



UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Tatjana Đ. Mitrović

HEMOMETRIJSKE METODE  
ZA PREDVIĐANJE PARAMETARA KVALITETA REČNIH  
VODA I  
RAZGRADNJE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA

doktorska disertacija

Beograd, 2021



UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Tatjana Đ. Mitrović

CHEMOMETRIC METHODS  
FOR THE PREDICTION OF RIVER WATER QUALITY  
PARAMETERS AND  
POLLUTANTS DEGRADATION

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

## PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

### 1 Mentori:

Dr **Mirjana Ristić**, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Saša Lazović**, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku-Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

### 2 Članovi komisije:

Dr **Aleksandra Perić Grujić**, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Dragana Živojinović**, docent  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Tamara Lazarević-Pašti**, viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“-Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane:

*Nema svako privilegiju da dobije pomoć gdje god je zatraži kao što sam imala ja tokom doktorskih studija na tehnološko-metalurškom fakultetu, počev od studentske službe i predivne gospođe Milje Dačić pa sve do profesora.*

*Nema svako privilegiju i čast da za mentora ima dr Mirjanu Ristić, oličenje dobronamjernosti, profesionalnosti, odgovornosti, čovječnosti, skromnosti i još mnogo vrлина. Draga Profesorka, znam da nikada neću moći da Vam uzvratim za sve što ste učinili za mene, ali mogu da Vam zahvalim na uloženom trudu, na savjetima, na predlozima, na strpljenju, na pružanju utjehe u danima očaja i zato što ste bili tu kad god je trebalo, a trebalo je često i mnogo.*

*Nema svako privilegiju da mentora može nazvati prijateljem kao što mogu ja nazvati dr Sašu Lazovića, koji je sa mnom provodio dane u podrumu Instituta za fiziku iščekujući svaki rezultat mnogobrojnih eksperimenata. Dragi Saša, hvala na brizi, volji i želji da istrajem do kraja.*

*Nema svako privilegiju da tokom svog profesionalnog puta saraduje sa dr Tamarom Lazarević-Pašti, koja mi je omogućila da eksperimentalni dio teze koji je rađen u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ bude uspješan i efikasan. Draga Tamara, hvala na odlučnosti i spremnosti da mi pomogneš i olakšaš.*

*Nema svako privilegiju da tokom školovanja upozna dr Aleksandru Perić Grujić i dr Dragana Živojinović koje su me svojim pedagoškim pristupom i osmjesima uvele u svijet hemijska analize kojom se i danas bavim. Poštovane profesorko, zahvaljujem vam na svim sugestijama i predlozima koje ste dali kako bi disertacija dobila veći smisao i značaj.*

*Nije imao svako privilegiju kao ja da radi sa dr Nadom Miljević (pokojnom) koja je uvela boje u laboratorijsko stvilo, dr Davorom Antanasijevićem koji mi je pomogao da razumijem neuronske mreže i kolegama iz Instituta „Jaroslav Černi“, čiji rad je finansijski omogućio moje doktorske studije.*

*Nema svako privilegiju da u svom životu ima porodicu i toliko ljubavi oko sebe kao što imam ja! Na tome sam Bogu posebno i neizmjereno zahvalna.*

*Nema svako privilegiju, čast i blagoslov da ima roditelje koji su u mene utkali hercegovačku visprenost i bosansku dušu. Dragi moji roditelji, Đoko i Mladenka, hvala vam na kosmičkoj ljubavi i pažnji kojom nas svaki dan obasipate i na neiscrpoj energiji koju ulažete u nas. Vaša požrtvovanost, nesebičnost i poštenje nemaju kraja. Nadam se da ću jednog dana dosegnuti bar djelić vaše veličine!*

*Nema svako privilegiju da za oslonac i uzdanicu ima sestru Natašu i njenu porodicu kao što imam ja!*

*Nema svako privilegiju da bude voljen i poštovan kao što sam ja od strane svog supruga Gorana i njegovih roditelja!*

*Nema svako privilegiju da ga Bog blagoslovi čarima roditeljstva, kao što imamo moj suprug i ja!*

*Nema svako privilegiju, ali eto, iz nekog razloga sam tolike privilegije imala ja, vječno zahvalna Bogu na njima,*

*Tatjana Mitrović.*

*Cicki, Mališi i Lanetu...*

# HEMOMETRIJSKE METODE ZA PREDVIĐANJE PARAMETARA KVALITETA REČNIH VODA I RAZGRADNJE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJIA

## Rezime

Hemometrijske metode se koriste za obradu velikog broja podataka dobijenih u hemijskoj analizi, redukciju podataka i izbor adekvatnog broja potrebnih parametara koji bi bili obuhvaćeni redovnim monitoringom, a sve u cilju predviđanja ponašanja raznih parametara, određivanja međusobnih odnosa, sličnosti i razlika koje uslovljavaju grupisanje parametara, i važnosti svakog parametra u prostorno/vremenskoj varijaciji u kvalitetu rečne vode. Odabrane hemometrijske metode su primenjene u okviru ove doktorske disertacije za analizu i tumačenje uticaja različitih parametara značajnih za inženjerstvo zaštite životne sredine: određivanje i procenu kvaliteta rečnih voda, određivanje porekla zagađujućih materija u rečnoj vodi, predviđanje koncentracija parametara kvaliteta rečnih voda, opis i analizu procesa oksidacije gasnom plazmom dve grupe zagađujućih materija vode, tekstilnih boja i pesticida. U svakoj od oblasti koja je bila obuhvaćena istraživanjem (monitoring i procesi tretmana zagađujućih materija) korišćene su odgovarajuće analitičke tehnike, kao i instrumentalne metode analize, u skladu sa relevantnim standardima. Dobijeni eksperimentalni podaci primenjeni su za modelovanje primenom veštačkih neuronskih mreža (ANN) i Monte Karlo simulacije (MCS). Za redukciju podataka i objašnjenje prostorne i sezonske varijacije kvaliteta rečne vode na različitim lokalitetima od hemometrijskih metoda bila je primenjena metoda glavnih komponentata (PCA).

S obzirom da je, kao posledica intenzivnog rasta broja stanovnika u svetu i povećanja stepena industrijalizacije kvalitet rečnih voda narušen, neophodno je svakodnevno pratiti njen kvalitet i analizirati veliki broj podataka: vrednosti fizičko-hemijskih, bioloških, izotopskih i hidroloških parametara, lokacije uzorkovanja, sezonske prilike u kojima se merenja obavljaju, itd. Informacije koje se dobiju monitoringom predstavljaju osnovu za strategiju upravljanja prirodnim vodnim resursima, kako bi se održao ili čak unapredio njihov kvalitet. Primenom hemometrijskih tehnika moguće je odrediti eventualne korelacije, trendove i međusobne uticaje svih podataka koji se dobijaju monitoringom i samim tim smanjiti obim istraživanja u smislu redukcije broja parametara kvaliteta i lokacija monitoringa.

U okviru ove disertacije analizirani su fizičko-hemijski parametri kvaliteta vode i izotopi odabranih elemenata reke Dunav na delu toka kroz Republiku Srbiju. Parametri kvaliteta vode koji su praćeni tokom istraživanja su: temperatura, pH, elektrolitička provodljivost, mutnoća, ukupne suspendovane materije, ukupne čvrste materije, ukupne isparljive suspendovane materije, ukupne rastvorne materije, ukupna tvrdoća, rastvoreni kiseonik i ugljen-dioksid, alkalitet, koncentracije kalcijuma, magnezijuma, natrijuma, kalijuma, gvožđa, bikarbonata, sulfata, hlorida, karbonata, organskog azota (azot po Kjeldalu), neorganskih oblika azota (amonijak, nitrat, nitrit) i fosfora (orto-fosfati), silikata, sadržaj organske materije (utrošak  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), biološka potrošnja kiseonika (BPK), sadržaj hlorofila-a (Ch<sub>a</sub>) i feofitina. Izotopske analize su obuhvatale izotope lakih elemenata ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$ ).

U prvom delu disertacije su prikazani rezultati ispitivanja koji su imali za cilj određivanje korelacije između sadržaja stabilnih izotopa i hidroloških, fizičko-hemijskih i bioloških parametara Dunava primenom analize glavnih komponenata, da bi se predvidele sezonske varijacije kvaliteta reke i interakcije sa podzemnom vodom, kao i način prihranjivanja reke. Pored toga, razvijeni su i optimizovani modeli neuronskih mreža za predviđanje vrednosti pojedinih parametara kvaliteta rečne vode, u slučaju isključivanja pojedinih stanica iz redovnog monitoringa. Za odabir ulaznih promenljivih i procenu njihove značajnosti je primenjena tehnika Monte Carlo simulacije, kako bi se razvio model sa minimalnim brojem ulaznih promenljivih, uz poboljšanje performansi samog modela.

Na osnovu prikazanih rezultata analize glavnih komponenata zaključeno je da su sezona u kojoj su izvršena merenja i protok bili najrelevantniji faktori koji utiču na razlike u kvalitetu vode Dunava na mestima uzorkovanja u Republici Srbiji. Sve glavne komponente su klasifikovane kao prirodne jer antropogeni uticaj na hemijski kvalitet nije dokazan.

Nakon što su analizirane performanse svih vrsta modela veštačkih neuronskih mreža, utvrđeno je da je većina ispitivanih parametara predviđena sa relativnom greškom <10 %, što modelovanje čini visoko tačnom alternativom terenskim merenjima. Rezultati svih modela takođe pokazuju da se pojedini parametri (ukupne suspendovane materije, hemijska potrošnja kiseonika, biološka potrošnja kiseonika, koncentracija ukupnog fosfora i fosfata) ne mogu predvideti sa visokom tačnošću.

Drugi deo istraživanja obuhvatio je ispitivanje mogućnosti primene gasne neravnotežne plazme (plazma igla) za tretman voda zagađenih tekstilnim bojama i pesticidima. Ovaj postupak pripada naprednim oksidacionim procesima, koji imaju veliku oksidacionu moć i korsite se za razgradnju složenih i perzistentnih organskih zagađujućih materija. Plazma se sastoji od jonizovanog gasa (elektroni, radikali, joni i neutralni molekuli) nastalog električnim pražnjenjem. Predviđanje rezultata razgradnje zagađujućih materija plazma tehnologijama korišćenjem hemometrijskih metoda omogućuje smanjenje broja eksperimenata, manje su količine utrošenih reagenasa, nastaje manje otpadnih materija i znatno su niža materijalna ulaganja. Ispitan je uticaj raznih parametara na razgradnju tekstilnih boja i pesticida gasnom plazmom i razvijeni su i optimizovani modeli zasnovani na neuronskim mrežama za predviđanje efikasnosti procesa oksidacije ovih organskih zagađujućih materija gasnom plazmom.

Kreirani modeli neuronskih mreža kod procesa razgradnje odabranih organskih zagađujućih materija (tekstilnih boja i pesticida) su ukazali na to da su pojedini parametri procesa oksidacije (vreme tretmana plazmom, protok i sastav nosećeg gasa) imali različite uticaje na efikasnost razgradnje u zavisnosti od vrste zagađujuće materije. Obezbojavanje vodenog rastvora tekstilnih boja, odnosno njihova oksidacija su u direktnoj vezi sa molekulskim strukturama ispitivanih boja, vremenom tretmana, kvalitetom i količinom nosećeg gasa i položajem elektrode u odnosu na tretirani rastvor. Ustanovljeno je da su vreme tretmana, protok nosećeg gasa, sadržaj kiseonika u nosećem gasu i položaj plazma igle imali različit uticaj na brzinu oksidacije (obezbojavanja) svake boje. Povećanje protoka nosećeg gasa i sadržaja kiseonika u njemu, kao i položaj elektrode (uronjena u tretirani uzorak) uglavnom je rezultovalo povećanjem brzine oksidacije, a intenzitet promene je bio različit za ispitivane boje.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja oksidacije pesticida dimetoata plazma iglom su pokazali da optimalni uslovi za postizanje najbrže i najefikasnije razgradnje takođe moraju biti pažljivo odabrani, jer proces zavisi od vremena tretmana, početne koncentracije pesticida, protoka nosećeg gasa i zapremine uzorka. Evidentno je da se koncentracija pesticida smanjuje sa produžavanjem vremena tretmana plazmom, sa povećanjem protoka nosećeg gasa, i sa smanjenjem početne zapremine uzorka.

Masenom spektrometrijom je potvrđena razgradnja pesticida i detektovani su svi produkti razgradnje, a testovima toksičnosti je dokazano smanjenje njegove toksičnosti nakon tretmana plazmom.

**Ključne reči:** monitoring voda, kvalitet rečnih voda, analiza glavnih komponenata, neuronske mreže, napredni procesi oksidacije, gasna neravnotežna plazma, plazma igla, tekstilne boje, pesticidi.

**Naučna oblast:** tehničko-tehnološke nauke

**Uža naučna oblast:** inženjerstvo zaštite životne sredine

**UDK broj:**

CHEMOMETRIC METHODS  
FOR THE PREDICTION OF RIVER WATER QUALITY PARAMETERS AND  
POLLUTANTS DEGRADATION

Summary

Chemometric methods are used in processing of large dataset obtained in chemical analysis, data reduction and selection of an adequate number of required parameters which would be included in regular monitoring; they are applied to predict the behavior of various parameters, determine relationships, similarities and differences which cause parameters grouping and the importance of each parameter in the spatial/temporal variation in river water quality. Within this doctoral dissertation selected chemometric methods were applied to analyse and interpret data and the impact of various parameters which are important for environmental engineering, such as: river water quality determination and assessment, the origin of pollutants in river water, prediction of river water quality parameters, characterization and analysis of degradation of two groups of water pollutants, textile dyes and pesticides by gas plasma oxidation. In each of the areas covered by this research (monitoring and pollutants oxidation), appropriate analytical techniques and instrumental methods were used, in accordance with the relevant standards. The obtained experimental data were applied for the artificial neural networks (ANN) modeling and Monte Carlo simulation (MCS). For data reduction and explanation of spatial and seasonal variation in river water quality at different locations the PCA method was applied.

Since rapid population growth in the world and increased industrialization caused decline in the surface water quality, continuous river water quality monitoring is necessary to provide values of physicochemical, biological, isotopic, hydrologic parameters, characteristics of sampling locations, seasonal conditions in which measurements are performed, etc. The information collected from monitoring can be used for the water resource management strategy, in order to maintain or even improve its quality. The chemometric techniques were applied to determine possible correlations, trends and mutual influences of the data obtained by monitoring and thus to reduce the scope of research in terms of reducing the number of examined parameters and monitoring locations.

Physicochemical water quality parameters of the Danube through Republic of Serbia and isotopes of selected elements in this research were analyzed. These water quality parameters are continuously measured during the study: temperature, pH, electrolytic conductivity, turbidity, total suspended solids, total solids, total volatile suspended solids, total dissolved solids, total hardness, dissolved oxygen and carbon dioxide, alkalinity, concentrations of calcium, magnesium, sodium, potassium, iron, bicarbonate, sulphate, chloride, carbonate, organic nitrogen (Kjeldahl nitrogen), inorganic forms of nitrogen (ammonia, nitrate, nitrite) and phosphorus (ortho-phosphates), silicate, organic matter content (consumption of  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), biological oxygen demand (BOD), chlorophyll (Cha) and pheophytin content. Isotope analyzes included isotopes of light elements ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$ ).



In the first part of the dissertation, possible correlation between the stable isotope composition and hydrological, physicochemical and biological parameters of the Danube was examined by applying the principle component analysis, in order to predict seasonal variations of river quality, interaction with groundwater and river recharge. In addition, artificial neural network models have been developed and optimized to predict certain water quality parameters, in order to exclude specific monitoring locations from regular monitoring.

To select the input variables and to assess their significance, the Monte Carlo simulation technique was applied; it was performed in order to develop a model with a minimum number of input variables while improving the performance of the model itself.

Based on the presented results of the principle component analysis, it was concluded that the season in which the measurements were performed, more specifically, the river flow rate, was the most relevant factors influencing the differences in the Danube water quality at the sampled places in Republic of Serbia. All major components were classified as natural because the anthropogenic impact on chemical quality has not been proven.

After analyzing the performance of all types of neural network models, it was found that most of the studied parameters were predicted with a relative error <10%, which makes modeling a highly accurate alternative to field measurements. The results of all models also showed that certain parameters (total suspended matter, chemical oxygen demand, biological oxygen demand, concentration of total phosphorus and phosphate) still cannot be predicted with high accuracy.

In the second part of this research, in addition to the physicochemical river water quality, gas non-equilibrium plasma (plasma needle) was examined as a novel technology for removing textile dyes and pesticides from water. This process belongs to advanced oxidation processes which have great oxidizing power for the degradation of complex and resistant organic pollutants. Plasma consists of ionized gas (electrons, radicals, ions and neutral molecules) created by electrical discharge. Predicting the results of the degradation of pollutants with plasma technologies by using chemometric models is also a challenge in science due to the reduction of economic costs of very expensive experimental tests. In this regard, the best effects of degradation of textile dyes and pesticides by gas plasma were also investigated and models based on neural networks were developed and optimized for forecasting the oxidation efficiency of selected organic pollutants.

Artificial neural networks models created for the plasma oxidation of selected organic pollutants (textile dyes and pesticides) indicated that certain parameters of the plasma treatment (plasma treatment time, flow rate and composition of the carrier gas) had different influences on the degradation efficiency depending on the type of pollutant. The textile dyes discoloration (oxidation) efficiency was related to their molecular structures, the treatment time, the quality and quantity of the carrier gas and the position of the electrode in relation to the treated solution surface. It was found that the treatment time, the carrier gas flow, the oxygen content in the carrier gas and the position of the plasma needle had different influences on the oxidation rate (discoloration) of each dye. The increase of the carrier gas flow and the oxygen content, as well as the immersion of the electrode in the treated sample, generally improved the oxidation rate, but depending on the type of textile dye, it was more or less noticeable.

The experimental results of plasma needle pesticide dimethoate oxidation have shown that the optimal conditions for achieving the fastest and most efficient degradation effects must also be carefully selected, as this process depends on treatment time, initial pesticide concentration, carrier gas flow and sample volume. It is evident that the concentration of pesticide decreases with longer plasma treatment time, increased carrier gas flow and reduced initial sample volume.

Pesticide degradation was confirmed by mass spectrometry and also its all degradation products were detected, while by toxicity tests, toxicity reduction was proved due to a plasma treatment.

**Key words:** water monitoring, river water quality, principal components analysis, neural networks, advanced oxidation processes, gaseous non-equilibrium plasma, plasma needle, textile dyes, pesticides.

**Scientific field:** Technical-technological sciences

**Scientific subfield:** Environmental Engineering

**UDC number:**

# SADRŽAJ

## LISTA SIMBOLA I SKRAĆENICA

## SPISAK SLIKA

## SPISAK TABELA

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DEO</b> .....	<b>5</b>
2.1	Hemometrijske multivarijacione metode analize.....	5
2.1.1	Analiza glavnih komponenata (PCA) .....	5
2.1.2	Veštačke neuronske mreže (ANNs).....	8
2.1.3	Monte Karlo optimizacija modela (MCS).....	15
2.2	Fizičko-hemijski parametri kvaliteta voda .....	16
2.3	Mikrobiološki parametri kvaliteta voda (hlorofil-a i feofitin) .....	19
2.4	Izotopi u životnoj sredini i primena .....	19
2.4.1	Frakcionisanje izotopa .....	21
2.4.2	Izotopski efekti .....	23
2.5	Tekstilne boje kao zagađujuće materije voda.....	29
2.5.1	Azo i antrahinonske boje .....	29
2.6	Pesticidi kao zagađujuće materije voda.....	31
2.6.1	Organofosfatni pesticidi.....	32
2.7	Analitičke instrumentalne metode .....	34
2.7.1	Infracrvena laserska apsorpciona spektroskopija .....	34
2.7.2	Masena spektrometrija.....	37
2.7.3	Ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija.....	43
2.7.4	Tečna hromatografija.....	44
2.8	Napredni oksidacioni procesi (AOPs).....	47
2.8.1	Primena gasne plazme u procesu prečišćavanja voda .....	48
2.8.2	Hemijske reakcije električnih pražnjenja u vazduhu neposredno iznad rastvora (neuronjena elektroda) .....	50
2.8.3	Hemijske reakcije električnih pražnjenja direktno u rastvoru.....	53
2.8.4	Kinetika hemijskih reakcija .....	55
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	<b>60</b>
3.1	Hemometrijske metode - primena.....	60
3.1.1	Priprema podataka za analizu glavnih komponenata (PCA).....	60

3.1.2	Konfiguracija ANN za modelovanje kvaliteta rečne vode.....	61
3.1.3	Konfiguracija ANN za modelovanje efekata oksidacije tekstilnih boja i pesticida plazmom.....	69
3.2	Uzorkovanje i priprema uzoraka za fizičko-hemijske analize.....	70
3.3	Izotopska analiza uzoraka vode.....	74
3.3.1	Analiza izotopa vodonika i kiseonika .....	74
3.3.2	Analiza izotopa ugljenika i azota .....	75
3.4	Eksperimentalni postupak tretmana tekstilnih boja i pesticida plazmom .....	76
3.4.1	Reagensi i standardi – priprema uzoraka za tretmane plazmom.....	78
3.4.2	Analiza efekata oksidacije tekstilnih boja UV-VIS spektrofotometrijom.....	78
3.4.3	Analiza efekata oksidacije pesticida tečnom hromatografijom ultravisokih performansi.....	79
3.4.4	Analiza efekata oksidacije pesticida masenom spektrometrijom .....	79
3.4.5	Analiza toksičnosti pesticida dimetoata i produkata razgradnje .....	80
<b>4</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>81</b>
4.1	Primena PCA metode u tumačenju varijacija fizičko-hemijskih i bioloških parametara kvaliteta i izotopskog sastava reke Dunav.....	81
4.2	Fizičko-hemijski, hidrološki i biološki parametri kvaliteta Dunava.....	84
4.3	Prostorna i vremenska varijacija stabilnih izotopa rečne vode Dunava na delu toka kroz Republiku Srbiju .....	89
4.4	Primena ANN za predviđanje fizičko-hemijskih parametara kvaliteta reke Dunav	92
4.5	Oksidacija ispitivanih boja plazmom .....	110
4.5.1	Uticaj protoka nosećeg gasa na efikasnost oksidacije tekstilnih boja plazmom .....	111
4.5.2	Uticaj sadržaja kiseonika u nosećem gasu na efikasnost oksidacije tekstilnih boja plazmom .....	113
4.5.3	Uticaj položaja plazma igle (uronjena ili neuronjena elektroda) na efikasnost oksidacije tekstilnih boja plazmom .....	115
4.5.4	Primena ANN modela kod oksidacije tekstilnih boja plazmom .....	116
4.5.5	Proračun parametara hemijske kinetike oksidacije tekstilnih boja plazmom .....	119
4.6	Oksidacija pesticida plazmom .....	122
4.6.1	Uticaj vremena tretmana, zapremine i početne koncentracije rastvora pesticida na efikasnost oksidacije plazmom .....	122
4.6.2	Primena ANN modela kod oksidacije pesticida plazmom .....	126
4.6.3	Uticaj promotera slobodnih radikala na efikasnost oksidacije dimetoata plazmom .....	127
4.6.4	Proračun parametara hemijske kinetike oksidacije pesticida plazmom .....	130

4.6.5	Identifikacija međuproizvoda i mogući putevi degradacije dimetoata prilikom procesa oksidacije plazmom.....	133
4.6.6	Procena toksičnosti uzoraka pesticida tretiranih plazmom.....	137
4.6.7	Tretman realnih uzoraka pesticida plazmom .....	138
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>140</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCE.....</b>	<b>145</b>

## LISTA SIMBOLA I SKRAĆENICA

<b>AChE</b> –	Acetilholinesteraza
<b>AChI-</b>	Acetilholin-jodid
<b>Alk</b> -	Alkalitet
<b>ANNs</b> -	Veštačke neuronske mreže (engl. <i>Artificial Neural Networks</i> )
<b>AOPs-</b>	Napredni oksidacioni procesi (engl. <i>Advanced Oxidation Process</i> )
<b>BFGS-</b>	Algoritam za rešavanje optimizacije mreža (po <i>Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno</i> )
<b>BPK-</b>	Biološka potrošnja kiseonika
<b>BPNNs-</b>	Neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (engl. <i>Backpropagation Neural Networks</i> )
<b>Cha</b> –	Koncentracija hlorofila-a (engl. <i>Chlorophyll-a</i> )
<b>DGV</b> –	Nizvodne kategoričke promenljive (engl. <i>Down Glue Values</i> ) i
<b>DIC-</b>	Rastvoreni neorganski ugljenik (engl. <i>Dissolved Inorganic Carbon</i> )
<b>DMT</b> –	Dimetoat
<b>DTNB-</b>	5,5'-ditio-bis (2-nitrobenzoeva kiselina)
<b>EA-</b>	Elementarna analiza (engl. <i>Elemental Analyze</i> )
<b>EPA</b> -	Američka agencija za zaštitu životne sredine (engl. <i>US Environmental Protection Agency</i> )
<b>EPr</b> –	Elektrolitička provodljivost
<b>ESI-</b>	Elektrosprej jonizacija (engl. <i>Electrospray Ionization</i> – ESI)
<b>FFNNs</b> –	Neuronske mreže sa standardnom vezom (engl. <i>Feed-forward neural networks</i> )
<b>GNIP-</b>	Baza sadržaja izotopa u padavinama (engl. <i>Global Network of Isotopes in Precipitation</i> )
<b>GNIR-</b>	Baza podataka sadržaja izotopa u rekama (engl. <i>Global Network of Isotopes in Rivers</i> )
<b>GRNNs-</b>	Neuronske mreže sa opštom regresijom (engl. <i>General regression neural networks</i> )
<b>GV-</b>	Dopunske kategoričke promenljive (engl. <i>Glue Values</i> )
<b>HPK-</b>	Hemijska potrošnja kiseonika
<b>ICP OES</b> –	Optička emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (engl. <i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i> )
<b>IGV-</b>	Neaktivne kategoričke promenljive (engl. <i>Inactive Glue Values</i> )
<b>IRMS-</b>	Masena spektrometrija za merenje izotopskih odnosa (engl. <i>Isotope Ratio Mass Spectrometry</i> )
<b>ISF-</b>	Pojedinačni faktor ujednačavanja (engl. <i>Individual Smoothing Factor</i> )
<b>KN-</b>	Azot po Kjeldalu
<b>KNNs-</b>	Kohenove neuronske mreže (engl. <i>Kohonen neural networks</i> )
<b>LSI-</b>	Indeks sličnosti lokacije (engl. <i>Location Similarity Index</i> )
<b>MAE</b> –	Srednja apsolutna greška (engl. <i>Mean Absolute Error</i> )
<b>MAPE-</b>	Srednja relativna greška (engl. <i>Mean Absolute Percentage Error</i> )

<b>MCS-</b>	Monte Karlo Simulacija (engl. <i>Monte Carlo Simulation</i> )
<b>MS –</b>	Masena spektrometrija
<b>ML –</b>	Monitoring lokacija
<b>MT-</b>	Višeciljni modeli neuronskih mreža (engl. <i>Multi-Target</i> )
<b>MTN-</b>	Mutnoća vode
<b>NAML-</b>	Uzvodna ili nizvodna aktivna monitoring lokacija (engl. <i>Neighboring Active Monitoring Location</i> )
<b>NSE –</b>	Nash-Sutcliffe koeficijent efikasnosti modela
<b>NTP –</b>	Netermalna plazma
<b>OA – ICOS –</b>	Integralno-rezonatorska spektroskopija (engl. <i>Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy</i> )
<b>OMT –</b>	Ometoat
<b>OP –</b>	Organofosfatni pesticidi
<b>PCA-</b>	Analiza glavne komponente (engl. <i>Principle Component Analysis</i> )
<b>PDF-</b>	Funkcija gustine raspodele verovatnoće (engl. <i>Probability Density Functions</i> )
<b>PNNs-</b>	Probabilističke neuronske mreže (engl. <i>Probabilistic neural networks</i> )
<b>POC –</b>	Čestični organski ugljenik (engl. <i>Particulate Organic Carbon</i> )
<b>R<sup>2</sup>-</b>	Koeficijent linearne korelacije
<b>rkm –</b>	Rečni kilometar
<b>RKs –</b>	Rastvoreni kiseonik
<b>RMSE –</b>	Koren srednje kvadratne greške (engl. <i>Root Mean Squared Error</i> )
<b>RNNs –</b>	Neuronske rekurentne mreže (engl. <i>Recurent neural networks</i> )
<b>SDS-</b>	Natrijum-dodecil-sulfat
<b>SF-</b>	Ukupni faktor ujednačavanja (engl. <i>Overall Smoothing Factor</i> )
<b>SimO –</b>	Modeli neuronskih mreža sa više izlaza (engl. <i>Simultaneous-Output</i> )
<b>SO –</b>	Modeli neuronskih mreža sa jednim izlazom (engl. <i>Single-Output</i> )
<b>ST-</b>	Pojedinačno ciljani modeli neuronskih mreža (engl. <i>Single-Target</i> )
<b>TNB-</b>	5-tio-2-nitrobenzoat
<b>TP-</b>	Termalna plazma
<b>TPN-</b>	Ukupan čestični azot (engl. <i>Total Particulate Nitrogen</i> )
<b>UGV-</b>	Uzvodne kategoričke promenljive (engl. <i>Upper Glue Values</i> ),
<b>Uki-</b>	Ukupne isparljive suspendovane materije
<b>UkM-</b>	Ukupne čvrste materije
<b>UkRM-</b>	Ukupne rastvorne materije
<b>UkSM-</b>	Ukupne suspendovane materije
<b>UkTV-</b>	Ukupna tvrdoća vode
<b>UPLC-</b>	Tečna hromatografija pod ultra-visokim pritiskom (eng. <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> )
<b>UV-VIS-</b>	Ultraljubičasta-vidljiva (engl. <i>Ultraviolet-Visible</i> ) spektroskopija
<b>V-PDB –</b>	Standard za izotopske analize ugljenika (engl. <i>Vienna Pee Dee Belemnite</i> )
<b>V-SMOW –</b>	Standard za izotopske analize kiseonika i vodonika (engl. <i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i> )
<b>PKV –</b>	Parametri kvaliteta vode

## SPISAK SLIKA

<b>Slika 2.1</b> Formiranje glavnih komponenti.....	7
<b>Slika 2.2</b> Šema veštačkog neurona .....	8
<b>Slika 2.3</b> Arhitektura troslojne mreže.....	9
<b>Slika 2.4</b> Grafički prikaz izlaznog signala različito obučavane mreže .....	10
<b>Slika 2.5</b> Momenti kada je potrebno prekinuti proces obučavanja mreže .....	13
<b>Slika 2.6</b> Arhitektura rekurentne mreže.....	13
<b>Slika 2.7</b> Arhitektura GRNN .....	14
<b>Slika 2.8</b> Raspodela izotopa u procesu kruženja vode .....	23
<b>Slika 2.9</b> Odnos C/N i sadržaja izotopskog sastava ugljenika-13 za C3, C4 biljke i jezerske i morske alge [47] .....	26
<b>Slika 2.10</b> Izotopski potpisi glavnih izvora ugljenika-13 u vodenim ekosistemima [48].....	26
<b>Slika 2.11</b> Prirodno kruženje izotopa azota u prirodi [50] .....	27
<b>Slika 2.12</b> Raspodela $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u nitratima različitog porekla [51] .....	28
<b>Slika 2.13</b> Strukturna formula: a) azo boje b) antrahinonske boje .....	29
<b>Slika 2.14</b> Strukturne formule boja a) RO 16, b) RB 19 i c) DR 28 .....	30
<b>Slika 2.15</b> Opšta formula organofosfatnih pesticida.....	32
<b>Slika 2.16</b> Strukturne formule: a) dimetoata i b) ometoata.....	33
<b>Slika 2.17</b> Šematski prikaz prostog harmonijskog oscilatora .....	34
<b>Slika 2.18</b> Princip rada analizatora za određivanje sadržaja izotopa vodonika i kiseonika.....	36
<b>Slika 2.19</b> Vibraciono-rotacioni spektar vodene pare u IR oblasti (oko $3663\text{ cm}^{-1}$ ) .....	37
<b>Slika 2.20</b> Šematski prikaz masenog spektrometra .....	37
<b>Slika 2.21</b> Šematski prikaz masene spektrometrije za merenje izotopskih odnosa uparene sa elementarnom analizom .....	39
<b>Slika 2.22</b> Šematski prikaz masene spektrometrije za merenje izotopskih odnosa.....	39
<b>Slika 2.23</b> Šematski prikaz jonizacije elektronima .....	40
<b>Slika 2.24</b> Šematski prikaz masenog spektrometra sa kvadrupol analizatorom.....	41
<b>Slika 2.25</b> Princip rada Elektrosprej jonizacije kao jonskog izvora .....	41
<b>Slika 2.26</b> ESI jonizacija Z-oblika.....	42
<b>Slika 2.27</b> Trostruki kvadrupol maseni spektrometar .....	43
<b>Slika 2.28</b> Merenje propustljivosti rastvora.....	43
<b>Slika 2.29</b> Šematski prikaz hromatografskog razdvajanja komponenata .....	45
<b>Slika 2.30.</b> Šematski prikaz tečnog hromatografa visokih performansi.....	46
<b>Slika 2.31</b> Pregled značajnih hemijskih reakcija u gasnoj i tečnoj fazi tokom oksidacije rastvora plazmom .....	51



<b>Slika 2.32</b> Pregled značajnih reakcija u tečnoj fazi tokom oksidacije vodenog rastvora plazmom.....	53
<b>Slika 3.1</b> Mapa monitoring lokacija korišćenih za PCA analizu .....	60
<b>Slika 3.2</b> Mapa monitoring lokacija (RHMZ) korišćenih za ANN modelovanje .....	62
<b>Slika 3.3</b> Pristupi ANN modelovanju kvaliteta vode reke Dunav.....	63
<b>Slika 3.4</b> Zavisnost broja modela od pristupa modelovanju.....	64
<b>Slika 3.5</b> Konfiguracija ST i MT modela [5].....	65
<b>Slika 3.6</b> GRNN arhitektura korišćena za modelovanje oksidacije boja plazmom .....	69
<b>Slika 3.7</b> GRNN arhitektura korišćena za modelovanje oksidacije pesticida plazmom .....	70
<b>Slika 3.8</b> Mapa monitoring lokacija (RHMZ) 2018. godine.....	73
<b>Slika 3.9</b> Izotopski analizator vode ( <i>Liquid Water Isotope Analyzer</i> ) .....	74
<b>Slika 3.10</b> Provera centriranosti apsorpcionog spektra vode na instrumentu <i>LWIA</i> .....	75
<b>Slika 3.11</b> Maseni spektrometar <i>Europa Scientific 20-20</i> i <i>ANCA SL</i> elementrani analizator... 76	
<b>Slika 3.12</b> Šematski prikaz tretmana plazmom: .....	77
<b>Slika 3.13</b> UV-VIS spektrofotometar <i>Varian Superscan 3</i> .....	78
<b>Slika 3.14</b> Tečni hromatograf visokih performansi (UPLC) <i>Waters ACQUITY</i> .....	79
<b>Slika 3.15</b> <i>Quattro Micro Mass</i> maseni spektrometar .....	80
<b>Slika 4.1</b> Dijagram rotiranih PC1 i PC2 faktorskih opterećenja za sve profile uzorkovanja.....	83
<b>Slika 4.2</b> Varijacije pH vrednosti Dunava tokom 2018. godine.....	86
<b>Slika 4.3</b> Varijacije vrednosti ortofosfata Dunava tokom 2018. godine .....	87
<b>Slika 4.4</b> Varijacije parametara kvaliteta vode Dunava na lokaciji Bezdán 2018. godine .....	88
<b>Slika 4.5</b> Sadržaj izotopa kiseonika-18 u Dunavu i pritokama tokom posmatranih kampanja (2007-2009) [4] .....	90
<b>Slika 4.6</b> Vrednosti <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> reke Dunav tokom ispitivanja u aprilu 2009. [4].....	91
<b>Slika 4.7</b> Poređenje vrednosti hlorofila-a i rastvorenog kiseonika reke Dunav tokom ispitivanja u aprilu 2009. [4].....	91
<b>Slika 4.8</b> Primeri najbolje uklopljenih PDFs za pojedine parametre [5] .....	97
<b>Slika 4.9</b> Korelacije između posmatranih PKV sa najvišim nivoom značajnosti dobijene ST-SimO modelom.....	100
<b>Slika 4.10</b> Korelacije između posmatranih PKV sa najvišim nivoom značajnosti dobijene MT-SimO modelom.....	106
<b>Slika 4.11</b> Histogram <i>NSE</i> vrednosti svih korišćenih modela .....	107
<b>Slika 4.12</b> Grafički prikaz performansi svih modela dobijenih za svaki parametar posebno. ....	109
<b>Slika 4.13</b> Promena $A/A_0$ vodenog rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) u funkciji vremena tretmana plazmom pri različitim protocima argona .....	111
<b>Slika 4.14</b> Promena $A/A_0$ vodenog rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) u funkciji vremena tretmana plazmom pri različitim udelima kiseonika u nosećem gasu ..	113

<b>Slika 4.15</b>	Promena $A/A_0$ vodenog rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) u funkciji vremena tretmana plazmom pri različitim položajima elektrode (uronjena ili neuronjena u uzorak) pri protocima nosećeg gasa od 1, 4, 8 slm .....	116
<b>Slika 4.16</b>	Slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih vrednosti $A/A_0$ procesa obezbojavanja RO 16, RB 19 i DR 28 primenom plazma igle ( $A_0$ je apsorbancija pre, a $A$ apsorbancija nakon reakcije) [6] .....	118
<b>Slika 4.17</b>	Određivanje reda i konstante brzine hemijske reakcije oksidacije tekstilnih boja RO 16 i RB 19 plazma iglom na osnovu eksperimentalnih podataka koristeći integralni oblik jednačina hemijske kinetike.....	120
<b>Slika 4.18</b>	Određivanje reda i konstante brzine hemijske reakcije oksidacije tekstilne boje DR 28 plazma iglom na osnovu eksperimentalnih podataka koristeći integralni oblik jednačine hemijske kinetike.....	121
<b>Slika 4.19</b>	Hromatogrami rastvora dimetoata koncentracije $1 \times 10^{-4}$ M pre i posle 1, 3, 5, 10 i 30 minuta tretmana plazmom, zapremina rastvora 10 ml, pri protoku argona od 1 slm .....	123
<b>Slika 4.20</b>	Oksidacija dimetoata, koncentracija $1 \times 10^{-3}$ M, $1 \times 10^{-4}$ M i $1 \times 10^{-5}$ M u funkciji vremena tretmana plazmom pri protocima od 0,5, 1 i 2 slm .....	124
<b>Slika 4.21</b>	Formiranje i razgradnja dimetoata (početna koncentracija dimetoata $1 \times 10^{-3}$ M, $1 \times 10^{-4}$ M i $1 \times 10^{-5}$ M) u funkciji vremena tretmana plazmom pri protocima od 0,5, 1 i 2 slm .....	125
<b>Slika 4.22</b>	Slaganje eksperimentalnih i modelom dobijenih vrednosti udela oksidovanog dimetoata u procesu razgradnje primenom plazma igle .....	127
<b>Slika 4.23</b>	Promena koncentracije dimetoata (pune linije i simboli) i ometoata (isprekidane linije i prazni simboli) u funkciji vremena tretmana plazmom bez promotera radikala, sa $H_2O_2$ (krugovi) i $K_2S_2O_8$ (trouglovi).....	129
<b>Slika 4.24</b>	Promena koncentracije dimetoata (krug), i ometoata (kvadrat) kao funkcije vremena tretmana plazmom pri protoku argona od 0,5 slm za $1 \times 10^{-3}$ M, i $1 \times 10^{-5}$ M (10 ml) početne koncentracije dimetoata.....	132
<b>Slika 4.25</b>	Zavisnost $k_{obs}$ od početne koncentracije dimetoata (10 ml) za različite protoke argona .....	133
<b>Slika 4.26</b>	MS spektar dimetoata ( $10^{-3}$ M) snimljen u ESI pozitivnom modu, razblažen 0,1 % mravljom kiselinom u vodi .....	134
<b>Slika 4.27</b>	MS spektar dimetoata ( $10^{-3}$ M) snimljen u ESI pozitivnom modu, razblažen (5 x) sa 0,1 % mravljom kiselinom u vodi.....	134
<b>Slika 4.28</b>	MS spektar dimetoata ( $1 \times 10^{-3}$ M) snimljen u ESI pozitivnom modu, razblažen (5 x) 5 mM amonijum formijatnim puferom (pH 5) .....	135
<b>Slika 4.29</b>	Mehanizam razgradnje dimetoata plazmom.. .....	136

## SPISAK TABELA

<b>Tabela 2.1</b> Tabela prikaz originalnih promenljivih pripremljenih za PCA.....	6
<b>Tabela 2.2</b> Prirodna obilnost izotopa pojedinih lakih elemenata.....	19
<b>Tabela 2.3</b> Prirodna rasprostranjenost stabilnih izotopa relevantnih standarda .....	20
<b>Tabela 2.4</b> Karakteristike tekstilnih boja korišćenih za eksperimentalna istraživanja.....	31
<b>Tabela 2.5</b> Vibracione frekvencije molekula vodene pare .....	35
<b>Tabela 2.6</b> Frekvencije i temperaturni koeficijenti vibraciono-rotacionih prelaza u molekulu vodene pare .....	35
<b>Tabela 2.7</b> Oksidacioni potencijali reaktivnih vrsta nastalih prilikom električnog pražnjenja .....	49
<b>Tabela 3.1</b> Kombinacija monitoring lokacija (ML) korišćenih za razvoj SimO modela [11]....	66
<b>Tabela 3.2</b> Opisna statistika seta podataka korišćenih za kreiranje ST modela (n=73).....	67
<b>Tabela 3.3</b> Opisna statistika seta podataka korišćenih za kreiranje MT modela (n=466).....	67
<b>Tabela 3.4</b> Metrika kojom se procenjuju performanse modela gde se $n$ odnosi na broj slučajeva, a $Y_o$ , $Y_p$ i $Y_m$ predstavljaju posmatranu, prognoziranu i srednju vrednost izlazne veličine.....	68
<b>Tabela 3.5</b> Pregled profila uzorkovanja reke Dunav i njenih pritoka .....	72
<b>Tabela 3.6</b> Korišćeni standardi za izotopsku analizu [4] .....	75
<b>Tabela 4.1</b> Varimaks rotacija faktora za 28 izabranih hidroloških, izotopskih i podataka o kvalitetu vode reke Dunav [4] .....	82
<b>Tabela 4.2</b> Varijacije opštih fizičko-hemijskih i bioloških parametara reke Dunav i pritoka u periodu 2007-2009. godine [4].....	84
<b>Tabela 4.3</b> Varijacije opštih fizičko-hemijskih i bioloških parametara reke Dunav 2018.....	84
<b>Tabela 4.4</b> Varijacije opštih fizičko-hemijskih i bioloških parametara pritoka Dunava 2018. godine [180] .....	85
<b>Tabela 4.5</b> Opseg vrednosti svih ispitivanih izotopskih odnosa u Dunavu i pritokama [4].....	89
<b>Tabela 4.6</b> Performanse ST-SO modela dobijene testiranjem predviđanja PKV na ML Apatin korišćenjem podataka sa ML Bezdán i Bogojevo .....	93
<b>Tabela 4.7</b> Performanse ST-SimO modela dobijene testiranjem predviđanja PKV na ML Apatin korišćenjem podataka sa ML Bezdán i Bogojevo .....	94
<b>Tabela 4.8</b> Performanse MCS optimizovanih ST-SimO modela dobijenih testiranjem predviđanja PKV na ML Apatin korišćenjem podataka sa ML Bezdán i Bogojevo ..	95
<b>Tabela 4.9</b> Najbolje uklopljene PDFs korišćene za modifikaciju ulaznih podataka pri konfiguraciji ST-SimO i MT-SimO modela [5].....	96
<b>Tabela 4.10</b> $\Delta$ vrednosti dobijene za svaki izlaz ST-SimO modela u zavisnosti od MCS ulaza	98
<b>Tabela 4.11</b> $\Delta_{norm}$ vrednosti dobijene za svaki izlaz ST-SimO modela (1.i 2. nivo značajnosti su naglašeni kao i $\Delta_{norm} \geq 0,90$ ) .....	99

<b>Tabela 4.12</b>	Performanse MT-SO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML.....	101
<b>Tabela 4.13</b>	Performanse MT-SimO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML..	102
<b>Tabela 4.14</b>	Performanse MCS optimizovanih MT-SimO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML.....	103
<b>Tabela 4.15</b>	$\Delta$ vrednosti dobijene za svaki izlaz MT-SimO modela u zavisnosti od MCS ulaza.....	104
<b>Tabela 4.16</b>	$\Delta_{norm}$ vrednosti dobijene za svaki izlaz MT-SimO modela ( <b>1.i2.</b> nivo značajnosti su naglašeni kao i $\Delta_{norm} \geq 0,90$ ).....	105
<b>Tabela 4.17</b>	Predložena strategija modelovanja za oblast proučavanja.....	110
<b>Tabela 4.18</b>	Arhitektura i performanse GRNN modela primenjenih za predviđanje rezultata oksidacije tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) plazma iglom [6].....	117
<b>Tabela 4.19</b>	Deskriptivna statistika modelovanja procesa oksidacije tekstilnih boja.....	117
<b>Tabela 4.20</b>	<i>ISF</i> vrednosti ulaznih promenljivih korišćenih u GRNN modelima za predviđanje efekata oksidacije RO 16, RB 19 i DR 28 plazma iglom [6].....	119
<b>Tabela 4.21</b>	Konstante brzine hemijskih reakcija oksidacije boja RO 16, RB 19 i DR 28.....	121
<b>Tabela 4.22</b>	Arhitektura i performanse GRNN modela primenjenih za predviđanje rezultata oksidacije dimetoata plazma iglom.....	126
<b>Tabela 4.23</b>	<i>ISF</i> vrednosti ulaznih promenljivih korišćenih u GRNN modelima za predviđanje efekata oksidacije dimetoata plazma iglom.....	126
<b>Tabela 4.24</b>	Kinetički parametri (računski) oksidacije dimetoata (10 ml) i formiranja (razgradnje) ometoata.....	131
<b>Tabela 4.25</b>	Kinetički parametri oksidacije $1 \times 10^{-3}$ M dimetoata (10 ml) i formiranja ometoata sa i bez promotera slobodnih radikala.....	133
<b>Tabela 4.26</b>	Inhibicija AChE aktivnosti u prisustvu dimetoata (početnih koncentracija od $1 \times 10^{-3}$ do $1 \times 10^{-5}$ ) pre i posle 30 i 120 min tretmana plazmom.....	137
<b>Tabela 4.27</b>	Koncentracije preostalog dimetoata $[DMT]_p$ , formiranog ometoata $[OMT]_f$ i inhibicija AChE u realnim uzorcima dimetoata (sa česmenskom vodom) različitih početnih koncentracija $[DMT]_0$ nakon 30 min tretmana plazmom (0,5 slm).....	138

## 1 UVOD

---

Hemometrijske metode su multiparametarske matematičke, statističke i logičke metode primenjene u hemijskoj analizi. Njihov značaj se ogleda u mogućnosti da procesuiraju veliki broj podataka u cilju predviđanja potencijalnih modela njihovog ponašanja, međusobne zavisnosti, utvrđivanja eventualne sličnosti, određivanje izvora i važnosti svakog podatka. S obzirom na činjenicu da praćenje kvaliteta životne sredine obuhvata veliki broj fizičko-hemijskih parametara koji se prate, izbor velikog broja lokacija, vremenskih perioda u kojima se merenja obavljaju, kao i različite komponente životne sredine, ove metode su u poslednjih nekoliko decenija uvedene u istraživanja kako bi se pojednostavio pristup interpretaciji i razumevanju svih podataka [1–3].

Neke od najčešće primenjivanih hemometrijskih metoda su faktorske analize (engl. *Factor analysis* – FA), a kao posebna se izdvaja analiza glavnih komponenata (engl. *Principle Component Analysis* – PCA), analiza grupisanja, tj. klasteraska analiza i to hijerarhijska i nehijerarhijska (engl. *Cluster analysis* – CA), linearna diskriminantna analiza (engl. *Discriminant analysis* – DA), a sve češće se koriste veštačke neuronske mreže (engl. *Artificial Neural Networks* – ANNs) koje su poznate kao brze, pouzdane i jeftine metode za kvalitativnu i kvantitativnu procenu ključnih faktora koji utiču na stanje životne sredine [4–6]. Svi matematički pristupi olakšavaju donošenje odluka pri izboru reprezentativnih parametara kvaliteta životne sredine, dok ANNs čak imaju mogućnost prognoze uticaja konkretnih parametara na kvalitet životne sredine [7], redukcije broja mernih lokacija (stanica, profila) [5], predviđanja kvaliteta pijaćih [8], rečnih [8–13] i otpadnih voda [2, 14–20]. ANN modeli se mogu dodatno optimizovati naprednom statističkom metodom poznatom kao Monte Carlo Simulacija (engl. *Monte Carlo Simulation* – MCS). Njom se generišu vrednosti ulaznih podataka koristeći funkcije gustine raspodele verovatnoće (engl. *Probability Density Functions* – PDFs) koje najbolje opisuju raspodele verovatnoća koje se javljaju u setovima eksperimentalno izmerenih vrednosti parametara kvaliteta voda [5].

Ubrzani rast populacije i industrijalizacija doveli su do velikih problema vezanih za kvalitet rečnih voda, a posebno onih koje se koriste za vodosnabdevanje, poljoprivredu i rekreaciju stanovništva. U tom smislu, kvalitet voda se mora redovno kontrolisati, čime se postiže realna slika o njihovom trenutnom kvalitetu, odnosno o potencijalnim hazardnim okolnostima (akcidentima) i kako da se one prevaziđu. Praćenje kvaliteta (monitoring) rečnih voda na konkretnim lokacijama se sprovodi kontinualnim ispitivanjima i merenjima kojima se određuje ekološki status svakog vodnog tela. Informacije koje se dobiju monitoringom predstavljaju osnovu za strategiju upravljanja prirodnim vodnim resursima kako bi se održao ili pak unapredio njihov kvalitet.

Veoma značajna međunarodna reka, Dunav, sa svojom dužinom od 2857 km (588 km kroz Srbiju), je drugi najveći vodotok u Evropi. Oko 16 % njenog ukupnog sliva (817 000 km<sup>2</sup>) pripada teritoriji Republike Srbije. Pored ove činjenice, značaj Dunava je veliki jer služi i kao međunarodni plovni put, kao izvor vodosnabdevanja i navodnjavanja, ali i kao recipijent velike količine neprečišćene komunalne i industrijske otpadne vode [4, 5]. Stoga je jasno da monitoring kvaliteta vode reke Dunav predstavlja zahtevan posao u smislu vremena i

materijalnih sredstava jer je neophodno kvantitativno odrediti mnogo parametara kvaliteta na velikom broju monitoring lokacija.

Zbog toga bi bilo poželjno smanjiti broj ispitivanja tokom monitoringa ali, s druge strane, održati neophodnu količinu podataka koja će obezbediti kvalitetno, kontinualno, sveobuhvatno i održivo upravljanje kvalitetom reke. To je moguće izvesti primenom hemometrijskih metoda (PCA, ANN) koje će ukazati na eventualne korelacije, trendove i međusobne uticaje svih parametara kvaliteta koji se dobijaju monitoringom.

Fizičko-hemijski parametri kvaliteta rečne vode i izotopi odabranih elemenata određivani su u okviru jednog dela istraživanja tokom izrade ove disertacije. Parametri kvaliteta vode koji su kontinualno praćeni (višegodišnji monitoring) su: temperatura, pH, elektrolitička provodljivost, mutnoća, ukupne suspendovane materije, ukupne čvrste materije, ukupne isparljive suspendovane materije, ukupne rastvorne materije, ukupna tvrdoća, rastvoreni kiseonik i ugljen-dioksid, alkalitet, koncentracije kalcijuma, magnezijuma, natrijuma, kalijuma, gvožđa, bikarbonata, sulfata, hlorida, karbonata, organskog azota (azot po Kjeldalu), neorganskih oblika azota (amonijak, nitrat, nitrit) i fosfora (orto-fosfati), silikata, sadržaj organske materije (utrošak  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), biološka potrošnja kiseonika (BPK), sadržaj hlorofila-a (Cha) i feofitina [4, 5].

Izotopske analize su obuhvatale izotope lakih elemenata ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$ , C/N) čije je prisustvo rezultat prirodnih procesa ili su uvedeni aktivnostima čoveka. Podaci o navedenim izotopima pružaju važnu osnovu za proučavanje stanja životne sredine u smislu bolje karakterizacije rečnog sliva u skladu sa zahtevima Direktive o vodama (*EU Water Framework Directive-2000/60/EEZ*) i Direktive o podzemnim vodama (2006/118/EC) u pogledu monitoringa i konceptualnog razumevanja stepena interakcije između podzemnih i odgovarajućih površinskih voda [4].

Pored redovnog monitoringa kvaliteta vode reka, potreba za razvijanjem savremenih, naprednih, ekonomski isplativih metoda prečišćavanja otpadne vode iz različitih izvora (industrija, poljoprivreda, kanalizacija) postala je jedan od ključnih faktora zaštite vodenih ekosistema. Konvencionalne tehnike obrade vode (fizičke, hemijske i biološke) nisu pokazale zadovoljavajuću efikasnost kod uklanjanja pojedinih grupa zagađujućih materija (pesticidi, farmaceutici, tekstilne boje, itd.) koje dospevaju u vodotokove, tako da je neophodno ispitati nove tehnologije čiji bi efekat prečišćavanja bio zadovoljavajući [21, 22].

Tokom poslednjih nekoliko decenija u svetu je aktuelno istraživanje naprednih oksidacionih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes – AOPs*) koji imaju veliku oksidacionu moć, te mogu razgraditi pomenute složene i rezistentne organske zagađujuće supstance, ne stvarajući pri tome dodatne otpadne materije. Napredni procesi oksidacije generišu nekoliko veoma reaktivnih vrsta koje su neselektivne i sa visokim oksidacionim potencijalom.

Posebnu vrstu AOPs-a čine gasne neravnotežne plazme [6, 23–26] sačinjene od jonizovanog gasa nastalog električnim pražnjenjem, koje proizvode elektrone, radikale, jone i neutralne molekule. Primenljive su u razne svrhe zbog svoje jednostavnosti, operativne su na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom pritisku. Predviđanje efekata razgradnje štetnih supstanci (polutanata) naprednim oksidacionim tehnologijama takođe predstavlja izazov u nauci jer može biti adekvatna alternativa veoma skupim eksperimentalnim ispitivanjima, dajući odgovore na pitanja izbora optimalnih uslova razgradnje bez dodatnih troškova eksperimentalnih istraživanja [14, 19, 20].

Na osnovu svega navedenog, nekoliko ključnih zadataka se izdvajaju kao predmet ovog istraživačkog rada. To su:

- Utvrđivanje potencijalnih korelacija između sadržaja stabilnih izotopa sa hidrološkim, fizičko-hemijskim i biološkim parametrima Dunava primenom PCA analize u cilju predviđanja sezonskih varijacija kvaliteta reka i interakcije sa podzemnom vodom;
- Pregled prostorne i vremenske varijabilnosti stabilnih izotopa vodonika, kiseonika, ugljenika i azota u Dunavu i pritokama, odnosno njihovo integrisanje u postojeća saznanja o izotopskom potpisu Dunava i njegovih pritoka;
- Ispitivanje procesa mešanja voda različitog porekla u Dunavu, uticaja pritoka, padavina i načina prihranjivanja reke;
- Razvoj i optimizacija modela zasnovanih na neuronskim mrežama radi predviđanja vrednosti odabranih parametara kvaliteta rečne vode, odnosno prostorne interpolacije njihovih vrednosti na neaktivnim monitoring lokacijama radi potencijalnog isključivanja iz redovnog monitoringa pojedinih stanica;
- Razvoj i optimizacija ANN modela za prognozu efikasnosti procesa oksidacije odabranih organskih zagađujućih materija (tekstilnih boja i pesticida) gasnom plazmom;
- Optimizacija procesa oksidacije odabranih organskih zagađujućih materija (tekstilnih boja i pesticida) gasnom plazmom, varijacijom pojedinih parametara tretmana i utvrđivanje rezultujućih efekata oksidacije.

U prvom delu istraživanja su kvantitativno određeni pomenuti parametri kvaliteta vode Dunava i izotopski sadržaji lakih elemenata, a zatim je ispitana njihova potencijalna međusobna povezanost korišćenjem PCA analize.

Drugi deo istraživanja je bio posvećen predviđanju većeg broja parametara kvaliteta reke Dunav na neaktivnim monitoring lokacijama korišćenjem ANNs. Optimizacija modela je izvršena kroz tri koraka, tj. na osnovu:

- prostorne raspodele mernih tačaka,
- vremenske raspodele dostupnih podataka i
- finalnog odabira ulaznih promenljivih.

Za odabir i procenu značajnosti odabranih ulaznih promenljivih je primenjena tehnika Monte Karlo simulacije, kako bi bio razvijen model sa minimalnim brojem ulaznih promenljivih, uz poboljšanje njegovih performansi. Analiza performansi ovako dobijenih modela je utvrđena testiranjem koje podrazumeva poređenje modelovanih i eksperimentalno izmerenih vrednosti. ANN modeli koji daju najbolje rezultate su upoređeni sa konvencionalnim modelima korišćenjem statističkih indikatora performansi modela.

U trećem delu istraživanja je ispitan proces oksidacije tekstilnih boja u vodenom rastvoru gasnom netermalnom plazmom u laboratorijskim uslovima i uticaj pojedinih faktora na rezultate oksidacije [6]. Konkretno, kod ispitivanja oksidacije tekstilnih boja su ispitani uticaj vremena tretmana plazmom, protoka i sastava nosećeg gasa koji formira plazmu i položaj elektrode u odnosu na uzorak. Efikasnost oksidacije tekstilnih boja je kvantitativno praćena merenjem promene inteziteta obojenosti vodenog rastvora tekstilne boje, odnosno određivanjem apsorbancije rastvora pre i posle reakcije UV-VIS spektrofotometrijom. Dobijeni eksperimentalni rezultati su uvršteni u jednačine hemijske kinetike na osnovu kojih je procenjena i kvantifikovana brzina oksidacije svakog tretmana posebno.

Četvrti deo istraživanja je bio posvećen ispitivanju procesa oksidacije pesticida u vodenom rastvoru gasnom netermalnom plazmom u laboratorijskim uslovima i uticaja odabranih parametara na rezultate oksidacije [25]. Parametri koji su bili praćeni i čiji uticaj na oksidaciju je ispitivan su: vreme tretmana plazmom, protok nosećeg gasa, početna koncentracija pesticida, zapremina tretiranog uzorka i dodatak promotera radikala. Efikasnost oksidacije pesticida plazmom je određivana merenjem promene koncentracije pesticida i nastalih produkata tečnom hromatografijom i masenom spektrometrijom tokom tretmana plazmom. Dobijeni eksperimentalni rezultati su primenjeni za ispitivanje kinetike reakcijetako da je kvantifikovana brzina oksidacije svakog tretmana posebno.

Podaci dobijeni u eksperimentalnom radu su bili korišćeni kao ulazni podaci za razvoj ANN modela čijom primenom je bilo moguće predviđanje rezultata oksidacije tekstilnih boja i pesticida. Performanse modela su bile analizirane poređenjem modelovanih i eksperimentalno dobijenih podataka o sadržaju pomenutih polutanata.



## 2 TEORIJSKI DEO

---

### 2.1 Hemometrijske multivarijacione metode analize

Hemometrijske multivarijacione metode analize obuhvataju metode kojima se određuju eventualne međusobne zavisnosti i pravila ponašanja velikog broja promenljivih (varijabli), a koje je veoma teško ustanoviti i opisati klasičnim statističkim parametrima (aritmetrička sredina, medijana, modus, varijansa, standardna devijacija, itd.). U praktičnom smislu su veoma korisne jer se njihovom primenom može smanjiti broj neophodnih eksperimentalnih podataka za dobijanje najoptimalnijih rezultata eksperimenta. Multivarijacione metode su zasnovane na matematičkoj, statističkoj i grafičkoj analizi velikog broja promenljivih jednog uzorka korišćenjem multivarijacionih normalnih raspodela. Mogu se podeliti na metode analize zavisnosti (multivarijaciona regresija, diskriminaciona analiza, multivarijaciona analiza varijanse, kanonička korelaciona analiza i logit analiza) i metode analize međuzavisnosti (analiza glavnih komponenata, faktorska analiza, analiza grupisanja, diskriminaciona analiza i veštačke neuronske mreže) [8].

#### 2.1.1 Analiza glavnih komponenata (PCA)

Metoda analize glavnih komponenata (engl. *Principle Components Analysis* – PCA) se koristi u statističkoj analizi kompleksnih skupova podataka u cilju redukcije velikog broja promenljivih (dimenzionalnosti), a radi lakšeg razumevanja informacija koje nose podaci. Naime, redukcija se svodi na linearno kombinovanje više originalnih promenljivih (npr. fizičko-hemijski parametri kvaliteta i izotopski sastav vode), čime se dobija manji broj glavnih komponenata ali koje obuhvataju najveći deo varijanse originalnih promenljivih (varijabli). Svaka sledeća dobijena glavna komponenta treba da bude međusobno nekorelisana sa prethodnom i da obuhvati najveći deo preostale neobrađene varijanse originalnih promenljivih [27, 28].

Princip analize se svodi na pronalaženje linearnih kombinacija  $m$  promenljivih ( $X_1, X_2, \dots, X_m$ ) radi izračunavanja novih promenljivih ( $PC_1, PC_2, \dots, PC_m$ ) koje međusobno nisu u korelaciji i koje će opisivati varijacije u setu podataka. Tačnije, prva glavna komponenta ( $PC_1$ ) obuhvata najveći deo ukupne varijanse podataka, dok druga ( $PC_2$ ) obuhvata maksimum preostale varijanse, itd. tj.  $\text{Var}(PC_1) \geq \text{Var}(PC_2) \geq \dots \geq \text{Var}(PC_m)$ .

Procedura započinje formiranjem glavnih komponenata linearnim kombinovanjem originalnih podataka (promenljivih) prikazanih u tabeli 2.1:

**Tabela 2.1** Tabelarni prikaz originalnih promenljivih pripremljenih za PCA

Redni broj uzorka	Promenljive (varijable)			
	$X_1$	$X_2$	...	$X_m$
1	$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1m}$
2	$X_{21}$	$X_{22}$	...	$X_{2m}$
...	...	...	...	...
n	$X_{n1}$	$X_{n2}$	...	$X_{nm}$

Zatim se izračunava matrica kovarijansi i pronalaze njene svojstvene vrednosti, tzv. ajgenvrednosti (engl. *eigenvalue*), odnosno odgovarajući ajgenvektori ( $a_{im}$ ) koji će poslužiti za opisivanje svake glavne komponente:

$$PC_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1m}X_m$$

$$PC_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2m}X_m$$

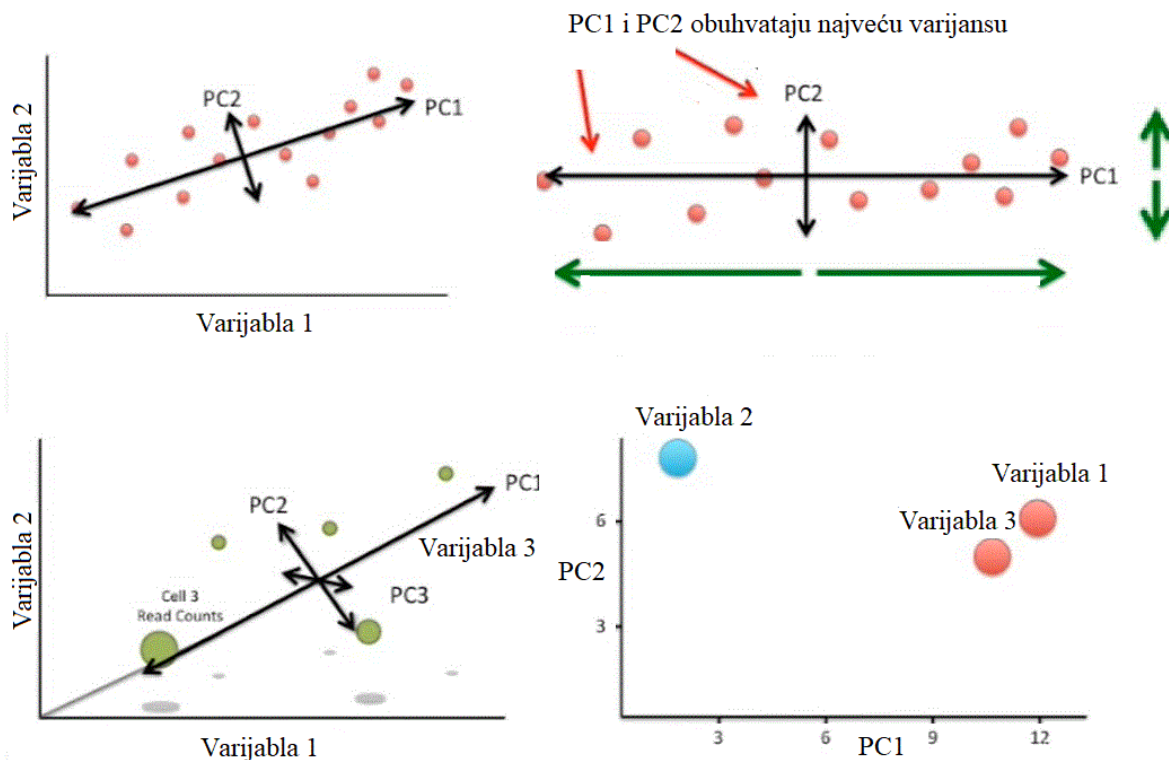
.

.

.

$$PC_n = a_{n1}X_1 + a_{n2}X_2 + \dots + a_{nm}X_m$$

Smanjivanje broja glavnih komponenata se vrši na osnovu prethodno zadatih kriterijuma koji će zadržati komponente sa najvećim brojem informacija. Cilj analize jeste da se najveći deo varijacija originalnih podataka adekvatno opiše sa što manje glavnih komponenata (najveći deo varijanse) (Slika 2.1). Da bi se u tome uspeo, potreban uslov je da originalne promenljive budu u što većoj korelaciji.



**Slika 2.1** Formiranje glavnih komponenti

Postoji više kriterijuma za određivanje broja glavnih komponenti. Suštinski bi trebalo da taj broj ne bude prevelik, a sa druge strane da se zadrži što više informacija iz polaznog sistema varijabli. Praktično, da bi rezultati PCA analize bili prihvatljivi potrebno je da sa dve glavne komponente bude obuhvaćeno najmanje 60 % varijanse. Jedan od njih je Kajzerov kriterijum kod koga se koriste, tj. zadržavaju one glavne komponente kojima odgovaraju ajgenvrednosti veće od 1 [29].

Za lakšu interpretaciju PCA analize (smanjenje dimenzionalnosti) vrši se ortogonalna ili kosa rotacija korelacione matrice. Postoji nekoliko vrsta rotacija: ortogonalne-*varimax*, *quartimax*, *equimax*, kose-*promax* i *direct oblimin*.

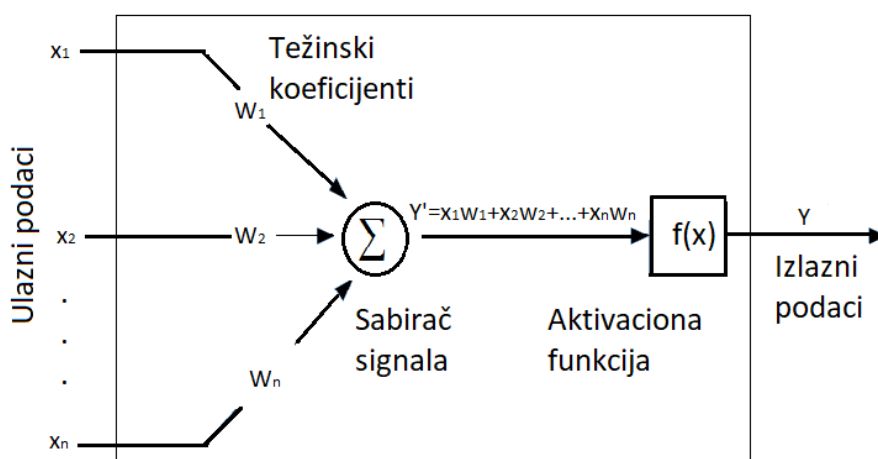
### 2.1.2 Veštačke neuronske mreže (ANNs)

Veštačke neuronske mreže (engl. *Artificial Neural Networks* – ANNs) su grupa informaciono-statističkih metoda učenja baziranih na procesima bioloških neuronskih mreža. U osnovi sadrže algoritme koji velike količine podataka aproksimiraju nekim funkcijama i na taj način predviđaju ili klasifikuju na osnovu prethodnog iskustva.

Osnovnu jedinicu mreža čini neuron koji procesira ulazne signale kroz tri ključna elementa (Slika 2.2). To su:

- težinski koeficijent- $W_i$ ,
- sabirač ulaznih signala, kao proizvod ulazne veličine i težinskog koeficijenta- $\sum i$
- aktivaciona funkcija –  $f(x)$ .

Veštačke neuronske mreže obrađuju podatke tako što veliki broj neurona koji su povezani u slojeve šalju signale jedni drugima u vidu veza okarakterisanih težinskim koeficijentima (značaj ulaznog podatka) koje se sabiraju i obrađuju aktivacionom funkcijom i daju izlazni signal. Težinski faktori suštinski imaju najveću ulogu u procesu učenja tako što se svakom sledećom iteracijom sve bolje prilagođavaju podacima.

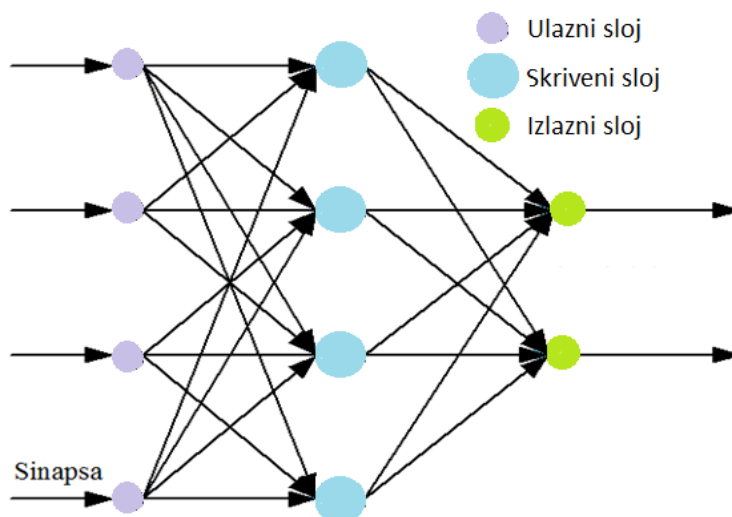


**Slika 2.2** Šema veštačkog neurona

Kao aktivacione funkcije se mogu koristiti: linearna, odskočna, sigmoidna, sinusna, Gausova, hiperbolička, itd. od kojih je najčešće u upotrebi sigmoidna funkcija:

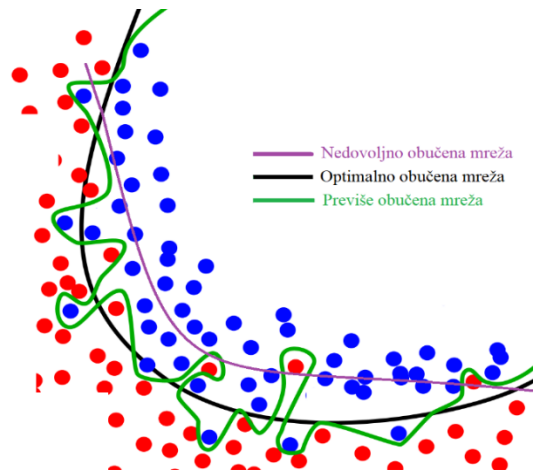
$$Y = \frac{1}{1 + e^y} \quad 2.1$$

Neuronska mreža može sadržati nekoliko slojeva neurona koji čine arhitekturu mreže. Neuroni prvog sloja (ulaznog) primaju ulazne podatke koji se množe težinskim koeficijentom. Dalje se dobijeni rezultati prosleđuju neuronima skrivenih slojeva koji sumiraju sve vrednosti koje se usmeravaju ka izlaznom sloju, u kome se vrši testiranje, odnosno poređenje sa tačnim vrednostima i utvrđuju performanse konkretnog modela (Slika 2.3). Cilj svake neuronske mreže jeste smanjivanje greške između stvarne i prognozirane vrednosti, a to se postiže procesom ustanovljavanja težinskih koeficijenata, tj. procesom učenja (obučavanja) mreže. Način na koji će se dobijati težinski koeficijenti zavisi od arhitekture mreže i podataka za obučavanje.



**Slika 2.3** Arhitektura troslojne mreže

Obučavanje neuronske mreže se odvija tako što se ulazni podaci u ulaznom sloju normalizuju i prosleđuju neuronima skrivenog sloja koji sumiranjem i ponderisanjem produkuju izlaznu vrednost. U zavisnosti od broja slojeva, obučavanje se ponavlja dok izlazni sloj ne proizvede prihvatljiv rezultat. Ako obučavanje ne traje dovoljno dugo, mreža neće „naučiti” zakonitosti (nedovoljno obučena mreža). U suprotnom, ako obučavanje traje previše dugo, mreža ne „uči” zakonitosti već pamti uzorak (čak i šumove) i neće optimalno predviđati prilikom procesa testiranja (objašnjeno u nastavku) sa novim setom podataka (previše obučena mreža) (Slika 2.4). Obučavanje mreže se zaustavlja onda kada se dosegne neki prethodno ustanovljen kriterijum minimalne vrednosti greške, kada možemo reći da je mreža optimalno obučena.



**Slika 2.4** Grafički prikaz izlaznog signala različito obučavane mreže (●,-tačni rezultati, ● - odstupanja od tačnih rezultata)

U zavisnosti od toga da li su početne vrednosti težinskih koeficijenata dodeljene unapred ili su dobijene modelovanjem mrežama na osnovu ulaznih podataka, proces obučavanja može biti nadgledan (dodeljene vrednosti) ili nenadgledan (vrednosti dobijene podešavanjem na osnovu ulaznih podataka).

Kod nadgledanog obučavanja se na osnovu veličine greške prilikom poređenja izmerene i prognozirane vrednosti mreže u svakom sledećem koraku menjaju težinski koeficijenti sve dok se ne dobije prihvatljiva greška. Prilikom nenadgledanog obučavanja nema prilagođavanja težinskih koeficijenata i poređenja prognoziranih izlaznih i stvarnih vrednosti jer figurišu samo ulazni podaci koje mreža treba da obradi i ispita eventualne zavisnosti i korelacije.

Jedan od ključnih momenata svakog modelovanja je raspodela podataka koji će biti korišćeni za sve korake, tj. treba definisati skupove podataka za obučavanje, validaciju i testiranje modela. Najveći procenat od svih podataka čini skup za obučavanje na osnovu koga će se kreirati model, dok skup za validaciju obično čini 20 % od ukupnog broja podataka koji će se koristiti za odabir modela sa najvišim nivoom generalizacije. Podaci za testiranje služe za ispitivanje preciznosti modela, tako što se oni koriste kao novi ulazni i izlazni podaci čije će izlazne vrednosti biti upoređene sa tačnim vrednostima. Na osnovu ovog upoređivanja se mogu utvrditi greške modela, odnosno njegove performanse.

## Klasifikacija neuronskih mreža

Jedna od klasifikacija neuronskih mreža podrazumeva tok kretanja signala i prema tom kriterijumu mreže se mogu podeliti na:

- Neuronske mreže čiji se signal kreće od ulaznog preko skrivenog ka izlaznom sloju sa tokom signala napred (engl. *Feed-forward neural networks* – FFNNs) i
- Rekurentne mreže kod kojih je moguće povratno kretanje signala između slojeva (engl. *Feed-back neural networks* – FBNNs).

U zavisnosti od arhitekture, neuronske mreže se mogu klasifikovati u nekoliko tipova:

- Neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (engl. *Backpropagation neural networks* – BPNNs):
  - mreže sa standardnom vezom (engl. *Feed-forward neural networks* – FFNNs),
  - rekurentne mreže (engl. *Recurrent neural networks* – RNNs);
- Neuronske mreže sa opštom regresijom (engl. *General regression neural networks* – GRNNs);
- Probabilističke neuronske mreže (engl. *Probabilistic neural networks* – PNNs) koje se upotrebljavaju za klasifikaciju podataka u prethodno definisan broj kategorija i
- Kohenove neuronske mreže (engl. *Kohonen neural networks* – KNNs) koje se takođe koriste za klasifikaciju podataka u prethodno definisan broj kategorija.

Performanse bilo kog tipa neuronske mreže se procenjuju procesom testiranja mreže novim ulaznim i izlaznim podacima, koji nisu prethodno upotrebljeni za obučavanje modela. Za adekvatno modelovanje je potrebno odabrati pogodnu arhitekturu mreže, ulazne podatke i parametre procesa obučavanja koji će biti objašnjeni u nastavku teksta.

### Neuronske mreže sa propagacijom greške unazad

Od svih navedenih tipova, neuronske mreže sa propagacijom greške unazad su najviše u upotrebi jer se mogu prilagoditi velikom broju različitih zahteva sa dobrim rezultatima predviđanja.

Njihovu arhitekturu čini najmanje 3 sloja neurona (ulazni, skriveni i izlazni) ali je moguće, u zavisnosti od tipa problema i zahtevanih performansi modela, povećati broj skrivenih slojeva neurona. Protok signala između slojeva može se odvijati standardno (redno), tj. iz ulaznog, preko skrivenog do izlaznog sloja neurona (mreže sa standardnom vezom), kao protok sa povratnom spregom u ulazni sloj iz ulaznog, skrivenog i izlaznog sloja (rekurentne mreže) ili protok sa skokovitim vezama, u kojima je sloj povezan sa svim prethodnim slojevima (*Feed-back ANNs*).

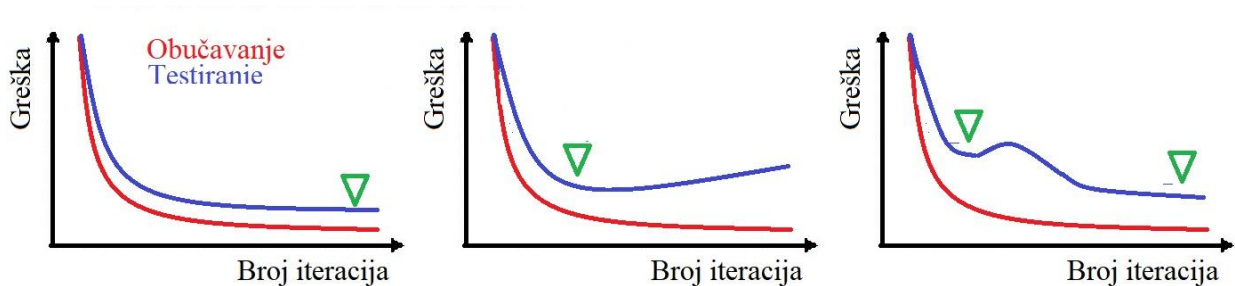
Kod ovih vrsta mreža proces obučavanja je nadgledan. Broj neurona u ulaznom i izlaznom sloju je definisan brojem ulaznih i izlaznih promenljivih. U skrivenom sloju broj neurona se određuje probom i greškom ili se računa na osnovu broja serije podataka koji se koriste za obučavanje modela [7].

Za obučavanje mreže sa standardnom vezom neophodno je odrediti sledeće parametre:

- funkciju za skaliranje koja definiše vezu ulaznog i skrivenog sloja (linearna, sigmoidna, itd.);
- aktivacionu funkciju koja predstavlja vezu skrivenog i izlaznog sloja (linearna, sigmoidna, logička, Gausova, itd.);
- početne vrednosti težinskih koeficijenata koje je potrebno definisati pre prve iteracije kako bi se formirala matrica težinskih koeficijenata, a zatim i algoritam za njihovo dalje određivanje;
- stopu obučavanja (engl. *learning rate*), tj. brzinu promene težinskih koeficijenata (neophodno je ustanoviti njenu optimalnu vrednost (najčešće 0,1) koja će sprečiti oscilacije i dovesti do što brže konvergencije modela) i
- impuls (engl. *momentum*) koji definiše udeo prethodne vrednosti težinskih koeficijenata u njihovoj novoj vrednosti.

Kada započne proces obučavanja, potrebno je utvrditi momenat njegovog zaustavljanja jer ovaj tip mreža nema mogućnost automatskog zaustavljanja. Zbog toga postoji opasnost od pojave preobučavanja mreže koja se može izbeći procenom performansi modela setom podataka za validaciju tokom procesa obučavanja u nekim vremenskim intervalima. Ako je vrednost greške mreže prihvatljiva i ako se nije smanjivala prilikom određenog broja iteracija, proces obučavanja se zaustavlja (Slika 2.5). U ovom slučaju kažemo da je mreža konvergirala i da su utvrđene optimalne vrednosti težinskih koeficijenata. Nakon ovog postupka pokreće se postupak testiranja novim setovima podataka koji nisu korišćeni za obučavanje modela, pri čemu se procenjuju realne mogućnosti predviđanja neuronske mreže.

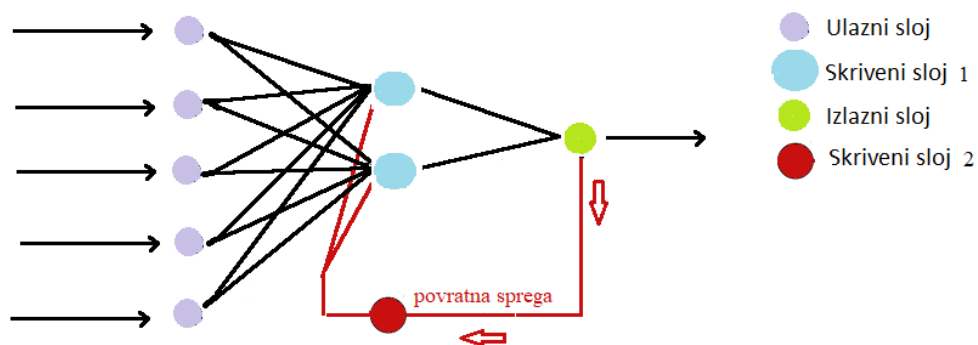




**Slika 2.5** Momenti kada je potrebno prekinuti proces obučavanja mreže

Nakon utvrđivanja vrednosti težinskih koeficijenata može se definisati i uticaj (značajnost) svake pojedinačne ulazne promenljive na izlaznu vrednost modela, što takođe može biti korisno za tumačenje krajnjih rezultata modelovanja.

Rekurentne neuronske mreže (Slika 2.6) se, kao i FFNNs, nadgledano obučavaju nekim od BP algoritama pri čemu je i sam proces obučavanja isti. Za razliku od FFNNs, ovo su modeli sa dvosmernim prosleđivanjem informacija. Postoji nekoliko vrsta arhitektura od kojih je najinteresantnija arhitektura gde pored ulaznog i izlaznog sloja postoje dva skrivena sloja pri čemu se informacija prosleđuje u prvi skriveni sloj, a drugi služi za povratni proračun i povezan je sa izlaznim slojem.



**Slika 2.6** Arhitektura rekurentne mreže

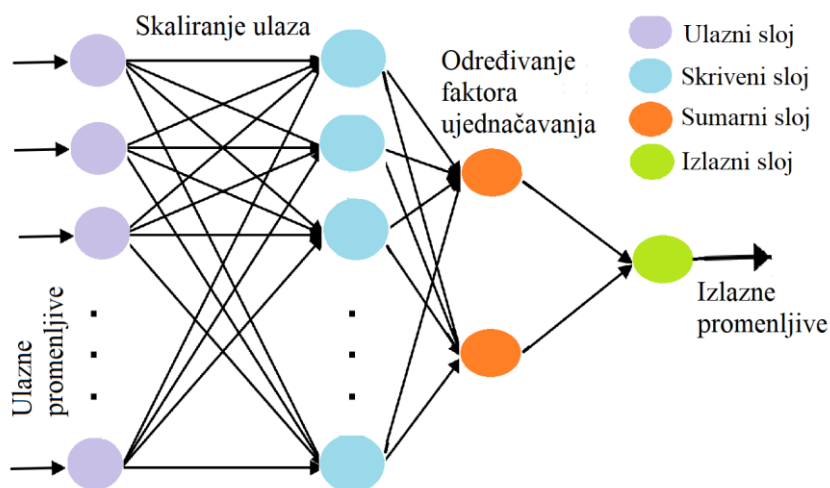
### Neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN)

Neuronske mreže sa opštom regresijom su takođe široko u upotrebi jer se njima mogu modelovati kompleksni višedimenzionalni sistemi sa ograničenim setom podataka za obučavanje [15, 17, 18]. Proces obučavanja se odvija kroz jednu iteraciju koja je dovoljna da bi mreža konvergirala, odnosno „naučila“, što znatno skraćuje vreme modelovanja.

Njihovu arhitekturu čine četiri sloja neurona: ulazni sloj, skriveni sloj, sumarni sloj i izlazni sloj. (Slika 2.7). Svaki od pomenutih slojeva sadrži tačno određen broj neurona. Broj neurona u ulaznom sloju je jednak broju ulaznih podataka, broj neurona u skrivenom sloju jednak je broju serija podataka za obučavanje, broj neurona u sumarnom sloju jednak je broju izlaznih promenljivih uvećan za jedan i broj neurona u izlaznom sloju jednak je broju izlaznih podataka.

Novina u ovoj klasi mreža u odnosu na ostale jeste da sumarni sloj sadrži i jedan više neuron koji računa netežinske izlaze skrivenog sloja.

Proces obučavanja između ulaznog i skrivenog sloja je nenadgledan, dok je obučavanje između skrivenog i sumarnog sloja nadgledan [30, 31], sa ciljem da se greške između prognoziranih i tačnih vrednosti što više smanje. GRNN ne zahteva vremenski zahtevne probe, kao ni inicijalno podešavanje parametara obuke, što umnogome skraćuje trajanje procesa obučavanja [32].



**Slika 2.7** Arhitektura GRNN

GRNN upotrebljavaju funkciju gustine verovatnoća za procenu kontinualnih izlaznih promenljivih. Regresija zavisne promenljive  $Y$  (izlaz) u odnosu na nezavisnu promenljivu  $X$  (ulaz) modela predstavlja rezultat dobijen proračunom statistički najverovatnijeg  $Y$  za svaku vrednost promenljive  $X$ . Ako je u pitanju linearna regresija onda je zavisnost između  $Y$  i  $X$  određena koeficijentom linearnosti. Ali, ako je posmatrana regresija nelinearna onda se zavisnost  $f(x,y)$  definiše kao funkcija gustine verovatnoća (engl. *Probability Density Function*-PDF) koja se određuje na osnovu ulaznih podataka i može biti poznata ili nepoznata. U slučaju poznate PDF posmatrana regresija se opisuje odgovarajućom jednačinom [7] ali ako je nepoznata, neophodno je izvršiti procenu na osnovu izmerenih vrednost  $x$  i  $y$ .

Procena PDF se dobija procesom obučavanja mreže pri kome se svakom paru ulazno-izlazne promenljive dodeljuje verovatnoća pod nazivom faktor ujednačavanja (engl. *Smoothing factor* – SF), nakon čega sledi sabiranje verovatnoća svih uzoraka čime se dobija konačna verovatnoća ( $\sigma_f$ ). Ovaj faktor je suštinski za proces obučavanja jer od njega zavise performanse GRNN modela. Ukoliko nije određena njegova optimalna vrednost rezultati modelovanja će biti neprihvatljivi. Vrednost faktora ujednačavanja je određena širinom Gausove krive dobijene za svaku funkciju gustine (raspodele) verovatnoće [33] jer se kod GRNN klase mreža pretpostavlja normalna raspodela.

Određivanje faktora ujednačavanja može se dobiti:

- manuelno, menja se dok se ne dobije prihvatljiva tačnost mreže ili
- automatski uz korišćenje algoritma (iterativni za koji se definiše opseg vrednosti faktora ujednačavanja ili genetski za koji se definiše opseg broja faktora ujednačavanja uz kreiranje kriterijuma zaustavljanja procesa obučavanja) [5].

U genetskom algoritmu figurišu ukupni faktor ujednačavanja (engl. *Overall Smoothing Factor* – SF) i pojedinačni (engl. *Individual Smoothing Factor*–ISF) faktori ujednačavanja koji ukazuju na značajnost (uticaj) svake ulazne promenljive na izlaznu promenljivu [5] tako što porede rastojanje (D) između ulaznih i izlaznih vrednosti na osnovu sledeće jednačine:

$$Y(x) = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \exp\left(\frac{-D^2}{2\sigma_f^2}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-D^2}{2\sigma_f^2}\right)} \quad 2.2$$

gde je:

$Y(x)$  - izlazna vrednost dobijena modelovanjem,

$Y_i$  - izmerena izlazna vrednost,

$D$  i  $\sigma$  - rastojanje i faktor ujednačavanja.

### 2.1.3 Monte Karlo optimizacija modela (MCS)

Monte Karlo optimizacija modela (MCS) je napredna statistička metoda kojom se kod optimizacije ANN modela generišu vrednosti ulaznih podataka koristeći funkcije gustine raspodele verovatnoće koje najbolje opisuju raspodele verovatnoća koje se javljaju u setovima izmerenih vrednosti parametara kvaliteta voda [5]. Procedura odabira ulaznih promenljivih kod ANN se sastoji iz više sukcesivnih koraka:

- Testiranje više funkcija gustine raspodele verovatnoće za svaku ulaznu promenljivu,
- Izbor najznačajnije PDF na osnovu Kolmogorov-Smirnov neparametarskog testa normalnosti raspodele ( $p$ ), kojim se testira hipoteza da neki uzorci imaju istu funkciju raspodele,
- Generisanje novih vrednosti ulaznih promenljivih koristeći izabranu PDF,
- Kreiranje MCS seta podataka koji sadrži blokove od  $n$  obrađenih ulaza u kojem se svaki blok sastoji od jednog novo generisanog ulaza dok su ostali podešeni na srednju izmerenu vrednost,
- Primena novog MCS seta podataka u inicijalnom ANN modelu,
- Kvantifikacija značajnosti svakog konkretnog ulaza dobijena razlikom maksimalne i minimalne vrednosti izlaza ( $\Delta$ ) za svaki blok u MCS setu,
- Upoređivanje konkretnih značajnosti za različite izlazne promenljive na osnovu normalizovanih vrednosti  $\Delta$  ( $\Delta_{norm}$ ),
- Odabir najznačajnijih ulaza za svaku izlaznu promenljivu prema unapred definisanim nivoima značajnosti (1. nivo, 2. nivo...) i/ili kriterijumu  $\Delta_{norm} \geq 0,90$ ,
- Generisanje novog ANN modela sa novoizabranim ulaznim podacima, procena njegovih performansi i
- Analiza značajnosti ulaznih promenljivih koje će figurisati u konačnom modelu bazirana na njihovim izračunatim  $\Delta$  vrednostima.

## 2.2 Fizičko-hemijski parametri kvaliteta voda

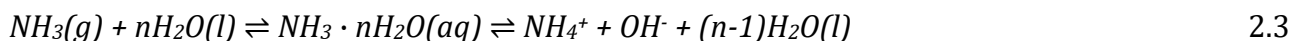
U prirodnim vodotokovima se nalaze rastvorne materije, kao što su joni, molekuli i gasovi, i nerastvorni, koloidi i suspenzije. Pored navedenih materija, koje su prisutne kao posledica interakcije vode sa okolinom, u vodi žive organizmi koji svojim aktivnostima, biohemijskim reakcijama i odumiranjem dodatno doprinose dinamičnosti složenih sistema, kao što je vodotok. Na hemijski sastav voda veliki uticaj imaju poljoprivreda i industrija, kao direktna posledica aktivnosti čoveka. Prisustvo svih pomenutih rastvorenih materija, gasova, koloidnih suspenzija i mikroorganizama uslovljava sveobuhvatan kvalitet prirodnog vodotoka [34].

U cilju ispitivanja kvaliteta vode potrebno je izvršiti odgovarajuće analize koje će doprineti boljoj proceni mogućnosti njene primene i zaštite. Te analize podrazumevaju određivanje vrednosti fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara i upoređivanje sa opšte prihvaćenim propisanim vrednostima.

Osnovni parametri koji su obuhvaćeni skoro svakim sistemom monitoringa podrazumevaju merenje temperature ( $T$ ), pH, elektrolitičke provodljivosti (EPr) i rastvorenog kiseonika (RKs). To su ujedno i parametri koji se mere na licu mesta (*in situ*) kako bi dali prve informacije o trenutnom stanju kvaliteta vodotoka. Oni su veoma bitni za opstanak vodenih organizama i ukoliko su optimalne vrednosti narušene, život vrsta u vodi biva direktno ugrožen.

*Temperatura* vode zavisi od klimatskih uslova, vrste vodotoka, količine i vrste ispuštenih otpadnih industrijskih efluenata. Od temperature zavisi i rastvorljivost gasova u vodi, od kojih su najbitniji kiseonik i ugljen-dioksid.

*Vrednost pH* opisuje kiselost vodotoka, a posledica je različitih oblika ugljene kiseline rastvorenih u vodi. Visoka vrednost pH (povećanje koncentracije  $\text{OH}^-$  jona) izaziva pojačanu toksičnost amonijaka po ribe jer se ravnoteža pomera ka toksičnijoj, nejonizovanoj formi amonijaka ( $\text{NH}_3$ ) (Jednačina 2.3), dok niska vrednost dovodi do povećanja rastvorljivosti teških metala, koji postaju lako biodostupni [35, 36].



*Elektrolitička provodljivost* i *ukupne rastvorne materije* (UkRM) opisuju količinu ukupnih rastvorenih jona, odnosno količinu minerala u vodi, dok ukupne suspendovane materije (UkSM) predstavljaju grubo dispergovane nerastvorne čestice, čija pojava je uslovljena najčešće prisustvom peska, gline, mulja i drugih organskih ili neorganskih mehaničkih primesa.

*Koncentracija rastvorenog kiseonika* (RKs) direktno ukazuje na ekološko stanje vodnih tela jer zavisi od stepena zagađenja biorazgradivom organskom materijom, koja utiče na rast aerobnih heterotrofnih organizama. Na sadržaj kiseonika takođe utiču i hidrološke, sezonske promene, ali i intenzitet primarne produkcije (generisanje hemijske energije u vidu organskih jedinjenja u živim organizmima) i oksidacije. Koncentracija rastvorenog kiseonika u vodi u poređenju sa maksimalnom mogućom količinom rastvorenog kiseonika na datoj temperaturi i pritisku predstavlja procenat saturacije kiseonikom (zasićenost vode kiseonikom).

U prirodnim vodotokovima je detektovan veliki broj različitih katjona i anjona od kojih se po količini izdvajaju katjoni kalcijuma ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnezijuma ( $\text{Mg}^{2+}$ ), natrijuma ( $\text{Na}^+$ ), kalijuma ( $\text{K}^+$ ) i gvožđa ( $\text{Fe}^{2+}$ ), kao i anjoni bikarbonata ( $\text{HCO}_3^-$ ), hlorida ( $\text{Cl}^-$ ), sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i karbonata ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Njihovo prisustvo u vodi je uglavnom posledica rastvaranja okolnih stena i spiranja sa (poljoprivrednog) zemljišta i njihov sadržaj mora biti limitiran zbog eventualnog uticaja na privredne i životne potrebe ljudi. Joni kalcijuma i magnezijuma, tj. njihove soli čine ukupnu tvrdoću vode (*UkTV*).

*Azot i fosfor* se u vodenim staništima nalaze u organskim i neorganskim oblicima. Ukupan azot čine organski azot (u belančevinama) i neorganski oblici u vidu amonijum jona ( $\text{NH}_4^+$ ), amonijaka ( $\text{NH}_3$ ), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ) i rastvorenog gasa ( $\text{N}_2$ ). Organski azot i amonijačni azot (zbir amonijaka i amonijum jona) predstavljaju indikatore skorašnjeg zagađenja koje se nije oksidovalo, pa je neophodno pratiti i njihov sadržaj u prirodnim

vodama, tzv. Kjeldal metodom (azot po Kjeldalu - KN) kojom se dobija zbir koncentracija organskog i amonijačnog azota.

Fosfor se uglavnom javlja u vidu organskih fosfata koji nastaju kao produkt bioloških procesa, ali i u obliku neorganskih ortofosfata ( $\text{o-PO}_4^{3-}$ ) i polifosfata. Neorganski oblici azota i fosfora nastaju biološkom mineralizacijom organskih jedinjenja, spiranjem sa poljoprivrednih površina, preko komunalnih i industrijskih otpadnih voda, itd.

Mineralna i organska jedinjenja azota i fosfora (nutrijenti) su esencijalna za životnu aktivnost vodenih organizama, koja uključuje rast i njihovu primarnu produktivnost. Oni utiču na biološke i biohemijske procese u akvatičnim ekosistemima. Ukoliko dođe do povećanog sadržaja nutrijenata u vodi (kao posledica antropogenih aktivnosti), dolazi do procesa intenzivnog razvoja fitoplanktona, tzv. "cvetanja" algi. Ova pojava utiče na smanjenje sadržaja kiseonika u vodi na dva načina. Prvi je da zbog velikog broja algi dolazi do prekrivanja površine vodenog ekosistema čime se ometa rastvaranje dovoljne količine kiseonika iz atmosfere i sprečava se dovoz sunčeve energije zbog koje proces fotosinteze biva oslabljen. Drugi način na koji dolazi do smanjenja koncentracije rastvorenog kiseonika u vodi je proces truljenja nastalog fitoplanktona za koji se troši velika količina rastvorenog kiseonika. U nedostatku kiseonika stvaraju se anaerobni uslovi u vodenoj sredini, u kojima je ugrožen opstanak akvatičnih mikroorganizama.

Amonijačni azot nastaje usled razgradnje biorazgradive organske materije i može se mikrobiološki oksidovati (u aerobnim uslovima) do nitrata procesom nitrifikacije. Suprotno, ukoliko se stvore uslovi, postoji mogućnost za odigravanje mikrobiološke redukcije nitrata do slobodnog azota (denitrifikacija). Kao međuproizvod ovih procesa nastaju nitriti čije prisustvo je indikacija da redoks procesi u nekoj sredini nisu završeni.

Jedinjenja silicijuma se u vodi nalaze u obliku soli silicijumske kiseline (silikati) i organskih jedinjenja silicijuma. Silicijum uglavnom u vodi poteklo od alumosilikatnih minerala rastvorenih u vodi. Prisustvo silicijum-dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) u vodi utiče na produkciju algi koje proizvode organsku materiju i kiseonik, a veoma su značajne u lancu ishrane vodenih staništa. Ovaj parametar je posebno značajan za silikatne alge koje ga koriste za svoj rast i razvoj, odnosno asimiluju ga u svoju strukturu (omotač) i samim tim kontrolišu njegovu koncentraciju u vodama.

Prirodne organske materije u vodi vode poreklo od humusnih jedinjenja nastalih razlaganjem biljnih ostataka i rastvaranjem zemljišnog humusa. Sadržaj organske materije u vodi se određuje merenjem količine kiseonika koji se troši procesom hemijske oksidacije jakim oksidacionim sredstvima ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), tzv. hemijska potrošnja kiseonika (HPK). Pored ovog parametra, u praksi se primenjuje i određivanje biološke potrošnje kiseonika (BPK) kao pokazatelja količine kiseonika potrebne mikroorganizmima u aerobnim uslovima za oksidaciju organske materije u vodi. Njihove vrednosti indirektno ukazuju na količinu organskih materija, na osnovu količine kiseonika koja je utrošena na njihovu oksidaciju, s tim što se preko BPK određuje samo količina biorazgradivih organskih materija. Pri proceni zagađenosti prirodnih vodnih tela neophodno je utvrditi vrednosti oba parametra.

## 2.3 Mikrobiološki parametri kvaliteta voda (hlorofil-a i feofitin)

Jedna od brzih i efikasnih metoda za određivanje biomase fitoplanktona (zajednica algi koje lebde u vodotoku) u vodenim ekosistemima jeste merenje koncentracije fotosintetskog pigmenta, hlorofila-a (Cha) i njegovog degradacionog produkta feofitina. On predstavlja 1-2 % suve mase planktonskih algi i može poslužiti kao indikator biomase fitoplanktona. Ovaj parametar je vrlo značajan prilikom analize kvaliteta voda, jer ukazuje na potencijalno opterećenje vodenog ekosistema mineralnim materijama, kao posledice direktnog ili indirektnog antropogenog uticaja, prilikom čega dolazi do pojave cvetanja algi [37].

## 2.4 Izotopi u životnoj sredini i primena

Oblici istog hemijskog elementa koji imaju međusobno različitu atomsku masu (različiti broja neutrona u atomskom jezgru) se nazivaju izotopi. Veliki broj elemenata Periodnog sistema (81) u prirodi predstavljaju skup njihovih prirodnih stabilnih izotopa.

Otkriću izotopa je prethodilo izučavanje radioaktivnosti i Periodnog sistema elemenata, odnosno izum masenog spektrometra, koji uz pomoć specifične kombinacije magnetnog i električnog polja omogućava da joni koji imaju isti odnos masa/naelektrisanje, a različite brzine, padnu na isto mesto na kolektoru jona. Na ovaj način je moguće razdvajanje čestica po masama, koje je osnova izotopske analize jonizovanog materijala.

Najznačajniji izotopi za životnu sredinu se koriste u nauci za ispitivanje globalnih ciklusa elemenata u prirodi i hidroloških sistema. Oni obuhvataju izotope lakih elemenata (vodonika-<sup>2</sup>H, ugljenika-<sup>13</sup>C, azota-<sup>15</sup>N, kiseonika-<sup>18</sup>O, hlora-<sup>37</sup>Cl i sumpora-<sup>34</sup>S) koji su prisutni svuda oko nas kao rezultat prirodnih procesa ili su uvedeni aktivnostima čoveka. Prirodna obilnost pojedinih izotopa lakih elemenata je prikazana u tabeli 2.2.

**Tabela 2.2** Prirodna obilnost izotopa pojedinih lakih elemenata

Element	Izotop	Ime	Prirodna obilnost, R [%]
Vodonik	<sup>1</sup> H (H)	Protijum	99,985
	<sup>2</sup> H (D)	Deuterijum	0,015
	<sup>3</sup> H (T)	Tricijum	< 10 <sup>-15</sup>
Kiseonik	<sup>16</sup> O	Kiseonik-16	99,759
	<sup>17</sup> O	Kiseonik-17	0,037
	<sup>18</sup> O	Kiseonik-18	0,204
Azot	<sup>14</sup> N	Azot – 14	99,63
	<sup>15</sup> N	Azot – 15	0,37
Ugljenik	<sup>12</sup> C	Ugljenik-12	98,9
	<sup>13</sup> C	Ugljenik-13	1,1
	<sup>14</sup> C	Ugljenik-14	10 <sup>-10</sup>

Izotopski sastav elemenata u nekom uzorku ( $\delta$ ) se izražava u promilima [‰] i predstavljen je jednačinom 2.4:

$${}^n\delta (\text{izotopski sastav}) = \frac{R_{\text{uzorka}} - R_{\text{standarda}}}{R_{\text{standarda}}} \times 1000 \quad 2.4$$

gde  $n$  predstavlja maseni broj ređe izotopske vrste, a  $R$  odnos molskih frakcija teškog (veća molekulska masa, manje zastupljen) i lakog (manja molekulska masa, više zastupljen) izotopa ( ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ ,  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ , itd.) u uzorku (standardu). Jednačina 2.4 primenjena na izotopski sastav vodonika dobija oblik jednačine 2.5, a na izotopski sastav kiseonika oblik jednačine 2.6:

$$\delta D = \frac{(D/H)_{\text{uzorka}} - (D/H)_{\text{standarda}}}{(D/H)_{\text{standarda}}} \times 1000 \quad 2.5$$

$${}^{18}\delta O = \frac{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{uzorka}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{standarda}}}{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{standarda}}} \times 1000 \quad 2.6$$

U tabeli 2.3 prikazana je prirodna rasprostranjenost stabilnih izotopa vodonika, ugljenika, azota i kiseonika u relevantnim standardima.

**Tabela 2.3** Prirodna rasprostranjenost stabilnih izotopa relevantnih standarda

Izotopski odnos standarda	Prirodna rasprostranjenost	Ime standarda
${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$	$1,55 \times 10^{-4}$	V-SMOW
${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$	$1,12 \times 10^{-2}$	V-PDB
${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$	$3,66 \times 10^{-3}$	Vazduh
${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	$2,00 \times 10^{-3}$	V-SMOW

V-SMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water

V-PDB – Vienna Pee Dee Belemnite

Pozitivna  $\delta$  vrednost znači da uzorak sadrži više teškog izotopa nego standard, a negativna vrednost pokazuje da uzorak sadrži manje teškog izotopa u odnosu na standard. Većina prirodnih voda ima negativne  $\delta$  vrednosti.



### 2.4.1 Frakcionisanje izotopa

Raspodela izotopa u prirodi je uspostavljena procesima nukleosinteze Velikog praska (stvaranja svemira). Međutim, sve izotopske forme podležu pojavama frakcionisanja, koji su posledica fizičko-hemijskih (isparavanje, kondenzacija), bioloških i fizioloških procesa. Frakcionisanje izotopa se odnosi na promenu izotopskog sastava elementa u jedinjenima uzrokovano njihovim prelaskom iz jednog fizičko-hemijskog stanja u drugo, a posledica su različitih masa. Uticaj različitih masa izotopa u molekulima gasa na njihovu brzinu se uočava posmatrajući jednačinu kinetičke energije molekula (Jednačina 2.7).

$$E_k = kT = \frac{mv^2}{2} \quad 2.7$$

U datoj jednačini  $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  i predstavlja Bolcmanovu konstantu,  $T$  temperaturu,  $m$  molekulsku masu, a  $v$  bzinu molekula.

S obzirom na to da je prema kinetičkoj teoriji gasova na konstantnoj temperaturi prosečna kinetička energija po molekulu ista za sve gasove, sledi da molekuli sa većom masom imaju manju brzinu, tako da su teže izotopske vrste manje mobilne. To znači da će lakši izotopi biti pre iskorišćeni u pomenutim procesima zbog čega će se u osnovnom jedinjenju koncentrovati teži izotop koji će biti više zastupljen. U tom smislu, lakši izotopi brže reaguju jer teži izotopi pored manje mobilnosti imaju i veće energije vezivanja [38].

Konkretno, usled različitih napona para izotopskih oblika molekula vode ( $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  ima приметно viši napon pare od  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ ), gasna faza koja nastaje isparavanjem vode postaje obogaćena lakšim izotopima ( $^1\text{H}$  i  $^{16}\text{O}$ ), a tečna faza težim ( $^2\text{H}$  i  $^{18}\text{O}$ ).  $^{17}\text{O}$  može da se zanemari zbog veoma male obilnosti (0,037 %), za sva praktična razmatranja u odnosu na  $^{18}\text{O}$ .

Postoje tri glavna fenomena koja uzrokuju izotopsko frakcionisanje. To su:

- termodinamički, ravnotežni (fizički ili hemijski ravnotežni procesi),
- kinetički (biohemijske reakcije) i
- transportni (difuzioni procesi) [39].

Ravnotežna frakcionacija odlikuje reverzibilne procese, dok je kinetička frakcionacija karakteristična za jednosmerne, ireverzibilne procese (isparavanje, disocijacija, difuzija i biološki posredovane reakcije) i znatno je češće zastupljena od ravnotežne frakcionacije.

Ravnotežna izotopska frakcionacija između faza A i B može se opisati na primeru sledeće reakcione jednačine:



čiji je faktor ravnotežne frakcionacije  $\alpha_{AX/BX}(T)$  definisan konstantom ravnoteže  $K_x$ :

$$K_X(T) = \frac{\left[ \frac{A^L X}{A^T X} \right] \cdot \left[ \frac{B^T X}{B^L X} \right]}{\left[ \frac{A^L X}{A^T X} \right] \cdot \left[ \frac{B^T X}{B^L X} \right]} = \frac{R_{BX}}{R_{AX}} = \alpha_{BX/AX}(T) \quad 2.9$$

Ovde  ${}^T X$  označava težu (obično ređu),  ${}^L X$  lakšu (obično obilniju) komponentu. Izotopski faktor frakcionisanja (količnik dva izotopska odnosa) zavisi od temperature. Uopšteno, u slučaju ravnoteže faza 1 i 2 navedena Jednačina 2.9 dobija oblik jednačine 2.10, odnosno oblik jednačine 2.11:

$$\frac{R_{faza1}}{R_{faza2}} = \alpha_{1/2}(T) \quad 2.10$$

$$\alpha_{1/2}(T) = \frac{1 + \delta_1}{1 + \delta_2} \quad 2.11$$

gde su  $\delta_1$  i  $\delta_2$  izotopski sastavi u fazama 1 i 2, redom.

Ukoliko se posmatra ravnotežni proces isparavanja vode (Jednačina 2.12), izotopski faktor frakcionisanja dobija oblik jednačine 2.13.



$$\frac{(D/H)_g}{(D/H)_l} = \alpha_{g/l} \quad 2.13$$

Faktor kinetičkog izotopskog frakcionisanja je uglavnom veći od termodinamičkog, a za svaku ireverzibilnu hemijsku ili biohemijsku reakciju je definisan jednačinom 2.14 [38]:

$$\alpha_{kin} = \frac{R_{nova\ komponenta}}{R_{stara\ komponenta}} \quad 2.14$$

U slučaju kadaje  $\alpha_{kin} < 1$  onda je ređa izotopska vrsta osiromašena u novoj komponenti. U suprotnom,  $\alpha_{kin} > 1$ , ukazuje na obogaćenje faze ređom izotopskom vrstom.

Transportni izotopski fenomeni su posledica različitih masa, pa je tako odnos difuzija vodene pare kroz vazduh za deuterijum (D) i teški kiseonik ( ${}^{18}O$ ) [38]:

$$D_{HOD} / D_{HOH} = 0,9755 \pm 0,0009 \quad 2.15$$

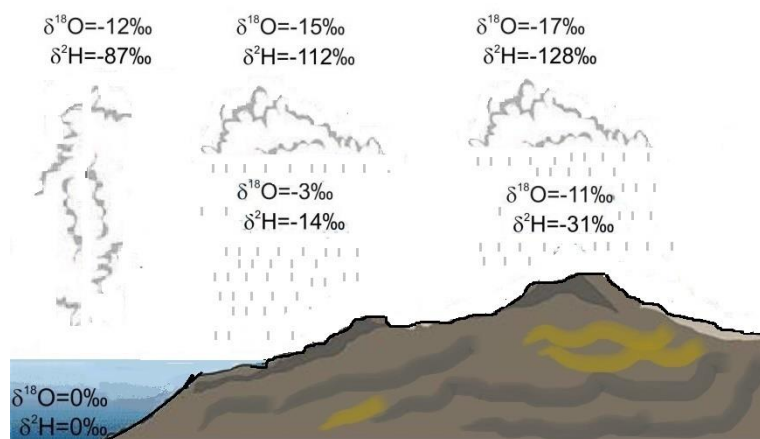
$$D_{H^{18}OH} / D_{HOH} = 0,9723 \pm 0,0007 \quad 2.16$$

## 2.4.2 Izotopski efekti

Pojam izotopski efekti ukazuje na međusobne razlike izotopa bilo kojeg elementa u fizičkim, hemijskim, biološkim osobinama ili u ponašanju. Mogu se posmatrati kao nuklearni ili atomski/molekulski izotopski efekti. Nuklearni izotopski efekti podrazumevaju nuklearna svojstva kao što su spin, efikasni preseki za zahvat čestica, itd. i posledica su razlika u masama i sastavima jezgara izotopa. Atomski (molekulski) izotopski efekti opisuju ponašanja atoma u celini i nastaju takođe kao posledica različitih masa. Međutim, svi navedeni izotopski efekti su mali ali su ipak dovoljni za postupke razdvajanja izotopa [40]. U nastavku teksta su detaljnije objašnjeni pojedini elementi čiji su izotopski sastavi bili tema naučnoistraživačkog rada (H, O, C, N) u okviru ove doktorske disertacije.

### Raspodela izotopa vodonika i kiseonika u procesu kruženja vode u prirodi

U prirodi postoje dva stabilna ( $^1\text{H}$  i  $^2\text{H}$ ) i jedan radioaktivni ( $^3\text{H}$ ) izotop vodonika, kao i tri stabilna izotopa kiseonika ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ ). Kao delovi molekula vode ( $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $^1\text{H}^3\text{H}^{16}\text{O}$ ), koji hemijski ne reaguju sa stenama i mineralima u prirodnim uslovima, mogu se koristiti za praćenje kruženja vode u prirodi. Prilikom kondenzacije i isparavanja usled promene faze, odnos teških i lakih izotopa u molekulima u ovim fazama se menja (Slika 2.8). Kada se vodena para kondenzuje (ravnotežni proces), tečna faza postaje bogatija težim izotopima ( $^{18}\text{O}$  i  $^2\text{H}$ ), dok lakši izotopi ( $^{16}\text{O}$  and  $^1\text{H}$ ) ostaju u gasnoj fazi. Kao rezultat, izotopski sastav vode može da bude pokazatelj procesa njenog nastanka.



**Slika 2.8** Raspodela izotopa u procesu kruženja vode

Morska voda, polarni led, atmosferska vodena para i meteorska voda (voda koja je u toku evolucije pala na Zemlju u obliku padavina) se razlikuju po svom izotopskom sastavu, tj. svaka od pomenutih voda ima specifičan izotopski potpis (npr. sadržaj težih izotopa u morskoj vodi je veći u odnosu na kišu i sneg). Ove razlike u izotopskom sastavu u odnosu na prirodnu obilnost koriste se za određivanje:

- porekla vodnih tela,
- interakcija između površinskih i podzemnih voda,
- stepena mešanja voda različitog porekla u basenima i
- kretanja vode.

Voda u reci se prihranjuje od dve moguće komponente koje imaju karakterističan izotopski sadržaj:

- padavine koje dospevaju direktno u vodotok ili površinskim spiranjem i
- podzemne vode.

Udeli ovih komponenata u rečnoj vodi se razlikuju za svaki sliv. Njihove vrednosti mogu ukazati na eventualnu promenu relativnih izotopskih odnosa padavina i podzemne vode u toku vremena. Sezonske promene izotopskog sadržaja su izraženije u tokovima gde nedavna padavina ima veći udeo, za razliku od tokova u kojima su podzemne vode dominantana komponenta i u kojima su izotopske promene manje. U većim basenima su приметne manje godišnje oscilacije u izotopskom sastavu reke.

Stoga, rečna voda ima specifičan izotopski sastav koji zavisi od: načina prihranjivanja, fizičkih uslova slivnog područja (topografija, tip zemljišta i vegetacija), klimatskih uslova (količina padavina, sezonske promene i evaporacija) i čovekovih aktivnosti (brane, rezervoari, sistemi za navodnjavanje). Generalno, izotopski sadržaj toka reke je relativno uniforman u većini većih vodotokova.

Međutim, izotopski sastav manjih vodotokova se može razlikovati na početku i na kraju toka. Na početku toka lokalne padavine dominantno određuju izotopski sastav, dok u nizvodnom delu toka značajan doprinos imaju izvori prihranjivanja (sliv i podzemne vode). Ponekad veliki uticaj na izotopski sastav vodotoka imaju sezonske promene u smislu obilnih padavina (poplave) koje karakterišu ukupni izotopski sastav vodotoka.

Određivanja sadržaja izotopa u vodi su uvedena u okvir hidroloških istraživanja u cilju ispitivanja kruženja vode u prirodi, porekla kišnice, kako kišnica dospeva u rečne tokove i koliko dugo u njima ostaje [41]. Da bi se dali odgovori na ova pitanja formirana je baza sadržaja izotopa u padavinama (*Global Network of Isotopes in Precipitation-GNIP*) koja sadrži podatke sa oko 200 mernih stanica u oblastima raznih geografskih širina i nadmorskih visina. Tokom 2003. godine oformljena je baza podataka i za rečne vode (*Global Network of Isotopes in Rivers-GNIR*) sa ciljem utvrđivanja potencijalnih interakcija između rečnog toka i akvifera, uticaja klimatskih promena na rečni režim, itd.

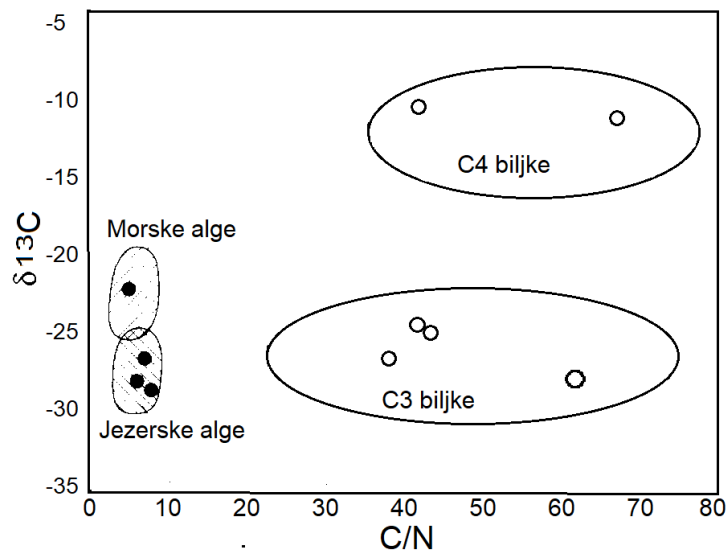
### Stabilni izotopi ugljenika

Ugljenik ima dva stabilna ( $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ ) i jedan radioaktivni izotop ( $^{14}\text{C}$ ) (Tabela 2.2). Izotopski sastav rastvorenog neorganskog ugljenika ( $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , engl. *Dissolved Inorganic Carbon -DIC*) u sistemima slatke vode, zajedno sa njegovom koncentracijom se široko koristi za praćenje sinteze i razgradnje organskih materija i za proučavanje dinamike procesa fotosinteze i disanja [42]. Ukupni rastvoreni neorganski ugljenik u basenima slatke vode potiče uglavnom od rastvaranja atmosferskog  $\text{CO}_2$  i karbonatnih minerala iz slivnog područja (Jednačine 2.17, 2.18), zatim od  $\text{CO}_2$  nastalog mikrobiološkom mineralizacijom organske materije i od procesa fotosinteze i disanja biljaka unutar vodenog ekosistema (Jednačina 2.19). U periodu intenzivnog porasta biomase, tj. pojačane fotosintetske aktivnosti, dolazi do porasta udela  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  jer biljke i alge prilikom fotosinteze koriste prvenstveno lakši izotop ( $^{12}\text{C}$ ).



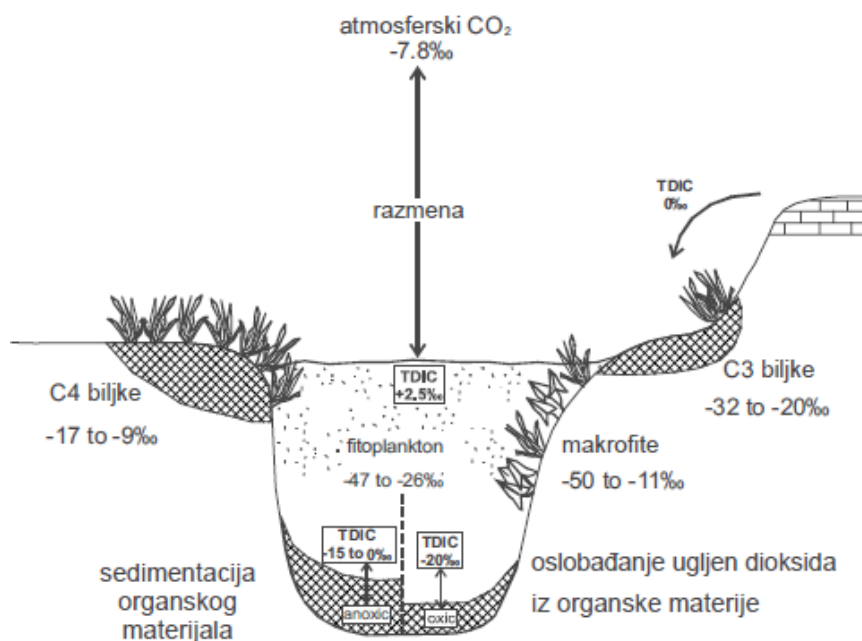
Dva glavna izvora čestičnog organskog ugljenika ( $^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ , engl. *Particulate Organic Carbon-POC*) su rečni fitoplankton (biljni materijal) i zemljišni detritus (delimično razložena organska materija). Izotopski sastav čestičnog organskog ugljenika predstavlja odnos alohtone zemljišne organske materije (u kojoj verovatno preovlađuje detritus iz biljaka C3 odnosno zemljišta na kojem dominiraju C3 biljke) i autohtonih čestica planktona, vodenih makrofita, fragmenata i fekalija beskičmenjaka i riba u reci [43, 44].

Ova dva izvora organske materije se mogu razlikovati na osnovu odnosa ugljenika i azota (molarni C/N) čestične organske materije i  $^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  jer oba izvora organske materije imaju specifičan izotopski potpis (Slike 2.9 i 2.10) [45, 46].



**Slika 2.9** Odnos C/N i sadržaja izotopskog sastava ugljenika-13 za C3, C4 biljke i jezerske i morske alge [47]

Na slici 2.10 su prikazani izotopski potpisi glavnih izvora <sup>13</sup>C u vodenim ekosistemima. Organska materija nastala u zemljištu fotosintezom C3 biljaka ima <sup>13</sup>C vrednosti u rasponu od -32 do -20 ‰, a za C4 biljke istim procesom od -17 ‰ do -9 ‰.



**Slika 2.10** Izotopski potpisi glavnih izvora ugljenika-13 u vodenim ekosistemima [48]

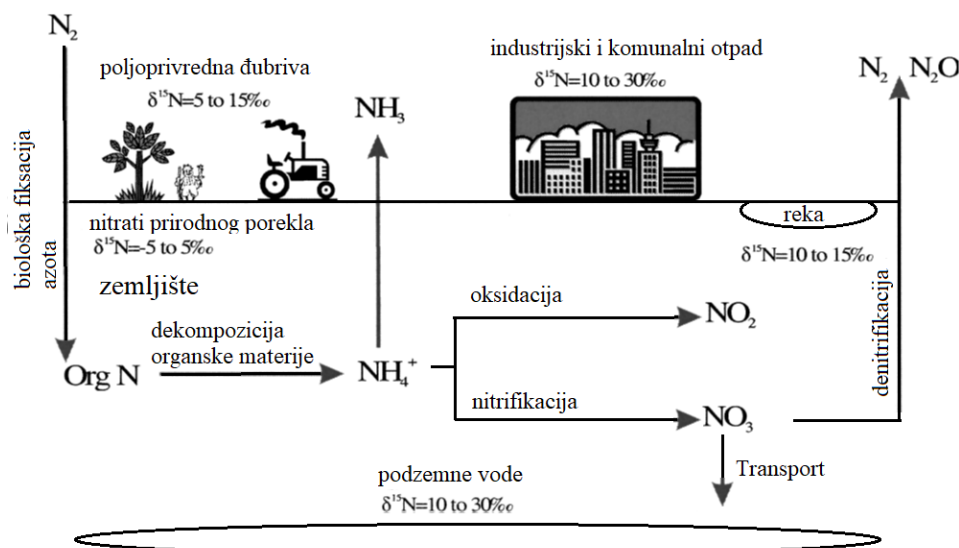
## Stabilni izotopi azota

Usled velikog broja oksidacionih stanja azota postoji i mnogo različitih izotopa zastupljenih u prirodi (više od 10) od kojih su  $^{14}\text{N}$  i  $^{15}\text{N}$  jedino stabilni (Tabela 2.2). Najšira upotreba izotopa azota je u svrhe ispitivanja udela različitih izvora zagađenja voda (prirodno, industrijsko, poljoprivredno ili komunalno), tj. da li se lokalno stvara ili prenosi sa velike udaljenosti.

Zagađenje azotom (u obliku nitrata i amonijaka) u podzemnim vodama je važan ekološki problem u plitkim vodonosnim slojevima. Najčešće je poreklom iz đubriva koje se koristi u poljoprivredi. Bakterijskom aktivnošću dolazi do razlaganja organske materije, pri čemu nastaju amonijak, nitriti i nitrati. Najbitniji mikrobiološki procesi koji najviše utiču na količinu i vrstu azotne komponente u vodenom ekosistemu su:

- nitrifikacija pri kojoj se amonijak preko nitrita oksiduje do nitrata,
- denitrifikacija-redukcija nitrata do molekuskog azota i
- fiksacija molekuskog azota pri čemu nastaje amonijačni azot.

Amonijačni azot se mikrobiološkim procesom nitrifikacije u zemljištu oksiduje preko nitrita do nitrata [49]. Suprotno, u redukcionim uslovima sredine dolazi do procesa denitrifikacije pri kojem se nitrati prevode u amonijak. Fiksacija azota je još jedan mikrobiološki proces pri kojem nastaje amonijačni oblik azota i to redukcijom elementarnog azota iz vazduha (Slika 2.11).

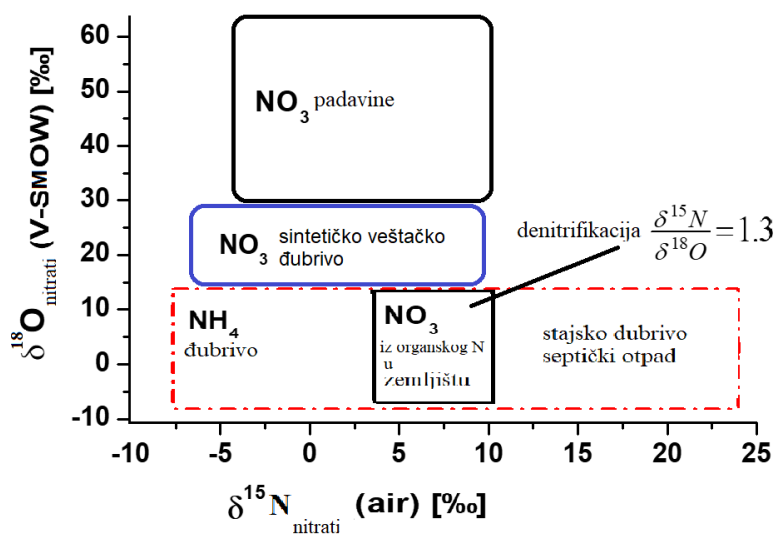


Slika 2.11 Prirodno kruženje izotopa azota u prirodi [50]

Nakon identifikacije i kvantifikacije zagađenja, problem je određivanje njihovih izvora/porekla i utvrđivanje da li se lokalno stvara ili na nekoj udaljenoj lokaciji. Kada se utvrde ove činjenice slede mere prevencije i sanacije [50]. Preliminarni uslov za prevenciju zagađenja azotom je da se utvrdi poreklo rastvorenog azota u podzemnoj vodi, odnosno iz kog izvora potiče (prirodno poreklo, đubrivo, životinjski otpad ili kanalizacija). To se može utvrditi na osnovu poznatih izotopskih sadržaja svakog izvora zagađenja pojedinačno.

Vrednosti  $\delta^{15}\text{N}$  za prirodne nitrata su u opsegu  $-5$  do  $+5$  ‰. Povećanje vrednosti između  $10$  i  $30$  ‰ povezano je sa ulogom ljudi i životinja, dok se uticaj veštačkog đubriva na plitke podzemne vode poljoprivrednih regiona može prepoznati po  $\delta^{15}\text{N}$  u rasponu od  $5$  do  $15$  ‰. Nitrati dospeli u podzemne vode koji vode poreklo od veštačkih đubriva imaju izotopski sadržaj  $\delta^{15}\text{N}$  oko  $5$  ‰. Upotrebom mineralnog đubriva, vrednost  $\delta^{15}\text{N}$  raste do  $15,5$  ‰, dok primena stajskog đubriva rezultira znatno višim vrednostima  $\delta^{15}\text{N}$  do  $33,8$  ‰ [50].

Odgovarajuća metoda za određivanje izvora emisije nitrata je kombinacija azotnih ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) i kiseoničnih ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) izotopskih sadržaja u molekulu nitrata ( $^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ ,  $^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ ), koja omogućava zaključke u vezi sa identifikacijom izvora nitrata i stepenom njihove denitrifikacije kao samoprečišćavajućeg procesa u vodenom ekosistemu (Slika 2.12).



**Slika 2.12** Raspodela  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u nitratima različitog porekla [51]

Međutim, na izotopski sastav nitrata u vodi mogu uticati procesi poput nitrifikacije i denitrifikacije, pa upotreba izotopskog pristupa u smislu porekla zagađenja može biti manje efikasna [52]. Jedan od načina za procenu takvih transformacija je analiza izotopskog sastava azota u čvrstoj materiji, tj. ukupni čestični azot ( $^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$ , engl. *Total Particulate Nitrogen-TPN*). Vrednosti  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$  nitrata koji potiču iz otpadnih voda, đubriva i zemljišta liče na  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$  vrednosti poreklom iz organske materije. Međutim, pošto su čestice i rastvorena organska materija više biološki stabilne od nitrata, izotopski sastav  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$  i C/N odnos čvrste organske materije zajednički su proučavani radi dobijanja informacija o njenim izvorima u vodenim sistemima.



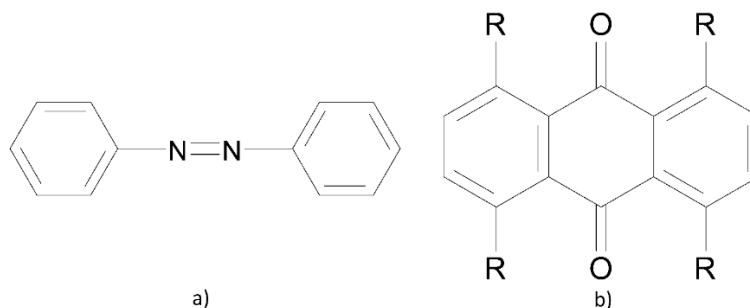
## 2.5 Tekstilne boje kao zagađujuće materije voda

Boje su supstance koje imaju sposobnost da apsorbiraju deo elektromagnetnog spektra koje zapaža čovek, talasne dužine između 400 i 700 nm. Na obojenost nekog molekula utiče njegova hemijska struktura. Još u 19. veku je ustanovljeno da molekuli bivaju obojeni ukoliko sadrže nezasićene funkcionalne grupe (hromofore), koje imaju sposobnost apsorpcije vidljive svetlosti [53]. Poznate hromofore su: azo, azometanska, etilenska, karbonilna, nitrozo, azoksi, nitro i hinoidna grupa. Molekul koji sadrži hromoforu naziva se hromogen i on sam po sebi nema potrebne osobine vezivanja za materijal koji treba biti obojen (papir, metal, tekstil itd.). Zbog toga se u strukturu hromogena uvodi grupa, auksohroma, (najčešće grupe:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}$  i  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) koja sadrži najmanje jedan atom sa slobodnim elektronskim parovima koji mogu učestvovati u konjugaciji sa  $\pi$  elektronima nezasićene hromofore i tako formirati novu produženu hromoforu sa poboljšanim osobinama apsorpcije i afinitetom prema konkretnom materijalu.

### 2.5.1 Azo i antrahinonske boje

Klasifikacija boja se može izvršiti na osnovu hemijske strukture (azo, antrahinonske, nitrozo, nitro, itd.), metode primene (kisele, bazne, direktne, disperzne, reaktivne, itd.), prema fizičkim svojstvima (rastvorljivost u različitim rastvaračima), načinu primene (u tekstilnoj, hemijskoj, prehrambenoj industriji), itd. U efluentima iz industrije u najvećoj meri su zastupljene azo-i antrahinonske boje, čija hemijska struktura je prikazana na slici 2.13.

Azo-boje ( $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ ) su organski molekuli sa najmanje jednom azo funkcionalnom grupom (hromoforom), u kojima su kompleksni aromatični prstenovi (benzen, naftalen) označeni kao R i R'. U hemijskoj strukturi ovih molekula karakteristične su auksohrome u vidu hidroksilne, sulfonske ili amino grupe.



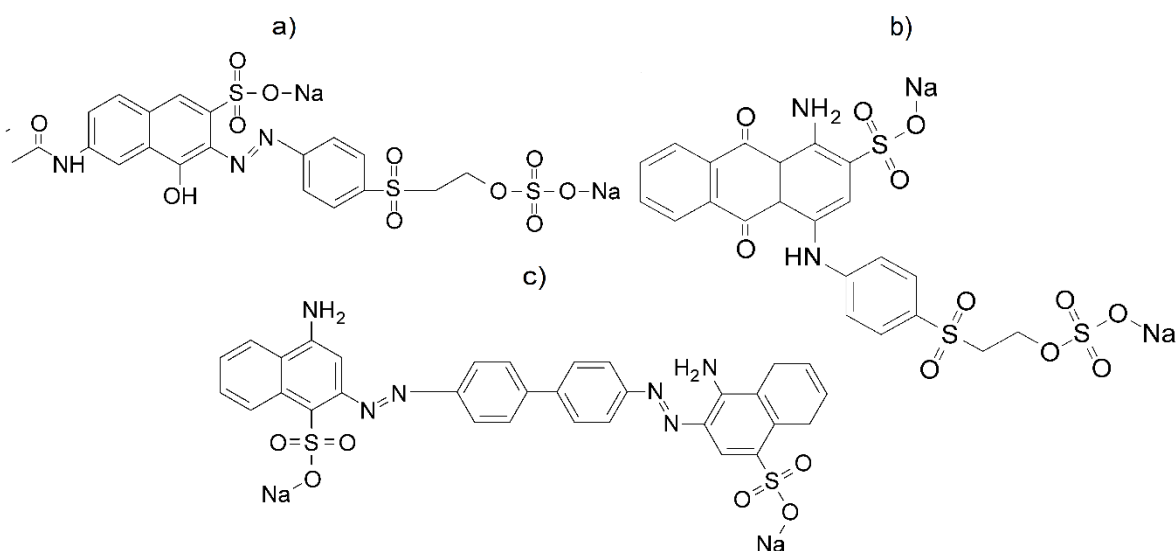
**Slika 2.13** Strukturna formula: a) azo boje b) antrahinonske boje

Antrahinonske boje predstavljaju drugu najvažniju klasu tekstilnih boja čiju hromofornu grupu čine C=O i C=C veze koje formiraju kompleks antrahinona. Toksičnost boja je proporcionalna broju benzenovih prstenova u njihovom hemijskom sastavu.

Procenjena proizvodnja boja je približno oko  $10^9$  kg godišnje u svetu [54] od kojih 10-15 % dospeva u životnu sredinu [55–58]. S obzirom na to da se tekstilne boje sintetišu u cilju bolje otpornosti na hemijski i mikrobiološki uticaj, izuzetno su postojane u životnoj sredini, tako da i posle tretmana aktivnim muljem 90 % ipak ostaju nepromenjene [59]. Neke od posledica ispuštanja obojenih otpadnih voda u površinske vodotoke su, pored estetskih, povećana smrtnost riba usled njihove toksičnosti, manji stepen prodiranja svetlosti koja direktno utiče na fotosintezu vodenih biljaka, a samim tim i na količinu i rastvorljivost kiseonika u vodi, itd. Za pojedine boje dovoljna je koncentracija od 1 ppm da poremeti čitav akvatični ekosistem. Stoga, zbog prevencije pomenutih posledica, tekstilne boje je potrebno preventivno ukloniti iz efluenta koji ih sadrže.

Za potrebe ovog istraživanja korišćene su tri tekstilne boje (Slika 2.14) čije su glavne hemijske karakteristike prikazane u tabeli 2.4:

- Reactive Orange 16 (C.I. 17757; CAS 20262-58-2;  $C_{20}H_{17}N_3O_{11}S_3Na_2$ )
- Reactive Blue 19 (C.I. 61200; CAS 2580-78-1;  $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ )
- Direct Red (C.I. 22120; CAS 573-58-0;  $C_{32}H_{24}N_6Na_2O_6S_2$ ).



**Slika 2.14** Strukturne formule boja a) RO 16, b) RB 19 i c) DR 28

**Tabela 2.4** Karakteristike tekstilnih boja korišćenih za eksperimentalna istraživanja

Komercijalno ime	Reactive Orange V-3R	Remazol Brilliant Blue R	Congo Red
Funkcionalna grupa	Azo	Antrahinon	Azo
Naziv	Reactive Orange 16 (RO 16)	Reactive Blue 19 (RB 19)	Direct Red 28 (DR 28)
Molekulska masa, g/mol	617,54	626,54	696,66
Talasna dužina (max), nm	493	592	497

Mogućnost oksidacije i biorazgradnje boja zavise od njihove hemijske strukture, pa su navedene tekstilne boje izabrane zbog međusobno različitih molekulskih struktura. RO 16 i DR 28 su kategorisane kao azo boje, gde RO 16 ima jednu, a DR 28 dve azo grupe ( $-N=N-$ ) kao hromofore. RB 19 u svojoj strukturi ima hromoforne grupe  $=C=O$  i  $=C=C=$  koje formiraju antrahinonski molekul, pa je izabrana kao predstavnik klase antrahinonskih boja. Sve tri boje karakterišu visoka hemijska stabilnost i otpornost na konvencionalne fizičke i hemijske procese prečišćavanja zbog složene aromatske strukture [60, 61].

## 2.6 Pesticidi kao zagađujuće materije voda

Američka agencija za zaštitu životne sredine (engl. *US Environmental Protection Agency* – EPA) je dala definiciju pesticida kao biološki aktivne supstance, hemijskog ili biološkog porekla, koja je namenjena za prevenciju, uništavanje, suzbijanje ili smanjenje količine štetočina [62].

Pesticidi su brojna grupa jedinjenja sa različitim strukturama. Mogu se podeliti na razne načine: prema hemijskoj strukturi, nameni, mehanizmu delovanja, načinu prodiranja u organizam štetočine ili osobinama (toksičnosti, kancerogenosti, mutagenosti, perzistentnosti). Prema hemijskom sastavu pesticidi se generalno dele na: neorganske (jedinjenja pojedinih hemijskih elemenata – bakra, žive, barijuma, fluora, sumpora, hlora, bora) i organske (prirodne – poreklom iz biljaka, bakterija i gljiva i sintetičke – organska jedinjenja azota, sumpora, fosfora, itd). U užem smislu, najčešće korišćeni organski pesticidi se prema strukturi mogu podeliti na organohlorne, organofosfatne i karbamatne.

Osnovna podela pesticida prema nameni izvršena je u odnosu na grupu živih organizama koje kontrolišu i suzbijaju: herbicidi – korove, insekticidi – insekte, fungicidi-gljivice; akaricidi – grinje, baktericidi – bakterije, nematocidi – crve, moluscidi – puževe, itd. Sa aspekta načina delovanja može se izvršiti podela na: repelente – odbijaju štetne organizme svojim parama (mirisima), atraktante-privlače insekte u cilju njihovog koncentrisanja, a zatim i suzbijanja, hemosterilizante – smanjuju reprodukciju štetnih organizama, fiziotrope-modifikuju pojedine fiziološke procese (rast) kod biljaka i ostale.

Prema načinu prodiranja pesticidi se dele na kontaktne (uništavaju štetočine dodirrom), stomadne (prodiru preko digestivnog trakta) i fumigante (prodiru putem disajnih organa i uništavaju štetočinu).

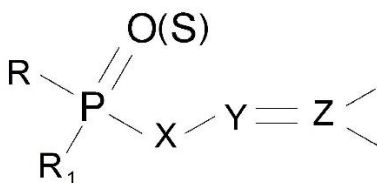
Sve vrste pesticida imaju karakteristične tri grupe osobina: fizičke (boja, miris, gustina, viskoznost, itd.), hemijske (hemijski sastav i struktura molekula) i toksikološke. Od fizičkih osobina zavisi aktivnost pesticida u različitim sredinama (voda, zemljište, vazduh). Hemijske osobine određuju ponašanje pod različitim hemijskim uticajima, dok toksikološke osobine karakterišu delovanje na žive organizme [63].

Primena pesticida pored dobrih strana, kao što je uništavanje štetočina u cilju povećanja prinosa, može da ima negativan uticaj na životnu sredinu ako se ne sprovodi pravilno. Neki pesticidi su veoma postojani i sporo se razgrađuju (više godina). Oni štetno deluju na žive organizme i različitim putevima mogu da dospeju u lanac ishrane. Živi organizmi najčešće bivaju izloženi njihovom toksičnom dejstvu putem prirodnih vodotokova zbog ispiranja zemljišta tretiranog pesticidima.

Zbog svega navedenog, smanjenje upotrebe pesticida je jedan od ciljeva zaštite životne sredine. Ipak, s obzirom na neophodnost korišćenja, razvoj novih tehnologija za razgradnju i uklanjanje pesticida iz vode predstavlja veoma zahtevan zadatak.

### 2.6.1 Organofosfatni pesticidi

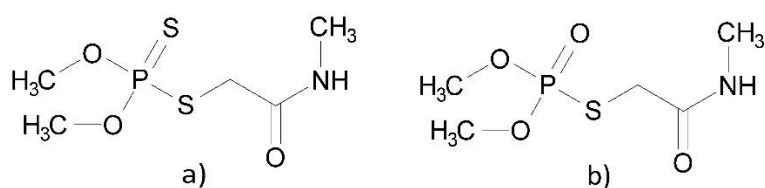
Organofosfatni pesticidi (OP, Slika 2.15) se koriste u velikim količinama širom sveta još od prve primene sintetičkog insekticida za zaštitu bilja 1944. godine u vodi [64]. Problemi kontaminacije životne sredine kao posledica akumuliranih pesticida postali su očigledni još sedamdesetih godina prošlog veka kada su pojedini OP izbačeni iz upotrebe [65, 66]. Organofosfatni pesticidi su toksični za ljude i većinu životinja zbog inhibicije enzima acetilholinesteraze (AChE) [67]. AChE je uključen u prestanak prenosa impulsa brzom hidrolizom neurotransmitera acetilholina [66]. Stoga, inhibicija AChE dovodi do akumulacije acetilholina, hiperstimulacije nikotinskih i muskarinskih receptora, što dovodi do poremećaja neurotransmisije.



**Slika 2.15** Opšta formula organofosfatnih pesticida

U opštoj formuli OP na slici 2.15. R i R<sub>1</sub> su alkil-, alkoksi- ili amino- grupe, a X, Y i Z predstavljaju atome H, C, N, O, S i atome halogena.

Dimetoat (DMT) je organofosfatni pesticid koji se širom sveta koristi u voćarstvu i ratarstvu. Štetno utiče na zdravlje ljudi i životinja zbog svoje toksičnosti; čak i pri niskim koncentracijama dovodi do oštećenja raznih organa (jetra, endokrini organi, limfni sistem) i do pojave nekih oboljenja (hronična bolest bubrega, oksidativni stres, oštećenje DNK i iritacija kože) [25, 68, 69]. Svetska zdravstvena organizacija ga je klasifikovala kao "umereno opasnu" supstancu [70] sa smernicom do 6 µg/l u vodi za piće. Prilikom oksidacije, dimetoat se transformiše u ometoat (OMT), njegov okso-analog koji je još toksičniji od polaznog dimetoata. Na Slici 2.16 prikazane su strukturne formule ovih jedinjenja. Zbog prisustva različitih oksidacionih agenasa, ometoat se takođe može naći u životnoj sredini [71]. Stoga postoji velika potreba za pronalaženjem novih metoda za, pre svega kvantifikaciju ovih jedinjenja [72, 73], a onda i potpunu degradaciju dimetoata zajedno sa svim nusproduktima oksidacije [74, 75].



**Slika 2.16** Strukturne formule: a) dimetoata i b) ometoata

Efikasne i jednostavne metode za razgradnju organofosfatnih pesticida u životnoj sredini još uvek nisu razvijene. Metode koje se u praksi primenjuju uključuju hemijsku i mikrobiološku degradaciju i adsorpciju na različitim vrstama materijala. U literaturi se mogu naći brojni radovi koji se odnose na adsorpciju pesticida na materijalima kao što su mezoporozni monetit [74], porozni metali [76], mineralne površine [77], organohidrotalcit [78], zeoliti [79], materijali na bazi ugljenika [80], materijali iz porodice grafena [75], itd. Ipak, niska efikasnost uklanjanja pesticida i formiranje sekundarnog zagađenja su neki od nedostataka ovih metoda.

Napredni procesi oksidacije (AOPs) kao što je Fenton oksidacija [81], fotokataliza [82, 83], ozonizacija [80] i elektrohemijaska degradacija [84] su opisani od strane mnogih autora kao potencijalne tehnike razgradnje pesticida u vodi. Među svim ovim metodama jedna od najinovativnijih, najviše istraživanih i proučavanih je oksidacija gasnom plazmom, jer je potvrđena kao veoma efikasna u razlaganju organskih jedinjenja bez formiranja neželjenog sekundarnog zagađenja [24, 25, 85].

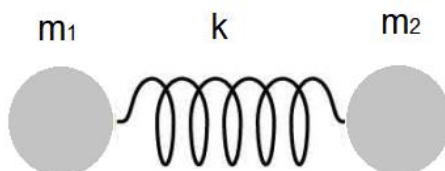
## 2.7 Analitičke instrumentalne metode

### 2.7.1 Infracrvena laserska apsorpciona spektroskopija

Za određivanje sadržaja izotopa vodonika i kiseonika ( $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ) u vodi je korišćena infracrvena laserska apsorpciona spektroskopija kojom je moguće istovremeno određivanje sadržaja oba izotopa u vodi bez prethodne pripreme uzorka [4].

Metoda je zasnovana na merenju apsorpcije zračenja molekula vode u infracrvenoj (engl. *Infrared* – IR) oblasti elektromagnetnog spektra (oblast od 0,78 – 1000  $\mu\text{m}$ ) čiji atomi (izotopi) se nalaze u stanju neprekidnog vibriranja. Da bi došlo do apsorpcije uslov je da frekvencija vibracije hemijske veze (prirodna frekvencija) bude jednaka izloženoj IR frekvenciji i da posmatrana hemijska veza ima osobine električnog dipola. Apsorpcijom zračenja određene frekvencije dolazi do promene vibracione energije molekula vode. Međutim, u isto vreme pri vibracijama molekula dolazi i do promene njegovog rotacionog kretanja, pa se može reći da svaki molekulski vibracioni nivo prate prelazi između rotacionih nivoa energije čime se u stvari dobijaju vibraciono-rotacioni spektri (prelazi).

U zavisnosti od složenosti i geometrije svaki molekul vode je okarakterisan određenim brojem i tipom vibracije (vibraciona frekvencija u zavisnosti od masa atoma i od jačine veze između njih). Frekvencija neke vibracije je definisana Hukovim zakonom (Jednačina 2.20) koji dva atoma i vezu između njih posmatra kao prost harmonijski oscilator (Slika 2.17).



**Slika 2.17** Šematski prikaz prostog harmonijskog oscilatora

Prema Hukovom zakonu, frekvencija vibracije dva atoma masa  $m_1$  i  $m_2$ , koji su međusobno vezani hemijskom vezom (prost harmonijsko oscilator), je proporcionalna konstanti jačine hemijske veze ( $k$ ) između dva atoma, a obrnuto proporcionalna redukovanoj masi atoma ( $\mu$ ) koji su vezani hemijskom vezom (Jednačina 2.21).

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 2.20$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad 2.21$$

Ukoliko je atom (izotop) lakši ili je jača veza između atoma, rezultujuća frekvencija je viša i obrnuto.

U IR spektroskopiji vibraciona frekvencija ( $\nu$ ) se obično izražava kao talasni broj čija je jedinica  $\text{cm}^{-1}$  (broj talasa po cm) i data je kao odnos između frekvencije i talasne dužine ( $\lambda$ ) (Jednačina 2.22):

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad 2.22$$

Za određenu atomsku grupu (lakši i teži izotop nekog elementa), odnos izotopskih frekvencija dat je jednačinom 2.23:

$$\frac{\nu^i}{\nu} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} \quad 2.23$$

gde je sa  $i$  označen teži izotop,  $\mu$  redukovana masa izotopa koji čine molekul vode. U tabelama 2.5 i 2.6 prikazane su karakteristične frekvencije vibracionih i vibraciono-rotacionih prelaza vodene pare.

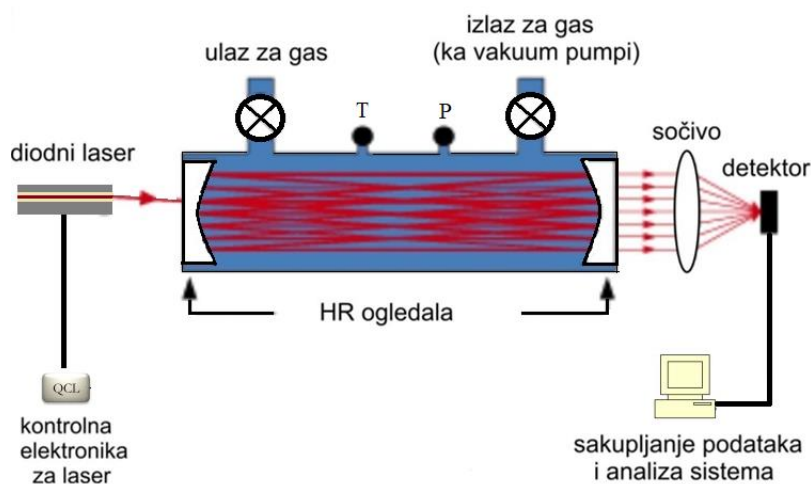
**Tabela 2.5** Vibracione frekvencije molekula vodene pare

Izotopi u gasnoj fazi	Simetrično istezanje, $\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Asimetrično istezanje, $\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Savijanje, $\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	3657,05	1594,75	3755,93
$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$	3653,15	1591,32	3748,32
$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	3649,69	1588,26	3741,57
$^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$	2723,68	1403,48	3707,47
$^2\text{H}_2^{16}\text{O}$	2669,40	1178,38	2787,92

**Tabela 2.6** Frekvencije i temperaturski koeficijenti vibraciono-rotacionih prelaza u molekulu vodene pare

Izotopski sastav molekula vode	Frekvencija [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Temperaturski koeficijent na 300 K [ $\text{K}^{-1}$ ]
$^1\text{H}^{18}\text{O}^1\text{H}$	3662,920	$1,3 \times 10^{-3}$
$^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}$	3663,045	$4,4 \times 10^{-3}$
$^1\text{H}^{17}\text{O}^1\text{H}$	3663,321	$-1,5 \times 10^{-3}$
$^1\text{H}^{16}\text{O}^2\text{H}$	3663,842	$-3,4 \times 10^{-3}$

Analizator za određivanje sadržaja izotopa vodonika i kiseonika u vodi radi na principu "off-axis" integralno-rezonatorske IR spektroskopije (engl. *off-axis integrated cavity output spectroscopy*, OA-ICOS). Instrument koristi infracrveni diodni laser na sobnoj temperaturi čiji zraci se specijalno razdvajaju refleksijom sa visoko reflektivnim ogledalima instaliranim unutar instrumenta (Slika 2.18). Na ovaj način je optička dužina laserskog zraka znatno povećana, što rezultuje boljoj apsorpciji uzorka, a samim tim i tačnijim rezultatima analize.



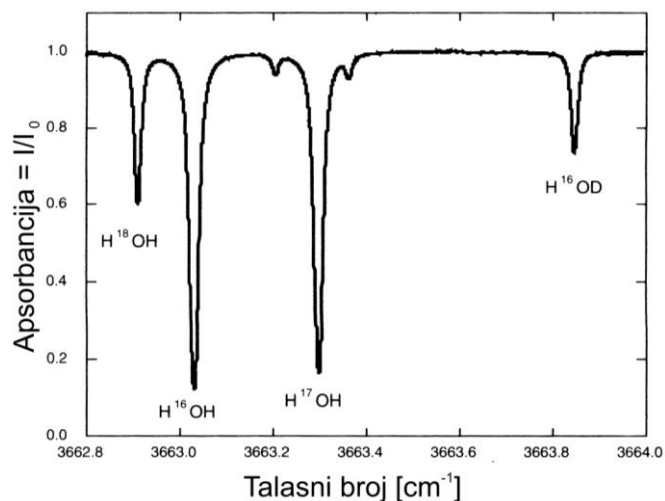
**Slika 2.18** Princip rada analizatora za određivanje sadržaja izotopa vodonika i kiseonika

Instrument je povezan sa autosemplerom koji određenu zapreminu vode ubrizgava u isparivač u kojem voda isparava pri čemu nastaje para, u kojoj se dalje određuje izotopski sastav.

Prilikom analize neophodno je voditi računa o spoljašnjoj temperaturi koja bi trebalo da se održava konstantnom jer se  $\delta^2\text{H}$  menja za -7,8 ‰ za svaki stepen razlike u temperaturi između uzorka i standarda. To je posledica činjenice da se u zavisnosti od temperature menjaju rotacioni nivoi osnovnog vibracionog stanja molekula vode te je neophodno da temperaturski koeficijent standarda i uzorka budu jednaki (Tabela 2.6).

Za vreme analiziranja uzorka, temperatura i pritisak gasa, dužina laserskog puta i koeficijent apsorpcije se beleže i koriste se za izračunavanje odgovarajućeg izotopskog odnosa. Kvantifikacija izotopskog sastava vode se odvija putem apsorpcionog spektra dobijenog nakon analize koji odgovara vibraciono-rotacionim prelazima u molekulu vodene pare (Slika 2.19).

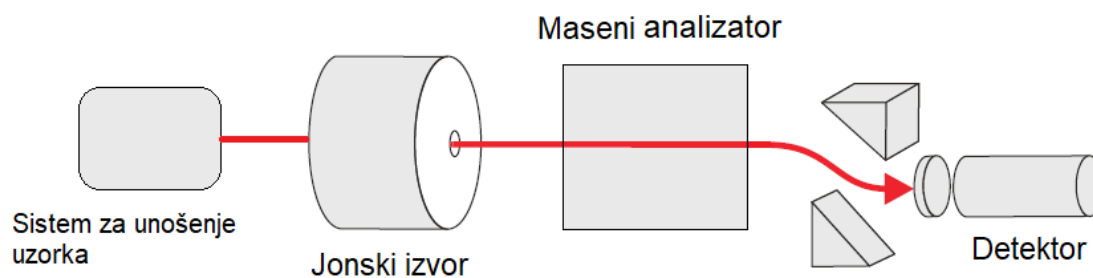




**Slika 2.19** Vibraciono-rotacioni spektar vodene pare u IR oblasti (oko 3663  $\text{cm}^{-1}$ )

### 2.7.2 Masena spektrometrija

Masena spektrometrija (MS) je instrumentalna metoda hemijske analize kojom je kvalitativno i kvantitativno određen veliki broj organskih jedinjenja koja su nastala tokom tretmana dimetoata plazmom ali i izotopa ugljenika i azota. Uređaj koji radi na principu masene spektrometrije se naziva maseni spektrometar (Slika 2.20).



**Slika 2.20** Šematski prikaz masenog spektrometra

Maseni spektrometar se sastoji od sledećih delova:

- sistem za unošenje uzorka,
- jonski izvor,
- analizator i
- detektor.

Analiza se odvija tako što se ispitivani uzorak prvo jonizuje, nakon čega se dobijaju jonizovani molekuli analita koji se u masenom analizatoru razdvajaju prema odnosu njihove mase i naelektrisanja ( $m/z$ ) i šalju na detektor.

Pobuđivanjem uzorka molekuli analita se prevode u jonizovani oblik tako što se određenom količinom energije izbacuje jedan ili više elektrona. Ukoliko je upotrebljena veća količina energije od jonizacionog potencijala dolazi čak i do fragmentacije molekula na njegove strukturne delove. U zavisnosti od vrste analita koriste se različiti načini jonizacije:

- jonizacija elektronskim udarom,
- jonizacija u plazmi,
- jonizacija brzim atomima i jonima,
- termosprej jonizacija,
- hemijska jonizacija,
- hemijska jonizacija na atmosferskom pritisku i
- elektrosprej jonizacija, itd.

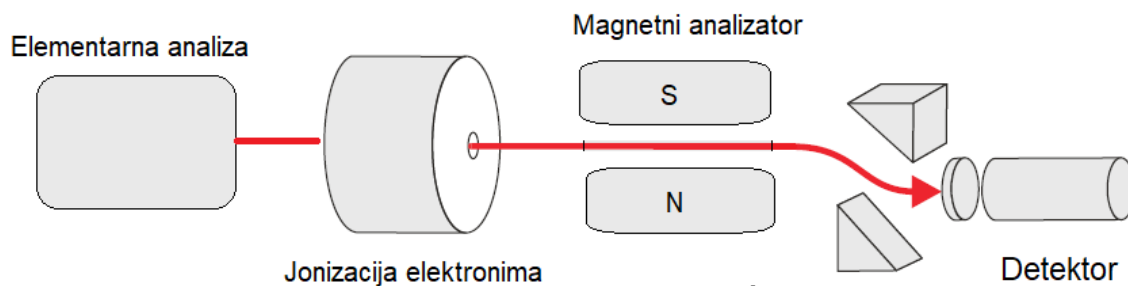
U analizatoru se usled električnog ili magnetnog polja (ili njihove kombinacije) razdvajaju joni od interesa i šalju na detektor. U zavisnosti od rezolucije, opsega masa i brzine snimanja spektra, koriste se različite vrste analizatora:

- magnetni analizator,
- analizator koji meri vreme preleta jona (ToF) i
- analiza jona u električnom polju (kvadrupol i jonski trap).

### Masena spektrometrija za merenje izotopskih odnosa uparena sa elementarnom analizom

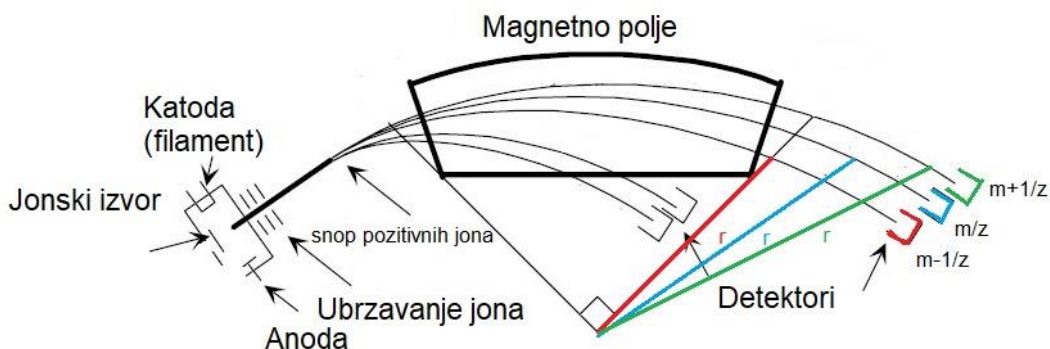
Izotopski sadržaj ugljenika i azota u uzorcima rečne vode su analizirani masenom spektrometrijom za merenje izotopskih odnosa (engl. *Isotope Ratio Mass Spectrometry – IRMS*) uparenom sa elementarnom analizom (engl. *Elemental Analyze-EA*) (Slika 2.21).

Elementarna analiza se odvija u reaktoru elementarnog analizatora u kojem uzorci sagorevaju na oko 1000 °C. Posle ovog procesa, oksidi azota i ugljenika nastali sagorevanjem (oksidacijom) se redukuju do elementarnih stanja, razdvajaju se, nakon čega sledi analiza masenom spektrometrijom za merenje izotopskih odnosa.



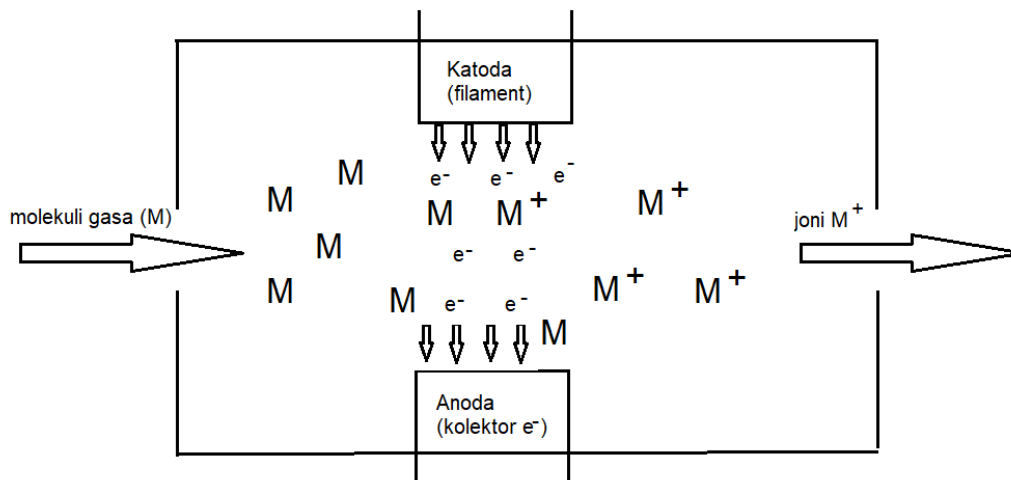
**Slika 2.21** Šematski prikaz masene spektrometrije za merenje izotopskih odnosa uparene sa elementarnom analizom

Masena spektrometrija za merenje izotopskih odnosa kao jonski izvor koristi jonizaciju elektronima i analizator za razdvajanje izotopa putem magnetnog polja (magnetni analizator) na osnovu odnosa njihove mase i naelektrisanja (Slika 2.22).



**Slika 2.22** Šematski prikaz masene spektrometrije za merenje izotopskih odnosa

IRMS analiza započinje u jonskom izvoru (Slika 2.23) u kojem se elektronskom jonizacijom od polaznih molekula formira snop naelektrisanih čestica (jona). Jonizacija se odvija u metalnoj komori, sudaranjem molekula gasa koji se analizira sa elektronima koje emituje katoda (filament) od volframa ili njegove legure. Elektroni katode, sudaranjem sa neutralnim molekulima analita, izbacuju njihove elektrone iz svoje strukture formirajući pozitivne jone. Tako nastali pozitivni joni se ubrzavaju visokim naponom čime dobijaju novu kinetičku energiju, formiraju jonski zrak (snop) i nastavljaju pravolinijski ka magnetnom analizatoru (Slika 2.22).



Slika 2.23 Šematski prikaz jonizacije elektronima

Kinetička energija pozitivnih jona zavisi od napona na izlazu iz jonskog izvora i može se prikazati jednačinom 2.24:

$$\frac{mv^2}{2} = zV \quad 2.24$$

gde  $m$ ,  $v$  i  $z$  predstavljaju redom masu, brzinu i električno naelektrisanje pozitivnih jona a  $V$  napon ubrzanja na izlazu jonskog izvora.

Magnetni analizator čini magnet koji između polova formira magnetno polje. Snop pozitivnih jona prolazi upravno na magnetno polje između polova magneta. Pod dejstvom magnetnog polja (jačine  $H$ ) snop naelektrisanih jona se zakrivljuje i razdvaja u spektar masa tako da svaki jon različite mase ( $m/z$ ) opisuje polukružnu putanju poluprečnika  $r$ , pri čemu se centripetalna sila izjednačava sa centrifugalnom silom (Jednačine 2.25 i 2.26). Iz jednačine 2.26 se može uočiti da pri konstantnoj jačini magnetnog polja ( $H$ ) i naponu ubrzanja pozitivnih jona ( $V$ ) radijus polukružnog kretanja svakog jona zavisi od njegove mase. Lakši joni opisuju putanju manjeg poluprečnika za razliku od težih jona.

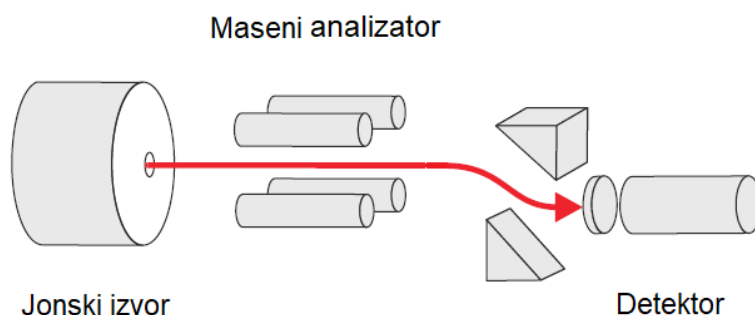
$$\frac{mv^2}{r} = Hzv \quad 2.25$$

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 H^2}{2V} \quad 2.26$$

Razdvojeni snopovi pozitivno naelektrisanih jona se detektuju (Faradejev cilindar) merenjem inteziteta struje snopa koji je prošao kroz detektor.

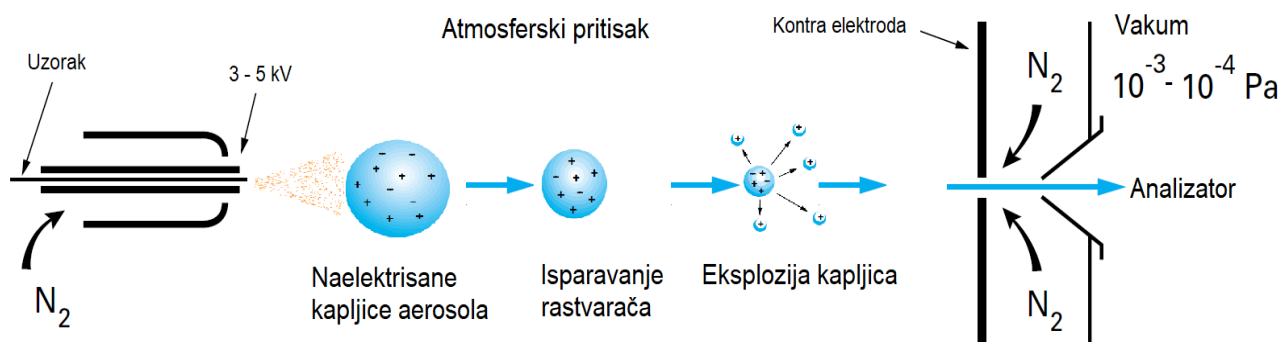
## Masena spektrometrija za analizu pesticida

Maseni spektrometar koji je korišćen za analizu dimetoata i njegovih produkata se sastoji od jonskog izvora koji radi na principu elektrosprej jonizacije i kvadrupol analizatora koji će biti objašnjeni u nastavku (Slika 2.24).



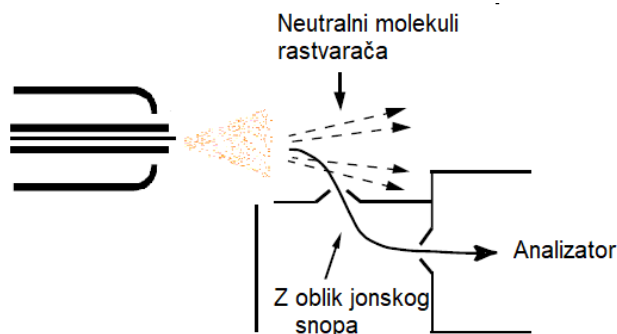
**Slika 2.24** Šematski prikaz masenog spektrometra sa kvadrupol analizatorom

Jedan od najčešće primenjenih tipova jonizacije za analizu lekova i pesticida je elektrosprej (engl. *Electrospray Ionization* – ESI). Bazira se na primeni jakog električnog polja, kako bi se u struji azota uzorak (rastvoren u polarnom, isparljivom rastvaraču) prolazeći kroz kapilaru, čiji je vrh pod naponom raspršio i formirao aerosol (Slika 2.25). Ovako dobijen aerosol sadrži kapljice čije naelektrisanje zavisi od polarности električnog polja. Kapljice se zbog isparavanja rastvarača smanjuju sve do momenta njihove eksplozije kada se konačno dobijaju joni analita koji nastavljaju put kroz jonsku optiku koja smanjuje pritisak (stvora vakum) do analizatora.



**Slika 2.25** Princip rada Elektrosprej jonizacije kao jonskog izvora

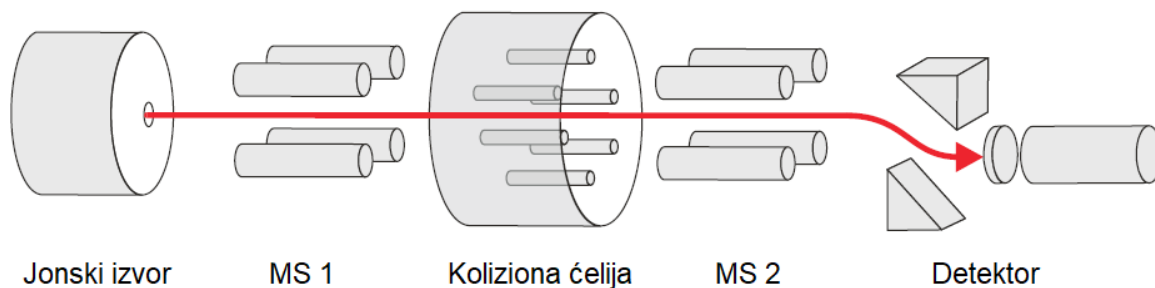
Posebna vrsta ovakvog jonskog izvora jeste Z-oblika (*Z – spray interface*) u kojem putanja jonskog snopa analita ima oblik zakrivljenog slova Z. Protok gasa i električni napon u ovom slučaju su konfigurisani tako da se joni analita izdvajaju iz pravolinijske putanje i nastavljaju ka analizatoru. Ovakva konfiguracija olakšava kretanje molekula rastvarača ka vakuum pumpi i samim tim smanjuje naslage na otvoru i njegovo zagušenje (Slika 2.26).



**Slika 2.26** ESI jonizacija Z-oblika

Kvadrupol se sastoji od četiri metalne paralelne elektrode u obliku cilindra koje dobijaju potencijale (RF i DC) čijom kombinacijom se stvara stabilna putanja analita koji se analiziraju i dalje propuštaju. Naponi se podešavaju tako da samo joni određene  $m/z$  formiraju stabilnu trodimenzionalnu putanju dok se ostali joni razelektrišu sudarima sa elektronima i postaju neutralni.

U cilju detaljnog određivanja strukture konkretnog analita moguće je vezati dva analizatora. U tom slučaju se dobija tzv. MS/MS ili tandem masena spektrometrija koju čine dva spregnuta masena spektrometra. U prvom analizatoru (MS 1) se izoluju joni analita od interesa od ostalih jona, koji se zatim sudaraju sa molekulima inertnog gasa u kolizionoj ćeliji kako bi došlo do raspadanja (fragmentacije) na njegove strukturne delove (fragmente). Dobijeni fragmenti se dalje analiziraju u drugom analizatoru (MS 2). Na ovakav način se dobija MS/MS spektar koji pored odnosa  $m/z$  dodatno identifikuje polazne jone na osnovu njegovih sastavnih fragmenata. MS/MS analizu je moguće ostvariti korišćenjem trostrukog kvadrupola (engl. *Triple Quadrupole*) masenog spektrometra (Slika 2.27).

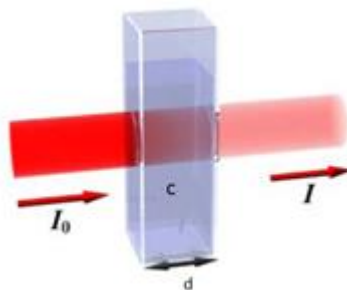


**Slika 2.27** Trostruki kvadrupol maseni spektrometar

### 2.7.3 Ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija

Kvantitativno određivanje nitrata, ortofosfata, ukupnih fosfata, silikata, divalentnog gvožđa i hemijske potrošnje kiseonika i tekstilnih boja je vršeno spektrofotometrijskom metodom, ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija (UV-VIS spektrofotometrija).

To je instrumentalna metoda zasnovana na apsorpciji elektromagnetnog zračenja u ultraljubičastoj (200-380 nm) ili vidljivoj oblasti (380-800 nm) od strane ispitivane supstance (Slika 2.28). Kada su molekuli neke supstance u rastvoru izloženi zračenju u navedenom opsegu talasnih dužina, deo svetlosne energije će se apsorbovati, deo propustiti, a deo odbiti. Apsorpcija se dešava ukoliko zračenje ima energiju dovoljnu za pobuđivanje valentnih elektrona sa nižih na više energetske nivoe, odnosno sa vezujućih (niži sadržaj energije) molekulskih orbitala na antivezujuće (viši sadržaj energije). Kvantno-mehanička selekciona pravila dozvoljavaju određene prelaze između vezujućih i antivezujućih molekulskih orbitala za koje raste potrebna energija sledećim redom:  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  [86]. Bitno je napomenuti da  $\sigma$  molekulске orbitale nastaju čeonim preklapanjem atomskih orbitala, a  $\pi$  molekulске orbitale nastaju bočnim preklapanjem atomskih orbitala. Nevezujući elektroni  $n$  su valentni elektroni koji ne učestvuju u hemijskim vezama.



**Slika 2.28** Merenje propustljivosti rastvora  
( $I_0$  snaga upadnog zračenja,  $I$  – snaga izlaznog zračenja)

Ovom metodom se može meriti koncentracija supstance koja apsorbuje zračenje odgovarajuće talasne dužine. Apsorptivnost ili apsorbancija ( $A$ ) rastvora je definisana Lamber-Berovim zakonom (Jednačina 2.27):

$$A = abc = -\log T \quad 2.27$$

gde su:  $a$  – apsorpcioni koeficijent,  $b$  – dužina puta zračenja kroz uzorak,  $c$  – koncentracija ispitivane supstance,  $T$  – transmitivnost (ili propustljivost) rastvora;

odnosno:

$$A = -\log(I_0/I) = \epsilon \times d \times c \quad 2.28$$

gde je  $I_0$  snaga upadnog zračenja,  $I$  snaga propuštenog zračenja,  $d$ -dužina optičkog puta kroz uzorak (debljina sloja rastvora),  $c$  - koncentracija obojene supstance koja apsorbuje (mol/L) i  $\epsilon$  – molarni apsorpcioni koeficijent, konstanta karakteristična za svaku supstancu u datom rastvaraču, na određenoj temperaturi i pritisku.

Metodom UV-VIS spektrofotometrije, na osnovu vrednosti apsorbance određene merenjem, ako je poznata širina kivete  $d$ , i apsorpcioni koeficijent ( $a$  ili  $\epsilon$ ), može se odrediti nepoznata koncentracija ispitivane supstance. Apsorbancija uzorka je proporcionalna koncentraciji ispitivane supstance u rastvoru; ako se prikaže u zavisnosti od odgovarajuće koncentracije na dijagramu, kako bi se dobila standardna kalibraciona prava, može se odrediti nepoznata koncentracija supstance u rastvoru, očitavanjem vrednosti  $c$  sa dijagrama, za izmerenu apsorbancu.

#### 2.7.4 Tečna hromatografija

Kvantitativna analiza dimetoata i ometoata je izvršena pomoću tečne hromatografije ultra visokih performansi [25].

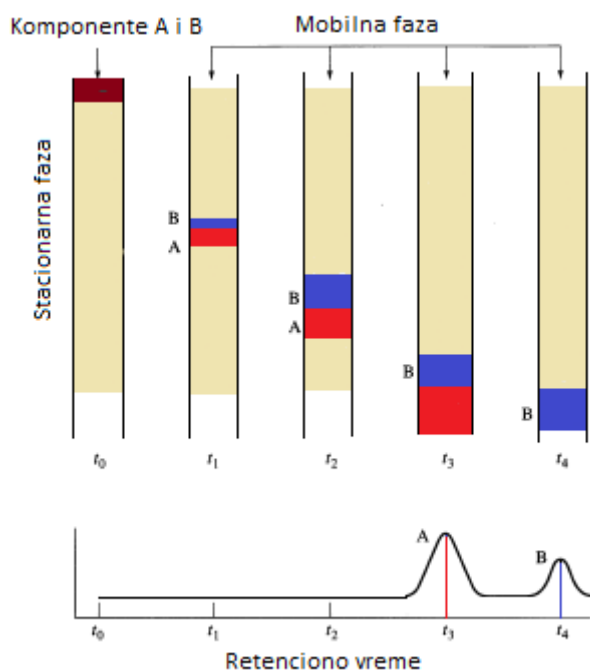
Hromatografijom, kao analitičkom metodom razdvajanja komponenata (Slika 2.29) se razdvajaju smeše različitih komponenata raspodelom između dve faze, stacionarne (nepokretne) i mobilne (pokretne). Ukoliko je mobilna faza tečnost, onda se hromatografska metoda naziva tečna hromatografija.



Mala zapremina uzorka za analizu se injektira u mobilnu fazu i gravitaciono ili pod visokim pritiskom prolazi (eluiru) kroz stacionarnu fazu, usled čega dolazi do različitog zadržavanja komponenata smeše. Stacionarna faza može biti čvrsta, u vidu sitnih čestica upakovanih u kolonu ili tečnost koja je adsorbovana na čvrstom nosaču. Mobilna faza se kreće u određenom pravcu, tj. prolazi kroz stacionarnu, prilikom čega dolazi do hromatografskog razdvajanja jer komponente smeše imaju različit afinitet prema mobilnoj, odnosno stacionarnoj fazi. Mobilnu fazu čini smeša komponenata za razdvajanje rastvorenih u odgovarajućem rastvaraču. Komponente koje imaju veći afinitet prema stacionarnoj fazi duže se kreću kroz kolonu i samim tim imaju duže vreme zadržavanja, tj. retenciono vreme, za razliku od komponenata koje imaju veći afinitet prema mobilnoj fazi i imaju kraća retenciona vremena.

Prolaženjem mobilne faze kroz kolonu molekuli svake komponente se vežu različitim tipovima veza (Van der Valsove-ove sile, nepolarne-veze, polarno-polarne veze, jonska izmena, itd.) za stacionarnu fazu. Mobilna faza se može menjati u zavisnosti od zadataka hromatografije (rastvorljivost komponenata od interesa, kompatibilnost sa detektorom, viskoznost, itd.)

Grafički prikaz odgovora detektora u funkciji vremena naziva se hromatogram i služi za kvalitativnu (na osnovu retencionog vremena komponente) i kvantitativnu analizu smeše (na osnovu površine hromatografskog pika koja je srazmerna koncentraciji analita).

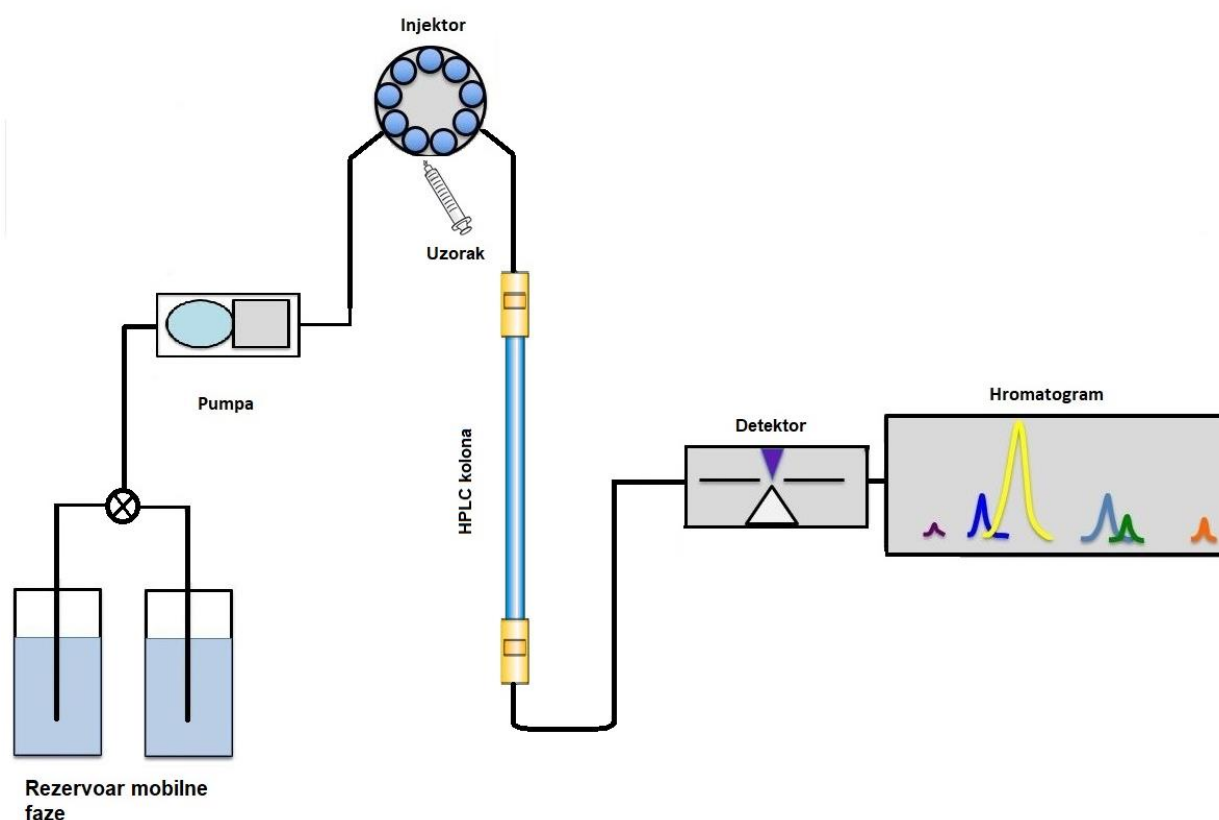


**Slika 2.29** Šematski prikaz hromatografskog razdvajanja komponenata

Kod klasične tečne hromatografije eluiranje je gravitaciono i stacionarna faza se sastoji od krupnijih čestica. Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (engl. *High pressure liquid chromatography*–HPLC) podrazumeva stacionarnu fazu sa sitnim česticama (3-10  $\mu\text{m}$ ) i eluiranje pod visokim pritiskom da bi se savladao otpor stacionarne faze. Ovako sitne čestice obezbeđuju veliku dodirnu površinu i kao rezultat omogućavaju visoku moć razdvajanja (visoku rezoluciju), pa se ovaj tip tečne hromatografije takođe može nazvati i tečna hromatografija visokih performansi (engl. *High performace liquid chromatography*–HPLC) [86].

Tečni hromatograf visokih performansi je šematski prikazan na slici 2.30. Instrument se sastoji od sledećih delova:

- rezervoar mobilne faze – rastvarač,
- pumpa,
- sistem za unošenje uzorka (injektor ili autosempler),
- kolona sa stacionarnom fazom,
- detektor (UV, elektrohemijski, fluorescentni, refrakcioni, konduktometrijski, maseni) i
- računar sa izlaznim podacima (hromatogram).



**Slika 2.30.** Šematski prikaz tečnog hromatografa visokih performansi

Međutim, najsavremenije kolone mogu sadržati stacionarnu fazu veličine čestica čak  $<2,5 \mu\text{m}$ , pa se u tom slučaju radi o tečnoj hromatografiji ultra visokih performansi (engl. *Ultra performance liquid chromatography* – UPLC) čija efikasnost, u smislu smanjenog vremena trajanja analize i još veće rezolucije hromatografskih pikova prevazilaze HPLC. Eluiranje kod ovog tipa stacionarne faze se odvija pod još većim pritiskom od HPLC-a, i čestice da bi izdržale visoke pritiske moraju biti napravljene od specijalnih materijala i pakovane u kolone prečnika 1-2 mm.

## 2.8 Napredni oksidacioni procesi (AOPs)

Prečišćavanje otpadnih voda može biti veoma zahtevno kada su u pitanju one vode koje sadrže zagađujuće materije koje su teško biorazgradive aerobnom digestijom, otporne na svetlo, toplotu i oksidaciona sredstva (tekstilne boje) [87]. U praksi se primenjuju različite metode za razgradnju ovakvih organskih jedinjenja iz voda:

- biološke (mikrobiološka razgradnja),
- fizičko-hemijske (adsorpcija, koagulacija, flokulacija, reverzna osmoza) ili
- hemijske (hlorisanje i ozonizacija).

Sve navedene metode imaju određena tehničko-ekonomska ograničenja [88, 89]. Naime, biološki tretmani organskih polutanata uglavnom nisu efikasni zbog njihove velike toksičnosti, odnosno samo mali broj se može razgraditi u aerobnim uslovima. S druge strane, anaerobna degradacija uzrokuje stvaranje aromatičnih amina koji su takođe toksični i kancerogeni [90].

Fizičko-hemijski tretmani imaju za posledicu formiranje velike količine mulja, tj. sekundarnog zagađenja, takođe štetnog po životnu sredinu. Hemijska obrada, kao što je hlorisanje, može dovesti do potpune oksidacije organskih jedinjenja, ali hlorisani organski nusproizvodi su takođe veoma opasni, što znači da od jednih zagađujućih supstanci dobijamo druge koje i dalje opstaju u životnoj sredini [91]. Ozon je jako i neselektivno oksidaciono sredstvo. Upotreba ozona u prečišćavanju voda zahteva posebnu jedinicu za generisanje i jedinicu za destrukciju kako bi nakon tretmana sav neproreagovali ozon bio uništen preventivno zbog njegove nestabilnosti i potencijalnih posledica po životnu sredinu ako bi bio u kontaktu sa atmosferom [92].

Kombinacijom nekih od pomenutih tehnologija se može ekonomičnije i efikasnije postići zadovoljavajući efekat razgradnje polutanata [90, 93–98], ali i u tom slučaju dolazi do generisanja otpadnih materija koje se prevode iz jednog oblika u drugi što ukazuje da ni ovakav pristup prečišćavanju nije adekvatan.

Konvencionalne tehnologije prečišćavanja voda ne rešavaju problem zagađenja u potpunosti, već iziskuju potrebu za uvođenjem novih tehnologija koje uključuju i konačnu razgradnju otpada do nivoa bezopasnog po životnu sredinu [89, 95, 99].

Napredni oksidacioni procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*-AOPs) imaju velike prednosti u smislu načina razgradnje polutanata u odnosu na pomenute tehnologije tretmana vode [21]. Bazirani su na *in-situ* generisanju veoma nestabilnih, reaktivnih i neselektivnih oksidacionih vrsta koje lako reaguju sa velikom grupom organskih jedinjenja. Ako su operativni uslovi zadovoljavajući, uz dovoljno kontaktno vreme, navedene oksidacione vrste mogu mineralizovati ciljane polutante do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O [22]. Najčešće upotrebljavane AOPs su:

- (heterogena) fotokatalitička oksidacija [97, 100–103],
- ultrazvuk [61, 96, 104–106],
- foto-fentonska oksidacija [107–115],
- gasna plazma [116–124].

Među pomenutim tehnologijama, gasna plazma je relativno nova AOP metoda za dekontaminaciju otpadnih voda koja će detaljno biti opisana u nastavku [6, 23–26].

### 2.8.1 Primena gasne plazme u procesu prečišćavanja voda

Plazma nastaje jonizacijom nosećeg gasa (Ar, He, O<sub>2</sub>, itd.) usled električnog pražnjenja. Procesom jonizacije se formiraju veoma reaktivne hemijske vrste čiji su oksidacioni potencijali veliki (Tabela 2.7):

- elektroni (e<sup>-</sup>),
- hidrosil radikali (OH•), radikali vodonika (H•) i kiseonika (O•),
- joni (OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) i
- neutralni vodonik-peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozon (O<sub>3</sub>), itd.

Ove vrste dalje indukuju širok spektar biohemijskih i hemijskih reakcija [125]. U zavisnosti od toga da li se plazma formira direktno u vodi ili u gasnoj fazi koja dodiruje tečnost, razlikuju se i mehanizmi hemijske oksidacije organske materije. Razumevanje ovih procesa je važno za nauku, te interes za ovu oblast raste poslednjih decenija.

**Tabela 2.7** Oksidacioni potencijali reaktivnih vrsta nastalih prilikom električnog pražnjenja

$OH\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	$E_{OH/H_2O}^0$	= 2,85 V
$O\bullet + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$E_{O/H_2O}^0$	= 2,42 V
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	$E_{O_3/O_2}^0$	= 2,07 V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$E_{H_2O_2/H_2O}^0$	= 1,77 V
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$E_{O_2/H_2O}^0$	= 1,23 V

Plazma formirana u vodi se intenzivno proučava u cilju mogućih primena u biomedicinskom [117, 126–129], ekološkom [130] i hemijskom inženjerstvu [131–134]. Veliki deo istraživanja je usmeren na prečišćavanje pijaće i otpadne vode plazmom [135, 136]. Pravi interes za primenu električnih pražnjenja u tretmanu pijaćih i otpadnih voda pokazali su još 1987. godine Clements, Sato i Davis [137]. Oni su ustanovili velike oksidacione potencijale električnih pražnjenja formiranih direktno u vodi stvarajući veoma reaktivne radikale koji izazivaju razgradnju polutanata.

Tehnologije plazme se generalno mogu podeliti na termalnu (TP) i netermalnu plazmu (NTP). Glavna razlika je u upotrebi energije i temperaturi elektrona u plazmi. Termalna plazma (sve hemijske vrste imaju istu temperaturu) nastaje zagrevanjem nosećeg gasa do visokih temperatura (4000-20000 K), čime se postiže delimična ili potpuna jonizacija [138]. Velika količina toplote se može koristiti dalje za razgradnju veoma stabilnih organskih molekula. U slučaju netermalne plazme, elektroni su na temperaturama do 11000 K i sudaraju se sa molekulima gasa na temperaturama koje mogu biti niske kao sobna temperatura, promovisući stvaranje hemijski aktivnih vrsta koje imaju jaku sposobnost oksidacije [139]. Ovakve vrste plazme ne zahtevaju posebne uslove rada, već vrlo jednostavne, kao što su sobna temperatura i atmosferski pritisak.

U inženjerskoj praksi su razvijene različite vrste netermalnih plazma-konfiguracija kao što su:

- plazma mlaznice [140, 141],
- plazma igla [6, 25, 26, 117, 142, 143],
- klizni luk [95, 144–146],
- impulsna korona pražnjenja [147–151],
- dielektrična barijerna pražnjenja [22, 23, 56, 91, 152, 153], itd.

Kada se vodeni rastvor organskih molekula tretira netermalnom plazmom (u daljem tekstu plazma), elektroni visokih energija iniciraju brojne hemijske reakcije i oksiduju polutante do manje opasnih jedinjenja.

Generalno, primarne hemijske reakcije u rastvoru tretiranom plazmom formiraju pobuđene vrste (npr.  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ , itd.) koje direktno mogu učestvovati u reakcijama oksidacije ili međusobnom rekombinacijom formirati stabilne molekule sa velikim oksidacionim potencijalom ( $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{H}_2$ ). Treća mogućnost je da se mogu vratiti u niže energetska stanja i emitovati UV zračenje. Emisija UV zračenja generisana netermalnom plazmom takođe poboljšava oksidacionu efikasnost putem raskidanja veze koja se javlja u elektronski pobuđenim stanjima.

Pomenuti reaktivni molekuli, joni ili radikali proizvedeni prilikom tretmana pražnjenjem mogu oksidovati vrlo kompleksne, rezistentne organske molekule i samim tim izazvati njihovu dekompoziciju.

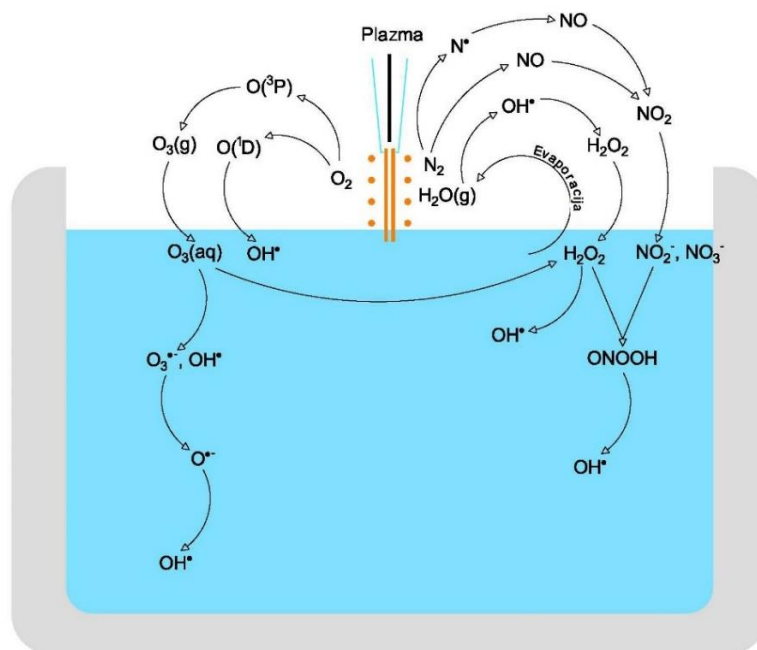
U zavisnosti da li je plazma formirana u gasnoj fazi neposredno iznad površine vodenog rastvora (neuronjena elektroda) ili direktno u tečnoj fazi (uronjena elektroda), razlikuju se mehanizmi oksidacije tretiranog rastvora koji će biti detaljnije razmatrani u nastavku. U tom smislu, reaktivne vrste mogu biti generisane direktnom interakcijom plazme sa tečnošću ili alternativno, transferom iz gasne faze u tečnu, ili čak sekundarnim ili tercijarnim reakcijama unutar tečnosti [154].

### *2.8.2 Hemijske reakcije električnih pražnjenja u vazduhu neposredno iznad rastvora (neuronjena elektroda)*

Hemija gasne plazme formirane u vazduhu, ali neposredno iznad tečnosti, je u velikoj meri istražena tokom poslednje decenije. Pokazano je da ona uzrokuje mnoge hemijske i fizičke efekte, uključujući električno polje, intenzivno UV zračenje, šok talase i od posebne važnosti, stvaranje različitih hemijskih veoma reaktivnih, jakih oksidacionih vrsta kao što su:  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , itd. [26]. Reaktivne vrste stižu na površinu tretiranog rastvora, difunduju u dubinu i dalje iniciraju oksidacione procese koji dovode do razgradnje ciljnih zagađujućih komponenata [155, 156]. Količina reaktivnih vrsta i njihovi oksidacioni mehanizmi zavise od tipa pražnjenja, ali i od svojstava tečnog uzorka koji se tretira [157].

Prema tome, hemijske reakcije indukovane plazmom, koje se javljaju prvo u atmosferskim, a zatim i tečnim uslovima, su relevantne za evoluciju reaktivnih vrsta i njihov uticaj na ciljno jedinjenje. Pošto je efikasnost tretmana plazmom u velikoj meri zavisna od karakteristika kontaminiranih tečnih medija, potrebno je proučiti i razviti adekvatnu šemu tretmana za svaki tip rastvorenih zagađujućih materija.

Ključne reakcije koje se odvijaju tokom pražnjenja u vazduhu neposredno iznad rastvora su prikazane na slici 2.31 [26].



**Slika 2.31** Pregled značajnih hemijskih reakcija u gasnoj i tečnoj fazi tokom oksidacije rastvora plazmom

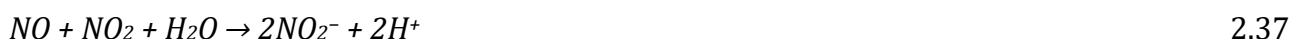
Sve fizičko-hemijske reakcije započinju kada jonizovani noseći gas dođe u dodir sa okolnim vazduhom. Elektroni formirani ovim putem se pre svega sudaraju sa molekulima vazduha (Jednačine 2.29-2.33) pri čemu je, u zavisnosti od njihovih energija, moguće odvijanje nekoliko reakcija, kao što su ekscitacija, disocijacija, hvatanje elektrona ili jonizacija. Kao posledica pražnjenja mogu se formirati hemijske vrste na granici gasne i tečne faze koje mogu penetrirati ili se rastvoriti u tečnoj fazi i na taj način pokrenuti hemijske i mikrobiološke reakcije [157].



Prilikom električnog pražnjenja nastaju i dugoživeće hemijske vrste koje imaju veliku oksidacionu moć ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ) i koje rastvorene u vodi razgrađuju polutante. Najveći oksidacioni potencijal od svih ima  $O_3$  koji formiran plazmom u vazduhu, reakcijom  $O^{\bullet}$  u sa  $O_2$  (Jednačina 2.34), može preći iz gasne faze u tečnu. Posle  $O_3$ , najveći oksidacioni potencijal ima  $H_2O_2$ . Najznačajniji mehanizmi formiranja  $H_2O_2$  su reakcijom  $O_3$  sa vodom i rekombinacijom  $OH^{\bullet}$  (Jednačine 2.35 - 2.36) [157].



Pojava nitrita i nitrata u rastvoru koji je tretiran plazmom su posledica rastvaranja oksida azota (NO i NO<sub>2</sub>) (Jednačine 2.37 i 2.38) koji su nastali reakcijom plazma elektrona sa O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> u vazduhu (Slika 2.31) [157].



Međutim, kao što je već napomenuto, dokazano je prisustvo još reaktivnijih vrsta (OH•, O•, NO<sub>2</sub>•, itd.), ali zbog njihovog kratkog života mogu direktno reagovati sa zagađujućom materijom samo u svom trenutnom okruženju i pitanje je koliko mogu da difunduju u dubinu rastvora i oksiduju ciljani polutant [56, 158, 159].

Jedna od najuticajnijih reaktivnih vrsta pronađenih u električnim pražnjenjima je OH•. To je veoma moćan oksidacioni agens sa visokim standardnim oksidacionim potencijalom (Tabela 2.7) i životnim vekom oko 200 μs u gasnoj fazi i 10<sup>-9</sup> s u vodenom rastvoru [108]. Vrlo je reaktivan i neselektivan pa je stoga pogodan za različite primene u vidu sterilizacije, dekontaminacije i prečišćavanja [160].

Odgovore na pitanja evolucije ovog radikala su dali Ikushe i Hamaguchi (2015) [161]. Oni su razvili numeričke simulatore za reaktivne vrste u tečnosti i zaključili da postoji granični sloj tečne faze debljine od oko 100 nm ~ 1 μm u kojem se detektuju jako reaktivne vrste [161]. To znači da OH• koji nastaje prilikom pražnjenja u vazduhu difunduje kroz površinu i opstaje samo u površinskom sloju tečnosti i ne prodire u dubinu.

Međutim, dokazano je njegovo formiranje u tečnoj fazi usled različitih reakcija dugoživećih vrsta zbog kojih mogu nastati pomenuti radikali i koje se u suštini mogu posmatrati kao transporteri OH• unutar tečnosti (Slika 2.31). Neke od njih su formiranje OH• iz ozona rastvorenog u vodi [160] (Jednačine 2.39 – 2.41), putem disocijacije H<sub>2</sub>O elektronskim udarom (Jednačina 2.32), reakcijom pobuđenih atoma O(<sup>1</sup>D) i O• sa vodom (Jednačine 2.42, 2.43), putem reakcije e<sup>-i</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Jednačina 2.44) i putem peroksiazotaste kiseline u vodi (Jednačine 2.45, 2.46), itd.



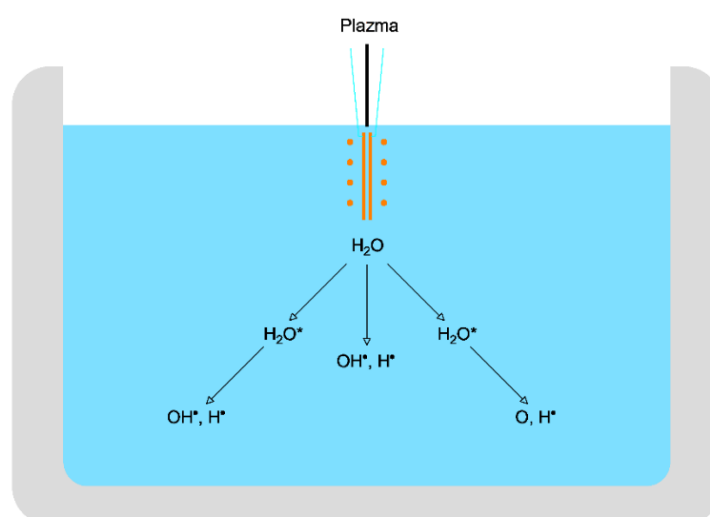




Takođe, ustanovljeno je da koncentracija ovih radikala zavisi od vrste nosećeg gasa koji formira plazmu. Gumuchian i ostali (2014) su merili koncentraciju  $OH\cdot$  u različitim sastavima nosećih gasova optičkom emisionom spektroskopijom i zaključili da je u nosećem gasu sastavljenom od smeše argona i kiseonika ( $Ar/O_2$ ) koncentracija ekscitovanog  $OH\cdot$  najveća [143].

### 2.8.3 Hemijske reakcije električnih pražnjenja direktno u rastvoru

Prva istraživanja o električnim pražnjenjima direktno u vodi su pokazala da ona prouzrokuju disocijaciju vode na  $OH\cdot$  i  $H\cdot$  i da povećanje energije pražnjenja može dovesti i do disocijacije  $OH\cdot$  u atom  $O$  i  $H\cdot$  [162]. Kasnije je dokazan nastanak još nekih reaktivnih vrsta kao što su vodonik-peroksid ( $H_2O_2$ ), molekularni kiseonik ( $O_2$ ) i vodonik ( $H_2$ ), hidroperoksil ( $HO_2\cdot$ ) i drugi radikali. Pored navedenih molekula i radikala, takođe je dokazano i formiranje udarnih talasa i UV zračenja. U nastavku će detaljno biti prikazane najznačajnije hemijske reakcije koje se odigravaju u rastvoru prilikom tretiranja plazma iglom kada je elektroda uronjena u rastvor (Slika 2.32).



**Slika 2.32** Pregled značajnih reakcija u tečnoj fazi tokom oksidacije vodenog rastvora plazmom

Primarne hemijske reakcije usled električnog pražnjenja u vodi se odigravaju kao posledica neelastičnih sudara molekula vode sa visokoenergetskim elektronima plazme (Jednačina 2.47). U zavisnosti od energije elektrona, ovi sudari iniciraju različite procese, uključujući jonizaciju, vibracionu/rotacionu ekscitaciju neutralnih molekula vode, kao i elektronsko vezivanje.



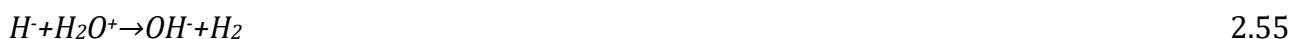
Najčešći vid gubljenja energije elektrona je vibraciona i rotaciona ekscitacija molekula vode ( $H_2O^*$ ) jer zahteva najnižu energiju elektrona. U tom slučaju, nakon ekscitacije elektronima, voda prelazi u niže energetsko stanje kroz neku od sledeće tri reakcije:



Jonizacija neutralnog molekula vode koji ranije nije bio pobuđen se dešava ukoliko elektron iz plazme poseduje veću energiju koja je dovoljna za disocijaciju molekula vode (> 7 eV). Najčešće se jonizacija odvija po nekom od prikazanih mehanizama (Jednačine 2.51-2.54), koji uzrokuju i generisanje radikala, kao što su  $OH\cdot$ :



Kod energija elektrona od oko 4 eV, disocijativno vezivanje elektrona je glavni mehanizam prenosa energije između elektrona i molekula vode. Nakon formiranja u plazmi,  $OH^-$ ,  $O^-$  i  $H^-$  dalje reaguju sa vodom gradeći najčešće  $OH\cdot$  (Jednačine 2.55-2.57):



Generalno se može reći da direktnim pražnjenjem u vodi najčešće nastaju  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  i  $\text{O}$ . Međutim, pored navedenih reakcija dokazano je prisustvo i drugih reaktivnih radikala (Jednačina 2.58), kao što su hidroperoksil radikal ( $\text{HO}_2\cdot$ ) i superoksid radikal anjon ( $\text{O}_2^-$ ) [130].



Usled kratkog života (oko  $10^{-9}$  s), navedeni primarni radikali ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  i  $\text{O}$ ), ukoliko su nastali u centru kanala plazme, ne uspevaju da difunduju u dubinu tečnosti. Ali, ukoliko su nastali blizu granice faza plazma-tečnost uspevaju da se rekombinuju u drugi oblik radikalne vrste ili u eventualno stabilni molekul. Reakcije rekombinacije  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  i  $\text{O}$  rezultiraju formiranjem  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Jednačine 2.59 – 2.63).



#### 2.8.4 Kinetika hemijskih reakcija

Kinetika hemijskih reakcija proučava brzinu konverzije reaktanata u produkte neke hemijske reakcije, odnosno vreme potrebno da reakcija dođe u ravnotežno stanje. Uvođenjem kinetičke analize u istraživanja moguće je utvrditi kojom brzinom će neka reakcija dostići ravnotežno stanje i kako spoljni uticaji (temperatura, pritisak, početna koncentracija, itd.) utiču na brzinu reakcije. Kontrolom svih spoljašnjih parametara moguće je postići optimalnu brzinu reakcije.

Prvi korak u ispitivanju kinetike hemijske reakcije jeste utvrđivanje vrste reakcije (elementarna ili složena) i njene stehiometrijske jednačine. Kod elementarnih hemijskih reakcija se konverzija reaktanata u proizvode odigrava u jednom stupnju. Složene hemijske reakcije podrazumevaju konverziju reaktanta u proizvode kroz dva ili više stupnjeva uz prisustvo intermedijera, koji prvo nastaju u jednom od stupnjeva, a zatim se potroše u nekom od sledećih stupnjeva. U suštini, više elementarnih reakcija čine složenu reakciju.

Poznavajući stehiometrijsku jednačinu, može se definisati jednačina brzine hemijske reakcije, kao brzina trošenja reaktanata ili brzina nastanka proizvoda reakcije za neko vreme. Najčešće je predstavljena kao promena koncentracije reaktanta u jedinici vremena (Jednačina 2.64):

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dA}{dt} \quad 2.63$$

pri čemu je  $[A]$  koncentracija reaktanta,  $\nu$  je stehiometrijski koeficijent reaktanta (pozitivan za proizvode reakcije, a negativan za reaktante jer njihova koncentracija opada tokom reakcije), a  $t$  vreme.

Prema zakonu brzine hemijske reakcije (Jednačina 2.65), brzina je srazmerna neproreagovaloj koncentraciji reaktanta u nekom vremenu. U jednačini 2.65,  $k$  predstavlja konstantu brzine hemijske reakcije, a  $n$  red reakcije, broj koji pokazuje kako koncentracija reaktanta utiče na brzinu hemijske reakcije. Ako je  $n=1$  onda je reakcija prvog reda, za  $n=2$ , drugog reda, itd.

$$v = k \cdot [\text{reaktant}]^n \quad 2.64$$

Integraljenjem jednačina zakona brzine hemijskih reakcija, dobijaju se integralni oblici koji su veoma korisni za određivanje konstante i reda hemijske reakcije na osnovu eksperimentalnih rezultata. U nastavku će biti prikazani postupci za dobijanje integralnih oblika zakona brzine pojedinih tipova hemijskih reakcija.

Za hemijsku reakciju prikazanu stehiometrijski jednačinom 2.66, diferencijalni izraz za brzinu je dat jednačinom 2.67 u kojem je  $n=1$ , a  $k_1$  predstavlja konstantu brzine hemijske reakcije 1 reda.



$$-\frac{dA}{dt} = k_1[A] \quad 2.66$$

Nakon razdvajanja promenljivih (Jednačina 2.68) i integraljenjem dobijenog izraza (Jednačina 2.69) dobija se konačan izraz za koncentraciju reaktanta  $[A]$  u određenom vremenu  $t$  u kojem je  $[A]_0$  početna koncentracija reaktanta kada je  $t=0$  (Jednačine 2.70 i 2.71).

$$-\frac{dA}{[A]} = k_1 dt \quad 2.67$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{dA}{[A]} = -\int_0^t k_1 dt \quad 2.68$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k_1 t \quad 2.69$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad 2.70$$

Iz jednačine 2.70 se vidi linearna zavisnost  $\ln[A]/[A]_0$  i  $t$ , u kojoj je koficijent nagiba linearne prave  $k_1$ , odnosno tražena konstanta hemijske reakcije. Ako se eksperimentalni podaci uklapaju u jednačinu 2.70 onda je potvrđen prvi red reakcije. Istim postupkom se za hemijsku reakciju drugog reda (Jednačina 2.72) dobija izraz (Jednačina 2.76), koji pokazuje linearnu zavisnost  $1/[A]$  i  $t$ , tj. ukoliko je reakcija 2. reda, onda će zavisnost  $1/[A] - 1/[A]_0$  i  $t$  biti linearna.



$$-\frac{1}{2} \frac{dA}{dt} = k_2 [A]^2 \quad 2.72$$

$$-\frac{dA}{[A]^2} = 2k_2 dt \quad 2.73$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{dA}{[A]^2} = -2 \int_0^t k_2 dt \quad 2.74$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2 t \quad 2.75$$

Na primeru konsektivnih reakcija će biti opisan postupak određivanja konstanti brzina složenih hemijskih reakcija. Posmatrana konsektivna hemijska reakcija je prikazana jednačinom 2.77 i sastoji se od dve nepovratne elementarne reakcije u kojima se reaktant A preko intermedijera I transformiše u produkte i čije su konstante brzina  $k_1$  i  $k_2$  redom.



Obe hemijske reakcije su prvog reda pa se diferencijalni izrazi za promenu koncentracije reaktanta i intermedijera mogu napisati jednačinama 2.78 i 2.79, pri čemu koncentracija reaktanta zavisi samo od prvog stupnja, a međuproizvoda od prvog i drugog, tako da nastaje u prvom stupnju, a troši se u drugom.

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[A] \quad 2.77$$

$$\frac{dI}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \quad 2.78$$

Pošto je pokazano da se integraljenjem jednačine 2.78 dobija izraz za promenu koncentracije reaktanta 2.71, onda jednačina 2.79 dobija diferencijalni oblik 2.80.

$$\frac{dI}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[I] \quad 2.79$$

Ovakav tip diferencijalne jednačine se može rešiti metodom neodređenih funkcija, kojom se pretpostavlja da je rešenje diferencijalne jednačine proizvod dve nepoznate funkcije  $u(t)$  i  $v(t)$ :

$$[I] = u \cdot v \quad 2.80$$

Kada se jednačina 2.81 ubaci u jednačinu 2.80 dobija se oblik diferencijalne jednačine 2.82 koja se može razdvojiti na dve jednačine 2.83 (odnosno jednačina 2.84) i 2.85.

$$u \frac{dv}{dt} + v \frac{du}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 \cdot u \cdot v \quad 2.81$$

$$u \frac{dv}{dt} = -k_2 \cdot u \cdot v \quad 2.82$$

$$\frac{dv}{dt} = -k_2 \cdot v \quad 2.83$$

$$v \frac{du}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad 2.84$$

Integraljenjem jednačine 2.84 dobija se oblik jednačine 2.87. Kada se ovaj izraz zameni u jednačinu 2.85 dobija se jednačina 2.88 čijim se integraljenjem (Jednačina 2.89) dobija jednačina 2.90.

$$\int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = -k_2 \int_0^t dt \quad 2.85$$

$$v = v_0 \cdot e^{-k_2 t} \quad 2.86$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}}{v_0 e^{-k_2 t}} \quad 2.87$$

$$\int_{u_0}^u du = \frac{k_1 [A]_0}{v_0} \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t} dt \quad 2.88$$

$$u = u_0 + \frac{k_1 [A]_0}{v_0} \cdot \frac{1}{k_2 - k_1} (e^{(k_2 - k_1)t} - 1) \quad 2.89$$

Zamenom jednačina 2.87 i 2.90 u jednačinu 2.81 dobijaju se sledeći izrazi (Jednačina 2.91 i Jednačina 2.92):

$$[I] = u_0 v_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 [A]_0}{v_0} \cdot \frac{v_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_2 t} e^{(k_2 - k_1)t} - e^{-k_2 t}) \quad 2.90$$

Znajući da je na početku reakcije  $t=0$ , koncentracija intermedijera  $[I]=0$ , odnosno  $u_0 v_0=0$  dobija se jednačina 2.92, koja opisuje zavisnosti koncentracije intermedijera od vremena.

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad 2.91$$

Kada se prvi izvod jednačine 2.92 izjednači sa 0 (Jednačina 2.93), dobijaju se izrazi za maksimalnu koncentraciju intermedijera i vreme za koje se ona postiže (Jednačine 2.94 i 2.95).

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) = 0 \quad 2.92$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad 2.93$$

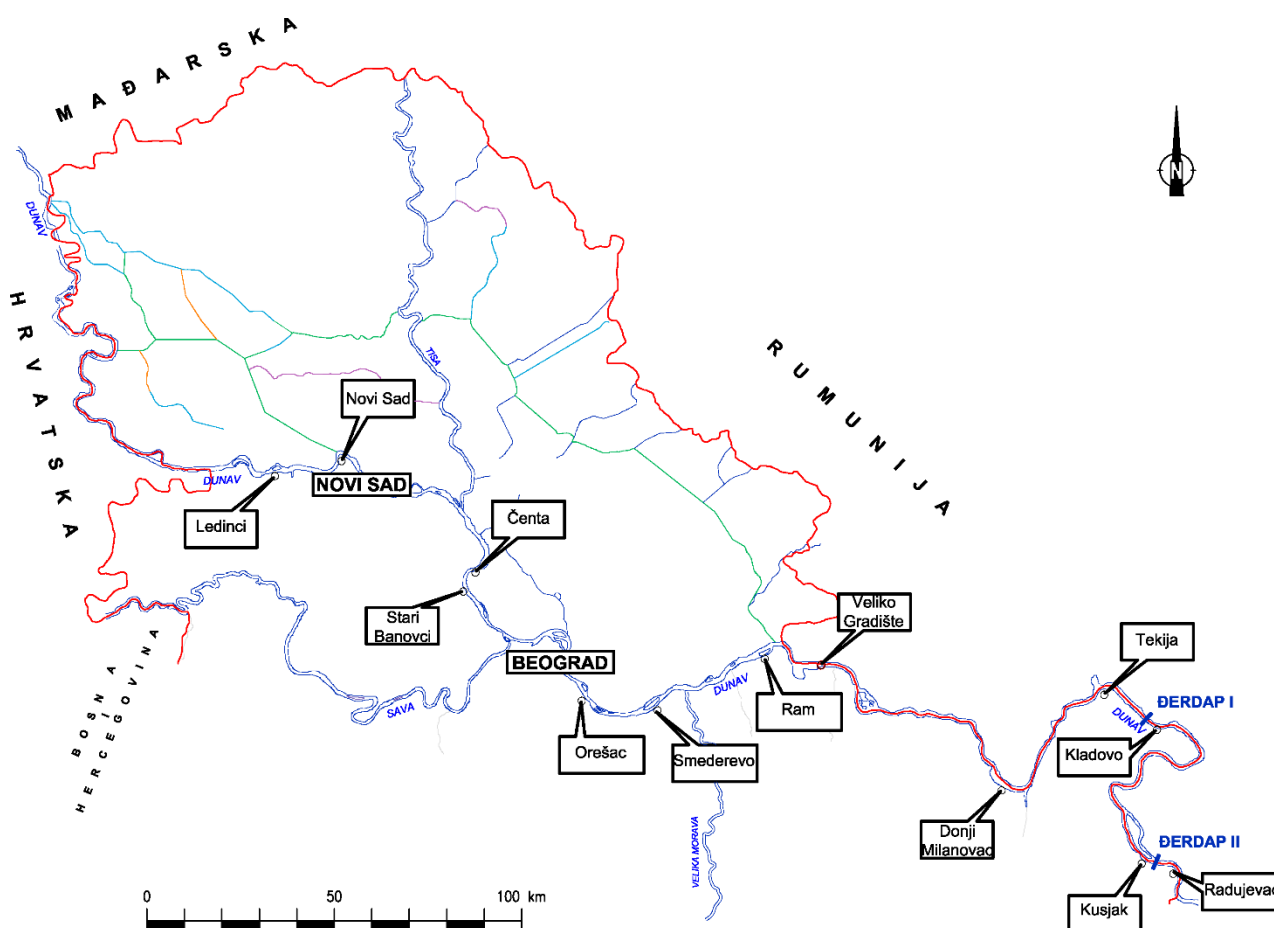
$$[I]_{\max} = [A]_0 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad 2.94$$

### 3 EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 Hemometrijske metode - primena

##### 3.1.1 Priprema podataka za analizu glavnih komponenta (PCA)

Matricu PCA analize su činile originalne promenljive koje predstavljaju hidrološke i izotopske parametre, kao i parametre fizičko-hemijskog i biološkog kvaliteta vode (28 promenljivih), koji su dobijeni monitoringom reke Dunav na toku kroz Republiku Srbiju tokom četiri kampanje u periodu od 3 godine (2007-2009). Sve lokacije uzorkovanja su prikazane na slici 3.1. Profili koji su analizirani su: Ledinci, Novi Sad, Čenta, Stari Banovci, Orešac, Smederevo, Ram, Veliko Gradište, Donji Milanovac, Tekija, Kladovo, Kusbjak i Radujevac.



Slika 3.1 Mapa monitoring lokacija korišćenih za PCA analizu



Parametri kvaliteta vode (varijable, promenljive) koji su korišćeni u skupu podataka obuhvatali su: rečni kilometar (rkm), protok vode reke na svakom profilu, temperaturu ( $T$ ), pH, elektrolitičku provodljivost (EPr), mutnoću (MTN), ukupnu tvrdoću (UkTV), ukupne čvrste materije (UkM-ukupan suvi ostatak sušen na 105 °C), ukupne suspendovane materije (UkSM-ostatak na filter papiru nakon filtriranja), ukupne isparljive suspendovane materije (UkI-ostatak suspendovanih materija posle žarenja na 550 °C), ukupne rastvorne materije (UkRM-suvi ostatak procedenog uzorka nakon sušenja na 105 °C), rastvoreni kiseonik (RKs), bilošku potrošnju kiseonika (BPK), hemijsku potrošnju kiseonika (HPK), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ), azot po Kjeldalu (KN), ortofosfate ( $\text{o-PO}_4^{3-}$ ), ukupni fosfor (P), silicijum-dioksid ( $\text{SiO}_2$ ), sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), kalcijum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnezijum ( $\text{Mg}^{2+}$ ), natrijum ( $\text{Na}^+$ ), kalijum ( $\text{K}^+$ ), mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ), gvožđe ( $\text{Fe}^{2+}$ ), hlorofil (Cha), izotopski sadržaj kiseonika-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) i 39 lokacija uzorkovanja. Ostali analizirani parametri morali su biti isključeni jer nisu prošli test normalnosti raspodele koji je prethodio PCA analizi.

Broj faktora je određen po Kajzerovom pravilu po kojem se zadržavaju samo komponente sa ajgen vrednostima koje prelaze jedan. Za proveru nezavisnosti promenljivih primenjen je hi-kvadrat test značajnosti. Softverski paketi *STATISTICA 5.0*, *SPSS 10.0*, i *S-PLUS 2000* su korišćeni za PCA analizu posmatranih promenljivih i za proračun značajnosti razlika između vrednosti parametara i koeficijenata korelacije.

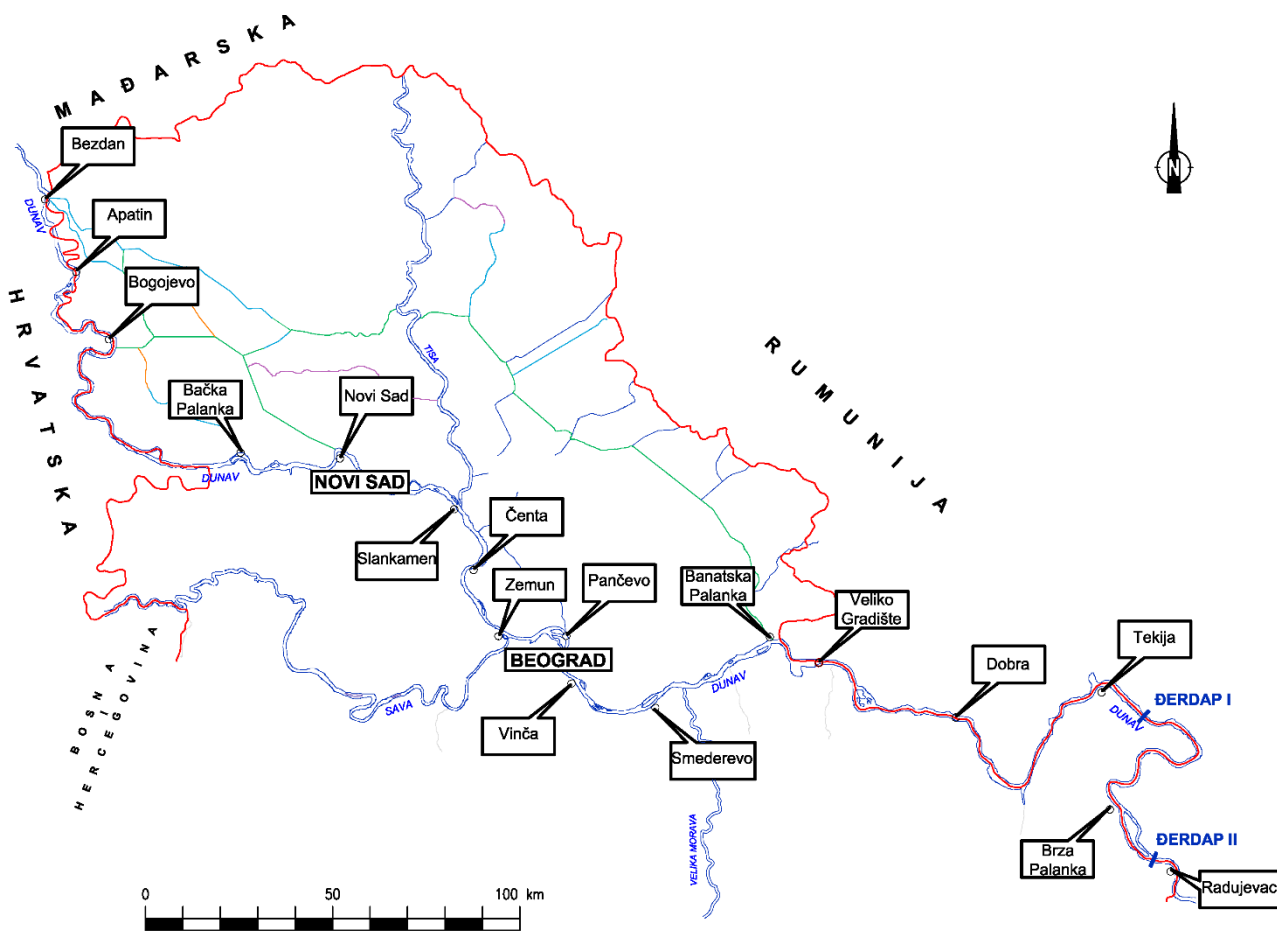
Za ovo istraživanje Pirsonov koeficijent korelacije faktora veći od 0,75 (ili 75 %) smatran je značajnim. Ovaj kriterijum je izabran zato što je oblast istraživanja bila velika i rečni sistem je bio visoko nelinearan i dinamičan. Namera je bila da se podaci obrade na isti način za sve slučajeve koji preferiraju takav način rotacije faktora da bi se dobilo što je moguće više pozitivnih opterećenja.

### 3.1.2 Konfiguracija ANN za modelovanje kvaliteta rečne vode

Podaci korišćeni za ANN modelovanje dobijeni su monitoringom kvaliteta vode (RHMZ) reke Dunav kroz Srbiju u periodu 2002 – 2011. na 17 monitoring lokacija (ML)(Slika 3.2). To su sledeći profili: Bezdan, Apatin, Bogojevo, Bačka Palanka, Novi Sad, Slankamen, Čenta, Zemun, Pančevo, Vinča, Smederevo, Banatska Palanka, Veliko Gradište, Dobra, Tekija, Brza Palanka i Radujevac.

Set podataka je sačinjen od 18 parametara kvaliteta rečne vode (PKV):

- 8 nespecifičnih parametara – temperatura ( $T$ ), pH, ukupne suspendovane materije (UkSM), ukupna tvrdoća (UkTV), alkalitet (Alk), elektrolitička provodljivost (EPr), biološka potrošnja kiseonika (BPK), hemijska potrošnja kiseonika (HPK) i
- 10 specifičnih parametara – rastvoreni kiseonik (RKs), ugljen-dioksid ( $\text{CO}_2$ ), kalcijum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnezijum ( $\text{Mg}^{2+}$ ), bikarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ ), nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), hloridi ( $\text{Cl}^-$ ), sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i ukupni fosfor (P).



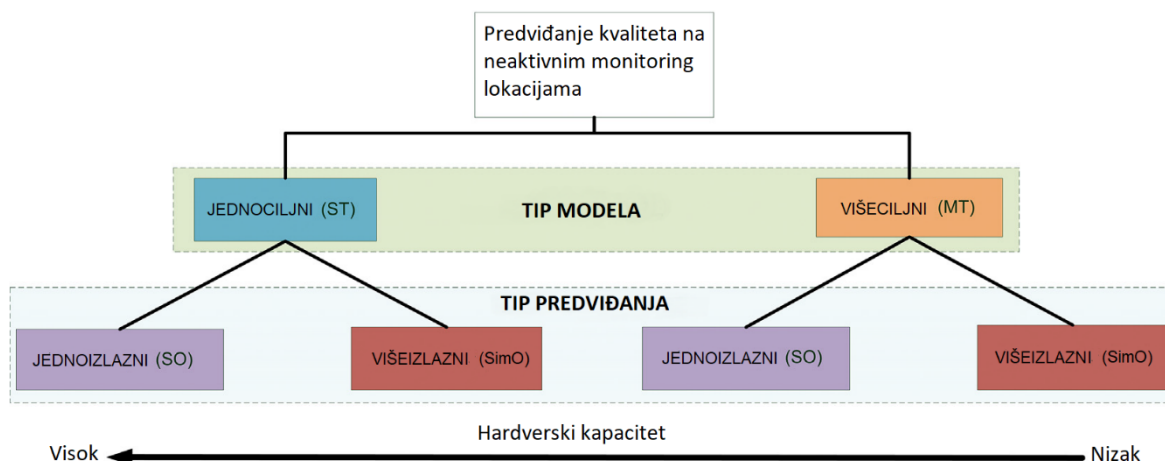
**Slika 3.2** Mapa monitoring lokacija (RHMZ) korišćenih za ANN modelovanje

Za formiranje modela pomenuti set podataka je podeljen na tri podseta: obučavanje, validacija i testiranje u odnosu 8:1:1, redom.

S obzirom na to da oblast monitoringa može da sadrži veliki broj monitoring lokacija (stanica), tada bi njenom racionalizacijom taj broj bio smanjen, tj. bio bi povećan broj neaktivnih monitoring lokacija. Ova činjenica je dovoljan uslov za razvijanje dva tipa ANN modela za predviđanje kvaliteta vode koji su prethodno u naučnoj literaturi već upoređivani [5, 163]. To su (Slika 3.3):

- jednociljni (pojedinačni), (engl. *Single-target-ST*) modeli koji modeluju svaku neaktivnu monitoring lokaciju (*target*) pojedinačno i
- višeciljni (engl. *Multi-target-MT*) modeli koji uzimaju u obzir kombinaciju podataka sa aktivnih monitoring lokacija za kreiranje jednog modela za predviđanje kvaliteta rečne vode na svim monitoring lokacijama.

Iako su ST modeli češće u upotrebi, MT modeli ipak mogu biti odgovarajuća alternativa s obzirom na to da zahtevaju manje hardverske kapacitete od onih koji su potrebni za ukupan broj pojedinačnih ST modela, a opet opisuju zavisnosti između različitih lokacija [164]. Svaki od pomenuta dva tipa modela konfigurisani su tako da budu sa jednim izlazom (jednoizlazni, engl. *Single-output-SO*) i više izlaza (višeizlazni, engl. *Simultaneous-output- SimO*).

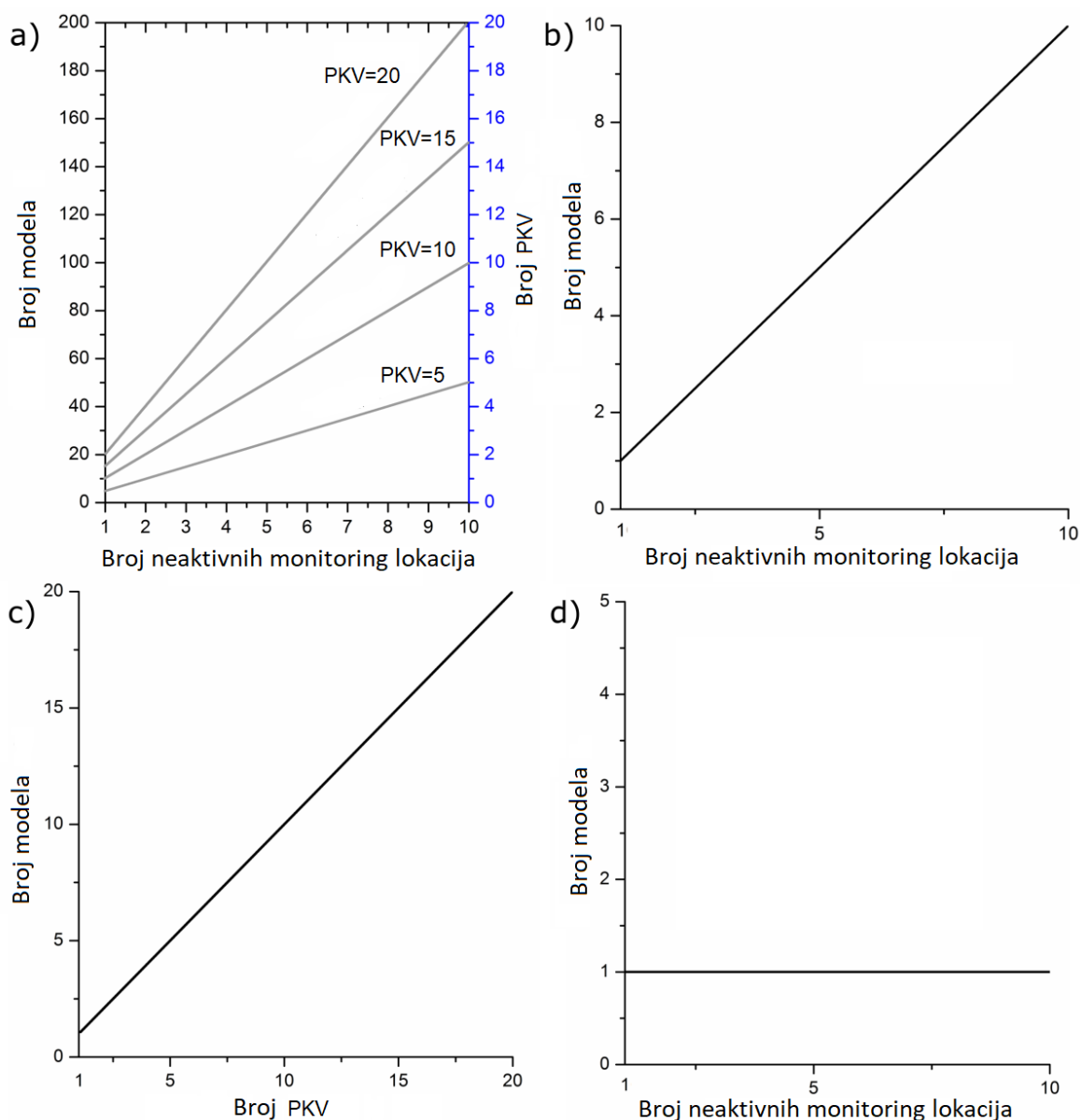


**Slika 3.3** Pristupi ANN modelovanju kvaliteta vode reke Dunav

Obe vrste tipova predviđanja (SO i SimO) takođe zavise od tehničkih mogućnosti računara, ne samo u smislu tačnosti, već i u smislu broja potrebnih modela. SimO modeli, naime, obuhvataju sve parametre kvaliteta zajedno, čime se smanjuje broj pojedinačnih modela za svaki parametar, dok je za SO modele potreban onoliki broj modela koliko ima parametara, pa to dodatno usložnjava proces modelovanja i zahteva svakako naprednije softverske mogućnosti. Svakako, SimO pristupom minimalna greška za svaki izlaz nije zagarantovana [165] ali je simultano predviđanje više izlaza i ranije proučavano, pri čemu su dobijeni modeli bili sa zadovoljavajućim performansama [166–169].

Na osnovu svega se može zaključiti da bi ST-SO modeli bili teoretski najtačniji ali zahtevaju izuzetne hardverske i softverske performanse jer obrađuju posebno svaku monitoring lokaciju za svaki parametar pojedinačno. To bi značilo da bi bilo potrebno kreirati više stotina modela da bismo dobili sve potrebne rezultate (Slika 3.4). U tom smislu, drugačiji pristupi modelovanju, kao što je MT su praktičniji, jer se jednim modelom obrađuju sve lokacije, što znači da broj ovakvih modela zavisi samo od broja parametara kvaliteta (MT-SO), odnosno u slučaju MT-SimO jednim modelom se dobijaju svi rezultati predviđanja (Slika 3.4).

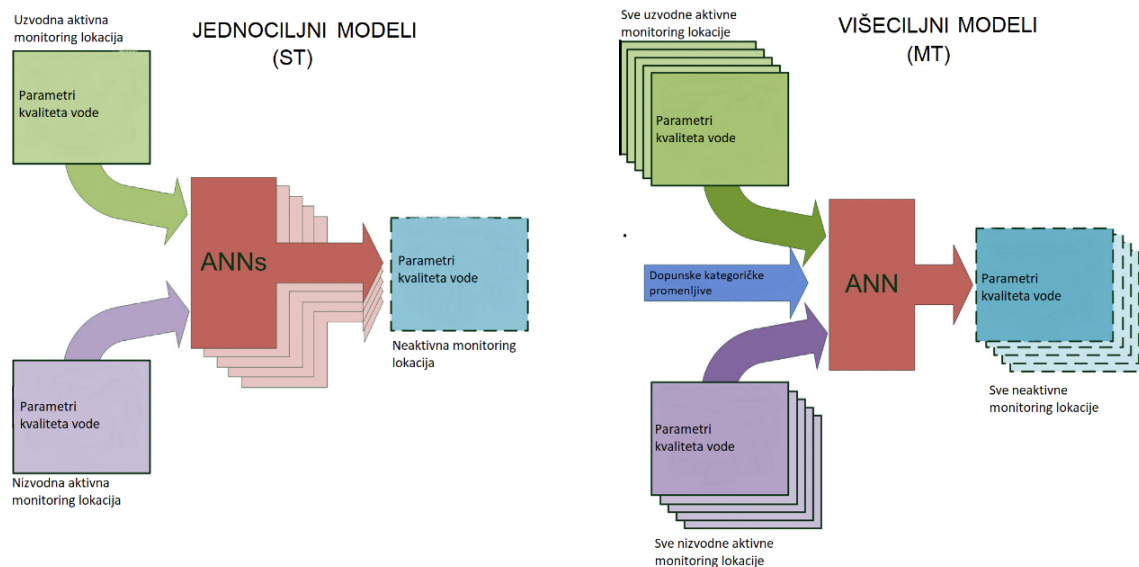
Velika prednost ovakvog pristupa jeste i veliki broj podataka koji se koriste za obučavanje, validaciju i testiranje ali njihova heterogenost predstavlja problem prilikom modelovanja. Naravno, postavlja se i pitanje tačnosti svakog modela koja se mora proveravati upoređujući rezultate predviđanja svih modela sa najtačnijim ST-SO modelima.



**Slika 3.4** Zavisnost broja modela od pristupa modelovanju  
a) ST-SO, b) ST-SimO, c) MT-SO, d) MT-SimO

### Konfiguracija ANN modela

ST modeli su organizovani korišćenjem podataka sa dve monitoring lokacije: uzvodna i nizvodna aktivna monitoring lokacija (engl. *Neighboring Active Monitoring Location-NAML*) kao ulazni podaci, dok su vrednosti parametara sa neaktivne monitoring lokacije korišćeni kao izlaz modela (Slika 3.5) [5]. S obzirom na to da duž toka Dunava sedam monitoring lokacija (ML) nije bilo operativno, uvedene su dopunske kategoričke promenljive (engl. *Glue Variables-GV*) kao ulazni podaci, koje su u konkretnom slučaju definisale položaj svake monitoring lokacije u mreži, tj. za uzvodne (engl. *Upper Glue Variables-UGV*), nizvodne (engl. *Down Glue Variables-DGV*) i neaktivne (engl. *Inactive Glue Variables-IGV*) (Slika 3.5).



**Slika 3.5** Konfiguracija ST i MT modela [5]

SO modeli su konfigurisani tako što su kao ulazni podaci korišćeni samo parametri kvaliteta sa odgovarajućih uzvodnih i nizvodnih lokacija, npr. temperatura na neaktivnoj lokaciji je predviđena na osnovu temperatura sa uzvodne i nizvodne monitoring lokacije (Slika 3.5).

U slučaju SimO modela predviđanje parametara kvaliteta vode je urađeno na osnovu svih posmatranih odgovarajućih ulaznih parametara kvaliteta. Ovako veliki broj podataka koji figurišu kao ulazni podaci dodatno usložnjava proces modelovanja. Stoga, izbor ulaznih promenljivih koje su najznačajnije (imaju najveći uticaj na izlazne podatke) za performanse modelovanja je ključan, kako bi se smanjila kompleksnost neuronske mreže i vreme modelovanja, a sa druge strane zadržale ili čak unapredile performanse modela.

Zbog toga su kreirani dodatni (optimizovani) SimO modeli koji koriste Monte Karlo simulaciju (MCS) ulaznih promenljivih, kako bi se utvrdilo koje su od svih ulaznih promenljivih najznačajnije [32], u cilju poboljšanja efikasnosti neuronskih mreža. Na ovaj način formirani su novi podsetovi sastavljeni od najznačajnijih ulaznih podataka u kojima je određena verovatnoća pojavljivanja svake ulazne promenljive [5].

Izbor para aktivnih monitoring lokacija (ML) čiji su parametri kvaliteta obrađeni za predviđanje parametara kvaliteta na neaktivnim monitoring lokacijama izvršeno je korišćenjem dva kriterijuma: geografskog položaja i statističke sličnosti izmerenih parametara kvaliteta na ciljnim (neaktivnim) i ulaznim (aktivnim) lokacijama. U prvom koraku aktivne monitoring stanice se klasifikuju na uzvodne i nizvodne, uzimajući u obzir njihov geografski položaj u odnosu na određene neaktivne.

Naime, sve aktivne monitoring stanice koje prethode ciljanim neaktivnim monitoring stanicama označene su kao uzvodne monitoring stanice, a ostale su označene kao nizvodne monitoring stanice. To je urađeno pod pretpostavkom da će sve aktivne monitoring stanice reke Dunav ostati aktivne i nakon racionalizacije mreže monitoringa. U drugom koraku, jedna aktivna monitoring stanica koja ima najviše sličnosti po parametrima kvaliteta sa neaktivnom iz obe grupe je odabrana i korišćena za kreiranje modela.

Sličnost između pojedinih monitoring stanica je određena korišćenjem indeksa sličnosti lokacije (engl. *Location Similarity Index-LSI*), koji se zasniva na samoorganizacijskoj mrežnoj klasifikaciji. Vrednosti LSI se mogu kretati od 0 do 100 %, pri čemu više vrednosti ukazuju na veću sličnost. Vrednosti LSI za posmatranu monitoring mrežu koje su korišćene u disertaciji su utvrđene ranije [11] i prikazane su u tabeli 3.1.

**Tabela 3.1** Kombinacija monitoring lokacija (ML) korišćenih za razvoj SimO modela [11]

Neaktivne ML	IGV <sup>c</sup>	LSI (uzvodne NAML)	UGV <sup>a</sup>	LSI (nizvodne NAML)	DGV <sup>b</sup>
Apatin	2	89% (Bezdan)	1	95% (Bogojevo)	3
Bačka Palanka	4	88% (Bezdan)	1	84% (Novi Sad)	5
Čenta	7	95% (Slankamen)	6	73% (Banatska Palanka)	12
Pančevo	9	91% (Slankamen)	6	74% (Banatska Palanka)	12
Vinča	10	81% (Zemun)	8	87% (Smederevo)	11
Veliko Gradište	13	81% (Smederevo)	11	90% (Brza Palanka)	16
Dobra	14	83% (Smederevo)	11	91% (Tekija)	15

<sup>a</sup>*upper glue variable* – uzvodne dopnunske kategoričke promenljive

<sup>b</sup>*down glue variable*-nizvodne dopnunske kategoričke promenljive

<sup>c</sup>*inactive glue variable*-neaktivne dopnunske kategoričke promenljive

U prethodnoj tabeli se može uočiti da su vrednosti LSI u većini slučajeva veće od 80 %, što potvrđuje veliku sličnost podataka između posmatranih monitoring lokacija, a samim tim i zadovoljavajuće performanse budućih ANN modela.

U cilju pojednostavljenja modelovanja, ST-SO i ST-SimO modeli su kreirani samo za jednu neaktivnu monitoring stanicu (Apatin). Opisna statistika seta ulaznih podataka za kreiranje ST i MT modela su prikazani u tabeli 3.2 i tabeli 3.3, redom.

Imajući u vidu da je 18 parametara kvaliteta mereno na svakoj monitoring stanici sledi da je 18 različitih ST-SO i dva ST-SimO (klasični i MCS optimizovani) kreirano i analizirano. Konfigurisanjem MT modela ulazni podaci sa svih stanica su kombinovani i svrstani u set podataka od 466 vrednosti. Kao i kod ST, 18 različitih MT-SO i dva MT-SimO su takođe kreirani i procenjeni.

**Tabela 3.2** Opisna statistika seta podataka korišćenih za kreiranje ST modela (n=73)

PKV	Jedinica	Uzvodne NAML			Nizvodne NAML			Neaktivne ML		
		med <sup>a</sup>	sd <sup>b</sup>	opseg <sup>c</sup>	med <sup>a</sup>	sd <sup>b</sup>	opseg <sup>c</sup>	med <sup>a</sup>	sd <sup>b</sup>	opseg <sup>c</sup>
T	°C	15,8	7,5	26,3	16,3	7,8	26,2	15,6	7,7	26,9
UkSM	mg/l	20,0	16,6	78,0	26,0	17,9	76,0	24,0	16,1	79,0
UkTV	mg/l	194,9	27,9	132,9	191,8	29,3	147,1	194,9	29,1	136,4
CO <sub>2</sub>	mg/l	0,6	1,3	8,5	0,0	1,2	5,4	0,0	1,1	4,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	191,0	26,6	127,0	186,7	29,7	158,9	189,0	30,8	144,6
Alk	mg/l	160,5	18,7	91,0	160,0	20,6	106,3	161,6	21,1	96,2
pH	-	8,1	0,3	1,1	8,2	0,3	1,1	8,2	0,3	1,1
EPr	µS/cm	400,0	68,8	316,0	397,0	72,8	361,0	399,0	71,6	314,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	1,6	0,8	3,1	1,6	0,7	3,3	1,7	0,8	3,5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,05	0,03	0,11	0,05	0,03	0,09	0,05	0,03	0,09
P	mg/l	0,11	0,03	0,14	0,11	0,03	0,13	0,11	0,03	0,20
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	55,8	7,8	31,4	54,6	8,1	37,8	55,8	7,8	37,6
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	14,2	3,7	23,6	13,2	5,2	36,8	13,9	3,4	18,5
Cl <sup>-</sup>	mg/l	19,9	5,4	25,5	19,6	5,0	26,9	20,5	5,3	24,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	38,0	8,4	42,0	40,0	8,8	40,0	41,0	9,2	40,0
HPK	mg/l	4,6	1,2	7,2	4,7	1,1	4,9	4,7	1,1	5,7
BPK	mg/l	2,3	1,3	6,3	2,5	1,3	6,0	2,3	1,5	5,9
RKs	mg/l	10,8	1,7	8,7	10,6	1,8	8,7	10,8	1,9	8,9

<sup>a</sup>mediana<sup>b</sup>standardna devijacija<sup>c</sup>opseg varijacije, razlika maksimalne i minimalne vrednosti parametra**Tabela 3.3** Opisna statistika seta podataka korišćenih za kreiranje MT modela (n=466)

PKV	Jedinica	Uzvodne NAML			Nizvodne NAML			Neaktivne ML		
		med <sup>a</sup>	sd <sup>b</sup>	opseg <sup>c</sup>	med <sup>a</sup>	sd <sup>b</sup>	opseg <sup>c</sup>	med <sup>a</sup>	sd <sup>b</sup>	opseg <sup>c</sup>
T	°C	13,5	7,6	29,8	14,1	7,8	28,2	14,3	7,7	28,4
UkSM	mg/l	18,0	20,1	136,0	15,0	17,6	111,0	18,0	26,5	269,0
UkTV	mg/l	200,0	36,5	309,2	192,7	30,4	199,0	198,0	30,2	172,3
CO <sub>2</sub>	mg/l	1,9	2,4	14,0	1,9	2,3	18,0	1,8	2,4	21,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	201,0	30,5	240,0	194,8	31,1	351,4	196,2	29,0	166,8
Alk	mg/l	165,8	23,4	180,0	160,0	22,9	207,5	162,1	22,3	129,1
pH	-	8,0	0,3	1,6	8,0	0,3	1,7	8,0	0,3	1,6
EPr	µS/cm	400,0	64,9	344,0	396,0	59,6	390,0	397,0	59,2	321,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	1,4	0,8	7,3	1,3	0,6	3,8	1,3	0,7	4,1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,05	0,03	0,27	0,05	0,03	0,27	0,05	0,03	0,18
P	mg/l	0,11	0,04	0,48	0,10	0,04	0,40	0,11	0,06	0,95
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	56,1	35,4	553,5	55,2	25,6	543,8	55,2	8,4	73,8
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	14,3	4,1	26,2	13,7	4,4	38,0	14,0	4,0	28,0
Cl <sup>-</sup>	mg/l	19,3	5,6	40,3	19,1	5,0	41,3	19,5	6,1	45,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	35,0	9,9	60,0	35,0	9,7	65,0	35,0	10,1	70,0
HPK	mg/l	4,3	1,2	8,3	4,0	1,1	7,5	4,2	1,3	7,3
BPK	mg/l	2,3	1,1	6,3	2,2	1,0	6,5	2,3	1,2	7,2
RKs	mg/l	10,2	2,2	12,2	9,6	2,2	13,0	10,0	2,1	12,6

<sup>a</sup>mediana<sup>b</sup>standardna devijacija<sup>c</sup>opseg varijacije, razlika maksimalne i minimalne vrednosti parametra

Za modelovanje ovakvog tipa podataka korišćena je mreža sa kretanjem signala napred, od ulaznog ka izlaznom sloju (*Feed forward ANNs*), pri čemu se signal prenosi od neurona iz ulaznog sloja preko neurona u skrivenom sloju, do izlaznog sloja neurona [5]. Za obučavanje mreže je korišćen tzv. BFGS (po *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*) algoritam kao jedna od najefikasnijih metoda za rešavanje problema optimizacije [170, 171]. Ovaj algoritam, usled formiranja Hessianove matrice zahteva veliku računarsku memoriju, ali brže konvergira u odnosu na standardne algoritme za propagaciju greške unazad [172].

Kao aktivacione funkcije testirano je nekoliko tipova u skrivenom i izlaznom sloju: linearna, sigmoidna, eksponencijalna i hiperbolički tangens. Kompleksnost modela je empirijski utvrđena testiranjem modela sa unapred limitiranim donjim i gornjim brojem neurona u skrivenom sloju.

Preobučavanje mreže je preventivno sprečeno zaustavljanjem obučavanja u momentu kada su greške validacije počele da rastu. Procena mogućnosti svih kreiranih modela je utvrđena na osnovu performansi seta podataka za testiranje. Svi modeli su generisani u programu *STATISTICA Automated Neural Networks module (TIBCO Software Inc., 2017)*. Procena svih performansi konfigurisanih modela je izvršena na osnovu kriterijuma definisanih u tabeli 3.4.

**Tabela 3.4** Metrika kojom se procenjuju performanse modela gde se  $n$  odnosi na broj slučajeva, a  $Y_o$ ,  $Y_p$  i  $Y_m$  predstavljaju posmatranu, prognoziranu i srednju vrednost izlazne veličine.

Metrika	Formula	Ocena	Kratak opis [173]
Koeficijent linearne korelacije ( $R^2$ )		Prihvatljiv $R^2 > 0,50$	Opisuje koliki deo posmatrane varijanse je objašnjen nekim modelom. $R^2$ može biti u opsegu od 0 do 1. Veće vrednosti ukazuju na manju grešku.
Srednja apsolutna greška (engl. <i>Mean absolute error-MAE</i> )	$\frac{1}{n} \sum  Y_o - Y_p $		$RMSE$ i $MAE$ ukazuju na grešku u jedinicama izlaznih veličina, i ukoliko njihova vrednost iznosi 0, preklapanje je perfektno.
Root mean squared error ( $RMSE$ )	$\sqrt{\frac{1}{n} \sum (Y_o - Y_p)^2}$		
Nash-Sutcliffe efficiency ( $NSE$ )	$1 - \frac{\sum (Y_o - Y_p)^2}{\sum (Y_o - Y_m)^2}$	Veoma dobro <sup>a</sup> $0,75 < NSE \leq 1$ Dobro $0,65 < NSE \leq 0,75$ Zadovoljavajuće $0,50 < NSE \leq 0,65$ Nezadovoljavajuće $NSE \leq 0,50$	Normalizovan parametar koji određuje relativno odstupanje rezidualne varijanse (šum) od varijanse merenih podataka (informacija). Kreće se u opsegu od $-\infty$ do 1,0, gde je 1 optimalna vrednost, dok vrednosti $< 0,0$ ukazuju da srednja posmatrana vrednost bolje predviđa od modela.
Srednja apsolutna procentualna greška (engl. <i>Mean absolute percentage error-MAPE</i> )	$\frac{100\%}{n} \sum \frac{ Y_o - Y_p }{Y_o}$	Visoka tačnost <sup>b</sup> $MAPE \leq 10\%$ Dobra tačnost $10 < MAPE \leq 20\%$ Razumna tačnost $20 < MAPE \leq 50\%$ Netačno $MAPE > 50\%$	Parametar koji daje sveukupnu relativnu grešku pri čemu se preferiraju niže vrednosti.

<sup>a</sup>Kriterijum preporučen na mesečnom nivou [173]

<sup>b</sup>Interpretacija prema Luisu [174]

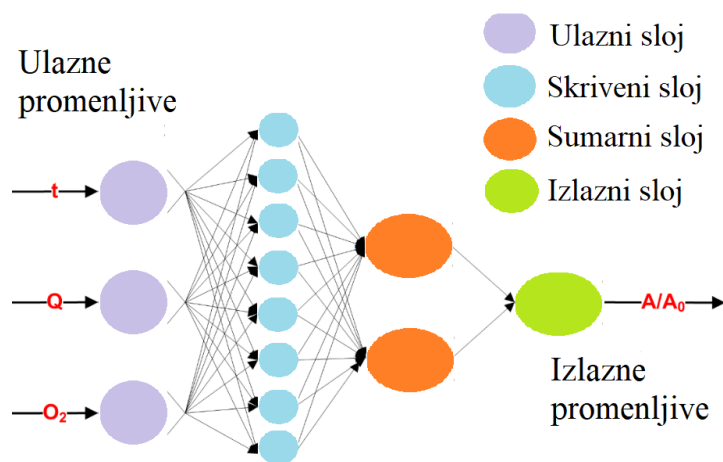


### 3.1.3 Konfiguracija ANN za modelovanje efekata oksidacije tekstilnih boja i pesticida plazmom

Kao što je ranije napomenuto, ANN je široko primenjivana tehnika za modelovanje nelinearnih multivarijabilnih sistema, gde promenljive mogu imati složene međusobne odnose koji se ne mogu lako definisati, kao što su procesi oksidacije plazmom.

Za potrebe predviđanja efekata oksidacije plazmom je korišćena GRNN arhitektura koja je sačinjena od nekoliko slojeva neurona: ulazni sloj, skriveni sloj, sumarni sloj i izlazni sloj [6, 25]. Ulazni sloj GRNN sastojao se od 3 neurona (po jedan za svaku ulaznu promenljivu), skriveni sloj imao je jedan neuron za svaki uzorak, sumarni sloj je bio sastavljen od dva neurona (jedan za izlaz plus jedan), a izlazni sloj je imao jedan neuron za izlaznu promenljivu. Arhitektura GRNN za oksidaciju boja plazmom je prikazana na slici 3.6, a za oksidaciju pesticida na slici 3.7.

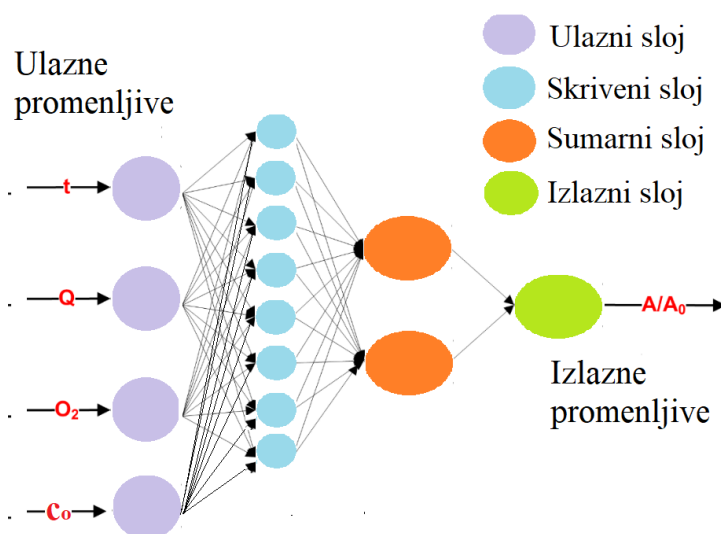
Među različitim algoritmima GRNNs su se pokazale kao veoma dobre u modelovanju kompleksnih sistema sa ograničenim setom podataka za obučavanje [15, 17, 18]. GRNN je u potpunosti prilagođena posmatranom sistemu, tako da je broj neurona utvrđen u zavisnosti od seta podataka, odnosno ulazno-izlazno promenljivih korišćenih za obučavanje mreža.



**Slika 3.6** GRNN arhitektura korišćena za modelovanje oksidacije boja plazmom

U cilju smanjenja razlike između podataka dobijenih modelom i eksperimentalnim putem, proces obučavanja između ulaznog i skrivenog sloja je nenadgledan za razliku od procesa obučavanja između skrivenog i sumarnog sloja, koji je nadgledan.

Nakon što su postavljeni parametri arhitekture mreže, GRNN je obučavan koristeći *Neuroshell2* [175] koji koristi genetički algoritam za pronalaženje optimalnih vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja (*ISFs*) za svaki ulaz, kao i ukupni faktor ujednačavanja (*SF*). Ukupni faktor ujednačavanja utvrđuje tačnost GRNN modela, dok se *ISF* vrednosti mogu koristiti za analizu osetljivosti svake promenljive pojedinačno pošto njihove vrednosti označavaju važnost doprinosa, odnosno koja od njih ima najveći doprinos modelu (najveća vrednost *ISF*) [176].



**Slika 3.7** GRNN arhitektura korišćena za modelovanje oksidacije pesticida plazmom

### 3.2 Uzorkovanje i priprema uzoraka za fizičko-hemijske analize

Deo Dunava koji protiče kroz Srbiju uglavnom obuhvata oblast sa relativno malim nagibom rečnog korita i može se podeliti u gornji i donji deo toka. Prvi deo, koji se pruža od granice sa Mađarskom (1433 rkm) do Beograda (1166 rkm), predstavlja skoro neporemećen prirodni hidrološko-hidraulički režim. Drugi deo, od Beograda do granice sa Bugarskom (845 rkm), je uglavnom smešten unutar kompleksa hidroelektrana (HE), čineći dolinu Dunava akumulacijom. Reka Dunav (nakon ušća reke Save na mernom mestu Ritopek, 1116,2 rkm) protiče kroz aluvijalnu ravan sačinjenu od šljunkovito-peskovito-muljevitog nanosa, a nivo podzemne vode je neposredno ispod površine terena (na 1-3 m dubine). Odlike hidrološkog režima su dva perioda velikih voda, prvi april-maj (oko 6100 m<sup>3</sup>/s) i drugi novembar-decembar (oko 6200 m<sup>3</sup>/s), dok je period malih voda od avgusta do septembra (oko 3200 m<sup>3</sup>/s).

Hydroenergetski kompleks čine dve brane (Đerdap I i II), kojima zajednički upravljaju Rumunija i Srbija. Izgradnja brana je započeta 1971. godine pregrađivanjem reke Dunav, a završena je 1984. godine. HE Đerdap I (na stacionaži 943 rkm, dužine 1278 m) i HE Đerdap II (na stacionaži 862,8 rkm, dužine 1003 m) imaju brane visina 60 m i 35 m, redom.

Usled toga, reka Dunav je pod velikim uticajem uspora koji dostiže 310 km uzvodno, kao i uspor prouzrokovan pritokama koji dostiže 100 km uzvodno od reke Save, 60 km uzvodno od reke Tise i 40 km uzvodno od reke Velike Morave. Zapremina pojedinačnih akumulacija HE Đerdap I i II iznosi  $2,4 \times 10^9 \text{ m}^3$  (ukupna površina je  $104 \text{ km}^2$ ) i  $0,6 \times 10^9 \text{ m}^3$  (ukupna površina je  $52 \text{ km}^2$ ), redom [177, 178].

Druga, manja akumulacija, Đerdap II ima namenu ublažavanja neravnomernosti proticaja, usled neravnomerne potrošnje električne energije. Najveći uticaji brana na režim reke se ogledaju kroz pronosanje prirodnog sedimenta, podizanje nivoa podzemnih voda u nižim predelima i znatno smanjenje brzine vode (naročito između 1018 i 991 rkm) od 3-5 do 1 m/s, dok u određenim oblastima (u zalivima) brzina pada skoro na 0 m/s. Srednje vreme zadržavanja vode od oko pet dana, kao i brzina vode u opsegu od 0,3-0,4 m/s, pokazuju rečnu prirodu akumulacije Đerdap I [179].

Uzorkovanja su sprovedena na srpskom delu toka reke Dunav (Ledinci, Novi Sad, Čenta, Stari Banovci, Orešac, Smederevo, Ram, veliko Gradište, Donji Milanovac, Tekija, Kladovo, Kusjak i Radujevac) tokom četiri kampanje u periodu od 2007. do 2009. godine. Pored Dunava, uzorkovanja su izvršena i na pojedinim pritokama: Tisa, Sava i Velika Morava 1-5 km od ušća u Dunav. Kvalitet vode je upoređen sa parametrima kvaliteta iz 2018. godine (RHMZ) [180] u cilju utvrđivanja eventualnih promena ili trendova u kvalitetu vode. Profili Dunava koji su obuhvaćeni monitoringom 2018. godine su: Bezdan, Bogojevo, Novi Sad, Zemun, Banatska Palanka (Ban. Palanka), Tekija, Brza Palanka (Br. Palanka) i Radujevac. Profili pritoka Dunava koje su ispitivane iste godine su: Tisa (Martonoš, Novi Bečej i Titel), Sava (Jamena, Šabac, Beograd i Ostružnica) i V. Morava (Bagrdan, Ljubičevski most). Svi profili (Slika 3.8) su prikazani u tabeli 3.5.

Na terenu su izvršena *in-situ* merenja pojedinih parametara ( $T$ , pH, EPr i RKs) multi-parametarskom sondom (*SEBA, Hydrometrie GmbH*).

**Tabela 3.5** Pregled profila uzorkovanja reke Dunav i njenih pritoka

Dunav /Profil	rkm	Dunav /Profil	rkm
Bezdan <sup>b, c</sup>	1426	D. Milanovac <sup>a</sup>	991
Apatin <sup>b</sup>	1402	Tekija <sup>a, b, c</sup> (T)	956
Bogojevo <sup>b, c</sup>	1367	Kladovo <sup>a</sup> (K)	934
Bačka Palanka <sup>b</sup>	1299	Brza Palanka <sup>b, c</sup>	884
Ledinci <sup>a</sup> (L)	1260	Kusjak <sup>a</sup> (Ku)	864
N. Sad <sup>a, b, c</sup> (NS)	1258	Radujevac <sup>a, b, c</sup> (R)	851
Slankamen <sup>b</sup>	1216		
Čenta <sup>a, b</sup> (C)	1208		
S. Banovci <sup>a</sup> (SB)	1192		
Zemun <sup>b, c</sup>	1173		
Pančevo <sup>b</sup>	1154		
Vinča <sup>b</sup>	1145		
Orešac <sup>a</sup> (O)	1124		
Smederevo <sup>a, b</sup> (Sm)	1111		
Ram <sup>a</sup> (Rm)	1072		
Ban. Palanka <sup>b, c</sup>	1077		
V. Gradište <sup>a, b</sup> (VG)	1058		
Dobra <sup>b</sup>	1021		

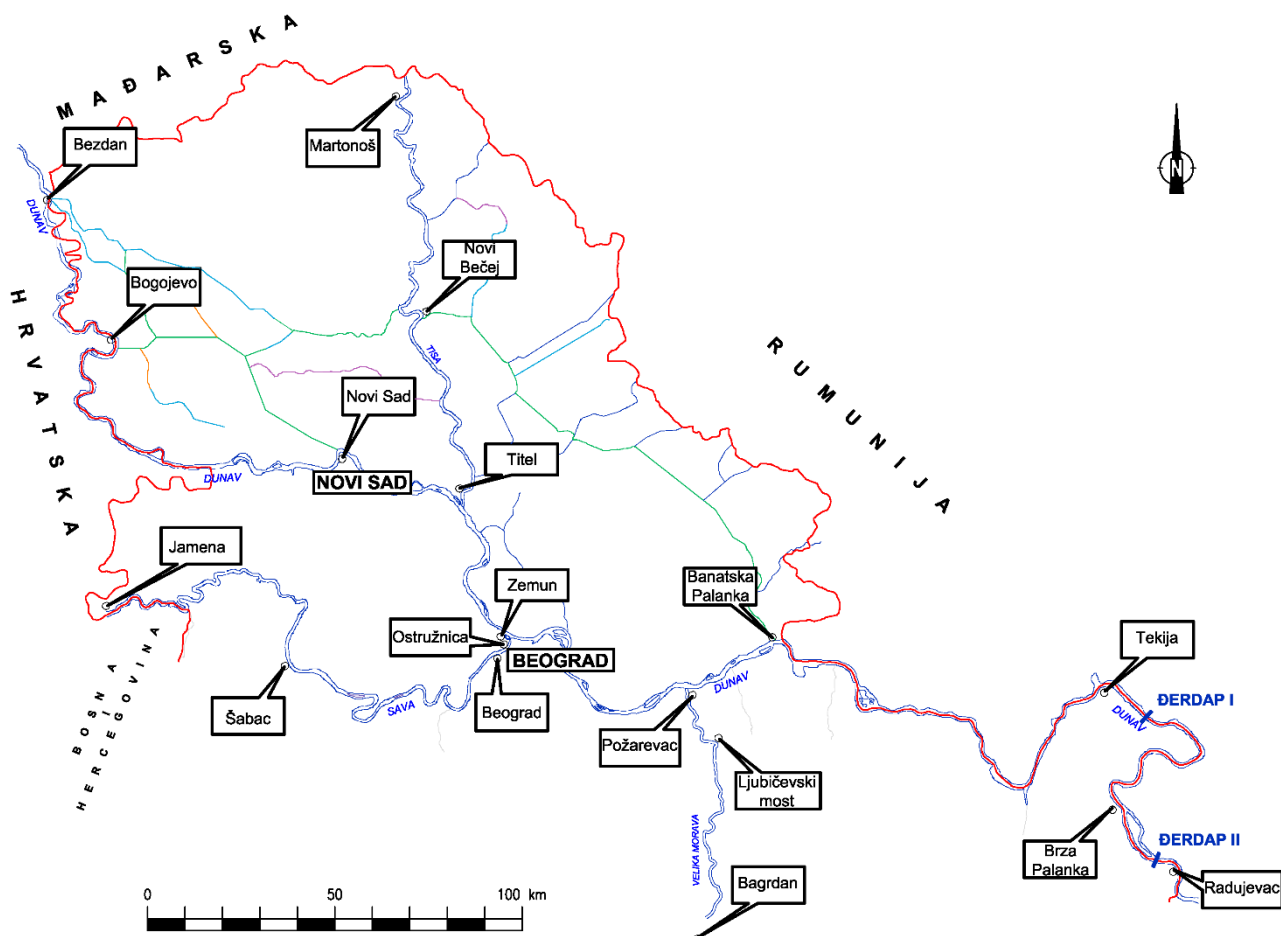
Pritoka	Profil	rkm
Tisa	Martonoš <sup>c</sup>	65
	Novi Bečej <sup>c</sup>	63
	Titel <sup>a, c</sup>	1
Sava	Jamena <sup>c</sup>	205
	Šabac <sup>c</sup>	106
	Beograd <sup>a, c</sup>	5
V. Morava	Ostružnica <sup>c</sup>	1
	Bagrdan <sup>c</sup>	118
	Lj. most <sup>c</sup>	22
	Požarevac <sup>a, c</sup>	1

<sup>a</sup>Parametri kvaliteta Dunava, monitoring 2007-2009. (Institut „Jaroslav Černi“), korišćeni za PCA analizu

<sup>b</sup>Parametri kvaliteta Dunava od 2002 do 2011. (RHMZ), korišćeni za ANN modelovanje

<sup>c</sup>Parametri kvaliteta Dunava 2018. (RHMZ), korišćeni za upoređivanje kvaliteta sa kampanjom 2007-2009.

Uzorci vode za hemijsku analizu zahvatani su sa broda iz površinskog sloja (dubina 0,5 m) vodenog stuba. Analize su izvršene prema standardnim metodama za površnsku vodu na sledeće parametre: mutnoća (MTN), ukupne čvrste materije (UkM-ukupan suvi ostatak sušen na 105 °C), ukupne suspendovane materije (UkSM-ostatak na filter papiru nakon filtriranja), ukupne isparljive suspendovane materije (UkI-ostatak suspendovanih materija posle žarenja na 550 °C), ukupne rastvorne materije (UkRM-suvi ostatak procedenog uzorka nakon sušenja na 105 °C), ukupna tvrdoća (UkTV), alkalitet (Alk), rastvoreni kiseonik (RKs), hemijska potrošnja kiseonika (HPK), biohemijska potrošnja kiseonika (BPK), sadržaj nitrata (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), azot po Kjeldalu (KN), ortofosfati (o-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), ukupan fosfor (P), silicijum-dioksid (SiO<sub>2</sub>), hloridi (Cl<sup>-</sup>), sulfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), kalcijum (Ca<sup>2+</sup>), magnezijum (Mg<sup>2+</sup>), natrijum (Na<sup>+</sup>), kalijum (K<sup>+</sup>), gvožđe (Fe<sup>2+</sup>), hlorofil-a (Cha), feofitin i stabilni izotopi (<sup>2</sup>H, <sup>18</sup>O, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N).



**Slika 3.8** Mapa monitoring lokacija (RHMZ) 2018. godine

Svi uzorci za fizičko-hemijska i biloška ispitivanja su pakovani u odgovarajuću, propisno obeleženu ambalažu. Odmah po završenom uzorkovanju uzorci su transportovani do laboratorije u ručnim frižiderima pod kontrolisanim uslovima. Sva uzorkovanja, konzervisanje i analitička ispitivanja su sprovedena u skladu sa usvojenom metodologijom rada i standardima [181, 182]. Primenjene su gravimetrijske (UkM, UkSM, UkRM, UkI), turbidimetrijske (MTN,  $SO_4^{2-}$ ), volumetrijske (Alk, KN,  $Cl^-$ ), jon selektivne (RKs, BPK), spektrofotometrijske ( $NO_3^-$ ,  $o-PO_4^{3-}$ , HPK,  $SiO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ) metode i optička emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (engl. *Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry* – ICP OES) za određivanje koncentracija  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$ . Koncentracije hlorofila-a i feofitina su određene spektrofotometrijski [183].

### 3.3 Izotopska analiza uzoraka vode

#### 3.3.1 Analiza izotopa vodonika i kiseonika

Za određivanje sadržaja izotopa vodonika i kiseonika u vodi je upotrebljen izotopski analizator za uzorke vode (*Liquid Water Isotope Analyzer-LWIA, Los Gatos Research DLT-100, SAD*) (Slika 3.9) [4]. Instrument analizira izotope bez prethodne pripreme uzoraka.



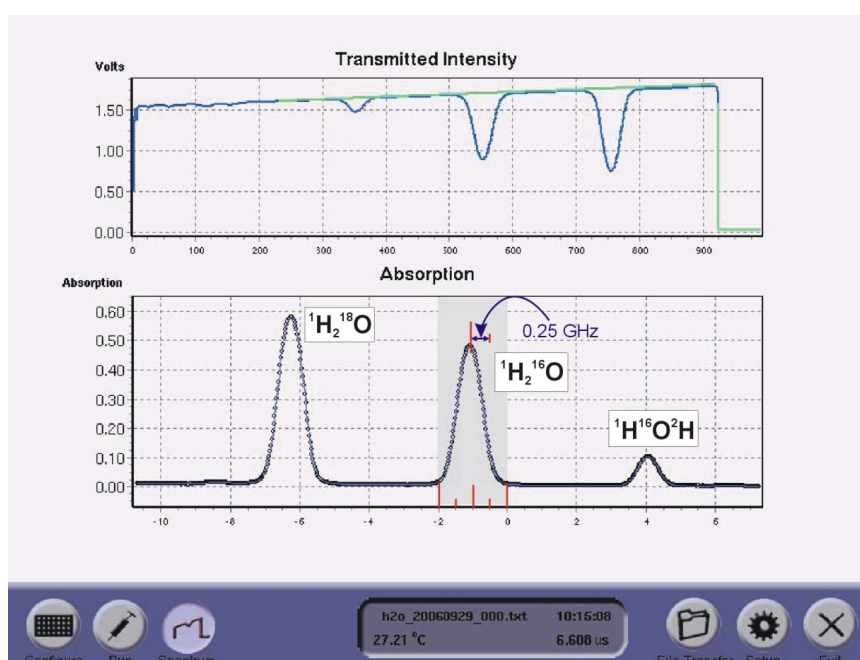
**Slika 3.9** Izotopski analizator vode (*Liquid Water Isotope Analyzer*)

Uređaj je povezan sa autosemplerom (*Hamilton, model 7701.2N*) za tečne uzorke preko zagrejanog otvora za ubrizgavanje uzorka (70 °C) i teflonskog creva (unutrašnji prečnik 0,3 cm) dužine oko 1 m koje omogućava prenos gasovitog uzorka. Autosempler iglom uzima oko 1  $\mu$ l uzorka vode 6 puta i ubrizgava u isparivač (70 °C). Igla ostaje u isparivaču oko 60 s da bi uzorak ispario i para prošla kroz teflonsko crevo do instrumenta u kojem se određuje izotopski sastav infracrvenom laserskom apsorpcionom spektroskopijom. Analiza svakog uzorka obuhvata ubrizgavanje, isparavanje i evakuisanje ostatka uzorka, što ukupno traje oko 2 minuta po svakom ubrizgavanju. Standardna odstupanja reproduktivnosti su 1 ‰ za  $\delta^2\text{H}$  i 0,1 ‰ za  $\delta^{18}\text{O}$ . Korišćeni standardi za izotopske analize vodonika i kiseonika (morska voda) imaju vrednosti prikazane u tabeli 3.6 [4].

**Tabela 3.6** Korišćeni standardi za izotopsku analizu [4]

	Izotopski sadžaj	
	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]
Standard 1.	-154,10	-19,57
Standard 2.	-9,8	-2,96
Standard 3.	-79,0	-11,54

Po završetku analize proveravana je centriranost lasera putem apsorpcionog spektra. Ukoliko je pik  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  unutar osenčene (sive) oblasti između 0 i -2 GHz (Slika 3.10) laser je bio dobro podešen. U suprotnom, ako je posmatrani pik van te oblasti najmanje za 0,2 GHz potrebno je izvršiti novo fokusiranje.



**Slika 3.10** Provera centriranosti apsorpcionog spektra vode na instrumentu LWIA

Instrument je pogodan za brojne hidrološke, analitičke, medicinske i biološke aplikacije, koje uključuju merenja sadržaja izotopa sveže vode, morske vode i bioloških uzoraka.

### 3.3.2 Analiza izotopa ugljenika i azota

Uzorci vode za određivanje izotopa ugljenika i azota su prikupljeni i čuvani po standardnim procedurama [4]. Uzorci su analizirani primenom *Europa Scientific 20-20* masenog spektrometra instrumenta uparenog sa *ANCA SL* elementarnim analizatorom (Slika 3.11) za elementarnu analizu ugljenika i azota u čvrstim i tečnim uzorcima u Institutu „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slovenija.



**Slika 3.11** Maseni spektrometar *Europa Scientific 20-20* i *ANCA SL* elementrani analizator

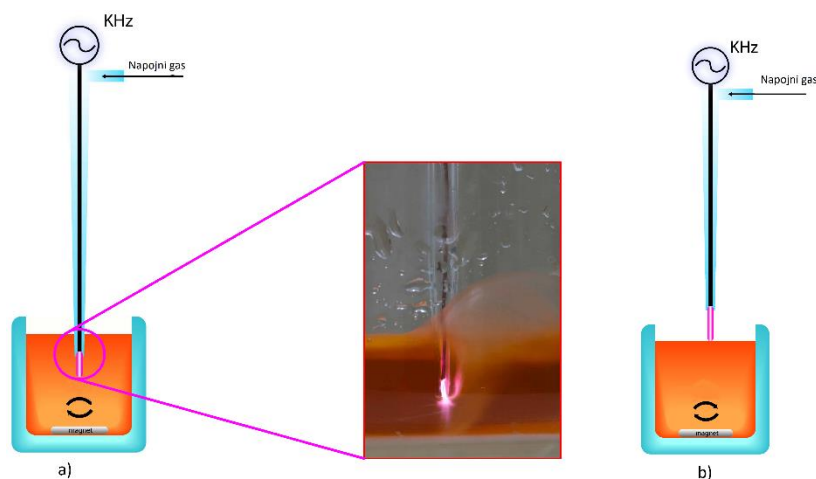
Izotopski odnos rastvorenog ugljenika ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) je određen tako što je sav neorganski ugljenik preveden u  $\text{CO}_2$  pomoću fosforne kiseline, koji je zatim direktno određivan masenom spektrometrijom za merenje izotopskih odnosa (IRMS). Za analizu  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  uzorak je prvo profiltriran (*Whatman GF/F*), a potom stavljen u digestor i sušen na  $40^\circ$  na peščanom kupatilu. Nakon toga je mineralni ugljenik uklonjen tretiranjem sa 1M HCl, a uzorak je dalje prebačen sa filter papira u aluminijumske kapsule posle čega je prosleđen na EA-IRMS analizu.  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$  je određen filtriranjem originalnog uzorka vode, nakon čega je sadržaj na filter papiru osušen i prebačen u aluminijumske kapsule i poslat na EA-IRMS analizu. Mase uzoraka nisu bile poznate, tako da su određeni odnosi C/N [4, 52].

#### 3.4 Eksperimentalni postupak tretmana tekstilnih boja i pesticida plazmom

Deo istraživanja rađenih u okviru ove doktorske obuhvatao je proučavanje interakcije gasne plazme konfigurisane kao plazma igla sa molekulima odabranih tekstilnih boja i pesticida rastvorenih u vodi [6, 25, 26]. Tokom ovih procesa dolazilo je do obezbojavanja vodenih rastvora boja i do razgradnje pesticida.

Plazma igla (Slika 3.12) radi na 25 kHz i sastoji se od teflonskog tela sa bakarnom elektrodom postavljenom u stakleni cilindar [184]. Vrh elektrode (igle) može biti uronjen u rastvor ili neuronjen (neposredno iznad rastvora), u zavisnosti od potreba istraživanja. Eksperimenti su izvedeni u termostatiranoj staklenoj posudi sa magnetnom mešalicom (300 o/min) koja je upotrebljena da bi se održala homogenost uzorka. Kao noseći gas za generisanje plazme je korišćen argon i u posebnim slučajevima argon sa malim procentom kiseonika [6, 26].





**Slika 3.12** Šematski prikaz tretmana plazmom:  
a) uronjena elektroda, b) neuronjena elektroda

Nakon pripreme uzoraka boja, sledio je tretman plazma iglom koji je trajao od 1-250 minuta (u zavisnosti od brzine obezbojavanja vodenog rastvora). Optimizacija procesa oksidacije ispitivanih uzoraka boja je posmatrana sa aspekta eventualnih uticaja različitih protoka argona (1, 4 i 8 standardna litra u minuti-slm), udela kiseonika u nosećem gasu (2 i 5 %) i položaja elektrode u odnosu na uzorak na efikasnost oksidacije. Oksidacija boja je praćena procesom obezbojavanja rastvora, merenjem koeficijenta apsorpcije na karakterističnim talasnim dužinama UV-VIS spektrofotometrijom. Izračunate su konstante brzina procesa oksidacije za sve tekstilne boje.

Rastvori pesticida (10 i 20 ml) različitih koncentracija  $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M i  $1 \times 10^{-5}$  M) su razliveni u laboratorijske čaše od 50 ml i izloženi plazmi. Protok nosećeg gasa je varirao od 0,5 do 2 slm. Vrh elektrode je bio uronjen 5 mm ispod površine uzoraka. Vreme ekspozicije uzorka plazmi je variralo od 1 do 120 minuta [25].

U cilju ispitivanja efikasnosti degradacije dimetoata plazmom, akcenat u eksperimentalnim ispitivanjima je bio na parametrima kao što su: početna koncentracija i zapremina pesticida, vreme tretmana plazmom, protok argona i prisustvo promotera radikala. Koncentracija dimetoata i njegovog toksičnijeg okso-analoga ometoata, formiranog oksidacijom dimetoata, određena je pomoću UPLC analize. Određeni su kinetički parametri razgradnje ovog pesticida, kao i procesa istovremenog formiranja ometoata. Pored toga, identifikacija intermedijera i produkata degradacije izvršena je masenom spektrometrijom, koja je takođe omogućila i utvrđivanje puteva razgradnje dimetoata [25].

### 3.4.1 Reagensi i standardi – priprema uzoraka za tretmane plazmom

Rastvori boja (RO 16, RB 19 i DR 28) koncentracije 50 mg/l su pripremljeni sa destilovanom vodom za sve eksperimente [6]. Zapremina rastvora za eksperimentalni rad je bila 50 ml.

Dimetoat (DMT, 93 % čistoće) i njegov okso analog ometoat (OMT)(Pestanal, Sigma Aldrich, Danska) su pripremljeni razblaživanjem  $1 \times 10^{-1}$  M osnovnog rastvora u etanolu. Konačni radni rastvori su sadržali maksimum 2 % etanola i čuvani su u frižideru do upotrebe. Sve hemikalije su korišćene bez daljeg prečišćavanja. Za potrebe razblaživanja korišćena je dejonizovana voda [25].

Acetilholinesteraza (AChE) iz električne jegulje (specifična aktivnost 288 IU/mg), acetiltholinjodid (ASChI) i 5, 5' – ditio-bis-(2-nitrobenzoeva kiseina) (DTNB),  $H_2O_2$  i  $K_2S_2O_8$  su proizvođača Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

### 3.4.2 Analiza efekata oksidacije tekstilnih boja UV-VIS spektrofotometrijom

Efikasnost oksidacije boja je praćena procesom obezbojavanja rastvora koji je posledica eliminacije hromofore, tj. onog dela molekula koji je odgovoran za apsorpciju vidljivog dela elektromagnetnog spektra. Step en obezbojavanja je utvrđen merenjem apsorbcancije uzorka ( $A$ ) u određenim vremenskim intervalima na karakterističnim talasnim dužinama (Tabela 2.4) korišćenjem UV-VIS spektrofotometrije (Varian Superscan 3, USA)(Slika 3.13) [6, 26].



**Slika 3.13** UV-VIS spektrofotometar *Varian Superscan 3*

### 3.4.3 Analiza efekata oksidacije pesticida tečnom hromatografijom ultravisokih performansi

Sadržaj dimetoata i ometoata u uzorcima vode određivan je tečnom hromatografijom ultravisokih performansi (engl. *Ultra Performance Liquid Chromatography-UPLC*), na instrumentu *Waters ACQUITY* (Slika 3.14) [25].

Uređaj je povezan sa podesivim UV (*Photo Diode Array - PDA*) detektorom koji kontroliše *Empower* softver. Hromatografsko razdvajanje je izvedeno na koloni *ACQUITY UPLC™ BEH C<sub>18</sub>* dimenzija 1,7 µm, 100 mm × 2,1 mm (*Waters*). Analize rastvora dimetoata i ometoata vršene su pod izokratskim uslovima sa mobilnom fazom koja se sastojala od 10 % acetonitrila i 90 % vode (v/v). Brzina protoka eluenta je bila 0,2 ml/min, a injektovana zapremina je 10 µl. Optička detekcija dimetoata i ometoata je izvršena na 200 nm. Pod opisanim uslovima, retenciona vremena dimetoata i ometoata su bila 1,73 ± 0,05 min i 1,07 ± 0,05 min, redom.



**Slika 3.14** Tečni hromatograf visokih performansi (UPLC) *Waters ACQUITY*

### 3.4.4 Analiza efekata oksidacije pesticida masenom spektrometrijom

Kvalitativna analiza intermedijera i proizvoda tretmana dimetoata plazmom je izvršena korišćenjem *Quattro Micro Mass Spectrometer* sa *Z-spray* interfejsom (Slika 3.15) [25].

Rastvori uzorka su uneti u ESI izvor protokom od 15 ml/min. Prikupljanje podataka je obavljeno korišćenjem *MassLynxNT software version 4.1.*, u režimu ESI skeniranja (pozitivna polarnost) sa opsegom mase od 50 do 300 Da i rezolucijom mase od 0,5 Da. Vreme skeniranja je postavljeno na 0,3 s, vreme inter skeniranja je bilo 0,1 s, a trajanje rada 1 min.

Uzorci su razblaženi 0,1 % mravljom kiselinom u metanolu i 5 mM puferom amonijum-formijata (pH 5) do krajnje koncentracija  $1 \times 10^{-3}$  M (standardni rastvor).



**Slika 3.15** *Quattro Micro Mass* maseni spektrometar

#### 3.4.5 Analiza toksičnosti pesticida dimetoata i produkata razgradnje

Toksičnost ispitivanog pesticida dimetoata i produkata njegove razgradnje je utvrđena merenjem inhibicije enzima acetilholinesteraze (AChE). Aktivnost AChE je određena prema Ellman-ovoj proceduri [185] koja je opisana u nastavku.

Eksperimenti *in vitro* izvedeni su izlaganjem 2,5 IU komercijalno prečišćenog AChE iz električne jegulje rastvorima pesticida na 37 °C u 50 mM fosfatnom puferu, pH 8,0 (finalna zapremina smeše 0,650 ml). Enzimska reakcija je započeta dodatkom acetilholin-jodida (AChI) u kombinaciji sa 5,5'-ditio-bis (2-nitrobenzoeva kiselina) (DTNB) kao hromogenim agensom. Reakcija je trajala 8 min do zaustavljanja sa 10 % natrijum-dodecil-sulfatom (SDS). Proizvod enzimske reakcije, tiholin, je reagovao sa DTNB i formirao 5-tio-2-nitrobenzoat (TNB), čija je optička apsorpcija merena na 412 nm [25].

Treba napomenuti da je u opisanim merenjima koncentracija enzima bila konstantna i podešena da daje optimalan spektrofotometrijski signal. Fiziološki efekti su kvantifikovani kao inhibicija aktivnosti AChE predstavljene kao:

$$\text{Inhibicija AChE} = 100 \times (A_0 - A) / A_0 \quad 3.1$$

gde  $A_0$  i  $A$  predstavljaju apsorbanse AChE bez i u prisustvu dimetoata, redom.

## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

---

### 4.1 Primena PCA metode u tumačenju varijacija fizičko-hemijskih i bioloških parametara kvaliteta i izotopskog sastava reke Dunav

Cilj PCA analize je bio određivanje korelacionih odnosa između ispitivanih parametara tokom različitih perioda uzorkovanja, tj. procena eventualne korelacije (veze) između promenljivih i utvrđivanje latentnih promenljivih (glavnih komponenata) koje imaju najveći uticaj na hemijski kvalitet rečne vode i najveći udeo u varijaciji njenog kvaliteta. U tu svrhu, podaci o kvalitetu rečne vode u kombinaciji sa hidrološkim i izotopskim podacima prikupljenim tokom četiri kampanje koje suštinski karakterišu kvalitet sliva Dunava na teritoriji Srbije bili su podvrgnuti analizi [4].

PCA analizom su dobijena četiri latentna faktora (komponente) odgovorna za strukturu podataka. Korelaciona matrica glavnih komponenata je podvrgnuta Varimaks (engl. *Varimax*) ortogonalnoj rotaciji, čime su dobijeni rotirani koeficijenti korelacije (faktori) za svaki parametar, koji su prikazani u tabeli 4.1 (koeficijenti korelacije > 0,67 su naglašeni).

Postupkom PCA smanjen je broj parametara kvaliteta na 21 najrelevantnijih (lokacija, protok, T, EPr, UkTV, UkSM, Ukl, UkRM, Cha, BPK, o-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) za kvalitet vode Dunava u Srbiji. Sve komponente zajedno objasnile su 79 % ukupne varijanse podataka. Rezultati po komponentama su detaljnije objašnjeni u nastavku.

Prva komponenta je pozitivno korelisana sa protokom (0,83), sadržajem P (0,67), Na<sup>+</sup> (0,78), K<sup>+</sup> (0,86), Mn<sup>2+</sup> (0,82) i Fe<sup>2+</sup> (0,77), i negativno sa Mg<sup>2+</sup> (-0,95). PC1 čini oko 25 % ukupne varijanse u skupu podataka i može se opisati kao komponenta mineralnih parametara.

Komponenta PC2 je obuhvatila 20 % ukupne varijanse podataka i pokazuje umereno pozitivna opterećenja za lokaciju (0,67), UkSM (0,68), Ukl (0,78), BPK (0,76), kojima dominira Cha (0,82), i visoko-negativno opterećenje za o-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (-0,81). Ova komponenta se može uslovno nazvati kao „biološka“ iz dva razloga. Prvi je da biohemijska potrošnja kiseonika (BPK) predstavlja količinu kiseonika koju troše mikroorganizmi vodene sredine za oksidaciju organske materije. Drugi razlog je koncentracija hlorofila-a koja opisuje rast biomase fitoplanktona (Cha) i zavisi od dostupnosti fosfora u obliku ortofosfata u vodnom telu [186].

Treća glavna komponenta pokriva 21 % ukupne varijanse i ima visoka pozitivna opterećenja (0,71 – 0,87) za EPr, UkTV i Ca<sup>2+</sup> i visoko negativno opterećenje (-0,88) za T. Komponenti se mogu pripisati parametri tvrdoće vode [187] jer je poznato da ukupnu tvrdoću vode najvećim delom određuje sadržaj kalcijuma i njegovih soli u vodi.

Poslednjom glavnom komponentom, koja čini oko 13 % ukupne varijanse, dominiraju parametri koji variraju u zavisnosti od kvaliteta zemljišta iz sliva (UkRM, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Pošto je dominantna planktonska grupa u Dunavu *Bacillariophyceae-Chlorophyceae* [188], visoko negativno opterećenje SiO<sub>2</sub> (-0,79) sa UkRM može biti rezultat potrošnje rastvorenog silicijum-dioksida od strane fitoplanktona (silikatnih algi) kao strukturnog materijala, što može biti ograničavajući faktor za njihov rast [189].

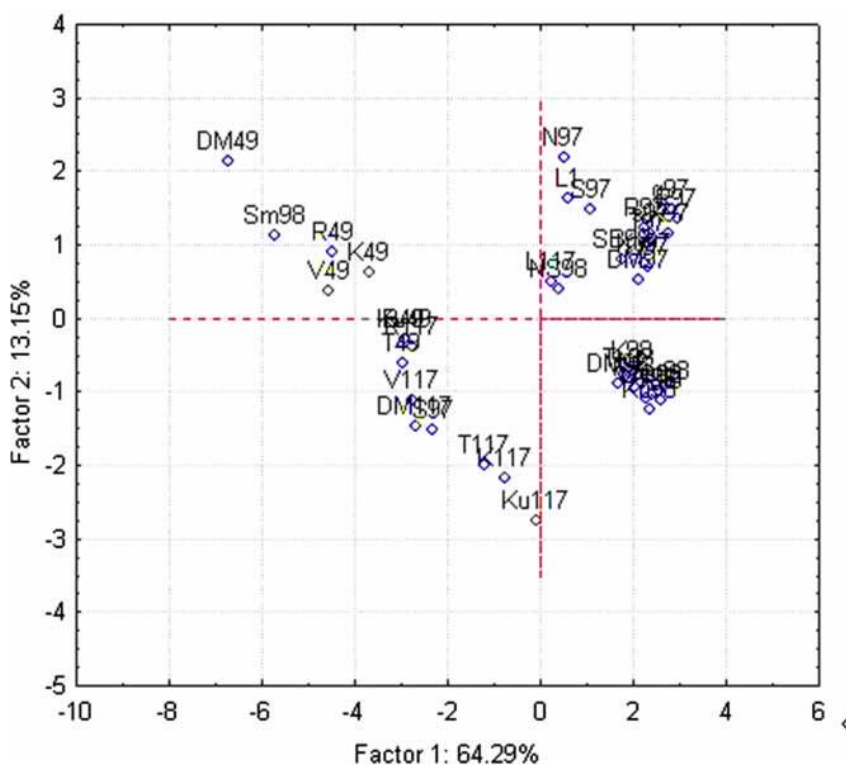
**Tabela 4.1** Varimaks rotacija faktora za 28 izabranih hidroloških, izotopskih i podataka o kvalitetu vode reke Dunav [4]

Parametar	Glavne komponente			
	PC1(25%)	PC2(20%)	PC3(21%)	PC4(13%)
Lokacija	-0,164543	<b>0,668781</b>	-0,369782	-0,342468
Protok	<b>0,835351</b>	0,062906	0,474067	0,114403
T	-0,363034	-0,219726	<b>-0,877105</b>	0,017062
pH	-0,341278	0,462642	0,592898	-0,285360
EPr	-0,284355	-0,079621	<b>0,871586</b>	0,130647
UkTV	0,540583	0,100313	<b>0,713156</b>	-0,322491
UkSM	0,526588	<b>0,683926</b>	0,107192	0,006622
UkM	0,300414	0,519125	0,547381	0,486188
UkI	0,009131	<b>0,778037</b>	0,242875	0,079036
UkRM	0,087203	0,453372	0,212365	<b>0,791228</b>
Cha	-0,322396	<b>0,817367</b>	0,043037	0,151959
HPK	0,171803	0,036703	-0,116784	-0,569868
BPK	0,209714	<b>0,755023</b>	-0,090973	0,306210
RKs	0,265399	0,585053	0,629628	0,025652
MTN	0,612864	0,649589	0,273519	-0,009049
Ca <sup>2+</sup>	0,350285	0,093399	<b>0,862388</b>	-0,245614
Mg <sup>2+</sup>	<b>-0,948945</b>	-0,073837	-0,114938	0,000550
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,069701	-0,165879	-0,043349	<b>0,771036</b>
SiO <sub>2</sub>	-0,017897	-0,069027	0,534974	<b>-0,794213</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,319198	0,136224	<b>0,750434</b>	0,229577
KN	-0,349115	0,316890	-0,497565	0,648519
o-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,048317	<b>-0,809379</b>	-0,202451	0,178406
P	<b>0,671411</b>	-0,208114	0,319734	0,045852
Na <sup>+</sup>	<b>0,786329</b>	-0,202126	-0,096724	-0,188196
K <sup>+</sup>	<b>0,861508</b>	-0,133561	-0,070602	-0,188191
Mn <sup>2+</sup>	<b>0,828077</b>	0,322836	0,223117	-0,116324
Fe <sup>2+</sup>	<b>0,773619</b>	0,345203	0,261557	-0,031915
δ <sup>18</sup> O	-0,544580	-0,545488	0,001330	-0,344147

Na osnovu dobijenih rezultata, prirodni i antropogeni uticaji na hemijski kvalitet reke Dunav u Srbiji nisu konkretno razdvojeni. U prilog tome ni faktor korelacije za  $\delta^{18}\text{O}$  nije od veće značajnosti ni u PC1 i PC2 (-0,55). Razlog je verovatno zbog činjenice da voda u reci potiče iz različitih izvora, nedavne padavine i/ili podzemne vode. Izotopski sastav reke je tada određen doprinosima svake komponente zajedno sa njihovim karakterističnim sadržajem izotopa.

Generalno, upoređujući rezultate PCA analize sa ranije objavljenim radom o Dunavu, Simeonov i dr. [187], sve glavne komponente su klasifikovane kao prirodne. Kao antropogena komponenta bi se mogla uslovno kategorisati PC2 s obzirom na to da je jedan od dominantnih parametara sadržaj nitrata za koje je poznato da su uglavnom poreklom od aktivnosti čoveka. Međutim, pošto u ovoj komponenti dominiraju parametri tvrdoće vode, ova komponenta je klasifikovana ipak kao prirodna. Ovakvo objašnjavanje glavnih faktora, koji opisuju strukturu podataka je uporedivo sa rezultatima sa lokacije Galati (Rumunija) na području ušća Dunava [187].

PCA analiza podataka (Slika 4.1) dobijena za 39 lokacija tokom četiri kampanje istraživanja pokazuje stepen diskriminacije između dva skupa uzoraka, pri čemu prva i druga komponenta čine 64 % i 13 % od ukupne varijanse. Pokazano je da je sezona u kojoj su izvršena merenja bila najrelevantniji faktor koji utiče na razlike u kvalitetu vode Dunava na uzorkovanim mestima. Uzorci iz septembra 2007. i septembra 2008. godine se izdvajaju od uzoraka iz novembra 2007. i aprila 2009. pri čemu je najvažniji faktor koji utiče na kvalitet vode protok reke.



**Slika 4.1** Dijagram rotiranih PC1 i PC2 faktorskih opterećenja za sve profile uzorkovanja. Brojevi u klasterima na dijagramu odgovaraju istraživanjima koja su izvršena u septembru 2007. (97), novembru 2007. (117), septembru 2008. (98) i aprilu 2009. (49). Lokacije uzorkovanja označene slovima date su u tabeli 3.5.

## 4.2 Fizičko-hemijski, hidrološki i biološki parametri kvaliteta Dunava

Varijacije svih fizičko-hemijskih i bioloških parametara reke Dunav i pritoka su prikazani u tabelama 4.2 (Dunav, 2007-2009), 4.3 (Dunav, 2018. godina) i 4.4 (pritoke Dunava, 2018. godine).

**Tabela 4.2** Varijacije opštih fizičko-hemijskih i bioloških parametara reke Dunav i pritoka u periodu 2007-2009. godine [4]

Parametar	Jedinica	Dunav	Tisa	Sava	V. Morava
		Min-maks.			
T	°C	7,3-23,9	20,6-25,1	22,1-26,2	18,9-22,1
pH		7,06-8,21	7,11-7,79	7,70-7,93	7,51-7,53
EPr	µS/cm	323-449	387-445	365-392	398-495
RKs	mg/l	5,10-11,00	4,0-6,8	6,5-9,5	4,0-6,6
Saturacija	%	59-115	49,0-78,6	73,8-117,0	46,0-73,3
Alk	mmol/l	2,90-4,60	2,3-2,7	3,3-3,8	4,2-4,3
Cha	µg/l	0,15-53,3	2,3-7,1	0,9-2,5	11,8-118,4
SiO <sub>2</sub>	mg/l	1,7-10,5	2,5-5,0	4,3-7,3	0,5-3,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,6-2,04	0,1-0,3	0,4-0,7	0,3-0,7
P	mg/l	0,024-0,234	0,089-0,104	0,048-0,114	0,239-0,252
o-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,024-0,084	0,06-0,098	0,044-0,056	0,066-0,156

**Tabela 4.3** Varijacije opštih fizičko-hemijskih i bioloških parametara reke Dunav 2018. godine [180]

Parametar	Jedinica	Dunav	Dunav-Bezdan	
		Min-maks.	9.5.2018.	6.6.2018.
T	°C	2,0-30,1	20,2	24,4
pH		7,21-8,79	8,79	8,76
EPr	µS/cm	313-600	350	355
RKs	mg/l	5,59-17,70	16,20	11,50
Saturacija	%	70-146	146	139
Alk	mmol/l	2,33-4,02	2,80	2,74
Cha	µg/l	<1-100,5	100,5	84,4
SiO <sub>2</sub>	mg/l	0,8-8,7	1,4	2,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,38-2,54	0,80	0,86
P	mg/l	0,04-0,46	0,088	0,064
o-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	<0,01-0,10	<0,01	<0,01



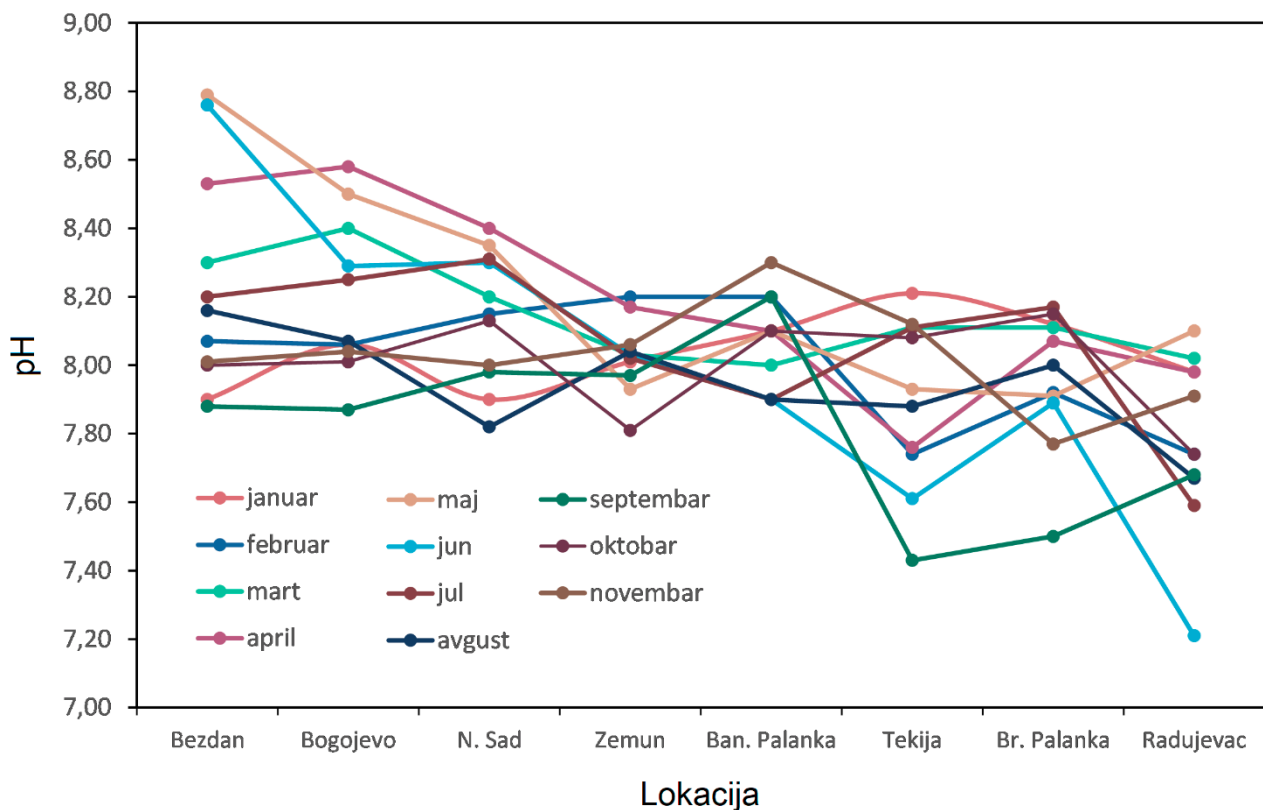
**Tabela 4.4** Varijacije opštih fizičko-hemijskih i bioloških parametara pritoka Dunava 2018. godine [180]

Parametar	Jedinica	Tisa	Sava	V. Morava
		Min-maks.		
T	°C	2,4-27,3	4,5-27,0	2,4-25,0
pH		7,57-8,23	7,43-8,32	7,43-8,56
EPr	μS/cm	307-617	322-614	286-560
RKs	mg/l	6,10-13,50	6,26-17,29	6,64-15,47
Saturacija	%	73-110	73-97	81-116
Alk	mmol/l	1,90-3,40	3,00-5,96	2,52-4,96
Cha	μg/l	<1-34,2	<1-12,1	2,7-177,4
SiO <sub>2</sub>	mg/l	2,2-11,5	2,4-14,9	3,5-16,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,05-1,40	0,30-1,10	0,60-2,00
P	mg/l	0,04-0,32	0,01-0,20	0,10-0,40
o-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,02-0,08	0,01-0,09	0,04-0,14

Period uzorkovanja je generalno praćen različitim vremenskim prilikama koje su imale najviše uticaja na protok reka. Očigledan primer je lokacija Donji Milanovac (991 rkm) na kojoj je izmeren protok varirao od oko 3000 m<sup>3</sup>/s (u septembru 2007. i 2008) do čak 10000 m<sup>3</sup>/s (u aprilu 2009).

Vrednosti parametra kvaliteta vode koje pružaju informacije o fizičkim i biohemijskim procesima koji kontrolišu produkciju i razgradnju organske materije u vodnom telu su: temperatura, rastvoreni kiseonik, pH vrednost i elektrolitička provodljivost. Raspodela temperature vode u toku longitudinalnih istraživanja je bila u opsegu tipičnom za sezonu istraživanja sa minimalnom varijacijom tokom svake kampanje, kako u Dunavu, tako i pritokama. Za sve analizirane uzorke normalni prirodni puferski kapacitet Dunava i njegovih pritoka je potvrđen vrednostima pH i alkaliteta u svim periodima monitoringa. Vrednosti iz perioda 2007-2009. pokazuju trend blagog opadanja pH od uzvodnih profila do Tekije i Kladova koji je potvrđen i 2018. godine (Slika 4.2).

Značajnije fluktuacije u vrednostima elektrolitičke provodljivosti nisu primećene u ranijim ispitivanjima (2007-2009). Veća odstupanja od prosečnih su ipak detektovana 2018. godine: 600 μS/cm za Dunav (Bezdan, mart), Tisu 617 μS/cm (decembar), Savu 614 μS/cm (oktobar) i V. Moravu 560 μS/cm (novembar). Visoka elektrolitička provodljivost vode Dunava na profilu Bezdan je najverovatnije uzrokovana niskim proticajem od 1710 m<sup>3</sup>/s, višom koncentracijom bikarbonata i maksimalnim koncentracijama kalcijuma (82,6 mg/l) i hlorida (41,6 mg/l) registrovanim te godine na celom toku Dunava. Visoke provodljivosti pritoka Dunava takođe mogu biti posledica istih uslova.



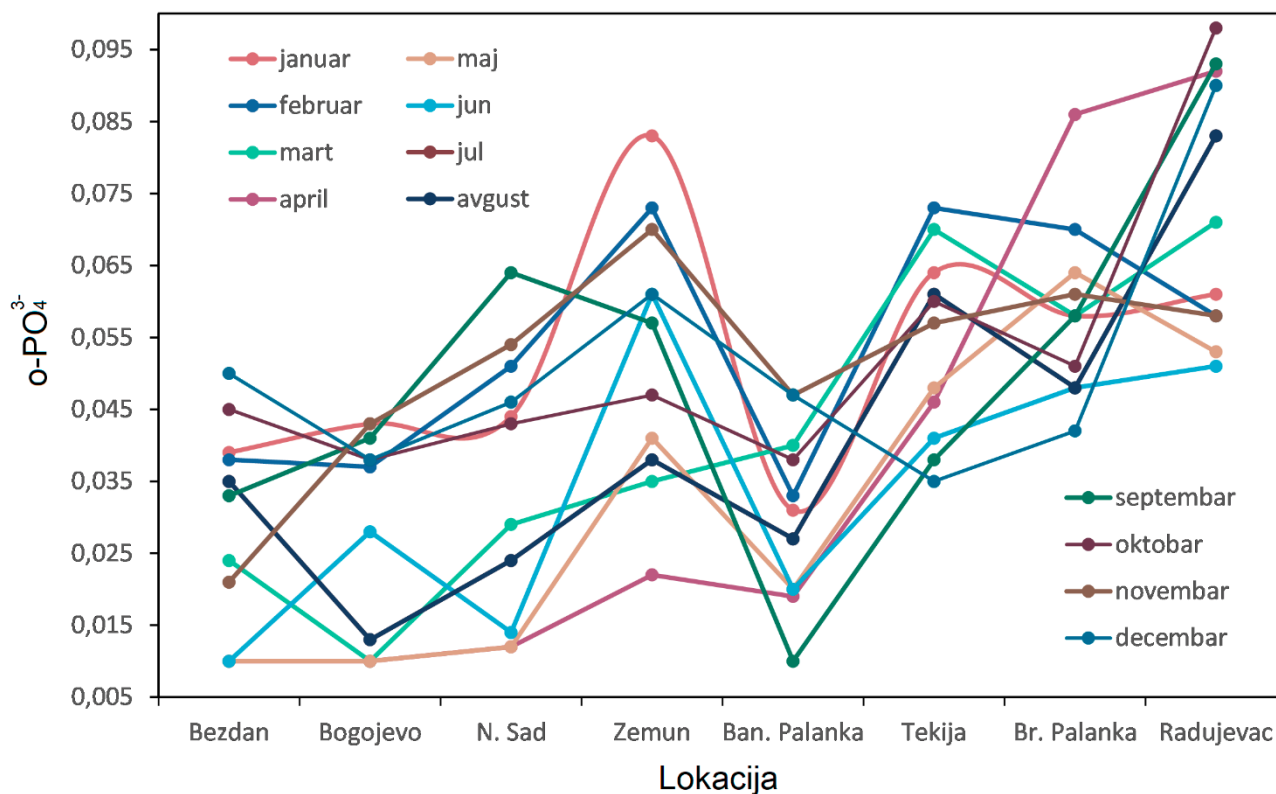
**Slika 4.2** Varijacije pH vrednosti Dunava tokom 2018. godine

U površinskom sloju vode sadržaj rastvorenog kiseonika se kretao u opsegu karakterističnom za period uzorkovanja. Više vrednosti izmerene su tokom hladnijih perioda jer je na nižim temperaturama i veća rastvorljivost kiseonika u vodi. Saturacija rastvorenog kiseonika je pokazivala 59-115 % zasićenosti duž Dunava, u pritokama 46-117 %, a na području Đerdapske akumulacije ispod 100 %. Međutim, u novijim merenjima (2018) je zasićenost kiseonikom iznosila čak 146 i 139 % na profilu Bezdán u maju i junu (Tabela 4.3, Slika 4.4). Ove vrednosti su znatno iznad prosečnih, a posledica su intenzivnih procesa fotosinteze o čemu će biti reči u kasnijim poglavljima.

Detektovane koncentracije kalcijuma i magnezijuma zavisile su od sezonskih varijacija, odnosno od količine vode u rekama. Ustanovljen je njihov konstantan molarni odnos (2,0-2,5) koji ukazuje na karbonatno poreklo iz litologije sliva. Sadržaj hlorida se tokom monitoringa 2007-2009. kretao u opsegu od 0,4-0,6 mmol/l i opadao je sa povećanjem protoka reke kao posledice sezonskih hidroloških uslova. Međutim, isti trend u Dunavu nije uspostavljen prema podacima iz 2018. godine.

Analizama je utvrđeno da su povišene koncentracije nitrata izmerene uzvodno od brane Đerdap 1 na profilu Donji Milanovac (2,04 mg/l) u novembru 2007. godine i u zimskom periodu 2018. na celom toku Dunava i pritoka kada je prosečna koncentracija u Dunavu iznosila 1,80 mg/l.

U okviru analize fosforne komponente određivan je sadržaj ortofosfata i ukupnih fosfata. Koncentracije ovih parametara u Dunavu i pritokama (Tabela 4.2) su bile slične u svim ciklusima monitoringa, uključujući i 2018. godinu (Tabele 4.3 i 4.4). Primetan je rastući trend u nizvodnom toku zbog uticaja uspora reke kada Dunav postepeno menja režim u akumulaciju (Slika 4.3).



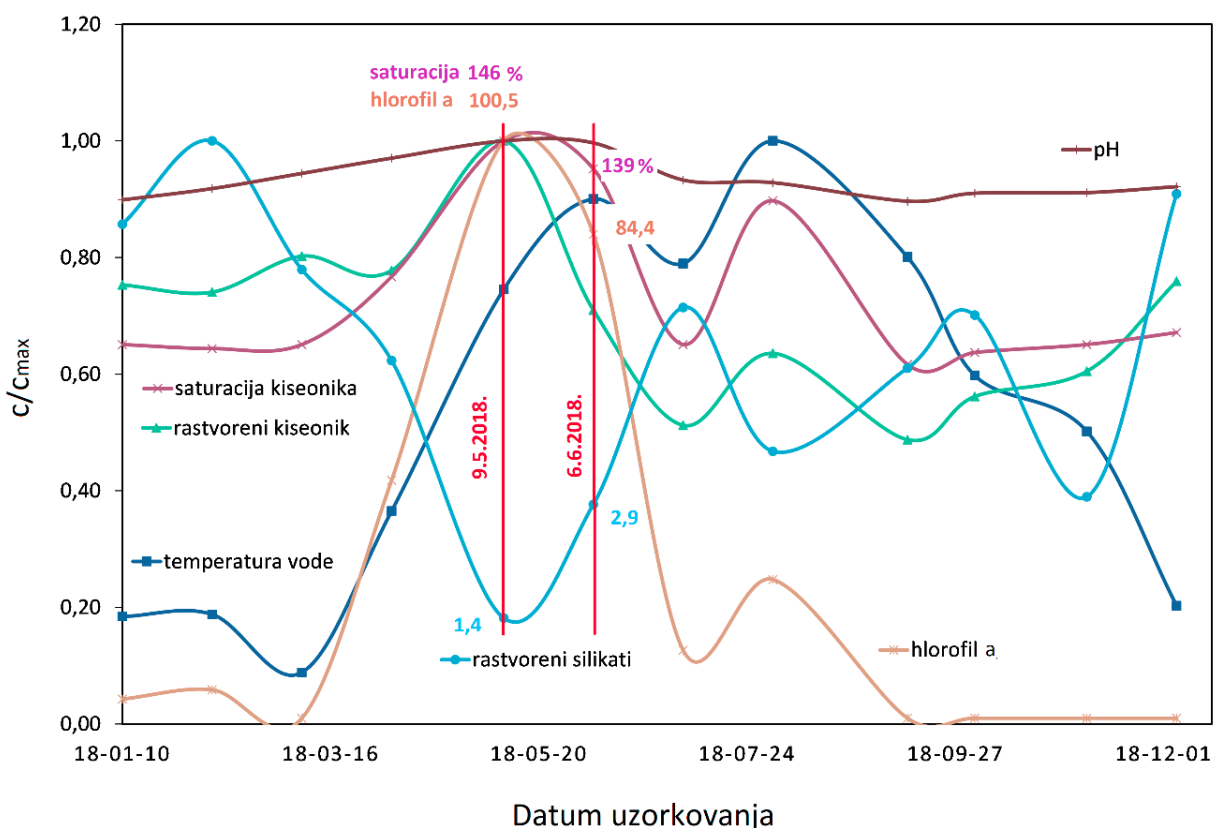
**Slika 4.3** Varijacije vrednosti ortofosfata Dunava tokom 2018. godine

Prostorna raspodela rastvorenih silikata (1,7-10,5 mg/l) u ranijim ispitivanjima je ukazivala na nešto niži sadržaj u akumulaciji Đerdap i pritokama Dunava, što je potvrđeno i 2018. godine.

Istovremeno sa analizama fizičko-hemijskih parametara analiziran je sadržaj hlorofila-a u suspenziji planktona. Sadržaj hlorofila-a u slatkovodnim telima je široko prihvaćeni pokazatelj kvaliteta vode, jer čini 1-2 % suve mase planktonskih algi, tako da njegova koncentracija može poslužiti kao indikator biomase fitoplanktona, odnosno primarne produkcije i nivoa trofije za reke. Tokom ranijih merenja (2007-2009) zabeležena koncentracija hlorofila-a je opadala duž toka reke (53,3-0,15 µg/l) i ostala na niskom nivou (<10 µg/l) u nizvodnom delu Dunava u svim kampanjama, što ukazuje na nisku biomasu fitoplanktona. Više koncentracije su detektovane samo na uzvodnim lokacijama (32,3-53,3 µg/l) u septembru 2007. kada je registrovana i povećana saturacija kiseonika (>100 %) ukazujući na povećanu primarnu produkciju.

Pošto se sadržaj rastvorenog kiseonika nije značajno menjao na celom toku Dunava, niska koncentracija hlorofila u Đerdapskoj akumulaciji može biti objašnjena povećanom količinom vode u reci. Od pritoka Dunava najviša koncentracija hlorofila od 118  $\mu\text{g/l}$  je zabeležena u pritoci Velika Morava u septembru 2007. (Tabela 4.2) i čak od 177  $\mu\text{g/l}$  u junu 2018. godine, koja ukazuje na veoma produktivan sistem (Tabela 4.4).

Veoma visoka vrednost hlorofila-a (100,5  $\mu\text{g/l}$  i 84,4  $\mu\text{g/l}$ ) je utvrđena i na profilu Bezdán maja i juna meseca 2018. godine (Tabela 4.3, Slika 4.4). Tada su izmerene i maksimalne vrednosti na celom toku parametara kao što su: pH, saturacija kiseonikom, a minimalne koncentracije rastvorenih silikata, azotne i fosforne komponente (Tabela 4.3). Za letnju sezonu su detektovane neobično visoke vrednosti rastvorenog kiseonika. Svi navedeni podaci predstavljaju indicaciju za dominaciju silikatnih algi koje su obuhvaćene hlorofilom kao parametrom koji opisuje kompletnu biomasu fitoplanktona. Nizak sadržaj rastvorenih silikata može biti objašnjen takođe visokim sadržajem silikatnih algi koje su ih asimilirale u strukturu svog omotača (Slika 4.4). Takođe, nizak sadržaj azotne i fosforne komponente, a visok rastvorenog kiseonika ukazuju na приметно produktivan ekosistem koji za posledicu ima aktivne i intenzivne procese fotosinteze na koje direktno ukazuje veoma visoka zasićenost kiseonikom.



**Slika 4.4** Varijacije parametara kvaliteta vode Dunava na lokaciji Bezdán 2018. godine

### 4.3 Prostorna i vremenska varijacija stabilnih izotopa rečne vode Dunava na delu toka kroz Republiku Srbiju

Vrednosti stabilnih izotopa (Tabela 4.5, Slika 4.5) su pokazale značajne promene u zavisnosti od kampanje, kako u Dunavu (od -10,7 do -9,5 ‰ za  $\delta^{18}\text{O}$  i od -73,7 do -67,1 ‰ za  $\delta^2\text{H}$ ), tako i u pritokama (od -9,1 do -8,5 ‰ za  $\delta^{18}\text{O}$  i od -69,4 do -59,4 ‰ za  $\delta^2\text{H}$ ). Najviše vrednosti  $\delta^{18}\text{O}$  u Dunavu izmerene su u septembru 2008. godine (Slika 4.5).

**Tabela 4.5** Opseg vrednosti svih ispitivanih izotopskih odnosa u Dunavu i pritokama [4]

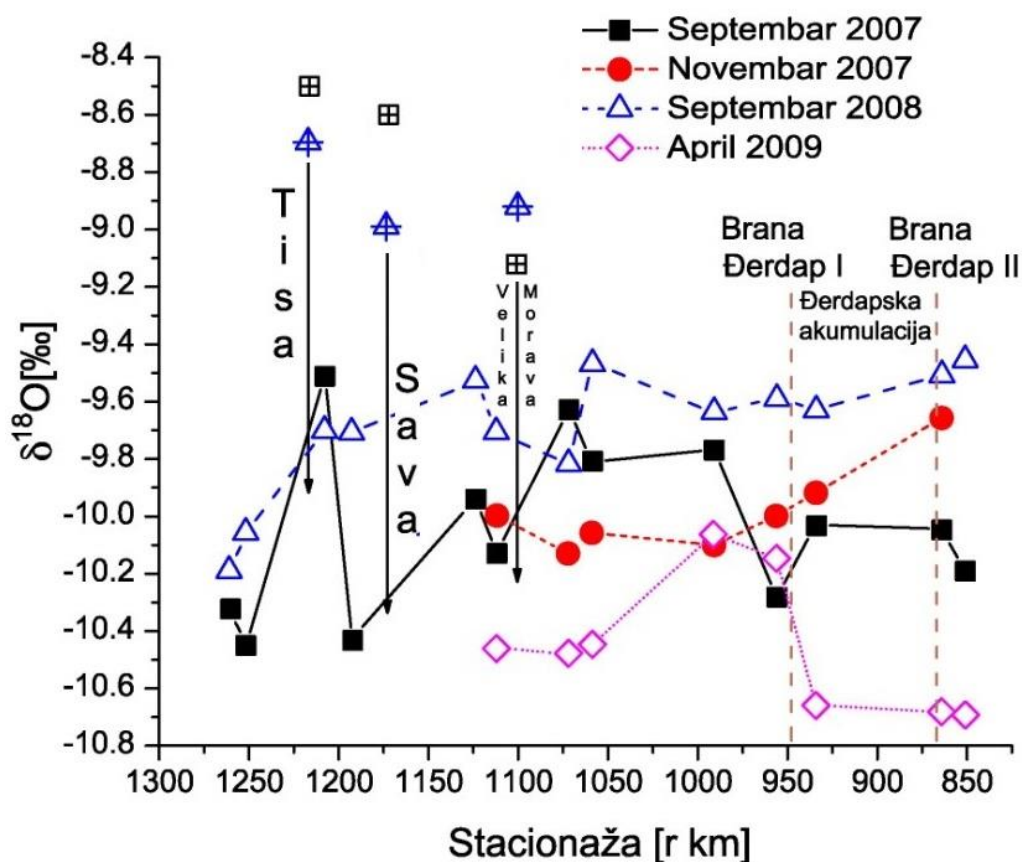
Parametar	Dunav		Pritoke		
	Min.	Maks.	Tisa	Sava	V. Morava
$\delta^{18}\text{O}$	-10,7	-9,5	-8,7 do -8,5	-9,0 do -8,6	-9,1 do -8,9
$\delta^2\text{H}$	-73,7	-67,1	-67,7 do -60,7	-63,1 do -59,4	-69,4 do -66,2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	-13,5	-3,4			
$\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$	-28,9	-27,4			
$\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$	4,6	6,0			
C/N	9,0	16,2			

Vrednosti  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  nisu ukazivale na izražen proces isparavanja u Dunavu za razliku od pritoka, čiji izotopski sastav vode je ukazivao na obogaćeniji sadržaj težim izotopima dok su lakši izotopi usled izotopske frakcionacije prešli procesom isparavanja u gasovitu fazu. Veće izotopske vrednosti  $\delta^{18}\text{O}$  su zabeležene tokom režima niske vode i obratno (koeficijent korelacije  $r=-0,51$ ,  $n=41$ ).

Najveća promena u izotopskom sadržaju  $\delta^{18}\text{O}$  se pojavila posle ušća Tise, što ukazuje na uticaj najveće drenažne površine (157,174 km<sup>2</sup>) od svih Dunavskih pritoka i njenih obogaćenih izotopskih sadržaja (septembar 2007. godine).

Uočljivo povećanje od 0,7–0,9 ‰  $\delta^{18}\text{O}$  između profila Lednici (1261 rkm, pre ušća Tise) i lokacije Radujevac (851 rkm, posle brane Đerdap II) uglavnom je rezultat smanjenja oticanja sa Alpa i povećanja uticaja padavina i količine vode sa nižih nadmorskih visina. Tokom kampanje u septembru 2007. godine, uzdužna promenljivost sadržaja  $\delta^{18}\text{O}$  u Dunavu na lokaciji 8 rkm posle ušća Tise je bila očigledna, ukazujući na nepotpuno mešanje što je u skladu sa istraživanjem od avgusta 2004. godine [190] koje dodatno potvrđuje da je vrednost  $\delta^{18}\text{O}$  izuzetno osetljiv parametar za određivanje stepena mešanja u rekama.

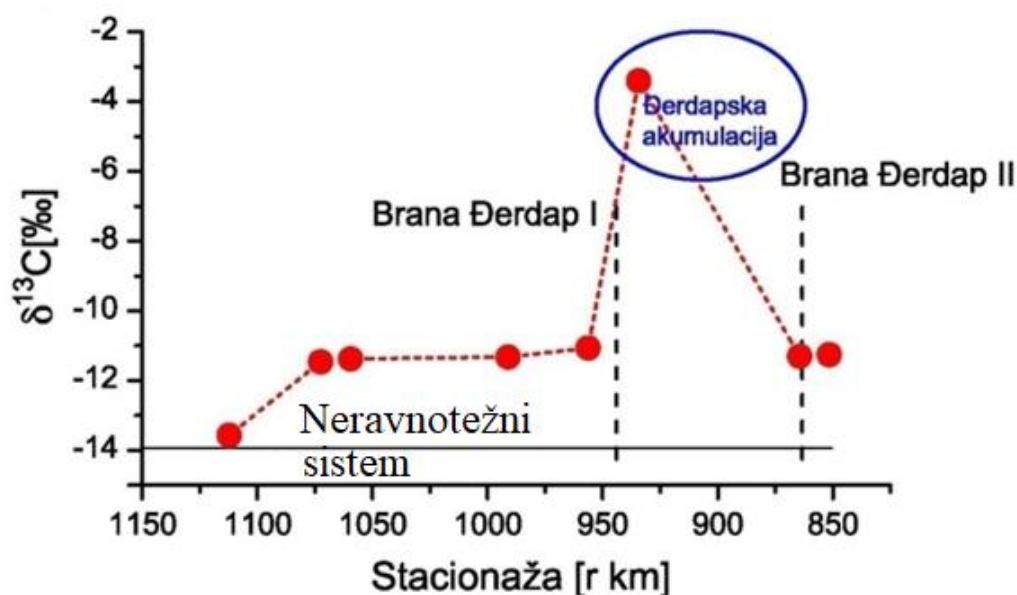
Promenljiva vrednost  $\delta^{18}\text{O}$  u Đerdapskoj akumulaciji između dve brane u odnosu na vrednost u gornjem toku reke može biti vezana za uslove režima hidroelektrane (dotok i isticanje) jer negativna korelacija koja je postojala između  $\delta^{18}\text{O}$  vrednosti i protoka je primetno povećana ( $r = -0,72$ ,  $n = 15$ ) u poređenju sa samom rekam [4].



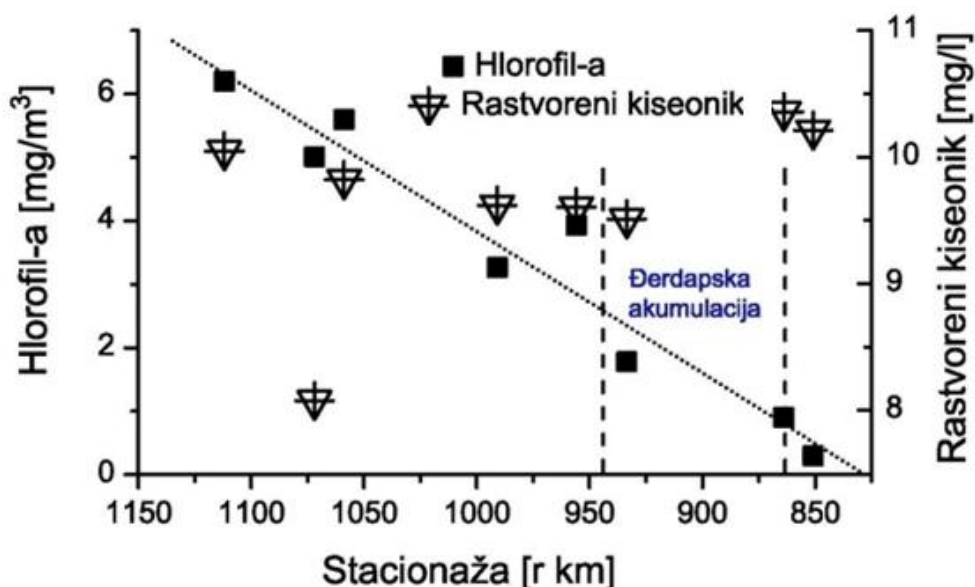
**Slika 4.5** Sadržaj izotopa kiseonika-18 u Dunavu i pritokama tokom posmatranih kampanja (2007-2009) [4]

Izotopski sastav  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  tokom longitudinalnog istraživanja u aprilu 2009. godine bio je prilično ujednačen. Na većini lokacija Dunava (Ram, Veliko Gradište, Donji Milanovac, Tekija, Kusjak i Radujevac) vrednosti  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  su se kretale u uskom rasponu oko  $-11,3 \pm 0,1$  ‰, odnosno između  $-10$  i  $-12$  ‰, opsegu tipičnom za evropske basene sedimentarnog tipa sa C3 vegetacijom (Slika 4.6) [4].

Detektovane vrednosti  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  su se nalazile iznad linije koja predstavlja neravnotežni sistem sa polovinom  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  nastalom od  $\text{CO}_2$  iz zemljišta kao posledica razgradnje C3 biljne organske materije ( $\delta^{13}\text{C}$  oko  $-28$  ‰), i druge polovine koja potiče iz rastvorenih karbonata sa tipičnim  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ca}}$  od  $0,0$  ‰. To znači da većina  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vodi poreklo od rastvaranja karbonata iz litologije sliva. Ipak, najniža vrednost  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  od  $-13,5$  ‰ na lokaciji Smederevo verovatno je uzrokovana dodatnim biogenim  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}} = -28,9$  ‰) koji pomera  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ka negativnim vrednostima ( $-14 \pm 2$  ‰) pri pH vrednostima ispod 7,5 [191].



**Slika 4.6** Vrednosti  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  reke Dunav tokom ispitivanja u aprilu 2009. [4]. Linija predstavlja neravnotežni sistem sa jednom polovinom  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  koji potiče od razgradnje organske materije sa  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  od  $-27,9\text{‰}$  i drugom polovinom koja dolazi od rastvaranja karbonata sa  $^{13}\text{C}_{\text{Ca}}$  od  $0\text{‰}$ .



**Slika 4.7** Poređenje vrednosti hlorofila-a i rastvorenog kiseonika reke Dunav tokom ispitivanja u aprilu 2009. [4]



Na profilu Kladovo (Đerdapska akumulacija) je utvrđen izotopski sastav za  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  od  $-3,4\text{‰}$  koji je blizu vrednosti uobičajenim za prirodna jezera [192]. U većini eutrofnih jezera, dominantni faktor koji kontroliše izotopski sastav  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  je raspadanje organske materije i fotosintetička asimilacija usled primarne produkcije. Pošto organizmi preferencijalno asimiliraju izotop  $^{12}\text{C}$  u primarnoj produkciji, ovaj proces rezultira povećanjem vrednosti rezidualnog  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  [193]. Izmerena vrednost je stoga verovatno posledica menjanja režima Dunava iz reke u jezero usled povećanog uspora (srednja i maksimalna brzina vode je iznosila 0,33 i 0,47 m/s), a ne posledica primarne produkcije jer je odgovarajuća koncentracija hlorofila-a bila niska (1,75  $\mu\text{g/l}$ ) ukazujući na nisku biomasu fitoplanktona generisanu na relativno niskim temperaturama (oko  $11^\circ\text{C}$ ) [4].

Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  su se kretale u uskom opsegu od  $-27,4$  do  $-28,9\text{‰}$  (prosečno  $-27,9\pm 0,5\text{‰}$ ), ukazujući da reka Dunav sadrži čestičnu organsku materiju sa izotopno lakim organskim ugljenikom  $\delta^{13}\text{C} = -28$  do  $-26\text{‰}$  [194], što je u skladu sa ranije utvrđenim vrednostima u delti Dunava oko  $\delta^{13}\text{C} = -27,5\pm 0,9\text{‰}$  [195].

$\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  vrednosti su povezane sa relativno visokim odnosima C/N (9,0 – 16,2), što sugerise da je u rano proleće veliki deo čvrste organske materije poreklom iz alohtone materije, vrste koje su naknadno dospele na određeno stanište pod antropogenim uticajem [44]. Vrednosti  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$  u Dunavu rasle su sa  $4,6\text{‰}$  na  $6,0\text{‰}$  u donjem toku od Beograda do Donjeg Milanovca sa umerenim padom koncentracije nitrata i povećavanjem protoka. Ovi podaci takođe potvrđuju da je čestična organska materija u reci uglavnom poreklom iz okolnog zemljišta [52].

#### 4.4 Primena ANN za predviđanje fizičko-hemijskih parametara kvaliteta reke Dunav

Ovo poglavlje je posvećeno prostornom predviđanju parametara kvaliteta reke Dunav na neaktivnim monitoring lokacijama, razvojem i optimizacijom modela zasnovanih na neuronskim mrežama. Optimizacija modela je izvršena kroz tri koraka, tj. na osnovu: prostorne raspodele mernih tačaka, vremenske raspodele dostupnih podataka i finalnog odabira ulaznih promenljivih. Podaci korišćeni za ANN modelovanje dobijeni su monitoringom kvaliteta vode (RHMZ) reke Dunav kroz Srbiju u periodu 2002 – 2011. na 17 monitoring lokacija (ML) (Slika 3.2). Razvijena su dva tipa ANN modela koji su detaljno opisani u poglavlju 3.1.2 [5].

Za selekciju i procenu značajnosti odabranih ulaznih promenljivih simultanih modela je primenjena tehnika Monte Karlo simulacije. Analiza performansi dobijenih modela je utvrđena testiranjem, poređenjem modelovanih i eksperimentalno izmerenih vrednosti. ANN modeli koji su dali najbolje rezultate upoređeni su sa konvencionalnim modelima korišćenjem statističkih indikatora performansi modela.



U nastavku će biti detaljno opisani rezultati predviđanja parametara kvaliteta vode svih predstavljenih tipova ANN modela i predložena strategija kojom će se za svaki parametar kvaliteta dobiti model sa najboljim performansama.

ST modeli su kreirani samo za jednu neaktivnu monitoring stanicu Apatin, pri čemu su podaci sa lokacija Bezdan i Bogojevo obrađeni kao uzvodna i nizvodna ML (Poglavlje 3.1.2). Performanse ovog tipa modela dobijene testiranjem su prikazane u tabeli 4.6 (ST-SO model), tabeli 4.7 (ST-SimO model) i tabeli 4.8 (MCS optimizacija ST-SimO modela) [5].

**Tabela 4.6** Performanse ST-SO modela dobijene testiranjem predviđanja PKV na ML Apatin korišćenjem podataka sa ML Bezdan i Bogojevo

PKV	Jedinica	SO modeli				
		U-S-I <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	MAE	RMSE	NSE
T	°C	2-5-1	0,978	0,67	1,06	0,963
UkSM	mg/l	2-5-1	0,579	5,60	6,76	0,466
UkTV	mg/l	2-7-1	0,810	9,73	11,41	0,589
CO <sub>2</sub>	mg/l	2-3-1	0,980	0,07	0,14	0,970
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	2-3-1	0,922	9,89	13,74	0,847
Alk	mg/l	2-5-1	0,711	7,11	10,82	0,617
pH	-	2-6-1	0,927	0,10	0,12	0,849
EPr.	μS/cm	2-4-1	0,968	10,55	13,15	0,940
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	2-3-1	0,869	0,16	0,20	0,802
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	2-9-1	0,891	0,007	0,008	0,890
P	mg/l	2-4-1	0,801	0,009	0,012	0,681
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	2-5-1	0,943	2,01	2,36	0,845
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	2-7-1	0,006	1,52	1,82	-0,847
Cl <sup>-</sup>	mg/l	2-5-1	0,646	1,03	1,49	0,501
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	2-3-1	0,672	3,17	3,58	0,190
HPK	mg/l	2-3-1	0,728	0,65	0,82	0,450
BPK	mg/l	2-7-1	0,903	0,38	0,47	0,894
RKs	mg/l	2-4-1	0,841	0,56	0,71	0,772
<b>Sveukupni NSE</b>						<b>0,64</b>

<sup>a</sup>ANN topologija: broj neurona u ulaznom-skrivenom-izlaznom sloju

**Tabela 4.7** Performanse ST-SimO modela dobijene testiranjem predviđanja PKV na ML Apatin korišćenjem podataka sa ML Bezdan i Bogojevo

PKV	Jedinica	SimO modeli (36-17-18) <sup>a</sup>			
		<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>MAE</i>	<i>RMSE</i>	<i>NSE</i>
T	°C	0,740	3,06	3,55	0,586
UkSM	mg/l	0,205	6,67	8,52	0,151
UkTV	mg/l	0,721	6,04	10,15	0,674
CO <sub>2</sub>	mg/l	0,960	0,09	0,21	0,927
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,805	13,48	17,94	0,740
Alk	mg/l	0,607	6,93	11,70	0,552
pH	-	0,868	0,11	0,15	0,755
EPr.	µS/cm	0,781	28,59	36,00	0,554
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,759	0,22	0,28	0,637
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,348	0,017	0,023	-0,013
P	mg/l	0,753	0,010	0,014	0,556
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	0,719	2,71	4,24	0,501
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	0,181	1,14	1,64	-0,504
Cl <sup>-</sup>	mg/l	0,375	1,54	2,15	-0,042
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	0,814	4,57	5,23	-0,726
HPK	mg/l	0,650	0,52	0,68	0,621
BPK	mg/l	0,726	0,53	0,78	0,706
RKs	mg/l	0,812	0,54	0,74	0,752
				<b>Sveukupni <i>NSE</i></b>	<b>0,41</b>

<sup>a</sup>ANN topologija: broj neurona u ulaznom-skrivenom–izlaznom sloju

Rezultati u tabelama ukazuju da ST-SO model ima bolje performanse ( $NSE=0,64$ ) u odnosu na ST-SimO ( $NSE=0,41$ ) ali i da je simultani model dobra polazna tačka za dalju optimizaciju, s obzirom na to da je predviđanje 2/3 parametara ocenjeno sa zadovoljavajućom tačnošću, uzimajući u obzir *NSE* vrednosti.

U sledećem koraku je primenjena MCS simulacija za selekciju najneophodnijih ulaznih promenljivih. Dobijene PDF vrednosti za 36 ulaznih podataka obrađenih ST-SimO modelom, kao i vrednosti Kolmogorov-Smirnov testa (kao vrednosti značajnosti –  $p$ ) za izbor najbolje PDF su prikazane u tabeli 4.9. Performanse ovako konfigurisanog modela su prikazane u tabeli 4.8.

**Tabela 4.8** Performanse MCS optimiziranih ST-SimO modela dobijenih testiranjem predviđanja PKV na ML Apatin korišćenjem podataka sa ML Bezdani i Bogojevu

PKV	Jedinica	MCS optimizovani SimO modeli (18-10-18) <sup>a</sup>			
		<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>MAE</i>	<i>RMSE</i>	<i>NSE</i>
T	°C	0,837	0,59	0,80	0,712
UkSM	mg/l	0,059	10,72	12,75	-0,902
UkTV	mg/l	0,663	8,53	10,85	0,628
CO <sub>2</sub>	mg/l	0,925	0,08	0,14	0,966
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,710	13,56	19,91	0,680
Alk	mg/l	0,660	6,19	10,43	0,644
pH	-	0,900	0,10	0,13	0,833
EPr.	µS/cm	0,633	28,40	38,58	0,488
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,621	0,28	0,36	0,388
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,525	0,014	0,020	0,279
P	mg/l	0,624	0,018	0,019	0,170
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	0,700	2,96	4,36	0,472
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	0,257	1,76	2,01	-1,263
Cl <sup>-</sup>	mg/l	0,358	1,42	1,76	0,300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	0,795	4,80	5,68	-1,037
HPK	mg/l	0,638	0,53	0,68	0,626
BPK	mg/l	0,808	0,50	0,67	0,781
RKs	mg/l	0,866	0,59	0,80	0,712
<b>Sveukupni NSE</b>				<b>0,30</b>	

<sup>a</sup>ANN topologija: broj neurona u ulaznom-skrivenom-izlaznom sloju

Poređenjem ST-SimO (Tabela 4.7) i ST-Sim-MCS (Tabela 4.8) modela evidentno je da je broj ulaznih podataka smanjen za 50 %, tj. sa 36 na 18 ključnih podataka koji su obrađeni u novim SimO modelima sa Monte Karlo simulacijom (ST-Sim-MCS) ali ipak performanse nakon testiranja ukazuju da rezultati predviđanja nisu poboljšani jer je vrednost *NSE* manja i nije bila zadovoljavajuća (*NSE*=0,30).

Primeri najbolje uklopljenih PDFs za pojedine parametre su prikazani na slici 4.8.

**Tabela 4.9** Najbolje uklopljene PDFs korišćene za modifikaciju ulaznih podataka pri konfiguraciji ST-SimO i MT-SimO modela [5]

PKV	ST-SimO				MT-SimO			
	Uzvodne NAML		Nizvodne NAML		Uzvodne NAML		Nizvodne NAML	
	PDF	$p^b$	PDF	$p^b$	PDF	$p^b$	PDF	$p^b$
T	GM	0,910	GM	0,974	GM	0,577	GM	0,448
UkSM	GM	0,998	JS <sub>B</sub>	0,849	GEV	0,258	JS <sub>B</sub>	0,285
UkTV	GM	0,996	JS <sub>B</sub>	0,993	GM	0,372	GEV	0,728
CO <sub>2</sub>	N	0,000	JS <sub>B</sub> <sup>a</sup>	0,000	GM <sup>a</sup>	0,000	GM	0,000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	GM	0,952	GM	0,913	GM	0,537	JS <sub>U</sub>	0,364
Alk	GEV	0,948	GM	0,880	Log N	0,286	JS <sub>U</sub>	0,996
pH	TR	0,422	GM	0,630	GM	0,000	GM	0,003
EPr	GM	0,999	GM	0,932	GM	0,850	GM	0,999
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	GM	0,998	GM	0,999	GEV	0,451	GEV	0,947
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	GM	0,966	GM	0,967	GM	0,045	GM	0,110
P	GM	0,956	GEV	0,872	GM	0,180	JS <sub>U</sub>	0,785
Ca <sup>2+</sup>	JS <sub>B</sub>	0,849	GM	0,999	GEV	0,000	GEV	0,014
Mg <sup>2+</sup>	GM	0,695	GM	0,917	GM	0,074	GM	0,607
Cl <sup>-</sup>	GEV	0,826	GM	0,997	GM	0,462	GM	0,593
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GM	0,685	GM	0,813	GEV	0,274	GEV	0,270
HPK	GEV	0,992	GM	0,896	JS <sub>U</sub>	0,789	GM	0,691
BPK	Log N	0,910	JS <sub>B</sub>	0,977	JS <sub>B</sub>	0,662	JS <sub>B</sub>	0,390
RKs	N	0,690	GM	0,954	GM	0,390	GM	0,933

<sup>a</sup>Najbolje uklopljena PDF

<sup>b</sup>Kolmogorov Smirnov test

N (engl. *Normal distribution*)- Normalna raspodela

JS<sub>U</sub> (engl. *Johnson's S<sub>U</sub> distribution*)-Džonsonova S<sub>U</sub> raspodela

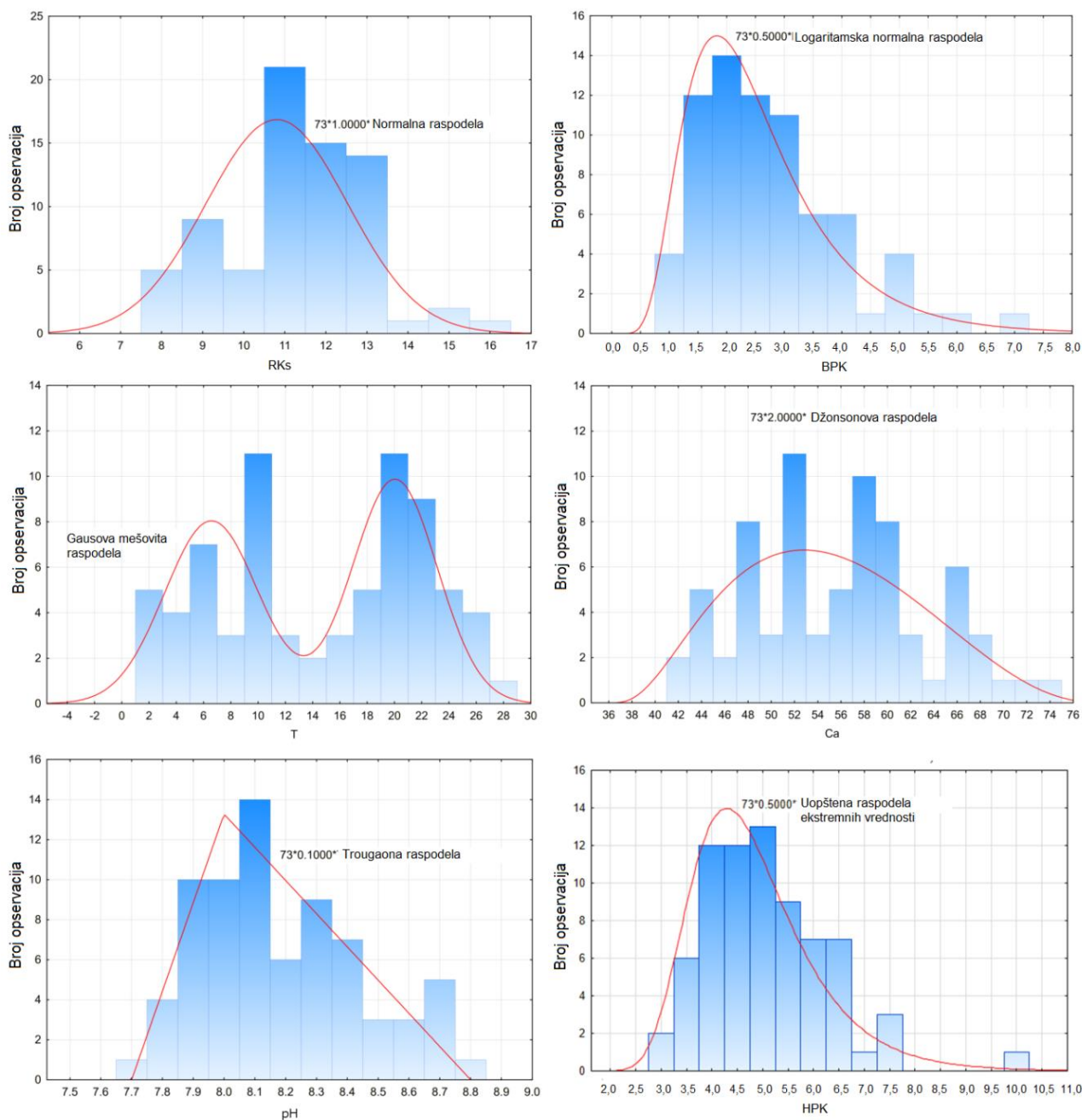
JS<sub>B</sub> (engl. *Johnson's S<sub>B</sub> distribution*)-Džonsonova S<sub>B</sub> raspodela

Log N (engl. *Log Normal distribution*)-Logaritamska normalna raspodela

GM (engl. *Gaussian Mixture distribution*)-Gausova mešovita raspodela

TR (engl. *Triangular distribution*)-Trougaona raspodela

GEV (engl. *Generalized Extreme Values distribution*)- Uopštena raspodela ekstremnih vrednosti



**Slika 4.8** Primeri najbolje uklopljenih PDFs za pojedine parametre [5]

MCS set je sastavljen od blokova ulaznih promenljivih sa 100 novo-generisanih vrednosti.  $\Delta$  vrednosti dobijene za svaki ST-SimO izlazni podatak su prikazane u tabeli 4.10. Normalizovane  $\Delta$  vrednosti ( $\Delta_{norm}$ ) su skalirane tako da su se kretale u rang od 0 do 1 (vidi tabelu 4.11) u cilju međusobnog poređenja značajnosti svakog pojedinačnog ulaza. Na kraju je određen izbor najznačajnije ulazne promenljive za svaku izlaznu promenljivu na osnovu rangiranja nivoa značajnosti (1. i 2. nivo) i  $\Delta_{norm} \geq 0,90$  [5].

**Tabela 4.10**  $\Delta$  vrednosti dobijene za svaki izlaz ST-SimO modela u zavisnosti od MCS ulaza

		$\Delta T$	$\Delta UkSM$	$\Delta UkTV$	$\Delta CO_2$	$\Delta HCO_3^-$	$\Delta Alk$	$\Delta pH$	$\Delta EPr$	$\Delta NO_3^-$	$\Delta PO_4^{3-}$	$\Delta P$	$\Delta Ca^{2+}$	$\Delta Mg^{2+}$	$\Delta Cl^-$	$\Delta SO_4^{2-}$	$\Delta HPK$	$\Delta BPK$	$\Delta RKs$
		°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	-	µS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
U Z V O D N E	T	3,36	5,11	2,27	0,13	3,18	1,20	0,08	28,91	0,32	0,01	0,01	0,36	0,32	1,82	0,79	0,27	0,60	1,47
	UkSM	3,01	13,75	13,27	0,10	10,49	8,20	0,01	18,89	0,14	0,00	0,03	3,85	0,71	0,42	7,27	0,70	0,29	0,65
	UkTV	0,60	4,52	1,85	0,15	1,35	1,92	0,05	14,98	0,02	0,00	0,00	0,29	0,87	0,92	0,14	0,08	0,02	0,27
	CO <sub>2</sub>	0,79	2,72	0,22	0,17	2,59	0,94	0,03	8,50	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,18	0,39	0,12	0,31	0,19
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,11	3,86	5,60	0,05	10,05	5,18	0,03	27,81	0,16	0,01	0,01	1,41	0,41	1,05	0,25	0,03	0,30	0,05
	Alk	0,40	7,20	2,00	0,08	0,57	0,55	0,03	13,48	0,05	0,00	0,01	0,94	0,28	0,64	2,72	0,21	0,01	0,18
	pH	0,28	3,54	2,99	0,09	4,58	1,39	0,10	4,15	0,05	0,01	0,01	0,98	0,33	0,64	3,61	0,11	0,17	0,02
	EPr	2,76	1,59	7,91	0,30	3,61	6,07	0,12	51,62	0,19	0,00	0,01	0,51	1,47	2,17	3,92	0,20	0,44	1,01
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,28	5,94	6,99	0,25	2,78	3,76	0,05	16,96	0,46	0,00	0,01	2,87	0,41	0,74	0,41	0,13	0,05	0,70
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,55	17,21	17,34	0,17	18,24	13,38	0,05	25,04	0,04	0,00	0,03	4,63	0,86	0,15	4,18	0,48	0,78	0,33
	P	1,04	10,65	0,56	0,21	1,55	0,26	0,00	27,86	0,14	0,00	0,02	0,05	0,12	1,84	0,81	0,63	0,67	0,55
	Ca <sup>2+</sup>	1,19	3,50	0,80	0,14	1,28	1,45	0,07	1,85	0,17	0,00	0,00	0,61	0,53	0,31	2,68	0,02	0,04	0,37
	Mg <sup>2+</sup>	1,32	1,09	3,16	0,21	3,39	4,18	0,11	20,05	0,14	0,00	0,00	0,79	1,60	0,71	3,15	0,03	0,04	0,06
	Cl <sup>-</sup>	5,60	1,50	22,08	0,29	15,79	14,99	0,06	78,22	0,33	0,01	0,00	4,35	2,04	4,00	2,32	0,15	0,32	0,95
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,65	3,70	0,52	0,03	0,77	1,18	0,09	21,66	0,05	0,01	0,01	1,52	0,56	0,06	14,49	0,21	0,28	0,34	
HPK	3,86	8,61	15,49	0,14	12,14	11,20	0,04	30,39	0,08	0,00	0,01	3,36	1,23	1,53	2,67	0,04	0,13	0,17	
BPK	2,14	0,74	9,47	0,10	21,09	9,99	0,09	19,17	0,09	0,02	0,00	3,23	0,17	0,19	1,33	0,15	1,88	1,69	
RKs	4,16	7,18	1,24	0,15	7,69	1,16	0,02	1,64	0,29	0,01	0,01	0,86	0,46	0,20	0,28	0,14	0,56	1,38	
N I Z V O D N E	T	5,67	2,90	11,04	0,02	14,49	8,13	0,08	46,34	0,47	0,02	0,01	3,53	0,26	1,83	1,78	0,08	0,22	0,64
	UkSM	1,69	15,61	7,73	0,03	1,88	6,21	0,11	1,47	0,09	0,01	0,03	1,17	1,33	0,23	1,01	0,53	0,12	0,12
	UkTV	5,07	18,31	24,00	0,04	20,57	17,96	0,02	25,21	0,06	0,00	0,03	5,67	2,11	0,93	5,05	0,72	0,62	0,22
	CO <sub>2</sub>	8,11	18,22	15,71	1,41	11,47	9,58	0,16	11,69	0,35	0,01	0,03	5,95	0,29	0,82	2,23	0,73	0,39	0,30
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,14	15,19	27,50	0,06	33,49	22,15	0,07	43,68	0,17	0,02	0,02	7,19	1,88	1,17	5,17	0,68	1,20	0,99
	Alk	1,56	9,36	16,85	0,19	14,75	13,84	0,10	24,08	0,11	0,00	0,02	3,05	2,34	1,29	4,71	0,38	0,41	0,08
	pH	2,36	6,04	4,57	1,05	4,70	6,19	0,43	35,20	0,35	0,03	0,02	2,46	2,74	1,21	7,22	0,30	0,57	1,05
	EPr	0,22	3,76	3,51	0,12	5,37	3,67	0,03	24,00	0,05	0,01	0,01	0,25	0,91	0,84	1,73	0,03	0,26	0,03
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,91	6,37	4,67	0,27	3,82	3,97	0,09	0,95	0,29	0,01	0,01	0,18	1,02	0,07	2,06	0,14	0,00	0,26
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,60	9,12	13,04	0,49	5,66	7,87	0,13	25,83	0,00	0,02	0,02	2,80	1,20	1,49	7,65	0,00	0,62	1,05
	P	2,91	14,46	5,91	0,10	6,19	1,85	0,05	8,42	0,08	0,02	0,03	1,22	0,60	0,17	1,57	0,24	0,76	1,01
	Ca <sup>2+</sup>	3,31	7,06	15,26	0,02	15,91	11,07	0,05	21,76	0,12	0,01	0,01	4,19	1,02	1,13	6,32	0,33	0,44	0,15
	Mg <sup>2+</sup>	2,19	6,76	8,43	0,14	10,63	6,66	0,01	21,52	0,09	0,01	0,01	2,29	0,41	0,37	1,07	0,14	0,28	0,00
	Cl <sup>-</sup>	2,77	5,02	14,36	0,25	13,50	10,15	0,02	56,95	0,20	0,01	0,01	2,83	1,44	3,15	3,75	0,28	0,22	0,53
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,39	8,21	8,59	0,17	14,37	9,22	0,07	61,02	0,22	0,02	0,01	0,74	1,03	0,32	18,59	0,05	0,49	0,83	
HPK	2,49	8,71	13,50	0,23	10,95	9,35	0,05	31,73	0,08	0,00	0,02	2,78	1,59	1,10	4,32	0,57	0,14	0,81	
BPK	4,72	15,18	17,72	0,11	28,99	17,00	0,03	32,47	0,09	0,02	0,01	4,98	1,04	0,02	2,00	0,54	2,33	2,07	
RKs	0,16	4,82	2,91	0,20	10,82	3,94	0,09	8,42	0,10	0,02	0,00	1,32	0,26	1,04	1,60	0,14	1,05	1,74	

**Tabela 4.11**  $\Delta_{norm}$  vrednosti dobijene za svaki izlaz ST-SimO modela (**1.i 2.** nivo značajnosti su naglašeni kao i  $\Delta_{norm} \geq 0,90$ )

		$\Delta T$	$\Delta UkSM$	$\Delta UkTV$	$\Delta CO_2$	$\Delta HCO_3^-$	$\Delta Alk$	$\Delta pH$	$\Delta EPr$	$\Delta NO_3^-$	$\Delta PO_4^{3+}$	$\Delta P$	$\Delta Ca^{2+}$	$\Delta Mg^{2+}$	$\Delta Cl^-$	$\Delta SO_4^{2-}$	$\Delta HPK$	$\Delta BPK$	$\Delta RKs$
<b>U Z V O D N E</b>	T	0,41	0,28	0,08	0,09	0,09	0,05	0,17	0,37	0,68	0,19	0,20	0,05	0,12	0,46	0,04	0,38	0,26	0,71
	UkSM	0,37	0,75	0,48	0,07	0,31	0,37	0,03	0,24	0,30	0,07	<b>0,96</b>	0,54	0,26	0,10	0,39	<b>0,96</b>	0,12	0,31
	UkTV	0,07	0,25	0,07	0,11	0,04	0,09	0,12	0,19	0,04	0,02	0,13	0,04	0,32	0,23	0,01	0,11	0,01	0,13
	CO <sub>2</sub>	0,10	0,15	0,01	0,12	0,08	0,04	0,06	0,11	0,07	0,06	0,09	0,00	0,00	0,05	0,02	0,17	0,13	0,09
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,26	0,21	0,20	0,03	0,30	0,23	0,07	0,36	0,35	0,45	0,38	0,20	0,15	0,26	0,01	0,04	0,13	0,02
	Alk	0,05	0,39	0,07	0,06	0,02	0,02	0,06	0,17	0,11	0,12	0,41	0,13	0,10	0,16	0,15	0,29	0,00	0,09
	pH	0,03	0,19	0,11	0,07	0,14	0,06	0,22	0,05	0,12	0,26	0,25	0,14	0,12	0,16	0,19	0,15	0,07	0,01
	EPr	0,34	0,09	0,29	0,21	0,11	0,27	0,28	0,66	<b>0,39</b>	0,02	0,18	0,07	0,54	0,54	0,21	0,27	0,19	0,49
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,78</b>	0,32	0,25	0,18	0,08	0,17	0,12	0,22	<b>0,98</b>	0,13	0,19	0,40	0,15	0,19	0,02	0,18	0,02	0,34
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,44	<b>0,94</b>	0,63	0,12	0,54	0,60	0,11	0,32	0,09	0,09	<b>0,91</b>	0,64	0,31	0,04	0,22	0,65	0,34	0,16
	P	0,13	0,58	0,02	0,15	0,05	0,01	0,01	0,36	0,29	0,09	0,77	0,01	0,04	0,46	0,04	0,86	0,29	0,26
	Ca <sup>2+</sup>	0,15	0,19	0,03	0,10	0,04	0,07	0,16	0,02	0,35	0,06	0,10	0,08	0,19	0,08	0,14	0,02	0,02	0,18
	Mg <sup>2+</sup>	0,16	0,06	0,11	0,15	0,10	0,19	0,26	0,26	0,31	0,02	0,03	0,11	0,59	0,18	0,17	0,04	0,02	0,03
	Cl <sup>-</sup>	0,69	0,08	0,80	0,21	0,47	0,68	0,14	<b>1,00</b>	0,70	0,18	0,05	0,60	0,74	<b>1,00</b>	0,12	0,21	0,14	0,46
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,20	0,20	0,02	0,02	0,02	0,05	0,20	0,28	0,10	0,25	0,40	0,21	0,20	0,01	<b>0,78</b>	0,29	0,12	0,17	
HPK	0,48	0,47	0,56	0,10	0,36	0,51	0,10	0,39	0,17	0,00	0,32	0,47	0,45	0,38	0,14	0,05	0,06	0,08	
BPK	0,26	0,04	0,34	0,07	0,63	0,45	0,20	0,25	0,19	0,80	0,15	0,45	0,06	0,05	0,07	0,21	<b>0,81</b>	0,82	
RKs	0,51	0,39	0,05	0,11	0,23	0,05	0,04	0,02	0,60	0,41	0,47	0,12	0,17	0,05	0,02	0,19	0,24	0,67	
<b>N I Z V O D N E</b>	T	0,70	0,16	0,40	0,01	0,43	0,37	0,19	0,59	<b>1,00</b>	0,62	0,35	0,49	0,10	0,46	0,10	0,11	0,09	0,31
	UkSM	0,21	0,85	0,28	0,02	0,06	0,28	0,25	0,02	0,18	0,37	<b>0,97</b>	0,16	0,49	0,06	0,05	0,73	0,05	0,06
	UkTV	0,63	<b>1,00</b>	<b>0,87</b>	0,03	0,61	<b>0,81</b>	0,06	0,32	0,14	0,11	<b>1,00</b>	0,79	0,77	0,23	0,27	<b>0,98</b>	0,26	0,11
	CO <sub>2</sub>	<b>1,00</b>	<b>0,99</b>	0,57	<b>1,00</b>	0,34	0,43	<b>0,38</b>	0,15	0,75	0,29	0,86	<b>0,83</b>	0,11	0,20	0,12	<b>1,00</b>	0,17	0,15
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,76	0,83	<b>1,00</b>	0,04	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,16	0,56	0,36	0,79	0,57	<b>1,00</b>	0,69	0,29	0,28	0,93	0,51	0,48
	Alk	0,19	0,51	0,61	0,13	0,44	0,62	0,24	0,31	0,24	0,10	0,68	0,42	<b>0,85</b>	0,32	0,25	0,51	0,17	0,04
	pH	0,29	0,33	0,17	<b>0,75</b>	0,14	0,28	<b>1,00</b>	0,45	0,74	<b>1,00</b>	0,63	0,34	<b>1,00</b>	0,30	0,39	0,42	0,25	0,51
	EPr	0,03	0,21	0,13	0,08	0,16	0,17	0,07	0,31	0,10	0,24	0,19	0,03	0,33	0,21	0,09	0,03	0,11	0,01
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,24	0,35	0,17	0,19	0,11	0,18	0,21	0,01	0,62	0,26	0,43	0,03	0,37	0,02	0,11	0,18	0,00	0,13
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,20	0,50	0,47	0,35	0,17	0,36	0,29	0,33	0,01	0,56	0,73	0,39	0,44	0,37	0,41	0,00	0,27	0,51
	P	0,36	0,79	0,21	0,07	0,18	0,08	0,13	0,11	0,17	0,62	<b>0,90</b>	0,17	0,22	0,04	0,08	0,33	0,32	0,49
	Ca <sup>2+</sup>	0,41	0,39	0,55	0,01	0,48	0,50	0,11	0,28	0,25	0,26	0,38	0,58	0,37	0,28	0,34	0,45	0,19	0,07
	Mg <sup>2+</sup>	0,27	0,37	0,31	0,10	0,32	0,30	0,03	0,28	0,20	0,19	0,23	0,32	0,15	0,09	0,06	0,20	0,12	0,00
	Cl <sup>-</sup>	0,34	0,27	0,52	0,18	0,40	0,46	0,05	0,73	0,42	0,26	0,35	0,39	0,52	<b>0,79</b>	0,20	0,38	0,09	0,25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,54	0,45	0,31	0,12	0,43	0,42	0,16	<b>0,78</b>	0,46	<b>0,88</b>	0,50	0,10	0,38	0,08	<b>1,00</b>	0,07	0,21	0,40	
HPK	0,31	0,48	0,49	0,16	0,33	0,42	0,12	0,41	0,17	0,04	0,57	0,39	0,58	0,27	0,23	0,77	0,06	0,39	
BPK	0,58	0,83	0,64	0,08	<b>0,87</b>	0,77	0,08	0,42	0,20	0,87	0,41	0,69	0,38	0,00	0,11	0,74	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	
RKs	0,02	0,26	0,11	0,14	0,32	0,18	0,20	0,11	0,22	0,54	0,01	0,18	0,09	0,26	0,09	0,19	0,45	<b>0,84</b>	







Vrednost pH vode na nizvodnim lokacijama je najviše uticala na sadržaj fosfata ( $\Delta_{norm}=1$ ), magnezijuma ( $\Delta_{norm}=1$ ) i ugljen-dioksida ( $\Delta_{norm}=0,75$ ) i pH na neaktivnim monitoring lokacijama ( $\Delta_{norm}=1$ ).

Koncentracija sulfata na nizvodnim profilima je u visokoj korelaciji sa sadržajem fosfata ( $\Delta_{norm}=0,88$ ) i elektrolitičkom provodljivošću ( $\Delta_{norm}=0,78$ ) na neaktivnim ML. Na elektrolitičku provodljivost je najviše uticala koncentracija hlorida ( $\Delta_{norm}=1$ ) na uzvodnim lokacijama i koncentracija sulfata na nizvodnim lokacijama ( $\Delta_{norm}=0,78$ ), a na koncentraciju bikarbonata biološka potrošnja kiseonika ( $\Delta_{norm}=0,87$ ) i koncentracija bikarbonata ( $\Delta_{norm}=1$ ) na nizvodnim lokacijama.

Koncentracija hlorida, sulfata, rastvorenog kiseonika i biološka potrošnja kiseonika na neaktivnim monitoring lokacijama su bili uslovljeni isključivo istim parametrima na uzvodnim i nizvodnim lokacijama.

Performanse MT tipa modela dobijene testiranjem su prikazane u tabelama 4.12 (MT-SO model), 4.13 (MT-SimO model) i 4.14 (MCS optimizacija MT-SimO modela) [5].

**Tabela 4.12** Performanse MT-SO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML

PKV	Jedinica	SO modeli				
		U-S-I <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	MAE	RMSE	NSE
T	°C	5-5-1	0,962	0,93	1,60	0,962
UkSM	mg/l	5-7-1	0,303	16,25	36,70	0,219
UkTV	mg/l	5-4-1	0,850	10,42	13,11	0,829
CO <sub>2</sub>	mg/l	5-6-1	0,852	0,61	0,76	0,844
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	5-8-1	0,774	10,40	13,07	0,772
Alk	mg/l	5-9-1	0,830	6,44	9,00	0,830
pH	-	5-8-1	0,773	0,083	0,11	0,764
EPr.	μS/cm	5-4-1	0,658	22,03	37,32	0,604
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	5-11-1	0,904	0,22	0,28	0,902
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	5-7-1	0,635	0,012	0,017	0,612
P	mg/l	5-9-1	0,391	0,027	0,038	0,390
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	5-10-1	0,812	2,93	3,87	0,805
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	5-7-1	0,480	1,92	2,49	0,461
Cl <sup>-</sup>	mg/l	5-4-1	0,762	2,12	3,35	0,731
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	5-5-1	0,808	3,33	4,13	0,808
HPK	mg/l	5-3-1	0,530	0,57	0,75	0,520
BPK	mg/l	5-3-1	0,523	0,54	0,75	0,514
RKs	mg/l	5-7-1	0,697	0,76	1,13	0,672
<b>Sveukupni NSE</b>						<b>0,68</b>

<sup>a</sup>ANN topologija: broj neurona u ulaznom-skrivenom–izlaznom sloju

**Tabela 4.13** Performanse MT-SimO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML

PKV	Jedinica	SimO modeli (39-12-18) <sup>a</sup>			
		<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>MAE</i>	<i>RMSE</i>	<i>NSE</i>
T	°C	0,928	1,39	2,24	0,926
UkSM	mg/l	0,151	17,98	38,52	0,140
UkTV	mg/l	0,708	13,43	17,61	0,692
CO <sub>2</sub>	mg/l	0,757	0,81	1,01	0,729
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,560	13,92	18,81	0,528
Alk	mg/l	0,683	8,83	12,46	0,675
pH	-	0,619	0,11	0,14	0,585
EPr.	μS/cm	0,613	26,12	39,43	0,558
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,852	0,27	0,35	0,845
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,499	0,01	0,020	0,464
P	mg/l	0,305	0,03	0,042	0,258
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	0,731	3,19	4,61	0,724
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	0,288	2,32	3,29	0,055
Cl <sup>-</sup>	mg/l	0,524	3,30	4,58	0,497
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	0,299	5,02	10,99	-0,360
HPK	mg/l	0,440	0,63	0,83	0,417
BPK	mg/l	0,322	0,67	0,95	0,230
RKs	mg/l	0,779	0,71	0,99	0,748
<b>Sveukupni NSE</b>				<b>0,48</b>	

<sup>a</sup>ANN topologija: broj neurona u ulaznom-skrivenom–izlaznom sloju

Kao i u slučaju sa ST modelima, rezultati ukazuju da MT-SO model ima bolje performanse (*NSE*=0,68) u odnosu na MT-SimO (*NSE*=0,48) ali i da je simultani model dobra polazna tačka za dalju optimizaciju, s obzirom na to da je predviđanje više od pola parametara ocenjeno sa zadovoljavajućom tačnošću, uzimajući u obzir *NSE* vrednosti.

U sledećem koraku je primenjena MCS simulacija za selekciju najneophodnijih ulaznih promenljivih (Tabela 4.14). Dobijene PDF vrednosti za ulazne podataka obrađenih MT-SimO modelom, i vrednosti Kolmogorov-Smirnov testa (kao vrednosti značajnosti – *p*) za izbor najbolje PDF su prikazane u tabeli 4.9. Performanse MCS optimizovanih MT-SimO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML su prikazane u tabeli 4.14

**Tabela 4.14** Performanse MCS optimizovanih MT-SimO modela za predviđanje PKV na svih 7 neaktivnih ML

PKV	Jedinica	MCS optimizovani SimO modeli (22-18-18) <sup>a</sup>			
		<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>MAE</i>	<i>RMSE</i>	<i>NSE</i>
T	°C	0,929	1,64	2,22	0,927
UkSM	mg/l	0,133	19,87	39,01	0,117
UkTV	mg/l	0,667	13,91	18,62	0,656
CO <sub>2</sub>	mg/l	0,685	0,81	1,09	0,683
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,548	14,89	19,45	0,496
Alk	mg/l	0,575	11,75	15,10	0,522
pH	-	0,698	0,09	0,12	0,696
EPr.	μS/cm	0,582	26,76	40,32	0,537
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,809	0,31	0,40	0,790
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,397	0,015	0,022	0,370
P	mg/l	0,044	0,040	0,054	-0,207
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	0,775	3,27	4,28	0,762
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	0,266	2,21	3,14	0,139
Cl <sup>-</sup>	mg/l	0,566	3,14	4,38	0,539
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	0,776	3,63	4,51	0,771
HPK	mg/l	0,415	0,66	0,85	0,386
BPK	mg/l	0,301	0,67	0,97	0,191
RKs	mg/l	0,616	1,00	1,28	0,575
				<b>Sveukupni NSE</b>	<b>0,50</b>

<sup>a</sup>ANN topologija: broj neurona u ulaznom-skrivenom-izlaznom sloju

Dobijene  $\Delta$  vrednosti za svaki MT-SimO izlazni podatak su prikazane u tabeli 4.15. Normalizovane  $\Delta$  vrednosti ( $\Delta_{norm}$ ) su skalirane tako da su se kretale u rang od 0 do 1 (Tabela 4.16) u cilju međusobnog poređenja značajnosti svakog pojedinačnog ulaza. Na kraju je određen izbor najznačajnije ulazne promenljive za svaku izlaznu promenljivu na osnovu rangiranja nivoa značajnosti (1. i 2. nivo) i  $\Delta_{norm} \geq 0,90$  [5].

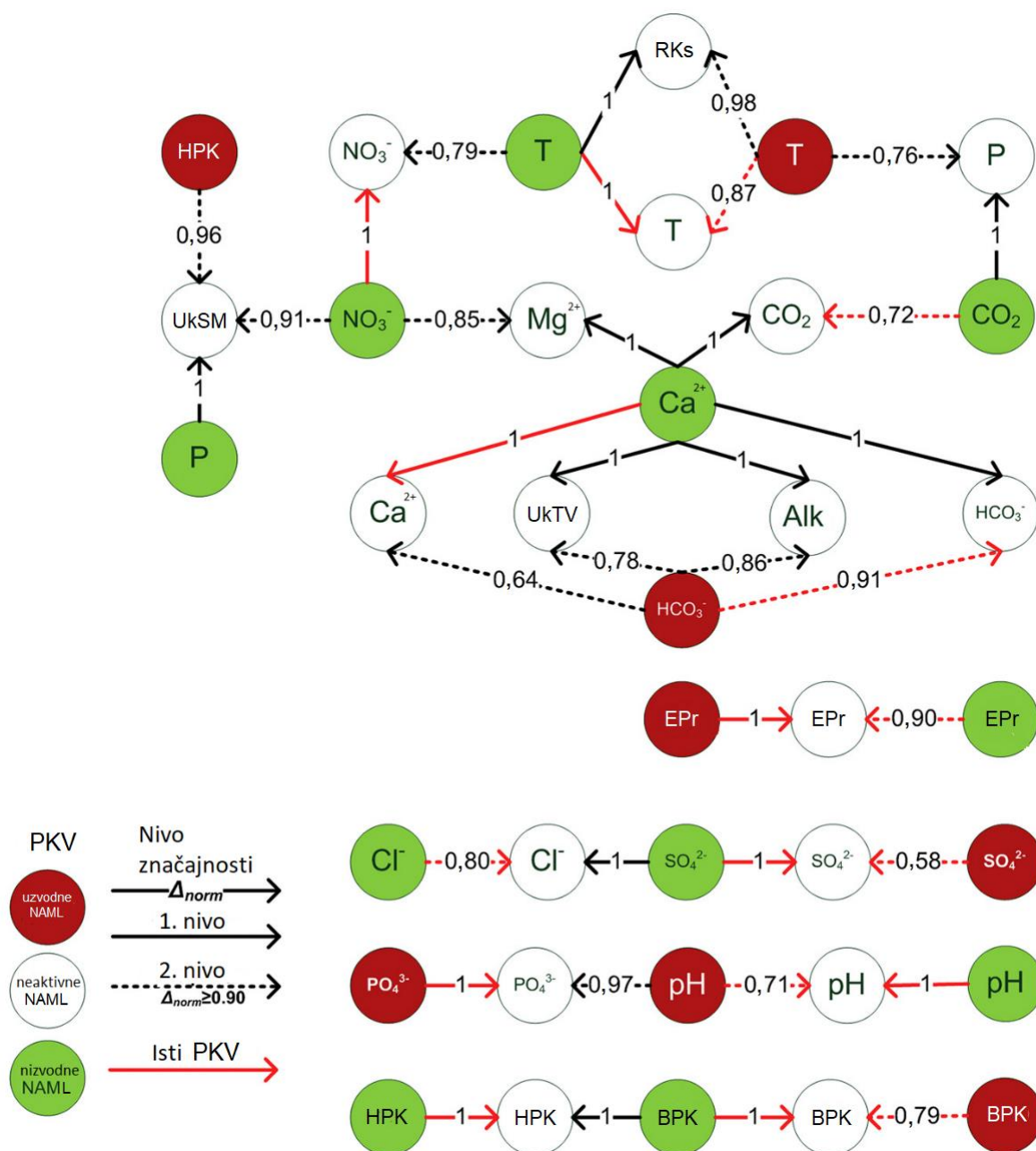
**Tabela 4.15**  $\Delta$  vrednosti dobijene za svaki izlaz MT-SimO modela u zavisnosti od MCS ulaza

		$\Delta T$	$\Delta UkSM$	$\Delta UkTV$	$\Delta CO_2$	$\Delta HCO_3^-$	$\Delta Alk$	$\Delta pH$	$\Delta EPr$	$\Delta NO_3^-$	$\Delta PO_4^{3-}$	$\Delta P$	$\Delta Ca^{2+}$	$\Delta Mg^{2+}$	$\Delta Cl^-$	$\Delta SO_4^{2-}$	$\Delta HPK$	$\Delta BPK$	$\Delta RKs$
		°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	-	μS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
U Z V O D N E	T	13,02	16,69	25,77	1,02	12,24	15,42	0,16	37,65	1,01	0,02	0,07	5,02	1,88	3,72	3,22	1,18	0,46	3,07
	UkSM	3,83	9,20	17,08	0,51	11,00	12,86	0,12	18,88	0,63	0,01	0,05	2,03	1,42	3,33	2,40	0,65	0,36	0,98
	UkTV	4,05	9,72	18,95	0,71	9,95	12,41	0,18	22,83	0,61	0,01	0,05	3,37	1,56	3,13	2,52	0,56	0,26	1,24
	CO <sub>2</sub>	3,86	14,58	21,75	0,60	9,79	14,96	0,11	18,57	0,67	0,02	0,07	3,26	2,21	3,63	2,38	0,68	0,55	1,86
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,38	8,84	31,99	1,11	32,68	27,38	0,14	42,25	0,86	0,02	0,05	5,56	2,84	3,85	2,59	0,54	0,34	1,04
	Alk	5,56	9,93	26,20	1,21	27,02	24,34	0,13	32,95	0,89	0,01	0,05	4,04	2,47	3,31	5,07	0,41	0,23	1,25
	pH	4,23	9,21	17,05	3,04	9,37	12,70	0,65	41,80	0,61	0,03	0,06	3,02	1,55	4,01	5,10	0,47	0,38	2,10
	EPr	4,98	10,01	17,65	0,40	14,54	15,14	0,15	84,09	0,68	0,03	0,06	1,96	1,91	4,32	4,44	0,66	0,62	1,86
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,56	10,77	17,68	0,49	9,17	11,93	0,12	33,08	0,96	0,01	0,05	2,60	1,44	3,62	2,54	0,71	0,40	1,87
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,65	14,78	23,95	0,46	17,64	19,47	0,24	32,89	0,65	0,03	0,06	3,57	2,25	4,10	2,16	1,27	0,78	1,97
	P	6,02	9,12	22,25	0,43	16,00	15,12	0,13	23,79	0,60	0,01	0,05	4,41	1,81	3,13	2,16	0,54	0,23	1,76
	Ca <sup>2+</sup>	3,35	8,57	16,11	0,38	9,28	11,54	0,12	18,43	0,59	0,01	0,05	1,80	1,30	3,14	1,86	0,42	0,23	1,00
	Mg <sup>2+</sup>	5,80	8,60	17,85	0,59	13,59	15,34	0,11	25,43	0,72	0,01	0,05	2,31	1,87	3,23	4,14	0,43	0,26	1,17
	Cl <sup>-</sup>	4,36	15,34	17,25	0,48	10,58	13,29	0,13	26,71	0,67	0,01	0,05	2,08	1,38	6,12	7,16	1,12	0,36	1,17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,88	9,83	18,65	0,57	19,05	19,57	0,23	34,94	0,63	0,01	0,05	1,82	1,84	4,79	12,21	0,58	0,23	1,02	
HPK	3,91	17,95	15,88	0,63	13,92	13,90	0,25	42,76	0,69	0,02	0,06	2,07	1,38	6,17	4,83	1,63	0,54	0,96	
BPK	4,45	10,73	16,53	0,85	9,43	12,22	0,16	26,38	0,67	0,02	0,05	1,88	1,35	3,25	2,52	0,82	0,92	1,35	
RKs	0,19	8,40	0,17	1,13	1,02	0,19	0,02	1,06	0,00	0,00	0,04	0,54	0,07	1,17	1,62	0,30	0,01	0,04	
N I Z V O D N E	T	15,33	10,57	21,69	0,86	13,07	16,23	0,17	39,28	1,16	0,03	0,05	5,23	1,68	6,52	10,97	0,47	0,37	3,13
	UkSM	3,66	10,34	18,16	0,37	10,49	12,84	0,13	34,30	0,70	0,01	0,05	2,14	1,46	3,46	2,74	0,57	0,27	1,19
	UkTV	4,39	14,99	27,21	0,61	16,67	19,16	0,12	30,03	0,65	0,02	0,05	4,98	2,52	3,16	2,95	0,75	0,36	1,63
	CO <sub>2</sub>	3,37	10,25	20,77	3,97	15,72	15,75	0,28	31,82	0,59	0,01	0,09	3,98	1,30	5,97	9,51	0,64	0,28	1,09
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,12	9,72	18,32	0,49	9,85	12,25	0,11	42,72	0,91	0,01	0,05	3,01	1,68	4,33	4,55	0,66	0,44	1,64
	Alk	4,68	14,73	24,59	0,51	17,92	20,91	0,20	35,12	0,65	0,01	0,06	2,46	2,54	4,55	5,17	0,89	0,29	1,00
	pH	3,43	10,41	16,28	1,72	11,00	13,58	0,46	38,47	0,73	0,02	0,05	2,74	1,40	3,90	7,44	0,64	0,30	1,43
	EPr	3,40	10,83	22,27	0,69	15,65	16,35	0,22	75,84	0,68	0,01	0,06	3,19	2,49	4,54	2,48	0,46	0,40	1,06
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,90	17,02	29,81	0,90	22,95	21,59	0,13	24,56	1,46	0,02	0,06	5,41	3,16	5,64	9,70	0,80	0,26	1,06
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4,34	8,18	16,69	0,33	10,55	13,36	0,15	18,20	0,58	0,02	0,04	1,91	1,55	3,48	1,88	0,79	0,52	1,11
	P	4,79	18,66	22,54	0,35	13,58	16,12	0,14	27,08	0,58	0,01	0,07	4,06	2,33	3,56	3,13	0,92	0,27	1,78
	Ca <sup>2+</sup>	4,35	15,63	41,22	5,52	35,78	31,88	0,36	23,04	1,03	0,02	0,06	8,73	3,73	3,91	2,83	0,70	0,50	1,19
	Mg <sup>2+</sup>	3,48	16,13	20,49	0,79	10,32	14,28	0,16	31,74	0,63	0,01	0,07	2,67	2,23	3,44	2,23	1,15	0,33	1,02
	Cl <sup>-</sup>	4,06	10,68	17,48	0,38	10,98	12,24	0,12	24,61	0,82	0,01	0,05	2,42	1,50	6,48	9,64	0,79	0,32	1,06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,77	11,09	18,01	1,43	15,49	17,68	0,19	25,54	0,65	0,01	0,05	1,98	1,52	8,13	20,99	0,91	0,26	1,12	
HPK	6,20	12,28	23,26	0,47	12,60	15,37	0,24	39,35	0,66	0,01	0,04	3,78	2,25	3,12	2,94	1,14	0,26	1,94	
BPK	5,30	12,59	18,93	0,73	14,10	16,62	0,13	19,16	0,74	0,03	0,05	2,18	1,71	3,81	2,65	1,62	1,16	1,44	
RKs	6,31	13,97	23,15	0,53	10,98	15,26	0,12	40,07	0,60	0,02	0,06	3,56	1,75	4,91	3,94	0,72	0,58	2,46	

Tabela 4.16  $\Delta_{\text{norm}}$  vrednosti dobijene za svaki izlaz MT-SimO modela (1.i2. nivo značajnosti su naglašeni kao i  $\Delta_{\text{norm}} \geq 0,90$ )

		$\Delta T$	$\Delta \text{UkSM}$	$\Delta \text{UkTV}$	$\Delta \text{CO}_2$	$\Delta \text{HCO}_3^-$	$\Delta \text{Alk}$	$\Delta \text{pH}$	$\Delta \text{EPr}$	$\Delta \text{NO}_3^-$	$\Delta \text{PO}_4^{3+}$	$\Delta P$	$\Delta \text{Ca}^{2+}$	$\Delta \text{Mg}^{2+}$	$\Delta \text{Cl}^-$	$\Delta \text{SO}_4^{2-}$	$\Delta \text{HPK}$	$\Delta \text{BPK}$	$\Delta \text{RKs}$
U Z V O D N E	T	0,85	0,89	0,63	0,19	0,34	0,48	0,25	0,45	0,70	0,62	0,76	0,57	0,50	0,46	0,15	0,73	0,40	0,98
	UkSM	0,25	0,49	0,41	0,09	0,31	0,40	0,19	0,22	0,43	0,42	0,49	0,23	0,38	0,41	0,11	0,40	0,31	0,31
	UkTV	0,26	0,52	0,46	0,13	0,28	0,39	0,28	0,27	0,42	0,29	0,48	0,39	0,42	0,39	0,12	0,34	0,22	0,40
	CO <sub>2</sub>	0,25	0,78	0,53	0,11	0,27	0,47	0,17	0,22	0,46	0,48	0,70	0,37	0,59	0,45	0,11	0,42	0,47	0,59
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,22	0,47	0,78	0,20	0,91	0,86	0,21	0,50	0,59	0,55	0,51	0,64	0,76	0,47	0,12	0,34	0,29	0,33
	Alk	0,36	0,53	0,64	0,22	0,76	0,76	0,20	0,39	0,61	0,39	0,54	0,46	0,66	0,41	0,24	0,25	0,20	0,40
	pH	0,28	0,49	0,41	0,55	0,26	0,40	1,00	0,50	0,42	0,97	0,62	0,35	0,41	0,49	0,24	0,29	0,33	0,67
	EPr	0,33	0,54	0,43	0,07	0,41	0,47	0,23	1,00	0,46	0,76	0,62	0,23	0,51	0,53	0,21	0,41	0,54	0,59
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,43	0,58	0,43	0,09	0,26	0,37	0,19	0,39	0,66	0,30	0,51	0,30	0,39	0,45	0,12	0,44	0,35	0,60
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,24	0,79	0,58	0,08	0,49	0,61	0,38	0,39	0,45	1,00	0,66	0,41	0,60	0,50	0,10	0,78	0,68	0,63
	P	0,39	0,49	0,54	0,08	0,45	0,47	0,20	0,28	0,41	0,36	0,55	0,50	0,48	0,39	0,10	0,33	0,20	0,56
	Ca <sup>2+</sup>	0,22	0,46	0,39	0,07	0,26	0,36	0,19	0,22	0,40	0,28	0,49	0,21	0,35	0,39	0,09	0,26	0,20	0,32
	Mg <sup>2+</sup>	0,38	0,46	0,43	0,11	0,38	0,48	0,18	0,30	0,49	0,37	0,49	0,27	0,50	0,40	0,20	0,26	0,23	0,37
	Cl <sup>-</sup>	0,28	0,82	0,42	0,09	0,30	0,42	0,20	0,32	0,46	0,37	0,49	0,24	0,37	0,75	0,34	0,69	0,31	0,38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,32	0,53	0,45	0,10	0,53	0,61	0,35	0,42	0,43	0,41	0,53	0,21	0,49	0,59	0,58	0,36	0,20	0,33	
HPK	0,26	0,96	0,39	0,11	0,39	0,44	0,38	0,51	0,47	0,62	0,62	0,24	0,37	0,76	0,23	1,00	0,47	0,31	
BPK	0,29	0,57	0,40	0,15	0,26	0,38	0,25	0,31	0,46	0,62	0,54	0,22	0,36	0,40	0,12	0,51	0,79	0,43	
RKs	0,01	0,45	0,00	0,20	0,03	0,01	0,04	0,01	0,00	0,10	0,39	0,06	0,02	0,14	0,08	0,19	0,01	0,01	
N I Z V O D N E	T	1,00	0,57	0,53	0,16	0,37	0,51	0,27	0,47	0,79	0,75	0,51	0,60	0,45	0,80	0,52	0,29	0,32	1,00
	UkSM	0,24	0,55	0,44	0,07	0,29	0,40	0,20	0,41	0,48	0,40	0,54	0,25	0,39	0,43	0,13	0,35	0,23	0,38
	UkTV	0,29	0,80	0,66	0,11	0,47	0,60	0,18	0,36	0,44	0,44	0,56	0,57	0,68	0,39	0,14	0,46	0,31	0,52
	CO <sub>2</sub>	0,22	0,55	0,50	0,72	0,44	0,49	0,44	0,38	0,40	0,28	1,00	0,46	0,35	0,73	0,45	0,40	0,24	0,35
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,33	0,52	0,44	0,09	0,28	0,38	0,17	0,51	0,62	0,31	0,49	0,35	0,45	0,53	0,22	0,41	0,38	0,52
	Alk	0,31	0,79	0,60	0,09	0,50	0,66	0,31	0,42	0,44	0,34	0,61	0,28	0,68	0,56	0,25	0,55	0,25	0,32
	pH	0,22	0,56	0,39	0,31	0,31	0,43	0,71	0,46	0,50	0,57	0,51	0,31	0,37	0,48	0,35	0,39	0,26	0,46
	EPr	0,22	0,58	0,54	0,13	0,44	0,51	0,34	0,90	0,46	0,42	0,63	0,37	0,67	0,56	0,12	0,28	0,35	0,34
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,32	0,91	0,72	0,16	0,64	0,68	0,20	0,29	1,00	0,56	0,66	0,62	0,85	0,69	0,46	0,49	0,23	0,34
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,28	0,44	0,41	0,06	0,29	0,42	0,23	0,22	0,40	0,49	0,43	0,22	0,41	0,43	0,09	0,49	0,45	0,36
	P	0,31	1,00	0,55	0,06	0,38	0,51	0,22	0,32	0,40	0,36	0,73	0,47	0,63	0,44	0,15	0,56	0,23	0,57
	Ca <sup>2+</sup>	0,28	0,84	1,00	1,00	1,00	1,00	0,56	0,27	0,71	0,50	0,64	1,00	1,00	0,48	0,13	0,43	0,43	0,38
	Mg <sup>2+</sup>	0,23	0,86	0,50	0,14	0,29	0,45	0,25	0,38	0,43	0,30	0,72	0,31	0,60	0,42	0,11	0,71	0,29	0,33
	Cl <sup>-</sup>	0,26	0,57	0,42	0,07	0,31	0,38	0,19	0,29	0,56	0,42	0,50	0,28	0,40	0,80	0,46	0,49	0,27	0,34
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,31	0,59	0,44	0,26	0,43	0,55	0,29	0,30	0,45	0,42	0,57	0,23	0,41	1,00	1,00	0,56	0,23	0,36	
HPK	0,40	0,66	0,56	0,09	0,35	0,48	0,37	0,47	0,45	0,36	0,47	0,43	0,60	0,38	0,14	0,70	0,23	0,62	
BPK	0,35	0,67	0,46	0,13	0,39	0,52	0,20	0,23	0,51	0,86	0,53	0,25	0,46	0,47	0,13	1,00	1,00	0,46	
RKs	0,41	0,75	0,56	0,10	0,31	0,48	0,19	0,48	0,41	0,65	0,62	0,41	0,47	0,60	0,19	0,44	0,50	0,79	

Korelacije između posmatranih PKV sa najvišim nivoom značajnosti dobijene MCS optimizacijom MT-SimO modela su prikazane grafički na slici 4.10 [5].



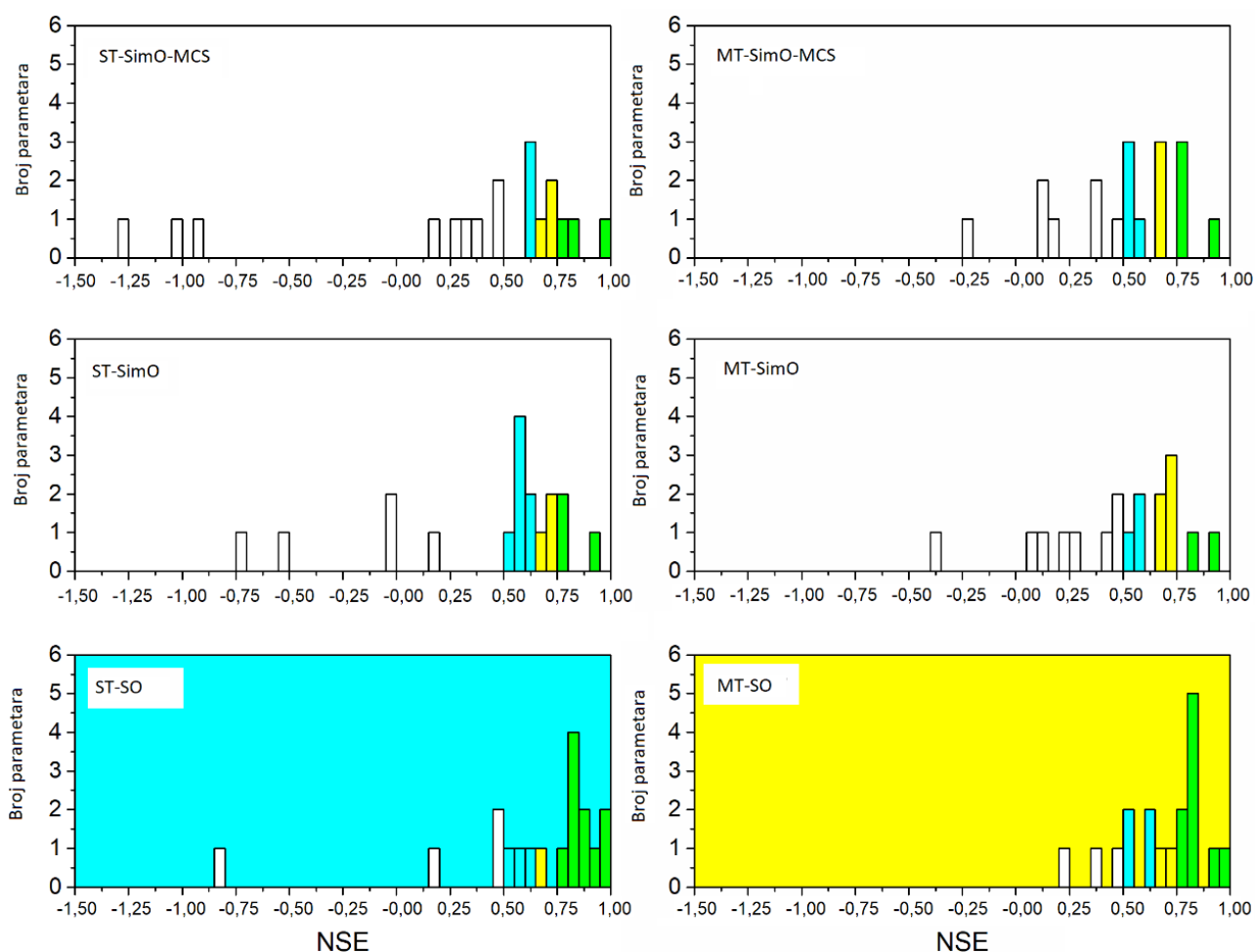
**Slika 4.10** Korelacije između posmatranih PKV sa najvišim nivoom značajnosti dobijene MT-SimO modelom

Na osnovu rezultata MCS optimizovanih MT-SimO modela utvrđeno je nekoliko korelacija sa visokim nivoom značajnosti. Naime, sadržaj ukupnih suspendovanih materija je u velikoj meri zavisio od koncentracije ukupnog fofora ( $\Delta_{norm}=1$ ) i nitrata ( $\Delta_{norm}=0,91$ ) na nizvodnim profilima i hemijske potrošnje kiseonika ( $\Delta_{norm}=0,96$ ) na uzvodnoj monitoring stanici.

Temperatura na nizvodnim profilima je uticala na koncentraciju nitrata ( $\Delta_{norm}=0,79$ ), a ugljen-dioksida na sadržaj ukupnog fosfora ( $\Delta_{norm}=1$ ). Slično kao i kod MCS ST-SimO modela, međusobna zavisnost je utvrđena za parametre koji čine tvrdoću vode, odnosno rastvorenog kiseonika i temperature.

Visoki nivoi značajnosti su utvrđeni između sadržaja sulfata na nizvodnim profilima i hlorida na neaktivnim profilima ( $\Delta_{norm}=1$ ) i biohemijske potrošnje kiseonika i hemijske potrošnje kiseonika ( $\Delta_{norm}=1$ ). Takođe, primetno je da su u slučaju MT-SimO modela, temperatura, provodljivost, pH, biološka potrošnja kiseonika i sadržaj sulfata određeni samo sa istim parametrima kvaliteta sa uzvodnih i nizvodnih lokacija sa visokim nivoom značajnosti. Parametri na neaktivnim monitoring lokacijama, kao što su hemijska potrošnja kiseonika, rastvoreni ugljen-dioksid, koncentracija nitrata, kalcijuma, bikarbonata, hlorida i fosfata zavise od vrednosti istih parametara na uzvodnoj ili nizvodnoj lokaciji (1. ili 2. nivo značajnosti).

Posle svih prikazanih rezultata modelovanja a na osnovu *NSE* kriterijuma zaključeno je da su MT modeli imali bolje rezultate predikcije u odnosu na ST (Slika 4.11).



**Slika 4.11** Histogram *NSE* vrednosti svih korišćenih modela

Analizom ST-SimO i ST-SimO-MCS modela utvrđeno je da se primenom MCS broj ulaznih podataka smanjuje za 50 %, tj. sa 36 na 18 ključnih podataka koji su imali najviše uticaja na izlazne vrednosti. Međutim, performanse nakon testiranja oba modela potvrđuju da rezultati predviđanja nisu poboljšani jer vrednosti  $NSE$  nisu bili zadovoljavajući ( $NSE=0,30$ ). Na osnovu toga je zaključeno da limitiran broj podataka ograničava razvoj zadovoljavajućeg ST-SimO modela i da je jedina mogućnost tačnijeg simultanog predviđanja na određenoj lokaciji smanjenje broja izlaznih promenljivih.

Primena MCS kod MT modela je dala bolje rezultate. MT-SimO-MCS modeli su konfigurisani sa samo 19 ulaznih promenljivih (plus tri dopunske kategoričke promenljive), što predstavlja 44 % od početnog broja MT-SimO ulaznih podataka. Optimizovani modeli (Tabela 4.14) su imali malo bolje performanse ( $NSE=0,50$ ) od početnih (Tabela 4.13) modela ( $NSE=0,48$ ) ali su ipak na donjoj granici zadovoljavajućih  $NSE$  vrednosti. Međutim, u poređenju sa MT-SO modelom ( $NSE=0,68$ ) te performanse su i dalje lošije.

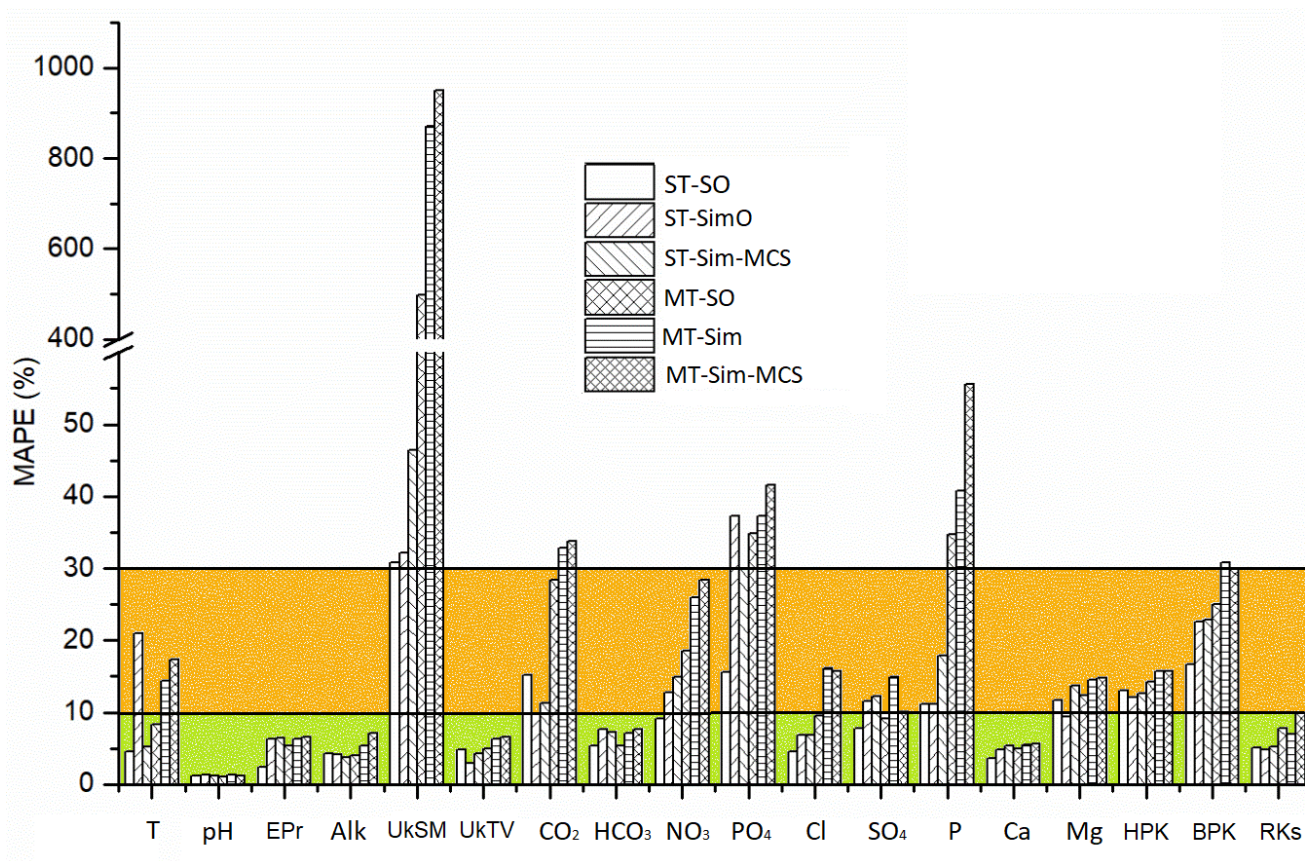
Analizom svih rezultata može se uočiti da su najbolje performanse dobijene kada je prostorna interpolacija svih parametara sličnih susednih monitoring lokacija uključena u modelovanje. Ovo je potvrđeno svim ST modelima koji ukazuju na interakcije između ulaznih i izlaznih podataka prvog i drugog nivoa isključivo između istih PKV.

Kod ST-SimO modela parametri kao što su biološka potrošnja kiseonika, koncentracija hlorida i sulfata pokazuju nivo značajnosti prvog i drugog reda samo sa istim ulaznim parametrima. pH, rastvoreni ugljen-dioksid i kiseonik, koncentracija fosfora, nitrata, bikarbonata i ukupna tvrdoća pokazuju jedan od 1. ili 2. nivoa značajnosti sa istim ali i sa drugim PKV (Slika 4.9). Štaviše, sve značajne interakcije u ovom slučaju predstavljaju veoma kompleksan skup, pri čemu većina ulaznih promenljivih utiče na nekoliko izlaznih podataka.

Da bi se kvantifikovala prilagođenost ulazno-izlaznih interakcija, za svaku interakciju određenu istim PKV, dat je težinski udeo 1, dok je ostalima dat 0. Za SO modele ukupni indeks prilagođenosti ima vrednost koja je jednaka dvostruko većem broju ulaza, tj. 36, dok ST-SimO ima vrednost indeksa od samo 13. U slučaju MT-SimO modela, ovaj indeks prilagodljivosti je veći (17), i treba napomenuti da je on (Tabela 4.13) imao bolje performanse od ST-SimO (Tabela 4.7).

Performanse svih modela koristeći  $MAPE$  po svakom parametru su prikazane grafički na slici 4.12 [5].





**Slika 4.12** Grafički prikaz performansi svih modela dobijenih za svaki parametar posebno. Dijagram predstavlja relativnu grešku (*MAPE*) u zavisnosti od pristupa modelovanju.

Na osnovu svih prikazanih rezultata razvijenih modela može se zaključiti da se određen broj parametara kvaliteta vode (pH vrednost, alkalitet, elektrolitička provodljivost, ukupna tvrdoća, rastvoreni kiseonik, koncentracija bikarbonata, sulfata i kalcijuma) uspešno može predviđati primenom samo jednog MT-SimO modela (Tabela 4.17), pri čemu se dobijaju predviđanja sa visokom tačnošću (*MAPE* < 10 %), i značajno smanjuje broj potrebnih modela, što virtualno nadgledanje čini visoko tačnom alternativom terenskim merenjima. Pored ovih parametara, MT pristupom se mogu sa malom greškom prognozirati i parametri kao što su temperatura vode i koncentracija hlorida (MT-SO) ali za njih je potrebno kreirati dva nezavisna modela za svaki parametar posebno.

S druge strane, vrednosti parametara kao što su koncentracija nitrata, magnezijuma i rastvorenog ugljen-dioksida mogu biti prognozirani sa malom greškom jedino korišćenjem ST modela dok se suspendovane materije, hemijska potrošnja kiseonika, biološka potrošnja kiseonika, koncentracija fosfora i fosfata ne mogu predvideti sa visokom tačnošću, pa je za ove parametre najbolji izbor korišćenje ST-SO modela sa kojima je dobijena najmanja relativna greška (Tabela 4.17).

**Tabela 4.17** Predložena strategija modelovanja za oblast proučavanja

Relativna greška	Tip modela	PKV	Broj modela
<b>Pojedinačno ciljani modeli (ST)</b>			
<i>MAPE</i> <10 %	SO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7
	SimO	Mg <sup>2+</sup> , CO <sub>2</sub>	7
<b>Višeciljni modeli (MT)</b>			
<i>MAPE</i> <10 %	SO	T, Cl <sup>-</sup> ,	2
	SimO	pH, Alk, EPr, UkTV, RKs, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup>	1
<b>10%&lt;<i>MAPE</i>&lt;30% (ST-SO)</b>		UkSM, HPK, BPK, P, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	

Na osnovu svega prikazanog i diskutovanog, može se zaključiti da je za predviđanje parametara kvaliteta voda na 7 neaktivnih monitoring lokacija na toku Dunava kroz Srbiju putem virtuelnog monitoringa bilo potrebno 17 modela za predviđanje 13 (od ukupno 18) parametara kvaliteta vode, što je smanjenje od 86 % u odnosu na broj modela koji bi morali da budu kreirani ukoliko bi se zasebni modeli (ST-SO) kreirali za svaku lokaciju i PKV.

#### 4.5 Oksidacija ispitivanih boja plazmom

Dosadašnja eksperimentalna istraživanja primene električnih pražnjenja na dekolorizaciju obojenih rastvora su pokazala različitu kinetiku oksidacije boja, koja zavisi od uslova tretmana. U nastavku su prikazani rezultati eksperimentalnih ispitivanja oksidacije vodenih rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19, DR 28) plazma iglom i uticaji pojedinih parametara tretmana na efikasnost procesa oksidacije [6].

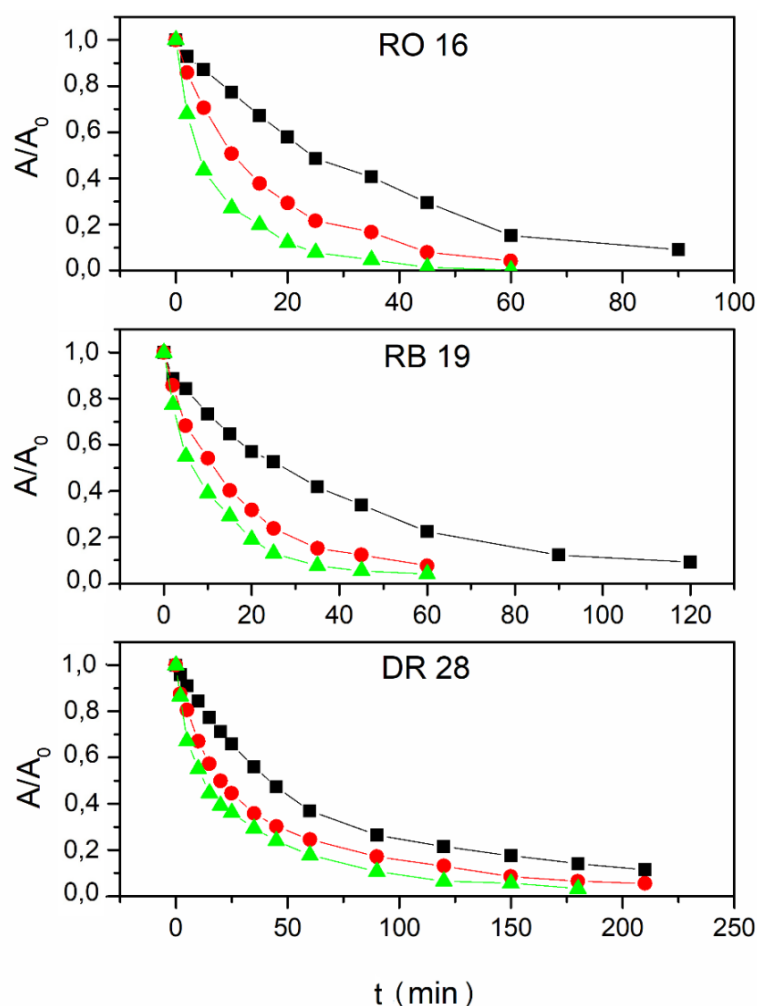
Konkretno, ispitani su uticaj vremena tretmana plazmom, protoka i sastava nosećeg gasa koji formira plazmu i položaj elektrode u odnosu na uzorak. Efikasnost oksidacije tekstilnih boja je kvantitativno praćena merenjem inteziteta obojenosti vodenog rastvora tekstilne boje, određivanjem vrednosti apsorbance UV-VIS spektrofotometrijom.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su korišćeni kao ulazni podaci za razvoj ANN modela koji su imali za cilj procenu efikasnosti predviđanja rezultata oksidacije pomenutih tekstilnih boja. Performanse modela su analizirane poređenjem modelovanih i eksperimentalno dobijenih podataka [6]. Pored modelovanja, isti eksperimentalni rezultati su uvršteni u jednačine hemijske kinetike na osnovu kojih je procenjena i kvantifikovana brzina oksidacije svakog tretmana posebno.

#### 4.5.1 Uticaj protoka nosećeg gasa na efikasnost oksidacije tekstilnih boja plazmom

U ovom poglavlju su prikazani rezultati ispitivanja procesa obezbojavanja izabranih tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) tokom tretmana plazmom (uronjena elektroda) za različita vremena tretmana koristeći argon kao noseći gas čiji je protok iznosio 1, 4, 8 slm, redom.

Na slici 4.13 su prikazani dobijeni odnosi krajnje ( $A$ ) i početne ( $A_0$ ) apsorbance nakon tretmana sve tri tekstilne boje (RO 16, RB 19 i DR 28) plazma iglom. Na pomenutoj slici je primetno da ovaj odnos opada sa vremenom ekspozicije plazmi i da je potpuno obezbojenje sve tri tekstilne boje postignuto posle određenog vremena, u zavisnosti od protoka nosećeg gasa. Veći protok prouzrokuje bržu oksidaciju boja što znači da stvaranje reaktivnih radikala u plazmi zavisi od količine nosećeg gasa.



**Slika 4.13** Promena  $A/A_0$  vodenog rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) u funkciji vremena tretmana plazmom pri različitim protocima argona (-■- 1 slm, -●- 4 slm, -▲- 8 slm)

Zajedničko za oksidaciju svih boja je da je obezbojenje najbrže u početnoj fazi tretmana, a da zatim usporava. Ovo je posledica različitog afiniteta OH• radikala prema različitim delovima molekula svake boje. Uopšteno posmatrajući, svaka boja se različitom brzinom obezbojava. RO 16 i RB 19 se obezboje za 90 i 120 min dok DR 28 za 210 min. Dugo vreme obezbojavanja je posledica kompleksne strukture molekula DR 28, koji u sebi sadrži dve hromoforne grupe koje su u konjugaciji, pa je samim tim i pojačan intenzitet boje, a onda je i vreme trajanja procesa obezbojavanja duže (Slika 2.14 c).

Oksidacija azo boja plazmom, pri kojoj OH• reaguju sa benzenskim i azo-delovima molekula, se odigrava velikom brzinom. Radikali prvo napadaju najosetljiviju hromofornu grupu (-N=N-) formirajući radikalne oblike hidrazila (-•N-N(OH)-), pri čemu dolazi do opadanja intenziteta boje u vidljivom opsegu i konačno do mineralizacije u potpuno bezopasni gasoviti azot [56, 124]. Kako se tretman nastavlja, benzenske, naftalenske i antracenske grupe se oksiduju i razlažu do kiselina niže molekulske mase, amino grupe se oksiduju u nitrate, azo grupe do gasovitog azota, a sulfonati do sulfata. Konačna degradacija dovodi do stvaranja CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i nekoliko neorganskih jona [196, 197].

Oksidacija antrahinoske boje (RB 19) se odvija preko amino-grupe zbog elektrofilnih karakteristika OH• koji lako reaguju sa negativno naelektrisanim atomom azota, odnosno raskidanjem veze između antrahinona i benzenovog prstena. Na kraju oksidacije benzenska i antrahinonska grupa se razgrađuju do organskih kiselina niže molekulske mase, amino grupa se oksiduje u nitro grupu, a sulfonati do sulfata [198].

Takođe je primetno da je obezbojavanje sve tri boje najbrže u prvih 30 min tretmana i da prolongiranjem vremena tretiranja plazmom uticaj protoka postaje zanemarljiv. Naime, za samo 15 min oko 80 % boje RO 16 je oksidovano pri protoku nosećeg gasa od 8 slm, 60 % za 4 slm i 30 % za 1 slm. Međutim, kod obezbojavanja RB 19 nije utvrđena ista brzina procesa. Razlika između tretmana plazmom pri protoku od 1 i 4 slm je evidentna, što ukazuje da je protok argona presudan za oksidacioni proces, jer se povećanjem protoka smanjuje vreme pri kome dolazi do obezbojavanja rastvora sa 120 na 60 min.

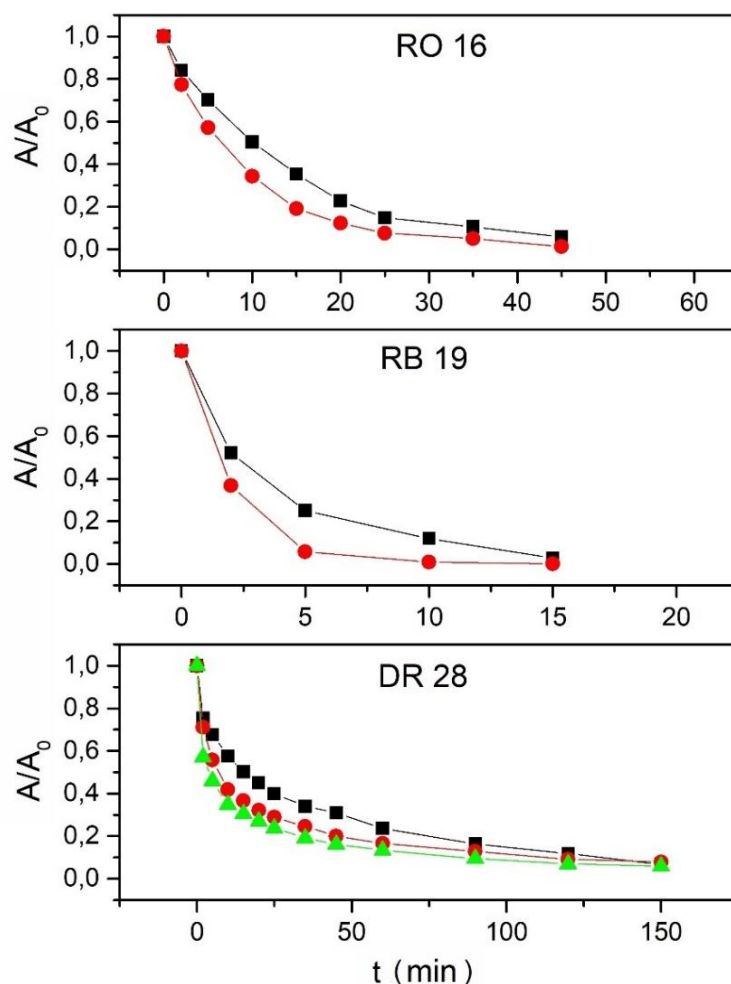
Kod ispitivanja DR 28 bilo je veoma zahtevno postići zadovoljavajući efekat obezbojavanja, posebno imajući u vidu složenost molekularne strukture. Međutim, sa produženim vremenom tretmana skoro potpuno obezbojenje je bilo postignuto. Prema tome, vreme obezbojavanja je očigledno bilo duže (210 min) nego za dve prethodne boje ali sa druge strane protok argona nije imao veliki uticaj na oksidacioni efekat jer se kinetika procesa obezbojavanja nije mnogo razlikovala za sva tri protoka.

Zbog toga je uveden mali procenat kiseonika u noseći gas (4 slm) u cilju postizanja bolje efikasnosti oksidacije i smanjenja vremena tretmana.

#### 4.5.2 Uticaj sadržaja kiseonika u nosećem gasu na efikasnost oksidacije tekstilnih boja plazmom

Rezultati procesa oksidacije tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) pri različitim udelima kiseonika u nosećem gasu (%) pri protoku od 4 slm su prikazani na slici 4.14.

Uključivanjem određenog udela kiseonika u noseći gas, obezbojavanje sve tri boje je ipak progresivnije nego sa čistim argonom pri istom protoku (4 slm). Trend brzine obezbojavanja se nije generalno promenio, tj. proces je i dalje bio najbrži na početku tretmana da bi zatim usporavao. Uticaj kiseonika je najočigledniji na primeru antrahinonske boje RB 19 jer samo mali udeo, od 2 % kiseonika je uzrokovao mnogo brži proces obezbojavanja (15 minuta), a isti efekat sa čistim argonom je postignut tek posle 60 min tretmana.



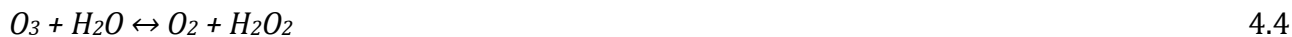
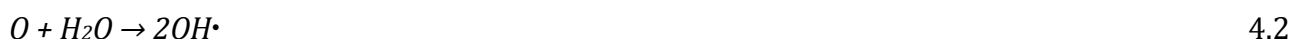
**Slika 4.14** Promena  $A/A_0$  vodenog rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) u funkciji vremena tretmana plazmom pri različitim udelima kiseonika u nosećem gasu (-■- 2 %, -●- 5 %, -▲- 10 %) pri protoku od 4 slm

Pri istim uslovima kod obezbojavanja uzoraka RO 16 i DR 28 nije utvrđena jednaka osetljivost na promene u sastavu nosećeg gasa. Potrebno vreme za potpuno obezbojenje RO 16 je skraćeno sa 60 na 45 min, a DR 28 sa 210 na 150 min. Bolji rezultat obezbojavanja za ove boje je postignut sa većim udelom kiseonika (5 %).

Evidentno je da je DR 28 ponovo bila najkomplicovanija za dekolorizaciju čak i sa uključenim kiseonikom (2 i 5 %). Vreme potrebno za potpuno obezbojenje bilo je očigledno kraće, ali još uvek jako dugo, pa je povećan udeo kiseonika u nosećem gasu na 10 %. Međutim, i pored povećanja udela kiseonika u nosećem gasu, zadovoljavajući rezultati nisu postignuti jer vreme tretmana ipak nije značajnije smanjeno. Očigledno je da ovakav izvor plazme pri pomenutim uslovima nije bio efikasan u procesu oksidacije DR 28, pa ostaje mogućnost ispitivanja pri drugačijim uslovima: povećanje protoka i/ili promena sastava nosećeg gasa i, eventualno, spajanje više plazma igli kako bi se pojačala ukupna snaga plazme.

Na osnovu prikazanih rezultata potvrđeno je da prisustvo kiseonika u nosećem gasu značajno poboljšava oksidacione potencijale plazma igle. Bolja efikasnost oksidacije ispitanih tekstilnih boja može biti rezultat nastanka veće količine veoma reaktivnih kiseoničnih vrsta ( $O$ ,  $O_3$ ) proizvedenih električnim pražnjenjem kao rezultat niže energije prve jonizacije kiseonika (12,1 eV) u odnosu na argon (15,8 eV). Neke od reakcija u kojima se formiraju ove vrste su prikazane u nastavku.

Molekulski kiseonik u kontaktu sa elektronima iz plazme formira atomski kiseonik ( $O$ ), koji reakcijom sa vodom proizvodi  $OH\cdot$  (Jednačine 4.1 i 4.2) [143]. Kiseonik takođe doprinosi generisanju ozona (Jednačina 4.3) u plazmi, koji je veoma efikasan za razgradnju organskih molekula u vodenim rastvorima i ima duže vreme poluživota (oko 15 min) u poređenju sa  $OH\cdot$  ( $10^{-9}$ s) [199]. Dokazano je da se ozon rastvara u vodi, pri čemu se gradi vodonik-peroksid (Jednačina 4.4), od kojeg pod uticajem UV zračenja iz plazme mogu nastati  $OH\cdot$  (Jednačina 4.5) [200].



Uticaj sastava nosećeg gasa na uklanjanje organskih materija (fenol, sirćetna kiselina) je proučavan ranije. Zaključeno je da je efekat razgradnje proporcionalan odnosu udela argona i kiseonika u nosećem gasu, odnosno da je pored prisustva pomenutih kiseoničnih vrsta, u smeši argona i kiseonika koncentracija  $OH\cdot$  viša nego u čistom argonu [136, 143]. Prema tome, udeo kiseonika u nosećem gasu dovodi da efikasnijeg obezbojavanja boja usled više koncentracije reaktivnih kiseoničnih vrsta, ali i  $OH\cdot$ .

#### *4.5.3 Uticaj položaja plazma igle (uronjena ili neuronjena elektroda) na efikasnost oksidacije tekstilnih boja plazmom*

Ispitivanje uticaja postavke plazme (uronjena ili neuronjena u uzorak) na efikasnost procesa oksidacije tekstilnih boja u vodenom rastvoru je vršeno u ovom delu istraživanja.

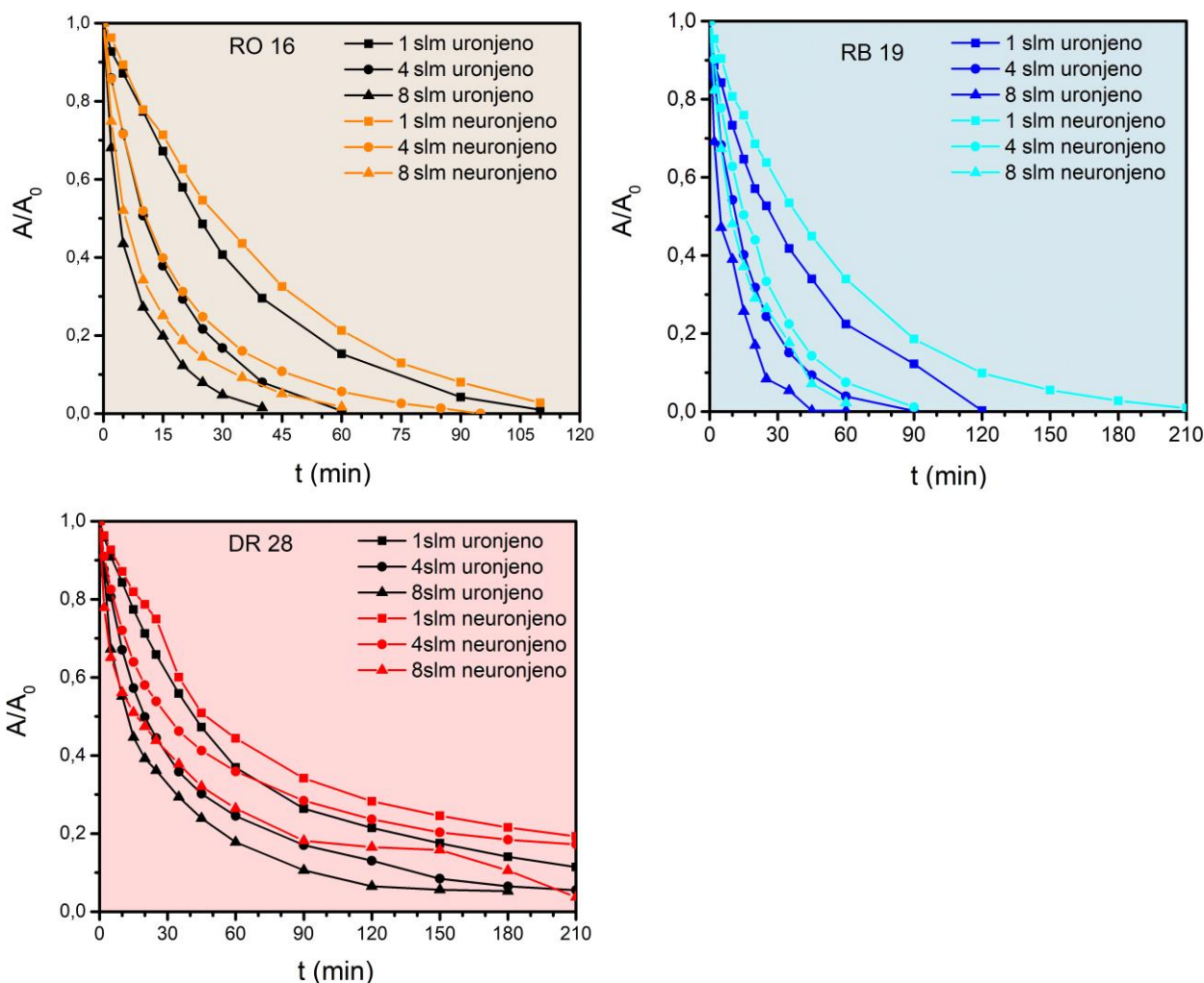
S obzirom na to da u oba slučaja (elektroda uronjena u rastvor ili neuronjena, neposredno iznad rastvora) nastaju jaka oksidaciona sredstva, ali drugačijim mehanizmima (Poglavlje 2.8) i u različitim koncentracijama, pitanje je da li položaj elektrode utiče na efikasnost obezbojavanja tekstilnih boja. U cilju odgovora na ovo pitanje urađena su ispitivanja tretmana plazma iglom sa sve tri boje za iste protoke argona od 1, 4 i 8 slm, pri čemu je vrh plazma igle (elektroda) bio par milimetara iznad testiranog uzorka (Slika 4.15).

Eksperimentalni rezultati sa slike 4.15 pokazuju da je u slučaju uronjene elektrode brzina procesa obezbojavanja ipak veća. To je potvrđeno rezultatima oksidacije sve tri boje i to pri različitim protocima nosećeg gasa. Suštinski, kao i u ispitivanjima rađenim sa uronjenom elektrodom, i u ovom delu istraživanja uočeno je da je brzina obezbojavanja najveća na početku tretmana i da opada sa vremenom eksponencijalno.

Najočigledniji doprinos uronjene elektrode bržoj dekolorizaciji boje jeste pri najmanjem protoku argona od 1 slm na primeru boje RB 19 gde je za isti rezultat oksidacije vreme sa uronjenom elektrodom umanjeno za 90 min. Kod ostalih eksperimenata sa ovom bojom neuronjena elektroda ipak nije primetno poboljšala efikasnost obezbojavanja.

Nakon svih eksperimenata, generalni zaključak jeste da je plazma igla efikasna u oksidaciji različitih vrsta tekstilnih boja. Kao posledica strukture, rastvor RO 16 najbrže obezbojava, zatim RB 19 i na kraju DR 28. Veći protok argona, udeo kiseonika u nosećem gasu plazme i konfiguracija plazma igle sa uronjenom elektrodom u vodeni rastvor boja obezbeđuju bržu oksidaciju. Međutim, ostaju pitanja produkata oksidacije boja i njihova toksičnost na koja bi trebalo odgovoriti eksperimentalnim ispitivanjima u budućnosti.





**Slika 4.15** Promena  $A/A_0$  vodenog rastvora tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) u funkciji vremena tretmana plazmom pri različitim položajima elektrode (urunjena ili neuronjena u uzorak) pri protocima nosećeg gasa od 1, 4, 8 slm

#### 4.5.4 Primena ANN modela kod oksidacije tekstilnih boja plazmom

Za predviđanje efekata oksidacije tekstilnih boja netermalnom plazmom (ANN) su korišćeni eksperimentalni rezultati tretmana plazma igle sa uronjenim vrhom elektrode u ispitivani rastvor boja (Slika 3.12 a). U modelu su figurisali sledeći parametri: vreme tretmana ( $t$ ), protok nosećeg gasa ( $Q$ ) i udeo kiseonika ( $\% O_2$ ) u nosećem gasu.

Među različitim ispitivanim algoritmima GRNNs su se pokazale kao veoma dobre u modelovanju sličnih sistema tako da je broj neurona utvrđen u zavisnosti od seta podataka, odnosno ulazno-izlaznih promenljivih korišćenih za obučavanje mreža (Poglavlje 3.1.3). GRNN arhitektura i performanse ovako postavljenog modela su prikazane u tabeli 4.18.



**Tabela 4.18** Arhitektura i performanse GRNN modela primenjenih za predviđanje rezultata oksidacije tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) plazma iglom [6]

Ulazni podaci		$t$ (min), $Q$ (slm), % O <sub>2</sub>		
		RO 16	RB 19	DR 28
Broj neurona po slojevima	Ulazni sloj	3	3	3
	Skriveni	40	34	77
	Sumarni sloj	2	2	2
	Izlazni sloj	1	1	1
Izlazni podaci		Efikasnost obezbojavanja ( $A/A_0$ )		
Performanse modela	<i>RMSE</i>	0,045	0,091	0,055
	<i>MAE</i>	0,027	0,077	0,037
	Podaci za testiranje	9	6	10

Niske vrednosti *RMSE* i *MAE* ukazuju na to da se podaci GRNN modela vrlo dobro slažu sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

Dostupni podaci za svaku boju su nasumično podeljeni u tri seta podataka, odnosno skup podataka za obučavanje, tj. za podešavanje težinskih faktora, set za validaciju modela utvrđivanjem faktora ujednačavanja, kao i set za testiranje modela koji ocenjuje ukupne performanse GRNN u odnosu 65-70:20:10-15, u zavisnosti od raspoloživih podataka. Deskriptivna statistika za svaki skup podataka je predstavljena u tabeli 4.19.

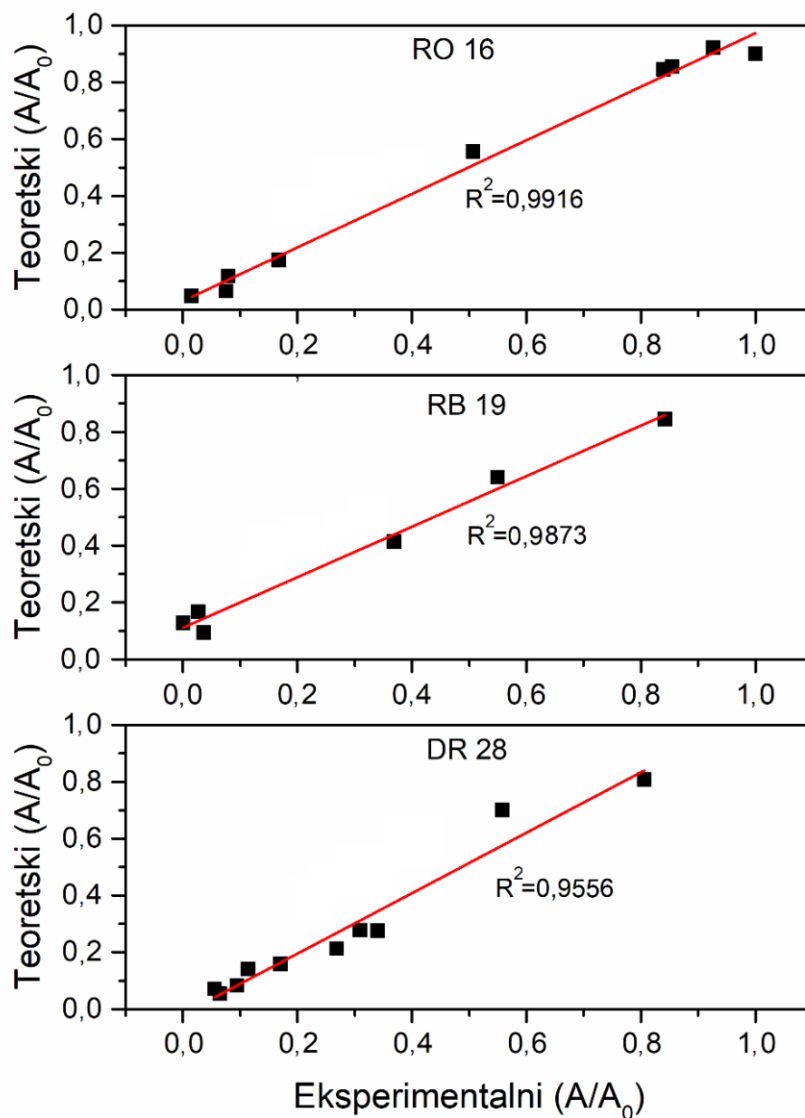
**Tabela 4.19** Deskriptivna statistika modelovanja procesa oksidacije tekstilnih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) primenom plazma igle

Ulaz/ Izlaz	Obučavanje				Validacija				Testiranje			
	Sr. V.	S. G.	Min.	Maks.	Sr. V.	S. G.	Min.	Maks.	Sr. V.	S. G.	Min.	Maks.
<b>RO 16</b>												
$t$ (min)	24,98	3,51	0	90	18,92	4,76	2	60	18,44	6,40	0	45
$Q$ (slm)	4,1	0,3	1,0	8,0	4,2	0,6	1,0	8,0	4,6	0,7	1,0	8,0
% O <sub>2</sub>	0,01	0,00	0,00	0,05	0,02	0,01	0	0,05	0,01	0,00	0,00	0,02
$A/A_0$	0,38	0,05	0,00	1,00	0,41	0,08	0,00	0,87	0,50	0,14	0,02	1,00
<b>RB 19</b>												
$t$ (min)	18,56	3,43	0	90	37,9	12,7	2	120	17,0	8,9	2	60
$Q$ (slm)	4,2	0,4	1,0	8,0	4,0	1,0	1,0	8,0	4,2	0,9	1,0	8,0
% O <sub>2</sub>	0,01	0,00	0	0,05	0,004	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,05
$A/A_0$	0,41	0,06	0,00	1,00	0,33	0,10	0,00	0,89	0,30	0,14	0,00	0,84
<b>DR 28</b>												
$t$ (min)	68,4	79,6	0	330	64,3	13,0	0	180	108	29,2	5	240
$Q$ (slm)	4,0	2,0	1,0	8,0	4,1	0,4	1,0	8,0	3,4	0,4	1,0	4,0
% O <sub>2</sub>	0,03	0,04	0,00	0,10	0,02	0,01	0,00	0,10	0,01	0,01	0,00	0,05
$A/A_0$	0,39	0,30	0,02	1,00	0,37	0,06	0,04	1,00	0,28	0,08	0,06	0,81

Sr. V. – Srednja vrednost,

S.G. – Srednja greška

Rezultati testiranja GRNN modela su grafički predstavljeni na slici 4.16. Visoke vrednosti  $R^2$  ( $R^2 > 0,95$ ) potvrđuju veoma dobro slaganje podataka dobijenih GRNN modelom sa eksperimentalno dobijenim podacima.



**Slika 4.16** Slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih vrednosti  $A/A_0$  procesa obezbojavanja RO 16, RB 19 i DR 28 primenom plazma igle ( $A_0$  je apsorbancija pre, a  $A$  apsorbancija nakon reakcije) [6]

Procena uticaja svakog parametra na efikasnost obezbojavanja je izvršena korišćenjem dobijenih  $ISF$  vrednosti (Tabela 4.20) i potvrđuje da je značaj svakog ulaza dobro usaglašen sa kreiranim modelima.

**Tabela 4.20** *ISF* vrednosti ulaznih promenljivih korišćenih u GRNN modelima za predviđanje efekata oksidacije RO 16, RB 19 i DR 28 plazma iglom [6]

Ulaz	<i>ISF</i>		
	RO 16	RB 19	DR 28
<i>t</i> , min	2,64	2,11	2,76
<i>Q</i> , slm	0,74	2,25	1,56
% O <sub>2</sub>	0,66	0,91	0,13

Na osnovu prikazanih rezultata zaključeno je da je najuticajniji faktor u procesu obezbojavanja RO 16 i DR 28 plazma iglom, vreme tretmana. Značaj protoka i sastav nosećeg gasa zavisili su od konkretne boje. U slučaju RO 16, protok i količina O<sub>2</sub> doprineli su efikasnosti oksidacije gotovo podjednako, za razliku od DR 28 gde je udeo kiseonika u nosećem gasu imao najmanji uticaj.

Najveći uticaj kiseonika na proces oksidacije sve tri boje bio je najočigledniji na primeru RB 19 (*ISF*=0,91) koja se obezbojavala mnogo brže od ostalih boja u odnosu na čist argon za isti protok (Poglavlje 4.5.2). Ipak, prema GRNN modelu, poređenjem vrednosti *ISF* sva tri parametra, vreme tretiranja (2,11) i protok argona (2,25) imaju ključnu ulogu (od istog značaja) za proces oksidacije RB 19.

#### 4.5.5 Proračun parametara hemijske kinetike oksidacije tekstilnih boja plazmom

Brzina reakcija oksidacije tekstilnih boja plazmom je opisana putem teorije hemijske kinetike. Ispitivanjem slaganja eksperimentalnih rezultata sa odgovarajućim modelima, odnosno jednačinama brzina hemijskih reakcija (Poglavlje 2.8.4) određeni su red i konstante hemijskih reakcija oksidacije. Tako dobijene konstante brzina su međusobno upoređene kako bi se procenio najoptimalniji izbor parametara za oksidaciju svake boje plazmom.

Funkcija eksponencijalnog raspada, karakteristična za reakcije pseudo-prvog reda (Jednačina 2.66) je primenjena za opis procesa oksidacije RO 16 i RB 19 (Jednačina 4.6), tako da je dobijen izraz za zavisnost promene koncentracije boja od vremena (Jednačine 2.71, 4.7 i 4.8):



$$[RO16] = [RO16]_0 e^{-k_1 t} \quad 4.7$$

$$[RB19] = [RB19]_0 e^{-k_1 t} \quad 4.8$$

Ovde, *k*<sub>1</sub> predstavlja konstantu brzine oksidacije RO 16 i RB 19, *t* je vreme tretmana, dok [RO 16] i [RO 16]<sub>0</sub>, odnosno [RB 19] i [RB 19]<sub>0</sub> predstavljaju izmerene (u datom vremenu reakcije) i početne koncentracije boja.

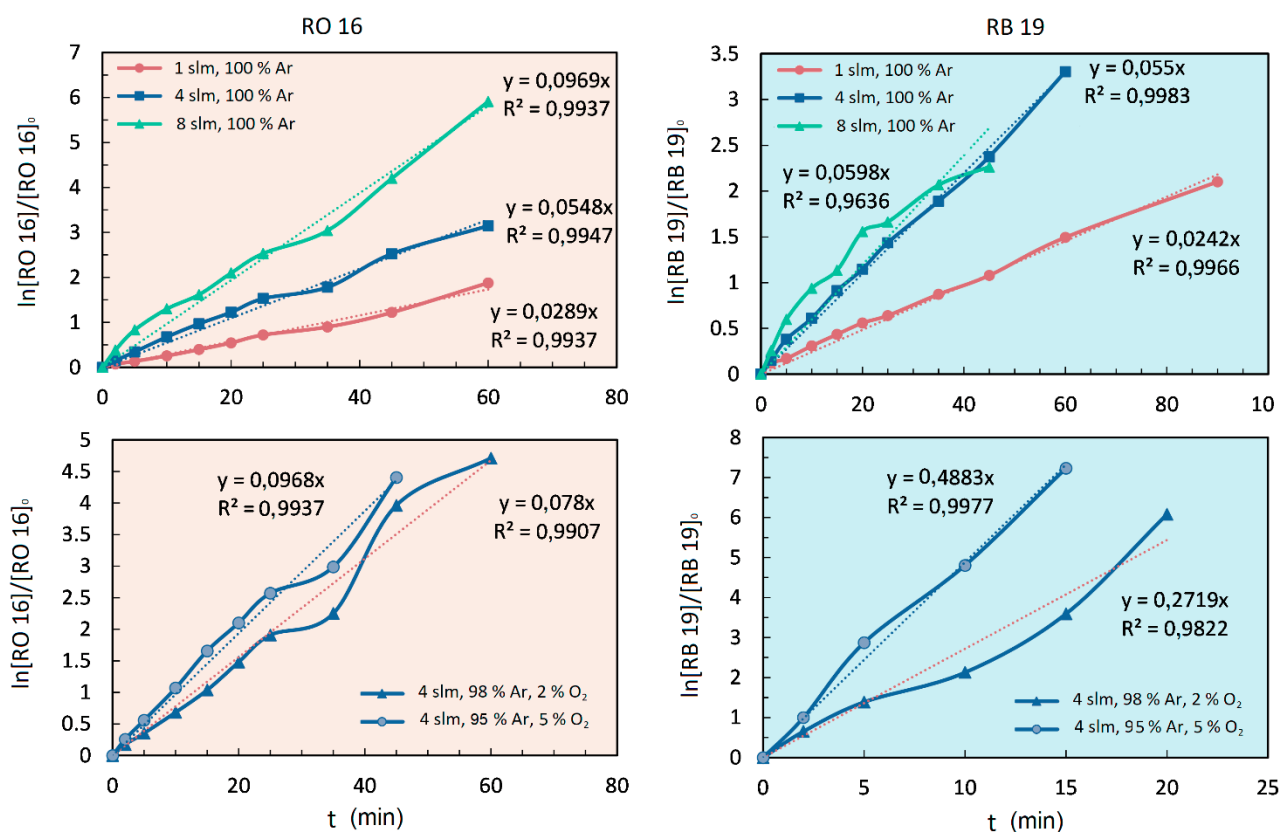
S druge strane, jednačina brzine reakcije drugog reda je primenjena za opis procesa oksidacije DR 28 (Jednačine 2.72 i 4.9); izraz za zavisnost promene koncentracije boje DR 28 od vremena je prikazan jednačinama 2.76 i 4.10:



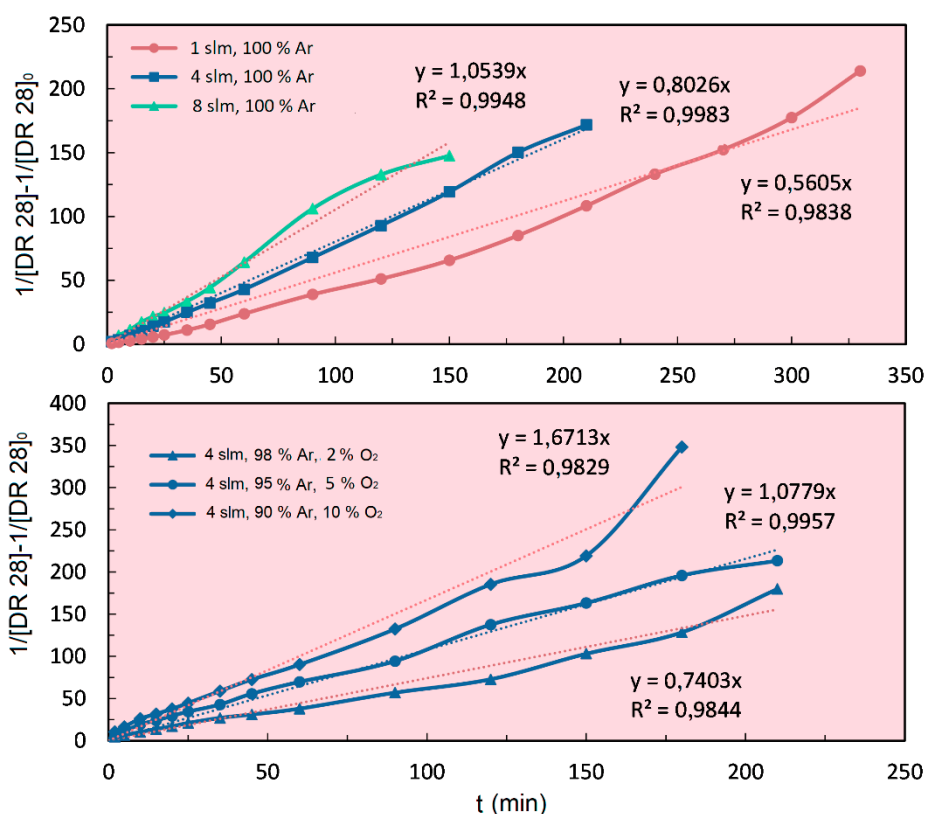
$$\frac{1}{[DR28]} = \frac{1}{[DR28]_0} + 2k_2t \quad 4.10$$

gde  $k_2$  predstavlja konstantu brzine oksidacije DR 28, a  $[DR 28]$  i  $[DR 28]_0$  trenutne (u posmatranom vremenu reakcije) i početnu koncentraciju boje DR 28.

U nastavku su prikazani rezultati slaganja eksperimentalnih podataka sa jednačinama hemijske kinetike opisanim u poglavlju 2.8.4 (Slike 4.17 i 4.18). Dobijene konstante brzine oksidacije tekstilnih boja su prikazane u tabeli 4.21 i ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih vrednosti sa primenjenim kinetičkim modelima.



**Slika 4.17** Određivanje reda i konstante brzine hemijske reakcije oksidacije tekstilnih boja RO 16 i RB 19 plazma iglom na osnovu eksperimentalnih podataka koristeći integralni oblik jednačina hemijske kinetike (Poglavljje 2.8.4)



**Slika 4.18** Određivanje reda i konstante brzine hemijske reakcije oksidacije tekstilne boje DR 28 plazma iglom na osnovu eksperimentalnih podataka koristeći integralni oblik jednačine hemijske kinetike (Poglavlje 2.8.4)

**Tabela 4.21** Konstante brzine hemijskih reakcija oksidacije boja RO 16, RB 19 i DR 28

$Q$ , slm	Sastav gasa	RO 16	RB 19	DR 28
		$k_1$ , min <sup>-1</sup>	$k_1$ , min <sup>-1</sup>	$2k_2$ , mol <sup>-1</sup> m <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
1	100 % Ar	$0,29 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$0,24 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$0,56$ , $R^2=0,98$
4	100 % Ar	$0,55 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$0,55 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$0,80$ , $R^2=0,99$
8	100 % Ar	$0,97 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$0,60 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,96$	$1,05$ , $R^2=0,99$
4	2% O <sub>2</sub>	$0,78 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$2,72 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,98$	$0,74$ , $R^2=0,98$
4	5% O <sub>2</sub>	$0,97 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$4,88 \times 10^{-1}$ , $R^2=0,99$	$1,08$ , $R^2=0,99$
4	10% O <sub>2</sub>			$1,67$ , $R^2=0,98$

Uočljivo je da su brzine obezbojavanja RO 16 jednake pri protoku nosećeg gasa 8 slm i protoku nosećeg gasa od 4 slm ali sa udelom od 5 % kiseonika. Takođe, vidljivo je da je procenat kiseonika od 2 % doprineo skoro pet puta većoj brzini reakcije obezbojavanja RB 19 nego čist argon sa protokom od 8 slm.

Konstante brzina obezbojavanja DR 28 se nisu bitno povećavale u svim eksperimentalnim ispitivanjima što ukazuje da protok nosećeg gasa, kao i udeo kiseonika ne igraju značajnu ulogu u kinetici ovog procesa.

## 4.6 Oksidacija pesticida plazmom

Ovaj deo istraživanja se bavi ispitivanjem procesa oksidacije vodenih rastvora pesticida dimetoata gasnom netermalnom plazmom u laboratorijskim uslovima.

Parametri koji su praćeni i čiji je uticaj na oksidaciju ispitivan su: vreme tretmana plazmom, protok nosećeg gasa, početna koncentracija pesticida, zapremina tretiranog uzorka i dodatak promotera radikala. Efikasnost oksidacije pesticida plazmom je praćena merenjem koncentracije pesticida i njegovih produkata tečnom hromatografijom ultra visokih performansi i masenom spektrometrijom.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su korišćeni kao ulazni podaci za razvoj ANN modela koji su imali za cilj procenu efikasnosti predviđanja rezultata oksidacije dimetoata. Performanse modela su analizirane poređenjem modelovanih i eksperimentalno dobijenih podataka. Svi eksperimentalni rezultati uvršteni su u jednačine hemijske kinetike na osnovu kojih je procenjena i kvantifikovana brzina oksidacije svakog tretmana posebno.

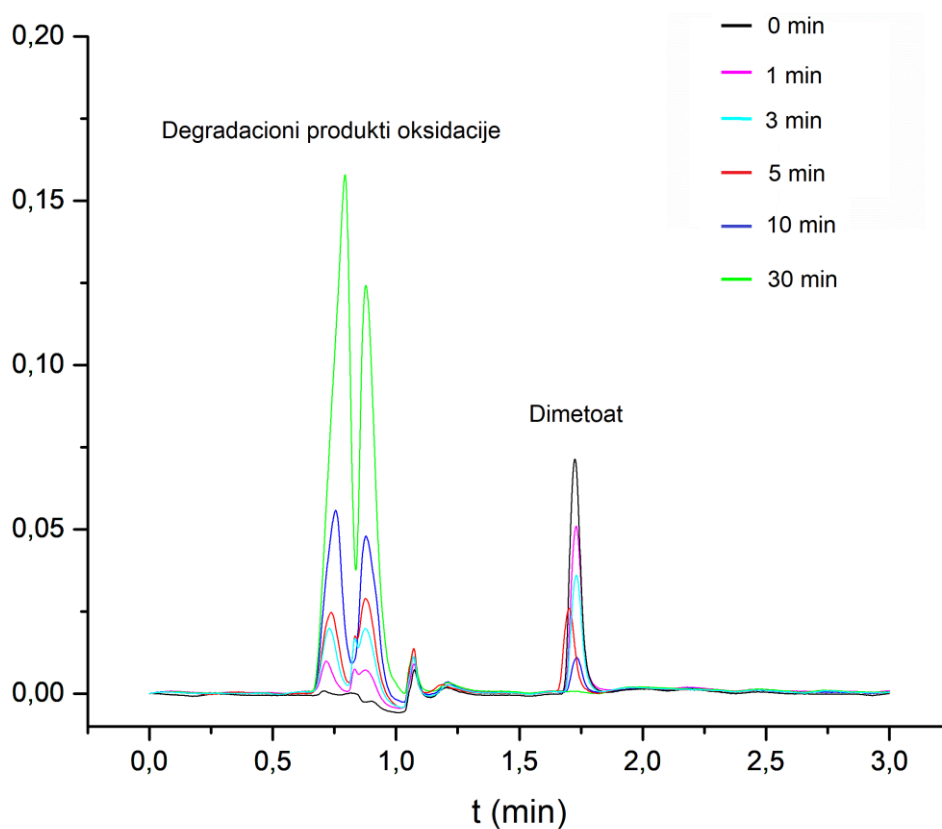
Nakon tretmana plazmom vodeni rastvori dimetoata su podvrgnuti testovima toksičnosti merenjem inhibicije aktivnosti AChE, da bi se utvrdila transformacija dimetoata u ometoat, koji je mnogo toksičniji od polaznog dimetoata. Pored uzoraka pesticida koji su pripremljeni sa dejonizovanom vodom, plazmom su tretirani uzorci pesticida koji su dobijeni rastvaranjem dimetoata u česmenkoj vodi i utvrđena je njihova toksičnost.

### *4.6.1 Uticaj vremena tretmana, zapremine i početne koncentracije rastvora pesticida na efikasnost oksidacije plazmom*

Rastvori dimetoata (koncentracija  $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M i  $1 \times 10^{-5}$  M) su tretirani plazmom kao što je opisano u poglavlju 3.4. Nastale vrste u tretiranim uzorcima identifikovane su pomoću tečne hromatografije ultra visokih performansi (UPLC). Dimetoat i ometoat su identifikovani u svakom uzorku poređenjem sa odgovarajućim standardima, na poznatim retencionim vremenima (dimetoat,  $1,73 \pm 0,05$  min i ometoat,  $1,07 \pm 0,05$  min) (Slika 4.19).

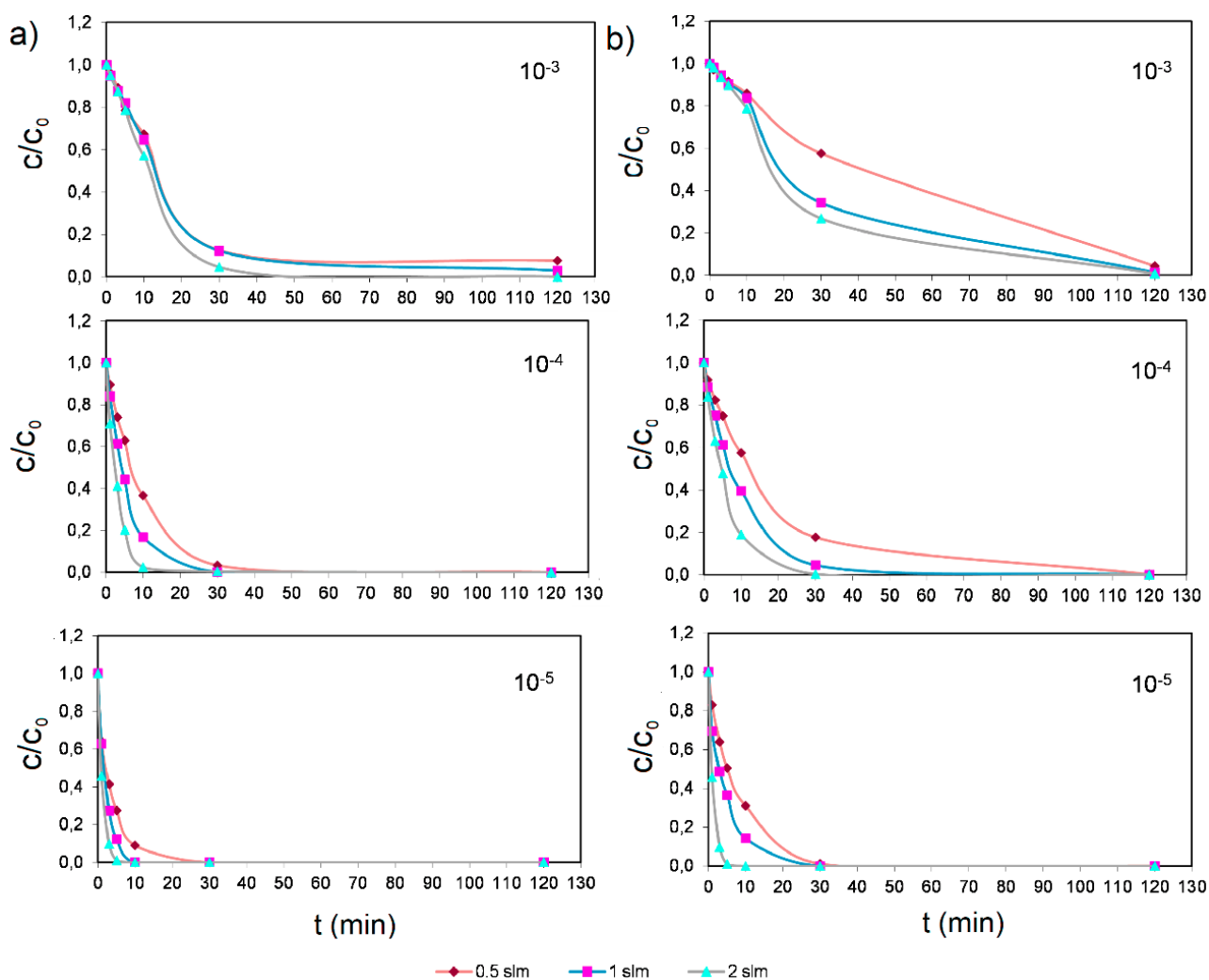
Na hromatogramu (Slika 4.19) je jasno vidljivo kako se sa produžavanjem vremena tretmana plazmom smanjuje koncentracija dimetoata, a povećava koncentracija produkata oksidacije (ometoata).

Ispitan je i uticaj zapremine (10, 20 ml) početnog rastvora dimetoata na efikasnost tretmana plazmom. Na slikama 4.20 i 4.21 predstavljeni su rezultati dobijeni oksidacijom  $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M i  $1 \times 10^{-5}$  M dimetoata i odgovarajuće krive formiranja i oksidacije ometoata pri protoku argona od 0,5, 1 i 2 slm. Koncentracija dimetoata i ometoata u radnim rastvorima je prikazana u funkciji vremena tretmana plazmom.



**Slika 4.19** Hromatogrami rastvora dimetoata koncentracije  $1 \times 10^{-4}$  M pre i posle 1, 3, 5, 10 i 30 minuta tretmana plazmom, zapremina rastvora 10 ml, pri protoku argona od 1 slm

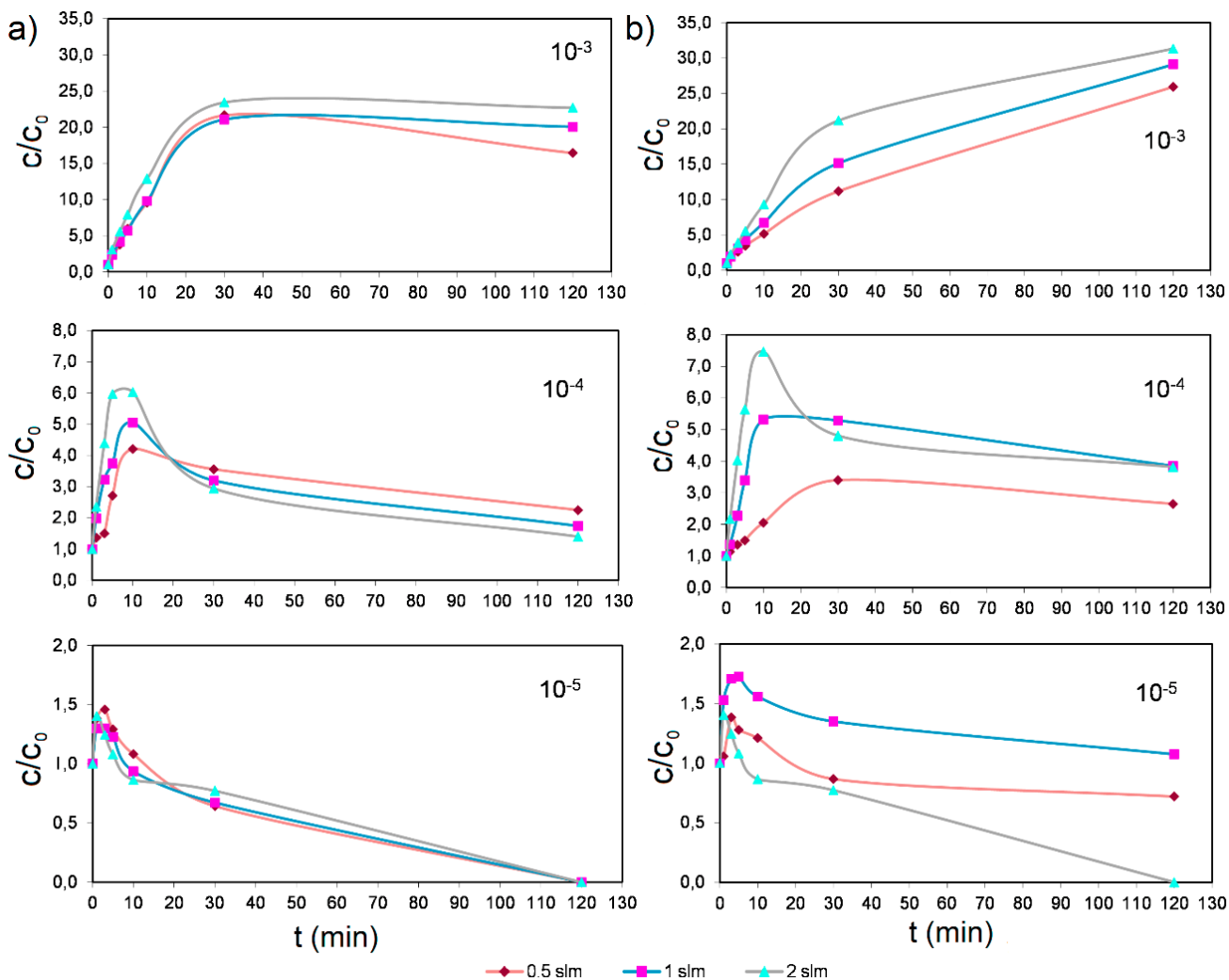
Iz prikazanih rezultata vidi se da se koncentracija dimetoata smanjuje sa produživanjem vremena tretmana plazmom, sa povećanjem protoka nosećeg gasa, odnosno sa smanjenjem početne zapremine uzorka. Protokom od 2 slm dimetoat (10 ml) koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  M je razgrađen za 30 min, koncentracije  $1 \times 10^{-4}$  M za 10 min i  $1 \times 10^{-5}$  M za 5 min. Međutim kada je u pitanju zapremina uzorka od 20 ml, vreme oksidacije dimetoata je značajnije prolongirano. Za najvišu koncentraciju pesticid je razgrađen tek posle 120 min tretiranja plazmom (Slika 4.20).



**Slika 4.20** Oksidacija dimetoata, koncentracija  $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M i  $1 \times 10^{-5}$  M u funkciji vremena tretmana plazmom pri protocima od 0,5, 1 i 2 slm a) 10 ml, b) 20 ml uzorka

Razgradnja dimetoata je, kao što je već napomenuto, praćena formiranjem ometoata kao međuproizvoda, koji takođe prolazi kroz proces degradacije. Slično kao kod dimetoata, smanjenje koncentracije ovog jedinjenja zavisi od vremena tretmana, od protoka nosećeg gasa plazme i od početne zapremine uzorka (Slika 4.21).





**Slika 4.21** Formiranje i razgradnja ometoata (početna koncentracija dimetoata  $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M i  $1 \times 10^{-5}$  M) u funkciji vremena tretmana plazmom pri protocima od 0,5, 1 i 2 slm a) 10 ml, b) 20 ml uzorka

Na slici 4.21 je primetno da do određenog vremena sadržaj ometoata raste jer se formira odmah na početku procesa oksidacije dimetoata. U slučaju početne koncentracije od  $1 \times 10^{-3}$  M i zapremine uzorka 20 ml njegova maksimalna koncentracija je dosegla vrednosti koje nije bilo moguće razgraditi ni za 130 min tretmana pri maksimalnom protoku od 2 slm argona. Međutim, maksimalna koncentracija ometoata je postignuta značajno brže pri manjim početnim koncentracijama dimetoata i dostizala je vrednosti od oko 15-40 % početne koncentracije dimetoata.

Takođe, važno je napomenuti da je suma koncentracija dimetoata i ometoata u odnosu na vreme niža u poređenju sa početnom koncentracijom dimetoata pre tretmana plazmom. Ova činjenica ukazuje na to da postoje najmanje dva paralelna procesa razgradnje dimetoata indukovanih plazma oksidacijom. Jedan je oksidacijom do okso-forme, a drugi hidrolizom  $\text{OH}\cdot$  [201].

#### 4.6.2 Primena ANN modela kod oksidacije pesticida plazmom

Svi prezentovani rezultati u prethodnom poglavlju su korišćeni kao ulazni podaci za razvoj ANN modela. Performanse modela su analizirane poređenjem modelovanih i eksperimentalno dobijenih podataka o sadržaju dimetoata i ometoata.

Za predikciju efekata oksidacije dimetoata netermalnom plazmom su korišćeni eksperimentalni rezultati tretmana plazma iglom sa uronjenim vrhom elektrode u ispitivani rastvor pesticida. U modelu su figurisali sledeći parametri: početna koncentracija dimetoata ( $C_0$ ), vreme tretmana ( $t$ ), protok nosećeg gasa ( $Q$ ) i zapremina uzorka ( $V$ ). Detaljna arhitektura (Poglavljje 3.1.3) i performanse GRNN modela su predstavljeni u tabeli 4.22.

**Tabela 4.22** Arhitektura i performanse GRNN modela primenjenih za predviđanje rezultata oksidacije dimetoata plazma iglom

Ulazni podaci		$C_0, t \text{ (min)}, Q \text{ (slm)}, V \text{ (ml)}$
		Dimetoat
Broj neurona	Ulazni sloj	4
	Skriveni	87
	Sumarni sloj	2
	Izlazni sloj	1
Izlazni podaci		Efikasnost obezbojavanja ( $A/A_0$ )
Performanse modela	<i>RMSE</i>	0,011
	<i>MAE</i>	0,007
	Podaci za testiranje	16

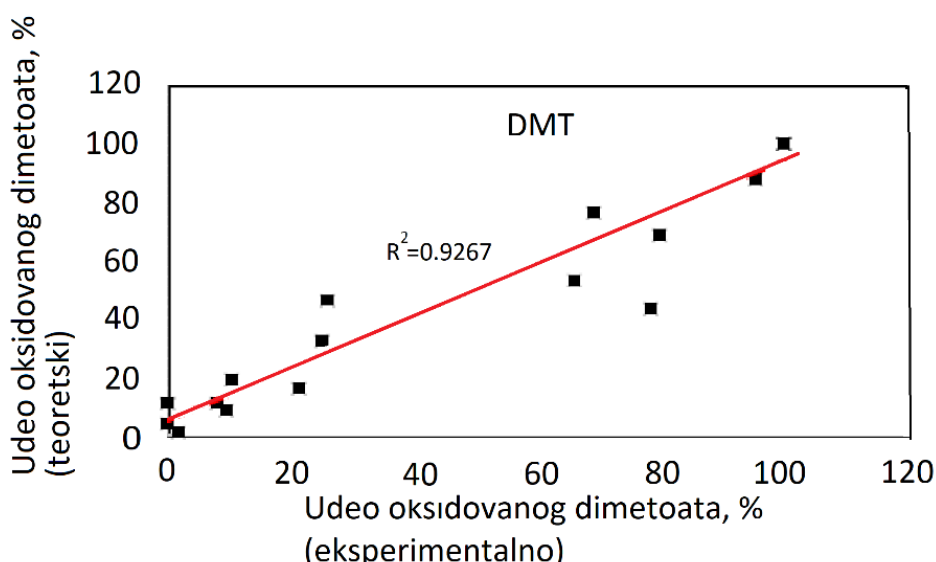
Podaci za dimetoat su nasumično podeljeni u sledeće setove podataka: skup podataka za obučavanje (za podešavanje težinskih faktora), set za validaciju modela utvrđivanjem faktora ujednačavanja, kao i set za testiranje modela koji ocenjuje ukupne performanse GRNN u odnosu 65-70:20:10-15, redom. Analiza performansi modela je izvršena korišćenjem dobijenih *ISF* vrednosti (Tabela 4.23) i potvrđuje da je značaj svakog ulaza dobro definisan kreiranim modelima.

**Tabela 4.23** *ISF* vrednosti ulaznih promenljivih korišćenih u GRNN modelima za predviđanje efekata oksidacije dimetoata plazma iglom

Ulaz	<i>ISF</i> , Dimetoat
$C_0$	0,55
$t, \text{ min}$	3,00
$Q, \text{ slm}$	0,13
$V, \text{ ml}$	0,25

Na osnovu *ISF* vrednosti iz tabele 4.23 se može videti da je najznačajnija promenljiva u procesu oksidacije dimetoata vreme tretmana. Uticaj protoka, zapremine i početne koncentracije uzorka je skoro isti, odnosno njihov doprinos efikasnosti oksidacije je otprilike podjednak.

Rezultati testiranja GRNN modela su pokazani na slici 4.22. Visoke vrednosti  $R^2$  ( $R^2=0,93$ ), potvrđuju veoma dobro slaganje rezultata dobijenih GRNN modelom i eksperimentalnih rezultata.



**Slika 4.22** Slaganje eksperimentalnih i modelom dobijenih vrednosti udela oksidovanog dimetoata u procesu razgradnje primenom plazma igle

Iz dosadašnjih rezultata je potvrđeno da tretman plazmom  $1 \times 10^{-3}$  M dimetoata dovodi do njegove potpune degradacije za oko 50 min. Međutim, značajna količina toksičnijeg ometoata bila je prisutna čak i nakon 120 minuta tretmana. Da bi se poboljšala efikasnost razgradnje, u rastvor uzorka dodati su promoteri slobodnih radikala ( $H_2O_2$  i  $K_2S_2O_8$ ).

#### 4.6.3 Uticaj promotera slobodnih radikala na efikasnost oksidacije dimetoata plazmom

Poznato je da netermalna gasna plazma proizvodi značajne količine vrlo reaktivnih  $OH\cdot$  i  $H_2O_2$  [202]. Međutim, iako je sam po sebi jako oksidaciono sredstvo, ako je izložen UV zračenju,  $H_2O_2$  može generisati hidroksil radikale (Jednačina 4.5), koji su aktivniji u razgradnji organskih molekula jer imaju veći standardni elektrodni potencijal [203, 204].

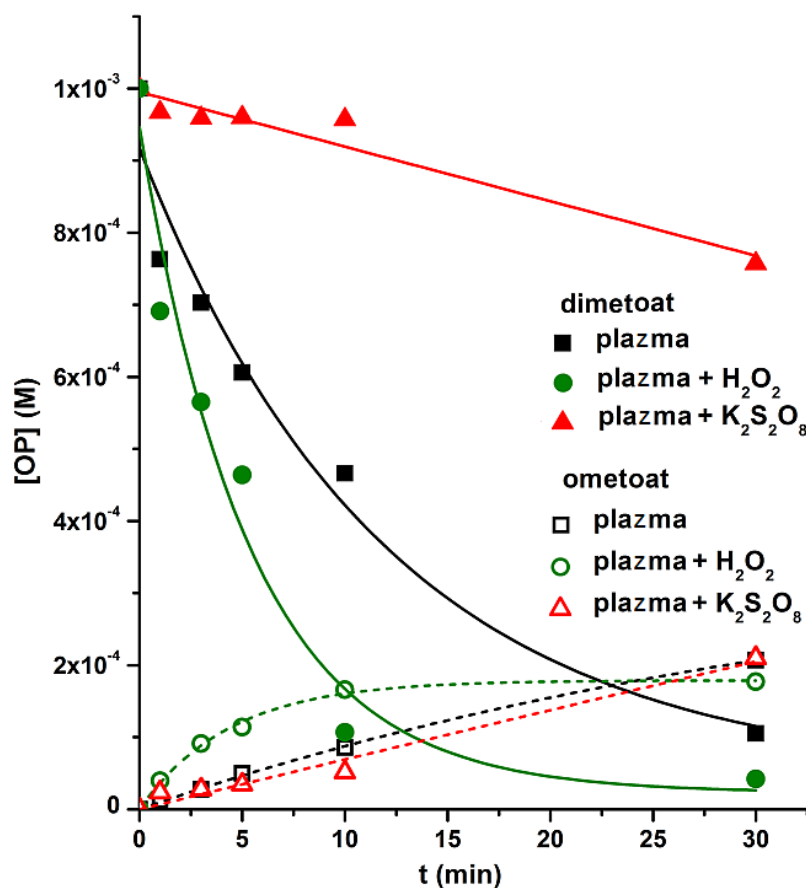
Nedavna istraživanja su bila vezana za određivanje mogućnosti persulfata da razgrađuje organske zagađujuće materije [205]. Budući da je stabilan na sobnoj temperaturi, persulfat se može aktivirati reakcijama metala ili dodatkom energije (toplotom, UV, itd.). Dodavanje energije dovodi do cepanja peroksidne veze (O-O) persulfatnog molekula, što omogućava formiranje sulfatnih radikala ( $SO_4^{\bullet-}$ ) (Jednačina 4.11).



Nastali sulfatni radikali imaju takođe visok standardni elektrodni potencijal (između 2,43 V [203] i 2,6 V [206]), a u neutralnoj sredini sulfatni radikali su još jača oksidaciona sredstva od  $OH^{\bullet}$ . Sulfatni radikali reaguju sa vodom na svim pH vrednostima stvarajući nove hidroksil radikale (Jednačine 4.12 i 4.13).

Razgradnja persulfata aktivirana toplotnom energijom je proučavana na brojnim organskim jedinjenjima [207–209] u koja spadaju i organofosfatni pesticidi [210]. Dakle, primena persulfata i netermalne plazme u slične svrhe bi trebalo da poboljša oksidaciju pesticida, s obzirom na to da se pored pomenutih  $OH^{\bullet}$  formiraju dodatna jaka oksidaciona sredstva, sulfatne radikale. Stoga su promotori radikala  $H_2O_2$  ili  $K_2S_2O_8$  dodati u uzorak neposredno pre tretmana plazmom radi povećanja efekata razgradnje pesticida i njegovog okso analoga.

Rastvor dimetoata ( $1 \times 10^{-3}$  M, 10 ml) je tretiran plazmom u prisustvu 0,09 M  $H_2O_2$  i 0,09 M  $K_2S_2O_8$  tokom 1, 3, 5, 10 i 30 min sa protokom argona od 0,5 slm. Rezultati oksidacije su prikazani na slici 4.23, a kinetički parametri razgradnje sa i bez promotera slobodnih radikala predstavljeni su u poglavlju 4.6.4 (Tabela 4.24).



**Slika 4.23** Promena koncentracije dimetoata (pune linije i simboli) i ometoata (isprekidane linije i prazni simboli) u funkciji vremena tretmana plazmom bez promotera radikala, sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (krugovi) i K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (trouglovi)

Očigledno je da prisustvo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ili K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> utiče na brzinu razgradnje dimetoata, ali su efekti različiti. Degradacija dimetoata je efikasnija u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u poređenju sa tretmanom pri istim uslovima bez prisustva vodonik-peroksida. Koncentracija pesticida nakon 30 min tretmana plazmom je iznosila  $4,20 \times 10^{-5}$  M.

Suprotno tome, dodavanje K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> samo je pospešivalo transformaciju dimetoata u ometoat i nije bilo dalje razgradnje ometoata, jer je koncentracija formiranog ometoata jednaka koncentraciji oksidovanog dimetoata. U tom smislu, može se zaključiti da se u prisustvu K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oksiduje samo dimetoat do ometoata. Ovaj zaključak je u skladu sa nedavno objavljenim istraživanjem Aimer i sar. (2019) [210] u kome je opisana razgradnja dimetoata korišćenjem toplotno aktiviranog persulfata.

Rezultati istraživanja su pokazali da je kompletna oksidacija pesticida ostvarena nakon 90 min pri koncentraciji od  $0,1 \times 10^{-3}$  M dimetoata, ali je u suštini samo 15 % pesticida mineralizovano, potvrđujući tako selektivnost sulfatnih radikala sa ovim organskim jedinjenjima. U istom istraživanju, vrednosti BPK i HPK nakon oksidacije persulfatom su pokazale da je toksičnost uzoraka povećana, što definitivno potvrđuje činjenicu da je nastala određena količina jako toksičnog okso analoga, ometoata.

Pretpostavka je da je dodavanjem K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> razgradnja dimetoata oslabljena kao posledica pojave sulfatnih radikala, koji pored visokog standardnog elektrodnog potencijala reaguju kao

hvatači OH• (Jednačina 4.14) i na taj način doprinose nižoj efikasnosti razgradnje pesticida [205].



Evidentno je da dodavanje K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nije favorizovalo proces razgradnje pesticida, ali se ipak može eventualno koristiti za njegovu detekciju jer se sav selektivno oksidovani dimetoat pretvara u ometoat, koji se zatim može efikasno odrediti enzimskim testovima [73].

Na osnovu svih prikazanih rezultata oksidacije dimetoata plazma iglom može se zaključiti da ova metoda ima veliki potencijal za razgradnju pesticida ali je potrebno dalje usavršavati i optimizovati. Potvrđena je transformacija dimetoata u ometoat ali istovremeno je dokazana i njegova degradacija. Međutim, primena plazme uz persulfat se ne preporučuje kod tretmana voda, jer iako se razlaže dimetoat, raste toksičnost rastvora zbog formiranja ometoata.

#### 4.6.4 Proračun parametara hemijske kinetike oksidacije pesticida plazmom

Eksperimentalni rezultati oksidacije dimetoata plazmom su podvrgnuti kinetičkoj analizi na osnovu koje je procenjena i kvantifikovana brzina oksidacije dimetoata pri različitim uslovima svakog tretmana posebno.

Kinetika kojom je kvantifikovano ponašanje koncentracije dimetoata tokom procesa oksidacije je opisana funkcijom jedinstvenog eksponencijalnog raspada (Jednačina 2.66) karakterističnu za reakciju pseudo-prvog reda (Poglavlje 2.8.4, Jednačina 2.71):

$$[DMT] = [DMT]_0 e^{-k_{obs} t} \quad 4.15$$

Ovde,  $k_{obs}$  predstavlja ukupnu posmatranu konstantu brzine oksidacije dimetoata,  $t$  je vreme reakcije, dok  $[DMT]$  i  $[DMT]_0$  predstavljaju izmerenu (u datom vremenu reakcije) i početnu koncentraciju dimetoata. Vrednosti  $k_{obs}$  su takođe dobijene unošenjem eksperimentalnih podataka u jednačinu 4.15.

Nasuprot tome, promena koncentracije ometoata u odnosu na vreme je karakteristična za konsektivne reakcije, seriju od dve elementarne reakcije prvog reda, koje su šematski ilustrovane jednačinom 2.77, odnosno u ovom slučaju jednačinom 4.16:



Oblik krive  $[OMT]$  u odnosu na vreme može se opisati korišćenjem jednačine 2.92 [211], odnosno jednačinom 4.17, a vreme potrebno da se dostigne maksimalna koncentracija ometoata ( $t_{max}$ ) jednačinom 4.18.

$$[\text{OMT}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\text{DMT}]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad 4.17$$

$$[\text{OMT}]_{\text{max}} = [\text{DMT}]_0 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad 4.18$$

gde  $k_1$  i  $k_2$  predstavljaju konstante brzine za prvi i drugi korak u jednačini 4.16. Ukoliko je  $k_1 \gg k_2$ , onda je izvesno da se mogu odvojeno obraditi uzlazne i silazne krive ometoata kako bi se odredili  $k_1$  i  $k_2$ .

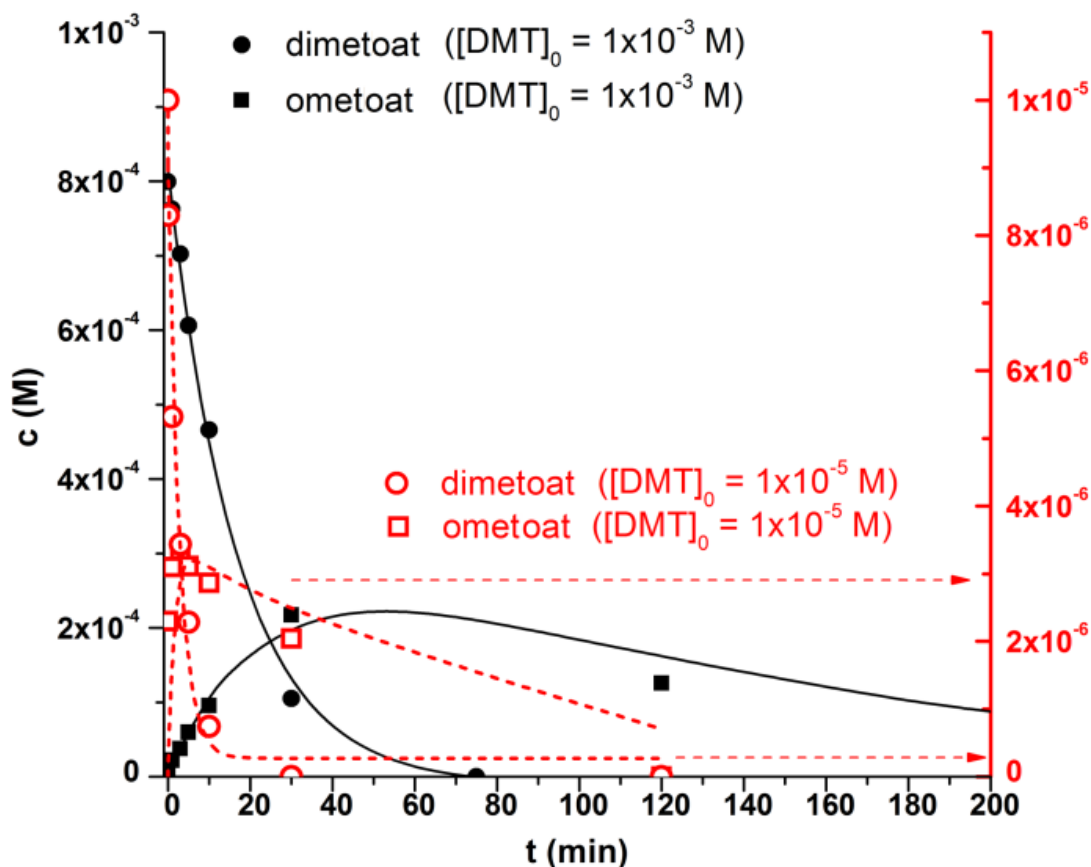
Vrednosti konstanti brzine razgradnje dimetoata ( $k_{\text{obs}}$ ), formiranja i razgradnje ometoata plazma iglom su izračunate na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka, primenom jednačina 4.15 i 4.17 i prikazane su u tabeli 4.24, zajedno sa maksimalnom koncentracijom ometota (Jednačina 4.18) i vremenom potrebnim da se ona dostigne (Jednačina 2.94). Poređenje vrednosti određenih hemijskom kinetikom i eksperimentalnih podataka je prezentovano na slici 4.24, a zavisnost konstante brzine razgradnje dimetoata od početne koncentracije pesticida i protoka argona na slici 4.25.

**Tabela 4.24** Kinetički parametri (računski) oksidacije dimetoata (10 ml) i formiranja (razgradnje) ometoata

[DMT] <sub>0</sub> (M)	Q (slm)	k <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	<sup>a</sup> [OMT] (M)	<sup>b</sup> t <sub>max</sub> (min)
1×10 <sup>-3</sup>	0,5	5,05×10 <sup>-2</sup>	3,94×10 <sup>-2</sup>	0,80×10 <sup>-2</sup>	3,30×10 <sup>-4</sup>	50,63
	1	5,48×10 <sup>-2</sup>	4,48×10 <sup>-2</sup>	0,75×10 <sup>-2</sup>	3,58×10 <sup>-4</sup>	47,72
	2	7,27×10 <sup>-2</sup>	7,01×10 <sup>-2</sup>	0,79×10 <sup>-2</sup>	3,60×10 <sup>-4</sup>	35,00
1×10 <sup>-4</sup>	0,5	10,3×10 <sup>-2</sup>	8,80×10 <sup>-2</sup>	1,30×10 <sup>-2</sup>	1,65×10 <sup>-5</sup>	26,86
	1	16,69×10 <sup>-2</sup>	16,07×10 <sup>-2</sup>	4,77×10 <sup>-2</sup>	2,18×10 <sup>-5</sup>	10,74
	2	30,95×10 <sup>-2</sup>	20,00×10 <sup>-2</sup>	5,16×10 <sup>-2</sup>	4,20×10 <sup>-5</sup>	9,09
1×10 <sup>-5</sup>	0,5	28,60×10 <sup>-2</sup>	25,70×10 <sup>-2</sup>	2,35×10 <sup>-2</sup>	4,00×10 <sup>-6</sup>	10,23
	1	43,00×10 <sup>-2</sup>	42,85×10 <sup>-2</sup>	2,00×10 <sup>-2</sup>	3,56×10 <sup>-6</sup>	7,50
	2	78,00×10 <sup>-2</sup>	45,20×10 <sup>-2</sup>	6,50×10 <sup>-2</sup>	4,50×10 <sup>-6</sup>	5,02

<sup>a</sup>maksimalna koncentracija ometoata (iz kinetičke analize);

<sup>b</sup>vreme potrebno da se dostigne maksimalna koncentracija ometoata (računski)



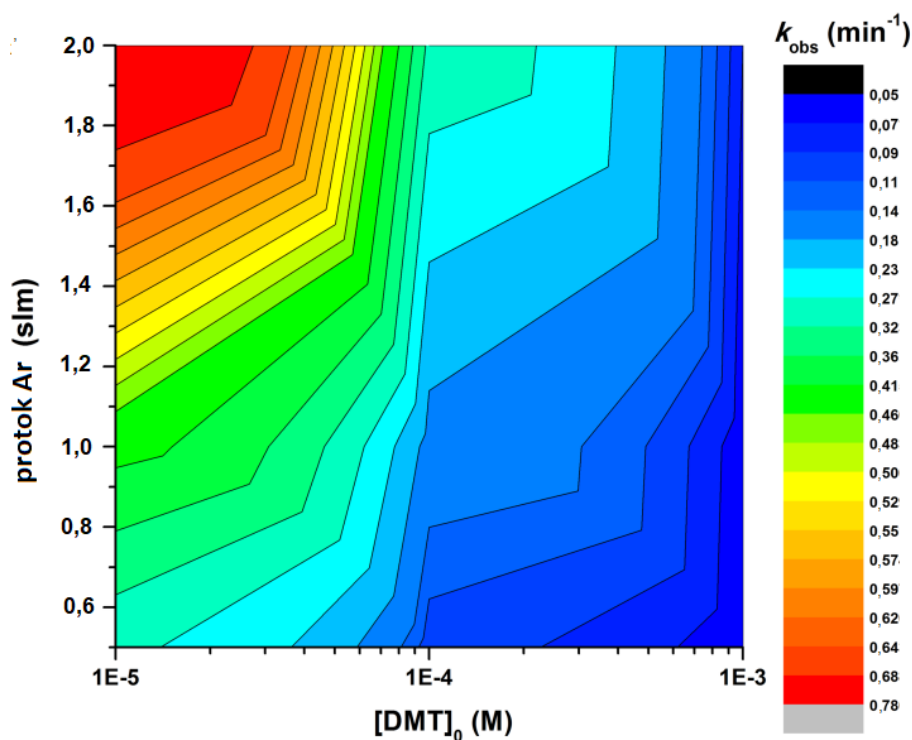
**Slika 4.24** Promena koncentracije dimetoata (krug), i ometoata (kvadrat) kao funkcije vremena tretmana plazmom pri protoku argona od 0,5 slm za  $1 \times 10^{-3}$  M, i  $1 \times 10^{-5}$  M (10 ml) početne koncentracije dimetoata. Tačke predstavljaju eksperimentalno dobijene rezultate a krive su dobijene prema jednačinama 4.15 i 4.17.

Podaci iz tabele 4.24 ukazuju da je brzina razgradnje dimetoata značajno smanjena sa povećanjem njegove početne koncentracije, ali svakako raste sa povećanjem protoka argona pri konstantnoj početnoj koncentraciji pesticida. Ovaj efekat je izraženiji za niže koncentracije. Pored toga, vreme potrebno da se dostigne maksimalna koncentracija ometoata takođe značajno zavisi od protoka argona.

Brzina razgradnje dimetoata je maksimalna za niske početne koncentracije ( $10^{-5}$  M) i maksimalan protok argona (2 slm). Vreme potrebno da se dostigne maksimalna koncentracija ometoata je takođe zavisilo od početne koncentracije pesticida i protoka nosećeg gasa. Pri najvišem sadržaju nastalog ometoata u svim slučajevima, koncentracija dimetoata se značajno smanjila. Sadržaj nastalog ometoata tokom tretmana plazmom, pri određenoj koncentraciji dimetoata, povećan je uglavnom sa povećanjem protoka plazme u svim uzorcima (Slika 4.21). Parametri brzine oksidacije dimetoata i ometoata uz promotere slobodnih radikala su prikazani u tabeli 4.25.

Jasno je da je konstanta brzine reakcije razgradnje dimetoata ( $k_{obs}$ ) veća u prisustvu  $H_2O_2$  u poređenju sa tretmanom plazme bez promotera slobodnih radikala. U isto vreme, dodavanjem  $K_2S_2O_8$ ,  $k_{obs}$  se značajno smanjilo.





**Slika 4.25** Zavisnost  $k_{obs}$  od početne koncentracije dimetoata (10 ml) za različite protoke argona

**Tabela 4.25** Kinetički parametri oksidacije  $1 \times 10^{-3}$  M dimetoata (10 ml) i formiranja ometoata sa i bez promotera slobodnih radikala

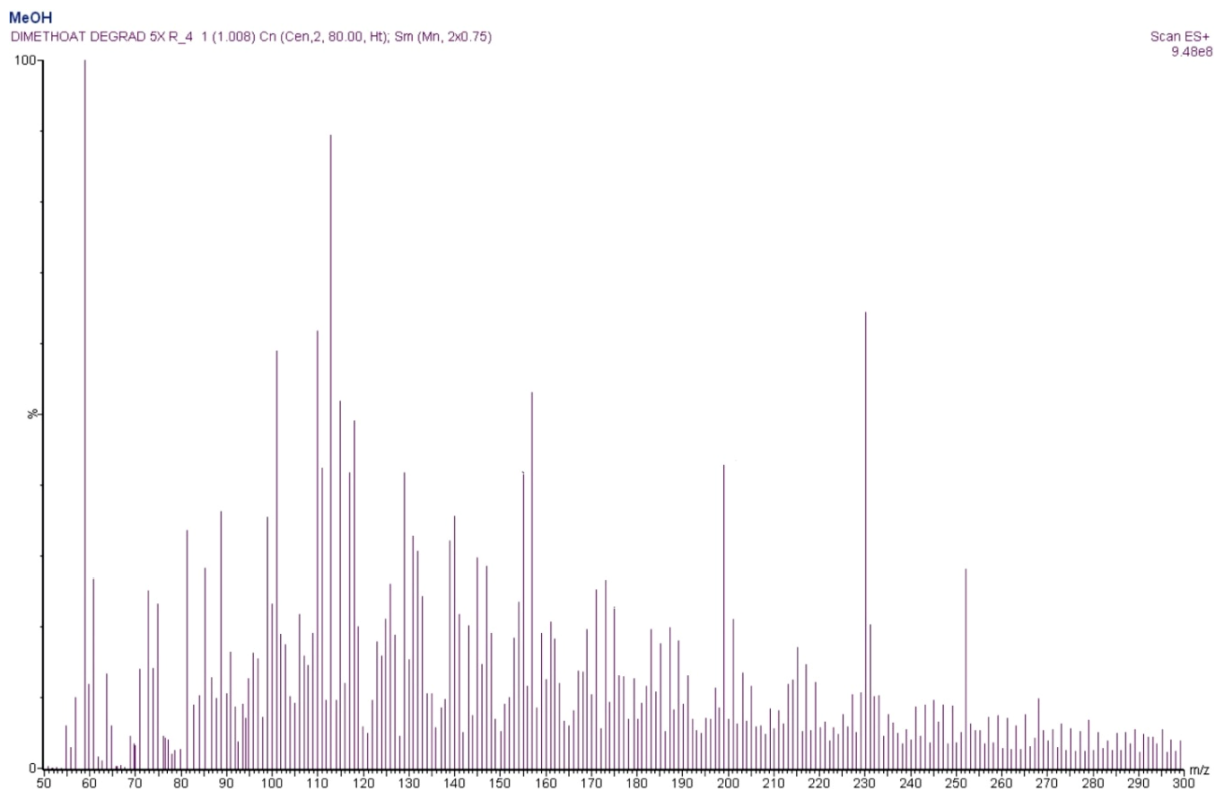
Promoteri slobodnih radikala	$k_{obs}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Bez	$5,05 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$18,59 \times 10^{-2}$	$22,75 \times 10^{-2}$
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	$1,25 \times 10^{-2}$	$0,11 \times 10^{-2}$

#### 4.6.5 Identifikacija međuproizvoda i mogući putevi degradacije dimetoata prilikom procesa oksidacije plazmom

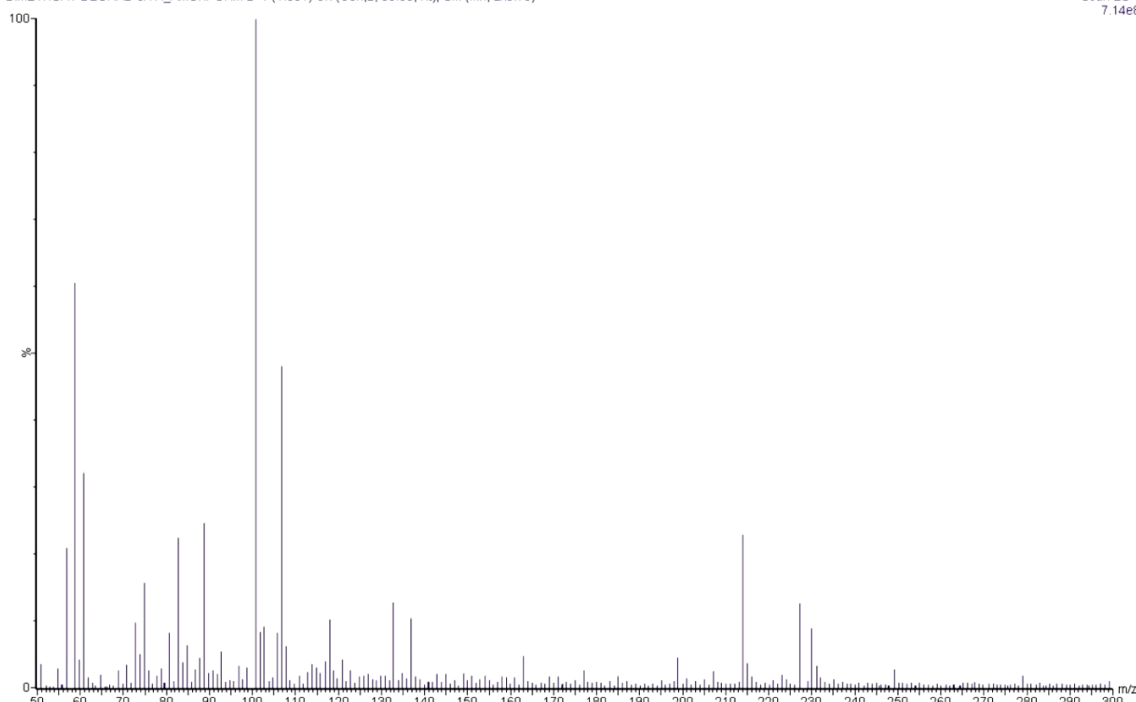
Da bi se odredili načini razgradnje dimetoata, masena spektrometrija (MS) je korišćena za analizu intermedijera i proizvoda razgradnje tokom tretmana plazmom. S obzirom na potencijalno niske koncentracije međuproizvoda, uzorak sa najvišom koncentracijom dimetoata ( $1 \times 10^{-3}$  M) podvrgnut je MS analizi nakon svakog tretmana. Dobijeni MS spektri su prikazani na slikama 4.26-4.28. Međuproizvodi, identifikovani MS analizom na osnovu karakterističnih masa, su iskorišćeni za opis mogućih mehanizama degradacije koji su šematski prikazani na slici 4.29 [25].



**Slika 4.26** MS spektar dimetoata ( $10^{-3}$  M) snimljen u ESI pozitivnom modu, razblažen 0,1 % mravljom kiselinom u vodi



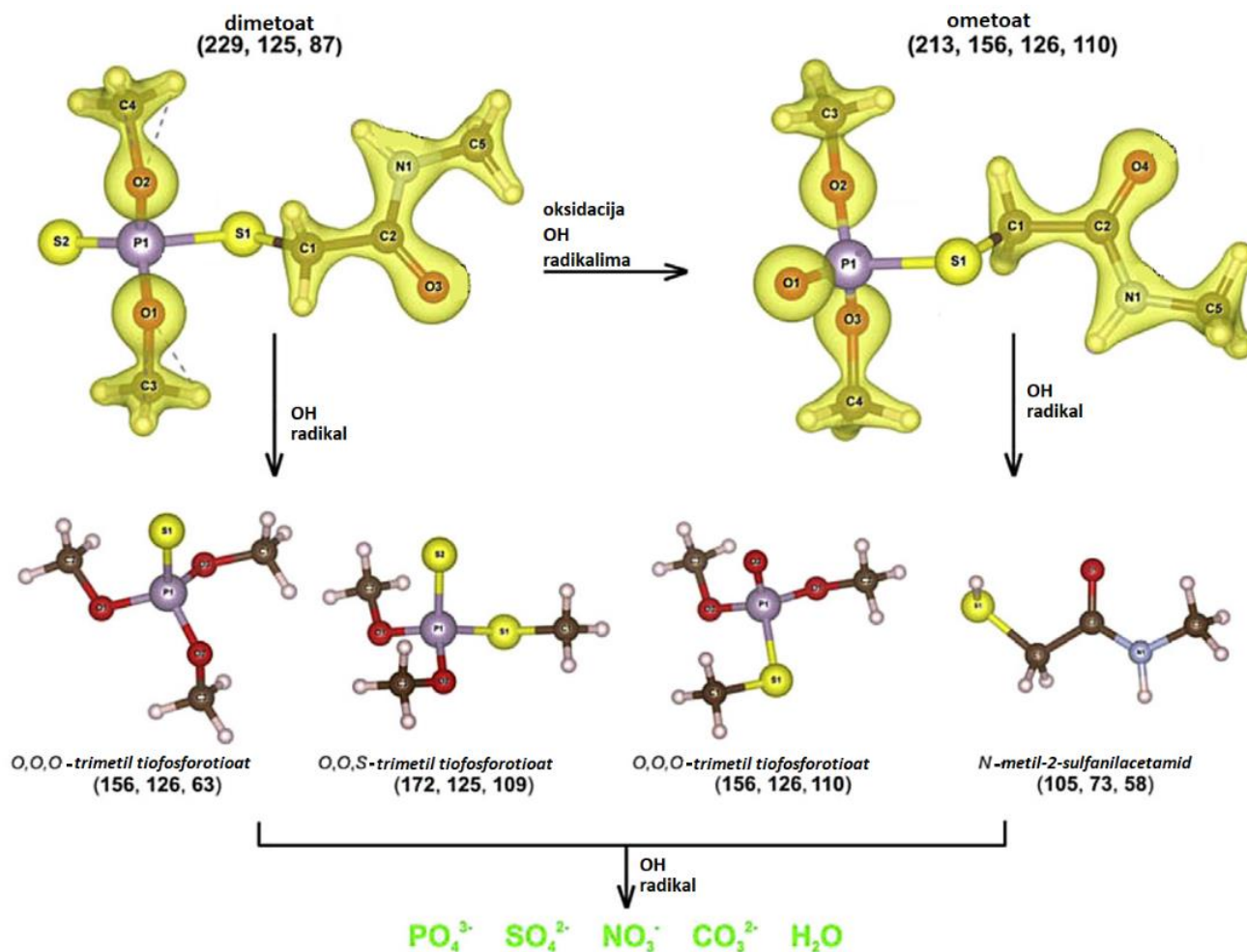
**Slika 4.27** MS spektar dimetoata ( $10^{-3}$  M) snimljen u ESI pozitivnom modu, razblažen (5 x) sa 0,1 % mravljom kiselinom u vodi



**Slika 4.28** MS spektar dimetoata ( $1 \times 10^{-3}$  M) snimljen u ESI pozitivnom modu, razblažen ( $5 \times$ ) 5 mM amonijum formijatnim puferom (pH 5)

Podaci sa MS spektara su u skladu sa ranije predloženim mehanizmom razgradnje dimetoata pomoću plazma DBD reaktora [85], po kome pored ometoata nastaju četiri moguća međuproizvoda koji su jasno vidljivi na masenim spektrima dobijenim tokom tretmana dimetoata plazmom (Slike 4.26 – 4.28). Glavni jon fragmentacije na  $m/z$  od 213 odgovara P=S grupi dimetoata koja se transformiše u odgovarajući okso-oblik P=O u ometoatu. Karakteristični joni na  $m/z$  156, 126 i 110 su pripisani  $[(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{S})\text{P}(\text{O})]^+$ ,  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]^+$  i  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{OH})]^+$ , redom koji mogu biti posledica fragmentacije O, O, S-trimetil fosforotioata. Takođe, joni sa  $m/z$  156 i 126 mogu biti povezani sa  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{S})]^+$  i  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{SH})]^+$  iz O, O, O-trimetil tiofosforotioata, kao i  $[\text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{H}]^+$  sa odnosom  $m/z$  63.

Sledeći intermedijer je identifikovan kao O, O, S-trimetil tiofosforotioat sa karakterističnim jonima  $[(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{S})\text{P}(\text{S})]^+$ ,  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})]^+$  i  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})]^+$  na  $m/z$  od 172, 125 i 109. Pik na  $m/z$  od 105 odgovara molekulskom jonu  $[\text{M}]^+$  od N-metil-2-sulfanilacetamid, dok su joni na  $m/z$  73 i 58 povezani sa gubitkom  $\text{HS}^-$  i  $\text{HSCH}_2^-$  fragmenata ovog međuproizvoda, redom.



**Slika 4.29** Mehanizam razgradnje dimetoata plazmom. U drugom redu su prikazani detektovani međuproizvodi sa odgovarajućim  $m/z$  vrednostima za svaki jon.

Na osnovu detektovanih međuproizvoda razgradnje dimetoata plazmom utvrđeno je da postoji nekoliko mehanizama razgradnje (Slika 4.29). Proces razgradnje započinje napadom OH radikala na P=S grupu dimetoata, formirajući pri tome P=O grupu ometoata, koji je najtoksičniji od svih produkata i čije je formiranje neizbežno do određenog trenutka tretmana. Ometoat se dalje razgrađuje na N-metil-2-sulfanilacetamid i O, O, S - trimetil fosforotioat i O, O, O - trimetil tiofosforotioat cepanjem P-S veze i oslobađanjem N-metil acetamidnih grupa. Istovremeno, molekul dimetoata se transformiše u O, O, S-trimetil tiofosforotioat i O, O, O-trimetil tiofosforotioat zbog cepanja S-C veze OH radikalima. Formirani intermedijeri se dalje lako transformišu u male, bezopasne molekule po životnu sredinu kao što su fosfati, sulfati, nitrati, itd.

#### 4.6.6 Procena toksičnosti uzoraka pesticida tretiranih plazmom

Budući da dimetoat ispoljava svoj toksični efekat putem inhibicije aktivnosti AChE, a da je ometoat još toksičniji pri istoj koncentraciji, potvrđena je efikasnost i opravdanost primenjenog tretmana oksidacije plazmom ocenom toksičnosti tretiranih rastvora.

Merenja aktivnosti AChE prilikom izlaganja dimetoatu pre i posle tretmana plazmom su izvršena da bi se utvrdila toksičnost, odnosno da bi se utvrdila transformacija dimetoata u ometoat, koji je mnogo toksičniji od odgovarajućeg tlo oblika, čak i pri koncentracijama nižim od granice detekcije primenjene metode, tačna hromatografija visokih performansi [212]. Analizirani su fiziološki efekti uzoraka dimetoata u koncentracijama od  $1 \times 10^{-3}$  do  $1 \times 10^{-5}$  pre i posle tretmana plazmom nakon 30 i 120 min pri protoku argona od 0,5 slm. Rezultati su prikazani u tabeli 4.26 [25].

**Tabela 4.26** Inhibicija AChE aktivnosti u prisustvu dimetoata (početnih koncentracija od  $1 \times 10^{-3}$  do  $1 \times 10^{-5}$ ) pre i posle 30 i 120 min tretmana plazmom

[DMT] <sub>0</sub> (M)	Vreme tretmana (min)	Inhibicija AChE (%)
$1 \times 10^{-3}$	0	50
	120	44
$1 \times 10^{-4}$	0	15
	120	0
$1 \times 10^{-5}$	0	5
	30	0

Prikazani rezultati jasno pokazuju da inhibicija aktivnosti AChE opada posle tretmana plazmom ( $1 \times 10^{-3}$ ) ili se čak uopšte ne detektuje u slučaju uzoraka sa nižim koncentracijama. Ovakvi rezultati potvrđuju da je, uprkos nastajanju određene količine ometoata, ukupna toksičnost uzoraka posle tretmana definitivno manja, što ide u prilog činjenici da se toksičniji ometoat definitivno razgrađuje primenom plazma igle.

#### 4.6.7 Tretman realnih uzoraka pesticida plazmom

Pored uzoraka pesticida koji su pripremljeni sa dejonizovanom vodom, plazmom su tretirani (0,5 slm, 30 min) i realni uzorci pesticida koji su dobijeni rastvaranjem dimetoata u česmenjskoj vodi (početne koncentracije od  $1 \times 10^{-3}$  do  $1 \times 10^{-5}$ ) radi ispitivanja efikasnosti predložene tehnologije razgradnje u realnim uslovima. Nakon tretmana uzorci su analizirani tečnom hromatografijom visokih performansi i procenjena je njihova toksičnost (Poglavlja 3.4.3 i 3.4.5). Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.27 [25].

**Tabela 4.27** Koncentracije preostalog dimetoata  $[DMT]_p$ , formiranog ometoata  $[OMT]_f$  i inhibicija AChE u realnim uzorcima dimetoata (sa česmenjskom vodom) različitih početnih koncentracija  $[DMT]_0$  nakon 30 min tretmana plazmom (0,5 slm)

$[DMT]_0$ (M)	$[DMT]_p$ (M)	$[OMT]_f$ (M)	Inhibicija AChE (%), početna	Inhibicija AChE (%), finalna
$1 \times 10^{-3}$	$5,54 \times 10^{-4}$	$5,80 \times 10^{-5}$	50	33
$1 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	15	2
$1 \times 10^{-5}$	$6,22 \times 10^{-7}$	$1,82 \times 10^{-6}$	5	0

Kao što je i očekivano, koncentracija dimetoata postepeno opada tokom tretmana plazmom za sve testirane početne koncentracije, dok istovremeno raste koncentracija ometoata.

Međutim, i pored porasta koncentracije ometoata, toksičnost realnih uzoraka pesticida je ukupno manja. Prikazani eksperimentalni testovi toksičnosti potvrđuju efikasnost plazme kao potencijalne metode za uklanjanje dimetoata iz vode.

Sa aspekta prečišćavanja kontaminirane vode dimetoatom, važno je smanjiti koncentraciju dimetoata, ali i zadržati koncentraciju ometoata ispod granice toksičnosti. Primenjeni eksperimentalni uslovi sugerišu da su protok argona od 0,5 slm i 30 minuta tretmana parametri koji obezbeđuju najbolji ekološki aspekt metode. Pod ovim uslovima moguće je uspešno razgraditi dimetoat iz vode u koncentraciji do  $1 \times 10^{-4}$  M, što je mnogo više nego što se obično može naći u realnim uzorcima. Efikasnost predložene metode je uporediva ili čak bolja od drugih metoda predloženih u literaturi za uklanjanje dimetoata, a koje su opisane u nastavku.

Naime, u literaturi postoji nekoliko metoda za uklanjanje dimetoata, ali za njih je karakteristično duže vreme degradacije ove zagađujuće materije. Ovo značajno utiče na ekonomski aspekt procesa. U slučaju fotokatalitičke razgradnje dimetoata u prisustvu  $\text{TiO}_2$ , koji su objavili Vela i dr. [213], vreme potrebno za degradaciju 90 % pesticida je oko 250 min. Liu i dr. izveštavaju da je potrebno nekoliko dana za potpunu degradaciju dimetoata koristeći  $\text{TiO}_2/\text{Ce}$  hidrosol solarnu fotodegradaciju [214]. Li i dr. su nedavno predložili metodu za fotokatalitičku degradaciju dimetoata pomoću mezoporoznog materijala  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  i solarnog svetla [215]. Oni su postigli 94 % degradacije dimetoata nakon 7 sati tretmana. Dok je efikasnost ovog pristupa visoka, metoda oksidacije plazma iglom koja je opisana i ispitana je mnogo efektivnija, jer je stepen uklanjanja bio 100 % za  $1 \times 10^{-4}$  M dimetoata nakon samo 30 minuta.

Iako je  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  upotrebljen za degradaciju dimetoata zadržao visoku fotokatalitičku aktivnost i dobru stabilnost tokom četiri ciklusa, oksidacija plazma iglom je proces bez otpada, što je izuzetno važno imajući u vidu zagađenje životne sredine i ekonomske aspekte recikliranja otpada. Pri tome, može se izvoditi kontinualno sve dok je napajanje argonom bez prekida. Štaviše, Li i dr. nisu razmatrali ovaj metod razgradnje sa aspekta toksičnosti tretiranih uzoraka, tako da se ne može tvrditi da nema oksidacije i pojave ometoata tokom ovog procesa. S druge strane, tretiranjem plazma iglom dokazana je njegova potpuna razgradnja za niže koncentracije, što je potvrđeno merenjem toksičnosti.

Svi navedeni rezultati eksperimentalnih istraživanja oksidacije dimetoata plazma iglom navode na zaključak da optimalni uslovi za postizanje najbrže i najefikasnije razgradnje dimetoata moraju biti pažljivo odabrani, jer taj proces zavisi od vremena tretmana, početne koncentracije pesticida, protoka argona i zapremine uzorka. Koncentracija dimetoata se smanjuje sa dužim vremenom tretmana plazmom, povećanjem protoka nosećeg gasa, odnosno smanjenom početnom zapreminom uzorka. Eksperimentalno je dokazano i kinetičkom analizom izračunato da je povećanje koncentracije ometoata kao međuproizvoda razgradnje dimetoata neizbežno do određene tačke. Maksimalna koncentracija ometoata je postignuta značajno brže pri manjim početnim koncentracijama dimetoata i dostizala je vrednosti od oko 15-40 % početne koncentracije dimetoata. Međutim, izborom optimalnih parametara tretmana plazmom, dokazana je razgradnja ometoata testovima toksičnosti.

Potencijalno smanjenje sadržaja ometoata prilikom tretmana plazmom je ispitano dodatkom promotera slobodnih radikala ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) koji bi svojim velikim oksidacionim potencijalima povećali efikasnost plazme u njegovoj razgradnji. Dokazano je da je degradacija dimetoata efikasnija u prisustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$  u poređenju sa tretmanom pri istim uslovima u prisustvu  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  kada se dimetoat oksidovao u ometoat ali bez daljeg procesa razgradnje.

## 5 ZAKLJUČAK

---

Primarni cilj ove disertacija jeste primena hemometrijskih metoda (PCA, ANN i MCS) za predviđanje odabranih parametara kvaliteta voda u rekama, kao i predviđanje efekata oksidacije zagađujućih materija vode neravnotežnom atmosferskom gasnom plazmom.

Podaci dobijeni monitoringom kvaliteta Dunava tokom četiri ciklusa sprovedena u različitim sezonama od 2007. do 2009. bili su podvrgnuti PCA analizi. Softverski paketi *STATISTICA 5.0*, *SPSS 10.0*, i *S-PLUS 2000* su korišćeni za PCA analizu posmatranih promenljivih. Na osnovu prikazanih rezultata analize zaključeno je da je sezona u kojoj su izvršena merenja, odnosno protok reke bili najrelevantniji faktori koji utiču na razlike u kvalitetu vode Dunava na uzorkovanim mestima. Sve glavne komponente su klasifikovane kao prirodne jer antropogeni uticaj na hemijski kvalitet nije dokazan.

Pored PCA analize, razvijeni su i optimizovani modeli zasnovani na neuronskim mrežama radi praviđanja pojedinih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta rečne vode. Drugi cilj primene ANN je prostorna interpolacija vrednosti istih parametara na neaktivnim monitoring lokacijama reke Dunav na teritoriji Republike Srbije radi potencijalnog isključivanja istih iz redovnog monitoringa. U zavisnosti od vrste podataka ANN modeli su generisani u programu *STATISTICA Automated Neural Networks module (TIBCO Software Inc., 2017)* ili konkretno za *GRNN* u *Neuroshell2*.

Predviđanje i prostorna interpolacija 18 zajedničkih parametara kvaliteta vode na neaktivnim monitoring lokacijama obavljeno je razvojem i testiranjem jednociljnih (ST) i višeciljnih (MT) modela koji modeluju svaku lokaciju pojedinačno (ST) ili više stanica odjednom (MT). Ovako postavljeni modeli su konfigurisani tako da mogu modelovati svaki parametar pojedinačno (SO) i više parametara simultano (SimO) na neaktivnim monitoring lokacijama. Mesečni i polumesečni podaci o kvalitetu reke prikupljeni tokom deset godina (2002-2011) korišćeni su za razvoj i testiranje modela. Monte Carlo simulacija (MCS) je primenjena za izbor najznačajnijih promenljivih i analizu ulazno-izlaznih interakcija između parametara kvaliteta vode.

Rezultati predstavljeni u ovoj disertaciji pokazali su da su pojedinačni izlazni modeli (SO) nadmašili simultane (SimO) u slučaju većine parametara kvaliteta. Konkretno, ST-SO model je imao bolje performanse ( $NSE=0,64$ ) u odnosu na ST-SimO ( $NSE=0,41$ ) ali je i simultani model dobra polazna tačka za dalju optimizaciju, s obzirom na to da je predviđanje 2/3 parametara ocenjeno sa zadovoljavajućom tačnošću.

Poređenjem ST-SimO i ST-Sim-MCS modela evidentno je da je broj ulaznih podataka smanjen za 50 %, tj. sa 36 na 18 ključnih podataka koji su obrađeni u novim SimO modelima sa Monte Karlo simulacijom. Međutim, performanse novog optimizovanog modela nakon testiranja ukazuju da rezultati predviđanja nisu poboljšani jer vrednost  $NSE$  nije bila zadovoljavajuća ( $NSE=0,30$ ).



Na osnovu toga je zaključeno da limitiran broj podataka ograničava razvoj zadovoljavajućeg ST-SimO modela i da je jedina mogućnost tačnijeg simultanog predviđanja na određenoj lokaciji smanjenje broja izlaznih promenljivih.

Slično kao kod ST modela, rezultati ukazuju da je MT-SO model imao bolje performanse ( $NSE=0,68$ ) u odnosu na MT-SimO ( $NSE=0,48$ ) ali i da je simultani model dobra polazna tačka za dalju optimizaciju, s obzirom na to da je predviđanje više od pola parametara ocenjeno sa zadovoljavajućom tačnošću, uzimajući u obzir  $NSE$  vrednosti.

Kod višeciljnih (MT) modela, ukupna efikasnost Nash-Sutcliffe-a ( $NSE$ ) se povećala u odnosu na ST modele, tj. sa 0,64 na 0,68 u slučaju SO modela i sa 0,41 do 0,48 u slučaju SimO modela. Takođe, samo u slučaju MT-SimO modela, Monte Carlo Simulacija za izbor ulaza doprinela je poboljšanju performansi. MT-SimO-MCS modeli su konfigurisani sa samo 19 ulaznih promenljivih (plus tri dopunske kategoričke promenljive), što predstavlja 44 % od početnog broja MT-SimO ulaznih podataka. Optimizovani modeli su imali malo bolje performanse ( $NSE=0,50$ ) od početnih modela ( $NSE=0,48$ ) ali su ipak na donjoj granici zadovoljavajućih  $NSE$  vrednosti. Međutim, u poređenju sa MT-SO modelom ( $NSE=0,68$ ) te performanse su bile lošije.

Nakon što su analizirane performanse svih vrsta ANN modela, utvrđeno je da je većina proučavanih parametara ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ , T, Cl<sup>-</sup>, pH, Alk, EPr, UkTV, RKs,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) predviđena sa relativnom greškom <10 %, što virtualno nadgledanje čini visoko tačnom alternativom terenskim merenjima. Štaviše,  $\frac{3}{4}$  proučavanih parametara može se predvideti sa željenom tačnošću koristeći MT modele, što značajno smanjuje vreme potrebno za modelovanje. Rezultati svih modela takođe pokazuju da se parametri UkSM, HPK, BPK, P,  $\text{PO}_4^{3-}$  ne mogu predvideti sa visokom tačnošću, pa je za njih najbolje koristiti ST-SO modele sa kojima je dobijena najmanja relativna greška.

Generalno je zaključeno da je za predviđanje parametara kvaliteta voda na 7 neaktivnih monitoring lokacija na toku Dunava kroz Srbiju, putem virtuelnog monitoringa bilo potrebno 17 modela za predviđanje 13 (od ukupno 18) parametara kvaliteta vode, što je smanjenje od 86 % u odnosu na broj modela koji bi morali da budu kreirani ukoliko bi se zasebni modeli (ST-SO) kreirali za svaku lokaciju i PKV.

Za sve analizirane uzorke normalni prirodni puferski kapacitet Dunava i njegovih pritoka su potvrđene vrednostima pH i alkaliteta u svim periodima monitoringa. Vrednosti pH su pokazivale trend blagog opadanja od uzvodnih profila do Tekije i Kladova. Značajnije fluktuacije u vrednostima elektrolitičke provodljivosti nisu primećene u ranijim ispitivanjima za razliku od 2018. godine kada su zabeležena veća odstupanja od prosečnih i to: 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  za Dunav (mart), Tisu 617  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (decembar), Savu 614  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (oktobar) i V. Moravu 560  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (novembar). Visoka provodljivost je uzrokovana niskim proticajem reke, visokom koncentracijom bikarbonata, kalcijuma i hlorida.

U površinskom sloju vode, tokom monitoringa 2007-2009. godine sadržaj rastvorenog kiseonika se kretao u opsegu karakterističnom za period uzorkovanja. Međutim, u novijim merenjima (2018) je zasićenost kiseonikom iznosila čak 146 i 139 % na profilu Bezdani u maju i junu koje su znatno iznad prosečnih a posledica su intenzivnih procesa fotosinteze.

Detektovane koncentracije kalcijuma i magnezijuma zavisile su od sezonskih varijacija, a ustanovljeno je i njihovo karbonatno poreklo iz litologije sliva. Sadržaj hlorida je takođe zavisio od sezonskih hidroloških uslova, a povremene visoke koncentracije nitrata od sadržaja rastvorenog kiseonika u hladnijim periodima.

Koncentracije fosforne komponente u Dunavu i pritokama su bile slične u svim ciklusima monitoringa, uključujući i 2018. godinu. Uočen je rastući trend u nizvodnom toku zbog uticaja uspora reke izazvanog branom Đerdap za razliku od rastvorenih silikata čija je prostorna raspodela ukazivala na nižu koncentraciju u akumulaciji.

Istovremeno sa analizama fizičko-hemijskih parametara analiziran je sadržaj hlorofila-a u suspenziji planktona kao indikator biomase fitoplanktona. Tokom ranijih merenja (2007-2009) zabeležena koncentracija hlorofila-a je opadala duž toka reke i ostala na niskom nivou ( $< 10 \mu\text{g/l}$ ) u nizvodnom delu Dunava u svim kampanjama. Više koncentracije su detektovane samo na uzvodnim lokacijama kada je registrovana i visoka saturacija kiseonika ( $> 100 \%$ ), ukazujući na povećanu primarnu produkciju. Pošto se sadržaj rastvorenog kiseonika nije značajno menjao na celom toku Dunava, niska koncentracija hlorofila-a u Đerdapskoj akumulaciji može biti objašnjena povećanom količinom vode u reci. Od svih pritoka najveći sadržaj hlorofila-a je zabeležena u Velikoj Moravi u septembru 2007. koja ukazuje na evidentno produktivan sistem.

Veoma visoka koncentracija hlorofila-a je utvrđena na profilu Beždan (Dunav) maja i juna meseca 2018. godine kada su izmerene i maksimalne vrednosti parametara kao što su pH, saturacija kiseonikom a minimalne koncentracije rastvorenih silikata, azotne i fosforne komponente. Za letnju sezonu su detektovane veoma visoke vrednosti rastvorenog kiseonika. Svi navedeni podaci predstavljaju indikaciju za dominaciju silikatnih algi koje su obuhvaćene hlorofilom-a kao parametrom koji opisuje kompletnu biomasu fitoplanktona a koje su asimilirale silikate za strukturu svog omotača. Takođe, nizak sadržaj azotne i fosforne komponente a visok rastvorenog kiseonika ukazuju na primetno produktivan ekosistem koji za posledicu ima aktivne i intenzivne procese fotosinteze na koje direktno ukazuje veoma visoka zasićenost kiseonikom.

Zaključeno je takođe da postoje značajne razlike u sadržaju stabilnih izotopa između glavnog toka Dunava ( $-10,7$  do  $-9,5 \text{ ‰}$  za  $\delta^{18}\text{O}$  i  $-73,7$  do  $-67,1 \text{ ‰}$  za  $\delta^2\text{H}$ ) i njegovih pritoka. Utvrđeno je da je sadržaj  $\delta^{18}\text{O}$  veći u pritokama (Tisa, Sava, Velika Morava) nego u Dunavu ( $-9,1$  do  $-8,5 \text{ ‰}$  za  $\delta^{18}\text{O}$  i  $-69,4$  do  $-59,4 \text{ ‰}$  za  $\delta^2\text{H}$ ) u istom periodu uzorkovanja posledica procesa isparavanja. Rezultati izotopskog sastava  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ukazuju da rastvoreni neorganski ugljenik vodi poreklo od rastvaranja karbonata iz litologije sliva i  $\text{CO}_2$  poreklom iz biljaka. Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  su se kretale u uskom opsegu od  $-27,4$  do  $-28,9 \text{ ‰}$  (prosečno  $-27,9 \pm 0,5 \text{ ‰}$ ), što je u skladu sa podacima da reka Dunav sadrži čestičnu organsku materiju sa izotopno lakim organskim ugljenikom  $\delta^{13}\text{C} = -28$  do  $-26 \text{ ‰}$ . Ove vrednosti su povezane sa relativno visokim odnosima C/N ( $9,0 - 16,2$ ), što sugeriše da veliki deo čvrste organske materije poreklom iz alohtone materije. Rezultati  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TPN}}$  u Dunavu rastle su sa  $4,6 \text{ ‰}$  na  $6,0 \text{ ‰}$  u donjem toku od Beograda do Donjeg Milanovca potvrđujući da je čvrsta organska materija u reci uglavnom poreklom iz okolnog zemljišta.

Pored fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode, jedan od fokusa istraživačkog rada je bio i predviđanja efikasnosti oksidacije pojedinih zagađujućih materija (tekstilnih boja i pesticida) primenom novih metoda za prečišćavanje voda, gasne neravnotežne plazme, konfigurisane kao plazma igle. Svi eksperimentalno dobijeni rezultati oksidacije organskih boja (RO 16, RB 19 i DR 28) i pesticida (dimetoata) su iskorišćeni za razvijanje ANN (GRNN) modela kako bi se utvrdila mogućnost predviđanja efekata oksidacije. Na osnovu niskih vrednosti *RMSE* i *MAE* pokazano je da se podaci GRNN modela vrlo dobro slažu sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

Poređenjem vrednosti *ISF* za svaku promenljivu, kreirani modeli su ukazali na to da je vreme tretmana plazmom bio najuticajniji faktor na efikasnost obezbojavanja RO 16 i DR 28. Međutim, protok i sastav nosećeg gasa su bili veoma značajni kod oksidacije RB 19 za razliku od RO 16 gde su oba parametra imala isti (manji) efekat na rezultate obezbojavanja. Protok argona je pokazao veći stepen doprinosa procesu oksidacije DR 28 od udela kiseonika u nosećem gasu. Najznačajnija promenljiva u procesu oksidacije dimetoata je bila vreme tretmana plazmom. Uticaj protoka, zapremine i početne koncentracije uzorka je bio skoro isti, odnosno njihov doprinos efikasnosti oksidacije je bio otprilike podjednak.

Efekti obezbojavanja tekstilnih boja su bili povezani sa različitim molekulskim strukturama ispitivanih azo i antrahinonskih boja, vremenom tretmana, kvalitetom i količinom nosećeg gasa i položajem elektrode u odnosu na tretirani rastvor. Ustanovljeno je da su vreme tretmana, protok argona, sadržaj kiseonika u nosećem gasu i položaj plazma igle imali različit uticaj na brzinu oksidacije (obezbojavanja) svake boje. Povećanje protoka argona i sadržaja kiseonika u nosećem gasu, kao i uronjena elektroda u tretirani uzorak uglavnom je poboljšalo brzinu oksidacije, ali u zavisnosti od vrste boje bilo je manje ili više uočljivo.

Zbog najsloženije molekulske strukture DR 28 je pokazala najmanju brzinu obezbojavanja tokom svih eksperimentalnih tretmana u odnosu na RO 16 i RB 19. Povećanjem protoka argona, udela kiseonika u nosećem gasu sa uronjenom elektrodom u uzorak, nije doprinelo značajnije većoj efikasnosti plazma igle na oksidaciju ove boje. Za razliku od DR 28, uvođenje kiseonika u noseći gas izuzetno je uticalo na brzinu oksidacije RB 19, smanjujući vreme za ukupni gubitak boje sa 90 na 15 min (5 % O<sub>2</sub>).

Rezultati eksperimentalnih istraživanja oksidacije dimetoata plazma iglom pokazuju da optimalni uslovi za postizanje najbrže i najefikasnije razgradnje dimetoata moraju biti pažljivo odabrani, jer taj proces zavisi od vremena tretmana, početne koncentracije pesticida, protoka argona i zapremine uzorka. Evidentno je da se koncentracija dimetoata smanjuje sa dužim vremenom tretmana plazmom, povećanjem protoka nosećeg gasa, odnosno smanjenom početnom zapreminom uzorka. Dobijeni eksperimentalni rezultati sugerišu da su protok argona od 0,5 slm i 30 minuta tretmana, parametri koji obezbeđuju najbolji ekološki aspekt metode. Pod ovim uslovima je uspešno razgrađen dimetoat iz vode u koncentraciji do  $1 \times 10^{-4}$  M, što je mnogo više nego što se obično može naći u realnim uzorcima.

Dokazano je da prisustvo promotera radikala (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ili K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) različito utiču na brzinu razgradnje dimetoata. Degradacija dimetoata je bila efikasnija u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u poređenju sa tretmanom pri istim uslovima bez prisustva vodonik-peroksida što je potvrđeno i kinetičkom analizom.

Suprotno tome, dodavanje  $K_2S_2O_8$  samo je pospešivalo transformaciju dimetoata u ometoat i nije bilo dalje razgradnje ometoata, jer je koncentracija formiranog ometoata jednaka koncentraciji oksidovanog dimetoata. U tom smislu je zaključeno da  $K_2S_2O_8$  selektivno oksiduje dimetoat do ometoata, ali zapravo blokira puteve degradacije dimetoata koji ne prolaze kroz ometoat.

Masenom spektrometrijom su detektovani svi produkti razgradnje dimetoata. Potvrđeno je da degradacija dimetoata započinje napadom OH radikala na P = S grupu dimetoata formirajući pri tome P = O grupu ometoata koji je najtoksičniji od svih produkata i čije je formiranje neizbežno do određenog trenutka tretmana. Ometoat se dalje razgrađuje na N-metil-2-sulfanilacetamid i O, O, S - trimetil fosforotioat cepanjem P-S veze i oslobađanjem N-metil acetamidnih grupa. Istovremeno, molekul dimetoata se transformiše u O, O, S-trimetil tiosforotioat i O, O, O-trimetil tiosforotioat zbog cepanja S - C veze OH radikalima. Formirani intermedijeri se dalje lako transformišu u male, bezopasne molekule fosfata, sulfata, nitrata itd.

Rezultati testova toksičnosti uzoraka dimetoata dobijenih nakon tretmana plazmom potvrđuju da je, uprkos nastajanju određene količine ometoata, ukupna toksičnost uzoraka posle tretmana plazma iglom definitivno manja, što ide u prilog činjenici da se toksičniji ometoat definitivno razgrađuje primenom ove metodologije.

Pored uzoraka pesticida koji su pripremljeni sa dejonizovanom vodom, plazmom su tretirani i realni uzorci pesticida koji su dobijeni rastvaranjem dimetoata u česmenkoj vodi radi ispitivanja efikasnosti predložene tehnologije razgradnje u realnim uslovima. Rezultati su pokazali da koncentracija dimetoata postepeno opada tokom tretmana plazmom za sve testirane početne koncentracije, dok je koncentracija ometoata istovremeno rasla. Međutim, i pored porasta koncentracije ometoata, toksičnost realnih uzoraka pesticida je bila ukupno manja što potvrđuje efikasnost plazme kao potencijalne metode za uklanjanje dimetoata iz vode.

Na kraju zaključnih razmatranja treba istaći da su svi ciljevi disertacije realizovani. Primenom hemometrijskih metoda je izvršeno predviđanje odabranih parametara kvaliteta rečne vode Dunava na toku kroz Republiku Srbiju i diskutovani su prirodni i antropogeni faktori koji su uticali na ekološki status. Dobijeni rezultati predstavljaju osnovu za buduća istraživanja u ovoj oblasti, jer su kontinualni monitoring rečne vode i određivanje izvora emisije zagađujućih materija preduslovi za održivo upravljanje vodnim resursima.

Analiza procesa oksidacije odabranih tekstilnih boja i pesticida dimetoata, kao zagađujućih materija vode, je obuhvatala razvijanje i optimizaciju GRNN modela. Na ovaj način je omogućeno predviđanje efekata oksidacije ispitivanih polutanata, čime je znatno smanjen obim eksperimentalnih istraživanja, potrošnja hemikalija, zagađenje vode i količina nastalog otpada.

## 6 REFERENCE

---

1. Pérez-Bendito, D., Rubio, S.: Chemometrics in environmental analysis. In: *Comprehensive Analytical Chemistry*. 32, pp. 747–833. Elsevier (1999).
2. Platikanov, S., Rodriguez-Mozaz, S., Huerta, B., Barceló, D., Cros, J., Batle, M., Poch, G., Tauler, R.: Chemometrics quality assessment of wastewater treatment plant effluents using physicochemical parameters and UV absorption measurements. *J. Environ. Manage.* 140, 33–44 (2014).
3. Hopke, P.K.: Chemometrics applied to environmental systems. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 149, 20–214 (2015).
4. Mitrović, T., Obradović, V., Golobočanin, D., Ogrinc, N., Miljević, N.: Spatial and temporal variability of stable isotopes and biological parameters for the Danube River in Serbia. *Isotopes Environ. Health Stud.* 46, 166–179 (2010).
5. Mitrović, T., Antanasijević, D., Lazović, S., Perić-Grujić, A., Ristić, M.: Virtual water quality monitoring at inactive monitoring sites using Monte Carlo optimized artificial neural networks: A case study of Danube River (Serbia). *Sci. Total Environ.* 654, (2019).
6. Mitrović, T.Đ., Ristić, M.Đ., Perić-Grujić, A., Lazović, S.: ANN prediction of decolourisation efficiency of organic dyes in wastewater by plasma needle. *J. Serbian Chem. Soc.* 84, 1–14 (2020).
7. Antanasijević, D.Z.: Modelovanje indikatora kvaliteta životne sredine primenom veštačkih neuronskih mreža, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, (2014).
8. Živojinović, D.: Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, (2013).
9. Sahoo, G.B., Schladow, S.G., Reuter, J.E.: Forecasting stream water temperature using regression analysis, artificial neural network, and chaotic non-linear dynamic models. *J. Hydrol.* 378, 325–342 (2009).
10. Salami, E.S., Ehteshami, M.: Simulation, evaluation and prediction modeling of river water quality properties (case study: Ireland Rivers). *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 3235–3242 (2015).
11. Antanasijević, D., Pocajt, V., Antanasijević, J., Perić-Grujić, A., Ristić, M.: A novel SON2-based similarity index and its application for the rationalization of river water quality monitoring network. *River Res. Appl.* 34, 144–152 (2018).
12. Wang, Y., Zheng, T., Zhao, Y., Jiang, J., Wang, Y., Guo, L., Wang, P.: Monthly water quality forecasting and uncertainty assessment via bootstrapped wavelet neural networks under missing data for Harbin, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 8909–8923 (2013).

13. Šiljić, A., Antanasijević, D., Perić-Grujić, A., Ristić, M., Pocajt, V.: Artificial neural network modelling of biological oxygen demand in rivers at the national level with input selection based on Monte Carlo simulations. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 4230–4241 (2015).
14. Durán, A., Monteagudo, J.M., Mohedano, M.: Neural networks simulation of photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4. *Appl. Catal. B Environ.* 65, 127–134 (2006).
15. Simsek, H.: Mathematical modeling of wastewater-derived biodegradable dissolved organic nitrogen. *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 37, 2879–2889 (2016).
16. Khataee, A.R.: Photocatalytic removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modelling. *Environ. Technol.* 30, 1155–1168 (2009).
17. Heddam, S., Lamda, H., Filali, S.: Predicting Effluent Biochemical Oxygen Demand in a Wastewater Treatment Plant Using Generalized Regression Neural Network Based Approach: A Comparative Study. *Environ. Process.* 3, 153–165 (2016).
18. Munro, K., Miller, T.H., Martins, C.P.B., Edge, A.M., Cowan, D.A., Barron, L.P.: Artificial neural network modelling of pharmaceutical residue retention times in wastewater extracts using gradient liquid chromatography-high resolution mass spectrometry data. *J. Chromatogr. A*. 1396, 34–44 (2015).
19. Khataee, A.R.: Photocatalytic removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modelling. *Environ. Technol.* 30, 1155–1168 (2009).
20. Khataee, A.R., Mirzajani, O.: UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network. *Desalination*. 251, 64–69 (2010).
21. Caliman, A.F., Cojocaru, C., Antoniadis, A., Poullos, I.: Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions. *J. Hazard. Mater.* 144, 265–273 (2007).
22. Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., Bayona, J.M.: Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma. *J. Hazard. Mater.* 262, 664–673 (2013).
23. Pavlovich, M.J., Chang, H.-W., Sakiyama, Y., Clark, D.S., Graves, D.B.: Ozone correlates with antibacterial effects from indirect air dielectric barrier discharge treatment of water. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46, 145202 (2013).
24. Yang, H., Tezuka, M.: Plasma-induced complete destruction of tetrachlorophenols in an aqueous solution. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44, 155203 (2011).
25. Mitrović, T., Lazović, S., Nastasijević, B., Pašti, I.A., Vasić, V., Lazarević-Pašti, T.: Non-thermal plasma needle as an effective tool in dimethoate removal from water. *J. Environ. Manage.* 246, 63–70 (2019).

26. Mitrović, T., Tomić, N., Djukić-Vuković, A., Dohčević-Mitrović, Z., Lazović, S.: Atmospheric Plasma Supported by TiO<sub>2</sub> Catalyst for Decolourisation of Reactive Orange 16 Dye. *Water. Waste and Biomass Valorization*. 1, (2020).
27. Primpas, I., Tsirtsis, G., Karydis, M., Kokkoris, G.D.: Principal component analysis: Development of a multivariate index for assessing eutrophication according to the European water framework directive. *Ecol. Indic.* 10, 178–183 (2010).
28. Ouyang, Y.: Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. *Water Res.* 39, 2621–2635 (2005).
29. Kaiser, H.F., Little Jiffy, M.I., Rice, J.: Factor analysis. *Educ. Psychological Meas.* 34, 111–117 (1974).
30. Zhang, X., Zhu, Y., Chen, X., Shen, W., Lute, R.: Soft-sensing modeling of chemical oxygen demand in photo-electro-catalytic oxidation treatment of papermaking wastewater. *J. Bioresour. Bioprod.* 3, 71–77 (2018).
31. Specht, D.F.: A General Regression Neural Network. *IEEE Trans. Neural Networks.* 2, 568–576 (1991).
32. Šiljić Tomić, A.N.: Modelovanje kiseoničnih parametara kvaliteta površinskih voda primenom veštačkih neuronskih mreža, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, (2018).
33. Antanasijević, D.Z., Pocajt, V. V., Povrenović, D.S., Ristić, M.D., Perić-Grujić, A.A.: PM 10 emission forecasting using artificial neural networks and genetic algorithm input variable optimization. *Sci. Total Environ.* 443, 511–519 (2013).
34. Đukić, D.A., Ristanović, V.M.: Hemija i mikrobiologija voda. *Stylos* (2005).
35. Thurston, R. V., Russo, R.C., Vinogradov, G.A.: Ammonia Toxicity to Fishes. Effect of pH on the Toxicity of the Un-ionized Ammonia Species. *Environ. Sci. Technol.* 15, 837–840 (1981).
36. Ip, Y.K., Chew, S.F., Randall, D.J.: Ammonia toxicity, tolerance, and excretion. *Fish Physiol.* 20, 109–148 (2001).
37. Dalmacija, B., Bečelić, M., Ivančev-Tumbas, I., Teodorović, I., Tamaš, Z., Rončević, S., Klašnja, M., Krčmar, D., Agbaba, J., Tričković, J., Karlović, E., Gajin, S., Petrović, O., Čonkić, L., Varga, E., Bikit, I., Prica, B.: Analiza vode - kontrola kvaliteta, tumačenje rezultata. Departman za hemiju, Prirodno matematički fakultet, Novi Sad (2004).
38. Gat, J.R., Mook, W.G., Meijer, H.A.J.: Environmental isotopes in the hydrological cycle Principles and applications - Atmospheric water. , Groningen, The Netherlands (2001).
39. Golobočanin, D.: Stabilni izotopi vode kao traseri u modelovanju nutrijenata sliva Velike Morave, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, (2008).

40. Miljanić, Š.S.: Izotopski efekti kod vodonika - teška voda. Institut za nukleatne nauke Vinča, Beograd (1996).
41. McDonnell, J.J.: Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrol. Process.* 17, 1869–1875 (2003).
42. Trojanowska, A., Lewicka-Szczebak, D., Jędrysek, M.O., Kurasiewicz, M., Wassenaar, L.I., Izydorczyk, K.: Diurnal variations in the photosynthesis-respiration activity of a cyanobacterial bloom in a freshwater dam reservoir: An isotopic study. *Isotopes Environ. Health Stud.* 44, 163–175 (2008).
43. Kendall, C., Silva, S.R., Kelly, V.J.: Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrol. Process.* 15, 1301–1346 (2001).
44. Hellnigs, L., Dehairs, F., Tackx, M., Keppens, E.: Origin and fate of organic carbon in the freshwater part of the Scheldt Estuary as traced by stable carbon isotope composition. *Biogeochemistry.* 47, 167–186 (1999).
45. Hélie, J.F., Hillaire-Marcel, C.: Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence River: Isotopic approach. *Hydrol. Process.* 20, 1945–1959 (2006).
46. Shi, H., Wang, X., Xu, M., Zhang, H., Luo, Y.: Characteristics of soil C:N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  in wheat-maize cropping system of the North China Plain and influences of the Yellow River. *Sci. Rep.* 7, 1–9 (2017).
47. Meyers, P.A.: Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289–302 (1994).
48. Leng, M.J., Lamb, A.L., Marshall, J.D., Wolfe, B.B., Jones, M.D., Holmes, J.A., Arrowsmith, C.: Isotopes in lake sediments. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental research.* pp. 147–184 (2005).
49. Perović, M.: Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama, Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu, (2019).
50. Miljević, N.: Application of environmental isotopes in evaluation of pollutants. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 33, 307–310 (2003).
51. Zhang, Y., Shi, P., Song, J., Li, Q.: Application of nitrogen and oxygen isotopes for source and fate identification of nitrate pollution in surfacewater: A review. *Appl. Sci.* 9, 1-17 (2018).
52. Ogrinc, N., Markovics, R., Kanduč, T., Walter, L.M., Hamilton, S.K.: Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Appl. Geochemistry.* 23, 3685–3698 (2008).



53. Mitrović, J.: Degradacija organskih polutanata u vodi unapređenim oksidacionim procesima: optimizacija parametara procesa i analiza degradacionih proizvoda, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Nišu, (2013).
54. Maria, F., Chequer, D., Dorta, D.J., Oliveira, D.P. De: Azo Dyes and Their Metabolites : Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks ? In: Hauser, P. (ed.) *Advances in Treating Textile effluent*. pp. 27–48 (2011).
55. Dutta, S., Saha, R., Kalita, H.: Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Technol. Innov.* 5, 176–187 (2016).
56. Dojčinović, B.P., Roglić, G.M., Obradović, B.M., Kuraica, M.M., Kostić, M.M., Nešić, J., Manojlović, D.D.: Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *J. Hazard. Mater.* 192, 763–771 (2011).
57. Chandanshive, V. V., Kadam, S.K., Khandare, R. V., Kurade, M.B., Jeon, B.H., Jadhav, J.P., Govindwar, S.P.: In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth. *Chemosphere.* 210, 968–976 (2018).
58. Mitrović, J., Radović, M., Bojić, D., Anđelković, T., Purenović, M., Bojić, A.: Decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Serbian Chem. Soc.* 77, 465–481 (2012).
59. Jamal, F., Qidwai, T., Pandey, P.K., Singh, R., Singh, S.: Azo and anthraquinone dye decolorization in relation to its molecular structure using soluble *Trichosanthes dioica* peroxidase supplemented with redox mediator. *CATCOM.* 12, 1218–1223 (2011).
60. Radović, M.D., Mitrović, J.Z., Bojić, D. V., Antonijević, M.D., Kostić, M.M., Baošić, R.M., Bojić, A.L.: Effects of system parameters and inorganic salts on the photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Water SA.* 40, 571–578 (2014).
61. Khan, M.A.N., Siddique, M., Wahid, F., Khan, R.: Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. *Ultrason. Sonochem.* 26, 370–377 (2015).
62. Tomašević, A.: Prilog proučavanju mehanizma fotodegradacije karbamatnih pesticida, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, (2010).
63. Pecev-Marinković, E.T.: Razvoj i primena kinetičkih metoda analize za kvantitativno određivanje pojedinih pesticida, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Nišu, (2011).
64. Liu, Y.-H., Chung, Y.-C., Xiong, Y.A.: Purification and Characterization of a Dimethoate-Degrading Enzyme of *Aspergillus niger* ZHY256, Isolated from Sewage. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 3746–3749 (2001).
65. Manoli, K., Morrison, L.M., Sumarah, M.W., Nakhla, G., Ray, A.K., Sharma, V.K.: Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI). *Water Res.* 148, 272–280 (2019).

66. Čolović, M.B., Krstić, D.Z., Lazarević-Pašti, T.D., Bondžić, A.M., Vasić, V.M.: Acetylcholinesterase Inhibitors: Pharmacology and Toxicology. *Curr. Neuropharmacol.* 11, 315–335 (2013).
67. Lazarević-Pašti, T., Leskovic, A., Momić, T., Petrović, S., Vasić, V.: Modulators of Acetylcholinesterase Activity: From Alzheimer's Disease to Anti-Cancer Drugs. *Curr. Med. Chem.* 24, 1-27 (2017).
68. Van Scoy, A., Pennell, A., Zhang, X.: Environmental fate and toxicology of dimethoate. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 237, 53–70 (2016).
69. Office of Chemical Safety and Environmental Health: Human Health Risk Assessment of Dimethoate. (2010).
70. WHO: Guidelines for Drinking Water Quality. (2011)
71. Lazarević-Pašti, T.D., Pašti, I.A., Jokić, B., Babić, B.M., Vasić, V.M.: Heteroatom-doped mesoporous carbons as efficient adsorbents for removal of dimethoate and omethoate from water. *R. Soc. Chem. Adv.* 6, 62128–62139 (2016).
72. Cui, H.F., Wu, W.W., Li, M.M., Song, X., Lv, Y., Zhang, T.T.: A highly stable acetylcholinesterase biosensor based on chitosan-TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for detection of organophosphate pesticides. *Biosens. Bioelectron.* 99, 223–229 (2018).
73. Lazarević Pašti, T., Momić, T., Onjia, A., Vujisić, L., Vasić, V.: Myeloperoxidase-mediated oxidation of organophosphorus pesticides as a pre-step in their determination by AChE based bioanalytical methods. *Microchim Acta.* 170, 289–297 (2010).
74. Mirković, M.M., Pašti, T.D.L., Došen, A.M., Čebela, M., Rosić, A.A., Matović, B.Z., Babić, B.M.: Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite. *RSC Adv.* 6, 12219–12225 (2016).
75. Lazarević-Pašti, T., Anićijević, V., Baljuzović, M., Anićijević, D.V., Gutić, S., Vasić, V., Skorodumova, N. V., Pašti, I.A.: The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water. *Environ. Sci. Nano.* 5, 1482–1494 (2018).
76. Zhu, X., Li, B., Yang, J., Li, Y.Y., Zhao, W., Shi, J., Gu, J.: Effective Adsorption and Enhanced Removal of Organophosphorous Pesticides from Aqueous Solution by Zr based MOFs of UiO-67. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 223–231 (2015).
77. Leovac, A., Vasyukova, E., Ivančev-Tumbas, I., Uhl, W., Kragulj, M., Tričković, J., Kerkez, D., Dalmacija, B.: Sorption of atrazine, alachlor and trifluralin from water onto different geosorbents. *RSC Adv.* 5, 8122–8133 (2015).
78. Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A.: Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 33, 116–124 (2006).

79. Valičková, M., Derco, J., Šimovičová, K.: Removal of selected pesticides by adsorption. *Acta Chim. Slovaca*. 6, 25–28 (2013).
80. Matsushita, T., Morimoto, A., Kuriyama, T., Matsumoto, E., Matsui, Y., Shirasaki, N., Kondo, T., Takanashi, H., Kameya, T.: Removals of pesticides and pesticide transformation products during drinking water treatment processes and their impact on mutagen formation potential after chlorination. *Water Res.* 138, 67–76 (2018).
81. Badawy, M.I., Ghaly, M.Y., Gad-Allah, T.A.: Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*. 194, 166–175 (2006).
82. Wu, C., Linden, K.G.: Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Res.* 44, 3585–3594 (2010).
83. Savić, J.Z., Petrović, S., Leskovac, A.R., Lazarević Pašti, T.D., Nastasijević, B.J., Tanović, B.B., Gašić, S.M., Vasić, V.M.: UV-C light irradiation enhances toxic effects of chlorpyrifos and its formulations. *Food Chem.* 271, 469–478 (2019).
84. Samet, Y., Agengui, L., Abdelhédi, R.: Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 650, 152–158 (2010).
85. Hu, Y., Bai, Y., Li, X., Chen, J.: Application of dielectric barrier discharge plasma for degradation and pathways of dimethoate in aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* 120, 191–197 (2013).
86. Đurkić, T., Grujić, S., Laušević, M.: Metode analize zagađujućih materija. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, Beograd (2015).
87. Crini, G.: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085 (2006).
88. Ali, H.: Biodegradation of synthetic dyes - A review. *Water. Air. Soil Pollut.* 213, 251–273 (2010).
89. Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A.: Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, 166-167, 603-643 (2015).
90. Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L.: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 59, 73–84 (2007).
91. Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., Martuzevicius, D.: Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chem. Eng. J.* 229, 9–19 (2013).
92. Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiridis, V.: Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *J. Hazard. Mater.* 136, 85–94 (2006).
93. Bali, U., Catalkaya, E., Sengül, F.: Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>: a comparative study. *J. Hazard. Mater.* 114, 159–166 (2004).

94. Banerjee, P., Dasgupta, S., De, S.: Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration. *J. Hazard. Mater.* 140, 95–103 (2007).
95. Ghezzar, M.R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., Addou, a: Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst. *J. Hazard. Mater.* 164, 1266–1274 (2009).
96. Ghodbane, H., Hamdaoui, O.: Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. *Ultrason. Sonochem.* 16, 455–461 (2009).
97. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A.: TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Appl. Catal. B Environ.* 49, 1–14 (2004).
98. Nešić, A.R., Veličković, S.J., Antonović, D.G.: Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution. *Compos. Part B Eng.* 53, 145–151 (2013).
99. Garcia-Segura, S., Brillas, E.: Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 31, 1–35 (2017).
100. Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Herrmann, J.-M.M.: Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 158, 27–36 (2003).
101. Rabindranathan, S., Devipriya, S., Yesodharan, S.: Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *J. Hazard. Mater.* 102, 217–229 (2003).
102. Mijin, D., Radulović, M., Zlatić, D., Jovančić, P.: Photocatalytic degradation of textile dye RO 16 in TiO<sub>2</sub> water suspension by simulated solar light. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 13, 179–185 (2007).
103. Mijin, D., Zlatić, D., Ušćumlić, G., Jovančić, P.: Solvent effects on photodegradation of CI Reactive Orange 16 by simulated solar light. *Hem. Ind.* 62, 275–281 (2008).
104. He, Z., Lin, L., Song, S., Xia, M., Xu, L., Ying, H., Chen, J.: Mineralization of C . I . Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. *Sep. Purif. Technol.* 62, 376–381 (2008).
105. Yao, J.J., Hoffmann, M.R., Gao, N.Y., Zhang, Z., Li, L.: Sonolytic degradation of dimethoate: Kinetics, mechanisms and toxic intermediates controlling. *Water Res.* 45, 5886–5894 (2011).
106. Srivastava, P., Goyal, S., Patnala, P.K.: Ultrasonics Sonochemistry Degradation of reactive acid and basic textile dyes in the presence of ultrasound and rare earths [Lanthanum and Praseodymium]. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1994–2009 (2014).

107. Li, B., Dong, Y., Ding, Z.: Heterogeneous Fenton degradation of azo dyes catalyzed by modified polyacrylonitrile fiber Fe complexes : QSPR (quantitative structure peorperty relationship) study. *J. Environ. Sci.* 25, 1469–1476 (2013).
108. Ay, F., Kargi, F.: Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton ' s reagent treatment. *J. Hazard. Mater.* 179, 622–627 (2010).
109. Gu, L., Huang, S., Zhu, N., Zhang, D., Yuan, H., Lou, Z.: Influence of generated intermediates' interaction on heterogeneous Fenton's degradation of an azo dye 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid by using sludge based carbon as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 263, 450–457 (2013).
110. Karatas, M., Alparslan, Y., Emin, M.: Decolorization of antraquinonic dye , Reactive Blue 114 from synthetic wastewater by Fenton process : Kinetics and thermodynamics. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1058–1062 (2012).
111. Basturk, E., Karatas, M.: Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: a comparison between Fenton and Sono-Fenton process. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1881–1885 (2014).
112. Ay, F., Catalkaya, E.C., Kargi, F.: A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.* 162, 230–236 (2009).
113. Papić, S., Mužic, M., Koprivanac, N., Peternel, I., Deanović, M.: Decolorization of the Anthraquinone Dye C . I . Reactive Blue 2 by Fenton Oxidation; Statistical Experimental Design. *Chem. Biochem. Eng.* 24, 9–16 (2010).
114. Bečelić-Tomin, M., Dalmacija, M., Dalmacija, B., Rajić, L., Tomašević, D.: Degradation of industrial azo dye in aqueous solution by heterogeneous Fenton process (fly ash/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Hem. Ind.* 66, 487–496 (2012).
115. Bouzaida, I., Ferronato, C., Chovelon, J.M., Rammah, M.E., Herrmann, J.M.: Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 168, 23–30 (2004).
116. Wang, T., Qu, G., Ren, J., Sun, Q., Liang, D., Hu, S.: Organic acids enhanced decoloration of azo dye in gas phase surface discharge plasma system. *J. Hazard. Mater.* 302, 65–71 (2016).
117. Lazović, S., Puač, N., Miletić, M., Pavlica, D., Jovanović, M., Bugarski, D., Mojsilović, S., Maletić, D., Malović, G., Milenković, P., Petrović, Z.: The effect of a plasma needle on bacteria in planktonic samples and on peripheral blood mesenchymal stem cells. *New J. Phys.* 12, 083037 (2010).
118. Huang, H.B., Ye, D.Q., Fu, M.L., Feng, F. Da: Contribution of UV light to the decomposition of toluene in dielectric barrier discharge plasma/photocatalysis system. *Plasma Chem. Plasma Process* 27, 577–588 (2007).
119. Marotta, E., Ceriani, E., Shapoval, V., Schiorlin, M., Ceretta, C., Rea, M., Paradisi, C.: Characterization of plasma-induced phenol advanced oxidation process in a DBD reactor. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 55, 13811 (2011).

120. Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., Bayona, J.M.: Removal of cyanide from water by means of plasma discharge technology. *Water Res.* 47, 1701–1707 (2013).
121. Scholtz, V., Pazlarova, J., Souskova, H., Khun, J., Julak, J.: Nonthermal plasma - A tool for decontamination and disinfection, *Biotechnology Advances* 33, 108-119 (2015).
122. Foster, J.E.: Plasma-based water purification : Challenges and prospects for the future Plasma-based water purification : Challenges and prospects for the future. 055501, (2017).
123. Wen, Y., Shen, C., Ni, Y., Tong, S., Yu, F.: Glow discharge plasma in water: a green approach to enhancing ability of chitosan for dye removal. *J. Hazard. Mater.* 201–202, 162–169 (2012).
124. Jiang, B., Zheng, J., Liu, Q., Wu, M.: Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. *Chem. Eng. J.* 204–206, 32–39 (2012).
125. Locke, B.R., Mededovic, S.: Analysis and Review of Chemical Reactions and Transport Processes in Pulsed Electrical Discharge Plasma Formed Directly in Liquid Water. *Plasma Chem. Plasma Process* 32, 875–917 (2012).
126. Petrović, S., Vasić, V., Mitrović, T., Lazović, S., Leskovac, A.: The impact of concentration and administration time on the radiomodulating properties of undecylprodigiosin in vitro. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 68, 1–8 (2017).
127. Miletić, M., Vuković, D., Živanović, I., Dakić, I., Soldatović, I., Maletić, D., Lazović, S., Malović, G., Petrović, Z.L., Puač, N.: Inhibition of methicillin resistant *Staphylococcus aureus* by a plasma needle. *Cent. Eur. J. Phys.* 12, 160–167 (2014).
128. Lazović, S., Leskovac, A., Petrović, S., Senerovic, L., Krivokapić, N., Mitrović, T., Božović, N., Vasić, V., Nikodinovic-Runic, J.: Biological effects of bacterial pigment undecylprodigiosin on human blood cells treated with atmospheric gas plasma in vitro. *Exp. Toxicol. Pathol.* 69, 55–62 (2017).
129. Miletić, M., Mojsilović, S., Okić Đorđević, I., Maletić, D., Puač, N., Lazović, S., Malović, G., Milenković, P., Petrović, Z.L., Bugarski, D., Lj Petrović, Z., Bugarski, D.: Effects of non-thermal atmospheric plasma on human periodontal ligament mesenchymal stem cells. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46, 345401 (2013).
130. Joshi, R.P., Thagard, S.M.: Streamer-like electrical discharges in water: Part II. environmental applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 33, 17–49 (2013).
131. Schiavon, M., Torretta, V., Casazza, A., Ragazzi, M.: Non-thermal Plasma as an Innovative Option for the Abatement of Volatile Organic Compounds: a Review. *Water. Air. Soil Pollut.* 228, 388 (2017).
132. Magureanu, M., Mandache, N.B., Parvulescu, V.I.: Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment, 81, 124-136 (2015).

133. Parvulescu, V.I., Magureanu, M., Lukes, P., Liu, J., Bruggeman, i dr.: Pulsed Discharge Purification of Water Containing Nondegradable Hazardous Substances. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33, 145202 (2011).
134. Hayes, J., Kirf, D., Garvey, M., Rowan, N.: Disinfection and toxicological assessments of pulsed UV and pulsed-plasma gas-discharge treated-water containing the waterborne protozoan enteroparasite *Cryptosporidium parvum*. *J. Microbiol. Methods.* 94, 325–337 (2013).
135. Bai, Y., Chen, J., Yang, Y., Guo, L., Zhang, C.: Degradation of organophosphorus pesticide induced by oxygen plasma: Effects of operating parameters and reaction mechanisms. *Chemosphere.* 81, 408–414 (2010).
136. Miyazaki, Y., Satoh, K., Itoh, H.: Pulsed Discharge Purification of Water Containing Nondegradable Hazardous Substances. *Electr. Eng. Japan.* 174, 1–8 (2011).
137. Clements, J.S., Sato, M., Davis, R.H.: Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water. *IEEE Trans. Ind. Appl. IA-23*, 224–235 (1987).
138. Dojčinović, B.: Primena reaktora na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja za dekolizaciju reaktivnih tekstilnih boja, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, (2011).
139. Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q.: Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Eng. J.* 236, 348–368 (2014).
140. McKay, K., Salter, T.L., Bowfield, A., Walsh, J.L., Gilmore, I.S., Bradley, J.W.: Comparison of three plasma sources for ambient desorption/ionization mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25, 1528–1537 (2014).
141. Dünnbier, M., Schmidt-Bleker, a, Winter, J., Wolfram, M., Hippler, R., Weltmann, K.-D., Reuter, S.: Ambient air particle transport into the effluent of a cold atmospheric-pressure argon plasma jet investigated by molecular beam mass spectrometry. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46, 435203 (2013).
142. Puač, N., Maletić, D., Lazović, S., Malović, G., Orević, a, Petrović, Z.L., Puač, N., Maletić, D., Lazović, S., Malović, G., Dordević, a, Petrović, Z.L.J.: Time resolved optical emission images of an atmospheric pressure plasma jet with transparent electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 101, 2010–2014 (2012).
143. Gumuchian, D., Cavadias, S., Duten, X., Tatouliau, M., Da Costa, P., Ognier, S.: Organic pollutants oxidation by needle/plate plasma discharge: On the influence of the gas nature. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 82, 185–192 (2014).
144. Ghezzar, M.R., Saïm, N., Belhachemi, S., Abdelmalek, F., Addou, A.: New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 72, 42–50 (2013).

145. Kim, H.-S., Wright, K.C., Hwang, I.-H., Lee, D.-H., Rabinovich, A., Fridman, A. a., Cho, Y.I.: Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Low pH Produced by Gliding Arc Discharge on the Inactivation of Escherichia Coli in Water. *Plasma Med.* 1, 295–307 (2011).
146. Kim, H.S., Cho, Y.I., Hwang, I.H., Lee, D.H., Cho, D.J., Rabinovich, A., Fridman, A.: Use of plasma gliding arc discharges on the inactivation of E. Coli in water. *Sep. Purif. Technol.* 120, 423–428 (2013).
147. Dobrin, D., Bradu, C., Magureanu, M., Mandache, N.B., Parvulescu, V.I.: Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge. *Chem. Eng. J.* 234, 389–396 (2013).
148. Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Sunka, P.: Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 17, 024012 (2008).
149. Kanazawa, S., Kawano, H., Watanabe, S., Furuki, T., Akamine, S., Ichiki, R., Ohkubo, T., Kocik, M., Mizeraczyk, J.: Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid. *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 034010 (2011).
150. Lukes, P., Aoki, N., Spetlikova, E., Hosseini, S.H.R., Sakugawa, T., Akiyama, H.: Effects of pulse frequency of input power on the physical and chemical properties of pulsed streamer discharge plasmas in water. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46, 125202 (2013).
151. Srinivasan, B., Palanki, S., Grymonpre, D.R., Locke, B.R.: Optimization of a continuous pulsed corona reactor. *Chem. Eng. Sci.* 56, 1035–1039 (2001).
152. Wang, Z., Xu, D., Chen, Y., Hao, C., Zhang, X.: Plasma decoloration of dye using dielectric barrier discharges with earthed spraying water electrodes. *J. Electrostat.* 66, 476–481 (2008).
153. Reddy, P.M.K., Raju, B.R., Karuppiyah, J., Reddy, E.L., Subrahmanyam, C.: Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Chem. Eng. J.* 217, 41–47 (2013).
154. Jablonowski, H., Santos Sousa, J., Weltmann, K.-D., Wende, K., Reuter, S.: Quantification of the ozone and singlet delta oxygen produced in gas and liquid phases by a non-thermal atmospheric plasma with relevance for medical treatment. *Sci. Rep.* 8, 12195 (2018).
155. Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Janda, V., Sunka, P.: Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas – liquid electrical discharge reactor. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38, 409–416 (2005).
156. Sun, Y., Liu, Y., Li, R., Xue, G., Ognier, S.: Degradation of reactive blue 19 by needle-plate non-thermal plasma in different gas atmospheres: Kinetics and responsible active species study assisted by CFD calculations. *Chemosphere.* 155, 243-249 (2016).
157. Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., Clupek, M.: Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: Evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. *Plasma Sources Sci. Technol.* 23, 015019 (2014).



158. Malik, M.A., Ghaffar, A., Malik, S.A.: Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 10, 82–91 (2001).
159. Liu, D.X., Liu, Z.C., Chen, C., Yang, A.J., Li, D., Rong, M.Z., Chen, H.L., Kong, M.G.: Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways. *Sci. Rep.* 6, 1–11 (2016).
160. Bruggeman, P., Leys, C.: Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42, 053001 (2009).
161. Ikuse, K., Hamaguchi, S.: Reaction and transport of plasma-generated reactive species in liquid. In: *Book of Contributed Papers: 20th Symposium on Application of Plasma Processes and COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids, Tatranská Lomnica, Slovakia, 17-22 January 2015* p. 111 (2015).
162. Rodebush, W.H., Wahl, M.H.: The reactions of the hydroxyl radical in the electrodeless discharge in water vapor. *J. Chem. Phys.* 1, 696–702 (1933).
163. Nevers, M.B., Whitman, R.L.: Efficacy of monitoring and empirical predictive modeling at improving public health protection at Chicago beaches. *Water Res.* 45, 1659–1668 (2011).
164. Kocev, D., Džeroski, S., White, M.D., Newell, G.R., Griffioen, P.: Using single- and multi-target regression trees and ensembles to model a compound index of vegetation condition. *Ecol. Modell.* 220, 1159–1168 (2009).
165. Chang, F.J., Chiang, Y.M., Chang, L.C.: Multi-step-ahead neural networks for flood forecasting. *Hydrol. Sci. J.* 52, 114–130 (2007).
166. An, N., Zhao, W., Wang, J., Shang, D., Zhao, E.: Using multi-output feedforward neural network with empirical mode decomposition based signal filtering for electricity demand forecasting. *Energy.* 49, 279–288 (2013).
167. Antanasijević, D., Pocaĳt, V., Perić-Grujić, A., Ristić, M.: Multiple-input–multiple-output general regression neural networks model for the simultaneous estimation of traffic-related air pollutant emissions. *Atmos. Pollut. Res.* 9, 388–397 (2018).
168. Gareta, R., Romeo, L.M., Gil, A.: Forecasting of electricity prices with neural networks. *Energy Convers. Manag.* 47, 1770–1778 (2006).
169. Ghaedi, A.: Simultaneous prediction of the thermodynamic properties of aqueous solution of ethylene glycol monoethyl ether using artificial neural network. *J. Mol. Liq.* 207, 327–333 (2015).
170. Borsato, D., Pina, M.V.R., Spacino, K.R., Scholz, M.B. dos S., Filho, A.A.: Application of artificial neural networks in the geographical identification of coffee samples. *Eur. Food Res. Technol.* 233, 533–543 (2011).
171. Dai, Y.H.: A perfect example for the BFGS method. *Math. Program.* 138, 501–530 (2013).

172. Nawi, N.M., Ransing, M.R., Ransing, R.S.: An improved learning algorithm based on the Broyden-Fletcher-GoldfarbShanno (BFGS) method for back propagation neural networks. Proc. - ISDA 2006 Sixth Int. Conf. Intell. Syst. Des. Appl. 1, 152–157 (2006).
173. D. N. Moriasi, J. G. Arnold, M. W. Van Liew, R. L. Bingner, R. D. Harmel, T. L. Veith: Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. Trans. ASABE. 50, 885–900 (2007).
174. Pao, H.T., Fu, H.C., Tseng, C.L.: Forecasting of CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption and economic growth in China using an improved grey model. Energy. 40, 400–409 (2012).
175. Ward Systems Group Inc: NeuroShell 2 Help, <http://www.wardsystems.com/manuals/neuroshell2/index.html?idxhowuse.htm>
176. Antanasijević, D.Z., Ristić, M.D., Perić-Grujić, A.A., Pocajt, V. V.: Forecasting GHG emissions using an optimized artificial neural network model based on correlation and principal component analysis. Int. J. Greenh. Gas Control. 20, 244–253 (2014).
177. Friedl, G., Teodoru, C., Wehrli, B.: Is the Iron Gate I reservoir on the Danube River a sink for dissolved silica? Biogeochemistry. 68, 21–32 (2004).
178. Teodoru, C., Wehrli, B.: Retention of sediments and nutrients in the Iron Gate I Reservoir on the Danube River. Biogeochemistry. 76, 539–565 (2005).
179. Teodoru, C., McGinnis, D.F., Wüest, A., Wehrli, B.: Nutrient retention in the Danube's Iron Gate reservoir. Eos (Washington. DC). 87, 385–387 (2006).
180. Rezultati ispitivanja kvaliteta površinskih i podzemnih voda. RHMZ, Beograd (2019).
181. APHA, AWWA, WPCF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st edition. American Public Health Association, Washington (2005).
182. Schwoerbel, J.: Methods of Hydrobiology. , Oxford (1970).
183. ISO 10260:1992 Water quality -- Measurement of biochemical parameters -- Spectrometric determination of the chlorophyll-a concentration,
184. Zaplotnik, R., Bišćan, M., Kregar, Z., Cvelbar, U., Mozetič, M., Milošević, S.: Influence of a sample surface on single electrode atmospheric plasma jet parameters. Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 103–104, 124–130 (2015).
185. Ellman, G.L., Courtney, K.D., Andres, V., Featherstone, R.M.: A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. Biochem. Pharmacol. 7, 88–95 (1961).
186. Sharma, N.K., Mohan, D., Rai, A.K.: Predicting phytoplankton growth and dynamics in relation to physico-chemical characteristics of water body. Water. Air. Soil Pollut. 202, 325–333 (2009).
187. Simeonov, V., Sarbu, C., Massart, D.L., Tsakovski, S.: Danube river water data modelling by multivariate data analysis. Mikrochim. Acta. 137, 243–248 (2001).

188. Martinović-Vitanović, V., Kalafatić, V.: Ecological Impact on the Danube After NATO Air Strikes. In: Kassim, T. and Barceló, D. (eds.) *Environmental Consequences of War and Aftermath*. pp. 253–282. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2009).
189. Correll, D.L., Jordan, T.E., Weller, D.E.: Dissolved Silicate Dynamics of the Rhode River Watershed and Estuary. *Estuaries*. 23, 188-198 (2006).
190. Miljević, N., Golobočanin, D., Ogrinc, N., Bondžić, A.: Distribution of stable isotopes in surface water along the Danube River in Serbia. *Isotopes Environ. Health Stud.* 44, 137–148 (2008).
191. Mook, W.G., Tan, F.C.: Stable Carbon Isotopes in Rivers and Estuaries. In: Degens, E.T., Kempe, S., and E., R.J. (eds.) *SCOPE 42-Biogeochemistry of Major World Rivers*. pp. 1–24 (1991).
192. Wachniew, P., Rózański, K.: Carbon budget of a mid-latitude, groundwater-controlled lake: Isotopic evidence for the importance of dissolved inorganic carbon recycling. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 2453–2465 (1997).
193. Quay, P.D., Emerson, S.R., Quay, B.M., Devol, A.H.: The carbon cycle for lake Washington: a stable isotope study. *Limnol. Oceanogr.* 31, 596–611 (1986).
194. Galimov, E.M., Kodina, L.A., Zhiltsova, L.I., Tokarev, V.G., Vlasova, L.N., Bogacheva, M.P., Korobeinik, G.S., Vaisman, T.I.: Organic carbon geochemistry in the north-western Black Sea-Danube River system. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 631–641 (2002).
195. Bănar, D., Harmelin-Vivien, M., Gomoiu, M.T., Onciu, T.M.: Influence of the Danube River inputs on C and N stable isotope ratios of the Romanian coastal waters and sediment (Black Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1385–1394 (2007).
196. Bilgi, S., Demir, C.: Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography–mass spectrometry. *Dye. Pigment.* 66, 69–76 (2005).
197. Ghezzar, M.R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., Addou, a.: Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 72, 304–313 (2007).
198. Fanchiang, J., Tseng, D.: Degradation of anthraquinone dye C . I . Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. *Chemosphere.* 77, 214–221 (2009).
199. Burlica, R., Kirkpatrick, M.J., Locke, B.R.: Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. *J. Electrostat.* 64, 35–43 (2006).
200. Hoeben, W.F.L.M., van Veldhuizen, E.M., Rutgers, W.R., Kroesen, G.M.W.: Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 32, 133–137 (1999).
201. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M. i dr.: QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 21, 39 (2009).

202. Lou, J., Lu, N., Li, J., Wang, T., Wu, Y.: Remediation of chloramphenicol-contaminated soil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Chem. Eng. J.* 180, 99–105 (2012).
203. Armstrong, D.A., Huie, R.E., Lyman, S., Koppenol, W.H., Merényi, G., Neta, P., Stanbury, D.M., Steenken, S., Wardman, P.: Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals. *Bioinorg. React. Mech.* 9, 59–61 (2013).
204. Baxendale, J.H., Wilson, J.A.: The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.* 53, 344–356 (1957).
205. Matzek, L.W., Carter, K.E.: Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere.* 151, 178–188 (2016).
206. Połczyński, P., Jurczakowski, R., Grochala, W.: Stabilization and strong oxidizing properties of Ag(II) in a fluorine-free solvent. *Chem. Commun.* 49, 7480–7482 (2013).
207. Chen, Y., Deng, P., Xie, P., Shang, R., Wang, Z., Wang, S.: Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere.* 168, 1628–1636 (2017).
208. Fan, Y., Ji, Y., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q.: Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 300, 39–47 (2015).
209. Ji, Y., Dong, C., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q.: Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. *Chem. Eng. J.* 263, 45–54 (2015).
210. Aimer, Y., Benali, O., Groenen Serrano, K.: Study of the degradation of an organophosphorus pesticide using electrogenerated hydroxyl radicals or heat-activated persulfate. *Sep. Purif. Technol.* 208, 27–33 (2019).
211. Schmid, R. (Roland), Sapunov, V.N. (Valentin N.): Non-formal kinetics: in search for chemical reaction pathways. Verlag Chemie (1982).
212. Lazarević-Pašti, T.D.: Primena oksidacije organo-tiofosfatnih pesticida u metodama za njihovu detekciju na bazi inhibicije acetilholinesteraze, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, (2012).
213. Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M.J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., Navarro, S.: Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different TiO<sub>2</sub> samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 353, 271–278 (2018).
214. Liu, X., Li, Y., Zhou, X., Luo, K., Hu, L., Liu, K., Bai, L.: Photocatalytic degradation of dimethoate in Bok choy using cerium-doped nano titanium dioxide. *PLoS One.* 13, 1–17 (2018).
215. Li, G., Wang, B., Xu, W.Q., Han, Y., Sun, Q.: Rapid TiO<sub>2</sub> /SBA-15 synthesis from ilmenite and use in photocatalytic degradation of dimethoate under simulated solar light. *Dye. Pigment.* 155, 265–275 (2018).

## **BIOGRAFIJA AUTORA**

Tatjana Mitrović (rođ. Bokić), diplomirani inženjer tehnologije, rođena je 31. decembra 1979. godine u Tuzli, Bosna i Hercegovina, gde je završila osnovnu školu. Gimnaziju „Filip Višnjić“ u Bijeljini je završila 1998. godine. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1998/1999 godine, odsek Hemijsko inženjerstvo. Diplomirala je 22. aprila 2005. godine, čime je stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije.

Doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na Katedri za inženjerstvo zaštite životne sredine, upisala je školske 2008/2009 godine. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene studijskim programom, sa prosečnom ocenom 9,83.

Od septembra 2005. godine zaposlena je kao istraživač pripravnik, a od 2018. kao samostalni istraživač u Institutu za vodoprivredu „Jaroslav Černi“. Tokom profesionalne karijere bavila se ispitivanjem kvaliteta voda i sedimenata primenom raznih instrumentalnih tehnika i učestvovala je u izradi studija o proceni uticaja na životnu sredinu.

Član je Inženjerske komore Srbije, poseduje licencu 371 odgovorni projektant tehnoloških procesa, broj licence K44811.

Udata je i majka troje dece.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Митровић Татјана

Број индекса: 4023/2008

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

ХЕМОМЕТРИЈСКЕ МЕТОДЕ ЗА ПРЕДВИЂАЊЕ ПАРАМЕТАРА КВАЛИТЕТА  
РЕЧНИХ ВОДА И РАЗГРАДЊЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 10.3.2021.

---

# Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Митровић Татјана

Број индекса: 4023/2008

Студијски програм: Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада: ХЕМОМЕТРИЈСКЕ МЕТОДЕ ЗА ПРЕДВИЂАЊЕ ПАРАМЕТАРА  
КВАЛИТЕТА РЕЧНИХ ВОДА И РАЗГРАДЊЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ  
МАТЕРИЈА

Ментори: Др Мирјана Ристић, Др Саша Лазовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора**

У Београду, 10.3.2021.

---

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ХЕМОМЕТРИЈСКЕ МЕТОДЕ ЗА ПРЕДВИЂАЊЕ ПАРАМЕТАРА КВАЛИТЕТА РЕЧНИХ ВОДА И РАЗГРАДЊЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 10.3.2021.

---



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 прерада.** 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 прерада.** 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.

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Хеометријске методе за предвиђање параметара квалитета речних вода и разградње загађујућих материја“, аутора Татјане Митровић, констатујемо да утврђено подударане текста износи 5%. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, односно општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из дисертације), што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

01.03.2021. године

Ментори



Др Мирјана Ристић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки  
факултет



Др Саша Лазовић, научни саветник  
Универзитет у Београду, Институт за физику