

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Mirela Matovina

**KEMOMETRIJSKA ANALIZA SASTAVA PODZEMNIH VODA  
OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2018.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za modeliranje, optimiranje i automatizaciju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

### Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Modeliranje operacija i procesa

**Tema rada** je prihvaćena na svojoj X. (desetoj) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 13. srpnja 2017. godine.

**Mentor:** prof. dr. sc. *Damir Magdić*

**Komentor:** izv. prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*

### Kemometrijska analiza sastava podzemnih voda Osječko-baranjske županije

*Mirela Matovina, 398-DI*

#### Sažetak:

Neprerađene podzemne vode Osječko-baranjske županije sadrže povišene koncentracije željeza, mangana, amonijaka, arsena, a također je prisutna i povećana mutnoća te boja. Budući da voda za piće mora zadovoljavati standarde zdravstvene ispravnosti, potrebno ju je preraditi pomoću različitih tehnoloških postupaka za obradu vode. Analizom uzoraka podzemnih voda provedenom u Zavodu za javno zdravstvo, dobiveni su parametri kakvoće podzemne vode koja ulazi u preradu i postaje voda za piće. Na tim podacima, u ovom radu, provedene su deskriptivna statistička analiza i kemometrijska analiza. Opisana je varijabilnost podataka te je analizom glavnih komponenti utvrđeno da je za statistički značajan opis varijabilnosti podataka za vodu (95,7579%), potrebno uzeti u razmatranje 11 varijabli. Faktorskom analizom su grafički prikazana svojstva i sastojci koji su u pozitivnoj korelaciji te se zajedno grupiraju. Pomoću klusterske analize kreirani dendogrami pokazuju koja svojstva vode i vodocrpilišta imaju slične vrijednosti i međusobne promjene u većini vodocrpilišta.

**Ključne riječi:** Podzemna voda, kemometrijska analiza, deskriptivna statistika

**Rad sadrži:** 55 stranica  
20 slika  
8 tablica  
28 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Dajana Gašo-Sokač</i>     | predsjednik   |
| 2. prof. dr. sc. <i>Damir Magdić</i>               | član-mentor   |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i>   | član-komentor |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | zamjena člana |

**Datum obrane:** 27. rujan 2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Process Engineering

Subdepartment of Modelling, Optimisation and Automation

Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

**Graduate program Process Engineering****Scientific area:** Biotechnical sciences**Scientific field:** Food technology**Course title:** Modelling of operations and processes**Thesis subject** approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 13, 2017.**Mentor:** prof. *Damir Magdić*, PhD**Co-mentor:** assoc. prof. *Mirna Habuda-Stanić*, PhD**Chemometric analysis of the groundwater composition in the Osijek-Baranja Country***Mirela Matovina, 398-DI***Summary:**

Unprocessed groundwater in Osijek-Baranja County contains elevated concentrations of iron, manganese, ammonia, arsenic, turbidity and color. Considering the fact that the drinking water has to satisfy health safety standards, it is obligatory to process it by using different technological procedures for water processing. In the analysis conducted by the Institute of Public Health, the parameters for underground water quality reached. By using that data, descriptive statistical analysis and chemometric analysis conducted in this thesis. Variability of data were described and through analysis of major components it was found that for statistic significant description of data variability (95,7579%) for water it is necessary to consider 11 different variables. Through factor analysis, water contents and features which are in positive correlation and are grouped together graphically presented. Created dendograms shown which water features and water wells have similar values and mutual changes in most water wells through cluster analysis.

**Key words:** Groundwater, Chemometric analysis, Descriptive statistics**Thesis contains:** 55 pages  
20 figures  
8 tables  
28 references**Original in:** Croatian**Defense committee:**

- |  |                     |
|--|---------------------|
| 1. assoc. prof. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> , PhD     | chair person        |
| 2. prof. <i>Damir Magdić</i> , PhD                 | supervisor          |
| 3. assoc. prof. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD   | member-cosupervisor |
| 4. assoc. prof. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD | stand-in            |

**Defense date:** September 27, 2018.**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## Popis oznaka, kratica i simbola

<b>PCA</b>	Analiza glavnih komponenti (eng. <i>Principal Component Analysis</i> )
<b>CA</b>	Klasterska analiza (eng. <i>Cluster Analysis</i> )
<b>EDTA</b>	Etilendiamintetraoctena kiselina
<b>Mu</b>	Mutnoća (NTU)
<b>NTU</b>	Nefelometrijska jedinica mutnoće (eng. <i>Nephelometric Turbidity Units</i> )
<b>Mi</b>	Miris
<b>Ev</b>	Elektrovodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ pri 20 °C)
<b>An. Ten.</b>	Anionski tenzidi
<b>Uk. Koliformi</b>	Ukupni koliformi
<b>Ps. Aerug.</b>	lat. <i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<b>Cl. Perf.</b>	lat. <i>Clostridium perfringens</i>
<b>Descriptive Statistic</b>	Deskriptivna statistika
<b>Variable</b>	Vatrijabla
<b>Valid N</b>	Važeći broj
<b>Mean</b>	Oznaka
<b>Confidence</b>	Točnost
<b>Confidence SD</b>	Točnost standardne devijacije
<b>Std. Dev.</b>	Standardna devijacija
<b>Coef. Var.</b>	Koeficijent varijabilnosti
<b>Correlations</b>	Korelacije
<b>Value number</b>	Broj vrijednosti
<b>Eigenvalue</b>	Svojstvena vrijednost
<b>Total variance</b>	Ukupna varijabilnost
<b>Cumulative</b>	Kumulativno

*Zahvaljujem mentoru prof. dr .sc. Damiru Magdiću, na izdvojenom vremenu, velikoj pomoći i stručnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem komentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić i dipl. ing. preh. teh. Veri Santo, te svim djelatnicima u Zavodu za javno zdravstvo u Osijeku koji su mi pomogli u izradi eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Posebno se zahvaljujem obitelji, prvenstveno roditeljima, na omogućenom školovanju i velikoj podršci tijekom studiranja te svima koji su bili uz mene sve ove godine i vjerovali u moj uspjeh.*

## Sadržaj:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. VODA.....	2
RASPODJELA VODE NA ZEMLJI .....	2
2.2. PODZEMNE VODE .....	4
2.2.1. Kemijski sastav podzemnih voda .....	4
2.2.2. Analize podzemnih voda .....	5
2.2.2.1. Analize organoleptičkih svojstava .....	6
2.2.2.2. Analize fizikalno-kemijskih svojstava .....	7
2.2.2.3. Analize mikrobioloških svojstava .....	9
2.2.3. Tehnološka obrada podzemnih voda .....	9
2.2.3.1. Dezinfekcija vode .....	9
2.2.3.2. Koagulacija i flokulacija .....	10
2.2.3.3. Filtracija vode .....	11
2.2.3.4. Uklanjanje željeza i mangana .....	12
2.3. STATISTIKA.....	12
Deskriptivna ili opisna statistika .....	13
2.3.1. Aritmetička sredina .....	13
2.3.2. Standardna devijacija.....	13
2.3.3. Koeficijent varijabilnosti.....	14
2.3.4. Koeficijent korelacije .....	15
2.4. KEMOMETRIJSKE METODE ANALIZE .....	16
2.4.1. Analiza glavnih komponenti .....	16
2.4.2. Klasterska analiza.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. ZADATAK.....	18
3.2. MATERIJAL I METODE .....	18
3.2.1. Uzorkovanje.....	18
3.2.2. Analitičke metode.....	19
3.2.2.1. Analiza mutnoće .....	20
3.2.2.2. Analiza mangana i željeza .....	21
3.2.2.3. Analiza ukupnih suspenzija .....	22
3.2.2.4. Analiza kationa i aniona pomoću ionske kromatografije.....	23
3.2.3. Statistička obrada podataka .....	24

4. REZULTATI .....	25
4.1. DESKRIPTIVNA STATISTIKA .....	25
4.2. KEMOMETRIJSKA ANALIZA .....	43
4.2.1. Analiza glavnih komponenti (PCA) .....	43
4.2.2. Klasterska analiza (CA) .....	47
5. RASPRAVA .....	49
6. ZAKLJUČCI .....	52
7. LITERATURA .....	54

## **1. UVOD**



Hrvatska je jedna od rijetkih zemalja u svijetu sa značajnim rezervama pitke vode koja nije onečišćena. U svijetu se nalazi na 42. mjestu po bogatstvu i dostupnosti izvora vode po stanovniku, a u Europi je čak na 5. mjestu (JANAF).

Hrvatska se ističe i po kvaliteti vode, osobito u usporedbi s razvijenim zemljama zapadne Europe. Podzemne vode krškog područja i rijeke zapadnog i južnog dijela Hrvatske su najvećim dijelom potpuno čiste. U sjevernoj Hrvatskoj također ima nezagađenih vodonosnika ili dijelova vodonosnika, iako je u tom dijelu evidentirano pogoršanje situacije zbog negativnih posljedica urbanizacije, industrijalizacije, moderne poljoprivrede te intenzivnog prometa s čime se bore sve zemlje razvijenog svijeta. No, obzirom da u Hrvatskoj živi relativno mali broj stanovnika, i obzirom na klimatske, geološke i hidrogeološke značajke, možemo biti mirni što se vodoopskrbe tiče u narednom stoljeću. Budući da raspoložemo s 15.000 m<sup>3</sup> oborina godišnje po stanovniku, preko 7.000 m<sup>3</sup> obnovljivih zaliha podzemnih voda godišnje po stanovniku i preko 30.000 m<sup>3</sup> vode koje rijekama dotječe iz susjednih zemalja godišnje po stanovniku, imamo garanciju da buduće generacije neće biti ugrožene nestašicom (Mayer, 1996).

Podzemne vode, koje su izvor vode vodoopskrbnog sustava Osječko-baranjske županije, u neprerađenom obliku sadrže povišene koncentracije željeza, mangana, amonijaka, arsena te povećanu mutnoću i boju, stoga ne zadovoljavaju standarde zdravstvene ispravnosti vode za piće zbog čega se moraju preraditi tehnološkim postupcima kojima se navedene tvari uspješno uklanjaju u pogonima za proizvodnju vode. Tehnološki postupak obrade sirove vode uključuje aeriranje, predoksidaciju, koagulaciju, flokulaciju, taloženje, filtriranje, nitrifikaciju i dezinfekciju. Obradena voda, analizom pokazuje da su ispunjeni svi zahtjevi propisani Pravilnikom o sigurnosti vode za ljudsku potrošnju NN 125/17 (<https://vodovod.com/usluge/vodoopskrba/>) [3.9.2018.]

Cilj rada je primjenom kemometrijskih metoda analize objasniti vezu između izmjerenih vrijednosti parametara u velikim setovima podataka. Uzorci podzemnih voda su uzorkovani na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije u sklopu redovnih analiza koje se provode u Zavodu za javno zdravstvo te su određena 133 parametra kakvoće vode za ljudsku potrošnju. Na cjelokupnom setu izmjerenih podataka su provedene deskriptivne statističke i kemometrijske analize, te je opisana varijabilnost pojedinih sastojaka i svojstava vode. Također je opisana njihova međusobna povezanost i zavisnost te prikladnost primjene kemometrijskih metoda analize na korišteni set podataka.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. VODA

Jedan od osnovnih uvjeta života krije se u kemijskoj formuli  $H_2O$  koja predstavlja molekulu vode načinjenu od jednog atoma kisika i dva atoma vodika. Voda je dragocjeni resurs za ljudsku civilizaciju i najvažniji kemijski spoj za život na Zemlji.

Glavni izazov i jedan od osnovnih ciljeva 21. stoljeća smatra se pouzdani pristup čistoj i zdravstveno ispravnoj vodi. Trenutna potražnja za vodom suočena je s enormnim izazovima, bilo da se radi o starim ili novim. Oko 780 milijuna ljudi u svijetu još uvijek nema pristup poboljšanim izvorima pitke vode (WHO, 2012.)

## RASPODJELA VODE NA ZEMLJI

Procijenjeno je prema nekim istraživanjima da se na Zemlji ukupno nalazi oko 1.386 milijuna  $km^3$  vode. Ta voda se nalazi u različitim agregatnim stanjima i oblicima. Rasprostranjena je najvećim dijelom u hidrosferi (98,31%), a preostali dio (1,69%) otpada na litosferu, atmosferu i biosferu. Od ukupne količine vode koja se nalazi na Zemlji, najveći udio vode od čak 97,47% je slana voda. Slatke vode je na Zemlji svega 2,53% ili 35 milijuna  $km^3$ , najvećim dijelom ta slatka voda (69,9%) je zarobljena u obliku vječnog snijega i leda, a preostali dio slatke vode (oko 30%) od ukupne količine javlja se kao podzemna voda, površinska slatka voda, "vezana" slatka voda u tlu i organizmima i atmosferska (oborinska) voda. Ukupna količina vode na Zemlji je nepromjenjiva, ali raspodjela vode u Zemljinim podsustavima se mijenjala kroz geološku prošlost te je bilo perioda kada je bilo više vode u morima ili kada je veća količina vode bila u obliku snijega i leda. Za ovu činjenicu od velike važnosti je hidrološki ciklus vode koji opisuje kruženje vode kroz atmosferu i na Zemljinoj površini. Voda neprestano prelazi iz jednog podsustava u drugi. Hidrološki ciklus prikazuje slijed prelaženja vode iz atmosfere na kopno te njezino vraćanje u atmosferu (Nakić, 2010).



Slika 1. Hidrološki ciklus

Evaporacijom se godišnje iz mora i oceana gubi oko 505.000 km<sup>3</sup> vode. U oblacima se zbog kondenzacije stvaraju oborine koje padaju nazad u mora, oceane i na kopno. Ukupno u mora i oceane padne 458.000 km<sup>3</sup> oborina, a na kopno padne preostali dio od 47.000 km<sup>3</sup>.

Evaporacijom s kopna u atmosferu godišnje se gubi 72.000 km<sup>3</sup> vode i ako se tome volumenu pribroji 47.000 km<sup>3</sup> vode koja kao vodena para putuje oblacima prema kopnu, ukupni volumen vode koji padne na kopno je 119.000 km<sup>3</sup>, od toga 60% ili 72.000 km<sup>3</sup> ispari, a 40% ili 47.000 km<sup>3</sup> se vraća morima ili oceanima kao površinska ili podzemna voda (Nakić, 2010).

Količine vode u svijetu nisu problem, nego u pojedinim područjima problem predstavlja dostupnost vode u pravo vrijeme i u pravom obliku. Voda je resurs koji se nalazi na površini ili ispod površine Zemlje u čvrstoj, tekućoj ili plinovitoj fazi. Ovisno o lokaciji, vrijeme zadržavanja vode se kreće od nekoliko dana u atmosferi do nekoliko tisuća godina u dubokim vodonosnicima ispod Zemljine površine. Važno je spomenuti da je 99% vode na Zemlji neupotrebljivo za ljudsku upotrebu, jer se radi o vodi mora i oceana, vodi koja je vezana u snijegu i ledu, vodi u tlu ili u organizmima.

Porastom svjetske populacije i sve bržeg industrijskog razvoja, sve više rastu i potrebe za vodom. Prosječna potrošnja vode danas u svijetu iznosi oko 700 m<sup>3</sup> po stanovniku godišnje. Ukupna potrošnja vode u svijetu u 2000. godini iznosila je 6.000 km<sup>3</sup>, no iako prosječna količina obnovljivih resursa površinskih i podzemnih voda iznosi oko 47.000 km<sup>3</sup>/god, problem je u tome što je raspodjela resursa vode izrazito neujednačena na Zemlji. Npr. u Južnoj Americi količina obnovljivih vodnih resursa iznosi 12.200 km<sup>3</sup>/god što je 25% ukupne količine obnovljivih vodnih resursa na Zemlji, dok u Africi oko 4.600 km<sup>3</sup>/god što je manje od 10% ukupnih količina (Nakić, 2010).

## 2.2. PODZEMNE VODE

Podzemne vode su vode koje se nalaze ispod površine zemlje, a nastaju padalinama, od vode iz vodenih tokova i kondenzacije vodene pare u zemlji. Prema načinu kretanja dijele se na vode temeljnice i pukotinske kraške vode.

Vode temeljnice se vrlo sporo kreću u sitnozrnatom materijalu ili čak miruju, a nalaze se na velikim dubinama u vodonosnim slojevima. Vodonosni slojevi ili slojevi propusnog materijala se nalaze na nepropusnim slojevima, a oni se obično sastoje od lapora, gline, ilovače ili njihovih smjesa te sedimentnog i eruptivnog kamenja. Atmosferske ili površinske vode s površine zemlje ulaze u vodonosni sloj, prolaze kroz taj sloj i zaustavljaju se na nepropusnom sloju. Budući da se vode temeljnice kroz vodonosni sloj vrlo sporo kreću, na taj način se mehanički i biološki pročišćavaju. Vode zagađene organskim onečišćenjem moraju proći biološki proces pročišćavanja. Takve vode trebaju dovoljno dugo prolaziti kroz vodonosni sloj da bi se postiglo dovoljno vremena za mikrobiološku aktivnost, oksidaciju i mineralizaciju. Po tvrdoći vode se temeljnice znatno razlikuju od površinskih i atmosferskih voda, one su tvrđe i što su više u doticaju s materijalom kroz koji prolaze to im se više povećava tvrdoća. Na kvalitetu voda temeljnica utječe dubina, jer na većim dubinama su ujednačenije temperature i imaju manje bakterija. Iako imaju izuzetna svojstva vode temeljnice se nekada ne mogu koristiti za piće jer sadrže znatne količine željeza koje treba ukloniti. Ove vode su zdravstveno najispravnije za konzumaciju i kad god je moguće preporuka je koristiti ih u vodovodnim sustavima. Vode temeljnice se dijele na arteške, mineralne i ljekovite vode.

Pukotinske kraške vode teku kroz pukotine u kamenju i ulaze u tlo, kreću se puno brže od temeljnica, a brzina kretanja im je nekoliko stotina metara ili do nekoliko kilometara na dan. Nemaju mogućnost biološkog pročišćavanja budući da brzo teku. Sastavom i kvalitetom pukotinske kraške vode su najsličnije površinskim vodama, sadrže organske tvari zbog čega su često mutne ili obojene. Ove vode se smatraju neispravnima za piće budući da zbog brzog protjecanja nemaju mogućnost pročišćavanja (Štrkalj, 2014).

### 2.2.1. Kemijski sastav podzemnih voda

Podzemne vode otapaju različite minerale iz stijena kroz koje prolaze. U otopini podzemnih voda nalazi se CO<sub>2</sub> koji je jednim dijelom podrijetlom iz atmosfere, a drugim dijelom je nastao raspadanjem biljnih materijala. Ugljikov dioksid utječe na blagu kiselost vode te ukoliko takva voda dođe u doticaj s vapnencem, dolazi do otapanja karbonata i stvaranja bikarbonata i tada dolazi do nastajanja blago alkalne sredine. Podzemne vode mogu biti meke ili tvrde, što ovisi o sastavu tla i o otapanju magnezijevog i kalcijevog karbonata. Osim toga, ova voda otapa sve

minerale i organske materijale koji su prisutni u vodonosnom sloju, neke u većoj, a neke u manjoj mjeri.

Vode koje su na dubini do 18 m bogate su solima kalcija i magnezija, imaju povišenu ukupnu tvrdoću (UT) i mali sadržaj otopljenih organskih materijala te blago povišen sadržaj amonijaka, željeza i mangana, dok im je koncentracija natrija niska.

Vode koje su na dubini do 80 m su mekše, s većim koncentracijama amonijaka, organskih materijala, željeza i mangana, imaju nisku koncentraciju natrija i blago povećan sadržaj arsena i klorida.

Vode koje su na dubini preko 80 m su zarobljene u podzemnim rezervoarima više desetaka tisuća godina izuzetno su mekane, imaju povećan sadržaj natrija, organskim materijala, amonijaka, arsena i ortofosfata, a dominantan anion u ovim vodama je bikarbonat (Kukučka, 2013).

#### Čimbenici koji utječu na formiranje kemijskog sastava podzemnih voda su:

- Fizikalno-geografski (reljef, klima, hidrologija, hidrografija),
- Geološko-tektonski (geološki sastav terena, kemijsko-mineralni sastav stijena, tektonika i magnetizam),
- Fizikalno-kemijski (topljivost kemijskih spojeva, kemijska svojstva elemenata, kiselo-bazni i oksido-redukcijski uvjeti),
- Fizikalni (temperatura, tlak, vrijeme i prostor),
- Biološki (utjecaj mikroorganizama, biljaka i životinja),
- Antropološki utjecaj (narušavanje prirodnog režima eksploatacijom mineralnih sirovina i podzemne vode, navodnjavanje i odvodnjavanje poljoprivrednih površina te zagađivanje podzemnih voda).

Podzemne vode se sastoje od svih minerala koji su otopljeni u obliku iona, molekula i kompleksa metala, zajedno s organskim tvarima i anionima iz okruženja. Ukupnu mineralizaciju podzemne vode predstavljaju svi anioni i kationi prisutni u podzemnoj vodi, a najveći udio čine kationi kalcija, magnezija, natrija i anioni bikarbonata, sulfata i klorida te silicijeva kiselina. Elementi K, B, Sr, F, Fe i Mn su manje zastupljeni u podzemnim vodama. Također su manje zastupljeni spojevi amonijaka, nitrata i nitrita te karbonati. Osim palete od 50-ak kemijskih elemenata koji se u podzemnim vodama nalaze u obliku aniona, oksianiona i kationa, mogu se još nalaziti i drugi kemijski oblici kao i radioaktivni materijali i produkti njihovog raspada (Kukučka, 2013).

## **2.2.2. Analize podzemnih voda**

Uzorkovanje vode na crplilištima vodoopskrbnih sustava u cilju analize organoleptičkih, mikrobioloških i fizikalno-kemijskih svojstava, regulirano je legislativom i provodi se prema propisu radi utvrđivanja njezine zdravstvene ispravnosti. Ovisno o prirodi i namjeni vode, mijenja se i opseg ispitivanja kakvoće vode. Uzorak vode uzima se u plastičnu ili staklenu posudu koja mora biti čista. Potrebno je uzeti onu količinu vode koja je dovoljna da bi se mogla izvršiti analiza. Posudu u koju se uzima uzorak je potrebno prije punjenja dva do tri puta isprati vodom od koje se uzima uzorak za analizu. Kada se uzorak uzme, bocu je potrebno zatvoriti plutenim ili staklenim čepom te označiti svaku bocu etiketom na kojoj se nalaze podaci o vrsti i temperaturi vode, mjestu i temperaturi zraka na mjestu uzorkovanja i vremenu uzorkovanja. Ukoliko se voda zahvaća pumpom, prije uzimanja uzorka vode, treba vodu lagano ispumpavati 15-20 minuta kako bi se izbjeglo zamućenje (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

U zavodu za javno zdravstvo u Osijeku rade se sljedeće analize:

1. Analize organoleptičkih svojstava:
  - Analiza boje,
  - Analiza mutnoće,
  - Analiza mirisa,
  - Analiza okusa.
2. Analize fizikalno-kemijskih svojstava:
  - Određivanje temperature,
  - Mjerenje pH,
  - Elektrovodljivost,
  - Alkalometrija,
  - Analiza neioniskih detergenata,
  - Analiza organskih tvari pomoću  $\text{KMnO}_4$ ,
  - Analiza klora,
  - Analiza tvrdoće i ukupne tvrdoće,
  - Analiza željeza,
  - Analiza metala,
  - Analiza anionskih detergenata,
  - Analiza silikata i vodikovog sulfida spektrofotometrijski,
  - Ionska kromatografija.
3. Analize mikrobioloških svojstava:
  - Određivanje patogenih i drugih mikroorganizama.

#### 2.2.2.1. Analize organoleptičkih svojstava

**Boja** u vodi potječe od prisutnih metalnih iona Fe i Mn, tresetnih i huminskih tvari, planktona i dr. Analiza boje provodi se kolorimetrijski, vizualnom metodom uspoređivanja uzorka vode s obojenim otopinama poznate koncentracije, a uspoređivati se može i pomoću posebno kalibriranih obojenih diskova. Koristi se platino-kobaltna metoda. To je standardna metoda za mjerenje boje, a izražava se u 1 mg/l platine u obliku kloroplatinatnog iona. Ova metoda nije pogodna pri terenskom određivanju boje, kada se može koristiti uspoređivanje pomoću diskova s obojenim staklom koji sadrže staklene kivete te se provodi uspoređivanje uzorka prema destiliranoj vodi. pH vrijednost utječe na intenzitet boje, tako povišenjem pH vrijednosti raste intenzitet boje, stoga je uvijek potrebno navesti i pH vode. Prije utvrđivanja boje potrebno je ukloniti i najmanju mutnoću koja može uzrokovati značajnu promjenu u odnosu na pravu boju.

**Mutnoća** vode javlja se zbog mikroorganizama, suspendirane anorganske tvari, dispergirane organske tvari itd. Mutnoća se određuje turbidimetrijski sa silikatnom zemljom. Standardne vodene suspenzije silikatne zemlje drže se u bezbojnim staklenim bocama i služe za uspoređivanje s uzorcima vode bez upotrebe optičkih instrumenata. Jedinica za mutnoću je NTU ili nefelometrijska jedinica mutnoće.

**Miris** se u vodi određuje pri sobnoj temperaturi od 25 °C organoleptički. Na višim temperaturama se lakše određuje jer s porastom temperature raste i intenzitet mirisa. Intenzitet mirisa se boduje, a miris se opisuje prema nekom poznatom, sličnom materijalu. Određivanje mirisa se provodi odmah po uzimanju uzorka, najkasnije 2 sata nakon uzorkovanja u laboratoriju prije kemijske analize.

**Okus** vode se može odrediti organoleptički na terenu ili u laboratoriju ukoliko se ne sumnja na toksikološku i mikrobiološku ispravnost vode. U suprotnom može doći do unosa otrovnih tvari u organizam analitičara. Provjera okusa vode se radi tako što usna šupljina mora biti pripremljena, a voda dezinficirana i kontrolirana (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

#### 2.2.2.2. Analize fizikalno-kemijskih svojstava

**Temperatura** podzemnih voda mjeri se na mjestu uzorkovanja, živinim termometrom za temperaturno područje od -5 do 30 °C ili digitalnim termometrima (Kralj, 2017).

**pH vrijednost** podzemnih voda određuje se prema HRN EN ISO 10523:2012. Mjeri se potenciometrijski pomoću pH-metra (Kralj, 2017).

**Elektrovodljivost** podrazumijeva mjerenje elektrovodljivosti vode i njene recipročne vrijednosti, električnog otpora. Mjeri se pomoću uređaja koji se naziva konduktometar, a



mjerna jedinica za elektrovodljivost je simens po metru [S/m] (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

**Alkalitet** se određuje titrimetrijski za vode alkaliteta od 0,4 do 20 mmol/l, a čine ga hidroksidi, karbonati i bikarbonati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Predstavlja kvantitativnu sposobnost vodenog medija da reagira s H<sup>+</sup> ionima (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

**Analiza organskih tvari pomoću KMnO<sub>4</sub>**, potrošnja kalijevog permanganata se može koristiti kao pokazatelj sadržaja organske tvari u vodi budući da voda koja sadrži organske tvari različitog podrijetla troši određenu količinu kalijevog permanganata. Otopina kalijevog permanganata se zagrijava u kiselom mediju, dolazi do oksidacije organske tvari i troši se određena količina KMnO<sub>4</sub> što ovisi o prisutnoj količini i kemijskoj strukturi organske tvari koja se nalazi u uzorku vode. Ovaj pokazatelj se može samo uvjetno koristiti kao mjerilo sadržaja organskih tvari jer se kalijev permanganat reducira i u prisutnosti nekih drugih tvari u uzorku vode (Kralj, 2017).

**Određivanje ukupne tvrdoće** se provodi titracijom pomoću EDTA, a kao indikator se koristi eriokrom-crno T. Metoda je brza i točna. Ukupna tvrdoća se mjeri u njemačkim stupnjevima (UT), a to je mjera mg/l otopljenog kalcija i magnezija u vodi (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

**Analiza klora** određuje se pomoću spektrometra s mogućnošću određivanja na 515 nm. Klor s dietil-p-fenilendiaminom stvara crveno obojenje, a jačina boje se mjeri spektrometrom ili uz pomoć komparatora vizualno. Spektrometrijski je moguće odrediti koncentracije od 0,05 mg/l klora. Kod vizualnog određivanja Hellingeovim komparatorom najniža koncentracija je 0,1 mg/l. Koncentracija klora iznad 4 mg/l može obezbojiti uzorak zbog čega se provodi razrjeđenje (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

**Ionska kromatografija** koristi se za analizu aniona: fluorida, klorida, nitrata, fosfata, sulfata i kationa: natrija, kalija, kalcija, magnezija i amonijaka u ispitivanom uzorku vode. Princip ionske kromatografije za detekciju analita je sljedeći: injektiranje analita u eluens (mobilnu fazu), prolazak kroz kolonu koja predstavlja stacionarnu fazu i punjena je polimerom, zatim se spojevi u analitu raspodijele između mobilne i stacionarne faze, te se različitim silama vežu na stacionarnu fazu. Različiti analiti se kroz kolonu gibaju različitom brzinom što omogućuje detekciju na izlazu kolone, a detekcija iona se provodi konduktometrijski tako što se mjeri signal tj. vodljivost iona koji predstavlja pik na

kromatogramu. Vodljivost traženih analita se povećava elektrokemijskim reduciranjem vodljivosti mobilne faze uz pomoć supresora (Kralj, 2017).

**Analiza željeza** je spektrometrijska metoda 1,10-fenantrolinom, kojom se određuje ukupno željezo, ukupno otopljeno željezo i željezo u trovalentnom obliku. Mogućnost mjerenja je na 510 nm (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

### 2.2.2.3. Analize mikrobioloških svojstava

Ukupan broj koliformnih bakterija kao što su *Escherichia coli* i *Enterobacter* određuje se membranskom filtracijom na selektivnoj hranjivoj podlozi Rapid E. coli. U sterilnim uvjetima, upotrebom vakuum pumpe na uređaju za membransku filtraciju se 100 ml uzorka propušta kroz filter papir čija je veličina pora 0,45 µm. Nakon toga, filter papir prenosi se u sterilnu Petrijevu zdjelicu sa selektivnom podlogom te se termostatira u inkubatoru 24 h. Izbroje se ljubičaste i plavo-zelene kolonije pomoću brojača kolonija. Taj broj predstavlja broj kolonija u 100 ml vode (Kralj, 2017).

## 2.2.3. Tehnološka obrada podzemnih voda

Kod obrade vode za ljudsku potrošnju koriste se sljedeći postupci:

- Dezinfekcija vode,
- Koagulacija i flokulacija,
- Filtracija,
- Uklanjanje željeza i mangana,
- Uklanjanje arsena,
- Ionska izmjena,
- Membranski procesi

### 2.2.3.1. Dezinfekcija vode

U vodi se nalaze mikroorganizmi kao što su bakterije, virusi, protozoe i helminti. Oni predstavljaju česte uzročnike bolesti izazvane vodom jer mogu biti zarazni za ljude. Za razliku od njih alge i srodni planktoni uzrokuju okus i miris u vodi. U mikrobiološkom smislu, stanje kakvoće vode utvrđuje se postojanjem "organizama pokazatelja" u vodi, koji upućuju na prisutnost patogenih organizama. Koliformni organizmi se u mnogim zemljama primjenjuju kao "organizmi pokazatelji". Izoliranje i detekcija patogenih bakterija iz vode je povezana s nizom poteškoća, za njihovo dokazivanje koristi se *E. coli* čija prisutnost u vodi znači da ima tvari fekalnog podrijetla, a samim time i patogenih organizama. Test za dokazivanje prisutnosti *E. coli* naziva se "*Escherichia colitest*" koji je zbog raznih sumnji i nelogičnosti u tumačenju negativnih rezultata napušten kao standardni postupak u korist postupka "najvjerojatniji broj bakterija" (NBB). Najvjerojatniji broj bakterija (NBB) *E. coli* ili koliformnih organizama je ona gustoća bakterija koja bi bila najčešće zastupljena u analizi rezultata uzorkovanja. Postupak se provodi matematičkom analizom, a prema propisima u uzorku od 100 ml sirove vode, dopuštena je gustoća od 10 NBB (Gulić, 2003).

Epidemije uzrokovane vodom posljedica su nepravilne obrade sirove vode i neudovoljavanja principima sanitarne tehnike i higijene. Greške u rukovanju uređajima za dezinfekciju vode mogu za posljedicu imati pojavu zaraznih bolesti koje se prenose vodom, kao što su dizenterija, trbušni tifus, paratifus, kolera, infektivni hepatitis, poliomijelitis, tularemija i razni crijevni paraziti. Voda za piće mora biti oslobođena uzročnika zaraznih bolesti kako bi se onemogućila pojava epidemije, a to se postiže odgovarajućom pripremom vode za piće. Kondicioniranje vode upotrebom odgovarajućih fizikalno-kemijskih metoda za obradu vode provodi se u svrhu pripreme vode za piće. Procesi filtracije vode služe za uklanjanje grubih disperzija u vodi. Procesi koagulacije i flokulacije vode se koriste za uklanjanje koloidnih disperzija koje se nalaze u vodi. Zatim se provodi dezinfekcija vode koja se u slučaju visokokvalitetne podzemne vode koristi i kao jedina metoda za obradu vode. Dezinfekciju je moguće provoditi samo u bistroj vodi jer pri ovom procesu i malo zamućenje smeta te može značajno narušiti učinkovitost procesa. Metode dezinfekcije vode uključuju: termičke metode, metode s upotrebom jakih oksidacijskih sredstava (klor i ozon), oligodinamske metode (dezinfekcija srebrom) i fizikalne metode (ultrazvuk, UV-zračenje, ultrafiltracija). U novije vrijeme sve veću primjenu u dezinfekcije vode za piće pronalaze fizikalne metode (Mijatović i Matošić, 2007).

#### 2.2.3.2. Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su procesi kojima se iz vode izdvajaju suspendirane čestice čija je brzina prirodnog taloženja jako mala da bi došlo do efikasnog bistrenja. Mutna sirova voda sadrži čvrste čestice koje mogu biti dovoljno velike da se mogu statički mirno taložiti ili suspendirane čestice koje se ne mogu lako taložiti na dno. Veliki dio čvrstih netaložljivih čestica može biti koloidan. Sve koloidne čestice na površini su negativno nabijene i odbijaju susjedne koloidne čestice, zbog toga se ne mogu taložiti budući da zbog svog negativnog naboja nemaju mogućnost sljepljivanja i stvaranja većih pahuljica (Kemer, 2005).

Koloidne čestice malih dimenzija koje su prisutne u vodi i imaju negativan površinski naboj, uzrokuju veliku postojanost koloidne suspenzije. Osnovna funkcija koagulacije je destabilizacija, agregacija i međusobno povezivanje koloida u česticu koja će se izdvojiti u uvjetima odgovarajuće brzine, djelovanjem sile teže. Zbog toga se na suspenziju djeluje dodatnim kemijskim sredstvima koji se nazivaju koagulantima (Gulić, 2003).

Flokulacija je proces u kojem se neutralizacija naboja koloidnih čestica i njihovo uklanjanje odvijaju pomoću sredstava za flokulaciju koji se nazivaju flokulanti. Flokulanti s koloidno dispergiranim česticama tvore veće aglomerate koji se nazivaju flokule i mogu se lakše ukloniti iz vode procesima sedimentacije ili filtracije (Mijatović i Matošić, 2007).

### 2.2.3.3. Filtracija vode

Filtracija je proces kondicioniranja vode tijekom kojeg voda protječe kroz neku poroznu sredinu pri čemu se uklanjaju suspendirane tvari, smanjuje broj bakterija i drugih mikroorganizama te može doći i do promjene kemijskih svojstava vode. Ovisno o veličini čestica, filtracija može biti površinska i dubinska. Do površinske filtracije dolazi u slučaju kada je veličina tvari suspendiranih u vodi veća od pora filtarske sredine jer se tada tvari zadržavaju po površini filtra. Kada su čestice suspendiranih tvari manje od pora filtra, zadržavaju se unutar porozne sredine i na taj način dolazi do dubinske filtracije (Gulić, 2003).

Prema Mijatoviću i Matošiću, osnovni zadaci filtracije su:

- Uklanjanje čvrstih netopljivih tvari koje mogu plivati, lebdjeti ili tonuti u vodi, a organskog su ili anorganskog podrijetla,
- Uklanjanje flokula nastalih procesom flokulacije vode,
- Uklanjanje taloga nastalog mekšanjem vode kemijskim taložnim sredstvima,
- Uklanjanje taloga hidroksida nastalih pri uklanjanju spojeva Fe i Mn iz vode.

Danas se uglavnom primjenjuju brzi filtri koji po svojoj konstrukciji mogu biti otvoreni i zatvoreni, a prema primjeni mogu biti jednostupanjski ili višestupanjski. Brze filtre karakterizira brža filtracija, mogućnost pranja filtracijskog sloja te veća sposobnost zadržavanja filtriranog taloga. Odstranjivanje suspendiranih čestica iz vode u brzim filtrima može se temeljiti na mehaničkom

uklanjanju grubih čestica, na taložnom djelovanju, katalitičkoj i adsorptivnoj sposobnosti, kemijskom i biološkom djelovanju.

#### 2.2.3.4. Uklanjanje željeza i mangana

U podzemnim vodama željezo i mangan se nalaze u dvovalentnom stanju. Kod vode koja je siromašna kisikom, tijekom njenog prolaska kroz slojeve tla, dolazi do otapanja ova dva kemijska elementa. Deferizacija i demanganizacija odnosno uklanjanje željeza i mangana su vrlo važni postupci u tehnologiji vode jer navedeni elementi u vodi smetaju kod gotovo svih tehnoloških procesa. Način deferizacije vode ovisi o količini i obliku u kojem se željezo nalazi. Željezo se u podzemnim vodama najčešće nalazi u obliku  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , a slabije kao  $\text{FeSO}_4$ , kada je ovakvo željezo vezano anorganski ono se najčešće uklanja oksidacijom sa zrakom. Željezo koje je u koloidnoj otopini vezano na organske spojeve (željezni humat) mora se oksidirati jačim sredstvima npr  $\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  ili ionskim izmjenjivačima (Mijatović i Matošić, 2007).

Uklanjanje željeza iz vode, koje je dvovalentno i anorganski vezano, provodi se oksidacijom kisikom u dvije faze:

- Oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  tj. prevođenje u formu teško topivog oksihidrata
- Odvajanje filtracijom flokula željeznog oksihidrata.

Oksidacija  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  se najčešće provodi kisikom iz zraka na način da se zrak propuhuje kroz vodu pod tlakom ili se voda raspršuje u struji zraka.

Iako željezo i mangan imaju slična kemijska svojstva njihovo zajedničko odvajanje nije uvijek moguće. Mangan se u vodi najčešće nalazi kao  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ , rjeđe kao sulfat ili humat, i on se također uklanja oksidacijom pomoću kisika iz zraka. Pri uklanjanju mangana, dolazi do stvaranja taloga kojeg zatim treba istaložiti po pješčanom filtru. Osim kemijske oksidacije zrakom, provodi se još i biološka oksidacija željeza i mangana koja je naročito pogodna za uklanjanje mangana budući da je u tom slučaju kemijska oksidacija kisikom spora i zahtjeva povećanje pH vrijednosti. Biološka oksidacija se provodi pomoću mikroorganizama koji oksidiraju Fe i Mn, najčešće se koriste mikroorganizmi iz skupine *Siderocapsa*. Mobilizacija mikroorganizama se odvija u posebnom pješčanom filtru (Mijatović i Matošić, 2007).

### 2.3. STATISTIKA

Statistika je znanstvena disciplina koja na organiziran način prikuplja, odabire, grupira, prezentira, analizira podatke i interpretira rezultate provedene analize. Koristi se u raznim segmentima društva. Statističke metode i tehnike se koriste u ekonomiji na razini poduzeća i na makroekonomskoj razini. Statistika se dijeli na inferencijalnu i deskriptivnu statistiku (Lulić, 2014).

## Deskriptivna ili opisna statistika

Opisna statistika se temelji na potpunom obuhvatu statističkog skupa, za razliku od inferencijalne statistike koja se temelji na dijelu (uzorku) jedinica izabranih iz cjelovitog statističkog skupa kojim se uz pomoć odgovarajućih statističkih metoda i tehnika donose zaključci o cijelom statističkom skupu. Kod opisne statistike obuhvaćen je cijeli skup na kojem se temelji ova statistika, ona masu podataka skupa organizirano prikuplja, odabire, grupira, prezentira i interpretira dobivene rezultate analize. Na ovaj način, sirova statistička građa se svodi na jednostavniju i lakše razumljivu formu. Ako su statističkom analizom obuhvaćeni svi elementi nekog skupa govorimo o populaciji, a ako su za statističku analizu odabrani samo reprezentativni ili slučajnim izborom dobiveni podaci, govorimo o uzorku iz populacije ili cijelog skupa (Lulić, 2014).

### 2.3.1. Aritmetička sredina

Aritmetička sredina (eng. arithmetic mean) niza podataka  $x_1, x_2, \dots, x_n$  iz varijable  $X$  definirana je izrazom:

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Aritmetička sredina je numerička karakteristika koja spada u mjere centralne tendencije, tj. ona mjeri "srednju vrijednost" podataka (Benšić i Šuvak, 2013).

### 2.3.2. Standardna devijacija

Varijanca i standardna devijacija spadaju u grupu mjera raspršenosti podataka. Karakteriziraju raspršenost podataka oko aritmetičke sredine.

Varijanca niza izmjerenih vrijednosti  $x_1, x_2, \dots, x_n$  varijable X definirana je izrazom:

$$\bar{s}_n^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2$$

Standardna devijacija populacije je kvadratni korijen varijance:

$$\bar{s}_n = \sqrt{\bar{s}_n^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2}$$

Korigirana standardna devijacija uzorka s kojom se procjenjuje standardna devijacija populacije:

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

### 2.3.3. Koeficijent varijabilnosti

Koeficijent varijabilnosti je odstupanje od aritmetičke sredine koje se izražava u postocima (%). Koeficijent varijacije spada u potpune relativne mjere raspršenosti jer obuhvaća sve elemente odabranog statičkog niza (Lulić, 2014).

$$\frac{\bar{s}_n}{\bar{X}_n} \times 100 [\%]$$

Koeficijent varijabilnosti objašnjava koliko je odstupanje minimalne i maksimalne vrijednosti u skupu podataka od srednje vrijednosti (Vasilj, 2016).

### 2.3.4. Koeficijent korelacije

Koeficijent korelacije je jedna numerička karakteristika dvodimenzionalnog slučajnog vektora koja služi za analizu zavisnosti među njegovim komponentama.

Neka je  $(X, Y)$  dvodimenzionalan slučajni vektor kojemu svaka komponenta ima varijancu, a koeficijent korelacije je broj definiran sljedećim izrazom:

$$\rho_{XY} = \frac{E(X-\mu)(Y-\nu)}{\sigma_X \sigma_Y}$$

gdje su:  $\mu = EX$ ,  $\nu = EY$ ,  $\sigma_X = \sqrt{VarX}$ ,  $\sigma_Y = \sqrt{VarY}$ .

O koeficijentu korelacije je dobro znati sljedeće činjenice:

- $\rho_{XY} \in [-1, 1]$
- ako su  $X$  i  $Y$  nezavisne slučajne varijable tada je  $\rho_{XY} = 0$
- $Y = aX + b$ , gdje je  $a > 0$ , onda i samo onda ako je  $\rho_{XY} = 1$
- $Y = aX + b$ , gdje je  $a < 0$ , onda i samo onda ako je  $\rho_{XY} = -1$ .

Ako je  $\rho_{XY} = 0$ , kažemo da su slučajne varijable  $X$  i  $Y$  nekolinearne.

Navedena svojstva koeficijenta korelacije upućuju na činjenicu da zavisnost između slučajnih varijabli  $X$  i  $Y$  možemo potvrditi ako pokažemo da je njihov koeficijent korelacije različit od 0.

Ako je koeficijent korelacije 1 ili -1, onda znamo i tip veze između  $X$  i  $Y$ , tj, u tim slučajevima radi se o linearnoj vezi (Benšić i Šuvak, 2013).



## 2.4. KEMOMETRIJSKE METODE ANALIZE

Kemometrija je definirana kao kemijska disciplina koja pomoću matematičkih i statističkih metoda oblikuje ili odabire optimalan mjeriteljski postupak (eksperiment) te omogućuje dobivanje maksimalnog broja informacija analizom što manjeg broja podataka iz cjelokupnog seta podataka (Mathias, 2007; Petersen, 2007).

Cilj svih istraživanja je dobiti valjane podatke, a valjani podaci su oni koje dobijemo mjerenjem. Ti podaci pokazuju pravu sliku i značajni su za kemometrijsku obradu. Kemometrija je od velike pomoći istraživačima, koji žele u što kraćem vremenu nešto naučiti i dobiti potrebne informacije (Miller i Miller, 2000).

Kemometrija se najčešće koristi u analizi skupa podataka i prepoznavanju matematičkih modela. Područja u kojima se kemometrija primjenjuje mogu se podijeliti u četiri grupe. Prva grupa metoda je postupak koji omogućava prikupljanje valjanih podataka, u drugoj grupi su metode odabira vrijednih informacija koje se dobiju iz valjanih podataka, zatim u trećoj grupi su metode analize spektroskopskih podataka i metode usporedbe, a u četvrtoj grupi su metode umjetne inteligencije. Kemometrijske metode poput umjeravanja velikog broja slučajnih varijabli svakodnevno se koriste u kontroli kvalitete kao i u praćenju procesa proizvodnje (Wold i Sjöström, 1998).

Pri obradi podataka u ovom radu korištene su dvije kemometrijske tehnike, a to su analiza glavnih komponenti (eng. *Principal component analysis*, PCA) i klsterska analiza (eng. *Cluster analysis*, CA).

### 2.4.1. Analiza glavnih komponenti

Analiza glavnih komponenti je statistička metoda čija upotreba je najčešće za obradu podataka s više varijabli. Cilj ove metode je analiza korelacija unutar jednog skupa varijabli, posljedične redukcije dimenzionalnosti prostora i objasniti što više varijabilnosti u analiziranom setu podataka pomoću što manjeg broja varijabli. Ukoliko varijable nisu u korelaciji ne koristi se metoda glavnih komponenti. Kada su u pitanju složena istraživanja, ova metoda se koristi kako bi se pojednostavili signali i pripremili za obradu. Metoda glavnih komponenti se temelji na statistici drugoga reda (Miller i Miller, 2000).

Svojstvene varijable su varijance glavnih komponenti. Svakom komponentom cilj je izdvojiti maksimalnu varijancu iz seta podataka. Kumulativna varijanca koju opisuju svojstvene varijable iznosi 100%, a za statistički značajan opis varijabilnosti podataka potrebno je uzeti u razmatranje varijable čija kumulativna varijanca iznosi 95%.

Prvom glavnom komponentom objašnjen je najveći postotak ukupne varijance, a posljednjom komponentom najmanji. Pomoću glavnih komponenti dobije se matematički jedinstveno rješenje koje točno reproducira promatranu korelacijsku matricu, ako se zadrže sve komponente. Budući da su komponente ortogonalne, njihova upotreba u analizama može znatno olakšati tumačenje rezultata (Rajčić, 2015).

## **2.4.2. Klasterska analiza**

Ova analiza predstavlja postupak utvrđivanja relativno homogenih grupa objekata. Klasificira objekte u skupine na način da je svaka skupina homogena s obzirom na određene varijable, a svaka skupina je različita od druge s obzirom na te iste varijable. Provođenjem ove analize dobiju se klasteri tako što se međusobno najbliži objekti grupiraju u isti klaster. Riječ klaster dolazi od eng. *cluster* što označava skupinu istovrsnih elemenata. Na početku analize nije poznat konačan broj grupa kao ni grupna pripadnost objekata. Predmet klasterske analize su najčešće objekti, a ne varijable. Njezin cilj je utvrđivanje homogenih grupa ili klastera. Klasterska analiza mora odgovoriti na temeljna pitanja kao što su: kako mjeriti sličnost među objektima, kako formirati klastere i koji je konačan broj klastera. Unutar klasterske analize postoji veliki broj različitih algoritama koji u principu odgovaraju na iste probleme (Kapetanović, 2015).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

## **3.1. ZADATAK**

Cilj rada je bio primjenom kemometrijskih metoda analize (metode glavnih komponenti i klusterske analize) te deskriptivne statistike, objasniti vezu između izmjerenih vrijednosti parametara u velikim setovima podataka, opisati varijabilnost pojedinih sastojaka i svojstava vode. Podaci su dobiveni laboratorijskom analizom podzemnih voda Osječko-baranjske županije u sklopu redovitih analiza koje je provodio Zavod za javno zdravstvo u Osijeku 2012. godine. Uzorci podzemnih voda su uzorkovani na 21 vodocrpilištu iz 2-5 bunara po vodocrpilištu i dobivene su vrijednosti 133 parametra kakvoće vode za ljudsku potrošnju.

Pojedine analize na izabranim uzorcima vode u Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, ponovljene su radi boljeg razumijevanja i svladavanja osnovnih principa primjene analitičkih metoda.

## **3.2. MATERIJAL I METODE**

Uzorci vode koji su se analizirali u Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije su bili uzorci podzemnih voda Osječko-baranjske županije koji su uzorkovani iz 2-5 bunara po vodocrpilištu. Ukupno je analizirana voda u uzorcima prikupljenim u 21 vodocrpilištu.

### **3.2.1. Uzorkovanje**

Uzorkovanje na vodocrpilištu se provodi tako da se uzorci vode uzmu u prethodno pripremljene staklene boce od 500 ili 1000 ml. Za mikrobiološke analize boce je potrebno prethodno sterilizirati, a za analize biokemijske potrošnje kisika i otopljeni kisik koriste se boce po Winkleru.



Slika 2: Boca po Winkleru

### 3.2.2. Analitičke metode

U Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije analizirana su organoleptička svojstva vode (okus, miris, boja, mutnoća), fizikalno-kemijska svojstva (temperatura, pH, elektrovodljivost, alkalometrija, organske tvari, klor, željezo, metali, tvrdoća i ukupna tvrdoća, anionski i neionski detergentsi, silikati i vodikov sulfid, ionska kromatografija), te su analizirana mikrobiološka svojstva kao što su određivanje patogenih i drugih mikroorganizama. Neke od provedenih analiza i svojstva s najvećom varijabilnošću bit će opisana u daljnjem tekstu.

### 3.2.2.1. Analiza mutnoće

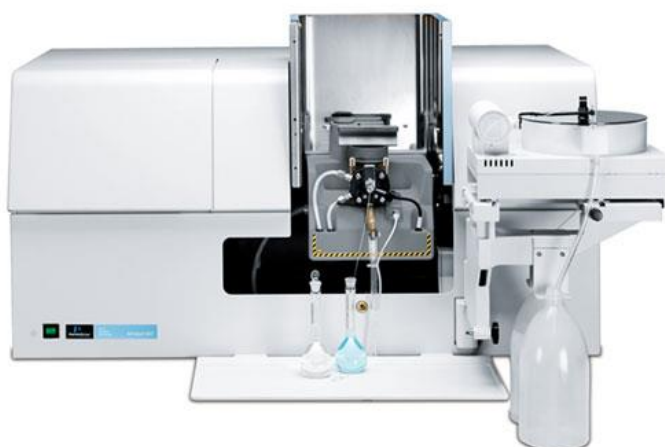
Za određivanje mutnoće koje je provedeno prema HRN EN ISO 7027:2011 koristi se uređaj turbidimetar TURB 355 IR (Slika 2) koji je prethodno kalibriran standardnim certificiranim otopinama od 0,02, 10 i 1000 NTU. Uređaj radi na principu nefelometrijskog određivanja mutnoće budući da se rezultat izražava u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU, engl. Nephelometric Turbidity Units). Mjeri se intenzitet elastično raspršenog zračenja na koloidnim česticama pod kutom koji iznosi 90° u odnosu na smjer ulazne zrake (Kralj, 2017).



Slika 3: Turbidimetar TURB 355 IR

### 3.2.2.2. Analiza mangana i željeza

Mangan i željezo se određuju prema normiranim metodama. Za određivanje mangana se koristi normirana metoda DIN 38406-33, a za željezo DIN 38406-32. Uređaj pomoću kojega se analiza provodi naziva se Analyst 800 (Slika 5) uz koji se koristi WinLab Software. Rezultati se izražavaju u  $\mu\text{g/l}$ . Mjerenje koncentracije određenog elementa u uzorku radi se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Uzorak je potrebno prevesti u pogodno stanje raspršivanjem u plamen tada će uzorak vaporizirati i atomizirati. Pri određivanju Mn i Fe koristi se plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (FAAS) kod koje se u plamenu ispari otapalo i uzorak razdvoji na sastavne atome. Ovisno o elementu koji se određuje odabire se šuplja katodna lampa i kada svjetlost s lampe prolazi kroz paru atoma, atomi koji se određuju apsorbiraju svjetlost s lampe. To se mjeri pomoću detektora, a koristi se za izračunavanje koncentracije elemenata u uzorku.



Slika 4: Analyst 800

### 3.2.2.3. Analiza ukupnih suspenzija

Ukupne suspenzije čine sumu mobilnih iona, minerala, soli ili metala otopljenih u vodi. To je parametar koji je direktno povezan s čistoćom uzorka vode koji se promatra. Kod određivanja ukupnih suspenzija koristi se laboratorijski mikroprocesni konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy S30 (Slika 4). Ukupno otopljene tvari u vodi izražavaju se u mg/l.



Slika 5: Konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy S30



### 3.2.2.4. Analiza kationa i aniona pomoću ionske kromatografije

Ionskom kromatografijom (Ion Chromatography - IC) se provodi analiza kationa (Na, K, Ca, Mg i NH<sub>3</sub>) i aniona (klorida, nitrata, nitrita, fosfata, fluorida i sulfata) ispitivanih uzoraka vode. Za katione se primjenjuje metoda HRN EN ISO 14911:2001, a za anione HRN EN ISO 10304-1:2009. Uređaj koji se koristi za analizu je ICS-3000 (Slika 5), a on se sastoji od DP dual-pump gradijent pumpi, EG eluent generatora, također ima i injektorski ventil s petljom u DC modulu, a kroz taj ventil prolazi uzorak. Ostali dijelovi uređaja su predkolona, kolona, supresor, konduktometrijski detektor i AS 40 autoinjektor. Podaci dobiveni analizom su obrađeni računalno pomoću softwera Chromeleon Chromatography Workstation, verzija 6.8. (Kralj, 2017).



Slika 6: ICS-3000 uređaj za kromatografiju

### **3.2.3. Statistička obrada podataka**

Za set podataka dobiven analizom vode provedena je i osnovna statistička analiza. Određena je srednja vrijednost, standardna devijacija, te koeficijenti varijabilnosti i korelacije. Nakon toga su primijenjene kemometrijske metode: analiza glavnih komponentata (PCA) i klasteraska analiza (CA). Statistička obrada podataka je provedena pomoću programskog paketa Statistica, verzija 12.

## **4. REZULTATI**

## 4.1. DESKRIPTIVNA STATISTIKA

Za 34 parametra kakvoće vode sa 21 vodocrpilišta uzete su samo srednje vrijednosti za svako vodocrpilište (Tablica 1, 2 i 3). U sirovom setu podataka kod vrijednosti koje su bile manje od Pravilnikom dopuštene (NN 125/17), uzeta je najmanja moguća vrijednost, npr. <0,2 uzeto da je vrijednost koncentracije ili svojstva jednaka 0,1. Kod svojstva mirisa, za nebrojčani podatak da mirisa nema, označeno je s 0, a gdje je miris bio prisutan, označeno je s 1 (na grafu umjesto 1 piše 10 radi boljeg prikaza).

U Tablici 1 prikazane su sljedeće srednje vrijednosti svojstava vode: temperatura, mutnoća, miris, pH vrijednost, elektrovodljivost, kalijev permanganat, sumporovodik, amonijak, nitriti, nitrati i hidrogenkarbonat.

U Tablici 2 prikazane su sljedeće vrijednosti svojstava vode: fluor, kalcij, kalij, natrij, magnezij, fosfati, silikati, kloridi, sulfati, arsen, željezo i mangan.

U Tablici 3 prikazane su sljedeće vrijednosti svojstava vode: anionski tenzidi, dikloretan, trikloreten, tetrakloreten, ukupni koliformi, *E. coli*, UB-37 °C/48 h, UB-22 °C/72 h, enterokoki, *Ps. Aeruginosa* i *Cl. Perfringers*.

**Tablica 1:** Srednje vrijednosti parametara kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta u Osječko-baranjskoj županiji – 1. dio

	T (°C)	Mu (NTU)	Mi	pH	Ev (μS/cm pri 20 °C)	KMnO <sub>4</sub> (mg/L O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> S (mg/L H <sub>2</sub> S)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1	14,18	15,0	10	7,31	1031,75	3,41	0,03	2,1	0,03	2,9	595,5
2	14,68	1,13	1	7,30	769,25	0,83	0,02	0,08	0,03	15,38	518,5
3	14,65	34,12	10	7,23	721,5	77,92	0,02	1,8	0,03	2,9	551,5
4	12,55	20,75	1	8,04	304,25	2,31	0,02	0,08	0,04	4,75	180,5
5	13,28	10,41	10	7,17	884,5	4,58	0,02	1,59	0,03	2,9	605,25
6	12,9	2,92	1	7,23	623,75	1,09	0,02	0,08	0,03	3,18	393,5
7	12,6	1,92	1	7,45	376,25	1,06	0,02	0,08	0,03	6,25	234,5
8	10,53	1,8	1	7,39	409,75	1,45	0,02	0,08	0,03	4,98	250,25
9	14,35	1,12	1	7,40	504,25	0,80	0,02	0,08	0,03	25,75	284
10	13,35	27,49	1	7,37	910,5	2,12	0,02	0,67	0,03	2,9	594,25
11	15,0	13,9	1	7,38	868,75	2,19	0,02	1,19	0,03	2,9	599,5
12	13,85	1,82	1	7,82	613,5	1,67	0,02	0,45	0,04	2,9	430
13	11,8	1,16	1	6,94	320	0,83	0,02	0,08	0,03	6,75	233
14	14,7	2,78	1	7,58	674	1,33	0,02	0,45	0,04	2,9	444,5
15	14,35	2,39	1	7,51	702	1,61	0,02	0,51	0,03	2,9	479
16	13,2	1,44	1	7,55	708,5	1,77	0,02	0,44	0,04	2,9	527,5
17	14,3	3,72	1	7,40	778,5	1,23	0,02	0,16	0,03	2,9	562
18	13,0	9,58	1	7,72	819	3,55	0,02	1,01	0,04	2,9	603,5
19	13,35	6,06	1	7,31	863	1,42	0,02	0,08	0,03	2,9	529
20	15,05	5,35	1	7,71	637,5	0,70	0,02	0,41	0,04	2,9	470,5
21	12,25	1,96	1	6,69	312	2,64	0,02	0,08	0,03	9,2	217,5

**Tablica 2:** Srednje vrijednosti parametara kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta u Osječko-baranjskoj županiji – 2. dio

	F <sup>-</sup> (µg/L F <sup>-</sup> )	Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/L Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	K <sup>+</sup> (mg/L K <sup>+</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/L Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	SiO <sub>2</sub> (mg/L SiO <sub>2</sub> )	Cl <sup>-</sup> (mg/L Cl <sup>-</sup> )	SO <sub>4</sub> <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L SO <sub>4</sub> <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	As (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)
1	129,68	105	1,21	84	32,5	131,75	16,98	53,75	31,5	143,80	2053,25	107,84
2	252,5	82,75	1,63	18,5	45,5	37,5	14,18	13,25	19,5	0,41	30,75	14,93
3	134,5	98,75	1,64	18,25	27,25	80	17,27	3,63	4,5	33,57	4214,75	141,33
4	99	40	2,23	8,3	9,41	39,25	4,72	8,9	22,75	1,57	393,33	35,25
5	51,5	106	3,5	53	26,25	70,75	16,37	3,75	4,5	80,75	2771,75	135,68
6	210	90	1,83	11	24,25	33	20,62	8,1	6,43	1,94	1079,75	212,1
7	142	44,75	2,48	15,75	12,75	42,25	15,32	3,48	21,25	1,08	84,67	8,33
8	182,5	60,25	2,33	13,75	9,8	49	16,87	3,05	21	0,48	38,58	9,63
9	187,5	63,25	0,94	12,25	20,5	37,25	22,18	11,75	8,63	0,56	24,25	11,76
10	118,5	118,25	3,8	27	43,5	40,25	16,5	14,25	25	32,33	2999	201,93
11	158	92,25	2,09	48,18	37	74,75	15,08	6,25	4,5	37,81	1149	123,25
12	340	26,5	0,73	114	11	165,5	10,74	4,8	4,5	35,55	221,5	50,65
13	135	39,5	0,85	11	13,5	24	16,45	7	6,7	0,77	166	109,5
14	84	81,5	0,84	26,5	31	30	18,8	3,05	4,85	1,06	549,5	95
15	410	52	1,05	94	20	135,5	11,92	3,9	4,5	31,6	697	71,85
16	210	71	0,87	63	25	52,5	6,48	3,4	4,5	48,45	618,5	85,8
17	102,5	105	0,65	24	36,5	29	24,9	6,15	8,15	27,2	871,5	244,35
18	275	39	1,05	148	15,5	364,5	4,35	4,1	4,5	188,9	817,5	35,5
19	104,85	126,5	1,25	12	35,5	23,5	17,15	29,5	28	6,95	1169	401,15
20	210	42	0,77	86	17	108	4,88	3,45	4,5	58,5	696,5	75,85
21	94,5	34	0,60	16,5	12	44	24,35	6,1	7,25	2,29	136	11,65

**Tablica 3:** Srednje vrijednosti parametara kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta u Osječko-baranjskoj županiji – 3. dio

	An. Ten ( $\mu\text{g/L}$ )	Dikloreten ( $\mu\text{g/L}$ )	Trikloreten ( $\mu\text{g/L}$ )	Tetrakloreten ( $\mu\text{g/L}$ )	Uk.koliformi (n/100 mL)	E. coli (n/100 mL)	UB- 37 $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ (cfu/1 mL)	UB- 22 $^{\circ}\text{C}/72\text{h}$ (cfu/1 mL)	Enterokoki (cfu/100mL)	Ps. Aerug (cfu/100mL)	Cl. perfr. (cfu/100mL)
1	55,5	0,02	0,01	0,01	0	0	0,25	10,5	0	0	0
2	49	0,03	0,01	0,08	0	0	0,25	0,5	0	0	0
3	49	0,03	0,01	0,01	0	0	6,25	10,5	0	0	0
4	49	0,02	0,01	0,01	169	60	267,5	1085	46,75	34,25	36,25
5	49	0,03	0,01	0,01	0	0	1,25	29,5	0	0	0
6	49	0,02	0,01	0,01	3,25	0	1,25	3,25	0	0	0
7	49	0,02	0,01	0,01	30,75	10,75	14	132,5	6	15	2,5
8	49	0,04	0,01	0,01	42	18,75	14,75	209,25	12	36,75	1,25
9	49	0,02	0,01	0,01	1,5	0	2,75	10	0	0	0
10	49	0,03	0,16	0,01	0	0	0,25	1,75	0	0	0
11	49	0,29	0,13	0,13	0	0	3,25	2,75	0	0	0
12	49	0,02	0,01	0,01	0	0	7,5	14	0	0	0
13	49	0,02	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0
14	49	0,02	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0
15	49	0,02	0,01	0,01	0	0	1,5	2,5	0	0	0
16	49	0,02	0,01	0,01	0	0	11	16,5	0	0	0
17	49	0,02	0,01	0,01	0	0	2	8	0	0	0
18	49	0,02	0,01	0,01	0	0	13	21	0	0	0
19	49	0,02	0,01	0,01	0	0	0	1,5	0	0	0
20	49	0,02	0,01	0,01	0	0	0,5	0	0	0	0
21	49	0,02	0,01	0,01	0	0	158	166,5	51,5	5	4

Deskriptivna statistička analiza 34 pokazatelja kakvoće podzemne vode načinjena je tako što su određene srednje vrijednosti, standardne devijacije i koeficijenti varijabilnosti za izmjerene vrijednosti u uzorcima vode uzetim s 21 vodocrpilišta (Tablica 4 i 5).

Iz Tablice 4 vidimo da je izmjerena prosječna temperatura vode s 21 vodocrpilišta 13,519 °C uz varijabilnost od 8,638%. S pouzdanošću od 95% možemo relevantnim smatrati sve temperature vode u rasponu od 12,988 do 14,051 °C. Ostale temperature značajnije odstupaju od srednje vrijednosti i time povećavaju varijabilnost skupa izmjerenih podataka koji su analizirani u ovom radu. Ipak, ukupna varijabilnost je značajno ispod varijabilnosti od 10% što temperaturu vode u vodocrpilištima čini prilično homogenim skupom podataka. To znači da se temperatura vode između 21 vodocrpilišta razlikuje svega 10% u prosjeku.

Za razliku od toga, mutnoća i miris variraju 118,308% i 250,998% što ih čini nepouzdanim prediktorima za izračunavanje ostalih vrijednosti i donošenje relevantnih zaključaka o ostalim veličinama.

Srednja vrijednost za pH vrijednost vode s 21 vodocrpilišta je 7,401 uz ukupnu varijabilnost od 3,935%, te možemo zaključiti da pH vrijednost vode u vodocrpilištima čini homogen skup podataka. Sumporovodik s varijabilnošću od 6,786% i anionski tenzidi s varijabilnošću od 2,877% također pokazuju homogenost skupa podataka budući da im je ukupna varijabilnost znatno manja od 10%.

Ostala svojstva u Tablici 4 i Tablici 5 variraju znatno više od 10% kao npr. kalijev permanganat koji ima koeficijent varijabilnosti 305,251%, ukupni koliformi s koeficijentom varijabilnosti 320,974%, *E. coli* s koeficijentom varijabilnosti 318,523%, *Cl. Perfringens* s koeficijentom varijabilnosti 376,665% itd. Zbog toga su nepouzdan prediktori za izračunavanje ostalih vrijednosti i donošenje relevantnih zaključaka o ostalim veličinama.



**Tablica 4:** Deskriptivna statistička analiza 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta u Osječko baranjskoj županiji – 1.dio

Variable	Descriptive Statistics (Vodocrpilista_OSB_21)									
	Valid N	Mean	Confidence -95,000%	Confidence 95,000%	Minimum	Maximum	Std.Dev.	Confidence SD -95,000%	Confidence SD +95,000%	Coef.Var.
T (°C)	21	13,519	12,988	14,051	10,525	15,050	1,168	0,893	1,686	8,638
Mu (NTU)	21	7,942	3,665	12,218	1,115	34,120	9,395	7,188	13,568	118,308
Mi	21	0,143	-0,020	0,306	0,000	1,000	0,359	0,274	0,518	250,998
pH	21	7,401	7,269	7,534	6,690	8,035	0,291	0,223	0,421	3,935
Ev ( $\mu\text{S/cm pri } 20\text{ }^\circ\text{C}$ )	21	658,690	560,528	756,853	304,250	1031,750	215,649	164,985	311,413	32,739
KMnO <sub>4</sub> (mg/L O <sub>2</sub> )	21	5,450	-2,123	13,023	0,695	77,920	16,636	12,728	24,024	305,251
H <sub>2</sub> S (mg/L H <sub>2</sub> S)	21	0,019	0,019	0,020	0,019	0,024	0,001	0,001	0,002	6,786
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	21	0,546	0,261	0,832	0,075	2,100	0,628	0,480	0,906	114,877
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	21	0,034	0,032	0,035	0,027	0,042	0,003	0,003	0,005	10,120
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	21	5,425	2,896	7,954	2,900	25,750	5,556	4,251	8,023	102,416
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	21	443,036	375,266	510,806	180,500	605,250	148,882	113,903	214,996	33,605
F <sup>-</sup> ( $\mu\text{g/L F}^-$ )	21	172,930	132,460	213,399	51,500	410,000	88,906	68,018	128,386	51,412
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/L Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	21	72,298	58,253	86,342	26,500	126,500	30,853	23,605	44,554	42,675
K <sup>+</sup> (mg/L K <sup>+</sup> )	21	1,538	1,122	1,954	0,601	3,800	0,914	0,699	1,320	59,435
Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	21	43,094	24,805	61,383	8,300	148,000	40,178	30,738	58,019	93,232
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/L Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	21	24,081	18,940	29,223	9,408	45,500	11,295	8,642	16,311	46,905
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	21	76,774	41,568	111,980	23,500	364,500	77,343	59,172	111,688	100,741
SiO <sub>2</sub> (mg/L SiO <sub>2</sub> )	21	15,052	12,303	17,800	4,345	24,900	6,038	4,619	8,719	40,114
Cl <sup>-</sup> (mg/L Cl <sup>-</sup> )	21	9,600	4,229	14,971	3,050	53,750	11,800	9,028	17,041	122,920
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	21	11,762	7,502	16,022	4,500	31,500	9,358	7,160	13,514	79,563
As ( $\mu\text{g/L}$ )	21	35,026	12,368	57,684	0,405	188,900	49,777	38,082	71,881	142,114
Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	21	989,623	477,797	1501,449	24,250	4214,750	1124,411	860,241	1623,728	113,620
Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	21	103,967	59,645	148,289	8,333	401,150	97,370	74,494	140,609	93,655
An. Ten ( $\mu\text{g/L}$ )	21	49,310	48,664	49,955	49,000	55,500	1,418	1,085	2,048	2,877

**Tablica 5:** Deskriptivna statistička analiza 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta u Osječko baranjskoj županiji – 2.dio

Variable	Descriptive Statistics (Vodocrpilista_OS_21)									
	Valid N	Mean	Confidence -95,000%	Confidence 95,000%	Minimum	Maximum	Std.Dev.	Confidence SD -95,000%	Confidence SD +95,000%	Coef.Var.
Dikloretan ( $\mu\text{g/L}$ )	21	0,034	0,007	0,061	0,019	0,290	0,059	0,045	0,085	172,037
Trikloretan ( $\mu\text{g/L}$ )	21	0,022	0,003	0,040	0,009	0,157	0,041	0,031	0,059	186,289
Tetrakloretan ( $\mu\text{g/L}$ )	21	0,018	0,005	0,031	0,009	0,129	0,029	0,022	0,042	164,056
Uk.koliformi ( $n/100\text{ mL}$ )	21	11,738	-5,412	28,888	0,000	169,000	37,676	28,825	54,407	320,974
<i>E. coli</i> ( $n/100\text{ mL}$ )	21	4,262	-1,917	10,441	0,000	60,000	13,575	10,386	19,603	318,523
UB-37°C /48h ( $\text{cfu}/1\text{ mL}$ )	21	24,060	-5,649	53,768	0,000	267,500	65,265	49,932	94,248	271,266
UB- 22°C /72h ( $\text{cfu}/1\text{ mL}$ )	21	82,167	-25,874	190,207	0,000	1085,000	237,350	181,587	342,750	288,865
Enterokoki ( $\text{cfu}/100\text{mL}$ )	21	5,536	-1,196	12,268	0,000	51,500	14,789	11,314	21,356	267,156
<i>Ps. Aerug</i> ( $\text{cfu}/100\text{mL}$ )	21	4,333	-0,632	9,298	0,000	36,750	10,907	8,345	15,751	251,702
<i>Cl. perfr.</i> ( $\text{cfu}/100\text{mL}$ )	21	2,095	-1,497	5,688	0,000	36,250	7,892	6,038	11,397	376,665

U tablici 6 prikazani su korelacijski odnosi između 12 parametara kakvoće vode. Pomoću koeficijenata korelacije moguće je uočiti nisku ili visoku korelaciju.

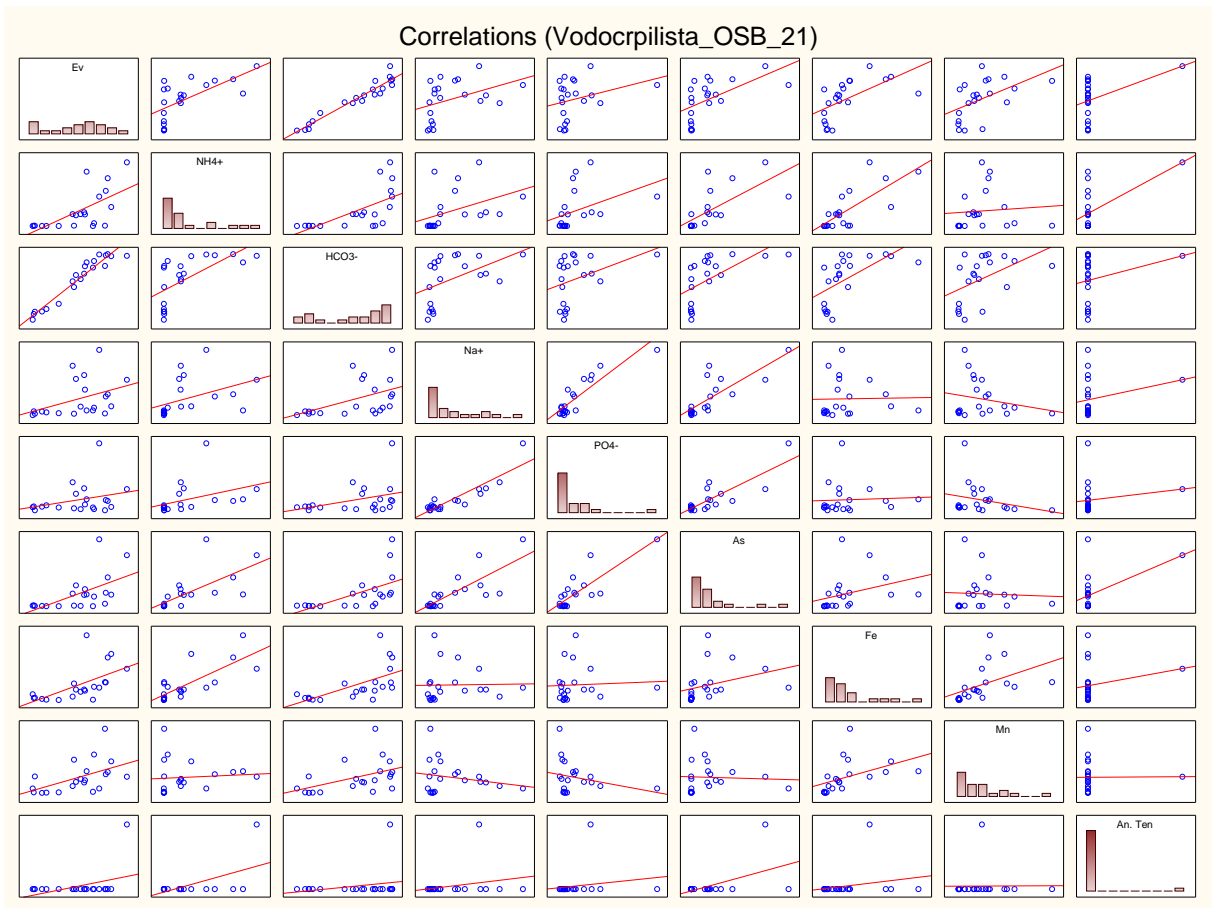
**Tablica 6:** Koeficijenti korelacije parametara kakvoće podzemne vode Osječko-baranjske županije

	Ev ( $\mu\text{S/cm}$ pri 20 °C)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	An.ten ( $\mu\text{g/L}$ )	Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	Mu (NTU jedinica)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg/L Cl)	As ( $\mu\text{g/L}$ )
Ev ( $\mu\text{S/cm}$ pri 20 °C)	<b>1,00</b>	0,65	0,96	0,41	0,29	0,59	0,40	0,51	0,34	-0,32	0,46	0,58
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,65	<b>1,00</b>	0,65	0,42	0,40	0,77	0,57	0,08	0,62	-0,36	0,36	0,69
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,96	0,65	<b>1,00</b>	0,48	0,36	0,61	0,24	0,46	0,35	-0,39	0,26	0,60
Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	0,41	0,42	0,48	<b>1,00</b>	0,89	0,02	0,23	-0,21	-0,05	-0,34	0,02	0,80
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	0,29	0,40	0,36	0,89	<b>1,00</b>	0,05	0,16	-0,26	0,08	-0,24	-0,01	0,83
Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	0,59	0,77	0,61	0,02	0,05	<b>1,00</b>	0,22	0,45	0,83	-0,39	0,21	0,33
An. Ten ( $\mu\text{g/L}$ )	0,40	0,57	0,24	0,23	0,16	0,22	<b>1,00</b>	0,01	0,17	-0,10	0,86	0,50
Mn (mg/L)	0,51	0,08	0,46	-0,21	-0,26	0,45	0,01	<b>1,00</b>	0,22	-0,41	0,33	-0,05
Mu (NTU jedinica)	0,34	0,62	0,35	-0,05	0,08	0,83	0,17	0,22	<b>1,00</b>	-0,30	0,18	0,24
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	-0,32	-0,36	-0,40	-0,34	-0,24	-0,39	-0,10	-0,41	-0,30	<b>1,00</b>	0,02	-0,33
Cl <sup>-</sup> (mg/L Cl)	0,46	0,36	0,26	0,02	-0,01	0,21	0,86	0,33	0,18	0,02	<b>1,00</b>	0,31
As ( $\mu\text{g/L}$ )	0,58	0,69	0,60	0,80	0,83	0,33	0,50	-0,05	0,24	-0,33	0,31	<b>1,00</b>

Svojstva s najvećim koeficijentima korelacije su amonijak, elektrovodljivost, hidrogenkarbonat, natrij, fosfati, arsen i anionski tenzidi (Tablica 7).

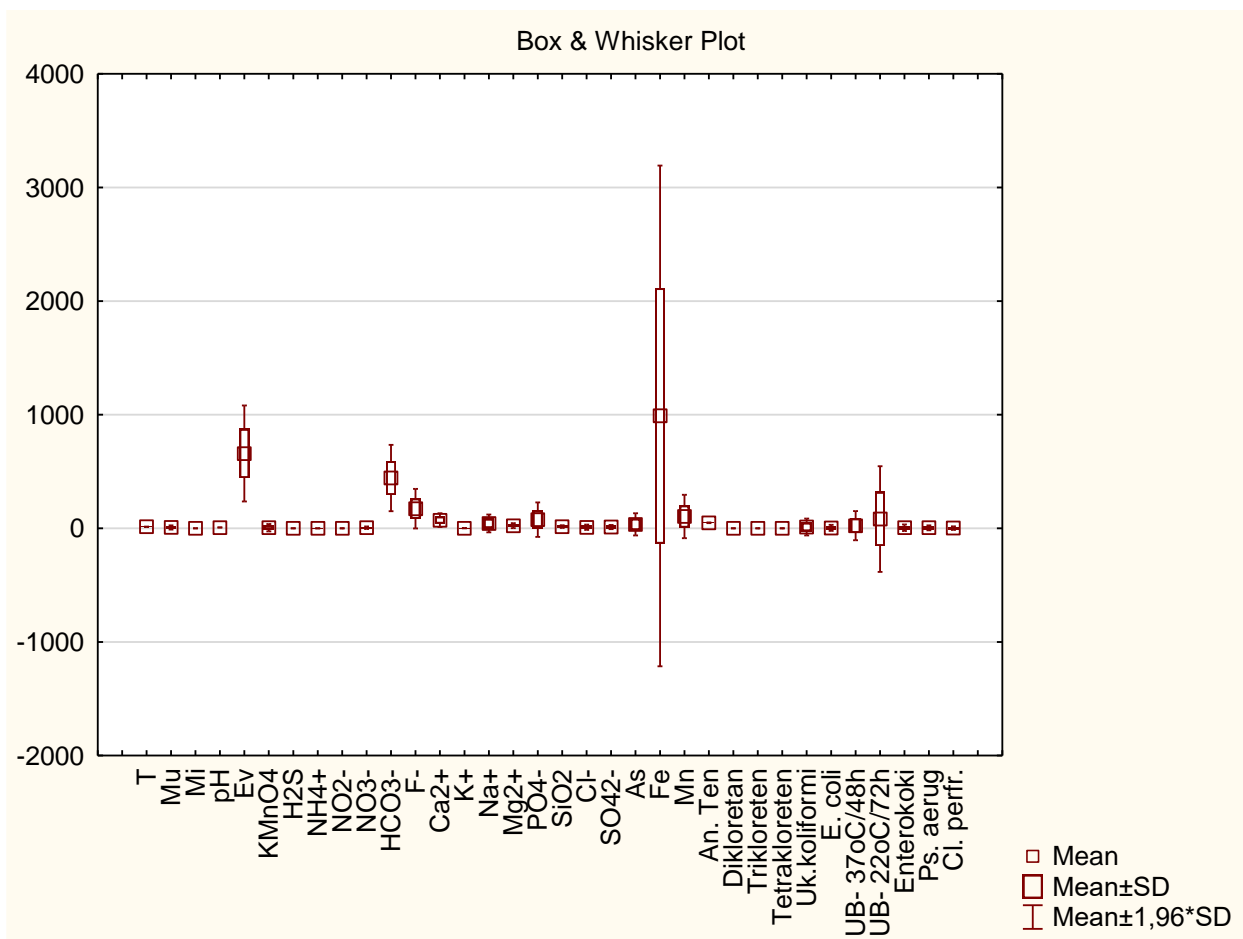
**Tablica 7:** Statistički najznačajnije korelacije parametara kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta

Variable	Correlations (Vodocrpilišta_OS21)						
	Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=21						
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Ev (μS/cm pri 20 °C)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	As (μg/L)	An. Ten (μg/L)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	1,0000 p= ---	,6515 p=,001	,6492 p=,001	,4160 p=,061	,3999 p=,072	,6859 p=,001	,5672 p=,007
Ev (μS/cm pri 20 °C)	,6515 p=,001	1,0000 p= ---	,9632 p=,000	,4073 p=,067	,2928 p=,198	,5768 p=,006	,3964 p=,075
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	,6492 p=,001	,9632 p=,000	1,0000 p= ---	,4766 p=,029	,3643 p=,105	,5966 p=,004	,2346 p=,306
Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	,4160 p=,061	,4073 p=,067	,4766 p=,029	1,0000 p= ---	,8942 p=,000	,7979 p=,000	,2333 p=,309
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	,3999 p=,072	,2928 p=,198	,3643 p=,105	,8942 p=,000	1,0000 p= ---	,8340 p=,000	,1629 p=,481
As (μg/L)	,6859 p=,001	,5768 p=,006	,5966 p=,004	,7979 p=,000	,8340 p=,000	1,0000 p= ---	,5007 p=,021
An. Ten (μg/L)	,5672 p=,007	,3964 p=,075	,2346 p=,306	,2333 p=,309	,1629 p=,481	,5007 p=,021	1,0000 p= ---



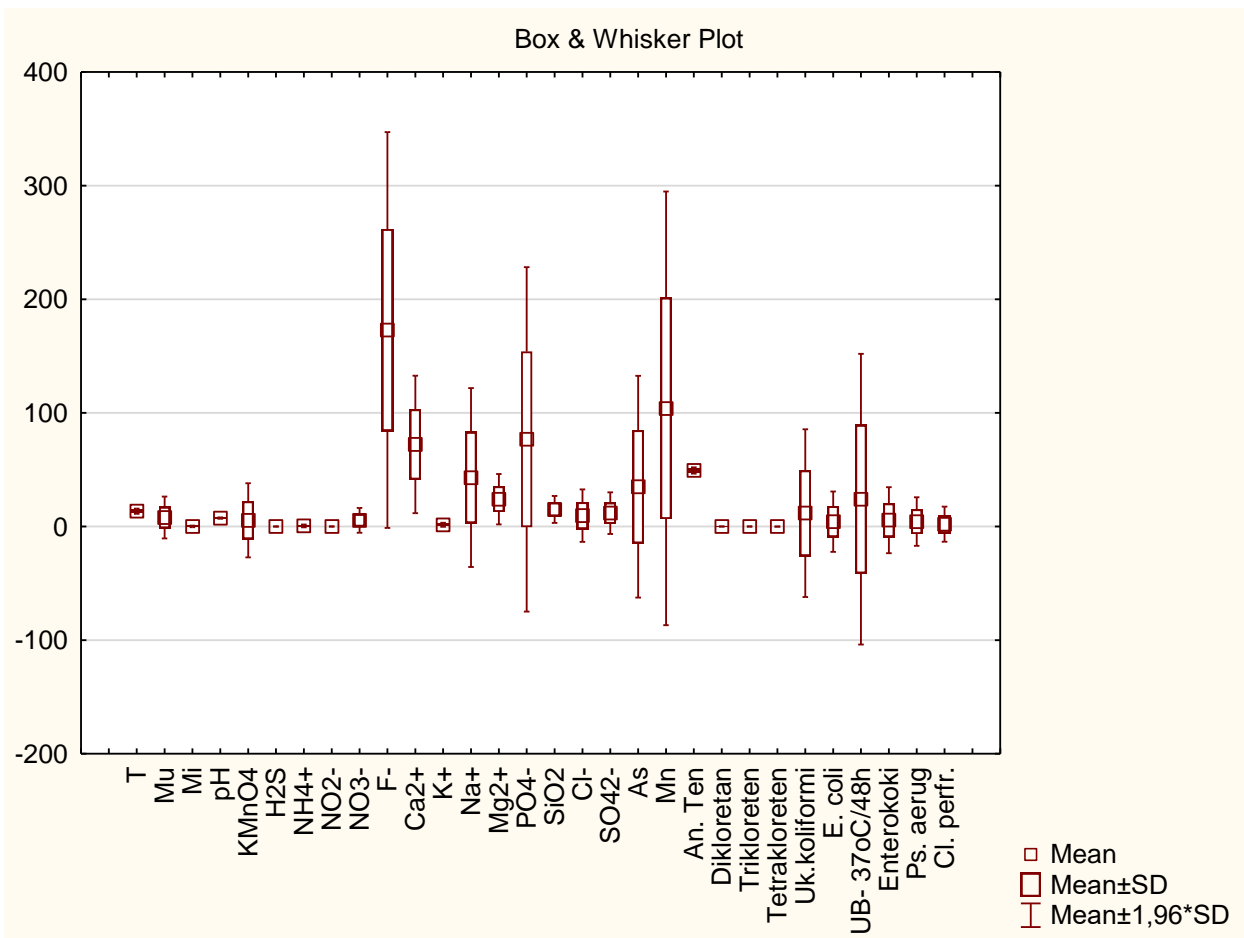
**Slika 7:** Grafički pregled linearnih zavisnosti izabranih izmjerenih veličina

Box and whisker dijagram prikazuje koliko neko svojstvo odstupa od srednje vrijednosti (Slike 8 i 9).



**Slika 8:** Box and whisker dijagram za 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

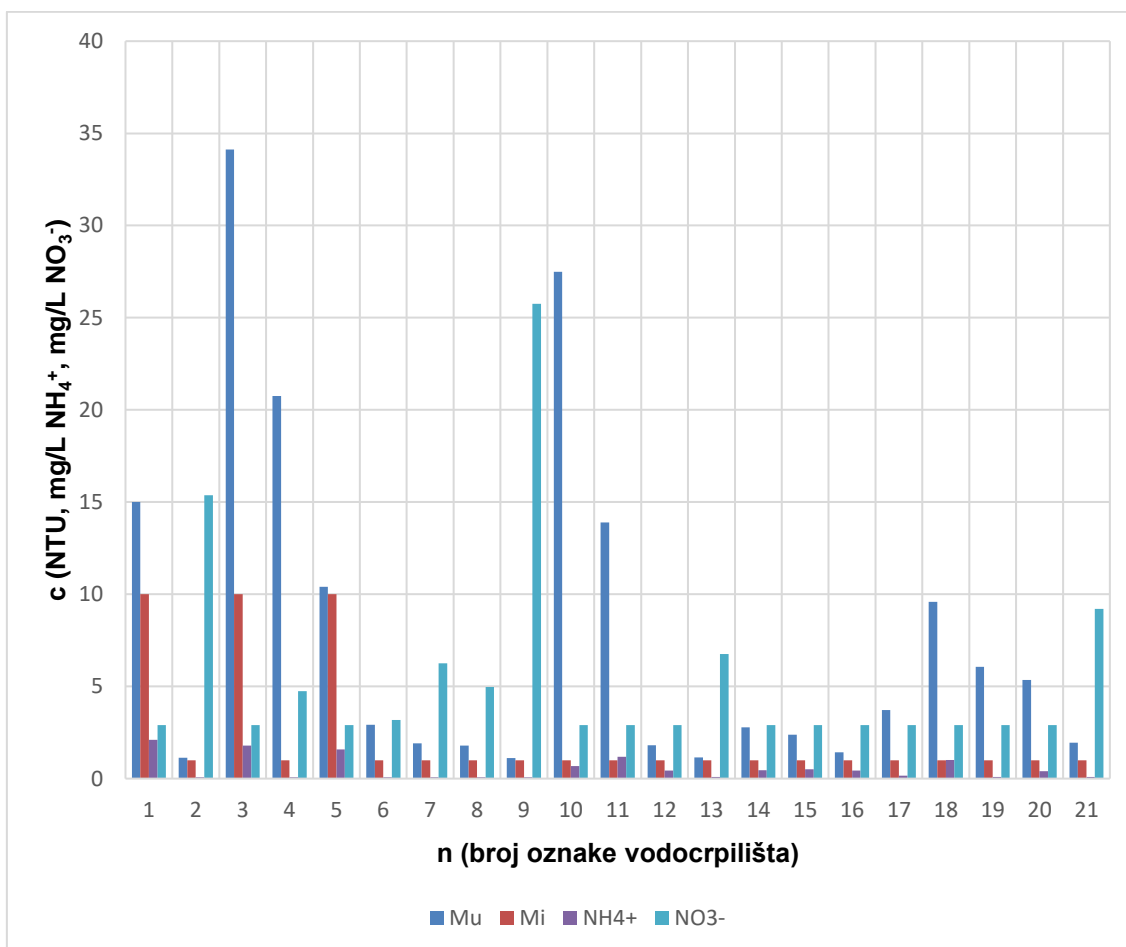
Na Slici 8 najviše odstupaju od srednje vrijednosti željezo, elektrovodljivost, hidrogenkarbonati i UB-22 °C/72 koji su izostavljeni na Slici 9 radi boljeg prikaza odstupanja od srednje vrijednosti i stabilnosti ostalih parametara kakvoće vode.



**Slika 9:** Box and whisker dijagram za 30 parametara kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Slike 10 – 15 prikazuju histograme s koncentracijama sastojaka vode s najvećom varijabilnošću u 21 vodocrpilištu te je vidljivo u kojem vodocrpilištu su najveće, a u kojem najmanje koncentracije pojedinog svojstva.

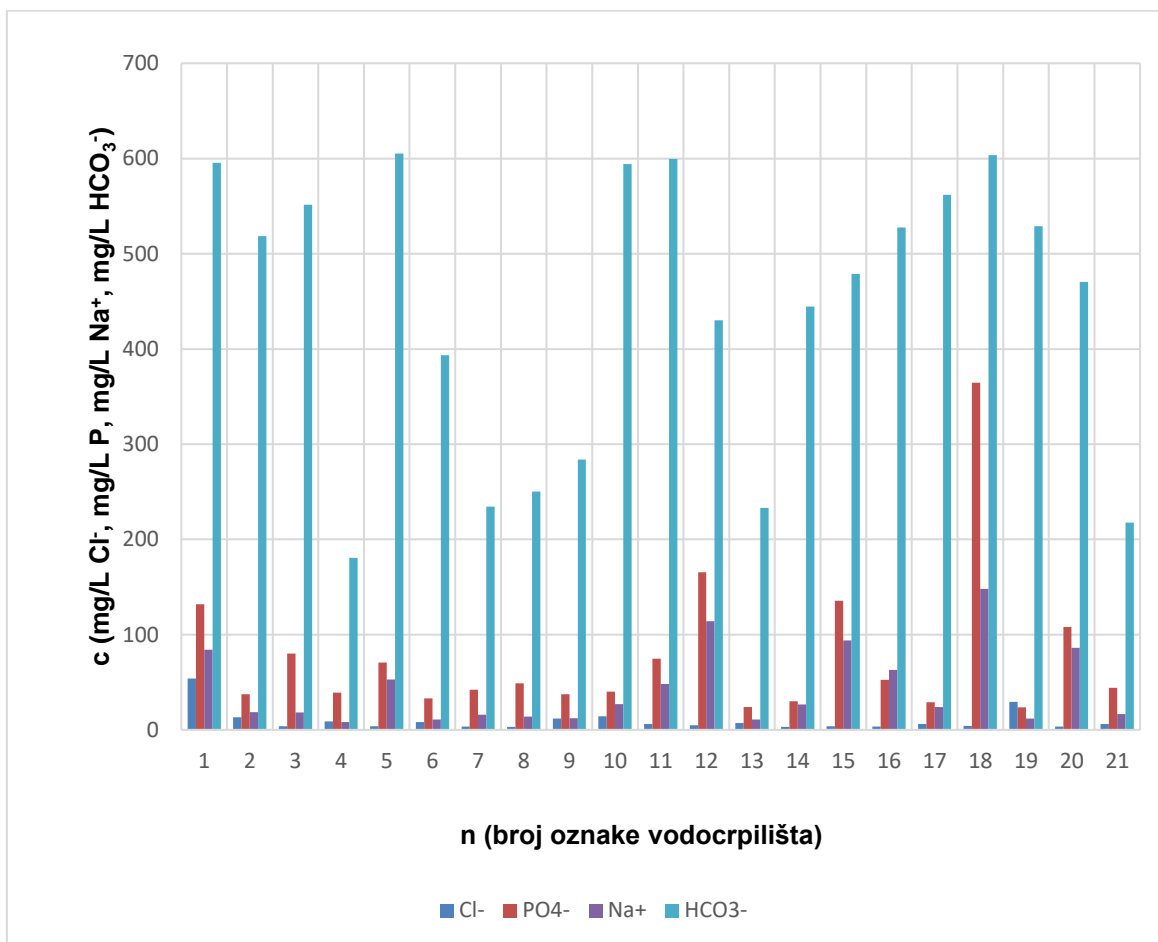
Na Slici 10 prikazane su vrijednosti za mutnoću, miris, amonij i nitrata. Iz prikazane slike vidljivo je da je mutnoća najviša u uzorcima vode s vodocrpilišta 3 (Donji Miholjac), a najniža u vodocrpilištima 2, 9 i 13 (Nove Livade, Trslana i Đurđenovac). Također je vidljivo da je miris prisutan uzorcima vode s vodocrpilišta 1, 3 i 5 (Vinogradi, Donji Miholjac i Jarčevac-zdenac 3), dok u ostalima miris nije prisutan. Koncentracija amonija je najviša u uzorcima vode s vodocrpilišta 1 (Vinogradi), a u vodocrpilištima 2, 4, 6, 7, 8, 9, 13, 19 i 21 (Nove Livade, Vodozahvat na rijeci Dravi, Velimirovac, Gornja Motičina, Seona, Trslana, Đurđenovac, Široko Polje i Lokalni vodovod Valenovac) je vrlo niska. Najviša koncentracija nitrata pronađena je u uzorcima vode s vodocrpilišta 9 (Trslana), a u ostalim vodocrpilištima je prilično niska.





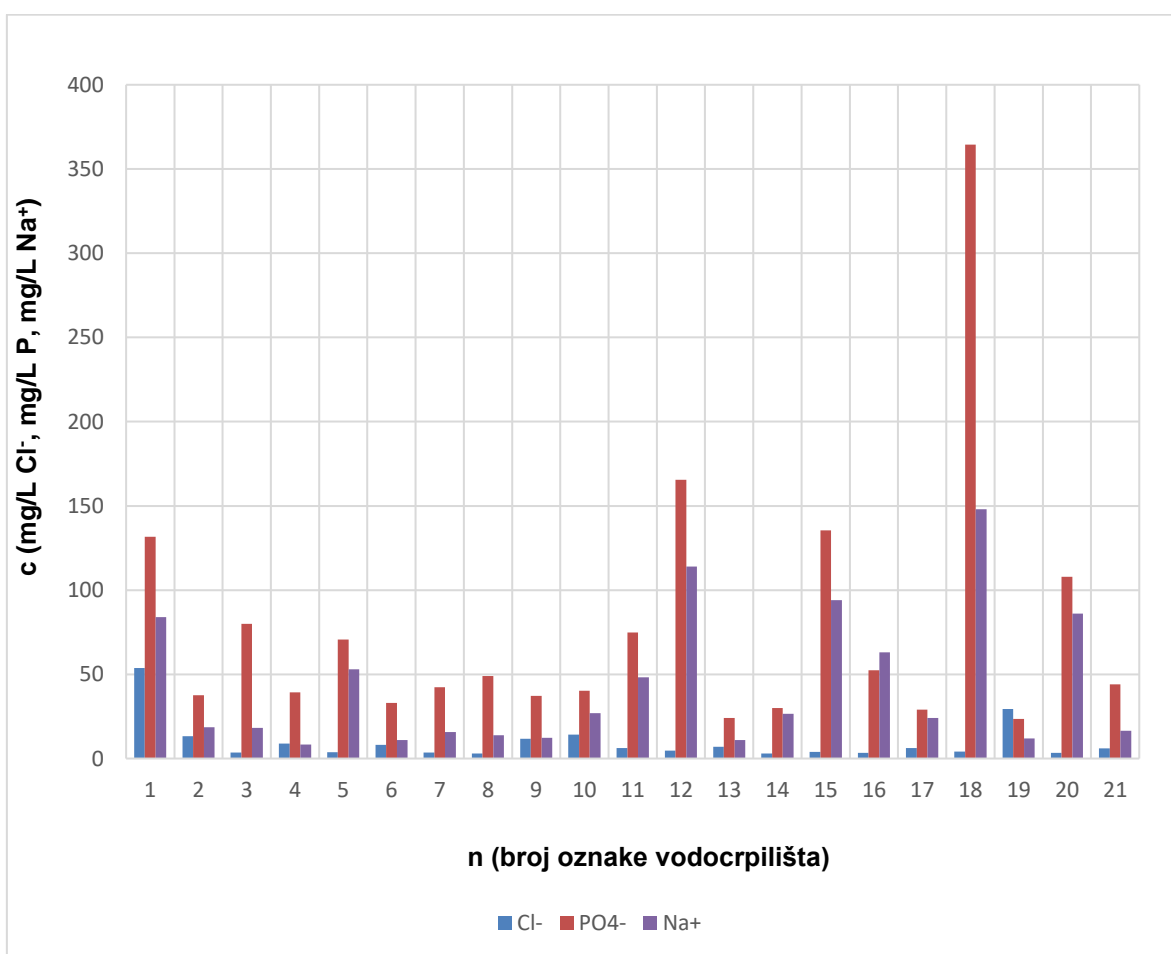
**Slika 10:** Prikaz mutnoće, mirisa, amonija i nitrata u uzorcima podzemnih voda s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na Slici 11 prikazane su koncentracije klorida, fosfata, natrija i hidrogenkarbonata. Najviša koncentracija hidrogenkarbonata pronađena je u uzorcima vode s vodocrpilišta 5 (Jarčevac-zdenac 3), a najniža u uzorcima vode s vodocrpilišta 4 (Vodozahvat na rijeci Dravi). Radi boljeg prikaza kloridi, fosfati i natrij su prikazani na Slici 12.



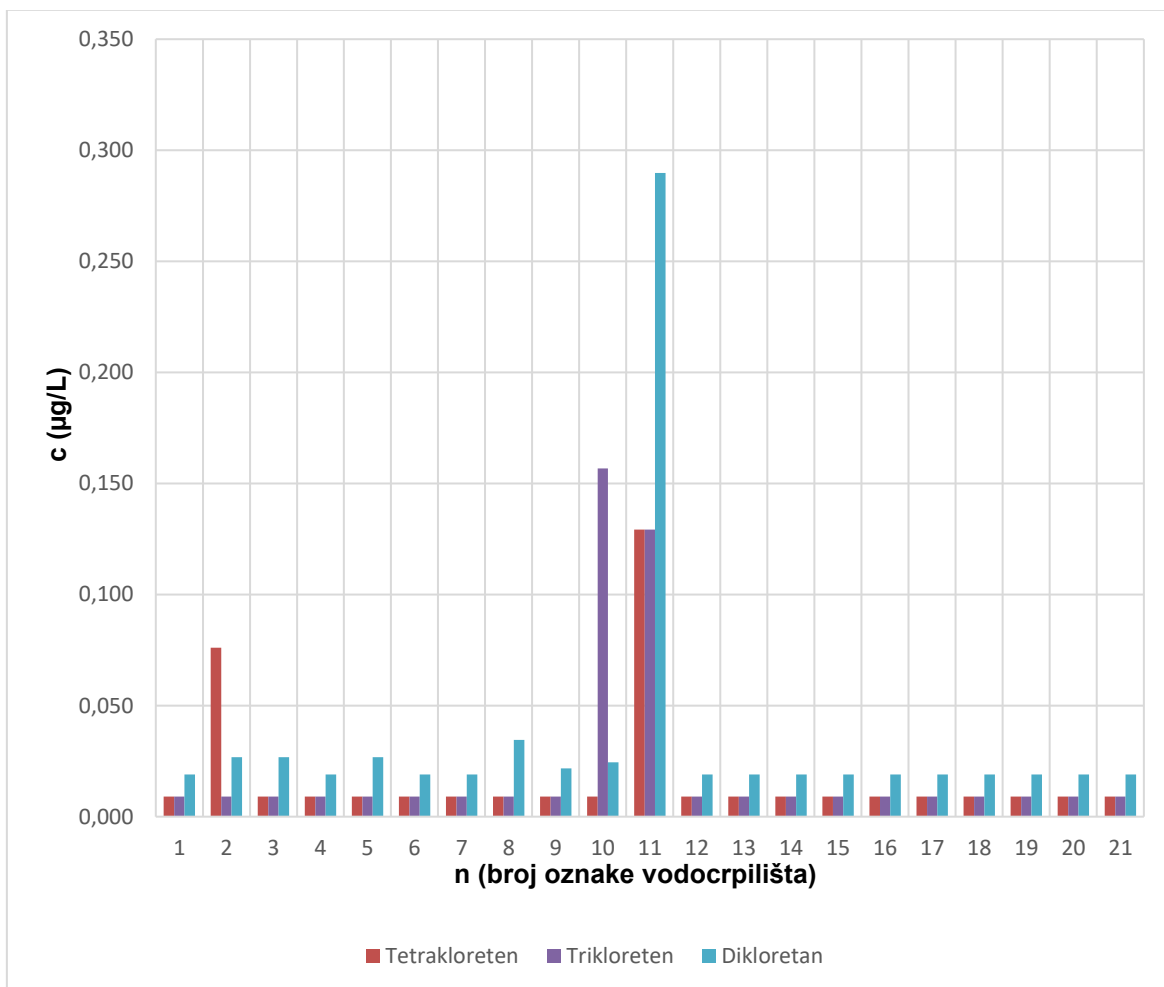
**Slika 11:** Prikaz koncentracija klorida, fosfata, natrija i hidrogenkarbonata u uzorcima podzemnih voda s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na Slici 12 prikazane su koncentracije klorida, fosfata i natrija, radi boljeg prikaza ovih svojstava izuzet je hidrogenkarbonat sa Slike 11. Najviša koncentracija klorida vidljiva je u uzorcima vode s vodocrpilišta 1 (Vinogradi), dok je najniža koncentracija u uzorcima vode s vodocrpilišta 8 i 14 (Seona i Kuševac-Ivanovci). Najviša koncentracija fosfata vidljiva je u uzorcima vode s vodocrpilišta 18 (Lokalni vodovod Silaš), a najniža je s vodocrpilišta 13 i 19 (Đurđenovac i Široko Polje). Najviša koncentracija natrija je vidljiva u uzorcima vode s vodocrpilišta 18 (Lokalni vodovod Silaš), a najniža u uzorcima s vodocrpilišta 4 (Vodozahvat na rijeci Dravi).



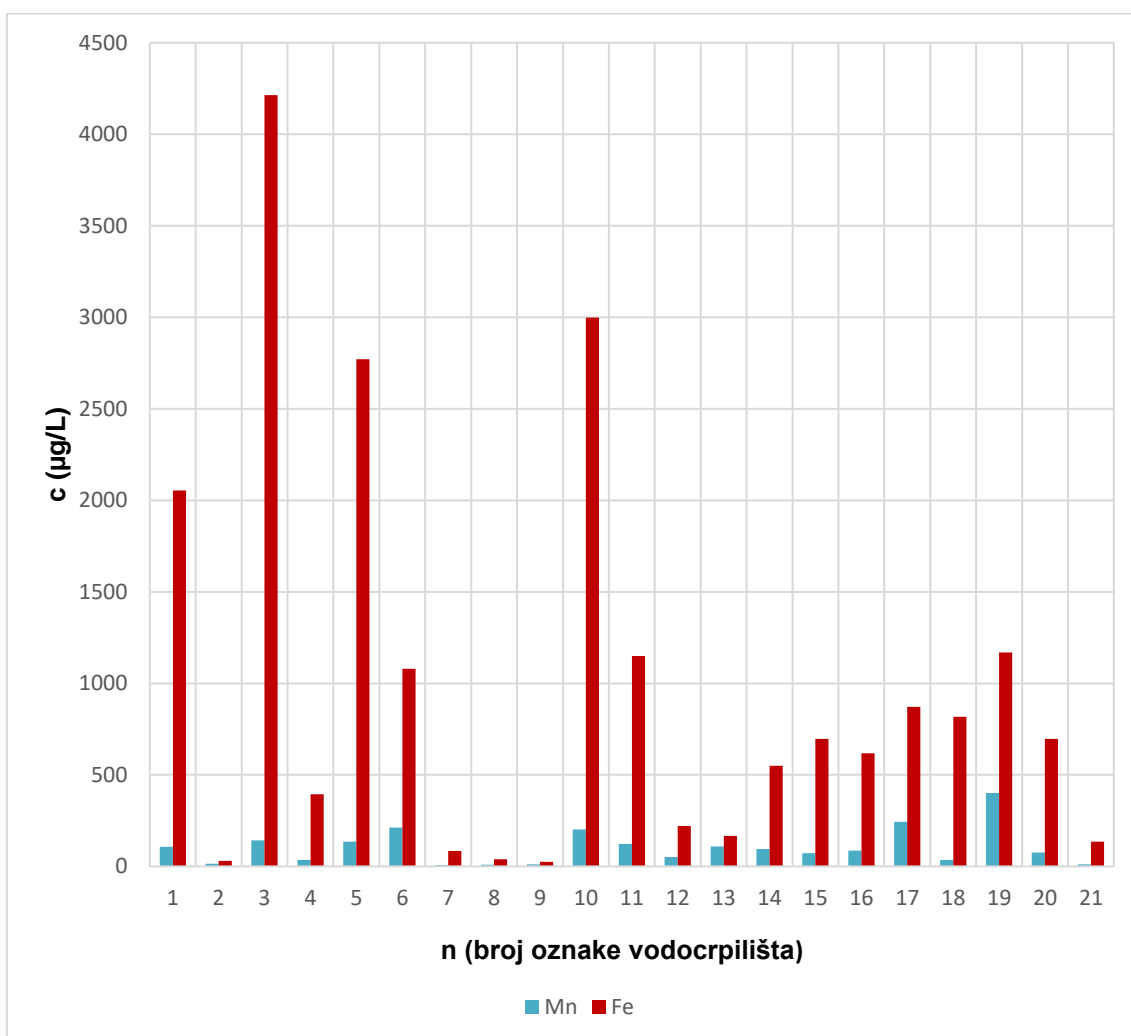
**Slika 12:** Prikaz koncentracija klorida, fosfata i natrija u uzorcima podzemnih voda s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na Slici 13 prikazane su koncentracije tetrakloretena, trikloretena i dikloretena. U uzorcima vode s vodocrpilišta 11 (Lekić-bunar 2) vidljive su najviše koncentracije dikloretena i tetrakloretena, dok je trikloretena najviše u uzorcima vode s vodocrpilišta 10 (Konkološ-Bilje). U uzorcima vode s ostalih vodocrpilišta nema znatnih razlika po pitanju navedena tri spoja.



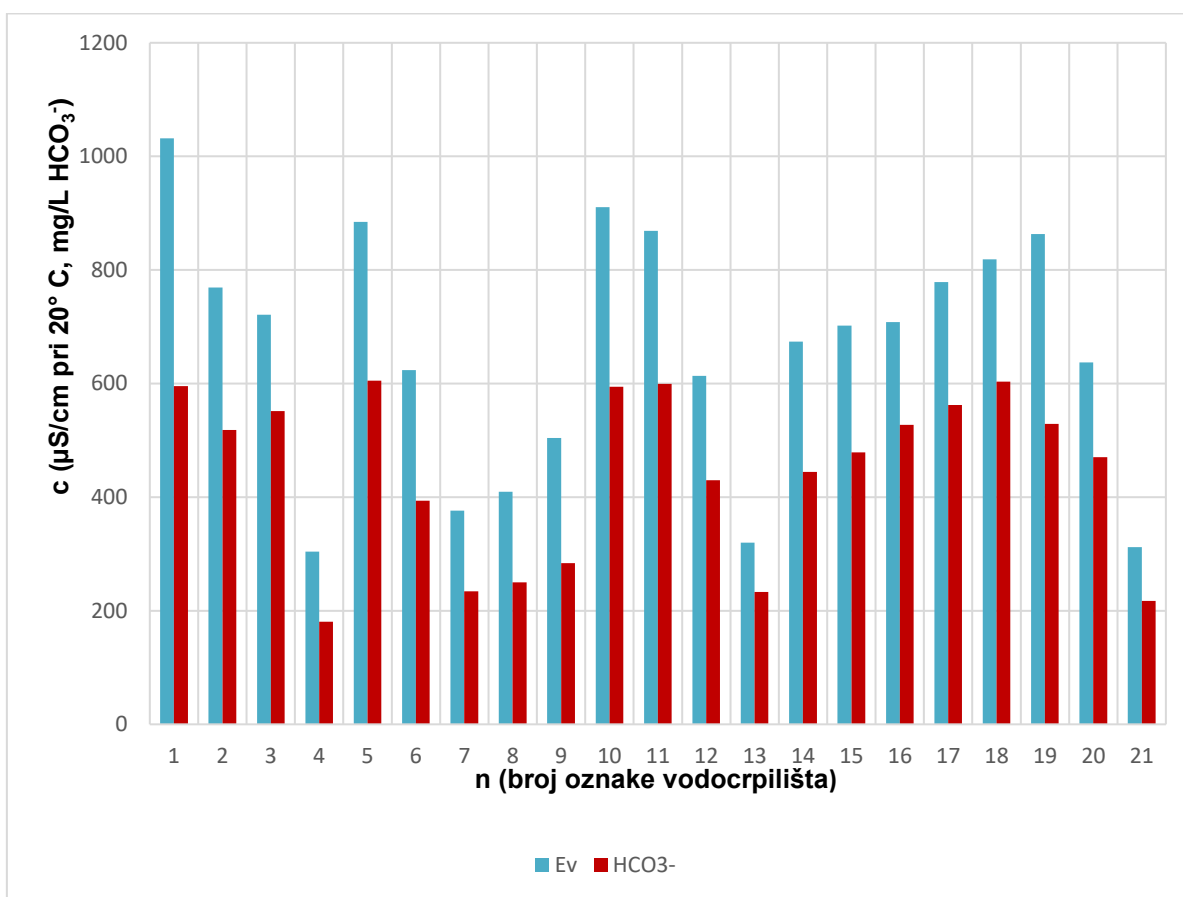
**Slika 13:** Prikaz vrijednosti tetrakloretena, trikloretena i dikloretena u uzorcima podzemnih voda s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na Slici 14 prikazane su koncentracije mangana i željeza. Vidljivo je da je najviša koncentracija željeza u uzorcima vode s vodocrpilišta 3 (Donji Miholjac), a najviša koncentracija mangana je u uzorcima s vodocrpilišta 19 (Široko Polje). U uzorcima vode s vodocrpilišta 9 (Trslana) je vidljiva najniža koncentracija željeza, dok je najniža koncentracija mangana u uzorcima vode s vodocrpilišta 2, 7, 8, 9 i 21 (Nove Livade, Gornja Motičina, Seona, Trslana i Lokalni vodovod Valenovac) što zbog vrlo male koncentracije nije ni vidljivo na slici.



**Slika 14:** Prikaz koncentracija mangana i željeza u uzorcima podzemnih voda s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na Slici 15 prikazani su podaci za elektrovodljivost i hidrogenkarbonat. Vidljivo je da se u uzorcima vode s vodocrpilišta 4 (Vodozahvat na rijeci Dravi) nalazi najmanja vrijednost elektrovodljivosti kao i najniža koncentracija hidrogenkarbonata. Najveća vrijednost elektrovodljivosti nalazi se u uzorcima vode s vodocrpilišta 1 (Vinogradi), a najviša koncentracija hidrogenkarbonata je vidljiva u uzorcima vode s vodocrpilišta 5 i 18 (Jarčevac-zdenac 3 i Lokalni vodovod Silaš).



**Slika 15:** Prikaz elektrovodljivosti i koncentracije hidrogenkarbonata u uzorcima podzemnih voda s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

## 4.2. KEMOMETRIJSKA ANALIZA

Na izmjerenom setu podataka o kakvoći podzemne vode s 21 vodocrpilišta u Osječko-baranjskoj županiji iz 2012. godine provedene su i kemometrijske analize (analiza glavnih komponenti i klastera analiza).

### 4.2.1. Analiza glavnih komponenti (PCA)

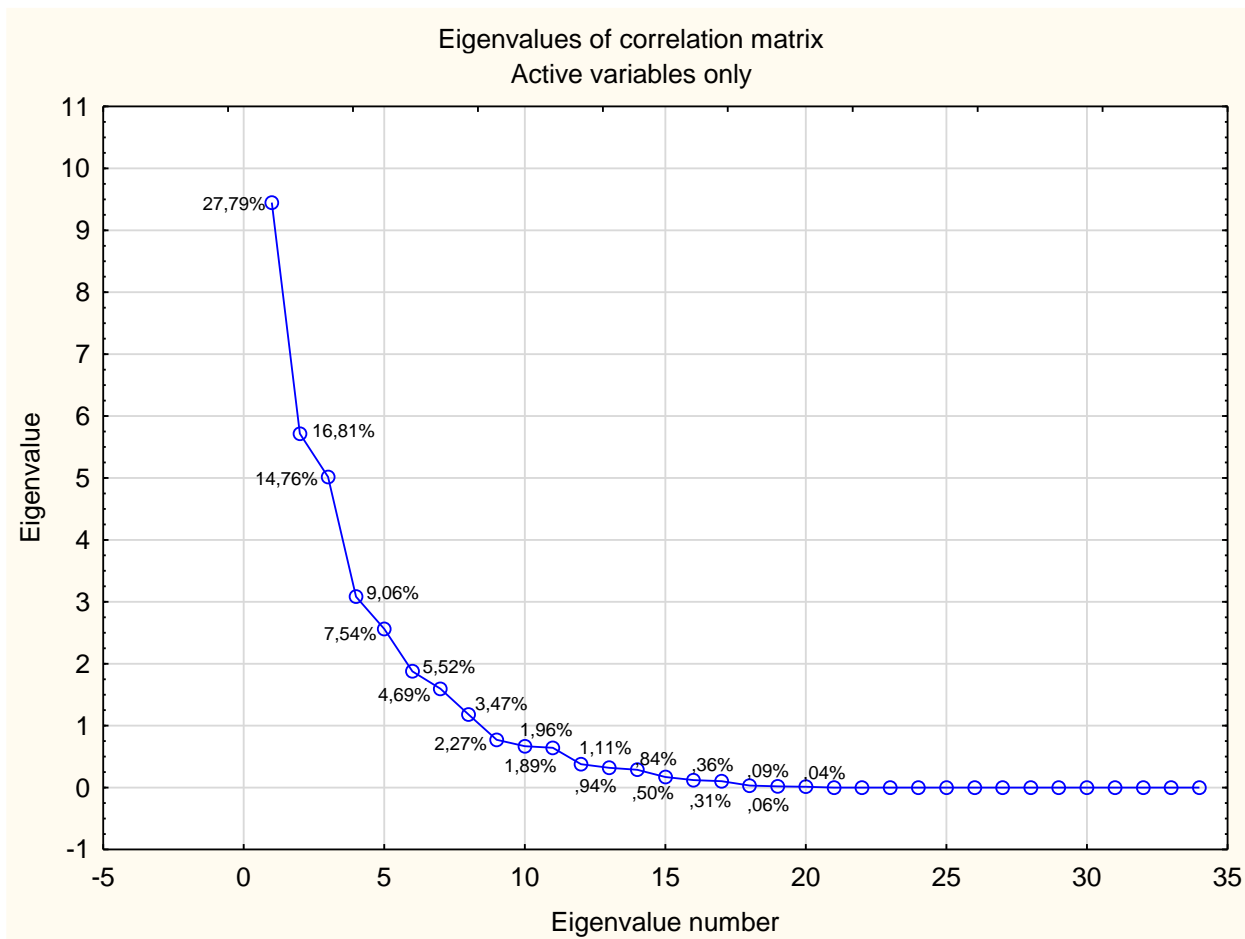
Tablica 8 prikazuje svojstvene vrijednosti u analizi glavnih komponenti. Prve dvije varijable koje najviše utječu na varijabilnost skupa podataka objašnjavaju tek  $(27,78521+16,81180) = 44,5970\%$  varijabilnosti.

Za statistički značajan opis varijabilnosti podataka za vodu (95,7579%) potrebno je uzeti u razmatranje 11 varijabli što je vidljivo iz Tablice 8.

**Tablica 8:** Svojstvene vrijednosti u analizi glavnih komponenti

Value number	Eigenvalues of correlation matrix, and related statistics Active variables only			
	Eigenvalue	% Total variance	Cumulative Eigenvalue	Cumulative %
1	9,446970	27,78521	9,44697	27,7852
2	5,716011	16,81180	15,16298	44,5970
3	5,018087	14,75908	20,18107	59,3561
4	3,081930	9,06450	23,26300	68,4206
5	2,562182	7,53583	25,82518	75,9564
6	1,875462	5,51607	27,70064	81,4725
7	1,595061	4,69136	29,29570	86,1638
8	1,180816	3,47299	30,47652	89,6368
9	0,771839	2,27012	31,24836	91,9069
10	0,667732	1,96392	31,91609	93,8709
11	0,641611	1,88709	32,55770	95,7579
12	0,377143	1,10924	32,93485	96,8672
13	0,319220	0,93888	33,25407	97,8061
14	0,285900	0,84088	33,53997	98,6470
15	0,169669	0,49903	33,70964	99,1460
16	0,121339	0,35688	33,83097	99,5029
17	0,103795	0,30528	33,93477	99,8081
18	0,031379	0,09229	33,96615	99,9004
19	0,020236	0,05952	33,98638	99,9600
20	0,013616	0,04005	34,00000	100,0000

Slika 16 predstavlja grafički prikaz iznosa ukupne varijance, od kojih su najznačajnije prve dvije varijable jer najviše utječu na varijabilnost skupa podataka.



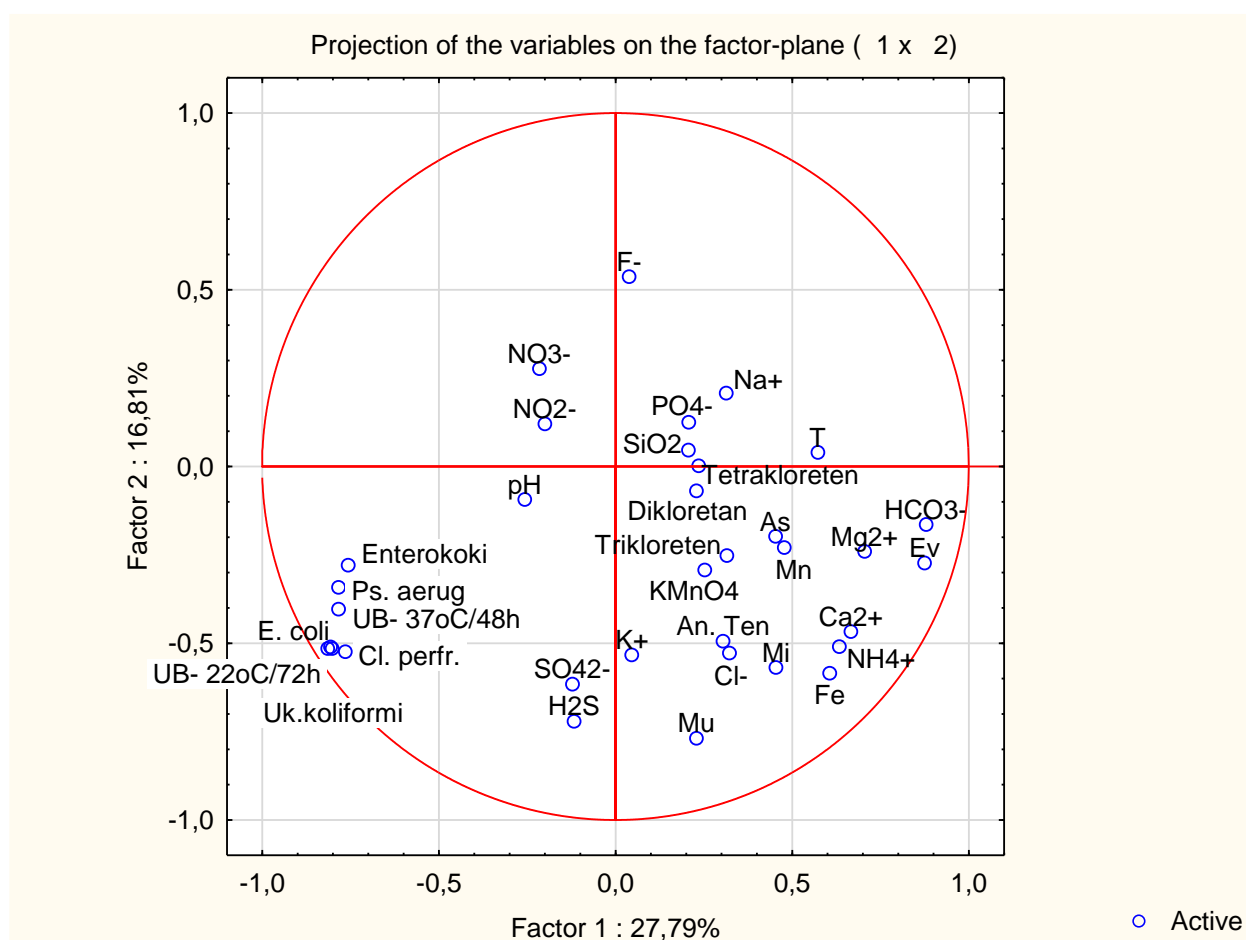
Slika 16: Svojevrednosti u analizi glavnih komponenti

Slike 17 i 18 prikazuju raspodjelu u prve dvije faktorske ravnine koje zajedno opisuju 44,60 % ukupne varijance.

Mjerena svojstva prikazana na Slici 17 koja su udaljenija od ishodišta značajnije doprinose varijabilnosti skupa podataka.

Svojstva koja su grupirana u lijevom donjem dijelu grafa jednako se mijenjaju zbog istovremenog mikrobiološkog onečišćenja različitim mikroorganizmima, svi mikroorganizmi povećavaju svoj broj.

Isto vrijedi i za svojstva i sastojke u desnom donjem dijelu grafa. Kada raste vrijednost jednoga raste vrijednost i ostalih jer su u pozitivnoj korelaciji.



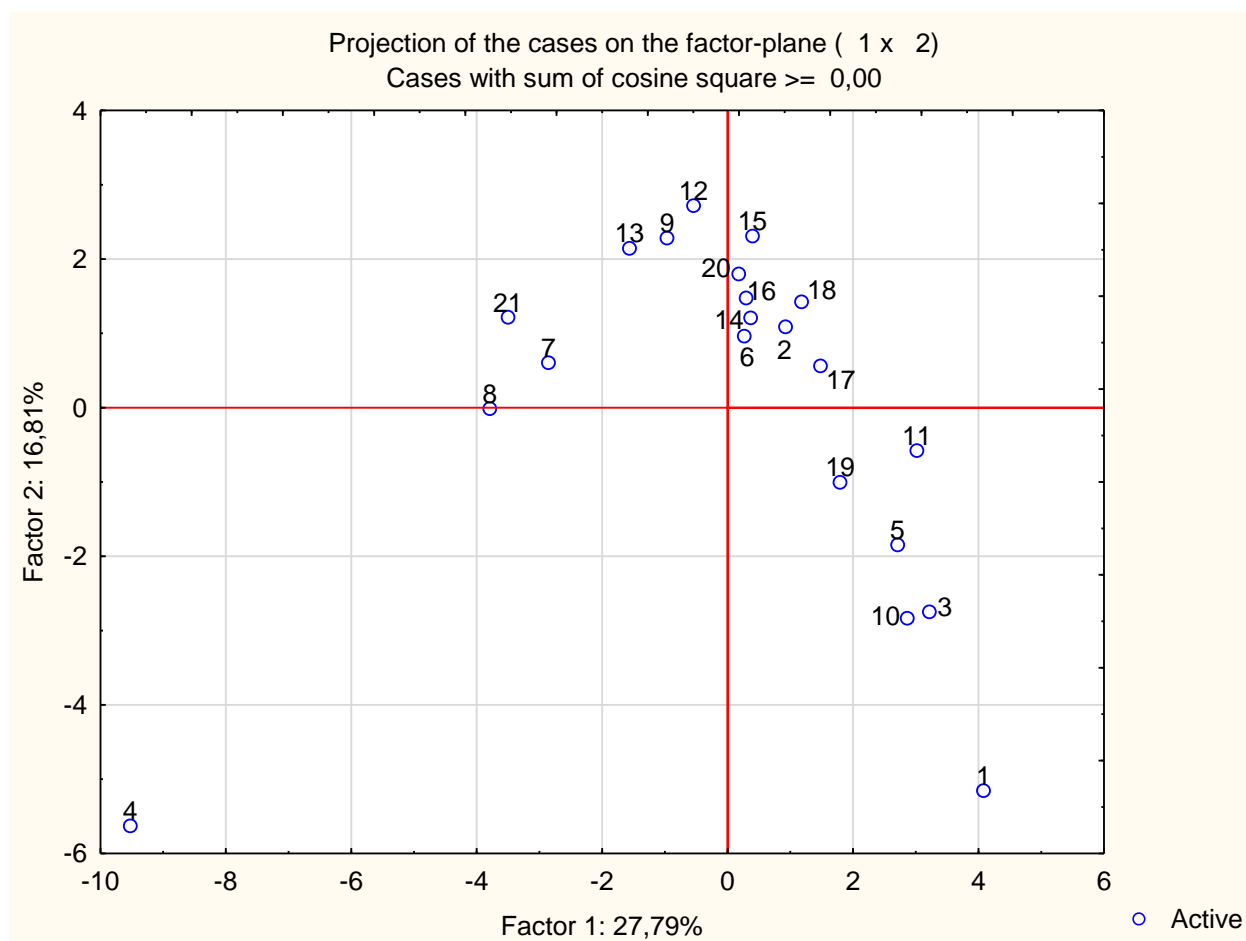
**Slika 17:** Grupiranje 34 parametra pokazatelja kakvoće podzemne vode u faktorskoj ravnini prve dvije glavne komponente iz analize glavnih komponenti



Na Slici 18 analiza glavnih komponenti za mjerene vrijednosti pokazuje da se vodocrpilište broj 4 (Belišće) koje se nalazi dolje lijevo u koordinatnom prikazu, potpuno razlikuje od svih ostalih. Kakvoća podzemne vode razlikuje se od kakvoće ostalih vodocrpilišta jer je bunar smješten neposredno uz rijeku Dravu koja vodom prihranjuje vodocrpilište.

Što je redni broj vodocrpilišta udaljeniji od ishodišta, to mjereni podaci više odstupaju od prosječnih vrijednosti. Primjer na Slici 18, to su vodocrpilišta 1, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 12 i 21 (Vinogradi, Donji Miholjac, vodozahvat na rijeci Dravi, Jarčevac – zdenac 3, Gornja Motičina, Seona, Konkološ – Bilje, Lokalni vodovod Ada, Lokalni vodovod Valenovac).

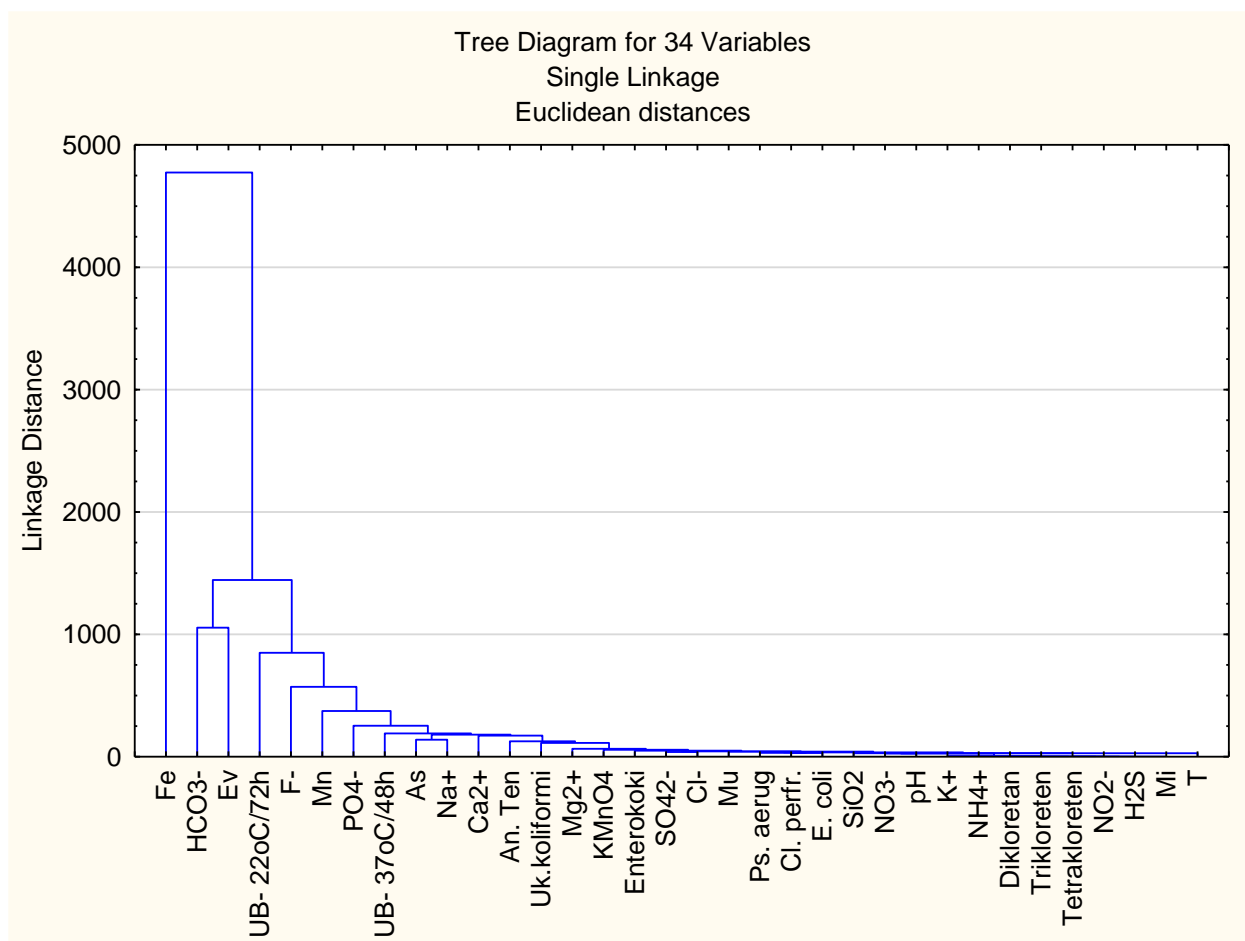
Što su redni brojevi vodocrpilišta udaljeniji jedan od drugoga u gornjem prikazu, to su mjereni podaci različitiji. Brojevi koji su na manjoj međusobnoj udaljenosti pokazuju sličnost u mjerenim vrijednostima, a to su npr. vodocrpilišta 3 i 10 (Donji Miholjac i Konkološ – Bilje).



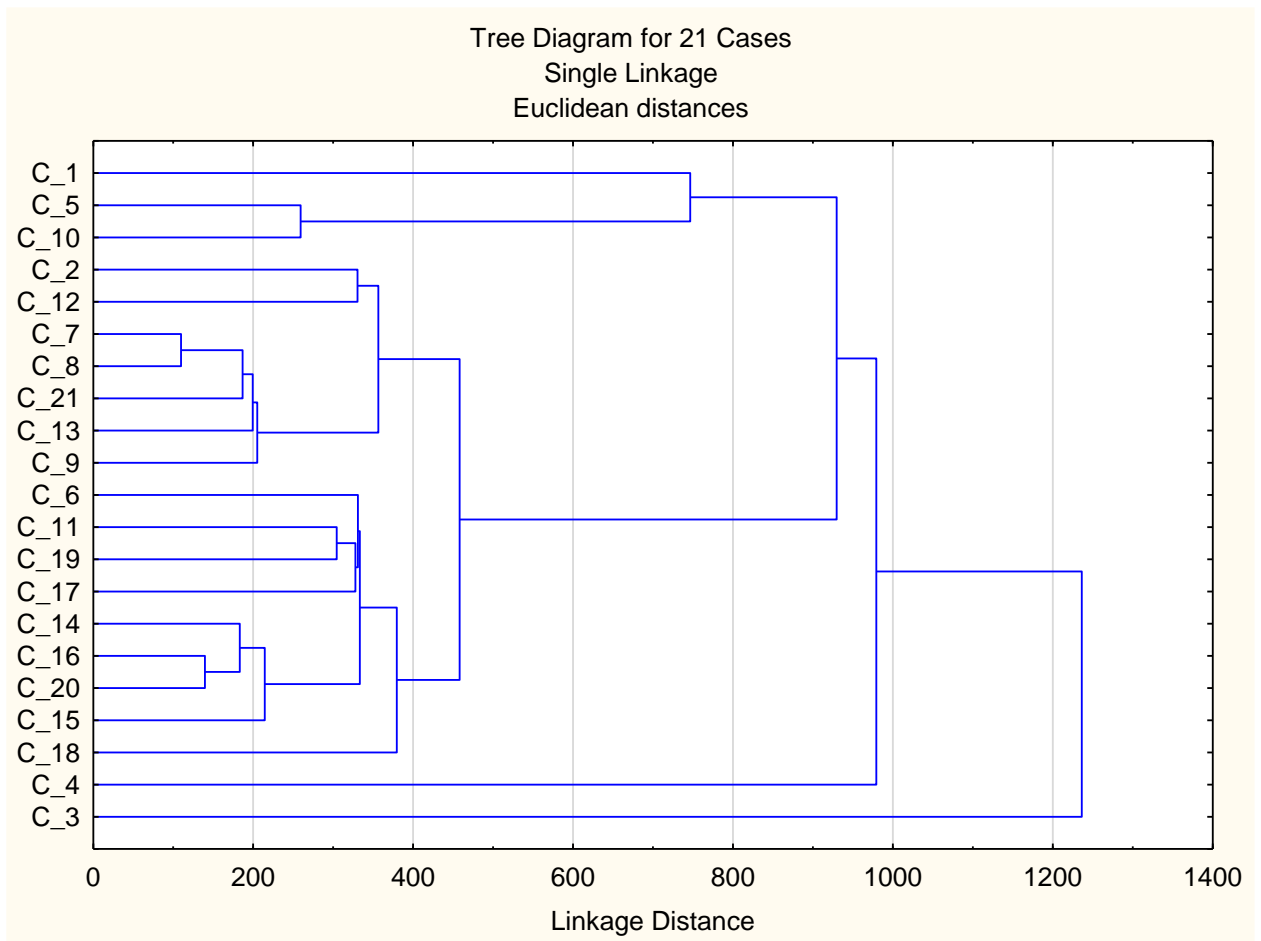
**Slika 18:** Grupiranje setova izmjerenih podataka o kakvoći vode 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije u faktorskoj ravnini prve dvije glavne komponente iz analize glavnih komponenti

## 4.2.2. Klasterska analiza (CA)

Pomoću klusterske analize klasificirana su 34 parametra pokazatelja kakvoće uzoraka vode s 21 vodocrpilišta Osječko – baranjske županije. Na dendogramima (Slike 19 i 20) mogu se opaziti slične promjene varijabli (svojstva i koncentracija) i njihovo grupiranje.



**Slika 19:** Dendrogram klusterske analize 34 parametra kakvoće uzoraka podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije



**Slika 20:** Dendrogram klasterске анализе за сетове izmjerenih vrijednosti parametara pokazatelja kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

## **5. RASPRAVA**

U radu su korišteni podaci o kakvoći podzemne vode vodocrpilišta Osječko-baranjske županije iz 2012. godine, dobiveni analizama provedenim u Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije. Uzorci vode prikupljeni su iz 21 vodocrpilišta. Ukupno je analizirano 133 parametra kakvoće vode za ljudsku potrošnju, a za statističku obradu podataka korištene su srednje vrijednosti za 34 svojstva i koncentracije sastojaka vode iz 21 vodocrpilišta (**Tablica 1-3**).

Deskriptivnom statističkom analizom određene su srednja vrijednost, standardna devijacija i koeficijent varijabilnosti za 34 svojstva i koncentracije sastojaka vode iz 21 vodocrpilišta (**Tablica 4-5**). Temperatura, pH vrijednost, te koncentracije sumorovodika i anionskih tenzida s ukupnom varijabilnošću značajno ispod varijabilnosti od 10% čine prilično homogene skupove podataka. Ostala svojstva čiji su koeficijenti varijabilnosti iznad 10% što ih čini nepouzdanim prediktorima za izračunavanje ostalih vrijednosti i donošenje relevantnih zaključaka o ostalim veličinama. Neki od njih su kalijev permanganat s 305,251%, ukupni koliformi s 320,974%, *Cl. Perfringens* 376,665% varijabilnosti i drugi.

Korelacijski odnosi među svojstvima vode prikazani su u **Tablici 6** i **Tablici 7**. Na temelju prikazanih koeficijenata korelacije vidljivo je koja svojstva pokazuju međusobnu negativnu ili pozitivnu korelaciju .

**Tablica 6** prikazuje koeficijent korelacije za 12 svojstava i koncentracija sastojaka vode. Nitrati su u negativnoj korelaciji s većinom određenih parametara, osim s kloridima, dok su kloridi u pozitivnoj korelaciji s većinom parametara osim s fosfatima. Fosfati negativno koreliraju s nitratima, kloridima i s manganom, a mangan je u negativnoj korelaciji još i s arsenom i natrijem. Natrij je također u negativnoj korelaciji s mutnoćom i nitratima. U visoko pozitivnoj korelaciji nalaze se hidrogenkarbonat i elektrovodljivost, čiji koeficijent korelacije iznosi 0,96 što je vidljivo i iz **Tablice 7** koja prikazuje statistički najznačajnije korelacije.

**Slika 7** prikazuje grafički pregled linearnih zavisnosti mjerenih veličina (elektrovodljivost, amonijak, hidrogenkarbonat, natrij, fosfati, arsen, željezo, mangan i anionski tenzidi) na temelju koeficijenata korelacije. Crvene linije na dijagramu predstavljaju korelacijske pravce pomoću koji je vidljivo koje su veličine proporcionalne, a koje obrnuto proporcionalne.

Sa **Slike 8** vidljivo je da najveće odstupanje od srednje vrijednosti u uzorcima podzemne vode s 21 vodocrpilišta ima željezo, zatim elektrovodljivost, hidrogenkarbonati i UB-22 °C/72 h, dok su najstabilnija svojstva mutnoća, klor, anionski tenzidi, nitrati i amonij. Na Slici 9 izuzeta su svojstva koja na Slici 8 imaju najveće odstupanje od srednje vrijednosti radi bolje vidljivosti

stabilnosti ostalih svojstava. Najveće odstupanje od srednje vrijednosti na **Slici 9** imaju flor, kalcij, natrij, fosfati, arsen, mangan, ukupni koliformi i UB-37 °C/48 h, a najstabilnija svojstva su temperatura, miris, pH vrijednost, amonijak, kalij i anionski tenzidi.

Na **Slici 10** najveća prisutnost mutnoće vidljiva je u vodocrpilištima 3 i 10 (Donji Miholjac i Konkološ-Bilje). Miris je prisutan u vodocrpilištima 1, 3 i 5 (Vinogradi, Donji Miholjac i Jarčevac-zdenac 3). Najveća koncentracija nitrata prisutna je u vodocrpilištu 9 (Trslana).

Na **Slici 11** najveća koncentracija hidrogenkarbonata prisutna je u vodocrpilištima 1, 5, 10, 11 i 18 (Vinogradi, Jarčevac - zdenac 3, Konkološ - Bilje, Lekić – bunar 2 i u crpilištu Silaš).

Na **Slici 12** najveća koncentracija fosfata i natrija prisutna je u vodocrpilištu 18 (crpilište Silaš), dok klorida najviše ima u vodocrpilištu 1 (Vinogradi).

Na **Slici 13** u vodocrpilištu 11 (Lekić – bunar 2) prisutna je najveća koncentracija tetrakloretena i dikloretena, dok je najveća koncentracija trikloetena prisutna u vodocrpilištu 10 (Konkoš – Bilje).

Na **Slici 14** najveća koncentracija željeza prisutna je u podzemnoj vodi vodocrpilišta 3 (Donji Miholjac), a željeza u visokim koncentracijama zabilježeno je u vodocrpilištima 1, 5 i 10 (Vinogradi, Jarčevac – zdenac 3 i Konkološ – Bilje), dok je najmanja koncentracija željeza zabilježena u podzemnoj vodi s vodocrpilišta 9 (Trslana). Značajna odstupanja koncentracije mangana nisu zabilježena, a najveća koncentracija mangana zabilježena je u uzorku vode vodocrpilišta 19 (Široko Polje).

Na **Slici 15** najvišu vrijednost elektrovodljivosti imaju uzorci vode s vodocrpilišta 1 (Vinogradi), a najvišu koncentraciju hidrogenkarbonata, kao što je i vidljivo na slici 11 imaju uzorci vode s vodocrpilišta 1, 5, 10, 11 i 18 (Vinogradi, Jarčevac - zdenac 3, Konkološ - Bilje, Lekić – bunar 2 i crpilište Silaš).

**Tablica 8** prikazuje svojstvene vrijednosti u analizi glavnih komponenti. Prve dvije varijable koje najviše utječu na varijabilnost skupa podataka objašnjavaju tek  $(27,78521+16,81180) = 44,5970\%$  varijabilnosti. Za statistički značajan opis varijabilnosti podataka za vodu  $(95,7579\%)$  potrebno je uzeti u razmatranje 11 varijabli.

Na **Slici 16** dan je grafički prikaz svojstvenih vrijednosti u analizi glavnih komponenti (tzv. *Scree plot*). Vidljivo je da prve dvije glavne komponente opisuju 44,5970% ukupne varijance.

Raspodjela u prve dvije faktorske ravnine koje zajedno opisuju 44,60 % ukupne varijance prikazana je na **Slici 17** i **Slici 18**.

**Slika 17** prikazuje zajedničko grupiranje svojstava koji imaju pozitivnu korelaciju, npr mikroorganizmi imaju pozitivnu korelaciju i grupiraju se zajedno u lijevom donjem kutu faktorske ravnine. Kada raste vrijednost jednog svojstva raste i vrijednost drugog zbog pozitivne korelacije. Izračunata pozitivna korelacija ne znači da su mikroorganizmi međusobno povezani već samo potvrđuje istovremeni porast pronađenih populacija mikroorganizama u vodi. Mjerena svojstva koja su na faktorskoj ravnini udaljenija od ishodišta značajnije doprinose varijabilnosti skupa podataka.

Na **Slici 18** prikazano je grupiranje setova izmjerenih podataka za 21 vodocrpilište. Što je redni broj vodocrpilišta udaljeniji od ishodišta to mjereni podaci više odstupaju od prosječnih vrijednosti i što su redni brojevi vodocrpilišta udaljeniji jedan od drugog to su mjereni podaci različitiji, za primjer imamo vodocrpilište 4 (Vodozahvat na Dravi) koje je najudaljenije od ishodišta i svih ostalih vodocrpilišta što govori da se voda iz ovog vodocrpilišta po svojim svojstvima i sastavu potpuno razlikuje od drugih. Manja međusobna udaljenost vodocrpilišta pokazuje sličnost u mjerenim vrijednostima, npr. vodocrpilišta 3 i 10 (Donji Miholjac i Konkološ – Bilje).

Na **Slici 19** najveći doprinos varijabilnosti analiziranog seta podataka daju željezo, hidrojenkarbonat, elektrovodljivost, UB-22 °C/72 h, fluoridi, mangan, fosfati, UB-37 °C/48 h, arsen, natrij, kalcij, anionski tenzidi i ukupni koliformi. Vrijednosti ovih veličina su najvišeg reda veličine ( $10^2$ - $10^3$ ) među mjerenima i zato imaju najveći utjecaj.

Na **Slici 20** najveću varijabilnost svojstava i koncentracija sastojaka uz najveće odstupanje od srednjih vrijednosti pokazuju vodocrpilišta broj 1, 3, 4, 5 i 10 (Vinogradi, Donji Miholjac, Belišće, Jarčevac-zdenac 3 i Konkološ-Bilje).

Ovo je vidljivo i iz **Slike 18** na kojoj je PCA grafikon s prikazom doprinosa pojedinog vodocrpilišta ukupnoj varijabilnosti podataka, gdje se vodocrpilište 4 (Vodozahvat na Dravi) nalazi dolje lijevo, daleko od ishodišta, a vodocrpilišta 1, 3, 5 i 10 (Vinogradi, Donji Miholjac, Jarčevac – zdenac 3 i Konkološ – Bilje) se nalaza dolje desno, također daleko od ishodišta.

## **6. ZAKLJUČCI**



- Svojstva vode čiji je koeficijent varijabilnosti znatno manji od 10% čine homogen skup podataka. Najmanji koeficijent varijabilnosti od 2,877% imaju anionski tenzidi. Svojstva vode čiji koeficijenti varijabilnosti su značajno iznad 10% su manje pouzdani prediktori za donošenje relevantnih zaključaka i izračunavanje ostalih vrijednosti. Najveći koeficijent varijabilnosti od 376,665% ima broj mikroorganizama *Clostridium perfringens*.

- Na temelju korelacijskih odnosa može se zaključiti da su nitrati u negativnoj korelaciji sa svima analiziranim pokazateljima kakvoće vode, osim s kloridima. Navedeno ukazuje da će se u podzemnoj vodi vodocrpilišta u kojem je povišena koncentracija nitrata, očekivati i povišena koncentracija klorida. Kloridi su u negativnoj korelaciji s fosfatima, što znači da je vrijednost koncentracija klorida obrnuto proporcionalna vrijednosti koncentracije fosfata. Najveći koeficijent korelacije od 0,96 zabilježen je između vrijednosti elektrovodljivosti i koncentracije hidrogenkarbonata.

- Prema Pravilniku NN 125/2017, maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata je 50 mg/L. U vodocrpilištima Osječko-baranjske županije prisutnost nitrata je znatno ispod maksimalne dozvoljene koncentracije nitrata. Koncentracije klorida su također znatno ispod maksimalno dopuštene koncentracije od 250 mg/L klora, koja je propisana navedenim Pravilnikom.

- Koncentracije željeza u uzorcima podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije najviše odstupaju od srednje vrijednosti. Najveću koncentraciju željeza od 4214,75 µg/L ima vodocrpilište 3, dok najmanju koncentraciju od 24,25 µg/L ima vodocrpilište 9.

- Maksimalna dopuštena koncentracija željeza u vodi za ljudsku potrošnju prema Pravilniku NN 125/2017 iznosi 200 µg/L, a mangana 50 µg/L. Mangan je u pozitivnoj korelaciji sa željezom. U vodocrpilištima gdje ima željeza, ima i mangana, ali u znatno manjoj koncentraciji.

- Od ukupno analiziranih uzoraka vode s 21 vodocrpilišta, maksimalno dopuštene koncentracije željeza u vodi znatno su premašene u uzorcima podzemne vode s 15 vodocrpilišta, a u 14 vodocrpilišta su znatno premašene maksimalno dopuštene koncentracije mangana što ukazuje na činjenicu da su podzemne vode Osječko-baranjske županije opterećene povišenim koncentracijama navedena dva kemijska spoja.

- Pored problema povišene koncentracije željeza i mangana, arsen se u uzorcima vode s 11 vodocrpilišta javlja u koncentraciji iznad maksimalne dopuštene koncentracije od 10 µg/L koja je propisana Pravilnikom (NN 125/17).

- Analizom glavnih komponenti dolazimo do zaključka da je matematički model potrebno kreirati na temelju 11 svojstava vode da bi se opisalo 95,7579% varijabilnosti podataka za vodu i da bismo dobili statistički značajan opis varijabilnosti podataka, budući da prve dvije varijable (glavne komponente) koje najviše utječu na varijabilnost skupa podataka, opisuju samo 44,5970% varijabilnosti.
- Faktorskom analizom, grafički su prikazana svojstva i sastojci vode koji se zajedno grupiraju jer su u pozitivnoj korelaciji. Najznačajnije pozitivne korelacije pokazuju nitrati i nitriti, anionski tenzidi i kloridi, hidrogenkarbonat i elektrovodljivost, željezo i amonijak, sumporovodik i sulfati, te mikroorganizmi (enterokoki, *Pseudomonas aeruginosa*, *E. coli*, *Clostridium perfringens* i ukupne bakterije).
- Faktorskom analizom, grafički prikazani setovi podataka o kakvoći podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije, ukazuju na sličnost u mjerenim vrijednostima vodocrpilišta koja su u faktorskoj ravnini grupirana na manjoj udaljenosti, što je udaljenost veća među vodocrpilištima to su i mjereni podaci različitiji. Vodocrpilište 4 (Belišće) je najudaljenije od svih vodocrpilišta što znači da se potpuno razlikuje u mjerenim svojstvima od drugih vodocrpilišta, za razliku od toga, vodocrpilišta 3 i 10 (Donji Miholjac i Konkološ-Bilje), te vodocrpilišta 6, 14 i 16 (Velimirovac, Lokalni vodovod Ivanovci i Lokalni vodovod Petrova Slatina).
- Klusterskom analizom dobiveni su dendogrami koji prikazuju koja svojstva i vodocrpilišta su međusobno povezana i zajedno se grupiraju, kao i koja svojstva i vodocrpilišta međusobno nisu povezana, različita su ili se različito mijenjaju stoga nisu grupirana zajedno. Svojstva i sastojci čije vrijednosti su zajedno grupirane su željezo, hidrogenkarbonati i elektrovodljivost. Vodocrpilišta koja se zajedno grupiraju su 1, 5 i 10 (Vinogradi, Jarčevac-zdenac 3 i Konkološ-Bilje).

## **7. LITERATURA**

- Benšić M, Šuvak N: *Primijenjena statistika*. Sveučilište J. J. Strossmayera, Odjel za matematiku, Osijek, 2013.
- Gulić I: *Kondicioniranje vode*. Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.
- Kapetanović L: Primijena cluster analize u projektiranju proizvodnih sustava. *Završni rad*. Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2015.
- Kemmer FN: *Nalkov priručnik za vodu*. Jugoslavenska inženjerska akademija, Novi Sad, 2005.
- Kralj E: Pokazatelji i indexi kakvoće podzemnih i površinskih voda Istočne Hrvatske. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.
- Kukučka MĐ, Kukučka NN: *Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2013.
- Kuleš M, Habuda-Stanić M: *Analiza vode*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2000.
- Lulić I: Uporaba metode regresijske analize u rješavanju problema vezanih za inženjersku praksu. *Završni rad*. Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2014.
- Mathias O: *Chemometrics*. Wiley-WCH Verlag GmbH & KgaA, Weinheim, 2007.
- Mayer D: *Zalihe pitkih voda u Republici Hrvatskoj*. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, 1996.
- Mijatović I, Matoš M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2007.
- Miller JN, Miller JC: *Statistic and chemometric for analytical chemistry*, fourth edition. Person Education Limited, 2000.
- MZ, Ministarstvo zdravstva RH: *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe*. NN 125/17, 2017.
- Nakić Z: *Geologija okoliša (I. dio)*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2010.
- Petersen PE: All you ever wanted to know about chemometrics – but didn't like to ask. *In Focus*. 31 (1), 22-23, 2007.

Rajčić K: Upotreba analize glavnih komponenti i faktorske analize. *Diplomski rad*. Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb, 2015.

Štrkalj A: *Onečišćenje i zaštita voda*. Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

UNICEF/WHO, Progress on drinking-water and sanitation: 2012 update. *Report of the WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme on Water Supply and Sanitation*. New York, Geneva, 2012.

Vasilj I: Kemometrijski model zavisnosti svojstava kvalitete pšeničnog zrna i brašna. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2016.

Wold S, Sjöström M: Chemometrics present and future success. *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems*. 44, 3-4, 1998.

Web :

Anonimno. <http://vodovod.com/usluge/vodopskrba/>, datum pristupa: 3.9.2018.

Anonimno. <http://www.janaf.hr/eko-kutak/pitka-voda-za-svakoga/>, datum pristupa: 3.9.2018.

Anonimno. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki\\_ciklus](https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki_ciklus), datum pristupa: 5.3.2018.

Anonimno. <https://www.marienfeld-superior.com/oxygen-bottles-acc-to-winkler.html>, datum pristupa: 5.3.2018.

Anonimno. <http://www.labo.sk/katalog?katalog=6&katskupina=81&id=81002>, datum pristupa: 31.8.2018.

Anonimno. <http://trastinvest.ru/agriculture/opredelenie-primesev/800/>, datum pristupa: 5.3.2018.

Anonimno.

[https://www.mt.com/hr/hr/home/phased\\_out\\_products/PhaseOut\\_Ana/S30\\_SevenEasy\\_conductivity\\_1.html](https://www.mt.com/hr/hr/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/S30_SevenEasy_conductivity_1.html), datum pristupa: 31.8.2018.

Anonimno. <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/6441-3484.pdf>, datum pristupa: 31.8.2018.