lines and planes of closest fit to system of points in space, *Phylosophy Magazine* (2th edn) 2 (1901) 559-572
- [79] H. Hotelling, Analysis of a complex of statistical variables into principal components, *Journal of Educational Psychology* 24 (1933) 417-441
- [80] J.F.Jr. Hair, R.E Anderson, R.L Tatham, W.C Black, *Multivariate Data Analysis* (4thedn), Prentice-Hall International, New Jersey (1995)
- [81] B.M.G. Vandeginste, D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S. Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part B*, Elsevier, Amsterdam (1998)
- [82] L.E. Kavradi, *Dimensionality Reduction Methods for Molecular Motion, Science and Systems*, Atlanta (2007)
- [83] E.K. Kemsley, Discriminant analysis of high-dimensional data: a comparison of principal components analysis and partial least squares data reduction methods, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 33 (1996) 47-61

-
- [84] P. Ciosek, W. Wróblewski, The analysis of sensor array data with various pattern recognition techniques, *Sensors and Actuators B: Chemical* 114 (2006) 85-93
- [85] J.C. Tewari, J.W.K. Irudayaraj, Floral classification of honey using mid-infrared spectroscopy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 6955-6966
- [86] F. Guimet, J. Ferré, R. Boqué, Rapid detection of olive-pomace oil adulteration in extra virgin olive oils from the protected denomination of origin Siurana using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis, *Analytica Chimica Acta* 544 (2005) 143-152
- [87] M.Scholc, Approaches to analyse and interpret biological profile data, University of Potsdam, Germany, Ph. D. thesis (2006)
- [88] M.B. Richman, Rotation of principal components, *Journal of Climatology* 6 (1986) 293–335
- [89] Z.J. Kovačić, *Multivarijaciona analiza*, Ekonomski fakultet, Beograd (1994)
- [90] D.L. Mahalanobis, On the generalized distance in statistics, *Proceedings of the National Institute of Science (India)* 12 (1936) 49–55
- [91] S.T.C. Weatherup, Statistical procedures for distinctness, uniformity and stability variety trials, *Journal of Agricultural Science* 94 (1980) 31-46
- [92] D.M. Hawkins, *Identificasion of outliers*, Chapman and Hall, London (1980)
- [93] J.D. Jobson, *Applied multivariate data analysis*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New Jersey (1992)
- [94] S.J. Devlin, R. Gnanadesikan, J.R. Kettering, Robust estimation of dispersion matrices and principal components, *Journal of the American Statistical Association* 76 (1981) 354-362
- [95] K. Kafadar, The influence of John Tukey's work in robust methods for chemometrics and environmetrics, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60 (2002) 127–134
- [96] P. J. Rousseeuw, A. Leroy, *Robust Regression and Outlier Detection*, Wiley, New York (1987)
- [97] P.L. Davies, Asymptotic behavior of S -estimates of multivariate location parameters and dispersion matrices, *Annals of Statistics* 15 (1987) 1269–1292
- [98] G. Li, Z. Chen, Projection-pursuit approach to robust dispersion matrices and principal components: primary theory and Monte Carlo, *Journal of the American Statistical Association* 80 (1985) 759–766
- [99] C. Sarbu, H.F. Pop, Fuzzy soft-computing methods and their applications in chemistry, *Reviews in Computational Chemistry* (2004) 249–332
- [100] T.N. Yang, S.D. Wang, Robust Algorithms for Principal Component Analysis, *Pattern Recognition Lett.* 20 (1999) 927–933
- [101] B. Flury, *Common principal components and related multivariate models*, Wiley, New York (1988)
- [102] M.M. Prakash, A. Dagaonkar, Application of cluster analysis to physico-chemical parameters of Munj Sagar Talab, Dhar (Madhya Pradesh, India), *Recent Research in Science and Technology* 3 (2011) 41-50

-
- [103] M.J. Adams, The principles of multivariate data analysis, in: P.R. Ashurst, M.J. Dennis (Eds.), *Analytical Methods of Food Authentication*, Blackie Academic and Professional, London (1998) R.A. Johnson, D.W. Wichern, *Applied Multivariate Statistical Analysis* (3th edn), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992)
- [104] S.F. Moller, J. von Frese, R. Bro, Robust methods for multivariate data analysis, *Journal of Chemometrics* 19 (2005) 549-563
- [105] J.W. Einax, D. Truckenbrodt, O. Kampe, River pollution data interpreted by means of chemometric methods, *Microchemical Journal* 58 (1998) 315-324
- [106] C.W. Liu, K.H. Lin, Y.M. Kuo, Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease are in Taiwan, *Science of the Total Environment Journal* 313 (2003) 77-89
- [107] R. Henrion, G. Henrion, *Multivariate Datenanalyse. Methodik und Anwendung in der Chemie und Verwandten Gebieten*, Springer, Berlin (1995)
- [108] M. Otto, *Chemometrics statistics and computer application in analytical chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [109] G.A. Alther, A simplified statistical sequence applied to routine water quality analysis: a case history, *Ground Water* 17 (1979) 556-561
- [110] C. Güler, G.D. Thyne, J.E. McCray, K.A. Turner, Evaluation of graphical multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, *Hydrogeology Journal* 110 (2002) 455-474
- [111] J.E. Jr. McKenna, An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis, *Environmental Modelling and Software* 18 (2003) 205-220
- [112] I.S. Scarminio, R.E. Bruns, E.A.G. Zagatto, Pattern recognition classification of mineral waters based on spectrochemical analysis, *Energia Nuclear e Agricultura*, 4 (1982) 99-111
- [113] D.L. Massart, L. Kaufman, *Hierarchical clustering methods, The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis*, Wiley, New York (1983)
- [114] J. Abonyi, B. Feil, *Cluster Analysis for Data Mining and System Identification*, Berlin, Birkhauser Verlag (2007)
- [115] Statgraphics, *Statgraphics Centurion XV*, www.statgraphics.com (2006)
- [116] J.H. Ward, Hierarchical grouping to optimize an objective function, *Journal of American Statistics Association* 69 (1963) 236-244
- [117] T. Zhang, R. Ramakrishnon, M. Livny, BIRCH: an efficient data clustering method for very large databases. In: *Proceedings of the ACM SIGMOD Conference on Management of Data*, Montreal (1996) 103-114
- [118] S. Lloyd, Least squares quantization in PCM, *IEEE Transactions on Information Theory* 28 (1982) 129-137
- [119] A.R. Johnson, D.W. Wichern, *Applied Multivariate statistical analysis*, Prentice-Hall, London (2002)
- [120] C.R. Alvin, *Methods of Multivariate Analysis*, Wiley, New York (2002)

-
- [121] C.R. Rao, Sir Ronald Aylmer Fisher-the architect of multivariate analysis, *Biometrics* 20 (1964) 286-300
- [122] R.A. Fisher, The use of multiple measurements in taxonomic problems, *Annals of Eugenics* 7 (1936) 179 -198
- [123] C.J. Huberty, Discriminant analysis, *Review of Educational Research* 45 (1975) 543 -598
- [124] J.S. Camara, M.A. Alves, J.C. Marques, Multivariate analysis for the classification and differentiation of Madeira wines according to main grape varieties, *Talanta* 68 (2006) 1512-1521
- [125] M.M. Tatsuoka, *Discriminant Analysis: The study of group differences*, Champaign III: Institute for Personality and Ability Testing, University of Illinois (1970)
- [126] W.R. Klecka, *Discriminant Analysis*, Sage, Beverly Hills (1980)
- [127] W.R. Dillon, M. Goldstein, *Multivariate Analysis Methods and Applications*, Wiley, New York (1984)
- [128] F.F. Stephan, J.W. Tukey, F. Mosteller, A.M. Mood, M.H. Hansen, L.E. Simon, M.H. Hansen, W.J. Dixon, Samuel S. Wilks, *Journal of the American Statistical Association* 60 (1965) 939-966
- [129] D. Coomans, M. Jonckheer, D.L. Massart, I. Broeckaert, P. Blockx, The application of linear discriminant analysis in the diagnosis of thyroid diseases *Analytica Chimica Acta* 103 (1978) 409-415
- [130] A.A. Afifi, S.P. Azen, *Statistical analysis: A computer oriented approach* (2th edn), Academic Press.B.S, New York (1979)
- [131] B.S. Everitt, G. Dunn, *Applied Multivariate Data Analysis*, Edward Arnold, London (1991)
- [132] Probabilistic Inference, IDAPI Tutoria 109, www.doc.ic.ac.uk (2005)
- [133] S. Balakrishnama, A. Ganapathiraju, *Linear Discriminant Analysis - A Brief Tutorial*, Institute for Signal and Information Processing, Department of Electrical and Computer Engineering, Mississippi State University (2003)
- [134] G.E.P. Box, A general distribution theory for a class of likelihood criteria, *Biometrika* 36 (1949) 317-346
- [135] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*, Elsevier, Amsterdam (1997)
- [136] B.K. Lavine, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester (2000)
- [137] *SAS/STAT® User's Guide, Version 6, Fourth Edition, Volume 1*, Cary, N.C: SAS Institute Inc (1989)
- [138] M. Šaraf, D. Illman, B. Kovalski, *Chemometrics*, Wiley, New York (1986)
- [139] Z.G. Niu, H.W. Zhang, H.B. Liu, Application of neural network to prediction of coastal water quality, *Journal of Tianjin Polytechnic University* 25 (2006) 89–92
- [140] J. Shu, Using neural network model to predict water quality, *Environmental Science And Management* 31 (2006) 44–46

-
- [141] S. Lek, M. Delacoste, P. Baran, I. Dimopoulos, J. Lauga, S. Aulagnier, Application of neural networks to modelling nonlinear relationships in ecology, *Ecological Modelling* 90 (1996) 39–52
- [142] R. Leardi, *Nature-inspired Methods in Chemometrics: Genetic Algorithms and Artificial Neural Networks*, Elsevier, Amsterdam (2003)
- [143] S. Haykin, *Neural Networks a Comprehensive Foundation*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New York (1999)
- [144] I. A. Basheer, M. Hajmeer, Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and application, *Journal of Microbiological Methods* 43 (2000) 3-31
- [145] M.W. Gardner, S.R. Dorling, Artificial neural network: the multilayer perceptron: a review of applications in atmospheric sciences, *Atmospheric Environment* 32 (1998) 2627–2636
- [146] R. Schalkoff, *Pattern Recognition: Statistical, Structural and Neural Approaches*, Wiley, New York (1992)
- [147] L. Fausett, *Fundamentals of neural networks*, Prentice Hall Englewood Cliffs New York (1994)
- [148] S.I. Gallant, *Neural Network Learning and Expert Systems*, The MIT press, Massachusetts (1993)
- [149] M. Smith, *Neural Networks for Statistical Modelling*, Van Nostrand Reinhold, New York (1994)
- [150] L. Simon, M. Nazmul Karim, Probabilistic Neural Networks using Bayesian decision strategies and a modified Gompertz model for growth phase classification in the batch culture of *Bacillus subtilis*, *Biochemical Engineering Journal* 7 (2001) 41–48
- [151] G.B. Sahoo, Application of artificial neural networks to assess pesticide contamination in shallow groundwater, *Science of the Total Environment* 367 (2006) 234–251
- [152] G. Dreyfus, J.M. Martinez, M. Samuelides, M.B. Gordon, F. Badran, S. Thiria, L. Herault, *Reseaux de Neurones: Methodologie et Applications*, Editions Eyrolles, Paris (2002)
- [153] R.S. Govindaraju, Artificial neural network in hydrology. II: hydrologic application, ASCE task committee application of artificial neural networks in hydrology, *Journal of Hydrologic Engineering* 5 (2000) 124–137
- [154] N. Karunanithi, W.J. Grenney, D. Whitley, K. Bovee, Neural networks for river flow prediction, *ASCE J, Journal of Computing in Civil Engineering* 8 (1994) 210–220
- [155] A.K. Jain, J. Mao, K.M. Mohiuddin, *Artificial neural networks: A tutorial*, IBM Almaden Research Center (1986)
- [156] J.J. Hopfield, Neural Networks and Physical Systems with Emergent Collective Computational Abilities in Roc, *National Academy of Sciences* 79 (1982) 542-558
- [157] P. Werbos, *Beyond Regression: New Tools for Prediction and Analysis in the Behavioral Sciences*, PhD thesis, Dept. of Applied Mathematics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (1974)

-
- [158] D.E. Rumelhart, J.L. McClelland, *Parallel Distributed Processing: Exploration in the Microstructure of Cognition*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts (1986)
- [159] G.E. Hinton, S. Osindero, Y. Teh, A fast learning algorithm for deep belief nets, *Neural Computation* 18 (2006) 1527–1554
- [160] H.R. Maier, G.C. Dandy, The effect of internal parameters and geometry on the performance of back propagation neural networks: an empirical study, *Environmental Modelling and Software* 3 (1998) 193–209
- [161] H.R. Maier, G.C. Dandy, Neural networks for the prediction and forecasting of water resources variables: a review of modeling issues and applications, *Environmental Modelling and Software* 15 (2000) 101–124
- [162] M.T. Hagan, H.P. Demuth, M. Beale, *Neural Networks Design*, PWS Publishing, Boston (1996)
- [163] C. Karul, S. Soyupak, A.F. Cilesiz, N. Akbay, E. German, Case studies on the use of neural networks in eutrophication modeling, *Ecological Modelling* 134 (2000) 145–152
- [164] J.F. Chenard, D. Caissie, Stream temperature modelling using neural networks: application on Catamaran Brook, New Brunswick, Canada, *Hydrological Processes* (2008) 3361–3372
- [165] G.D. Garson, *Neural Networks an Introductory Guide for Social Scientists*, Sage Publications, California (1998)
- [166] S. Haykin, *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, MacMillan College Publishing Co, New York (1994)
- [167] M. Negnevitsky, *Artificial Intelligence: A Guide to Intelligent Systems* (2th edn), Edinburgh Gate, England (2005)
- [168] B. Wu, D. Zhao, Y. Zhang, X. Zhang, S. Cheng, Multivariate statistical study of organic pollutants in Nanjing reach of Yangtze River, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 1093–1098
- [169] M. Chabukdhara, A.K. Nema, Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach, *Chemosphere* 87 (2012) 945–953
- [170] G.L. Dimosthenis, A.G. Vlessidis, Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters, *Talanta* 71 (2007) 288–295
- [171] R. Noori, M.S. Sabahi, A.R. Karbassi, A. Baghvand, H. Taati Zadeh, Multivariate statistical analysis of surface water quality based on correlations and variations in the data set, *Desalination* 260 (2010) 129–136
- [172] S. Mas, A. de Juan, R. Tauler, A.C. Olivieri, G.M. Escandar, Application of chemometric methods to environmental analysis of organic pollutants: A review, *Talanta* 80 (2010) 1052–1067
- [173] M. Baborowski, V. Simeonov, J.W. Einax, Assessment of Water Quality in the Elbe River at Flood Water Conditions Based on Cluster Analysis, Principle Components Analysis, and Source Apportionment, *Clean-Soil, Air, Water* 40 (2012) 373–380

-
- [174] X. Fan, B. Cui, K. Zhang, Z. Zhang, H. Shao, Water Quality Management Based on Division of Dry and Wet Seasons in Pearl River Delta China, *Clean-Soil, Air, Water* 40 (2012) 381–393
- [175] F. Akbar Jan, M. Ishaq, I. Ihsanullah, S.M. Asim, Multivariate statistical analysis of heavy metals pollution in industrial area and its comparison with relatively less polluted area: A case study from the City of Peshawar and district Dir Lower, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 609–616
- [176] I. Tanasković, D. Golobocanin, N. Miljević, Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa waters, *Journal of Geochemical Exploration* 112 (2012) 226–234
- [177] V. Simeonov, J.W. Einax, I. Stanimirova, J. Kraft, Environmetric modeling and interpretation of river water monitoring data, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002) 898–905
- [178] A. Astel, S. Tsakovski, P. Barbieri, V. Simeonov, Comparison of self-organizing maps classification approach with cluster and principal components analysis for large environmental data sets, *Water Research* 41 (2007) 4566–4578
- [179] V. Simeonov, J.A. Stratis, C. Samara, G. Zachariadis, D. Voutsas, A. Anthemidis, M. Sofoniou, T. Kouimtzis, Assessment of the surface water quality in Northern Greece, *Water Research* 37 (2003) 4119–4124
- [180] C. Violintzis, A. Arditoglou, D. Voutsas, Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1250–1260
- [181] M.L. Wu, Y.S. Wang, Using chemometrics to evaluate anthropogenic effects in Daya Bay, China, *Estuarine Coastal and Shelf Science* 72 (2007) 732–742
- [182] P.M. Castañé, M.G. Rovedatti, M.L. Topalián, A. Salibián, Spatial and temporal trends of physicochemical parameters in the water of the Reconquista river Buenos Aires Argentina, *Environmental Monitoring and Assessment* 117 (2006) 135–144
- [183] M. Vega, R. Pardo, E. Barrado, L. Debán, Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis, *Water Research* 32 (1998) 3581–3592
- [184] P.R. Kannel, S. Lee, Y.S. Lee, Assessment of spatial-temporal patterns of surface and ground water qualities and factors influencing management strategy of groundwater system in an urban river corridor of Nepal, *Journal of Environmental Management* 86 (2008) 595–604
- [185] M. Cieszynska, M. Wesolowski, M. Bartoszewicz, M. Michalska, Assessment of river water quality in the South Baltic coast by multivariate techniques *Central European Journal of Chemistry* 9 (2011) 265–274
- [186] T. Kowalkowski, R. Zbytniewski, J. Szpejna, B. Buszewski, Application of chemometrics in river water classification, *Water Research* 40 (2006) 744–752
- [187] U. Pinto, B.L. Maheshwari, River health assessment in peri-urban landscapes: An application of multivariate analysis to identify the key variables, *Water Research* 45 (2011) 3915–3924

- [188] J.R. King, D.A. Jackson, Variable selection in large environmental data sets using principal components analysis, *Environmetrics* 10 (1999) 67-77
- [189] J.A. Baig, T.G. Kazi, A.Q. Shah, M.B. Arain, H.I. Afridi, G.A. Kandhro, S.Khan, Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique, *Analytica Chimica Acta* 651 (2009) 57–63
- [190] P.L.Smedley, D.G.Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17 (2002) 517–568
- [191] J.A. Baig, T.G. Kazi, M.B. Arain, H.I. Afridi, G.A. Kandhro, R.A. Sarfraz, M.K. Jamali, A.Q. Shah, Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 662–669
- [192] J.A. Baig T.G. Kazi, Translocation of arsenic contents in vegetables from growing media of contaminated areas, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 75 (2012) 27-32
- [193] J.A. Baig, T.G. Kazi, A.Q. Shah, G.A. Kandhro, H.I. Afridi, M.B. Arain, M.K. Jamali, N. Jalbani, Speciation and evaluation of Arsenic in surface water and groundwater samples: A multivariate case study, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (2010) 914–923
- [194] M. Ujević Bošnjak, K. Capak, A. Jazbec, C. Casiot, L. Sipos, V. Poljak, Ž. Dadić, Hydrochemical characterization of arsenic contaminated alluvial aquifers in Eastern Croatia using multivariate statistical techniques and arsenic risk assessment, *Science of the Total Environment* 420 (2012) 100–110
- [195] M. Terrado, Damià Barceló, Romà Tauler, Multivariate curve resolution of organic pollution patterns in the Ebro River surface water–groundwater–sediment–soil system, *Analytica Chimica Acta* 657 (2010) 19–27
- [196] T.G. Kazi, M.B. Arain, M.K. Jamali, N. Jalbani, H.I. Afridi, R.A. Sarfraz, J.A. Baig, Abdul Q. Shah, Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72 (2009) 301–309
- [197] A. Drolc, J. Zagorc Koncan, Diffuse sources of nitrogen compounds in the Sava river basin, Slovenia, *Desalination* 226 (2008) 256–261
- [198] E. Peré-Trepat, A. Ginebreda, R. Tauler, Comparison of different multiway methods for the analysis of geographical metal distributions in fish, sediments and river waters in Catalonia, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 88 (2007) 69–83
- [199] R. Osman, N. Saim, H. Juahir, Md P. Abdullah, Chemometric application in identifying sources of organic contaminants in Langat river basin, *Environmental Monitoring and Assessment* 184(2) (2012) 1001-1014
- [200] Y. Ouyang, Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis, *Water Research* 39 (2005) 2621–2635

-
- [201] 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
- [202] 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
- [203] H. Bu, X. Tan, S. Li, Q. Zhang, Temporal and spatial variations of water quality in the Jinshui River of the South Qinling Mts., China, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (2010) 907–913
- [204] F. Huang, X. Wang, L. Lou, Z. Zhou, J. Wu, Spatial variation and source apportionment of water pollution in Qiantang River (China) using statistical techniques, *Water research* 44 (2010) 1562–1572
- [205] Z. Cao, Y. Wang, Y. Ma, Z. Xu, G. Shi, Y. Zhuang, T. Zhu, Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China, *Journal of Hazardous Materials A* 122 (2005) 51–59
- [206] S. Carrer, R. Leardi, Characterizing the pollution produced by an industrial area: Chemometric methods applied to the Lagoon of Venice, *Science of the Total Environment* 370 (2006) 99–116
- [207] P.V. Shirodkar, A. Mesquita, U.K. Pradhan, X.N. Verlekar, M.T. Babu, P. Vethamony, Factors controlling physico-chemical characteristics in the coastal waters off Mangalore-A multivariate approach, *Environmental Research* 109 (2009) 245–257
- [208] F. Zhou, H. Guo, Y. Liu, Y. Jiang, Chemometrics data analysis of marine water quality and source identification in Southern Hong Kong, *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 745–756
- [209] 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
- [210] K.P. Singh, A. Basant, A. Malik, G. Jain, Artificial neural network modeling of the river quality-A case study, *Ecological Modelling* 220 (2009) 888–895
- [211] Z. Ying, N. Jun, C. Fuyi, G. Liang, Water quality forecast through application of BP neural network at Yuquiao reservoir, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 8 (2007) 1482–1487
- [212] E. Dogan, B. Sengorur, R. Koklu, Modeling biochemical oxygen demand of the Melen River in Turkey using an artificial neural network technique, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1229–1235
- [213] D. Brodnjak-Vončina, D. Dobčnik, M. Novič, J. Zupan, Chemometrics characterisation of the quality of river water, *Analytica Chimica Acta* 462 (2002) 87–100
- [214] J. Kotnik, M. Horvat, R. Milačić, J. Ščančar, V. Fajon, A. Križanovski, Heavy metals in the sediment of Sava River, Slovenia, *Geologija* 46 (2003) 263–272
- [215] V. Orescanin, L. Mikelic, S. Lulic, G. Pavlovic, N. Coumbassa, Seasonal variations in the concentrations of selected heavy metals and radionuclides in

- Sava River sediments upstream and downstream of NPP Krsko, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 263 (2007) 85–89
- [216] Z. Dragun, V. Roje, N. Mikac, B. Raspor, Preliminary assessment of total dissolved trace metal concentrations in Sava River water, *Environmental Monitoring and Assessment* 159 (2009) 99–110
- [217] S. Sakan, D. Đorđević, G. Dević, D. Relić, I. Anđelković, J. Đuričić, A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis, *Microchemical Journal* 99 (2011) 492–502
- [218] C. Sârbu, H.F. Pop, Principal component analysis versus fuzzy principal component analysis A case study: the quality of danube water (1985–1996), *Talanta* 65 (2005) 1215–1220
- [219] M. Caselli, A. De Giglio, A. Mangone, A. Traini, Characterisation of mineral waters by pattern recognition methods, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 76 (1998) 533–536
- [220] D.A. Wunderlin, M.P. Díaz, M.V. Amé, S.F. Pesce, A.C. Hued, M.A. Bistoni, Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquía River Basin (Córdoba–Argentina), *Water Research* 35 (2001) 2881–2894
- [221] P. Barbieri, G. Adami, A. Favretto, A. Lutman, W. Avoscan, E. Reisenhofer, Robust cluster analysis for detecting physico-chemical typologies of freshwater from wells of the plain of Friuli (northeastern Italy), *Analytica Chimica Acta* 440 (2001) 161–170
- [222] E. Reisenhofer, G. Adami, P. Barbieri, Using chemical and physical parameters to define the quality of karstic freshwaters (Timavo river, North-Eastern Italy): a chemometric approach, *Water Research* 32 (1998) 1193–1203
- [223] I.M. Farnham, K.H. Johannesson, A.K. Singh, V.F. Hodge, K.J. Stetzenbach, Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data, *Analytica Chimica Acta* (2003) 123–138
- [224] Stefan Platikanov, Xavier Puig, Jordi Martí'n, Roma` Tauler, Chemometric modeling and prediction of trihalomethane formation in Barcelona's water works plant, *Water Research* 41 (2007) 3394–3406
- [225] M. Vidal, A. López, M.C. Santoalla, V. Valles, Factor analysis for the study of water resources contamination due to the use of livestock slurries as fertilizer, *Agricultural Water Management* 45 (2000) 1–15
- [226] R. Reghunath, T.R.S. Murthy, B.R. Raghavan, The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India, *Water Research* 36 (2002) 2437–2442
- [227] V. Librando, G. Drava, M. Forina, 3-way principal component analysis applied to the evaluation of water quality of underground waters in the area of Siracusa, *Annali di Chimica (Rome)* 88 (1998) 867–878

-
- [228] 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
- [229] R. Slingsby, R. Kiser, Sample Treatment Techniques and Methodologies for Ion Chromatography, *Trends in Analytical Chemistry* 20 (2001) 288-295
- [230] E. Gómez-Ordóñez, E. Alonso, P. Rupérez, A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds, *Talanta* 82 (2010) 1313-1317
- [231] W.W. Buchberger, Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions, *Trends in Analytical Chemistry* 20 (2001) 296-303
- [232] Tehnička dokumentacija i pogonska uputstva TE i TE-TO EPS-a, TENT B
- [233] V.N. Rajakovic-Ognjanovic, D.Z. Zivojinovic, B.N. Grgur, Lj.V. Rajakovic, Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants, *Applied Thermal Engineering* 31 (2011) 119-128
- [234] 21st Edition of Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater: Centennial Edition, American Public Health Association, Washington (2005)
- [235] D.Z. Čičkarić, Analiza tragova jonskih vrsta u sistemu voda-para u termoenergetskim objektima, Magistarska teza, Beograd (2004)
- [236] 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
- [237] 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
- [238] J. Sánchez-Avila, R. Tauler, S. Lacorte, Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk, *Environment International* 46 (2012) 50–62
- [239] S. Razić, A. Onjia, S. Đogo, L. Slavković, A. Popović, Determination of metal content in some herbal drugs-Empirical and chemometric approach, *Talanta* 67(2005) 233-239
- [240] B. Skrbic, A. Onjia, Multivariate analyses of microelement contents in wheat cultivated in Serbia (2002), *Food Control* 18 (2007) 338-345
- [241] K. Hron, M. Jelinkova, P. Filzmoser, R. Kreuziger, P. Bednar, P. Bartak, Statistical analysis of wines using a robust compositional biplot, *Talanta* 90 (2012) 46-50
- [242] A. Przybyłowicz, P. Chesy, M. Herman, A. Parczewski, S. Walas, W. Piekoszewski, Examination of distribution of trace elements in hair, fingernails and toenails as alternative biological materials. Application of chemometric methods, *Central European Journal of Chemistry* 10 (2012) 1590-1599
- [243] G. Ragno, M. De Luca, G. Ioele, An application of cluster analysis and multivariate classification methods to spring water monitoring data, *Microchemical Journal* 87 (2007) 119-127
- [244] M. Cvjetković, Razvoj i reforme od 2000–2008, JKP BVK, Beograd (2008)

- [245] Javno komunalno preduzeće Beogradski vodovod i kanalizacija, Jubilej 120 godina rada i postojanja savremenog vodovoda, izložba fotografija www.bvk.co.rs (2012)
- [246] 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
- [247] Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2007, Agencija za zaštitu životne sredine, Republika Srbija, Beograd (2008)
- [248] SRPS ISO 5667-6:1997, Kvalitet vode - Uzimanje uzoraka - Deo 6: Smernice za uzimanje uzoraka iz reka i potoka.
- [249] SRPS ISO 5667-11:2005, Kvalitet vode - Uzimanje uzoraka - Deo 11: Smernice za uzimanje uzoraka podzemnih voda.
- [250] Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu (1990)
- [251] Lj. Gavrilović, D. Dukić, Reke Srbije, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (2002)
- [252] J. Pallant, SPSS priručnik za preživljavanje, postupni vodič kroz analizu podataka, Mikro knjiga, Beograd (2009)
- [253] D.Z. Čičkarić, I. Deršek-Timotić, A. Onjia, Lj. Rajaković, Development of ion chromatography methods for determination of trace anions in ultrapure water in the power plant, *Journal of the Serbian Chemical Society* 70 (2005) 995–1003
- [254] E. Tyrrell, R. Shellie, E. Hildera, C. Pohl, P. Haddada, Fast ion chromatography using short anion exchange columns, *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 8512–8517
- [255] Y. Zhang, G. Zhou, M. Bao, X. Li, P. Lu, Relationship between column efficiency and column length in chromatography: Efficiency of small-bore HPLC columns of different length, *Chromatographia* 14 (2010) 135-137
- [256] D.Z. Živojinović, Lj.V. Rajaković, Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis of corrosive anions in conditioned water–steam cycles, *Desalination* 275 (2011) 17-25
- [257] P. Miskaki, E. Lytras, L. Kousouris, P. Tzoumerkas, Data quality in water analysis: validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water, *Desalination* 213 (2007) 182-188
- [258] C. Lopez-Moreno, I. Viera, A.M. Urbano, Validation of an ion chromatographic method for the quantification of anions in water, *Desalination* 261 (2010) 111-116
- [259] H. Huang, G.A. Sorial, Statistical evaluation of an analytical IC method for the determination of trace level perchlorate, *Chemosphere* 64 (2006) 1150-1156
- [260] E. Gómez-Ordóñez, E. Alonso, P. Rupérez, A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds, *Talanta* 82 (2010) 1313–1317
- [261] Lj.V. Rajaković, D.D. Marković, V.N. Rajaković-Ognjanović, D.Z. Antanasijević, Review: The approaches for estimation of limit of detection for ICP-MS trace analysis of arsenic, *Talanta* 102 (2012) 79-87

-
- [262] R. Nordhaus, J. Anderson, Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection, *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 15–22
- [263] D. Douglas, R. Saari-Nordhaus, P. Despres, J. Anderson Jr., New suppressor technology improves trace level anion analysis with carbonate-hydrogencarbonate mobile phases, *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 47–51
- [264] M. Curran, A. Palmer, Suppressed ion chromatography methods for the routine determination of ultra low level anions and cations in ice cores, *Journal of Chromatography A* 919 (2001) 107–113
- [265] K.R. Cooper, R.G. Kelly, Sources of variability in cation analysis for a quantitative exfoliation corrosion resistance test, *Journal of Chromatography A* 739 (1996) 183–190
- [266] D.H. Thomas, M. Rey, P.E. Jackson, Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column, *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 181–186
- [267] B. De Borba, M. Laikhtman, J. Rohrer, Determination of sodium at low ng/l concentrations in simulated power plant waters by ion chromatography, *Journal of Chromatography A* 995 (2003) 143–152
- [268] D. Čičkarić, J. Marković, Lj. Rajaković, GF-AAS determination of iron traces in the ultra pure water, *Water Quality* 2 (2004) 14–16
- [269] F. Grubbs, Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples, *Technometrics* 11 (1969) 1-21
- [270] D.Z. Živojinović, V.N. Rajaković-Ognjanović, A. Onjia, Lj.V. Rajaković, Spatial variations in the distribution of trace ionic impurities in the water–steam cycle in a thermal power plant based on a multivariate statistical approach, *Central European Journal of Chemistry*, 11(9) (2013) 1456-1470
- [271] M. Adamu, A.Z. Aris, Spatial aspect of Surface Water Quality using chemometric analysis, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation* 6 (2011) 411-426
- [272] H. Boyacioglu, H. Boyacioglu, Surface Water Quality Assessment by Environmetric Methods, *Environmental Monitoring and Assessment* 31 (2007) 371–376
- [273] K.P. Singh, A. Malik, S. Sinha, Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques A case study, *Analytica Chimica Acta* 538 (2005) 355-374
- [274] W. Dixon, B. Chiswell, Review of aquatic monitoring program design, *Water Research* 30 (1996) 1935–1948
- [275] B. Sengorur, E. Dogan, R. Koklu, A. Samandar, Dissolved oxygen estimation using artificial neural network for water quality control, *Fresenius Environmental Bulletin* 15 (2006) 1064–1067

Biografija

Mr Dragana Z. Živojinović (rođ. Čičkarić), dipl. ing. tehnologije, rođena je 01.12.1971. godine u Prizrenu. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, 1997. godine. Posredstvom Republičkog zavoda za tržište rada, u periodu 1998-2000. godine radila je kao istraživač-talenat na TMF-u, na Katedri za analitičku hemiju. U tom periodu, aktivno je učestvovala u nastavnom procesu i intenzivno se bavila naučno-istraživačkim radom. Juna 2000. godine izabrana je u zvanje asistenta-pripravnik. Magistrirala je 25.06.2004. godine na TMF-u, odbranivši magistarski rad pod nazivom „Analiza tragova jonskih vrsta u sistemu voda-para u termoenergetskim objektima”. Od marta 2005. godine je u zvanju asistenta.

Aktivno učestvuje u izvođenju nastave na II, III i IV godini redovnih studija (predmeti: Analitička hemija, Analitičke tehnike u kontroli kvaliteta, Hemometrija, Osnovi automatskog upravljanja procesima, Merenje i upravljanje procesima, Upravljanje procesima u farmaceutskoj industriji), kao i na master studijama (Hemijske metode za kontrolu i praćenje procesa).

Oblast istraživačkog rada kandidata je veoma raznovrsna. To su analiza tragova sofisticiranim instrumentalnim tehnikama, hemometrijske metode i njihova primena, upravljanje tehnološkim procesima, problemi korozije u TE, tretman voda od ultračistih do otpadnih. Bila je angažovana na realizaciji četiri projekta koje je finansiralo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj (iz osnovnih istraživanja i iz oblasti tehnološkog razvoja). Trenutno je angažovana na realizaciji projekta III43009 „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja” koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Autor je ili koautor većeg broja publikovanih radova, saopštenja, monografija i elaborata. Koautor je dva pomoćna udžbenika.

Bila je i recenzent za nekoliko međunarodnih časopisa.

Član je Srpskog hemijskog društva. Služi se engleskim i ruskim jezikom.

Udata, majka jednog deteta.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Драгана З. Живојиновић (рођ. Чичкарић)
број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

РАЗВОЈ И ПРИМЕНА ХЕМОМЕТРИЈСКИХ МЕТОДА ЗА КЛАСИФИКАЦИЈУ И
ПРОЦЕНУ КВАЛИТЕТА ВОДЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 17.06.2013.

Д. Живојиновић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Драгана З. Живојиновић (рођ. Чичковић)

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада РАЗВОЈ И ПРИМЕНА ХЕМАТРИСКИХ МЕТОДА
ЗА КЛАСИФИКАЦИЈУ И ПРОЦЕНУ КВАЛИТЕТА ВОДЕ

Ментор Др ЉУБИЦКА РАЈАКОВИЋ, ред. проф. ТМФ-а

Потписани/а Драгана З. Живојиновић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 17.06.2013.

Д. Живојиновић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

РАЗВОЈ И ПРИМЕНА ХЕМОМЕТРИЈСКИХ МЕТОДА ЗА КЛАСИФИКАЦИЈУ И ПРОЦЕНУ КВАЛИТЕТА ВОДЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 17.06.2013.

Потпис докторанда

2 Живојинић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

PRILOG
SPISAK RADOVA
Dragane Z. Živojinović (rod. Čičkarić)

1. Naučni radovi objavljeni

1.1. U vrhunskom časopisu međunarodnog značaja (M21=2x8=16)

1. **D.Z. Živojinović**, Lj.V. Rajaković, Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis of corrosive anions in conditioned water–steam cycles, *Desalination*, 275 (2011) 17–25.
2. V.N. Rajaković-Ognjanović, **D.Z. Živojinović**, B.N. Grgur, Lj.V. Rajaković, Improvement of chemical control in the water–steam cycle of thermal power plants, *Appl. Therm. Eng.* 31 (2011) 119–128.

1.2. U istaknutom časopisu međunarodnog značaja (M22=5)

1. S. Stanković, **D. Čičkarić**, J. Marković, Determination of Pb and Cd in water by potentiometric stripping analysis (PSA), *Desalination*, 213 (2007) 282-287.

1.3. U časopisu međunarodnog značaja (M23=3)

1. **D. Čičkarić**, I. Deršek-Timotić, A. Onjia, Lj. Rajaković, Development of Ion Chromatography methods for determination of trace anions in ultrapure water in the power plant, *J. Serb. Chem. Soc.*, 70 (7) (2005) 995-1003.
2. **D.Z. Živojinović**, V.N. Rajaković-Ognjanović, A. Onjia, Lj.V. Rajaković, Spatial variations in the distribution of trace ionic impurities in the water–steam cycle in a thermal power plant based on a multivariate statistical approach, *Cent. Eur. J. Chem.* 11(9) (2013) 1456-1470

1.4. U vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51=2)

1. **D. Čičkarić**, J. Čučković, Lj. Rajaković, Analiza tragova anjona u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Hemijska industrija*, 59 (1-2) (2005) 19-27.

1.5. U časopisu nacionalnog značaja (M52=7x1,5=10,5)

1. **D. Čičkarić**, J. Marković, Lj. Rajaković, Određivanje tragova jona gvožđa u ultra čistim vodama metodom GF-AAS, *Kvalitet voda*, 2, (2004) 14-16.
2. Lj.V.Rajaković, **D.Čičkarić**, V.N. Rajaković, I.Novaković, Uticaj JP RB Kolubara na životnu sredinu, *Energetika*, 2 (2005) 61-67
3. Lj.V.Rajaković, **D.Čičkarić**, V.N. Rajaković, I.Novaković, Značaj laboratorije za monitoring životne sredine u JP EPS primer: JP RB Kolubara, *Energetika*, 2 (2005) 67-72
4. Lj.V.Rajaković, V.Šijački-Žeravčić, **D.Čičkarić**, V.Rajaković, M.Đukić, G.Bakić, Korozija u ciklusu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Energetika*, 1 (2006) 146-151
5. Lj.V.Rajaković, V.Šijački-Žeravčić, **D.Čičkarić**, V.Rajaković, K.Trivunac, S.Stevanović, A.Sadibašić, S.Stanković, Mere za praćenje korozione aktivnosti metala u ciklusu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Energetika*, 2 (2006)
6. Lj.Rajaković, **D.Čičkarić**, S.Stanković, A.Sadibašić, Korozioni procesi termoenergetskih postrojenja – Analiza tragova hlorida i fluorida u ciklusu voda-para, *Energija, ekonomija, ekologija*, List Saveza energetičara 1-2 (2007) 171-175.
7. Lj.Rajaković, **D.Čičkarić**, I.Novaković, Z.Žbogar, Procena kvaliteta uglja – Analiza sadržaja hlorida i fluorida, *Energija, ekonomija, ekologija*, List Saveza energetičara 1-2 (2007) 176-179.

2. Pregledni članci, poglavlja u knjigama (M44=2)

1. **D.Z.Čičkarić**, Lj.V.Rajaković, Pregled savremenih metoda za praćenje i određivanje cijanida u vodi, *Hemijska industrija* 58 (7-8) (2004) 338-342.

3. Monografije nacionalnog značaja (M42=5)

1. M.Krgović, Lj.Rajaković, S.Jovanović, **D.Čičkarić**, Racionalizacija potrošnje vode u industriji celuloze i papira, TMF (2005) ISBN 86-7401-205-1

4. Naučna saopštenja

4.1. Na međunarodnim skupovima štampana u celini (M33=4x1=4)

1. **D.Z. Čičkarić**, Lj.V. Rajaković, I. Deršek, Analysis of trace anions in high purity waters in the power plants by suppressed ion chromatography, 16th International Congress of Chemical and Process Engineering Chisa 2004, Praha, Czech Republic, Book of Summaries 4, P5.109, 1591, and full paper on CD-ROM of Full Texts (2004).
2. S. Stanković, **D. Čičkarić** at all., The metal content in sea water and mussels (*Mytilus galloprovincialis*) of the Southern Adriatic (Montenegrin coast), 6th ANQUE International Congress of Chemistry, 5-7 December, Abstracts Book, Vol.2, p. 660, Puerto de la Cruz, Tenerife, Spain, (2006).
3. S. Stanković, **D. Čičkarić** at all., The metal content in sea grass (*Posedonia oceanica*) and sediments from Montenegrin Adriatic coast, 6th ANQUE International Congress of Chemistry, 5-7 December, Abstracts Book, Vol.2, p. 731, Puerto de la Cruz, Tenerife, Spain, (2006).
4. **D.Z. Čičkarić-Živojinović**, Lj.V. Rajaković, Analysis of corrosion parameters in conditioned water-steam cycle in the power plants, Second Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe RSE-SEE 2, Book of Abstracts, p. 39, Proceedings on CD-rom, Belgrade, Serbia (2010), ISBN 978-86-7132-044-3.

4.2. Na međunarodnim skupovima štampana u izvodu (M34=12x0,5=6)

1. **D.Z. Čičkarić**, N.M. Dević, Lj.V.Rajaković, Determination of Ascorbic Acid in the Pharmaceutical and Food Products, 1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries "Chemical Sciences and Industry", Halkidiki-Greece, Book of Abstracts II, PO 792 (1998).
2. Lj.V. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, N.M. Dević, Analytical Performance of the Piezoelectric Crystal as a Gas Chromatography Detector, 2st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries "Chemical Sciences for Sustainable Development", Halkidiki, Book of Abstracts II, PO 659, 294 (2000).
3. V.N. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, Lj.V. Rajaković, Chemical Sensors in Green Analytical Chemistry, Euroanalysis XII, Dortmund, Book of Abstracts, P2-019, 449 (2002).
4. V.N. Rajaković, S. Mintova, L.V. Rajaković, **D. Čičkarić**, D. Antonović, Removal of heavy metals from aqueous solution using modified mesoporous molecular sieves, International Forum *Analytics and Analysts*, Voronezh, Russia, Book of abstracts II, 532 (2003).
5. V.N. Rajaković, **D. Čičkarić**, D. Antonović, Lj.V. Rajaković, Scanning tunneling microscopy (STM) and its application in analytical chemistry, International Forum *Analytics and Analysts*, Voronezh, Russia, Book of abstracts I, 124 (2003).
6. M.R. Vukić, Lj.V. Rajaković and **D.Z. Čičkarić**, Filtration and adsorption characteristics of oil waste waters from locomotive depot in Makish, 2nd Regional Symposium Chemistry And The Environment, Krusevac, Book of abstracts, IV-2, 247 (2003).
7. M.R. Vukić, Lj.V. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, Đ.R. Vukić, Corrosive characteristics of oil waste waters from locomotive depot in Makish, 2nd Regional Symposium Chemistry And The Environment, Krusevac, Book of abstracts, IV-3, 249 (2003).
8. **D.Z. Čičkarić**, I.Deršek, A.Onjia, Lj.Rajaković, Control Of Trace Ion Pollutants in Ultra Pure Water, 4th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries on *Chemical Sciences in Changing Times: Visions, Challenges and Solutions*, ICOSECS 4, Belgrade, Serbia&Montenegro, Book of Abstracts vol II, B-P6, 166 (2004).
9. **D.Z. Čičkarić**, I. Deršek-Timotić, A. Onjia, Lj. Rajaković, Determination of chloride and fluoride ions at trace level in water-steam samples by large-volume direct injection ion

- chromatography, European Conference on Analytical Chemistry-Euroanalysis XIII, Salamanca, Spain, Book of Abstracts, PS2-301 (2004).
10. Lj.V. Rajaković, V.N. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, Trace elements from coal in waste water, European Conference on Analytical Chemistry-Euroanalysis XIII, Salamanca, Spain, Book of Abstracts, PS2-302 (2004).
 11. **D.Čičkarić**, I. Deršek-Timotić, J. Marković, A. Sadibašić, Lj.Rajaković, Monitoring Traces of Corrosive Ions in the Water-Steam Cycle in the Power Plants, SEECChE 1, Book of Abstracts, 113 (2005).
 12. **D.Z. Čičkarić**, Lj.V. Rajaković, Suppressed ion chromatography for power plants water: analysis of corrosion parameters in conditioned water-steam cycle, *AQUA 2006*, 2nd International Conference "Water Science and Technology – Integrated Management of water Resources", 23-26 November 2006, Athens, Greece, Book of Abstracts, 109, (2006).
 13. **D.Z. Živojinović**, A. Perić-Grujić, S. Stanković, N. Lukić, Lj.V.Rajaković, Chemometry and metrology. Tools for extracting important information of water purification units, International Conference, *Extraction of the organic compounds*, ICEOC-2010, Voronezh, Book of abstracts, 65 (2010)
 14. **D.Z.Živojinović**, N.A.Lukić, S.S.Ražić, Lj.V.Rajaković, Assessment of river water quality by applying multivariate analysis, European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis, Session A, Poster CM26, Belgrade, 2011,

4.3. Na skupovima nacionalnog značaja štampana u celini (M63=17x0,5=8,5)

1. **D.Z.Čičkarić**, Lj.V.Rajaković, Određivanje askorbinske kiseline u hrani, III jugoslovenski simpozijum prehrambene tehnologije, Poljoprivredni fakultet-Zemun, Beograd, Zbornik radova, Sveska V, 172-177 (1998).
2. V.N. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, Lj.V. Rajaković, Mogućnost primene gasnih senzora (PQC) u kontroli kvaliteta mesa, Eko konferencija-2002, Novi Sad, 209-215, (2002).
3. D. Žarković, **D. Čičkarić**, V. Rajaković, M. Krgović, Lj. Rajaković, Konceptija sistema za prečišćavanje otpadnih voda industrije celuloze i papira, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Budva, A 59-65 (2003).
4. D. Žarković, **D. Čičkarić**, V. Rajaković, Lj. Rajaković, Priprema procesne vode u industriji celuloze i papira, IX jugoslovenski simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike sa međunarodnim učešćem, Zlatibor, Zbornik radova, 182-185 (2003).
5. D. Žarković, **D. Čičkarić**, V. Rajaković, M. Krgović, Lj. Rajaković, Prečišćavanje otpadnih voda industrije celuloze i papira, IX jugoslovenski simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike sa međunarodnim učešćem, Zlatibor, Zbornik radova, 199- (2003).
6. **D.Z. Čičkarić**, Lj.V. Rajaković, Pregled savremenih metoda za određivanje cijanida u vodi, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor, A 60-67 (2004).
7. **D.Z. Čičkarić**, Lj.V. Rajaković, I. Deršek-Timotić, J. Čučković, J. Kerečki, Unapređenje procesa kontrole i praćenja stanja u sistemu voda-para u termoenergetskim objektima, Electra III, Herceg Novi, Serbia&Montenegro, Knjiga radova, 383-390 (2004).
8. **D.Čičkarić**, I.Novaković, V.Rajaković, Lj.V.Rajaković, Sprega laboratorijskih, portabl i on-line merenja u cilju kontrole kvaliteta vode, Međunarodna konferencija: Otpadne vode i komunalni čvrsti i opasan otpad, Zlatibor, 102-108 (2005).
9. V.Rajaković, **D.Čičkarić**, I.Novaković, Lj.V.Rajaković, Kontinualni monitoring kvaliteta vode vodotoka, 34. konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, VODA-2005, Kopaonik, 373-379 (2005).
10. Lj. Rajaković, **D. Čičkarić**, V. Rajaković, I. Novaković, "Uticaj JP RB Kolubara na životnu sredinu", Međunarodno savetovanje u organizaciji Saveza energetičara ENERGETIKA 2005, Zlatibor, Zbornik radova 61-67 (2005).
11. Lj. Rajaković, **D. Čičkarić**, V. Rajaković, I. Novaković, Značaj laboratorije za monitoring životne sredine u JP EPS primer: JP RB Kolubara, Međunarodno savetovanje u organizaciji Saveza energetičara ENERGETIKA 2005, Zlatibor, Zbornik radova 67-72 (2005).

12. **D. Čičkarić**, I. Deršek-Timotić, A. Onjia, Lj. Rajaković, Određivanje tragova katjona u vodi metodom supresivne jonske hromatografije, 43. Savetovanje SHD, Beograd, Knjiga izvoda radova i CD radova u celini, AH 7 (2005).
13. Lj.V.Rajaković, V.Šijački-Žeravčić, **D.Čičkarić**, V.Rajaković, M.Đukić, G.Bakić, Korozija u ciklusu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, Međunarodno savetovanje u organizaciji Saveza energetičara ENERGETIKA 2006, Zlatibor, 28-31 (2006).
14. Lj.V.Rajaković, V.Šijački-Žeravčić, **D.Čičkarić**, V.Rajaković, K.Trivunac, S.Stevanović, A.Sadibašić, S.Stanković, Mere za praćenje korozione aktivnosti metala u ciklusu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, Međunarodno savetovanje u organizaciji Saveza energetičara ENERGETIKA 2006, Zlatibor, 28-31 (2006).
15. Lj.Rajaković, **D.Čičkarić**, Z.Žbogar, M.Babović, M.Kmezović, J.Milošević, Razvoj metode za određivanje arsena u uglju, ELEKTRA IV, 4 Regionalna konferencija o uzajamnosti zaštite životne sredine i efikasnosti energetskih sistema, Tara, 11-15. septembar 2006, Knjiga radova, 361-366 (2006).
16. Lj.Rajaković, **D.Čičkarić**, S.Stanković, A.Sadibašić, Korozioni procesi termoenergetskih postrojenja – Analiza tragova hlorida i fluorida u ciklusu voda-para, Međunarodno savetovanje u organizaciji Saveza energetičara ENERGETIKA 2007, Zlatibor, (2007).
17. Lj.Rajaković, **D.Čičkarić**, I.Novaković, Z.Žbogar, Procena kvaliteta uglja – Analiza sadržaja hlorida i fluorida, Međunarodno savetovanje u organizaciji Saveza energetičara ENERGETIKA 2007, Zlatibor, (2007).

4.4. Na skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64=0,2)

1. **D. Z. Čičkarić**, Lj.V.Rajaković, J. Kerečki: ANALITIKA U ENERGETICI – I deo "Demineralizacija vode radi smanjenja njenog korozionog potencijala u termoelektranama EPS-a", XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, januar 2003, Knjiga izvoda radova, AH 2, 16, (2003).
2. **D.Z.Živojinović**, N.A.Lukić, Lj.V.Rajaković, Primena multivarijantne analize u proceni kvaliteta površinske vode: reka Sava, Poster AH P5, Jubilarno 50. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Knjiga izvoda radova (2012)

5. Udžbenici (P32=2x5=10)

1. Lj.Rajaković, A.Perić-Grujić, T.Vasiljević, **D.Z.Čičkarić**: KVANTITATIVNA HEMIJSKA ANALIZA, praktikum sa teorijskim osnovama", TMF, Beograd (2000, 2004).
2. M.B.Peruničić, **D.Z.Čičkarić**, B.M.Peruničić: "Upravljanje tehnološkim procesima, zbirka zadataka", Novi Sad (2006)

6. Naučna saradnja i saradnja sa privredom M100

6.1 Učešće u naučnim projektima (M105=5x1=5)

1. Tehnološki projekat Ministarstva za nauku i tehnologiju pod rukovodstvom Lj.V.Rajaković, Unapređivanje tehnoloških rešenja za smanjenje korozionog potencijala u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, TMF, Beograd (2002-2004)
2. Međunarodni projekat TMF-VTA (Voronjež, Rusija) pod rukovodstvom Y.I.Korenmana, Saradnici: T.A.Kuchmenko, Lj.V.Rajakovic, Opređenje organičeskih soedinenii v vozduhe s primeneniem sensorakh", International Forum *Analytics and Analysts*, Voronezh-Russia, Book of abstracts I, 57 (2003).
3. Fundamentalni projekat Ministarstva za nauku i tehnologiju pod rukovodstvom Lj.V.Rajaković, Razvoj analitičkih metoda i tehnika za kontrolu kvaliteta i analizu tragova supstanci, TMF, Beograd (2002-2005).
4. Tehnološki projekat Ministarstva za nauku i tehnologiju pod rukovodstvom M.Vukić, Istraživanja i razvoj metoda za prečišćavanje zauljenih otpadnih voda iz železničkih stacionarnih objekata", TMF, Beograd (2002-2005).
5. Fundamentalni projekat Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj pod rukovodstvom A. Onjia (INN Vinča), Razvoj analitičkih metoda i tehnika za kontrolu kvaliteta i analizu tragova supstanci, Projekat: 142039 - Nove metode i tehnike za separaciju i specijaciju

hemijskih elemenata u tragovima, organskih supstanci i radionuklida i identifikaciju njihovih izvora, TMF, Beograd (2006-2010).

6.2 Saradnja sa privredom (projekti, studije i elaborati) (M105=11x1=11)

1. Studija EPS-a pod rukovodstvom Lj.V.Rajaković, Mere i postupci za pouzdan i efikasan sistem kontrole korozionog stanja, vodeno parnog ciklusa TE i TE-TO EPS-a i preporuke za primenu novih tehnologija – I i II faza, Programski zadatak br. 4/99, TMF, Beograd (1999-2003)
2. Studija EPS-a pod rukovodstvom Lj.V.Rajaković, Program dopunskih geoloških istraživanja ležišta Tamnava-zapadno polje-analize uzoraka uglja, pepela, podine i krovine, Programski zadatak br. 4/00, TMF, Beograd (2000-2003)
3. Lj.V.Rajaković, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi, Korozija termoenergetskih postrojenja, I knjiga, Codex, Beograd (2002).
4. Lj.V.Rajaković, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi: Korozioni potencijal vode u termoenergetskim postrojenjima, II knjiga, Codex, Beograd (2002).
5. Lj.Rajaković, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi: Korozija termoenergetskih postrojenja - TENT A, III knjiga, TMF/EPS, Beograd (2003).
6. Lj.Rajakovic, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi: Korozija termoenergetskih postrojenja - TENT B, IV knjiga, TMF/EPS, Beograd (2004).
7. Lj.Rajakovic, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi: Korozija termoenergetskih postrojenja - TE Kostolac B V knjiga, TMF/EPS, Beograd (2004).
8. Lj.Rajakovic, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi: Korozija termoenergetskih postrojenja - TE-TO Zrenjanin, VI knjiga, TMF/EPS, Beograd (2003).
9. Lj.Rajakovic, **D.Z.Čičkarić** K.Trivunac, J.Božović, V.Šijački-Žeravčić, G.Bakić, M.Đukić, B.Andelić, G.Aleksić i drugi: Predlog mera i postupaka za suzbijanje korozivnih pojava, VII knjiga, TMF/EPS, Beograd (2005).
10. Lj.V. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, V.N. Rajaković, I.D. Novaković, Elaborat za opremanje laboratorije za monitoring životne sredine u JP RB "Kolubara" Lazarevac, Studija TMF-a i EPS-a, Beograd (2004).
11. Lj.V. Rajaković, **D.Z. Čičkarić**, K. Trivunac i dr., Dopunska geološka istraživanja na površinskom kopu Tamnava-Zapadno polje, II faza, Studija TMF-a i EPS-a, Beograd (2006).

Rezultati proistekli iz doktorske disertacije

Rezultati i zaključci do kojih se došlo u toku istraživanja vezanih za doktorsku tezu, potvrđeni su objavljivanjem radova u časopisima međunarodnog značaja i saopštavanjem radova na međunarodnim skupovima. Iz disertacije su proistekla dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima, jedan rad objavljen u časopisu međunarodnog značaja, jedno saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini, dva saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu i jedno saopštenje sa domaćeg skupa.

U vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M21

1. **D.Z. Živojinović**, Lj.V. Rajaković, Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis of corrosive anions in conditioned water – steam cycles, *Desalination*, 275 (2011) 17-25
2. V.N. Rajaković-Ognjanović, **D.Z. Živojinović**, B.N. Grgur, Lj.V. Rajaković, Improvement of chemical control in the water–steam cycle of thermal power plants, *Appl. Therm. Eng.* 31 (2011) 119-128

Rad u časopisu međunarodnog značaja – M23

1. **D.Z. Živojinović**, V.N. Rajaković-Ognjanović, A. Onjia, Lj.V. Rajaković, Spatial variations in the distribution of trace ionic impurities in the water–steam cycle in a thermal power plant based on a multivariate statistical approach, *Central European Journal of Chemistry*, 11(9) (2013) 1456-1470

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini – M33

1. **D.Z. Čičkarić-Živojinović**, Lj.V. Rajaković, Analysis of corrosion parameters in conditioned water-steam cycle in the power plants, Second Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe RSE-SEE 2, Book of Abstracts, p. 39, Proceedings on CD-rom, Belgrade, Serbia (2010), ISBN 978-86-7132-044-3.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu – M34

1. **D.Z. Živojinović**, A. Perić-Grujić, S. Stanković, N. Lukić, Lj.V. Rajaković, Chemometry and metrology. Tools for extracting important information of water purification units, International Conference, *Extraction of the organic compounds*, ICEOC-2010, Voronezh, Book of abstracts, 65 (2010)
2. **D.Z. Živojinović**, N.A. Lukić, S.S. Ražić, Lj.V. Rajaković, Assessment of river water quality by applying multivariate analysis, European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis, Belgrade, 2011, Poster CM26.

Saopštenje sa domaćeg skupa štampano u izvodu – M64

1. **D.Z. Živojinović**, N.A. Lukić, Lj.V. Rajaković, Primena multivarijantne analize u proceni kvaliteta površinske vode: reka Sava, Poster AH P5, Jubilarno 50. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Knjiga izvoda radova (2012)