



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”

Факултет по химия и фармация

Катедра Аналитична химия

**Модерни хеометрични подходи
за оценка на фази от околната среда**

Цветомил Пламенов Войславов

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд представен за присъждане на образователна и научна степен

„Доктор”

Научни ръководители: проф. дхн Васил Симеонов

проф. д-р Стефан Цаковски

Научна специалност: 4.2 Химически науки (Аналитична химия)

София, 2014 г.

Дисертацията съдържа 78 страници, в които са включени 14 таблици, 19 фигури и 77 цитирани източници.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрен съвет на Катедра Аналитична химия към Факултет по химия и фармация на Софийски университет „Св. Климент Охридски”, състоял се на 30.01.2014 г.

Дисертантът е бил редовен докторант към Катедра Аналитична химия, ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски”.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 19.03.2014 г. от 11:00 часа в Заседателната зала на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски”. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски”.

Използвани съкращения и означения.

BMU	Best matching unit
BOD ₅	Биологично потребление на кислород за 5 дни
COND	Електропроводимост
Diss O ₂	Разтворен кислород
Diss sol	Разтворени частици
NH ₄ ⁺	Амоняк
NO ₂ ⁻	Нитрит
NO ₃ ⁻	Нитрат
OXIS	Перманганатна окисляемост
PO ₄ ³⁻	Фосфат
Satur O ₂	Наситеност с кислород
Susp	Неразтворени частици
АГК	Анализ на главни компоненти
ГК	Главен компонент
ИАОС	Изпълнителна агенция околна среда
ЙКА	Йерархичен кластерен анализ
КА	Кластерен анализ
МБ	Микробиологични
НКА	Нейерархичен кластерен анализ
СОК	Самоорганизиращи се карти
ФХ	Физикохимични
ХД	Насе диаграми

I. Увод.

Правилното управление на качеството на водите, и по-специално на сладките повърхностни води – реки, езера, потоци, язовири и канали, не може да бъде осъществено без коректна експертна оценка и моделиране на качеството им. Адекватната оценка на качеството на повърхностните води е изключително важен екологичен проблем. Тя обикновено се основава на директно сравнение на стойностите на показателите на водата с измерени гранични стойности – норми, определени емпирично. Много по-надежден подход за класификация, моделиране и интерпретация на данни, получени от мониторингови изследвания на повърхностни води, се оказват хеометричните методи. Само многовариационната статистика може да опише сложните взаимни връзки в една екосистема. В тази работа са използвани мониторингови данни за показатели за качество на водите за различно дълги периоди от време за две български реки – Места и Марица. Търси се двустранната връзка Качество на водите на реката ↔ Качество на живот на населението, живеещо по течението на реката.

В повечето публикувани до този момент проучвания, отнасящи се до проблема – оценка качеството на повърхностни води, са използвани традиционни хеометрични методи: кластерен анализ, анализ на главни компоненти, регресия по главни компоненти и др. Настоящата работа се занимава с прилагането на сравнително нови и не толкова познати хеометрични подходи за оценка качеството на водите, като самоорганизиращите се карти на Кохонен и техниката на Hasse диаграмите.

II. Цел и задачи.

Цел на настоящия дисертационен труд е да се проведе хеометрична, съчетана с експертна, оценка на качеството на водите на два речни басейна на българска територия – р. Места и р. Марица.

Задачите, които трябва да бъдат решени в тази връзка, са:

1. Моделиране на мониторингови данни по течението на р. Места за период от двадесет години за откриване и ранжиране на съществени индикатори, отговорни за времевите и пространствени структури, определящи екологичния статус на речното течение.

2. Моделиране на мониторингови данни по течението на р. Марица за период от четири години, за откриване и ранжиране на съществени индикатори, отговорни за времевите и пространствени структури, определящи екологичния статус на речното течение.

III. Експериментална част.

3.1. Изследвани райони.

3.1.1. Река Места.

Места (от гръцки *Νέστος*, Нестос) е река, която тече през югозападна България и през територията на Гърция. В древността реката е била известна с имената Нестос, Несос и Местос. Образува се от сливането на реките Черна Места и Бяла Места, които извира от планината Рила (Фиг. 1.). За начало е приет извор на 2240 м н.в., над езерото Грънчар от групата Грънчарски езера в Източна Рила с координати: 42° 07'10" с.ш. и 23° 35'10" и.д. Водите от извора, заедно с водите, изтичащи от езерото, образуват маловодната река Грънчарица, която след като приеме водите на още няколко малки реки: Ропалица, Янчова река, Джендем дере и Баненска река, образуват Бяла Места. Черна Места събира води от Източна Рила на около 2620 м н.в. Двете реки се сливат североизточно от град Якоруда. Дължината на реката в българската ѝ част е 126 km, на гръцка територия около 130 km. Средната надморска височина на българската част на басейна на Места е 1318 м., което определя Места като най-високото поречие в България. Водосборният басейн на територията на България е с площ от 2767 km², разположен е между Рила на север, Пирин на запад и Родопи на изток. Южната му част (условно ограничен от държавната граница с Гърция) е низината на Западна Тракия и Егейско море, намиращи се в Гърция.

Река Места има около 25 притока: най-големият приток – р. Доспатска, който се влива в Места на гръцка територия; Бистрица, Канина, Мътница, Брезнишка, Глазна, Златарица, Добринишка, Ретиже и др. И притоците водят началото си от най-високите планини в България – Рила, Пирин и Западни Родопи.

В басейна на Места живеят над 100 000 души. По-големи градове са Гоце Делчев (21 000 д.); Разлог (13 000 д.); Банско (8 500 д.); Якоруда (5 700 д.) и др. Градовете Банско и Разлог имат канализация за отходни води, но и в двата града липсват

пречиствателни станции, ето защо всичките отпадни води се заустват непреработени в близко течащите реки, които са притоци на Места.

За река Места са характерни два сезона по отношение на количеството вода – зимен (пълноводен) и летен (маловоден). Зимно пълноводие се наблюдава през месеците от Октомври до Март, а летен отток от Април до Септември.

Водните проби са събирани между 1990 и 2009 година. Мониторинговата мрежа се състои от 10 пробовземателни пункта, като пробите не са събирани регулярно навсякъде – има периоди с ежеседмично, други с ежемесечно пробонабиране, а от някои пунктове са събирани на 6 месеца. Продължителността на събиране също е различна за отделните пунктове.

Кодирането на пробите (обектите) включва номер на пробовземателната станция (с римски цифри от I до X); след това 0 или 1 за двата сезона на реката (0 за маловодие, 1 за пълноводие) и годината на пробовземане (представена с двете последни цифри – 92, 97, 03 и др.). Вече кодираните обекти изглеждат по следния начин: III_1_95, IV_0_07, X_1_03, и т.н. Пробовземателните станции и техните цифрови кодове са показани в Таблица 1.

Таблица 1. Описание местоположението на пробовземателните станции по течението на р. Места.

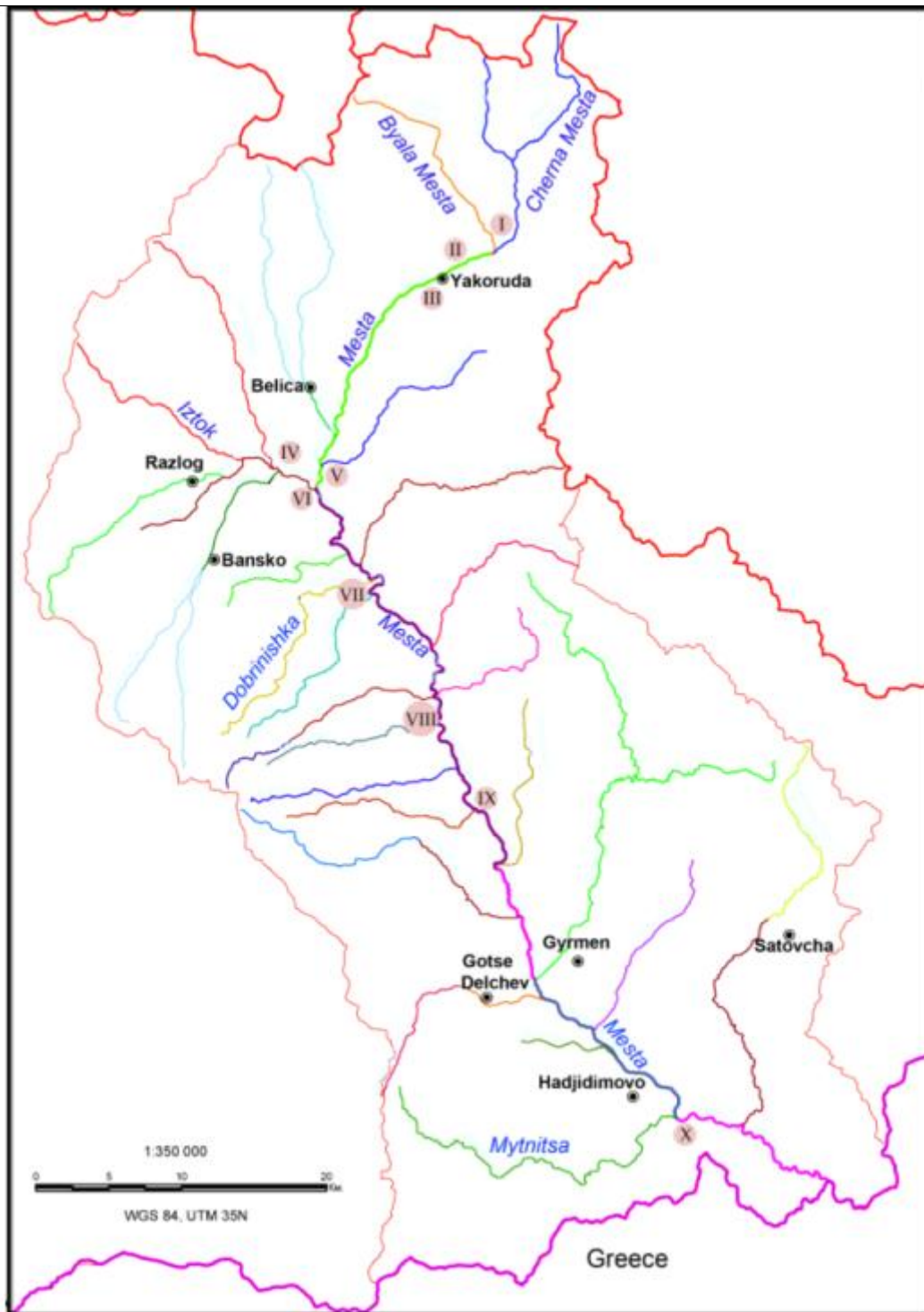
Номер на пробовземателната станцията	Кратко описание на местоположението на пункта
I	р. Бяла Места преди вливане на р. Черна Места
II	р. Места преди гр. Якоруда
III	р. Места след гр. Якоруда
IV	р. Места преди вливане на р. Изток
V	р. Места преди вливане на р.Разложка, сп. ген. Ковачев
VI	р. Места след вливане на р. Разложка
VII	р. Места след вливане на р. Добринишка, с.Филипово
VIII	р. Места при Момина кула

IX

р. Места при моста за с. Буково

X

р. Места след вливане на р. Мътница, с.Хаджидимово



Фиг. 1. Водосборен басейн на река Места с пробовземателните станции.

3.1.2. Река Марица.

Марица (гръцки *Έβρος*, Еврос; турски *Meriç*, Мерич) е река, течаща през териториите на три страни: Южна България, Североизточна Гърция и Европейска Турция. В древността реката е била известна с имената Хебър, Хеброс и Еврос. Според старинни легенди Хебър е било името на сина на цар Касандър, след смъртта на царския син във водите на реката тя носело неговото име. Марица води началото си от двете Маричини езера под връх Манчо в Рила планина, координатите на извора са 42° 09' 40'' с.ш. и 23° 36' 00'' и.д. на 2378 м н.в. Дължината на реката в българската ѝ част е малко над 321 km, което ѝ отрежда трето място в България по този критерий. Общата дължина на реката извън българските територии е около 472 km. На територията на България преминава през областите: София, Пазарджик, Пловдив, Стара Загора и Хасково, след напускане на България почти по цялото си долно течение служи за държавна граница между Турция и Гърция (Фиг. 2.). Недалеч от град Фере (Гърция) реката се разделя на три ръкава, а в последствие на още няколко, които сформират делтата на р. Марица. Реката се влива в североизточната част на Бяло море в близост до град Енос (Турция), като по-голяма част от делтата остава на гръцка територия.

Със своите около 100 притока и площ на водосборния басейн 53 000 km² (от които в България 34 000 km², което представлява над 30% от територията на страната), р. Марица се нарежда на първо място по пълноводие на Балканите и в България. Някои от по-големите са Сазлийка, Тополница, Въча, Луда Яна, Стряма, Чепеларска и др. Големи притоци са също и реките Тунджа и Арда, но тъй като се вливат в Марица на турска територия, не се разглеждат като източник, на каквото и да е влияние върху качеството на водите на Марица.

В басейна на Марица живеят около 1 600 000 души. В българският участък на реката има 12 града и 21 села по течението на реката. По-големи градове са Пловдив (366 000 д.), Пазарджик (77 000 д.), Димитровград (40 000 д.), Харманли (19 500 д.), Белово (4 000 д.) и др. В повечето от големите градове има изградени и работещи пречиствателни станции за отпадни води, в малките населени места без пречиствателни станции се работи по изграждането им.

За река Марица са характерни два сезона по отношение на количеството вода – зимен (пълноводен) и летен (маловоден). Зимно пълноводие се наблюдава през месеците от Октомври до Март, а летен отток от Април до Септември.

В българския участък на реката са събирани проби от осем станции за периода 2004-2007 година, в няколко от станциите това е ставало ежемесечно, но в повечето това не е така, поради което пълният набор от данни е от 190 обекта. В Таблица 2. са представени пробовземателните пунктове.

Кодирането на пробите е същото като за пробите от р. Места. С римска цифра (от I до VIII) номера на станцията, следва месеца през който е направено пробовземането (от 01 до 12) и годината на пробовземане (последните две цифри за всяка: 04, 06 и т.н.). Кодираните обекти изглеждат така: I_05_04, II_12_06, VIII_12_05, и т.н.

Таблица 2. Описание местоположението на пробовземателните станции по течението на р. Марица.

Номер на пробовземателната станцията	Кратко описание на местоположението на пункта
I	р. Марица след гр. Белово
II	р. Марица след гр. Пазарджик
III	р. Марица в гр. Пловдив
IV	р. Марица след гр. Пловдив
V	р. Марица след гр. Първомай
VI	р. Марица след химическия завод в гр. Димитровград
VII	р. Марица след гр. Харманли
VIII	р. Марица след гр. Свиленград



Фиг. 2. Водосборен басейн на река Марица с пробовземателните станции.

3.2. Определяни химични и физикохимични показатели.

Изпълнителната агенция по околна среда използва по-долу цитираните процедури за определяне на химични и физикохимични показатели, приети като държавен стандарт.

3.2.1. Разтворен кислород.

В лабораториите на Изпълнителна агенция по околна среда има приети два стандарта за определяне на разтворен кислород в проби от повърхностни води.

Water quality – Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method.
Приет като български **БДС EN ISO 5814:2012**.

Принцип¹: потапяне на сонда във вода, състояща се от клетка, обвита със селективна мембрана и напълнена с електролит, в която има поне два метални електрода. Мембраната не пропуска вода и разтворени йони, а само кислород и други няколко газа. Един от електродите е от благороден метал злато или платина. Кислородът

¹ Не официален превод.

електрохимически се редуцира на повърхността му. За да протече процеса, на този електрод трябва да се установи подходящ потенциал. За полярографските сонди това се постига с подаване на външно напрежение, а галваничните си го създават сами. Измереният резултат е пропорционален на скоростта на преминаване на кислорода през мембраната и през слоя електролит, и следователно на парциалното налягане на кислорода в пробата при съответната температура. Температурата оказва влияние върху измерването, поради което трябва да бъде отчетена и коригирана, в повечето случаи това се извършва автоматично от комбинирания уред – оксиметър. Резултатите се представят като милиграма разтворен кислород на литър.

Water quality – Determination of dissolved oxygen – Iodometric method. Приет като български *БДС EN 25813:2004*.

Принцип²: взаимодействие на разтворения във водната проба кислород с прясно утаен манганов (II) хидроксид (получен чрез добавяне на калиева или натриева основа към разтвор на манганов (II) сулфат). Подкиселяване на пробата и окисляване на йодида от получения манган от по-висока степен на окисление, което води до освобождаване на еквивалентно количество йод, което се определя чрез титруване с натриев тиосулфат.

Методът позволява фиксиране на количеството кислород на мястото на пробовземане чрез добавяне на разтвор на манганов сулфат и алкален разтвор на йодид към пробата. Така пробата може да се транспортира безопасно до лабораторията и да се съхрани до 24 часа, след което се подкиселява и освободеният йод се титрува при използването на индикатор скорбяла. Резултатите се представят като милиграма разтворен кислород на литър.

3.2.2. Наситеност с кислород.

Разтвореният кислород, определян по горе цитираните начини, може да се представи и като процент наситеност с кислород (w_{O_2}), според *БДС EN ISO 5814:2012*.

Използва се следната формула:

$$w_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^*} \times 100$$

² Не официален превод.

Където:

ρ_{O_2} – измерената концентрация на O_2 (mg/l) при измерената температура и атмосферно налягане;

$\rho_{O_2}^*$ – теоретичната концентрация на O_2 (mg/l) при дадената температура и атмосферно налягане, ако пробата бъде наситена с влажен въздух.

3.2.3. Перманганатна окисляемост.

Качество на водата. Определяне на перманганатен индекс. *БДС EN ISO 8467:2001.*

Определение: перманганатен индекс на вода – масовата концентрация на кислород, еквивалентна на масовата концентрация на перманганатни йони, изразходвани при обработка на водна проба с този окислител при определени условия.

Принцип: нагряване на проба на кипяща водна баня с познато количество калиев перманганат и сярна киселина за определено време (10 min). Редукция на част от перманганата от окисляващите се вещества в пробата и определяне на изразходвания перманганат чрез прибавяне на излишък от разтвор на оксалат, последвано от титруване с перманганат. Изразява се като милиграма кислород на литър.

3.2.4. Биологично потребление на кислород.

Качество на водата. Определяне на биохимична потребност от кислород след n денонощия (БПК_n). Част 1: Метод чрез разреждане и „добавка” с прибавяне на алилтиокарбамид. *БДС EN 1899-1:2004.*

Определение: масовата концентрация на разтворен кислород, изразходван при определени условия чрез биохимичното окисление на органична и/или неорганична материя във вода.

Принцип: Предварителна обработка на пробата вода, която ще се анализира, и разреждане с различни количества, обогатена с разтворен кислород и съдържаща „добавка” от аеробни микроорганизми, вода за разреждане с потискане на нитрификацията.

Инкубация при 20° C за определен период, от (5 или 7) денонощия, на тъмно, в изцяло напълнена и затворена бутилка. Определяне на концентрацията на разтворения

кислород преди и след инкубация. Изчисляване на масата на изразходвания кислород на литър проба.

Резултатите се представят в mg/l кислород, определянето на концентрацията на разтворен кислород става по йодидния или електрохимичния метод (*БДС EN 25813:2004* и *БДС EN ISO 5814:2012* съответно).

Качество на водата. Определяне на биохимична потребност от кислород след *n* денонощия (БПК_n). Част 2: метод за неразредени проби. *БДС EN 1899-2:2004*.

Принцип: темперирание на водната проба, която ще се анализира, при 20° C, след което, ако е необходимо, аериране. Инкубация при 20° C за определен период, 5 или 7 денонощия, на тъмно в изцяло напълнени и затворени бутилки. Определяне на концентрацията на разтворения кислород преди и след инкубация (*БДС EN 25813:2004* и *БДС EN ISO 5814:2012*). Изчисляване на масата на изразходвания кислород на литър проба (mg/l).

3.2.5. Разтворени вещества и Неразтворени вещества.

Опазване на природата. Хидросфера. Показатели за качествата на водите. Методи за определяне съдържанието на общ сух остатък, неразтворени и разтворени вещества. *БДС 17.1.4.04-80*.

Общ сух остатък. Определянето се състои в изпаряване на определен обем вода на водна баня и изсушаване на остатъка при 105° C до постоянна маса.

Неразтворени вещества. Методът се основава на задържането върху филтъра на неразтворени частички, съдържащи се в определен обем вода и определяне на тяхната маса след изсушаване при 105° C. Неразтворените вещества се определят и косвено като разлика между общия сух остатък и количеството на разтворените вещества.

Разтворени вещества. Изпарява се на водна баня определен обем филтрирана проба вода през филтър „бяла лента” или филтрат, получен при определянето на неразтворените вещества. Полученият остатък се изсушава при 105° C до постоянна маса и се тегли.

Трите параметъра са представят в милиграма вещество на литър.

3.2.6. Амониев азот.

Качество на водата. Определяне на амоняк. Част 1: Ръчен спектрометричен метод. **БДС ISO 7150-1:2002.**

Принцип: спектрометрично измерване при около 655 nm на синьото съединение, което се получава при реакцията на амоняк със салицилатни и хипохлоритни йони в присъствието на натриев нитрозопентацианоферат (III) (натриев нитропрусид).

Хипохлоритните йони се получават *in situ* чрез алкална хидролиза на натриева сол на N,N'-дихлор-1,3,5-триазин-2,4,6, (1H,3H,5H)-трион, (натриев дихлоризоцианурат). Реакцията на хлорамин с натриев салицилат се извършва при рН 12.6 в присъствието на натриев нитропрусид. Някои хлорамини, които присъстват в пробата, се определят количествено като резултат. Натриевият цитрат се съединява в реактив, за да маскира пречещото влияние на катиони, особено калций и магнезий.

С помощта на стандартни разтвори, с различна концентрация се построява калибровъчна графика, резултатите се представят като милиграма амониев азот за литър.

3.2.7. Нитратен азот.

Качество на водата. Определяне съдържанието на нитрати. Спектрометричен метод със сулфосалицилова киселина. **БДС ISO 7890-3.**

Същност: методът се състои в спектрометрично измерване на образуваното жълто оцветено съединение от реакцията на нитратите със сулфосалицилова киселина (образувана чрез прибавяне към пробата на натриев салицилат и сярна киселина) след обработка с основа.

Едновременно с основата се прибавя двунатриева сол на етилендиаминотетраоцетна киселина (Na₂EDTA) за предотвратяване утаяването на калциеви и магнезиеви соли. Пречещото влияние на нитритите се отстранява чрез прибавяне на натриев азид.

С помощта на стандартни разтвори, с различна концентрация се построява калибровъчна графика, резултатите се представят като милиграма нитратен азот за литър.

3.2.8. Нитритен азот.

Качество на водата. Определяне съдържанието на нитрити. Молекулен абсорбционен спектрометричен метод. *БДС EN 26777*.

Същност: методът се основава на реакцията на съдържащия се в пробата за анализ нитрит с 4-аминобензосулфонамид при наличие на ортофосфорна киселина и стойност на рН 1.9.

Получава се diaзониева сол и чрез едновременно прибавяне на N-(1-нафтил)-1,2-диаминоетан-дихидрохлорид се образува розово оцветено вещество. Абсорбцията се измерва при 540 nm.

С помощта на стандартни разтвори, с различна концентрация се построява калибровъчна графика, резултатите се представят като милиграма нитритен азот за литър.

3.2.9. Фосфати.

Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method. *БДС EN ISO 6878:2005*.

Принцип³: взаимодействие между ортофосфатните йони в пробата с кисел разтвор, съдържащ молибдатни и амониеви йони, водещо до образуване на амониев фосфомолибдатен комплекс.

Полученият комплекс се редуцира с аскорбинова киселина, с което се получава наситено синьо оцветен молибденов комплекс. Измерва се абсорбцията на този комплекс, за да се определи концентрацията на ортофосфати в пробата.

С помощта на стандартни разтвори, с различна концентрация се построява калибровъчна графика, резултатите се представят като милиграма фосфат за литър.

3.2.10. Електропроводимост.

Качество на водата. Определяне на специфична електропроводимост. *БДС EN 27888:2002*.

³ Не официален превод.

Определение: **специфична проводимост; специфична електропроводимост**, (γ) е реципрочна на съпротивлението, което се измерва при определени условия, между срещуположните страни на куб (с определени размери) във воден разтвор. При изпитване качеството на водата тя често се изразява като „специфична електропроводимост” и може да се използва като мярка за концентрацията на разтворени вещества, присъстващи в пробата в йонно състояние. Изразява се като сименси на метър (S/m).

Принцип: пряко определяне на специфична електропроводимост на водни разтвори чрез използване на подходящ уред. Специфичната електропроводимост е мярка за тока, провеждан от присъстващите във водата йони („явление на проводници от втори вид”), и зависи от:

- a) концентрацията на йоните;
- b) природата на йоните;
- c) температурата на разтвора;
- d) вискозитета на разтвора.

Чистата вода, като резултат на нейната собствена дисоциация, има специфична електропроводимост при 25° C 5,483 μ S/m.

3.3. Хемометрични подходи.

В настоящата работа се използват хемометричните подходи Самоорганизиращи се карти и Hasse диаграми, за анализ и оценка качеството на водите по теченията на две български реки – Места и Марица. Съвместното използване на двата метода, дава отлични резултати при спазването на няколко основни стъпки.

Първата от тях е внимателен преглед на предоставените от Изпълнителна агенция околна среда (ИАОС) набори от данни за изследваните природни обекти. Характерно при работата с големи масиви от данни е наличието на много липсващи стойности. Този проблем се задълбочава и от факти като: дълъг период на мониторинг и множество пунктове за събиране на проби. Поради естеството на изследваните обекти – реки, чисто географски е невъзможно изпълнението на мониторинга (пробонабиране, химически и физикохимически анализ, и събиране на получените данни) да се

извършва само в една от регионалните лаборатории на ИАОС. В повечето случаи това води до непълни набори от данни, което е от съществено значение за крайните резултати на провеждания хеометричен анализ. При наличие на проби, за които по една или друга причина липсват данни за един или няколко показателя, се налага тяхното отстраняване. Задължително е намирането на основните статистически показатели: минимална и максимална стойност; средна стойност и стандартно отклонение, с тяхна помощ се прави първа оценка на включените в набора от данни показатели и тяхната пригодност за по-следващи анализи. За показатели, чиито минимални и максимални стойности са близки, е характерно да имат и ниски стойности на стандартното отклонение, което показва, че този параметър не се променя значимо за целия мониторингов период. В случая за реки подобен показател е рН, минимална стойност (min) 6.12; максимална (max) – 8.49; средна (mean) – 7.78 и стандартно отклонение (SD) 0.34, екстремалните стойности са в границите за неутрална реакция, т.е. чрез този показател, за този конкретен набор от данни, не би могло да бъде установено никакво външно влияние, поради което параметърът се отстранява от набора с данни. За дълги мониторингови програми, при които са събирани проби много на често, един път на седмица, или един път в месеца, от няколко пробовземателни пункта, наборите от данни са с няколко стотин обекта, което затруднява по-следващата работа. В такива случаи е много полезно редуцирането на броя обекти чрез групирането им по пробовземателен пункт и сезонност по отношение на количеството вода в реката (пълноводна и маловодна), и осредняване по всички параметри. С така подготвените набори от данни се прави самоорганизираща се карта, където сходните обекти се групират заедно. При набори от данни, описани с голям брой параметри, се наблюдава и групиране на параметрите, което е белег за сходство по между им. В такива случаи от всяка група от показатели се взема по един (рядко две или повече) и същия набор от данни, вече с по-малко на брой показатели, отново се подлага на обработка с техниката на самоорганизиращите се карти. Сигурен белег, че избраните параметри са подходящи, е липсата на групиране по между им, специфичното им разположение един спрямо друг показва и специфично поведение, и причината за тяхното наличие в изследваната система.

Следващата стъпка е ранжиране, т.е. подреждане по значимост на взетите проби, чрез прилагане техниката на диаграмите на Hasse. С думите „подреждане по значимост” се има предвид колко дадена проба, респективно мястото от където е

събрана и времето на пробонабиране, са повлияни от човешка или друга дейност. Основно правило при черпене на информация от Hasse диаграмите е, че на колкото по-високо ниво е разположен даден обект или клас от обекти, толкова по-сериозно той е повлиян (замърсен). За практически цели не е удачно ранжирането на набори от данни с голям брой обекти, за тази цел се препоръчват множество процедури, целящи намаляване на броя обекти в базата от данни, предвидена за ранжиране. Чрез самоорганизиращите се карти обектите се групират, като съотношението на единичните обекти в началото към броя на групите от обекти след трениране на СОК е около 3, т.е. трикратно намаляване на броя обекти. Полученият набор от данни, вече състоящ се не от единични обекти, а от групи от обекти със сходно поведение, все още не е подходящ за съставяне на диаграма на Hasse, все още е необходимо на новосформирания набор от данни да се приложи някаква процедура, целяща редуция на броя проби. Една от тези процедури е накъсването на интервали (binning), на стойностите за всеки показател. В настоящата работа е приложена точно тази процедура, като за гранични стойности на отделните интервали за всеки показател за качество на повърхностни води са използвани нормите за категоризация на повърхностните води според сега действащото българско законодателство. Комбинирането на тези две операции води до краен набор от еквивалентни класове, съставени от групите от обекти, получени след тренирането на СОК и разделянето на интервали чрез прилагане на нормите за качество на повърхностни води според българското законодателство.

Последната стъпка е експертен анализ на информацията, която дава съставената Hasse диаграма. От образувалите се дървовидни структури и подструктури може да се направи заключение какъв е броят на факторите, влияещи върху качеството на водите в изследваната речна система. С разглеждане на разклоненията по нивата на диаграмата и пробите, включени в съответните еквивалентни класове, се прави извода за реалните причини, на които се дължи състоянието на речното тяло.

С така извлечената информация може да бъде направен адекватен план за работа по управлението качеството на водите на речната система.

IV. Резултати.

4.1. Река Места.

Наборът от данни, използван за изследването, е съставен от 147 обекта (проби), като всеки един е описан от 11 променливи – разтворен кислород (Diss O₂); наситеност с кислород (Satur O₂); перманганатна окисляемост (OXIS); биологично потребление на кислород за 5 дни (BOD₅); разтворени частици (Diss sol); неразтворени частици (Susp); амоняк (NH₄⁺); нитрат (NO₃⁻); нитрит (NO₂⁻); фосфат (PO₄³⁻) и електропроводимост (COND), обектите са разделени на сезонен принцип – пълноводна и маловодна река (Таблица 3.), в таблицата са представени и нормите за качество на повърхностни води според действащото българско законодателство.

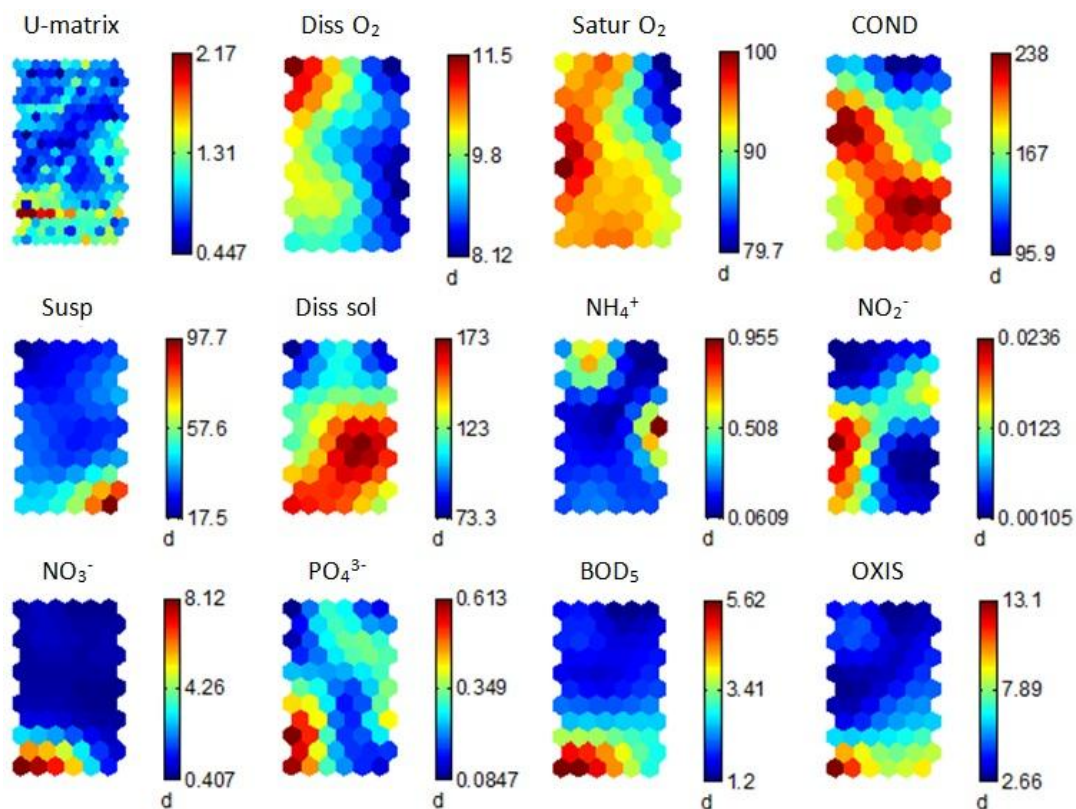
Таблица 3. Основни статистически параметри и норми за качество на повърхностните води (всички показатели са в mg/L, с изключение на „Satur O₂” и „COND”) n = 147 (бр. проби).

Показател	min	max	mean	SD	Норми за категории води		
					I	II	III
Diss O ₂	5.60	13.00	9.54	1.33	6.00	4.00	2.00
Satur O ₂ (в %)	57.80	117.60	91.56	8.68	75.00	40.00	20.00
COND (в μS)	19	337	174	63	700	1300	1600
Susp	2	131	36	21	30	50	100
Diss sol	9	230	123	42	700	1000	1500
NH ₄ ⁺	0.002	2.000	0.269	0.400	0.100	2.000	5.000

NO_2^-	0.001	0.047	0.008	0.010	0.002	0.040	0.060
NO_3^-	0.01	11.28	1.34	2.26	5.00	10.00	20.00
PO_4^{3-}	0.002	1.200	0.268	0.260	0.200	1.000	2.000
BOD_5	0.05	7.67	2.26	1.42	5.00	15.00	25.00
OXIS	0.10	18.20	4.82	3.31	10.00	30.00	40.00

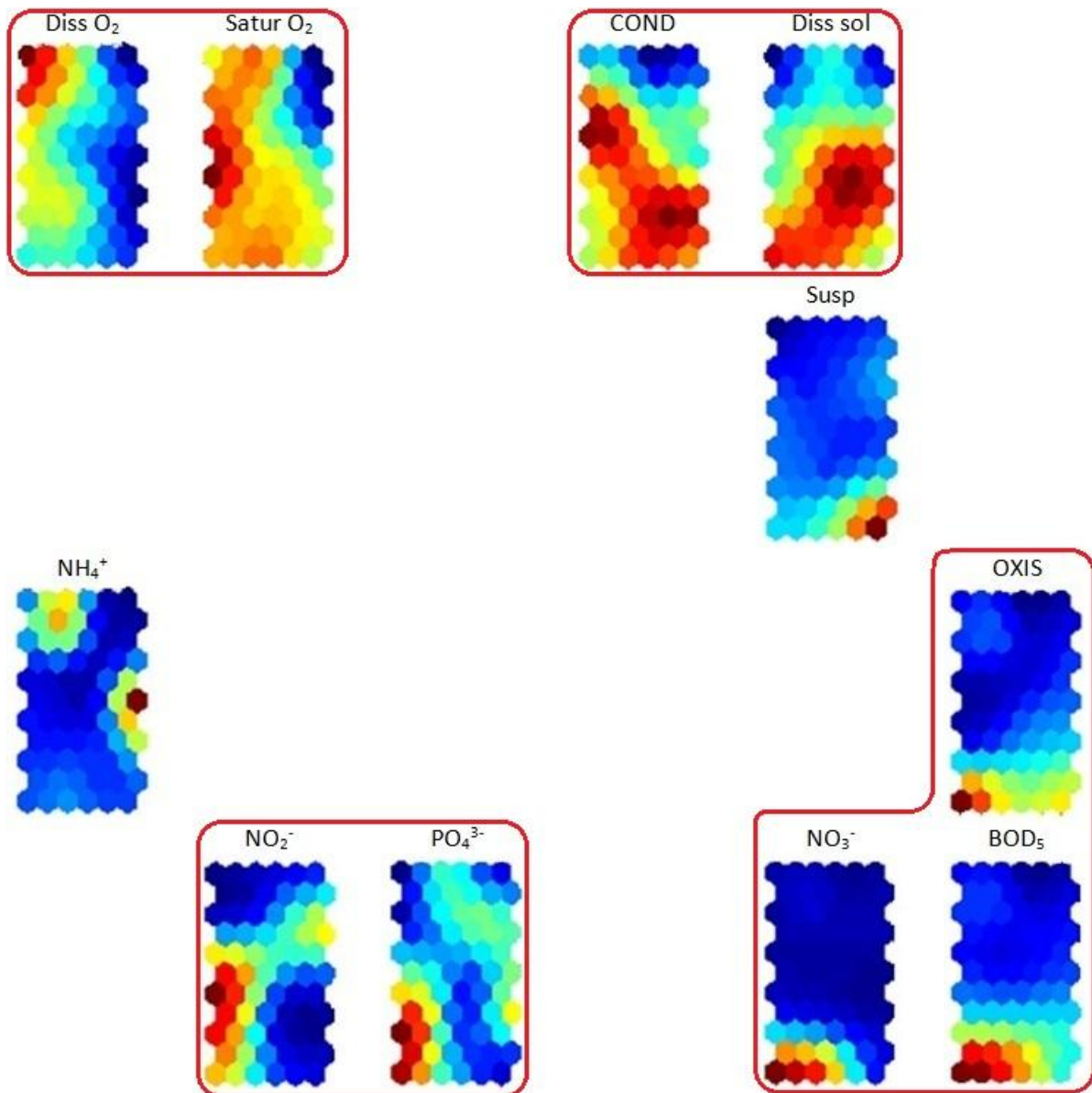
На Фиг. 3. са показани U-матрицата и равнините на променливите за използваните входни данни. Лесно може да се открие разпределението на променливите чрез използването на цветната скала за всеки панел и разстоянията между нодовете, изобразени в U-матрицата. Обектите с високи стойности за показателя нитрат например са позиционирани в долната лява част на самоорганизиращата се карта, докато обекти с високи стойности за показателя неразтворени частици попадат долу, в дясно.

Групирането на равнините на променливите (Фиг. 4.) показва четири добре дефинирани групи от корелиращи си променливи и няколко със специфично поведение. Първата група включва показателите фосфат и нитрит. Това показва сходно разпределение на тези параметри за качество на водите във всички обекти. Втората добре дефинирана група е формирана от нитрат, перманганатна окисляемост и биологично потребление на кислород. Третата група обхваща параметрите разтворен кислород и наситеност с кислород. Четвъртата е формирана от електропроводимост и разтворени вещества. На пръв поглед странното разположение на показателите неразтворени частици и амоняк може да бъде обяснено с тяхната способност да описват широк набор от замърсители и техните трансформации.



Фиг. 3. U-матрица и равнини на променливите за използваните входни данни.

Като се използват равнините на променливите, може да се направи по-подходящ избор от показатели за качество на повърхностни води. Всяка добре дефинирана група може да се представи от някой от показателите, попаднали в нея. На тази база фосфат и нитрат са избрани да представят съответно първата и втората група. Представителите на четвъртата група (електропроводимост и разтворени вещества) не са избрани, т.к. нямат никакъв дискриминиращ принос – най-високите им стойности са значимо по-ниски от сега действащите в България норми за качество на повърхностни води. BOD_5 е избран да представи всички показатели, свързани със съдържанието и консумацията на кислород (OXIS; Diss O_2 ; Satur O_2 и BOD_5), въпреки че се намират в различни групи. За показателите разтворен кислород и наситеност с кислород е известно, че зависят от температурата, т.е. ще представят и сезонни зависимости, което ще повишава нивото на шума. От друга страна, BOD_5 е по-чувствителен показател по отношение на антропогенно влияние от перманганатната окисляемост.



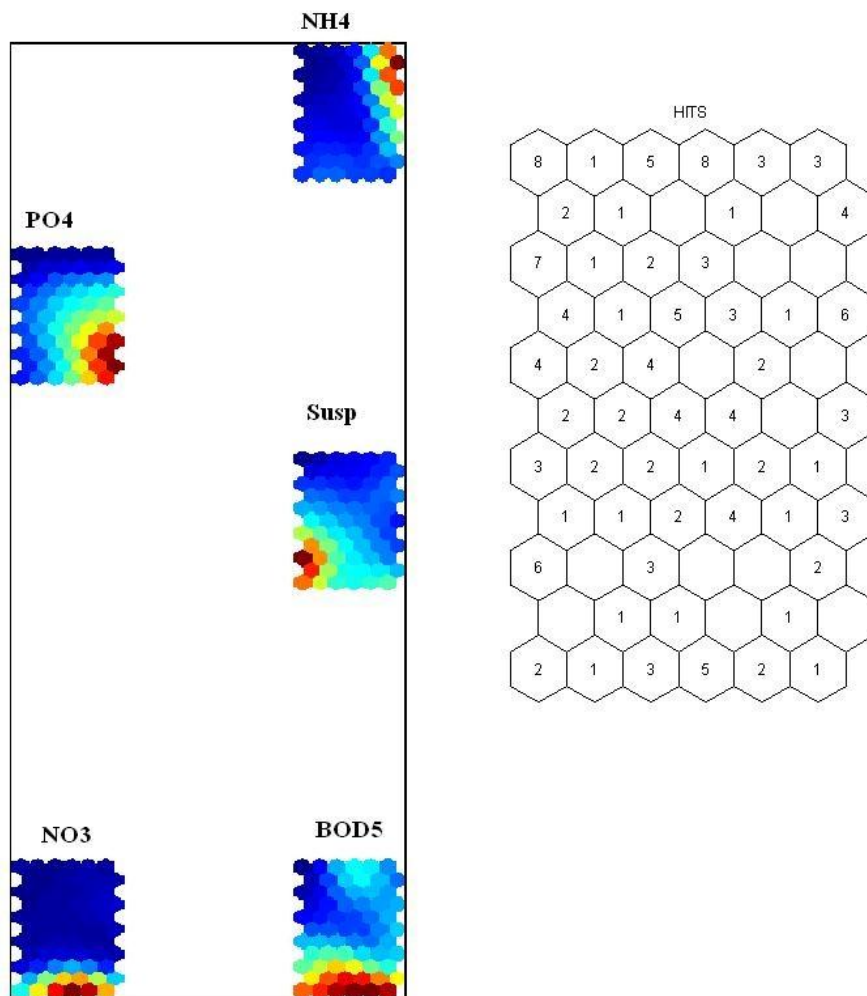
Фиг. 4. Подреджване на равнините на променливите.

Последните два избрани показателя – неразтворени частици и амоняк, са тези със специфични, спрямо останалите параметри, позиции, те отразяват сложния характер на редица източници на замърсяване. Избраните показатели (Susp, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} и BOD_5) могат надеждно и прецизно да се определят аналитично и са пряко свързани със специфично антропогенно влияние във водосборния район на реката.

Новият набор от данни, съставен от 147 обекта, описани от петте избрани показателя за качество на повърхностни води, отново се подлага на обработка със самоорганизираща се карта. Подредбата на равнините на променливите и Нит диаграмата на обектите са представени на Фиг. 5.

Hit диаграмата представя 147те обекта върху 2D карта с размери 6x11. Обектите са групирани в 53 неврона (заселени нодове). Номерацията на невроните започва от горната лява част и слиза зигзагообразно към долната лява част от 1 до 11, след което същото се повтаря за нодовете от 12 до 22 и така до последния набор от 56 до 66, последният нод – 66, се намира в долната дясна част на Hit диаграмата.

Всеки заселен неврон може да бъде използван като елемент от еквивалентен клас, чрез който се представят всичките попаднали в него обекти, а самият нод се представя със съответния вектор.



фиг. 5. Подреждане на равнините на набора от нови променливи и съответстващата им hit диаграма.

Като се използват действащите в България норми за качество на повърхностни води (Таблица 3.), координатите (векторите) на заселените неврони (новите стойности за петте избрани променливи) ще бъдат разделени на интервали (binning). Трябва да се спомене, че първа категория обхваща води, годни за питейни нужди, къпане, плувни

басейни и за хранителната промишленост; втора категория – води за водни спортове, рибовъдство, водопой и къпане на животни, а трета категория – води за напояване и промишлени нужди. Стойностите под първа категория се кодират с 0; между първа и втора с 1; между втора и трета с 2, а тези над трета с 3. Тази процедура прави набора от данни по-хомогенен, по този начин се намалява броя на несравнимите обекти като се редуцира нивото на шума в използваните параметри за качество на водите. По този начин може да бъде конструирана много по-полезна и лесна за интерпретация диаграма на Hasse. Кодираният по този начин променливи водят до образуването на единадесет еквивалентни класа (Таблица 4.), където нодовете, представляващи попадналите в тях обекти, имат еднакви стойности (0; 1; 2 или 3) за всяка от петте променливи.

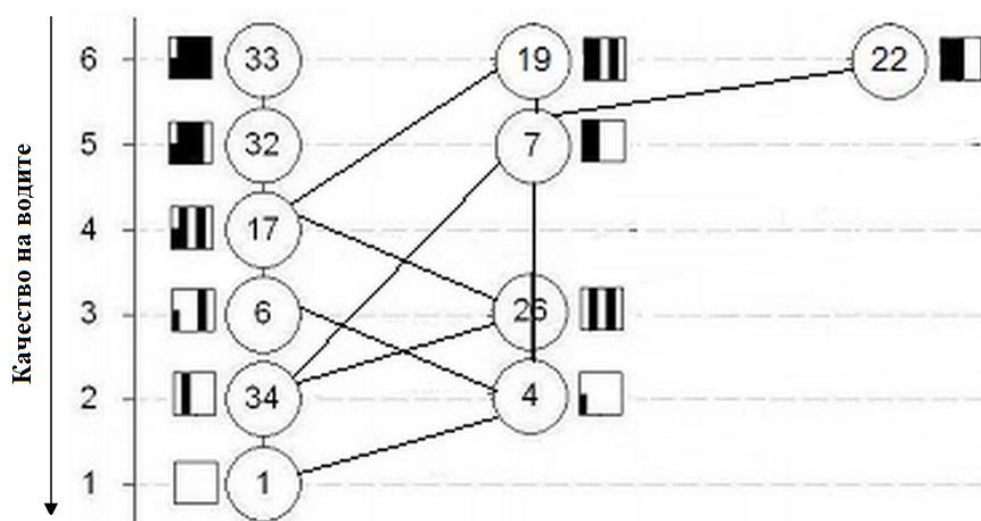
Таблица 4. Еквивалентни класове, представляващи пробите с кодирания интервали на показателите.

Еквивалентен клас *	Разпределение на пробите по станции	Показатели				
		Susp	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	BOD ₅
1 (1, 2, 3, 12, 13, 14, 23, 25)	I (1_05; 1_06; 0_07; 1_07); II (1_93; 1_94; 1_95; 1_96; 1_98; 1_99; 0_00; 1_00; 0_01; 1_01; 0_02; 1_03; 0_04; 1_05; 1_08; 0_98); V (1_97; 0_01); VIII (0_00; 0_01); X (1_98; 0_01; 1_01)	0	0	0	0	0
4 (4, 5)	II (1_02; 1_04); V_1_03; VIII (0_03; 1_03; 0_04; 0_05); X_0_04	1	0	0	0	0
34 (34, 35, 45, 56, 57)	V (0_93; 1_93; 0_95; 1_95; 1_96; 0_97; 0_99; 1_00; 1_01); VI (0_93; 1_94); VII (1_96; 1_98); VIII_1_01; X (0_93; 1_96; 0_97; 0_00; 1_00);	0	1	0	0	0
6 (6, 15, 16, 27)	II_0_03; V (0_03; 0_04; 0_05); VIII_0_02; X (0_03; 1_03; 0_07; 1_09)	1	0	0	1	0
26 (26, 36, 37, 61, 62, 63)	II (0_98; 0_99); V (0_94; 0_98; 1_98; 1_99; 0_00; 0_02; 1_08); VII_0_97; VIII (0_98; 1_00; 0_07; 1_07; 1_08); X (0_02; 0_08; 0_09)	0	1	0	1	0
17 (17, 18, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 48, 49, 51, 52, 54, 59, 64)	I (0_05; 0_06); III (1_08; 0_08); IV (0_09; 1_09); V (1_94; 1_02; 1_04; 1_05; 0_06; 1_06; 0_07; 1_07; 0_08); VII (1_92; 0_93); VIII (1_98; 0_99; 1_99; 1_02; 1_04; 1_05; 0_06; 1_06); IX (1_09; 0_09); X (1_93; 1_94; 0_95; 0_98; 0_99; 1_99; 1_02; 1_04; 0_05; 1_06; 1_07; 1_08)	1	1	0	1	0
32 (32)	X_1_92	1	1	1	1	0
33 (33, 44, 55, 66)	VII (0_90; 1_90; 0_91; 1_91; 0_92; 1_93; 1_94); X (0_90; 1_90; 0_91; 1_91)	1	1	1	1	1
7 (7, 8, 9, 11)	III_0_09; V_0_96; VII (1_95; 0_96; 1_97); VIII_0_08; X (0_92; 0_94; 1_95; 0_96; 1_97; 0_06)	2	1	0	0	0
19 (19, 21)	VII_0_95; X_1_05	2	1	0	1	0
22 (22)	VII_0_94	2	1	1	0	0

* В скоби са дадени номерата на невроните.

Насе диаграмата, представяща единадесетте класа и петте показателя за качество на повърхностни води, е показана на фиг. 6. На диаграмата параметрите са представени в следния ред: Susp, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} и BOD_5 .

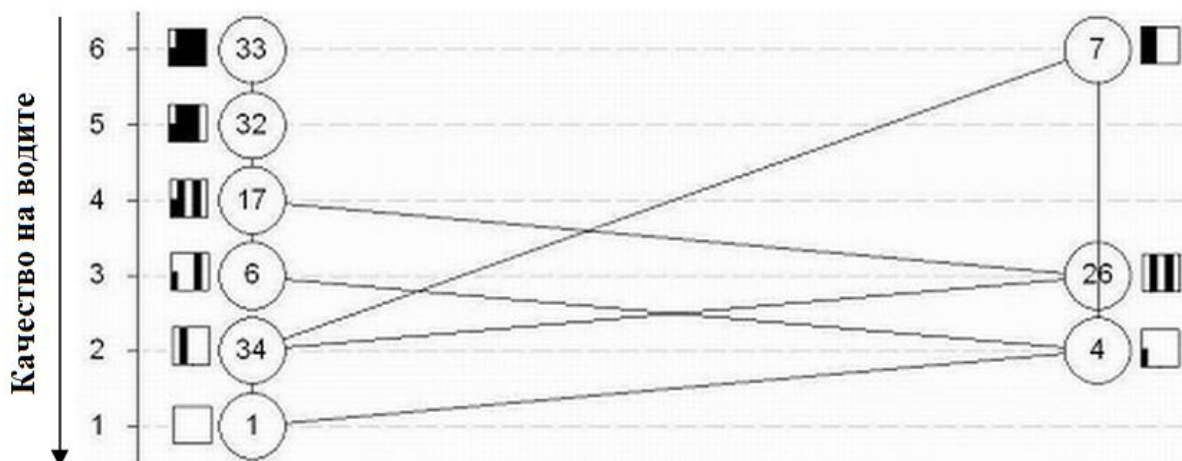
Насе диаграмата (Фиг. 6.) има 6 нива, три максимални класа (19, 22 и 23) и един минимален (1). Не е изненадващо, че еквивалентен клас 1 представя повечето обекти от пробовземателните пунктове I и II. Еквивалентен клас 22 се състои само от един обект – VII_0_94. Разликата между клас 22 и клас 7 е единствено в стойността за показателя нитрат. И двата класа включват главно обекти от летния, маловоден период от 1994 до 1997 година.



Фиг. 6. Насе диаграма на формираните 11 еквивалентни класа (от ляво на дясно параметрите са подредени в реда: Susp, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} и BOD_5).

Може да бъде направено заключение, че по-високата стойност за нитрат при обект VII_0_94, се дължи на инцидентно събитие с локално значение, без значимо екологично влияние върху водите на р. Места. Подобна ситуация се наблюдава и при еквивалентен клас 19, където два обекта – VII_0_95 и X_1_05 са с високи стойности за фосфат. И така еквивалентни класове 19 и 22, може да бъдат пренебрегнати за последващи анализи, поради тяхната инцидентна природа.

Новата Насе диаграма от девет еквивалентни класа и същите показатели за качество на водите е представена на Фиг. 7. Параметрите са представени в същия ред, както на предходната диаграма.



Фиг. 7. Hasse диаграма на формираните 9 еквивалентни класа (от ляво на дясно параметрите са подредени в реда: Susp, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} и BOD_5).

Hasse диаграмата отново има 6 нива, два максимални класа (7 и 33) и само един минимален (1). Може да бъде направено заключението, че двата максимални класа определят два клона в Hasse диаграмата. Клас 33 е начало на два независими под-клона (33-32-17-26-34-1 и 33-32-17-6-4-1), които се обуславят с високи стойности за нитрат, фосфат и биологично потребление на кислород (БПК). Причина за формирането на втората подструктура, с начало клас 7, е високата стойност на показателя неразтворени частици.

За по-следващите анализи ще се използват данните от пробовземателната станция при Хаджидимово. От станцията при Хаджидимово (X) има данни за целия мониторингов период от двадесет години, а и това е последната пробовземателна точка в българския участък по течението на р. Места (Таблица 5.).

Таблица 5. Еквивалентни класове с пробите само от станцията при с. Хаджидимово.

Еквивалентен клас	Проби от станция X – с. Хаджидимово
1	1_98; 0_01; 1_01
4	0_04
34	0_93; 1_96; 0_97; 0_00; 1_00
6	0_03; 1_03; 0_07; 1_09
26	0_02; 0_08; 0_09
17	1_93; 1_94; 0_95; 0_98; 0_99; 1_99; 1_02; 1_04; 0_05; 1_06; 1_07; 1_08

32	1_92
33	0_90; 1_90; 0_91; 1_91
7	0_92; 0_94; 1_95; 0_96; 1_97; 0_06

Началото на мониторинговия период, за който данните са пълни и има стабилни, и постоянни във времето концентрации на всичките пет показателя, попадат в клас 33, на най-високото ниво на диаграмата. През следващите 2 години стойностите за BOD₅ намаляват и обектите попадат в по-ниско разположения клас 32. Това е признак за бързо самопочистване на реката от лесно биоразградими замърсители. Следващите години (от 1993 до 1995) се характеризират с намаляване съдържанието на нитрати в обектите от този период, поради което те попадат в клас 17. Между 1995 и 1997 година обектите от Хаджидимово преобладаващо попадат във втората подструктура на диаграмата, с начало клас 7, което е белег за друг вид замърсяване, обуславящо се със завишени стойности на показателя неразтворени частици. Подобно поведение се наблюдава и през маловодния период за 1992 и 1994 година. През следващите две години обектите отново попадат в клас 17, поради намаляване концентрацията на неразтворени частици. През 2000 година обектите от Хаджидимово попадат в клас 34, който е стабилен по отношение на показателя амоняк, а през 2001 се достига минималното ниво на диаграмата, което отговаря на първа категория води. От 2002 до 2008 пробите от пълноводния сезон на реката попадат предимно в клас 17. Съответните маловодни месеци за реката, както и тези от края на мониторинговия период (2009), попадат в класове 6 и 26, където трябва да се обърне внимание на завишените стойности на показателя фосфат. Останалите девет пробовземателни пункта, работили непостоянно през мониторинговия период, следват поведението на станцията при Хаджидимово.

Обикновено, завишените стойности на фосфат и неразтворени частици са белег за замърсяване, дължащо се на селскостопанска дейност, което е основният източник на замърсяване до средата на 90те години на миналия век (класове 33, 32 и 17). Наличието на обекти от маловодния сезон, датирани от края на мониторинговия период, с високи стойности на фосфат и амоняк в клас 26, показват втори вид замърсяване. Взимайки предвид географското разположение на водосборния басейн на р. Места, може да се направи заключението, че новият вид замърсяване се дължи на скокообразното развитие на туристическата активност (увеличаващ се брой туристи, хотели, ресторанти

и свързаните с тях перални) в ски комплекса Банско и съседните градчета в долината на Места. Двата причинителя на замърсяване са се препокрили през годините, поради което концентрацията на фосфат не се изменя за дълъг период от време. Обектите от последните години на мониторинга попадат в класове, намиращи се на нива 3 и 4 на диаграмата, което е белег за възстановяване на селското стопанство в региона. Липсата на обекти от края на мониторинговия период в клона, дължащ се на замърсяването със синтетични перилни препарати, може да се тълкува с построяването на пречиствателни станции в големите градове, чиито битово-отпадни води преди това са се вливали не обработени по никакъв начин в притоците на Места или директно в нея.

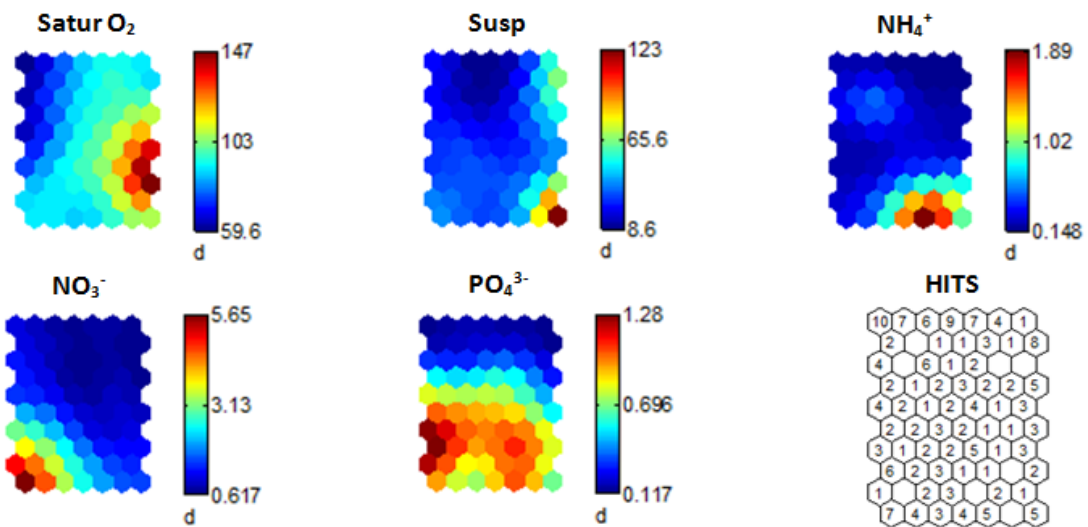
4.2. Река Марица.

Наборът от данни, използван в настоящата работа, се състои от 190 обекта като всеки един се описва от пет показателя за качество на води: наситеност с кислород (Satur O₂); неразтворени частици (Susp); амоняк (NH₄⁺); нитрат (NO₃⁻) и фосфат (PO₄³⁻). Пробите в станциите, където са събирани регулярно, са от всеки месец (Таблица 5.2.1.), в таблицата са представени и нормите за качество на повърхностни води според действащото българско законодателство.

Таблица 6. Основни статистически параметри и норми за качество на повърхностните води (всички показатели са в mg/L, с изключение на „Satur O₂”) n = 190 (бр. проби).

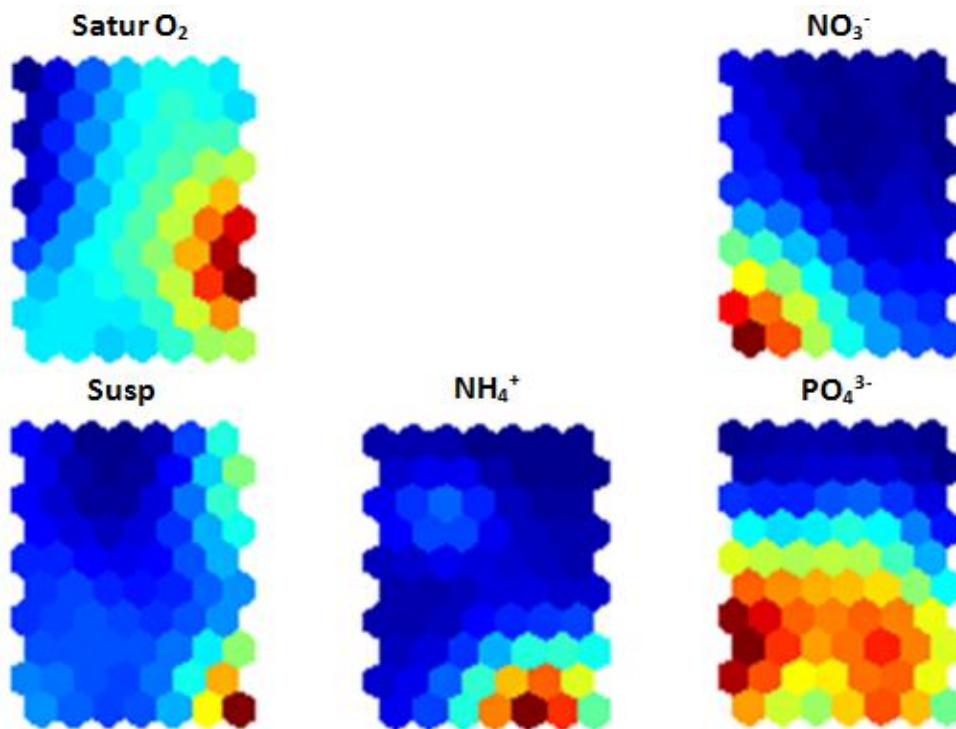
Показател	min	max	mean	SD	Норми за категории води		
					I	II	III
Satur O ₂ (в %)	40.0	185.0	90.6	24.2	75	40	20
Susp	2.0	168.0	31.8	28.9	30	50	100
NH ₄ ⁺	0.004	4.2	0.4	0.6	0.1	2	5
NO ₃ ⁻	0.02	10.5	1.6	1.6	5	10	20
PO ₄ ³⁻	0.01	2.8	0.6	0.5	0.2	1	2

На Фиг. 8. са показани равнините за използваните променливи, както и Hit диаграмата за всичките обекти. Като се използва цветната скала лесно може да се открие разположението на всеки показател за качество на води върху самоорганизиращата се карта и връзките им със съответните обекти. Примерно, обектите с високи стойности на концентрацията на нитратен азот са разположени в долната, лява част на картата, докато обектите с високи съдържания на неразтворени частици и амониев азот са в долната, дясна част на тренираната карта. Тренираната карта е с размери 7x10, като 190те обекта са заселили 62 нода, а 8 нода са останали незаселени.



Фиг. 8. Равнини на променливите и Hit диаграма за използваните входни данни.

Подредбата на равнините на променливите (Фиг. 9.) дава възможност да се открият връзки между параметрите за качество на повърхностни води, базирани на цветната скала, и тяхното разположение спрямо останалите. Параметрите за качество са разпределени доста специфично, което е индикатор, че всеки от тях предоставя различна информация за обектите в изследвания набор от данни, следователно всичките пет показателя трябва да бъдат използвани за оценка качеството на водите на изследваната река за мониторинговия период.



Фиг. 9. Подреждане на равнините на променливите.

Следващата стъпка в анализа е частично ранжиране на обектите чрез използването на техниката на Hasse диаграмите. За намаляване на несъществените разлики между обектите вместо тях ще бъдат използвани като еквивалентни класове заселените нодове от тренираната карта. Еквивалентният клас ще представлява заселен неврон, който включва попадналите в него обекти и ще се описва със съответните за неврона координати. По този начин всичките 190 обекта ще бъдат представени като набор от 62 класа, като всеки еквивалентен клас ще има за стойности на показателите за качество на води съответстващите стойности на заселения неврон. Чрез използване на нормите за категоризация на повърхностните води, действащи в България, може да се намали нивото на „шум“ чрез разделяне стойностите за качество на водите на интервали, както е демонстрирано в Таблица 6. Стойностите по-ниски от първа категория отиват в интервал, кодиран с 0, за стойностите между първа и втора категория – 1, между втора и трета – 2 и тези със стойности по-високи от трета категория се кодират с 3 по процедура аналогична с използваната за набора от данни за р. Места. Двете техники, предшестващи частичното ранжиране (СОК и разделяне на интервали), правят данните много по-хомогенни, което води до намаляване на броя на несравнимите обекти (еквивалентни класове) чрез отстраняване на ненужната информация „шум“ в параметрите за качество на води и отстраняване на разликите със случаен характер между обектите. По този начин се конструира, много по-

информативна и лесна за обяснение диаграма на Hasse. В Таблица 7. са показани 14 еквивалентни класа, формирани след прилагане на двете техники, предшествващи частичното ранжиране. Параметърът амониев азот е отстранен от таблицата, т.к. след разделянето на интервали всички класове получават стойност 1 по този показател.

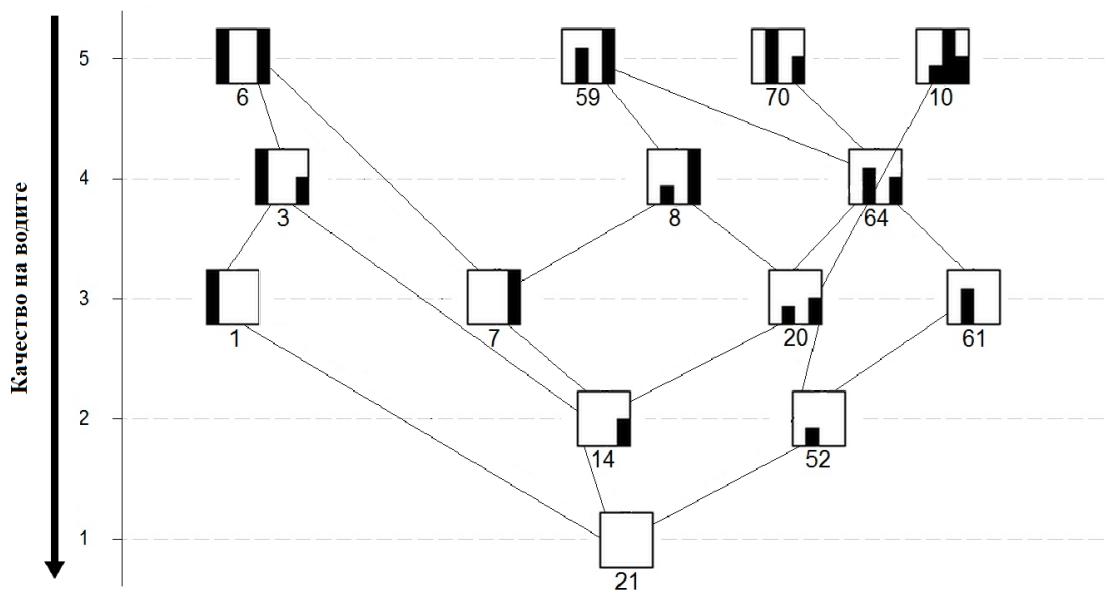
Таблица 7. Еквивалентни класове, представящи пробите с кодираните интервали на показателите.

Еквивалентен клас *	Разпределение на пробите по станции	Показатели			
		Satur O ₂	Susp	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
21 (21, 22, 31, 41, 42, 51)	I (05_04; 04_05; 05_05; 02_06; 04_06; 06_04; 10_06; 02_07; 04_07; 08_07; 07_04; 08_04; 12_04;); II (04_05; 10_05; 05_06; 05_04; 04_07; 06_04; 08_04; 11_04; 12_04; 01_05); III (01_04; 12_06; 10_04; 02_05); V (12_05; 04_07; 06_07)	0	0	0	0
14 (14, 16, 23, 24, 25, 26, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 43, 44, 45, 46)	I (08_06; 12_06; 06_07; 09_04; 11_04; 01_05); II (10_06; 12_06; 06_07); III_12_04; IV_12_05; V (10_05; 12_04); VI (01_05; 04_05; 10_05; 02_06; 02_04; 04_07; 04_04); VII (12_04; 01_05; 04_05; 10_05; 06_06; 09_06; 02_07; 04_04; 09_04); VIII (12_04; 02_05; 04_05; 10_05; 02_06; 06_06; 09_06; 11_06; 12_06; 02_07; 04_07; 08_04)	0	0	0	1
7 (7, 17, 47)	II_02_07; IV_12_06; VII (12_05; 01_07; 03_07; 08_04); VIII (12_05; _01_07; _03_07)	0	0	0	2
52 (52)	III_12_05	0	1	0	0
20 (20, 28, 29, 38, 40, 54, 55, 56, 57, 65, 66, 67)	I (07_05; 10_04); II (07_05; 07_04; 10_04); III_11_04; IV_06_06; VI (12_04; 02_05; 03_05; 10_06; 05_04; 08_04); VII (02_05; 03_05; 02_06; 05_06; 03_04; 11_06; 04_07; 05_07; 07_04); VIII (01_05; 05_06; 07_06; 03_04; 10_06; 05_07)	0	1	0	1
8 (8, 9, 18, 27, 48, 50)	IV_06_07; VI (03_04; 05_04; 07_04); VII (11_04; 11_05; 07_06; 10_06; 05_04; 05_04); VIII (11_04; 09_05; 11_05; 04_04; 05_04; 05_04; 09_04)	0	1	0	2
10 (10)	VI (01_04; 09_04; 10_04); VII (01_04; 10_04); VIII (01_04; 03_05)	0	1	1	1
61 (61, 62)	I (02_05; 03_05; 06_05); II_08_07; III (06_06; 01_05; 03_05); V (01_05; 03_05)	0	2	0	0
64 (64, 68, 69)	V (06_06; 02_05); VII (01_06; 03_06; 06_07); VIII (01_06; 03_06; 08_06)	0	2	0	1
59 (59)	VI_08_06; VII_08_06	0	2	0	2
70 (70)	II_06_05; V_11_04; VI_04_06; VII_04_06; VIII_04_06	0	3	0	1
1 (1, 2, 11)	I (08_05; 12_05; 11_07); II (01_04; 02_05; 03_05; 05_05; 08_05; 12_05; 11_07); III (04_06; 10_06); IV (04_06; 02_07; 04_07); V (04_06; 12_06; 10_04); VIII_02_04	1	0	0	0
3 (3, 4, 5, 15)	III_10_05; IV_10_06; V (01_04; 10_06; 06_04; 07_04); VII (07_05; 09_05; 02_04; 12_06); VIII (07_05; 07_04)	1	0	0	1
6 (6)	IV (10_05; 03_07)	1	0	0	2

* В скоби са дадени номерата на невроните.

На Фиг. 10. е представена диаграмата на Hasse за формираните 14 класа и 4те показателя за качество на водите. Параметрите (от ляво на дясно) са подредени в реда:

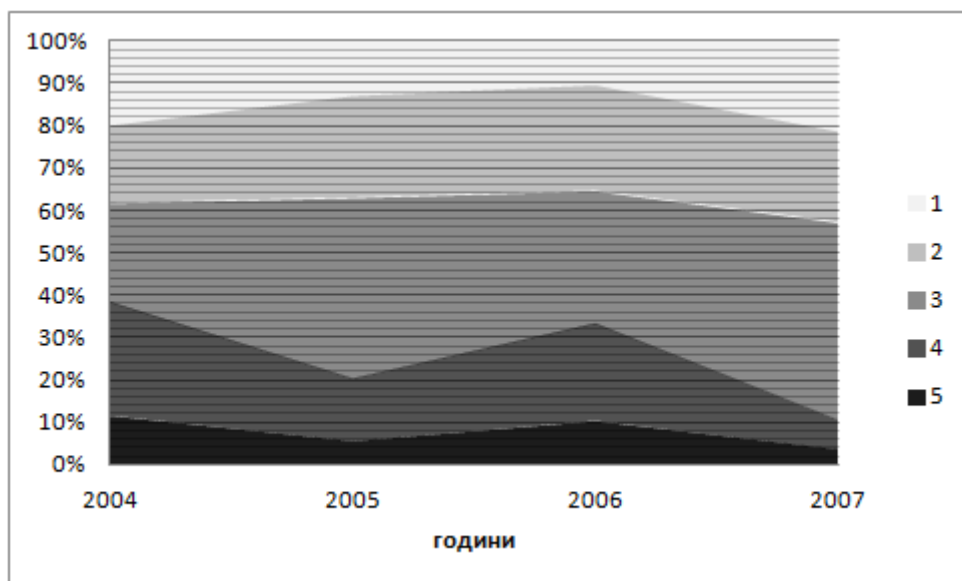
Satur O₂, Susp, NO₃⁻ и PO₄³⁻. Диаграмата (Фиг. 10.) има пет нива, четири максимални класа (6, 59, 70 и 10) и един минимален (21).



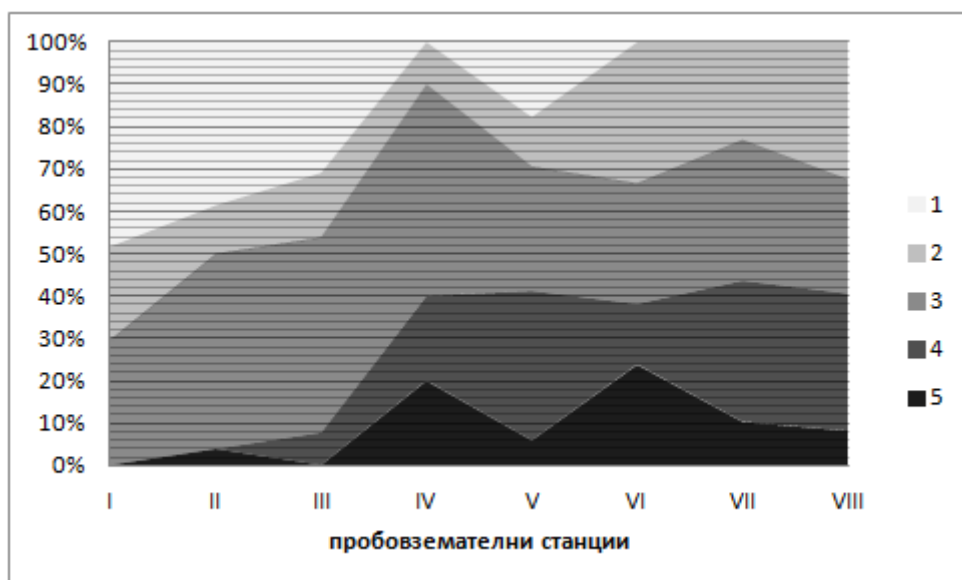
Фиг. 10. Hasse диаграма на формираните 14 еквивалентни класа (от ляво на дясно параметрите са подредени в реда: Satur O₂, Susp, NO₃⁻ и PO₄³⁻).

Интересни резултати се наблюдават при проучване подредбата на пробовземателните станции и годините на пробовземане върху диаграмата на Hasse. Разпределението на годините спрямо нивата на диаграмата е демонстрирано на Фиг. 11. Може да се направи заключението, че годините са разпределени по равно на различните нива на диаграмата и не се наблюдават никакви доказателства за тенденции в качеството на водите. По всичко личи, че по време на мониторинговия период (2004-2007) не се наблюдават значими промени, свързани с качеството на водите на р. Марица.

Разпределението на пробовземателните точки по различните нива на Hasse диаграмата (Фиг. 12.) показва различни профили за различните пробовземателни станции. Обектите от първите три станции (I, II и III), от горното течение на реката, са преимуществено разположени на първите три нива на диаграмата, докато последните три станции, от долното течение (VI, VII и VIII), са разположени предимно на нивата от 2 до 5. Важно е да се спомене, че често наблюдаваната тенденция за понижаване качеството на водата по течението на една река не се наблюдава в конкретния случай. Като пример, пробите от станция VIII са разположени на нива по-ниски от нивата, на които са разположени пробите от станции IV и VI. Това е доказателство, че е необходим по-задълбочен анализ на Hasse диаграмата за идентифициране на различните видове замърсители при всичките пробовземателни пунктове.



Фиг. 11. Разпределение на годините на пробовземане (2004-2007) върху нивата (1-5) на Hasse диаграмата.



Фиг. 12. Разпределение на пробовземателните станции (I-VIII) върху нивата (1-5) на Hasse диаграмата.

Четирите максимални класа (6, 59, 70 и 10), представляват четири различни модела на качеството на водите, към които трябва да се отнасяме критично. Еквивалентен клас 6 включва два обекта от станция IV (IV_10_05 и IV_03_07) и се характеризира с високо съдържание на фосфат и ниско съдържание на наситеност с кислород. Възможно обяснение за формирането на подобна структура в качеството на водите през пълноводния сезон може да бъде изпускането на комуналните отпадни води на град Пловдив. Не трябва да се подценява факта, че едва 60% от отпадните води на Пловдив минават през пречиствателни инсталации. Максимален клас 59 включва в себе си два обекта (VI_08_06 и VII_08_06), характеризиращи се с високи стойности за

показателите неразтворени частици и фосфат (стойностите и за двата показателя са по-високи от стойностите, допустими за води, подходящи за водни спортове и риболов). Времевата и пространствена последователност показват, че възможна причина за ниското качество на водите може да се дължи на инцидент, свързан с изпускане от химическия завод в Димитровград. Следващият максимален клас – 70, има същата структура в качеството на водите: най-високите стойности за неразтворени частици (надвишаващи концентрациите за категорията води, подходящи за напояване и индустриални цели) и концентрации на фосфат, надвишаващи нормите за питейни нужди. Причина за завишените концентрации, измерени в пробите април 2006 при станции VI, VII и VIII, отново може да бъде изпускане от химическия завод. Другите две проби са доста отдалечени във времето и пространството (II_06_05 и V_11_04) и най-вероятно се дължат на случайни събития с местно значение. Последният еквивалентен клас – 10 е единствения със стойност за нитратен азот, по-висока от изискванията за първа категория води (питейни води). В допълнение към това, стойностите за фосфат и неразтворени частици също са над нормите за питейни води. Пробите от този клас са от пунктовете по долното течение на реката (VI, VII и VIII) и 6 от 7 общо са от 2004 година. Това може да се дължи на разсейването на нитратното замърсяване в басейна на р. Марица.

Може да се направи заключението, че максималните класове водят до формирането на две подструктури в Hasse диаграмата. Класовете, свързани с клас 6 (6-3-1-21), образуват подструктура, която може да бъде наречена „наситеност с кислород”. Класовете (8, 64, 20, 61, 52 и 21), които са свързани с останалите максимални класове – 59, 70 и 10, формират втората подструктура в диаграмата, която може да бъде наречена „неразтворени частици”. Класовете 7 и 14 не са включени в по-горе споменатите подструктури и могат да бъдат причислени към дължащото се на фосфати замърсяване в речния басейн.

Класовете 3 и 1, участващи в подструктурата „наситеност с кислород”, показват два свързани модела в качеството на водите. В клас 3 са включени 12 проби, по равно разпределени между пълноводните и маловодните месеци, характерни за реката. Специфична черта в модела за качеството на водите е комбиниране на високи – над нормите за питейни води, стойности на фосфат и наситеност с кислород, която е силно изразена в станциите по долното течение на реката – V, VII и VIII (за 10 от общо 12 проби). Деветнадесетте проби от клас 1 са предимно от първите пет пункта по горното течение – от I до V, (18 от всичките 19), като пробите от пълноводния сезон са

преобладаващи (12 от 19). Като възможна причина за формиране на класа със стойности за наситеност с кислород по-лоши от критериите за питейни води, може да е кислороден недостиг по горното течение на реката (станции от I до V) по време на пълноводния сезон. Може да се направи заключението, че формирането на подструктурата „наситеност с кислород” се дължи на фосфатно замърсяване предимно по долното течение на реката и кислороден дефицит, по горното течение, в пълноводните за реката месеци.

За описание на подструктурата „неразтворени частици” ще се разгледат две припокриващи се зависимости. Припокриването между класовете 8 и 20 се вижда в намаляване на концентрациите на фосфат (от по-високи от трета категория води до по-високи от втора), паралелно с концентрации за неразтворени частици със стойности по-високи от нормите за питейни води. В клас 8 са включени проби, които са събирани от силно антропогенно повлияни пробовземателни станции (IV, VI, VII и VIII) главно през маловодния за реката период (11 от общо 17), докато клас 20 се състои от 28 проби, събирани от почти всички пунктове по течение на реката, независимо от количеството на водите във водния басейн. Отново се вижда, че фосфатното замърсяване е свързано главно с долното течение на реката през маловодния период. Връзката между класовете 64-61 обединява два класа с по-високи стойности за параметъра неразтворени частици (по-високи стойности от нормите за втора категория води). В този случай пробите от пълноводните периоди са преобладаващи и фосфатното замърсяване отново е много по-добре изразено в пробовземателните станции от долното течение (VII и VIII). Може да се направи заключението, че формирането на подструктурата наречена „неразтворени частици”, се дължи главно на фосфатно замърсяване по долното течение и завишени стойности на показателя неразтворени частици в целия речен басейн, през пълноводните за реката месеци.

Класовете 7 и 14, които не попадат в двете разгледани подструктури, отново показват намаляващи стойности за фосфати. Клас 7 събира в себе си проби главно от станциите VII и VIII от пълноводния сезон (8 от общо 9). Този клас представя тенденция на намаляване съдържанието на фосфат през пълноводните месеци до стойности по-високи от нормите за втора категория води. Другият еквивалентен клас (клас 14) е най-добре заселеният клас от цялата диаграма, с 41 проби. Класът включва проби от всички пробовземателни станции, които са симетрично разпределени от двата речни сезона – пълноводен и маловоден. Този клас може да бъде приет за фон за антропогенно повлияните станции (IV, VI, VII и VIII) със стойности за фосфат и

амониев азот по-високи от нормите за питейни води (първа категория). И накрая, минималният клас 21 (всички показатели, с изключение на амониев азот са в нормите за питейни води) включва проби от неантропогенно повлияни станции: I, II, III и V. Класът може да бъде приет за фон за по-горе посочените станции.

4.3. Сравнение на резултатите, получени за двете реки.

В двата изследвани обекта – река Места и река Марица се наблюдават някои прилики и разлики, които са обобщени в Таблица 8. Критериите, по които е правено сравнението между двете реки, са предимно географски и хемотрични.

Таблица 8. Сравнение на изследваните реки по няколко критерия.

Критерий за сравнение	река Места	река Марица
Дължина на територията на България [km]	126	321
Площ на водосборния басейн [km ²]	2 767	~ 34 000
Местоположение на изворите	На територията на България	
Брой притоци	~ 25	~ 100
Обща популация в долината на реката [души]	100 000	1 600 000
По-големи градове с брой жители към момента на мониторинг	Гоце Делчев (21 000) Разлог (13 000) Банско (8 500)	Пловдив (366 000) Пазарджик (77 000) Димитровград (40 000)
Наличие на тежка промишленост във водосборния басейн на реката	Няма	Химически завод (Димитровград) Завод за хартия (Белово)
Сезонност по отношение воден стълб	Зимен (пълноводен) – от октомври до март Летен (маловоден) – от април до септември	
Период на мониторинг	1990 – 2009 (20 години)	2004 – 2007 (4 години)
Брой пробовземателни станции	10	8
Брой проби в набора данни	560 след групиране и осредняване 147 (2 за година)	190 (1 за месец)
Използвани променливи за хемотрична оценка	Susp, NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ и BOD ₅	NH ₄ ⁺ , Satur O ₂ , Susp, NO ₃ ⁻ и PO ₄ ³⁻

Брой еквивалентни класове за ранжиране	9	14
Брой нива в Hasse диаграмата	6	5
Образувани подструктури в Hasse диаграмата	Селскостопанска дейност	Наситеност с кислород
	Хотелиерска дейност	Неразтворени частици

Прави впечатление, че река Марица е в пъти по-голяма (дължина, водосборен басейн, брой притоци и население) от река Места. Тези факти, както и обстоятелството, че по течението на р. Марица са разположени два големи завода – хартиен и химически, навеждат на идеята за по-силно замърсяване в басейна на Марица, от колкото в басейна на р. Места. Това се потвърждава и от направените с подходите на многовариационната статистика проучвания. За р. Места в един кратък едногодишен период (2001 г.) се наблюдават стойности за разглежданите показатели за качество на води, които ѝ отреждат място в първа категория повърхностни води (за питейни цели). При р. Марица, както се очакваше и от предварително направения анализ, замърсяването е много по-сериозно, никоя проба не би могла да се категоризира като вода, годна за питейни нужди.

4.4. Икономическа оценка.

Живеем във време на икономическа криза, период, в който парите не стигат, политиците и финансистите по всякакви начини се опитват да преразпределят несъществуващи средства в държавната хазна, така както и всеки човек се опитва да направи с личния или семейния бюджет. Един дълъг период на мониторинг на природен обект, какъвто е река, е доста скъпо начинание, което не може да бъде спестено, т. к. го изисква българското и европейско екологично законодателство. Нека разгледаме и пресметнем разходите за подготовката на използваните набори от данни.

Започваме с р. Места, 10 станции, 20 годишен мониторинг, общо 560 проби, за всяка проба определени 11 показателя за качество на повърхностните води. Общата стойност, заедно с цената за пробовземане е 202.50 лв. на проба, за целия набор от данни, малко над 113 000 лв. При набора данни от р. Марица сумата е доста по-малка, но там и параметрите на мониторинг са значително по-малки: 8 станции, 4 години, общо 190 проби с 5 показателя – единична цена 102.90 лв., общо 19 551 лв. Всичките разходи са от джоба на българския данъкоплатец, т.к. Изпълнителна агенция околна

среда се финансира от държавния бюджет. Чрез получения хеометричен модел може да се направи оптимизация, която да доведе до спестяване на средства. Ако мониторингът на Места проведем не с 11, а само с петте показателя, които както видяхме и доказахме, добре описват състоянието на цялата екосистема, то той ще ни струва 116.10 лв. за една проба или 65 000 лв. общо за всичките 560 проби. По този начин се спестяват около 40% от вложените средства. Разходите по набора от данни за р. Марица в действителност са над два пъти повече от изчислените близо 20 000 лв., но т.к. предоставеният от ИАОС набор данни имаше много липси за редица показатели, при голяма част от пробите се наложи редуциране на пробите до 190, а на показателите до 5.

Чрез модерни хеометрични методи може да се достигне до търсената информация за дадена система с много по-малък набор от променливи, стига те да са избрани в правилната комбинация. Подобни подходи за редукция на броя променливи биха намерили широко приложение не само в изследването на обекти от околната среда, а и в медицината, фармацията, материалознанието, икономиката и други области.

V. Изводи.

- Разделянето на речните проби по сезони (пълноводен и маловоден) и по следващото им осредняване е надежден подход за предварителна подготовка на големи масиви от мониторингови данни за качество на речни води.
- Чрез самоорганизиращите се карти на Кохонен, може да бъде направен оптимален избор на променливи, с които да бъде проведен задълбочен анализ на състоянието на една речна екосистема със значим икономически ефект.
- Разпределението на пробите върху Nit диаграмата, съставена със СОК и по следващо изграждане на еквивалентни класове на базата на нормите за качество на води по сега действащото българско законодателство, е надежден подход за подготовка на данните за частично ранжиране с помощта на Hase диаграмите.
- Построяването на Hase диаграма, чрез която се обясняват връзките между пробите, принадлежащи на различните класове и описващите ги променливи, дава добра основа за експертна интерпретация на сложните пространствено-времеви изменения в показателите за качество на водите за всеки пробовземателен пункт и за управление на риска от замърсяване по течението на реката.

VI. Приноси.

1. Създадени са оригинални статистически модели за описание на пространствените и времеви структури по течението на реките Места и Марица.
2. Определени са съществените химически и физикохимически индикатори, отговорни за качеството на водите в двата речни басейна.
3. Проследени са времевите изменения на определените индикатори в съответствие с действащото българско законодателство.
4. Направен е опит за икономическа оценка на ефекта от хеометричната експертна оценка.

Публикации, конференции и забелязани цитати във връзка с дисертацията.

1. **Voyslavov Ts.**, Tsakovski S., Simeonov V., 2012. Surface water quality assessment using self-organizing maps and Hasse diagram technique, *Chemometr Intell Lab* **118** 280-286.
 - Park Y.-S., Kwon Y.-S., Hwang S.-J., Park S., 2014. Characterizing effects of landscape and morphometric factors on water quality of reservoirs using a self-organizing map, *Environ Modell Softw* **55** 214-221.

2. **Voyslavov Ts.**, Tsakovski S., Simeonov V., 2013. Hasse diagram techniques as a tool for water quality assessment, *Anal Chim Acta* **770** 29-35.
 - Wong H., Hu B. Q., 2014. Application of improved extension evaluation method to water quality evaluation. *J Hydrol* **509** 539-548.
 - Singh K., Gupta S., Mohan D., 2014. Evaluating influences of seasonal variations and anthropogenic activities on alluvial groundwater hydrochemistry using ensemble learning approaches. *J Hydrol* **511** 254-266.
 - Park Y.-S., Kwon Y.-S., Hwang S.-J., Park S., 2014. Characterizing effects of landscape and morphometric factors on water quality of reservoirs using a self-organizing map, *Environ Modell Softw* **55** 214-221.

Участие в постерната сесия на международната конференция по хемометрия – **САС-2012**, проведена в Будапеща, Унгария, 25-29 юни 2012 г.

Част от Целевата група на проекта “Докторантска академия за стопански и управленски науки” на Стопански факултет на СУ, с ръководител доц. Ал. Николов.