

# Izrada prediktivnih modela pojavnosti arsena u podzemnim vodama Osječko-baranjske županije

---

Pejić, Silvio

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:138765>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Silvio Pejić**

**Izrada prediktivnih modela pojavnosti arsena u podzemnim  
vodama 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 primijenjenu kemiju i ekologiju  
Katedra za kemiju i ekologiju  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

### Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Upravljanje kakvoćom vode i procesi obrade voda

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

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

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

### Izrada prediktivnih modela pojavnosti arsena u podzemnim vodama Osječko-baranjske županije

*Silvio Pejić, 399-DI*

#### Sažetak:

Podzemne vode istočne Hrvatske sadrže povišene koncentracije željeza, mangana, nitrata te organskih tvari. Istraživanja su pokazala da se u podzemnim vodama istočne Hrvatske često pojavljuje i arsen koji značajno narušava kakvoću vode i nameće nužnost primjene skupih tehnologija obrade vode koje arsen učinkovito uklanjaju iz vode za piće. U ovom radu, na temelju rezultata analiza kakvoće podzemnih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije i primjene regresijske analize, izrađeni su matematički modeli koji povezuju pojavnost arsena s kemijskim sastavom podzemne vode. Provjera izrađenog matematičkog modela ipak pokazuje da njegovom primjenom nije moguće u potpunosti precizno utvrditi pojavnost arsena na temelju vrijednosti svojstava i koncentracije ostalih pokazatelja kakvoće vode

**Ključne riječi:** podzemna voda, linearna regresija, prediktivni model

**Rad sadrži:** 57 stranica  
17 slika  
20 tablica  
18 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. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i>   | član-mentor   |
| 3. prof. dr. sc. <i>Damir Magdić</i>               | član-komentor |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | zamjena člana |

**Datum obrane:** 27. rujna 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

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Department of Applied Chemistry and Ecology  
Subdepartment of Chemistry and Ecology  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

### Graduate program Process Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Water quality management and water treatment processes

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X, held on July, 13<sup>th</sup> 2017.

**Mentor:** *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, associate prof.

**Co-mentor:** *Damir Magdić*, PhD, prof.

### The Design of Predictive Models for the Incidence of Arsenic in the Groundwater of the Osijek-Baranja County

*Silvio Pejić, 399-DI*

#### Summary:

The Eastern Croatian groundwaters contain high concentration of iron, manganese, nitrates and organic matter. Research has shown that arsenic was also found in water wells containing these chemical elements and their chemical compounds. Based on the water composition and the measured values, and by means of regression analysis, the mathematical models that were made showed the connection between the occurrence of arsenic and the chemical compounds of groundwater. It is, however, impossible to precisely establish the occurrence of arsenic based on the other values of properties and concentration.

**Key words:** groundwater, linear regression, predictive model

**Thesis contains:** 57 pages  
17 figures  
20 tables  
18 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

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

**Defense date:** September 27<sup>th</sup> 2018

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

*Neizmjernu zahvalnost, prvenstveno, dugujem mentorima prof. dr. sc. Damiru Magdiću te izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na strpljenju, podršci, vodstvu i ogromnom znanju koje su mi prenijeli pri izradi diplomskog rada. Također, zahvaljujem se svim djelatnicima Odjela za ispitivanje vode i zraka Zavoda za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije na pomoći i suradnji. Zahvaljujem se svim profesorima, kolegama i prijateljima koji su studentske dane učinili zanimljivim i uspješnim.*

*Najveću zaslugu dugujem svojoj obitelji koja je u svakom trenutku bila uz mene pružajući mi neizmjernu ljubav i potporu.*

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.1. PODZEMNE VODE .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. SASTAV PODZEMNIH VODA.....</b>	<b>3</b>
2.2.1. Arsen u okolišu .....	3
<b>2.3. ANALITIČKE METODE.....</b>	<b>4</b>
2.3.1. Mjerenje temperature.....	4
2.3.2. Određivanje pH-vrijednosti .....	4
2.3.3. Određivanje vodljivosti vode.....	5
2.3.4. Određivanje mutnoće.....	5
2.3.5. Određivanje isparnog ostatka i mineralizacije .....	5
2.3.6. Određivanje otopljenog kisika .....	5
2.3.7. Određivanje utroška kalijevog permanganata (KMnO <sub>4</sub> ) .....	5
2.3.8. Određivanje ukupne tvrdoće.....	6
2.3.9. Određivanje karbonatne tvrdoće .....	6
2.3.10. Određivanje nekarbonatne tvrdoće .....	6
2.3.11. Određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon pet dana (BPK <sub>5</sub> ).....	6
2.3.12. Određivanje alkaliteta .....	7
2.3.13. Određivanje ukupno otopljenih tvari .....	7
2.3.14. Određivanje hidrogenkarbonata .....	7
2.3.15. Određivanje kationa i aniona metodom ionske kromatografije .....	7
2.3.16. Određivanje željeza, mangana i arsena .....	7
2.3.17. Određivanje broja kolonija ukupnih koliformnih bakterija .....	8
<b>2.4. METODE OBRADE VODE ZA PIĆE.....</b>	<b>8</b>
2.4.1. Dezinfekcija .....	8
2.4.2. Filtracija .....	9
2.4.3. Koagulacija i flokulacija .....	9
2.4.4. Uklanjanje željeza i mangana .....	10
<b>2.5. DESKRIPTIVNA STATISTIKA .....</b>	<b>11</b>
2.5.1. Srednja vrijednost.....	11
2.5.2. Koeficijent korelacije .....	12
2.5.3. Regresijska analiza.....	14
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1. ZADATAK .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2. MATERIJALI I METODE.....</b>	<b>16</b>
3.2.1. Uzorkovanje.....	16
3.2.2. Analitičke metode .....	18
3.2.3. Statističke metode.....	20
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>21</b>

<b>4.1. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2. VALIDACIJA LINEARNIH REGRESIJSKIH MODELA .....</b>	<b>43</b>
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>42</b>
<b>6. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>54</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>56</b>

### Popis oznaka, kratica, simbola

AAS	atomska apsorpcijska spektrometrija (od engl. <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> )
BPK <sub>5</sub>	biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana
CFU	broj poraslih kolonija na hranjivoj podlozi (engl. <i>Colony Forming Unit</i> )
FAAS	plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (engl. <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> )
KT	karbonatna tvrdoća
MDK	maksimalna dozvoljena koncentracija
NT	nekarbonatna tvrdoća
NTU	nefelometrijske jedinice mutnoće (eng. <i>Nephelometric Turbidity Units</i> )
r	koeficijent korelacije
r <sup>2</sup>	koeficijent determinacije
UT	ukupna tvrdoća

## **1. UVOD**

Poznata je činjenica da čovjek može preživjeti bez vode svega nekoliko dana. Udio vode u ljudskom organizmu se kreće od 75%, kod novorođenčadi, do 50% u organizmu kod pojedinaca starije životne dobi. Udio vode u tijelu ovisi o dobi, spolu, zdravstvenom stanju i fizičkoj aktivnosti pojedinca. Različiti su aspekti važnosti vode u ljudskom organizmu, kao što su regulacija tjelesne temperature i tlaka, otapanje nutrijenata i njihov transport u organizmu te uredno funkcioniranje probavnog sustava itd. Različite epidemiološke studije su pokazale da kemijski sastav i kakvoća dugoročno konzumirane vode za piće utječu na zdravlje pojedinca (Habuda-Stanić, 2016.).

Podzemne vode istočne Hrvatske su bogate željezom, manganom, amonijakom te organskim tvarima. Utvrđeno je da podzemne bunarske vode u kojima se nalaze organske tvari u znatnijoj količini stupaju u reakcije s klorom dajući karcinogene organoklorne kiseline kao što su kloroform, mono-, di- i trikloroetene te druge klorirane dezinfekcijske produkte (Kalajdžić, 2012.)

U podzemnim vodama istočne Hrvatske pojavljuje se i arsen. Toksičnost i karcinogenost arsena poznate su desetljećima. Istraživanjima je utvrđena povezanost arsena s karcinomom kože, pluća, ali i ostalih oblika karcinoma. Stoga se sve više usredotočuje na smanjenje koncentracije arsena u vodi za piće što rezultira poboljšanjem postojećih i uvođenjem novih tehnologija u preradi vode za piće (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002.).

U ovom diplomskom radu korištenjem deskriptivne-statističke analize ispitivanih fizikalno-kemijskih parametara prikazani su parametri koji narušavaju kakvoću vode na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije, a pomoću koeficijenata korelacije prikazana je povezanost između arsena i ostalih parametara kakvoće vode.

Cilj ovog diplomskog rada je primjena metode linearne regresije za obradu i interpretaciju rezultata analiza kakvoće podzemnih voda Osječko-baranjske županije u svrhu izrade prediktivnog matematičkog modela za pojavnost arsena u ovisnosti o fizikalno-kemijskom sastavu podzemne vode.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. PODZEMNE VODE

Podzemne vode su vode koje se nalaze ispod površine zemlje. Nastaju procjeđivanjem padalina, kondenzacijom vodene pare u zemlji i vode iz vodenih tokova. Prema načinu kretanja dijele se na:

- vode temeljnice
- pukotinske (kraške) vode

Vode temeljnice se kreću vrlo sporo ili stoje u sitnozrnatom materijalu. Nalaze se na velikim dubinama u vodonosnim slojevima koji se nalaze na nepropusnim slojevima uglavnom sastavljenim od gline, lapora, ilovače ili njihovih smjesa te kamenja. Površinske ili atmosferske vode ulaze s površine zemlje u vodonosni sloj, prolaze kroz njega i zadržavaju se u nepropusnim slojevima. Kako vode temeljnice prolaze sporo kroz vodonosni sloj, biološki i mehanički se čiste. Pročišćivanje vode zahtijeva duži proces filtracije kroz slojeve tla i voda mora dovoljno dugo prolaziti kroz vodonosni sloj kako bi došlo do mikrobiološke aktivnosti, oksidacije i mineralizacije. Po tvrdoći, vode temeljnice se razlikuju od atmosferskih i površinskih voda. Vode temeljnice su tvrđe jer su duže u kontaktu s materijalom kroz koji su protjecale. Dužina i vrsta slojeva kroz koje vode protječu imaju značajnu ulogu u kvaliteti voda. Površinske vode koje se procjeđuju do većih dubina sadrže manje bakterija i ujednačenije su temperature. Vrlo često sadrže visoke koncentracije željeza te ih je prije upotrebe potrebno obraditi. U tehnološkom pogledu pogodnije su za obradu od površinskih voda te predstavljaju najbolje rješenje za korištenje u svrhu vodoopskrbe (Štrkalj, 2014). Vode temeljnice se dijele na arteške, mineralne i ljekovite.

Kraške vode ulaze u tlo preko pukotina u kamenju i dalje teku. Za razliku od voda temeljnica, teku brže kroz korita i šupljine. Brzina kretanje je do kilometar na dan. Kako se brzo kreću nemaju mogućnost biološkog pročišćivanja stoga se smatraju neispravnim za piće. Po kemijskom sastavu najbližnje su površinskim vodama. Vrlo često su mutne jer sadrže velik broj otopljenih organskih tvari.

## 2.2. SASTAV PODZEMNIH VODA

Kemijski sastav podzemnih voda uvjetovan je uzajamnim djelovanjem, podzemnih voda, stijena, plinova i različitih tvari, a minerali su u vodama prisutni u obliku iona, molekula te kompleksa s prirodni organskim tvarima i anionima iz okoliša. Udio pojedinih iona u podzemnoj vodi određuju tip podzemne vode. Posebnost sastava podzemnih voda čine nedisocirani kompleksi, a ukupnu mineralizaciju podzemnih voda čini zbroj svih aniona i kationa iako dominiraju kationi kalcija, magnezija i natrija kao i anioni sulfata, bikarbonata, klorida te silicijeva kiselina. Ostali kemijski elementi, kao što su K, B, Sr, F, As, Fe, Mn, te različiti dušikovi spojevi (amonijak, nitriti, nitrati) i karbonati, manje su zastupljeni u podzemnim vodama te se pomoću njih određuju specifične osobine pojedinih podzemnih voda. U podzemnim vodama mogu biti prisutni različiti kemijski elementi u obliku aniona, kationa te drugih kemijskih oblika, ali i radioaktivnih tvari ili produkti njihovog raspada (Kukučka i Kukučka, 2013.).

### 2.2.1. Arsen u okolišu

Arsen je metaloid koji pripada 15. skupini elemenata periodnog sustava. U prirodi se nalazi u četiri oksidacijska stanja: arsin (-3), arsen (0), arsenit (+3) i arsenat (+5). Arsenov najveći prirodni rezervoar je litosfera, a rasprostranjen je u tlu, stijenama, vodi, atmosferi i različitim organizmima. Najčešće se javlja u obliku sulfida koji su najčešći pratitelji olovnih, bakrenih, cinkovih te zlatnih ruda (Ujević, 2010). Redoks potencijal i pH vrijednost su glavni čimbenici koji utječu na oblik arsena u vodi. Kod snižene pH vrijednosti (< 6,9) dominantan je oblik  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , dok kod viših pH vrijednosti je dominantan  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . U vodenom okolišu arsen se nalazi u obliku organometalnih i anorganskih spojeva. Površinske i podzemne vode mogu sadržavati povišene koncentracije arsena uslijed čovjekovog djelovanja ili uslijed geološkog sastava tla te vulkanske aktivnosti i šumski požari. Onečišćenje izazvano ljudskom aktivnošću uključuje emisiju plinova nastalih sagorijevanjem fosilnih goriva, aktivnosti farmaceutske industrije, taljenje ruda te upotreba herbicida i pesticida na bazi arsena. Arsen se, također, koristi kao antibiotik u uzgoju peradi, a preko izmeta dospijeva u okoliš u obliku arsenita i arsenata (Ujević, 2010). Arsen u vodi za piće ima najveći utjecaj na ljudsko zdravlje i na širu populaciju. Voda za piće dobiva se preradom podzemnih voda, površinskih voda te atmosferskih ili oborinskih voda. U pojedinim dijelovima svijeta zabilježene su koncentracije arsena koje prelaze maksimalno dopuštene koncentracije arsena u vodi. Visoke koncentracije arsena su uočene i na područjima s velikom termalnom aktivnošću. Arsen se može pojaviti i u organskom obliku u školjkama, ribama i morskim rakovima, no ovaj oblik arsena je manje štetan za ljudsko zdravlje (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

Resursi podzemnih voda u dijelovima Hrvatske, Srbije, Rumunjske i Mađarske koji čine dio Panonskog bazena poznati su po visokom sadržaju arsena u podzemnoj vodi. Procjene govore da je oko 500.000 ljudi izloženo razinama arsena većim od maksimalno prihvatljive EU od 10 µg/L, što područje Panonskog bazena čini najvećim pogođenim područjem u Europi (Kukučka i Kukučka, 2013.). Podzemna voda je glavni izvor vode za piće za populaciju od 200.000 ljudi u istočnom dijelu Hrvatske. Najveći grad u regiji je Osijek, čiji se stanovnici snabdijevaju vodom za piće dobivenom iz podzemne vode sa vodozahvata Vinogradi. Istraživanja su pokazala da je prosječna koncentracija arsena u podzemnim vodama grada Osijeka oko 200 µg/L. Najzastupljeniji su spojevi As(III) koji su sudjelovali sa 85% i 93% u piezometrima i bunarima (Kukučka i Kukučka, 2013.).

## **2.3. ANALITIČKE METODE**

Uzorkovanje vode za analizu fizikalno-kemijskih, mikrobioloških i organoleptičkih svojstava se provodi prema propisu u svrhu utvrđivanja njezine zdravstvene ispravnosti. Opseg ispitivanja kakvoće vode mijenja se ovisno o prirodi i namijeni vode. Uzorak vode se uzima u čistu plastičnu ili staklenu posudu. Posudu u koju se uzima uzorak potrebno je do tri puta isprati vodom od koje se uzima uzorak za analizu. Nakon uzimanja uzorka boca se zatvara plutenim ili staklenim čepom te je potrebno označiti svaku bocu etiketom na kojoj se nalaze podaci o vrsti i temperaturi vode, mjestu i temperaturi zraka na mjestu uzorkovanja te podatke o vremenu uzorkovanja (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

### **2.3.1. Mjerenje temperature**

Mjerenje temperature površinskih i podzemnih voda se provodi umjerenim digitalnim termometrima ili umjerenim živinim termometrima za temperaturno područje -5°C do +30°C s podjelom od 0,1°C (Kralj, 2017.).

### **2.3.2. Određivanje pH-vrijednosti**

Koncentracija vodikovih iona određuje se potenciometrijskim mjerenjem uzoraka laboratorijskim pH-metrom koji koristi kombiniranu elektrodu sastavljenu od referentnog i mjernog dijela, integriranog senzora za mjerenje temperature uz temperaturnu kompenzaciju. Prije provođenja mjerenja, uređaj se kalibrira u tri točke (pH=4,01; 7,00; 10,01) korištenjem certificiranih standardnih puferških otopina pri temperaturi od 25°C (Kralj, 2017.).

### **2.3.3. Određivanje vodljivosti vode**

Za određivanje vodljivosti vode koristio se konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy S30 s temperaturnom kompenzacijom. Uređaj se kalibrira korištenjem standardne otopine od 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri temperaturi od 25°C (Kralj, 2017.).

### **2.3.4. Određivanje mutnoće**

Mutnoću vode čine suspendirane anorganske tvari, dispergirane organske tvari, mikroorganizmi i slično.

Mutnoća se određuje uspoređivanjem uzoraka vode sa standardnim vodenim suspenzijama silikatne zemlje, koje se drže u bocama od bezbojnog stakla. Princip rada uređaja je nefelometrijsko određivanje mutnoće.

### **2.3.5. Određivanje isparnog ostatka i mineralizacije**

Isparni ostatak je mjera udjela anorganskih i organskih tvari koje su otopljene ili suspendirane u vodi. Određuje se isparavanjem vode u platinskoj ili kvarcnoj zdjelici na vodenoj kupelji, koja se nakon isparavanja suši u sušioniku na 105°C do konstantne mase. Temperatura na kojoj se ostatak suši i trajanje sušenja, znatno utječu na rezultat (gubitak mase zbog isparavanja organskih tvari, mehanički vezane vode, kristalizirane vode, te plinova nastalih zbog toplinskog razaranja i promjene u masi zbog oksidacije). Količina isparnog ostatka se određena je prema SM 2540 B (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998.). Mineralizacija je izračunata računskim putem tj. dijeljenjem isparnog ostatka s faktorom 26,5. Rezultat se izražava u mg/l (Kralj, 2017.).

### **2.3.6. Određivanje otopljenog kisika**

Otopljeni kisik se određuje modificiranom titrimetrijskom metodom, koja je modifikacija Winklerove metode, Alsterbergove (azidne), Rideal-Stewartove modifikacije i Pomeroy-Kirschman-Alsterbergove modifikacije te se može koristiti u prisustvu velikog broja tvari koje inače interferiraju (Kralj, 2017.).

### **2.3.7. Određivanje utroška kalijevog permanganata ( $\text{KMnO}_4$ )**

Voda sadrži različite organske tvari te troši određenu količinu  $\text{KMnO}_4$  za njihovu oksidaciju. Otopina  $\text{KMnO}_4$  zagrijava se u kiselom mediju pri čemu dolazi do oksidacije organskih tvari. Oksidacijom organskih tvari troši se kalijev permanganat ovisno o prisutnoj količini organske tvari u uzorku, ali i njihovoj kemijskoj strukturi. Rezultat se izražava u mg/l utrošenog  $\text{KMnO}_4$

(Kralj, 2017.).

### 2.3.8. Određivanje ukupne tvrdoće

Tvrdoća vode je mjera za sadržaj kalcijevih i magnezijevih soli. Ukupna tvrdoća određena je računski iz koncentracije magnezija i kalcija svakog uzorka prema formuli (Kralj, 2017.).

$$UT \text{ (mgCaCO}_3\text{)} = 2,497 \left( Ca, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + 4,118 \left( Mg, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)$$

### 2.3.9. Određivanje karbonatne tvrdoće

Karbonatna tvrdoća je mjera alkaliteta vode, a uzrokovana je prisutnošću hidrogenkarbonatnih i karbonatnih aniona. Određuje se Warth-Pfeifferovom metodom, odnosno titrira se 100 ml uzorka s 0,1 M HCl uz indikator metiloranž. Određuje se formulom:

$$KT = V \cdot 2,8 \cdot 17,85$$

gdje je  $V$  volumen 0,1 M HCl koji je upotrijebljen za titraciju uzorka, a rezultati se izražavaju u mg/l CaCO<sub>3</sub>. (Kralj, 2017.).

### 2.3.10. Određivanje nekarbonatne tvrdoće

Nekarbonatna tvrdoća se definira kao tvrdoća koju ne stvaraju karbonati, nego sulfati. Određuje se računski iz razlike ukupne i karbonatne tvrdoće:

$$NT = UT - KT$$

Izračunate vrijednosti izražene su u mg/l CaCO<sub>3</sub> (Kralj, 2017.).

### 2.3.11. Određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon pet dana (BPK<sub>5</sub>)

Biokemijska potrošnja kisika nakon pet dana (BPK<sub>5</sub>) je određena metodom razrjeđivanja i naciepljivanja. Pomoću metode biokemijske potrošnje kisika nakon pet dana se određuje masena koncentracija kisika koja se potroši nakon inkubacije uzorka pri temperaturi od  $20 \pm 1$  °C. Vrijednost je izračunata iz razlike koncentracije otopljenog kisika koja je određena titracijski nakon uzorkovanja i koncentracije otopljenog kisika nakon pet dana. Vrijednost

predstavlja količinu kisika utrošenu za biokemijsku razgradnju u uzorku vode, a izražena je u mg/l (Kralj, 2017.).

### **2.3.12. Određivanje alkaliteta**

Alkalitet predstavlja kvantitativnu sposobnost reakcije s jakim kiselinama pri određenoj pH vrijednosti. Funkcija je sadržaja karbonata, bikarbonata i hidroksida te se može promatrati kao pokazatelj koncentracije prisutnih tvari. Alkalitet se određuje titracijski, neutralizacijom s kiselinom uz indikator fenolftalein i metil-oranž (Kralj, 2017.).

### **2.3.13. Određivanje ukupno otopljenih tvari**

Ukupno otopljene tvari čine otopljene mineralne tvari, metali i soli izraženi u mg/l. Ukupno otopljene tvari su direktno povezane s čistoćom promatranog uzorka. Kod ispitivanih uzoraka određuje se pomoću laboratorijskog mikroprocesorskog konduktometra Mettler-Toledo SevenEasy S30 (Kralj, 2017.).

### **2.3.14. Određivanje hidrogenkarbonata**

Karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni stvaraju talog stupajući u reakciju s kalcijevim i magnezijevim ionima. Koncentracija hidrogenkarbonata određena je neutralizacijskom titracijom s 0,1M HCl, uz indikator metil-oranž (Kralj, 2017.).

### **2.3.15. Određivanje kationa i aniona metodom ionske kromatografije**

Analiza aniona i kationa ispitivanih voda obavlja se pomoću ionske kromatografije. Detekcija analita definirana je na sljedeći način: u mobilnu fazu se injektira analit koji zatim prolazi kroz stacionarnu fazu nakon čega se spojevi u analitu raspodjeljuju između dvije faze te se silama vežu za stacionarnu fazu. Prilikom prolaza analiti se gibaju različitim brzinama kroz kolonu te se na taj način detektiraju na izlazu. Detekcija se provodi kondukometrijski, pri čemu se mjeri signal koji se manifestira kao pik na kromatogramu (Kralj, 2017.).

### **2.3.16. Određivanje željeza, mangana i arsena**

Određivanje željeza, mangana i arsena se provodi pomoću plamene atomske apsorpcijske spektrometrije. U plamenu acetilen/zrak ispari se otapalo i uzorak se razgradi na sastavne atome. Svjetlost sa šuplje katodne lampe, koja se odabire ovisno o elementu koji se želi odrediti, prolazi kroz paru atoma, a atomi koji se određuju apsorbiraju svjetlost s lampe, što se mjeri detektorom i to koristi za izračunavanje koncentracije elemenata u uzorku.

Arsen se određuje grafitnom tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije pomoću električno grijane grafitne cijevi koja se zagrijava na 3000°C (Kralj, 2017.).

### **2.3.17. Određivanje broja kolonija ukupnih koliformnih bakterija**

Broj koliformnih bakterija se provodi pomoću membranske filtracije na selektivnoj hranjivoj podlozi. Broje se plavo-zelene i ljubičaste kolonije, a njihov broj se izražava kao broj kolonija u 100 ml vode (Kralj, 2017.).

## **2.4. METODE OBRADE VODE ZA PIĆE**

Površinske i podzemne vode se, uz prethodnu preradu, koriste kao vode za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava. Svojstva površinskih i podzemnih voda su promjenjiva, budući da prolaze kroz slojeve tla. Svaka povišena količina štetnih primjesa uklanja se iz površinske ili podzemne vode te voda postaje upotrebljiva za konzumaciju (Štrkalj, 2014.).

Najčešće metode koje se koriste za pripremu vode za piće su:

- dezinfekcija,
- filtracija.
- koagulacija i flokulacija,
- uklanjanje željeza i mangana.

### **2.4.1. Dezinfekcija**

Pojam dezinfekcija znači uništenje zaraznih mikroorganizama do razine koja isključuje zarazu bakterijama fekalnog ili intestinalnog porijekla vode namijenjene za opću uporabu (Gulić, 2003.).

Metode dezinfekcije vode uključuju:

- termičke metode
- metode s upotrebom jakih dezinfekcijskih sredstava (ozon i klor)
- oligodinamske metode (dezinfekcija srebrom)
- fizikalne metode (ultrazvuk, UV-zračenje, ultrafiltracija) (Mijatović i Matošić, 2007.).

## 2.4.2. Filtracija

Filtracijom vode uklanjaju se primjese čija se težina malo razlikuje od specifične težine vode prolaskom kroz zrnati ili porozni materijal. Kao najčešće sredstvo za filtraciju se koristi silikatni pijesak. Filtracijom se uklanjaju čvrste netopljive tvari koje tonu, lebde ili plivaju u vodi, ovisno o gustoći. Filtracijom vode na filtrima dolazi do mehaničkog uklanjanja suspendiranih čestica, adsorpcije, taloženja, kemijskog i biološkog djelovanja filtra.

Mehaničko uklanjanje suspendiranih čestica podrazumijeva zadržavanje čestica na površini filtra i to onih čestica koje su veće od pora filtra, a taloženje podrazumijeva taloženje čestica po filtracijskom materijalu. Kod adsorpcijskih procesa dolazi do djelovanja površinskih sila, a kemijsko djelovanje filtra se može vidjeti kod kemijskih aktivnih filtracijskih masa koje se često koriste kod mekšanja vode. Biološko djelovanje filtra podrazumijeva zadržavanje različitih mikroorganizama na filtracijskom materijalu (Štrkalj, 2014.).

## 2.4.3. Koagulacija i flokulacija

Koagulacijom i flokulacijom se izdvajaju suspendirane tvari kada je brzina taloženja vrlo mala. Koagulacija se postiže dodatkom viševalentih kationa na koloidne čestice pri čemu dolazi do smanjenja zeta potencijala. Proces koagulacije treba provesti brzo, uz miješanje, da bi se kationi raspršili ravnomjerno u suspenziji.

Flokulacija podrazumijeva povezivanje koloidnih čestica u nakupine, tzv. flokule. Flokulacija se odvija uz dodatak kemijskih sredstava kao što su silikati, aktivni ugljen, glina i različiti umjetni flokulanti. Izbor vrste i količine sredstava ovisi o vrsti i sastavu vode (Štrkalj, 2014.).

#### **2.4.4. Uklanjanje željeza i mangana**

Željezo i mangan se nalaze u vodama različitog porijekla u koncentracijama do 20 mg/l željeza i do 5 mg/l mangana. U suspenzijama se lako uklanjaju postupcima separacije, dok se u otopini teže uklanjaju (Gulić, 2003.).

Postupci uklanjanja željeza i mangana su:

- oksidacija
- filtracija
- biološka redukcija

##### Oksidacija

Oksidaciju željeza i mangana moguće je provesti doziranjem oksidansa u vodu tijekom procesa prerade vode ili propuštanjem sirove vode kroz filter ispunjen katalitičkim materijalom. Djelovanjem filtra neoksidirani dvovalentni spojevi mangana i željeza se pretvaraju u netopivo trovalentno željezo te u trovalentni i četverovalentni mangan (Gulić, 2003.).

##### Filtracija

Postupak koji se provodi u cilju obrade vode za piće uz prethodnu koagulaciju i taloženje te oksidaciju željeza i mangana. Upotrebom piroluzita i polarita učinkovitost filtracije pri uklanjanju željeza i mangana se povećava. pH mora biti između 7,5 i 8 (Gulić, 2003.).

##### Biološka redukcija

Mangan i željezo se mogu uklanjati i biološkim postupcima pomoću nekih vrsta bakterija, tj. sposobnošću nekih vrsta bakterija da izlučuju enzime čije katalitičko djelovanje ubrzava oksidaciju mangana i željeza uz prisutnost kisika (Gulić, 2003.).

## 2.5. DESKRIPTIVNA STATISTIKA

Deskriptivna ili opisna statistika temelji se na obuhvatu statističkog skupa, čiju masu podataka organizirano prikuplja, odabire, grupira, prezentira i interpretira rezultate analize. Na ovaj način sirova statistička građa se svodi na jednostavniju i lakše razumljivu formu. Ako su statističkom analizom obuhvaćeni svi elementi statističkog skupa, govorimo o populaciji, a ako su odabrani samo reprezentativni ili slučajnim izborom dobiveni podaci, tada govorimo o uzorku iz populacije ili cijelog skupa (Lulić, 2013.).

### 2.5.1. Srednja vrijednost

Srednja vrijednost je konstanta kojom se predstavlja niz varijabilnih podataka.

Srednje vrijednosti se dijele na:

- potpune srednje vrijednosti (aritmetička sredina, harmonijska sredina i geometrijska sredina)
- položajne srednje vrijednosti (mod i medijan) (Pivac i Šego, 2014.).

Aritmetička sredina

Aritmetička sredina niza podataka  $x_1, x_2, \dots, x_n$  oz varijable  $x$  definirana je:

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

Aritmetička sredina mjeri srednju vrijednost podataka, tj omjer je zbroja vrijednosti i broja vrijednosti numeričke varijable (Benšić i Šuvak, 2013.).

Harmonijska sredina

Harmonijska sredina (H) je srednja vrijednost recipročna vrijednosti aritmetičke sredine recipročnih vrijednosti realnih pozitivnih brojeva koji su zadani.

$$H = \frac{n}{\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_3} + \dots + \frac{1}{a_n}\right)}$$

Geometrijska sredina

Geometrijska sredina je mjera centralne tendencije koja se računa kao n-ti korijen proizvoda skupa podataka za n vrijednosti:  $a_1, a_2, \dots, a_n$

$$G = \sqrt[n]{a_1 a_2 \dots a_n}$$

Koristi se za opisivanje niza promjena u vremenu.

## 2.5.2. Koeficijent korelacije

Korelacija je statistički postupak za izračunavanje povezanosti između dviju varijabli. Koeficijentom korelacije, najčešće Pearsonovim ili Spermanovim, se brojčano iskazuje vrijednost korelacije dok se značajnost koeficijenta iskazuje vrijednošću P (Udovičić i sur., 2007.).

Koeficijentom korelacije se pokazuje u kojoj su mjeri promjena jedne vrijednosti varijable povezane s promjenama vrijednosti druge varijable. Predznak koeficijenta govori o smjeru povezanosti (Udovičić i sur., 2007.).

Neka je  $(X, Y)$  dvodimenzionalni slučajni vektor kojemu svaka komponenta ima varijancu. Koeficijent korelacije je broj definiran izrazom:

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

gdje su:

$$\mu = EX, \quad \nu = EY, \quad \sigma_X = \sqrt{\text{Var}X}, \quad \sigma_Y = \sqrt{\text{Var}Y}.$$

O koeficijentu korelacije je potrebno poznavati iduće činjenice:

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

U slučaju da je  $\rho_{XY} = 0$ , varijable su nekorelirane.

Zavisnost slučajnih varijabli se može potvrditi ako se pokaže da je njihov koeficijent korelacije različit od 0. Ako je koeficijent korelacije 1 ili -1, točno se zna tip veze između varijabli X i Y, veza je linearna (Benšić i Šuvak, 2013.).

Za određivanje koeficijenta korelacije koristi se nekoliko procjenitelja. Najpoznatiji procjenitelj je Pearsonov korelacijski koeficijent i koristi se kod neprekidnih slučajnih varijabli. Ako su  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$  parovi nezavisnih realizacija slučajnog vektora  $(X, Y)$  onda se iznos koeficijenta računa prema formuli:

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

Uspoređujući izraz za Pearsonov korelacijski koeficijent  $r$  s izrazima za linearnu regresiju, može se uočiti da je  $r^2$  jednak koeficijentu determinacije.

Da bi se potvrdila zavisnost slučajnih varijabli pomoću korištenja procjene koeficijenta korelacije potrebno je odbaciti statističku hipotezu

$$\mathcal{H}_0 : \rho_{XY} = 0$$

Kako bi se testirala navedena hipoteza potrebna je izračunati vrijednost test statistike pri čemu se koristi jednačina:

$$\hat{t} = \frac{\sqrt{n-2}r}{\sqrt{1-r^2}}$$

Ako je hipoteza istinita, statistika kojoj je izračunata realizacija ima distribuciju  $(n-1)$  stupnjeva slobode. Ako se slučajna varijabla koja posjeduje distribuciju s  $(n-1)$  stupnjeva slobode označi s T, pripadna vrijednost se može odrediti na standardni način

- $p = P(T \geq t)$  ako je alternativna hipoteza  $\mathcal{H}_1 : \rho_{XY} > 0$
- $p = P(T \leq t)$  ako je alternativna hipoteza  $\mathcal{H}_1 : \rho_{XY} < 0$

određena se vrijednost zatim uspoređuje s nivoom značajnosti  $\alpha$  na temelju toga se donosi odluka:

- ako je  $p < \alpha$ , nul-hipoteza se odbacuje i po  $\alpha$  se prihvaća alternativna hipoteza, X i Y su zavisne varijable
- ako je  $p > \alpha$ , nul-hipoteza se potvrđuje, nema dovoljno argumenata za tvrdnju da su X i Y zavisne varijable (Benšić i Šuvak, 2013.).

### 2.5.3 Regresijska analiza

Regresijska analiza se definira kao statistički postupak za procjenu odnosa varijabli s ciljem utvrđivanja statističke ovisnosti i pokazatelja jakosti takve ovisnosti.

Odnosi među varijablama mogu biti funkcionalni (deterministički) odnosno statistički (stohastički)

- Funkcionalni (deterministički) - odnosi među varijablama su postojani, zakoni se iskazuju pomoću formula ili jednadžbi. Vrijednosti jedne pojave odgovaraju vrijednost druge pojave.

$$Y = f(X)$$

- Statistički (stohastički) - vrijednosti jedne pojave odgovara više vrijednosti druge pojave pa su slabiji od funkcionalnih, ali češći.

$$Y = f(X) + e$$

$f(X)$  - funkcionalna komponenta

$e$  - stohastička varijabla (na zavisnu varijablu se predočuju nesistemski utjecaji) (Biljan-August i Štambuk, 2013).

Regresijska analiza se koristi kako bi se razumio odnos između zavisnih i nezavisnih varijabli, odnosno kako se mijenja vrijednost zavisne varijable kada se mijenja vrijednost nezavisne varijable. U regresijskoj analizi potrebno je karakterizirati varijacije zavisne varijable oko regresijske funkcije, a to se opisuje pomoću distribucije vjerojatnosti (Biljan-August i Štambuk, 2013).

Razvijene su mu mnoge regresijske metode kao što su linearni regresijski model, metoda najmanjih kvadrata, kubna, polinomna, metoda odzivnih površina itd.

### 2.5.3.1. Linearni regresijski model

Linearni regresijski model se može zapisati u obliku

$$Y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n.$$

Gdje su:

- $x_1, x_2, \dots, x_n$  vrijednosti varijable  $x$
- $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$  vrijednost varijable  $y$
- $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$  nemjerljive slučajne varijable
- $\alpha$  i  $\beta$  linearne veze koje je potrebno procijeniti, odnosno potrebno je odrediti regresijski pravac  $y = \alpha + \beta x$

Cilj je da se na temelju sparenih mjerenja  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$  utvrdi ovisnost slučajnih varijabli  $y_i$  o nezavisnoj varijabli  $x$ . (Šuvak N., Benšić M., 2013.)

### 2.5.3.2. Metoda polinomne regresije

Cilj polinomne regresije je opisivanje promjene zavisne varijable polinomom, a koristi se kada funkcionalan odnos nezavisne varijable  $x$  i zavisne varijable  $y$  ne može biti aproksimiran linearnim odnosom (Ross, 2009).

Model drugog stupnja s jednom nezavisnom varijablom

$$y_0 = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \dots + \beta_k x^k + e$$

gdje su:

- $y$ - zavisna varijabla
- $x$  - nezavisna varijabla
- $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ -regresijski koeficijenti koje je potrebno procijeniti
- $e$  - slučajna varijabla

### **3.EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. ZADATAK**

Uslijed geološkog sastava tla, podzemne vode Osječko-baranjske županije često sadrže povišene koncentracije željeza, mangana, nitrata i organskih tvari. Prethodna istraživanja su utvrdila da se povišena koncentracija arsena često pojavljuje u podzemnim vodama crpilišta Osječko-baranjske županije gdje su zabilježene i povišene koncentracije prethodno navedenih kemijskih elemenata i njihovih spojeva. Zadatak rada je na temelju izmjerenih vrijednosti svojstava i sastava vode primjenom regresijske analize izraditi matematičke modele koji povezuju pojavnost arsena s kemijskim sastavom podzemne vode. Predloženi prediktivni modeli bit će validirani na temelju podataka iz godišnjeg monitoringa o svojstvima i sastavu vode.

### **3.2. MATERIJALI I METODE**

Za izradu prediktivnih modela korišteni su rezultati analiza kakvoće podzemne vode uzorkovane na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije. Na vodocrpilištima su najčešće uzeta 2-4 uzorka te su određene vrijednosti parametara pokazatelja kakvoće vode za ljudsku potrošnju. Ukupno su određena 34 svojstva za podzemne vode 21 vodocrpilišta.

#### **3.2.1. Uzorkovanje**

Uzorkovanje je obavljeno prema normama HRN EN ISO 5667: 2-11 i HRN EN ISO 19458. Za fizikalno-kemijske analize su korištene oprane staklene boce. Za analizu metala su korištene plastične ili staklene boce s navojem zapremnine od 500-1000 ml, prethodno pripremljene. Za mikrobiološke analize su korištene sterilizirane staklene boce.

Boce su punjene na izvornom crijevu ili na slavini uz prethodno ispuštanje kroz nekoliko minuta. Prije punjenja izvorno crijevo ili slavina se steriliziraju plamenom ili alkoholom. Nakon punjena boce su čuvane na temperaturi do 24°C. Dostavljane su u laboratorij u roku od 6 sati, nakon čega je započeta analiza.

Boce za određivanje fizikalno-kemijskih parametara su oprane otopinom kromne kiseline, isprane vodovodnom te demineraliziranom vodom. Boce za uzorke nemetala i metala, nakon što su oprane, su potopljene u 10% nitratnu kiselinu te isprane demineraliziranom vodom.

Boce za mikrobiološke uzorke su oprane u vrućoj otopini detergenta, detaljno isprane vrućom vodom potom demineraliziranom vodom, osušene te sterilizirane u sterilizatoru.

**Tablica1** Analizirani parametri kakvoće vode i njihove mjerne jedinice

1	Temperatura	°C
2	Mutnoća	NTU jedinica
3	Miris	-
4	pH vrijednost	pH jedinica
5	Elektrovodljivost	µS/cm pri 20 °C
6	Utrošak KMnO <sub>4</sub>	mg/L O <sub>2</sub>
7	Sumporovodik	mg/L H <sub>2</sub> S
8	Amonij	mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
9	Nitriti	mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
10	Nitrati	mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
11	Hidrogenkarbonati	mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
12	Fluoridi	µg/L F <sup>-</sup>
13	Kalcij (Ca)	mg/L Ca <sup>2+</sup>
14	Kalij (K) – otopljeni	mg/L K <sup>+</sup>
15	Natrij (Na) – otopljeni	mg/L Na <sup>+</sup>
16	Magnezij (Mg)	mg/L Mg <sup>2+</sup>
17	Fosfati	mg/L P
18	Silikati	mg/L SiO <sub>2</sub>
19	Kloridi	mg/L Cl <sup>-</sup>
20	Sulfati	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
21	As	µg/L
22	Fe	µg/L
23	Mn	µg/L
24	1,2-dikloreten	µg/L
25	Trikloreten	µg/L
26	Tetrakloreten	µg/L
27	Ukupni koliformi	n/100 mL
28	<i>E. coli</i>	n/100 mL
29	UB- 37°C/48h	cfu/1 mL
30	UB- 22°C/72h	cfu/1 mL
31	Enterokoki	cfu/100mL
32	<i>Pseudomonas. Aeruginosa</i>	cfu/100 mL
33	<i>Clostridium Perfringens.</i>	cfu/100 ml

### 3.2.2. Analitičke metode

Uzorkovanje vode za analizu fizikalno-kemijskih, mikrobioloških i organoleptičkih svojstava se provodi u svrhu utvrđivanja njezine zdravstvene ispravnosti. Opseg ispitivanja kakvoće vode mijenja se ovisno o prirodi i namijeni vode. Uzorak vode se uzima u plastičnu ili staklenu posudu koja mora biti čista. Uzima se ona količina vode koja je dovoljna da bi se mogla izvršiti analiza (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

#### 3.2.2.1. Određivanje mutnoće

Mutnoća se definira kao smanjenje prozirnosti tekućine koja se pojavljuje uslijed prisutnosti neotopljenih tvari u tekućini. Mutnoća ispitivanih uzoraka provedena je prema HRN EN ISO 7027:2011 pomoću turbidimetra TURB 355 IR (WTW, Njemačka). Princip rada turbidimetra je nefelometrijsko određivanje mutnoće. Mjeren je intenzitet elastično raspršenog zračenja na koloidnim česticama pod kutom od 90° u odnosu na smjer ulazne zrake. Uređaj je kalibriran standardnim certificiranim otopinama od 0,02, 10 i 1000 NTU u tri točke te se rezultati izražavaju u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU) prema HRN EN ISO 7027:2001.



**Slika 1** Turbidimetar TURB 355 IR

<https://www.wtw.com>

### 3.2.2.2. Određivanje željeza, mangana i arsena

Određivanje željeza, mangana i arsena provedeno je prema normiranim metodama DIN 38406-32 (*German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Cations (group E) – Part 32: Determination of iron by atomic absorption spectrometry (E32)*) , DIN 38406-33 (*German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Cations (group E) – Part 33: Determination of manganese by atomic absorption spectrometry (E33)*), HRN EN ISO 15586 Examination of water for chemical substances. Za analizu je korišten uređaj Aanalist 800 uz korištenje WinLab Softwarea, verzija 3.2., te su rezultati izraženi u  $\mu\text{g/l}$  Da bi se odredila koncentracija pojedinih elemenata u uzorku pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) uzorke je potrebno prevesti u pogodno stanje raspršenjem u plamenu, gdje se uzorak vaporizira i atomizira (Kralj, 2017.).



**Slika 2** Atomski apsorpcijski spektrometar Aanalist 800

( <https://americanlaboratorytrading.com/> )

Određivanje željeza, mangana i arsena se provodi u tekućim uzorcima stoga nije potrebna prethodna priprema uzoraka. Željezo i mangan su određivani plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (FAAS), gdje toplinska energija oslobođena izgaranjem goriva (aceten/zrak) prevodi atome uzorka u slobodne atome u pobuđenom stanju. Svjetlost sa

šuplje katode, koja je odabrana ovisno o elementu koji se određuje, prolazi kroz paru te atomi koji se određuju apsorbiraju svjetlost s lampe i mjere detektorom. Arsen je određen grafitnom tehnikom budući da je za neke spojeve nedovoljna temperatura razlaganja na sastavne elemente, stoga se koristi električno grijana grafitna cijev koja se zagrijava na 3000°C.

### 3.2.3. Statističke metode

Statistička obrada analiziranih svojstava uzoraka vode provedena je pomoću programskog paketa Statistica ver 13.

Na temelju dobivenih podataka izračunata su osnovna statistička svojstva kao što su srednje vrijednosti, standardna devijacija, koeficijent varijabilnosti, minimalna i maksimalna vrijednost svakog svojstva.

Na korištenom setu podataka izračunat je koeficijent korelacije među izmjerenim vrijednostima pojedinih svojstava.

#### 3.2.3.1. Statistički model jednostavne linearne regresije

Linearni regresijski model se može zapisati u obliku

$$Y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n.$$

Gdje su:

- $x_1, x_2, \dots, x_n$  vrijednosti varijable  $x$
- $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$  vrijednost varijable  $y$
- $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$  nemjerljive slučajne varijable
- $\alpha$  i  $\beta$  linearne veze koje je potrebno procijeniti, odnosno potrebno je odrediti regresijski pravac  $y = \alpha + \beta x$

Metoda linearne regresije je korištena kako bi se donio zaključak o nizu slučajnih varijabli  $y(n)$  koje ovise o nezavisnoj varijabli  $x(n)$ . Korištenjem metode sparuju se zavisne i nezavisne varijable. Cilj je da se temeljem sparenih mjerenja  $(x_n, y_n)$ , ustanovi zavisnost slučajnih varijabli  $y$  o nezavisnoj varijabli  $x$ . Zavisnost se prikazuje preko modela :

$$y_i = f(x_i) + e_i (i = 1, \dots, n)$$

gdje je  $f(x)$  regresijska funkcija, a  $e_i$  nezavisna slučajna varijabla (Benšić, Šuvak 2013).

## **4. REZULTATI**

## 4.1. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Korištenjem programa Statistica izračunate su srednje vrijednosti, pouzdanosti, minimum, maksimum za 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

**Tablica 2** Srednje vrijednosti 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

	T (°C)	Mu (NTU)	Mi (-)	pH pH (jedinica)	Ev ( $\mu$ S/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> )	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> )	F <sup>-</sup> ( $\mu$ g/L F <sup>-</sup> )
1	14,18	15,00	10	7,31	1031,75	3,41	0,024	2,1	0,03	2,9	595,5	129,68
2	14,68	1,12	1	7,30	769,25	0,83	0,019	0,075	0,03	15,38	518,5	252,5
3	14,65	34,12	10	7,23	721,5	77,92	0,019	1,8	0,03	2,9	551,5	134,5
4	12,55	20,75	1	8,04	304,25	2,31	0,022	0,08	0,039	4,75	180,5	99
5	13,28	10,41	10	7,17	884,5	4,58	0,019	1,59	0,03	2,9	605,25	51,5
6	12,9	2,91	1	7,23	623,75	1,09	0,019	0,08	0,03	3,18	393,5	210
7	12,6	1,91	1	7,45	376,25	1,06	0,019	0,08	0,03	6,25	234,5	142
8	10,53	1,79	1	7,39	409,75	1,45	0,019	0,08	0,03	4,98	250,25	182,5
9	14,35	1,11	1	7,40	504,25	0,80	0,019	0,08	0,03	25,75	284	187,5
10	13,35	27,49	1	7,37	910,5	2,12	0,019	0,67	0,03	2,9	594,25	118,5
11	15	13,90	1	7,38	868,75	2,19	0,019	1,19	0,03	2,9	599,5	158
12	13,85	1,81	1	7,82	613,5	1,67	0,019	0,45	0,04	2,9	430	340
13	11,8	1,155	1	6,94	320	0,83	0,019	0,08	0,03	6,75	233	135
14	14,7	2,78	1	7,58	674	1,33	0,019	0,45	0,04	2,9	444,5	84
15	14,35	2,39	1	7,51	702	1,61	0,019	0,51	0,04	2,9	479	410
16	13,2	1,435	1	7,55	708,5	1,77	0,019	0,44	0,04	2,9	527,5	210
17	14,3	3,72	1	7,40	778,5	1,22	0,019	0,16	0,03	2,9	562	102,5
18	13	9,58	1	7,72	819	3,55	0,019	1,01	0,04	2,9	603,5	275
19	13,35	6,06	1	7,31	863	1,42	0,019	0,08	0,03	2,9	529	104,85
20	15,05	5,35	1	7,71	637,5	0,70	0,019	0,41	0,03	2,9	470,5	210
21	12,25	1,96	1	6,69	312	2,64	0,019	0,08	0,03	9,2	217,5	94,5

**Tablica 3** Srednje vrijednosti 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

	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> <sup>2-</sup> (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	As (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)
1	105	1,2075	84	32,5	131,75	16,98	53,75	31,5	143,80	2053,25	107,84
2	82,75	1,63	18,5	45,5	37,5	14,18	13,25	19,5	0,41	30,75	14,93
3	98,75	1,64	18,25	27,25	80	17,27	3,63	4,5	33,57	4214,75	141,33
4	40	2,23	8,3	9,41	39,25	4,72	8,9	22,75	1,57	393,33	35,25
5	106	3,5	53	26,25	70,75	16,37	3,75	4,5	80,75	2771,75	135,68
6	90	1,83	11	24,25	33	20,62	8,1	6,43	1,94	1079,75	212,1
7	44,75	2,48	15,75	12,75	42,25	15,32	3,475	21,25	1,08	84,67	8,33
8	60,25	2,33	13,75	9,8	49	16,87	3,05	21	0,48	38,58	9,625
9	63,25	0,94	12,25	20,5	37,25	22,18	11,75	8,63	0,56	24,25	11,76
10	118,25	3,8	27	43,5	40,25	16,5	14,25	25	32,33	2999	201,93
11	92,25	2,09	48,18	37	74,75	15,08	6,25	4,5	37,81	1149	123,25
12	26,5	0,73	114	11	165,5	10,74	4,8	4,5	35,55	221,5	50,65
13	39,5	0,85	11	13,5	24	16,45	7	6,7	0,77	166	109,5
14	81,5	0,84	26,5	31	30	18,8	3,05	4,85	1,06	549,5	95
15	52	1,05	94	20	135,5	11,92	3,9	4,5	31,6	697	71,85
16	71	0,87	63	25	52,5	6,48	3,4	4,5	48,45	618,5	85,8
17	105	0,65	24	36,5	29	24,9	6,15	8,15	27,2	871,5	244,35
18	39	1,05	148	15,5	364,5	4,35	4,1	4,5	188,9	817,5	35,5
19	126,5	1,25	12	35,5	23,5	17,15	29,5	28	6,95	1169	401,15
20	42	0,77	86	17	108	4,88	3,45	4,5	58,5	696,5	75,85
21	34	0,60	16,5	12	44	24,35	6,1	7,25	2,29	136	11,65

**Tablica 4** Srednje vrijednosti 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

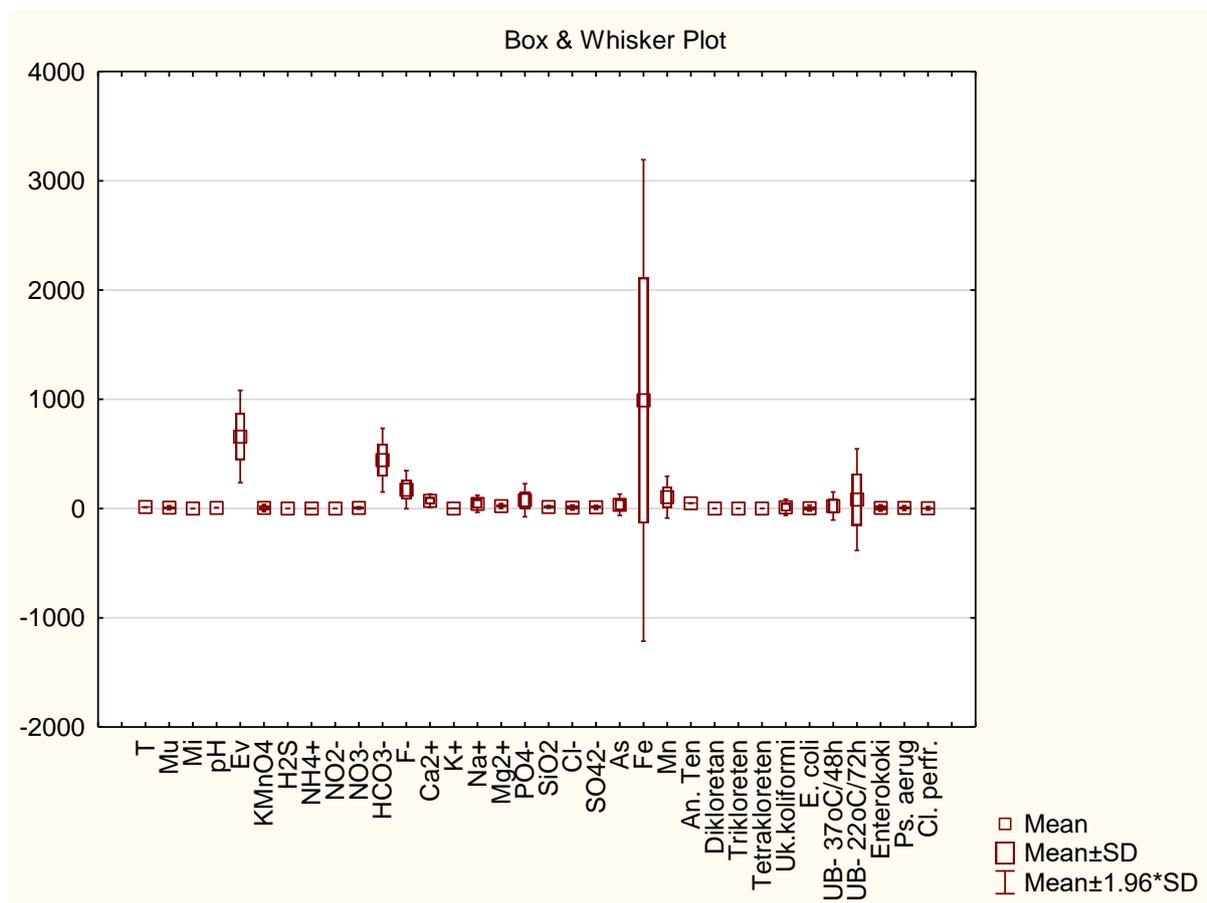
	DikloreTan (µg/L)	TrikloreTen (µg/L)	TetrakloreTen (µg/L)	Uk.koliformi (n/100 ml)	<i>E.coli</i> (n/100 ml)	UB- 37°C/48h (cfu/1 ml)	UB- 22°C/72h (cfu/1 ml)	Enterokoki (cfu/100 ml)	<i>Ps. Aerug</i> (cfu/100 ml)	<i>Cl. perfr.</i> (cfu/100 ml)
1	0,019	0,009	0,009	0	0	0,25	10,5	0	0	0
2	0,03	0,009	0,076	0	0	0,25	0,5	0	0	0
3	0,03	0,009	0,009	0	0	6,25	10,5	0	0	0
4	0,019	0,009	0,009	169	60	267,5	1085	46,75	34,25	36,25
5	0,03	0,009	0,009	0	0	1,25	29,5	0	0	0
6	0,019	0,009	0,009	3,25	0	1,25	3,25	0	0	0
7	0,019	0,009	0,009	30,75	10,75	14	132,5	6	15	2,5
8	0,03	0,009	0,009	42	18,75	14,75	209,25	12	36,75	1,25
9	0,02	0,009	0,009	1,5	0	2,75	10	0	0	0
10	0,02	0,157	0,009	0	0	0,25	1,75	0	0	0
11	0,29	0,129	0,129	0	0	3,25	2,75	0	0	0
12	0,019	0,009	0,009	0	0	7,5	14	0	0	0
13	0,019	0,009	0,009	0	0	0	0	0	0	0
14	0,019	0,009	0,009	0	0	0	0	0	0	0
15	0,019	0,009	0,009	0	0	1,5	2,5	0	0	0
16	0,019	0,009	0,009	0	0	11	16,5	0	0	0
17	0,019	0,009	0,009	0	0	2	8	0	0	0
18	0,019	0,009	0,009	0	0	13	21	0	0	0
19	0,019	0,009	0,009	0	0	0	1,5	0	0	0
20	0,019	0,009	0,009	0	0	0,5	0	0	0	0
21	0,019	0,009	0,009	0	0	158	166,5	51,5	5	4

**Tablica 5** Deskriptivna statistička analiza 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

	Valid N	Mean	Confidence -95,000%	Confidence 95,000%	Minimum	Maximum
T (°C)	21	13,52	12,99	14,05	10,53	15,05
Mu (NTU jedinica)	21	7,94	3,66	12,22	1,12	34,10
Mi (-)	21	0,14	-0,02	0,31	0,00	1,00
pH (pH jedinica)	21	7,40	7,27	7,53	6,69	8,04
Ev (µS/cm pri 20 °C)	21	658,69	560,52	756,85	304,25	1031,75
KMnO <sub>4</sub> (mg/L O <sub>2</sub> )	21	5,45	-2,12	13,02	0,70	77,92
H <sub>2</sub> S (mg/L H <sub>2</sub> S)	21	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	21	0,55	0,26	0,83	0,08	2,10
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	21	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	21	5,43	2,90	7,95	2,90	25,75
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	21	443,04	375,27	510,81	180,50	605,25
F <sup>-</sup> (µg/L F <sup>-</sup> )	21	172,93	132,46	213,40	51,50	410,00
Ca <sup>2+</sup> (mg/L Ca <sup>2+</sup> )	21	72,30	58,25	86,34	26,50	126,50
K <sup>+</sup> (mg/L K <sup>+</sup> )	21	1,54	1,12	1,95	0,60	3,80
Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	21	43,09	24,81	61,38	8,30	148,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/L Mg <sup>2+</sup> )	21	24,08	18,94	29,22	9,41	45,50
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	21	76,77	41,57	111,98	23,50	364,50
SiO <sub>2</sub> (mg/L SiO <sub>2</sub> )	21	15,05	12,30	17,80	4,35	24,90
Cl <sup>-</sup> (mg/L Cl <sup>-</sup> )	21	9,60	4,23	14,97	3,05	53,75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	21	11,76	7,50	16,02	4,50	31,50
As (µg/L)	21	35,03	12,37	57,68	0,41	188,90
Fe (µg/L)	21	989,62	477,80	1501,45	24,25	4214,75
Mn (µg/L)	21	103,97	59,64	148,29	8,33	401,15
Dikloretan (µg/L)	21	0,03	0,01	0,06	0,02	0,29
Trikloretan (µg/L)	21	0,02	0,003	0,04	0,01	0,16
Tetrakloretan (µg/L)	21	0,02	0,005	0,03	0,01	0,13
Uk.koliformi (n/100 ml)	21	11,74	-5,41	28,89	0,01	169,00
<i>E. coli</i> (n/100 ml)	21	4,26	-1,92	10,44	0,01	60,00
UB- 37°C/48h (cfu/1 ml)	21	24,06	-5,65	53,77	0,01	267,50
UB- 22°C/72h (cfu/1 ml)	21	82,17	-25,87	190,21	0,01	1085,00
<i>Enterokoki</i> (cfu/100 ml)	21	5,54	-1,20	12,27	0,01	51,50
<i>Ps. Aerug</i> (cfu/100 ml)	21	4,33	-0,63	9,30	0,01	36,75
<i>Cl. perfr.</i> (cfu/100 ml)	21	2,10	-1,50	5,69	0,01	36,25

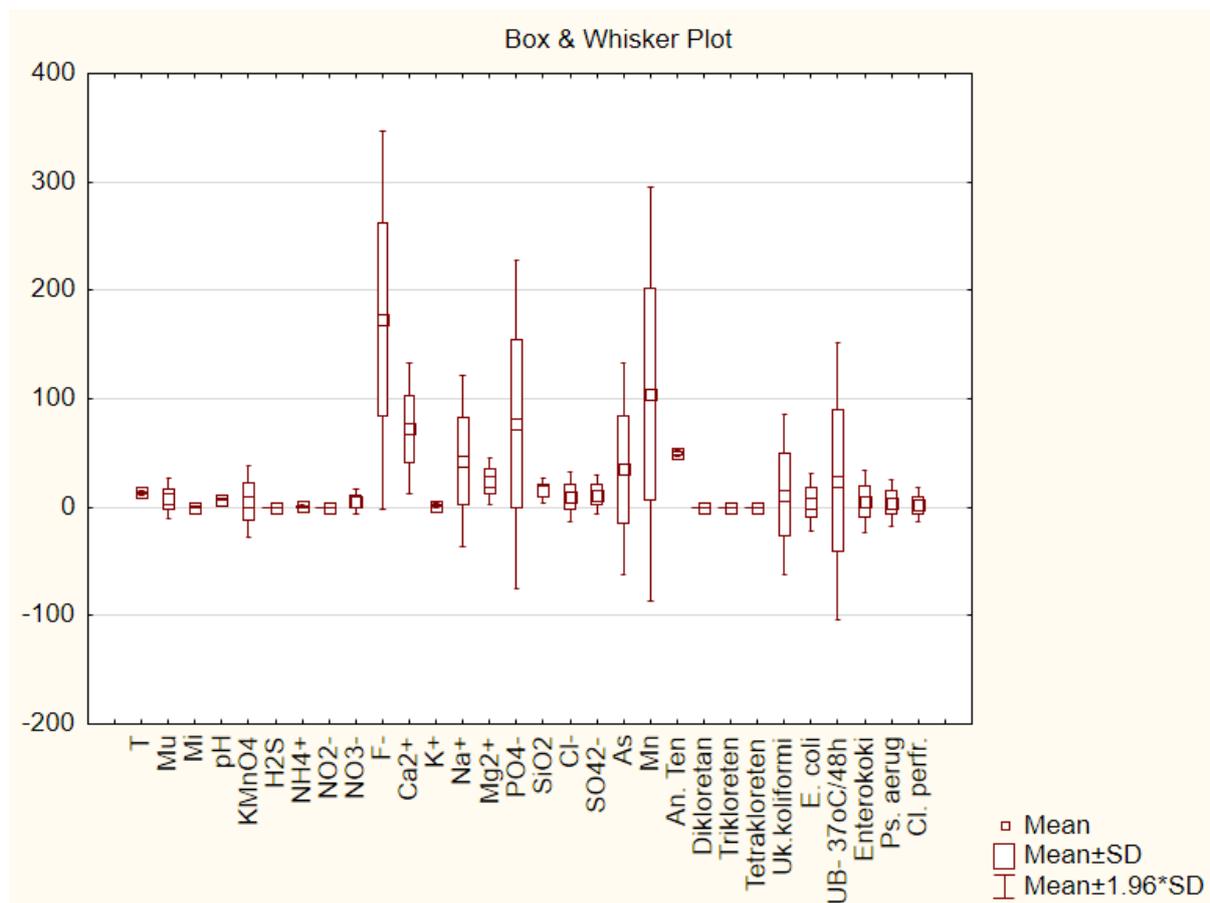
Box and Whisker dijagram prikazuje koliko pojedino svojstvo odstupa od srednje vrijednosti.

Najveće odstupanje pokazuje željezo, najstabilnija svojstva su mutnoća, klor, nitrati te amonij.



**Slika 3** Box and Whisker dijagram raspršenosti podataka za 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na slici 4 nisu uvrštene vrijednosti za Ev, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe, UB-22°C, odnosno nisu uvrštena svojstva koja na slici 3 imaju najveće odstupanje od srednje vrijednosti, u *Box and Whisker* dijagram zbog njihovog reda veličine (10<sup>3</sup>) kako bi stabilnost ostalih svojstava bila vidljivija.



**Slika 4** Box and Whisker dijagram rasprišenosti podataka za 34 parametra kakvoće podzemne vode s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Na nekoliko izabranih svojstava i vrijednosti koncentracije sastojaka, koja se najčešće pojavljuju u podzemnoj vodi Osječko-baranjske županije i koje imaju najveću varijabilnost, kao što su mutnoća, miris, amonij, nitrati, arsen, mangan i željezo napravljene su međusobne komparacije. Pomoću tih podataka kreirani su grafički prikazi međusobnih usporedbi izabranih svojstava za 21 vodocrpilište.

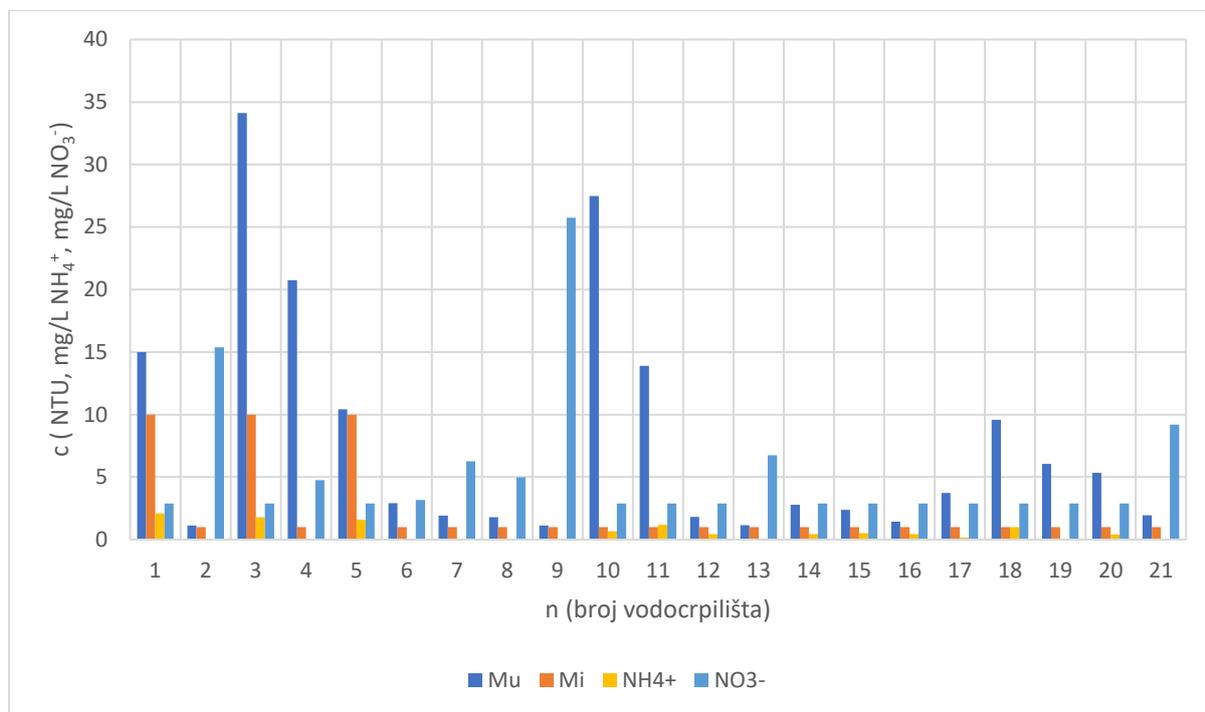
**Tablica 6** Vrijednosti izabranih svojstava vode i vrijednosti koncentracije sastojaka u podzemnoj vodi s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije (1.dio)

	Mu (NTU jedinica)	Mi (-)	Ev ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ pri 20°C)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</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> )	Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)
1	15,00	10	1031,75	2,1	2,9	595,5	84	131,75
2	1,13	1	769,25	0,08	15,375	518,5	18,5	37,5
3	34,12	10	721,5	1,80	2,9	551,5	18,25	80
4	20,75	1	304,25	0,08	4,75	180,5	8,3	39,25
5	10,41	10	884,5	1,59	2,9	605,25	53	70,75
6	2,92	1	623,75	0,08	3,175	393,5	11	33
7	1,92	1	376,25	0,08	6,25	234,5	15,75	42,25
8	1,80	1	409,75	0,08	4,975	250,25	13,75	49
9	1,11	1	504,25	0,08	25,75	284	12,25	37,25
10	27,49	1	910,5	0,67	2,9	594,25	27	40,25
11	13,90	1	868,75	1,19	2,9	599,5	48,18	74,75
12	1,82	1	613,5	0,45	2,9	430	114	165,5
13	1,16	1	320	0,08	6,75	233	11	24
14	2,78	1	674	0,45	2,9	444,5	26,5	30
15	2,40	1	702	0,51	2,9	479	94	135,5
16	1,44	1	708,5	0,44	2,9	527,5	63	52,5
17	3,72	1	778,5	0,16	2,9	562	24	29
18	9,58	1	819	1,01	2,9	603,5	148	364,5
19	6,06	1	863	0,08	2,9	529	12	23,5
20	5,35	1	637,5	0,41	2,9	470,5	86	108
21	1,96	1	312	0,08	9,2	217,5	16,5	44

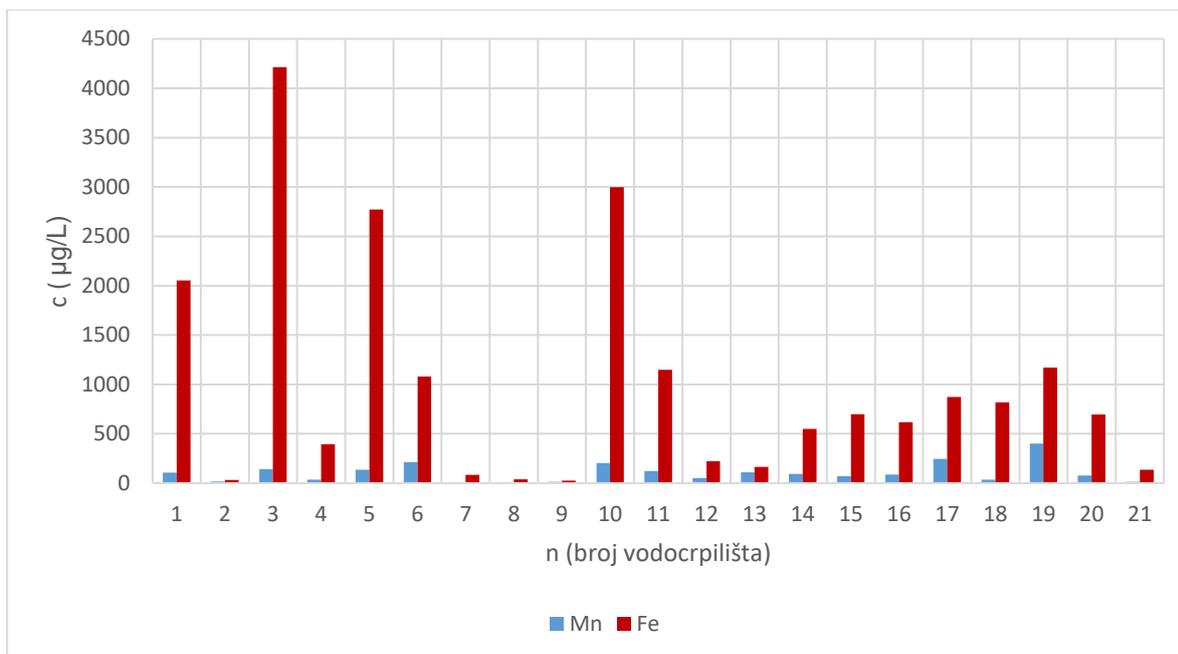
**Tablica 7** Vrijednosti izabranih svojstava vode i vrijednosti koncentracije sastojaka u podzemnoj vodi s 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije (2.dio)

	Cl <sup>-</sup> (mg/L Cl <sup>-</sup> )	As (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Dikloretan (µg/L)	Trikloretan (µg/L)	Tetrakloretan (µg/L)
1	53,75	143,80	2053,25	107,84	0,019	0,009	0,009
2	13,25	0,41	30,75	14,93	0,03	0,009	0,08
3	3,625	33,57	4214,75	141,33	0,03	0,009	0,009
4	8,9	1,57	393,33	35,25	0,019	0,009	0,009
5	3,75	80,75	2771,75	135,68	0,03	0,009	0,009
6	8,1	1,94	1079,75	212,1	0,019	0,009	0,009
7	3,475	1,08	84,67	8,33	0,019	0,009	0,009
8	3,05	0,48	38,58	9,63	0,03	0,009	0,009
9	11,75	0,56	24,25	11,76	0,02	0,009	0,009
10	14,25	32,33	2999	201,93	0,02	0,16	0,009
11	6,25	37,81	1149	123,25	0,29	0,13	0,13
12	4,8	35,55	221,5	50,65	0,019	0,009	0,009
13	7	0,77	166	109,5	0,019	0,009	0,009
14	3,05	1,06	549,5	95	0,019	0,009	0,009
15	3,9	31,6	697	71,85	0,019	0,009	0,009
16	3,4	48,45	618,5	85,8	0,019	0,009	0,009
17	6,15	27,2	871,5	244,35	0,019	0,009	0,009
18	4,1	188,9	817,5	35,5	0,019	0,009	0,009
19	29,5	6,95	1169	401,15	0,019	0,009	0,009
20	3,45	58,5	696,5	75,85	0,019	0,009	0,009
21	6,1	2,29	136	11,65	0,019	0,009	0,009

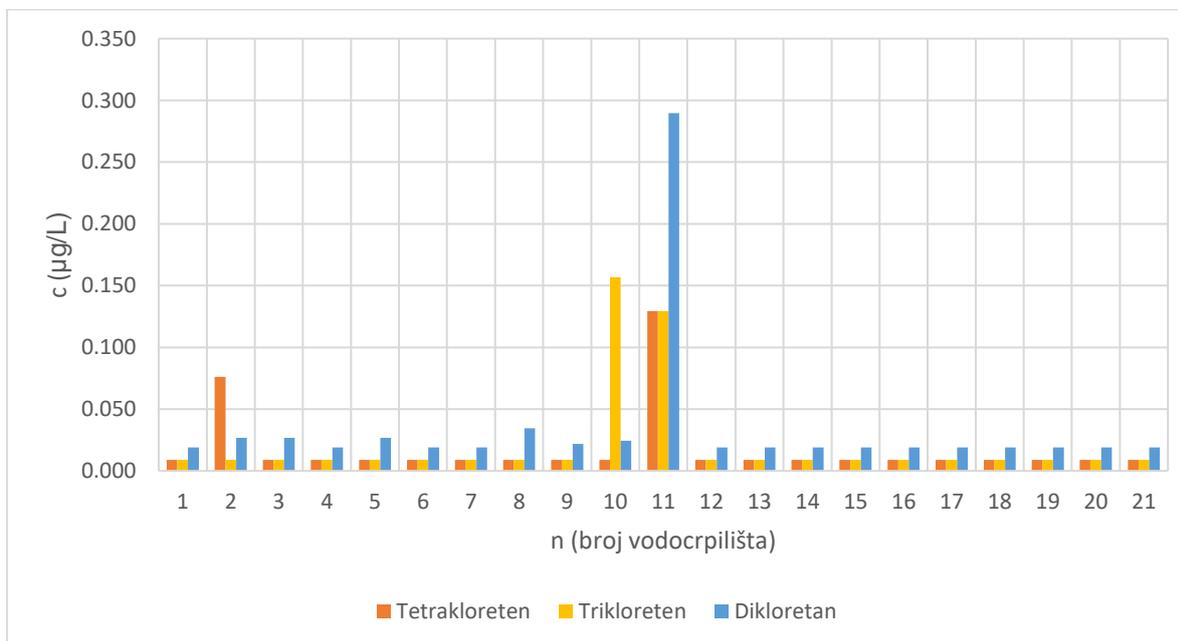
Slike 5-7 prikazuju parametre kakvoće vode s 21 vodocrpilišta.



**Slika 5** Odnos koncentracija mutnoće (Mu), mirisa (Mi), amonija (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrata (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) u uzorcima podzemnih voda za 21 vodocrpilište Osječko-baranjske županije.



**Slika 6** Odnos koncentracija mangana (Mn) i željeza (Fe) u uzorcima podzemnih voda za 21 vodocrpilište Osječko-baranjske županije.



**Slika 7** Odnos koncentracija tetrakloretena, trikloretana i dikloretena u uzorcima podzemnih voda 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije.

Pomoću koeficijenata korelacije moguće je odrediti koja svojstva imaju visoku pozitivnu, a koja negativnu međusobnu korelaciju i na temelju toga uočiti kako povećanje jednog svojstva utječe na drugo svojstvo.

**Tablica 8** Koeficijenti korelacije parametara kakvoće podzemne vode

	<b>Ev</b> ( $\mu\text{S/cm}$ pri 20 °C)	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	<b>Na<sup>+</sup></b> (mg/L Na <sup>+</sup> )	<b>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> (mg/L P)	<b>Fe</b> ( $\mu\text{g/L}$ )	<b>Mn</b> ( $\mu\text{g/L}$ )	<b>Mu</b> (NTU jedinica)	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	<b>Cl<sup>-</sup></b> (mg/L Cl)	<b>As</b> ( $\mu\text{g/L}$ )
<b>Ev</b> ( $\mu\text{S/cm}$ pri 20 °C)	1,000	0,651	0,963	0,407	0,293	0,589	0,506	0,336	-0,324	0,462	0,577
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,651	1,000	0,649	0,416	0,400	0,765	0,080	0,616	-0,357	0,358	0,686
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,963	0,649	1,000	0,477	0,364	0,607	0,464	0,348	-0,394	0,255	0,597
<b>Na<sup>+</sup></b> (mg/L Na <sup>+</sup> )	0,407	0,416	0,477	1,000	0,894	0,021	-0,208	-0,049	-0,342	0,023	0,798
<b>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> (mg/L P)	0,293	0,400	0,364	0,894	1,000	0,051	-0,257	0,080	-0,239	-0,010	0,834
<b>Fe</b> ( $\mu\text{g/L}$ )	0,589	0,765	0,607	0,021	0,051	1,000	0,445	0,830	-0,389	0,207	0,325
<b>Mn</b> (mg/L)	0,506	0,080	0,464	-0,208	-0,257	0,445	1,000	0,223	-0,406	0,331	-0,047
<b>Mu</b> (NTU jedinica)	0,336	0,616	0,348	-0,049	0,080	0,830	0,223	1,000	-0,302	0,183	0,240
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	-0,324	-0,357	-0,394	-0,342	-0,239	-0,389	-0,406	-0,302	1,000	0,020	-0,328
<b>Cl<sup>-</sup></b> (mg/L Cl)	0,462	0,358	0,255	0,023	-0,010	0,207	0,331	0,183	0,020	1,000	0,312
<b>As</b> ( $\mu\text{g/L}$ )	0,577	0,686	0,597	0,798	0,834	0,325	-0,047	0,240	-0,328	0,312	1,000

**Tablica 9** Korelacijski odnos arsena s 33 parametra kakvoće vode za uzorke podzemnih voda 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije.

(1.dio)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Variable	T (°C)	Mutnoća (NTU jedinica)	Miris (-)	pH (pH jedinica)	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> )
As (µg/L)	0,1633	0,239732	0,428714	0,204677	0,576833	0,035275	0,35264	0,685937	0,139343	-0,32797	0,596586

**Tablica 10** Korelacijski odnos arsena s 33 parametra kakvoće vode za uzorke podzemnih voda 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

(2.dio)

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Variable	F <sup>-</sup> (µg/L)	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 <sup>2+</sup> (mg/L Mg <sup>2+</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> <sup>2-</sup> (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)
As (µg/L)	0,161709	0,041261	-0,03599	0,797894	0,033528	0,833988	-0,411142	0,312054	-0,049222	0,324959	-0,04713

**Tablica 11** Korelacijski odnos arsena s 33 parametra kakvoće vode za uzorke podzemnih voda 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

(3.dio)

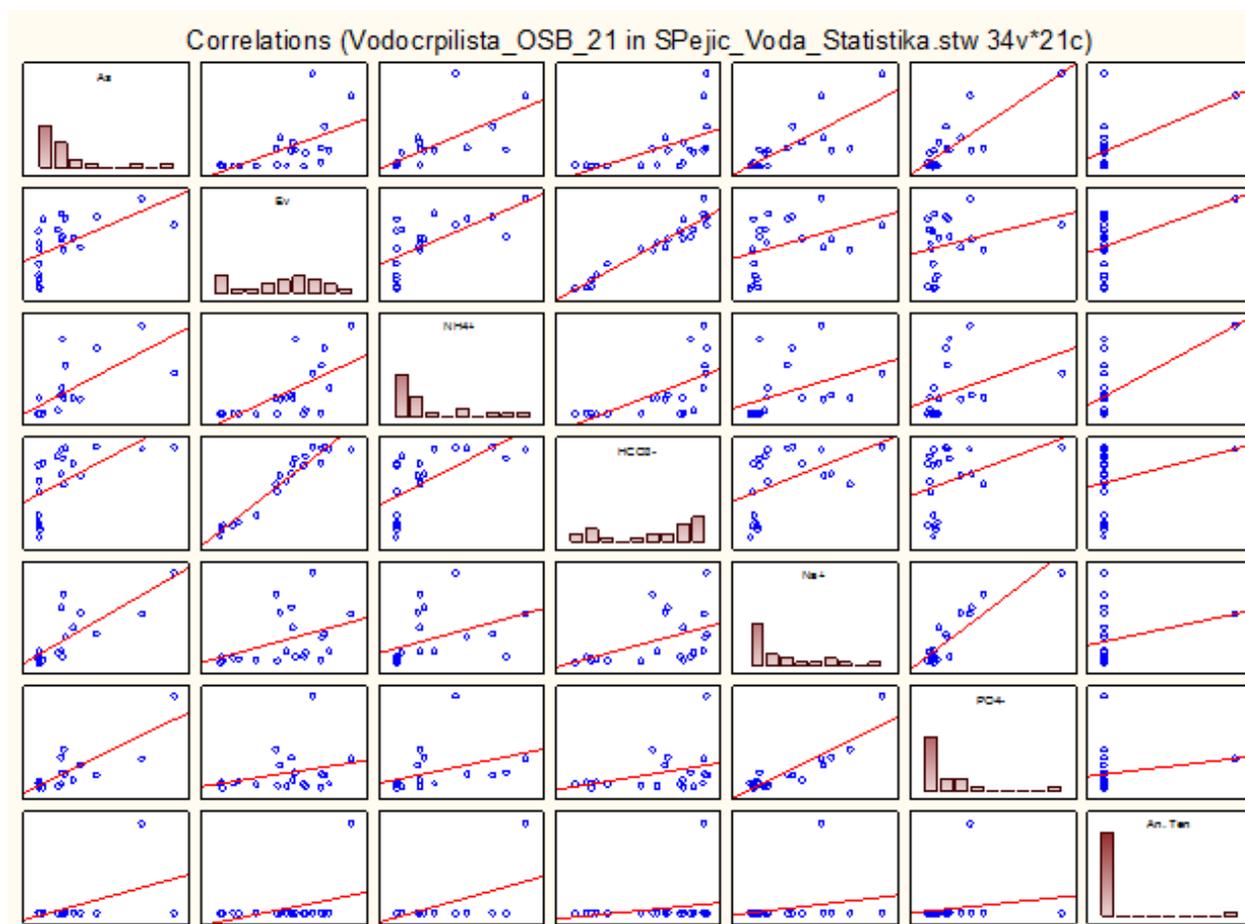
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Variable	An. Ten (µg/L)	Dikloretan (µg/L)	Trikloretan (µg/L)	Tetrakloretan (µg/L)	Uk.koliformi (n/100 ml)	<i>E. coli</i> (n/100 ml)	UB- 37°C/48h (cfu/1 ml)	UB- 22°C/72h (cfu/1 ml)	Enterokoki (cfu/100 ml)	<i>Ps. Aerug</i> (cfu/100 ml)	<i>Cl. perfr.</i> (cfu/100 ml)
As (µg/L)	0,500689	0,003126	-0,0016	-0,067839	-0,221503	-0,223466	-0,200463	-0,203652	-0,262733	-0,284419	-0,187325

U tablicama su vidljivi su korelacijski odnosi arsena s 33 parametra kakvoće vode za uzorke podzemnih voda 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije. Zapaženo je da je arsen u višoj pozitivnoj korelaciji s elektrovodljivošću, amonijem, hidrogenkarbonatima, natrijem i fosfatima.

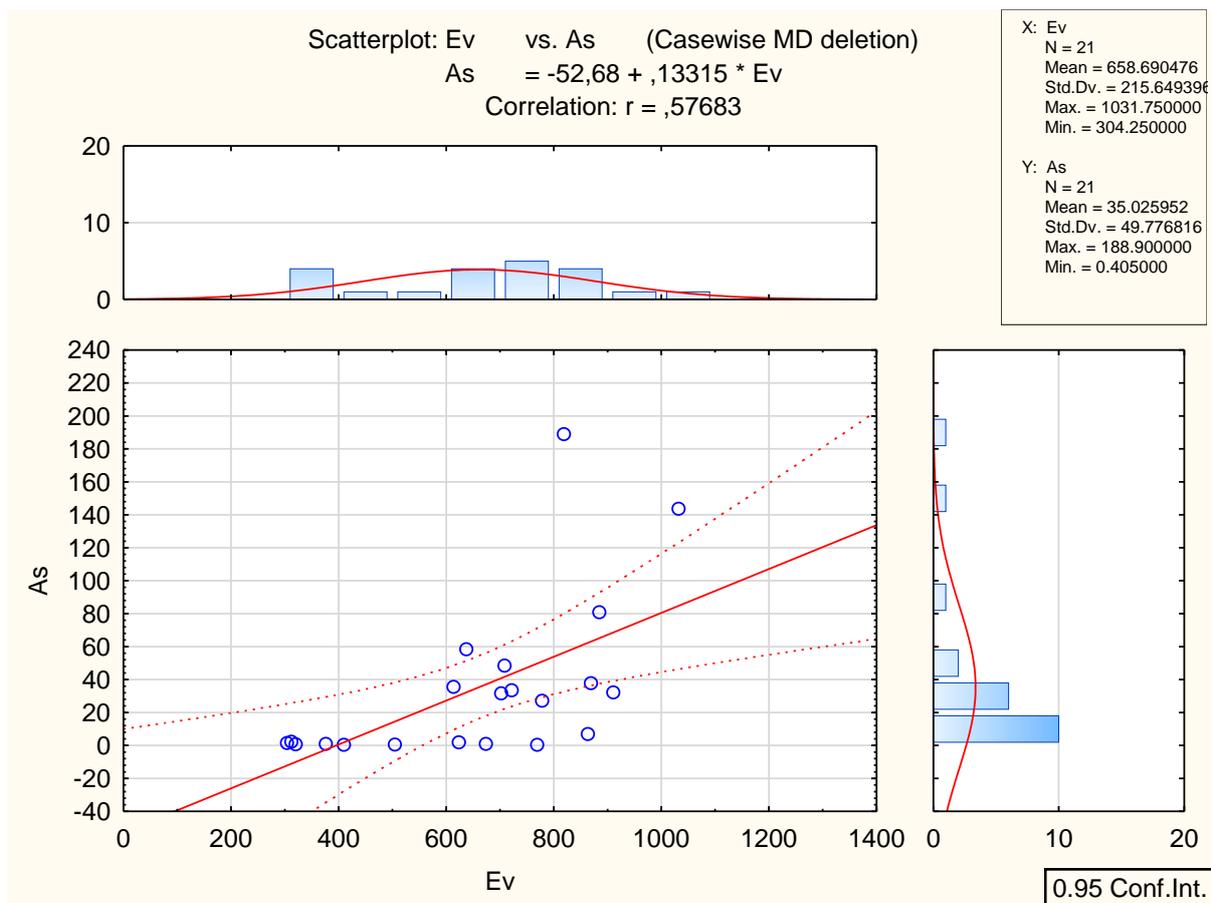
**Tablica 12** Korelacijski koeficijenti za 6 svojstava i koncentracija sastojaka s najvećim koeficijentom korelacije

	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)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	1,0000	,6515	,6492	,4160	,3999	,6859
	p= ---	p=,001	p=,001	p=,061	p=,072	p=,001
Ev (μS/cm pri 20 °C)	,6515	1,0000	,9632	,4073	,2928	,5768
	p=,001	p= ---	p=,000	p=,067	p=,198	p=,006
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	,6492	,9632	1,0000	,4766	,3643	,5966
	p=,001	p=,000	p= ---	p=,029	p=,105	p=,004
Na <sup>+</sup> (mg/L Na <sup>+</sup> )	,4160	,4073	,4766	1,0000	,8942	,7979
	p=,061	p=,067	p=,029	p= ---	p=,000	p=,000
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L P)	,3999	,2928	,3643	,8942	1,0000	,8340
	p=,072	p=,198	p=,105	p=,000	p= ---	p=,000
As (μg/L)	,6859	,5768	,5966	,7979	,8340	1,0000
	p=,001	p=,006	p=,004	p=,000	p=,000	p= ---

Na slici 9 su prikazane linearne zavisnosti na temelju koeficijenta korelacije. Na slici 9 je uočljivo da ne postoje negativne korelacije te je mangan jedini element s značajnijom negativnom korelacijom.



Slika 8 Prikaz linearnih zavisnosti na temelju koeficijenta korelacije



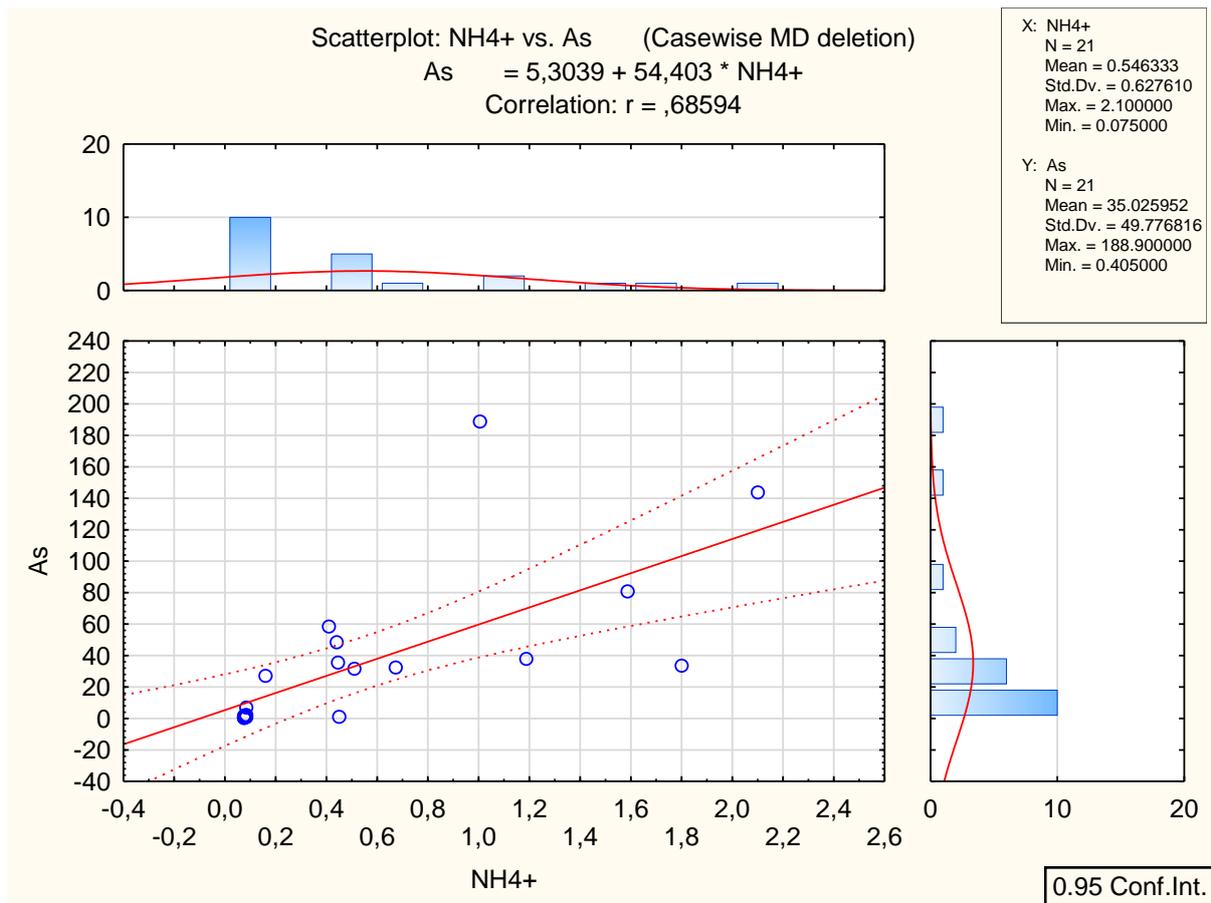
**Slika 9** Prikaz linearne zavisnosti na temelju koeficijenta korelacije arsena s elektrovodljivošću

Primjer izračuna:

$$As = -52,68 + 0,13315 \times Ev$$

Korelacija:  $r = 0,57683$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = 0,57683^2 = 0,33273$



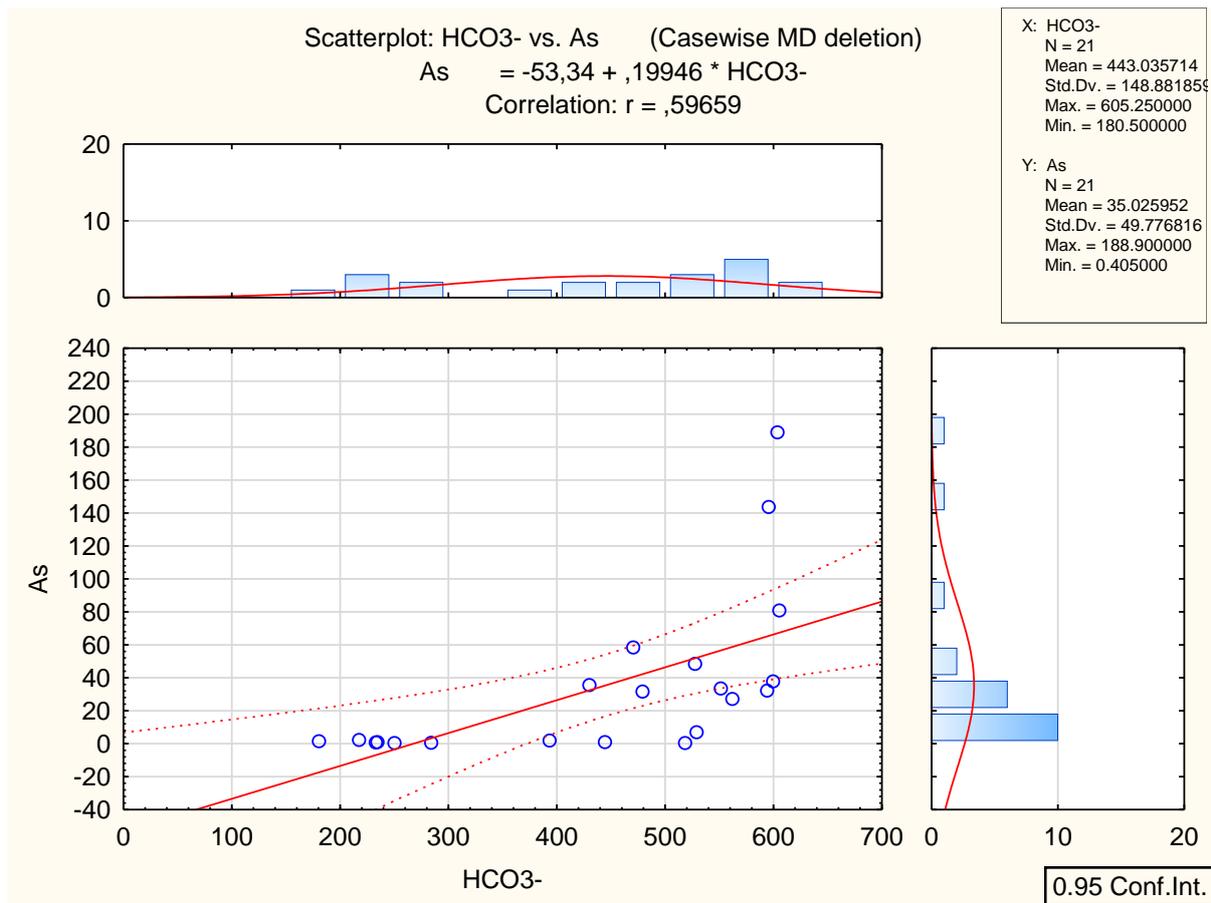
**Slika 10** Prikaz linearne zavisnosti na temelju koeficijenta korelacije arsena s amonijem

Primjer izračuna:

$$\text{As} = 5,3039 + 54,403 \times \text{NH}_4^+$$

Korelacija:  $r = 0,68594$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = 0,47051$



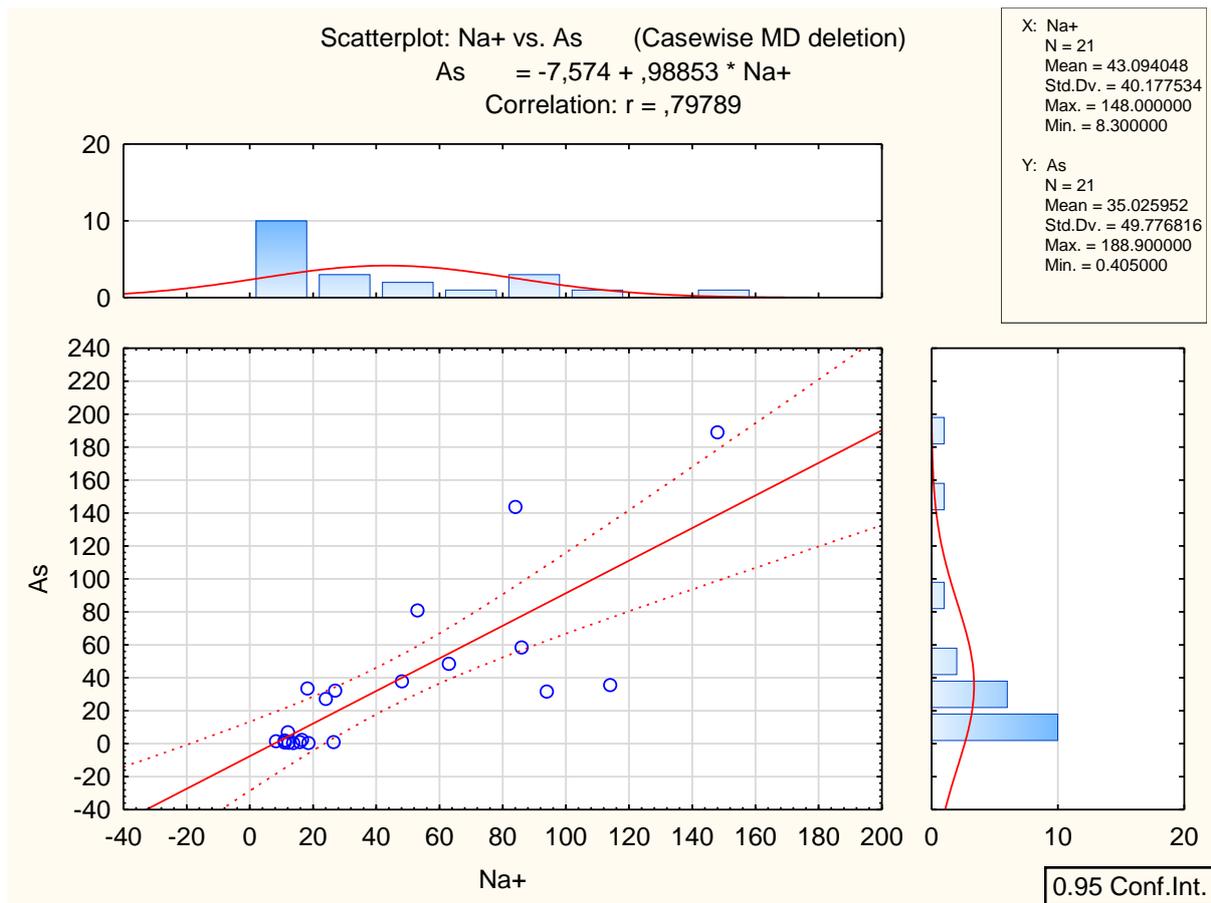
**Slika 11** Prikaz linearne zavisnosti koeficijenta korelacije arsena s hidrogenkarbonatima

Primjer izračuna:

$$\text{As} = -53,34 + 0,19946 \times \text{HCO}_3^-$$

Korelacija:  $r = 0,59659$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = 0,59659^2 = 0,35591$



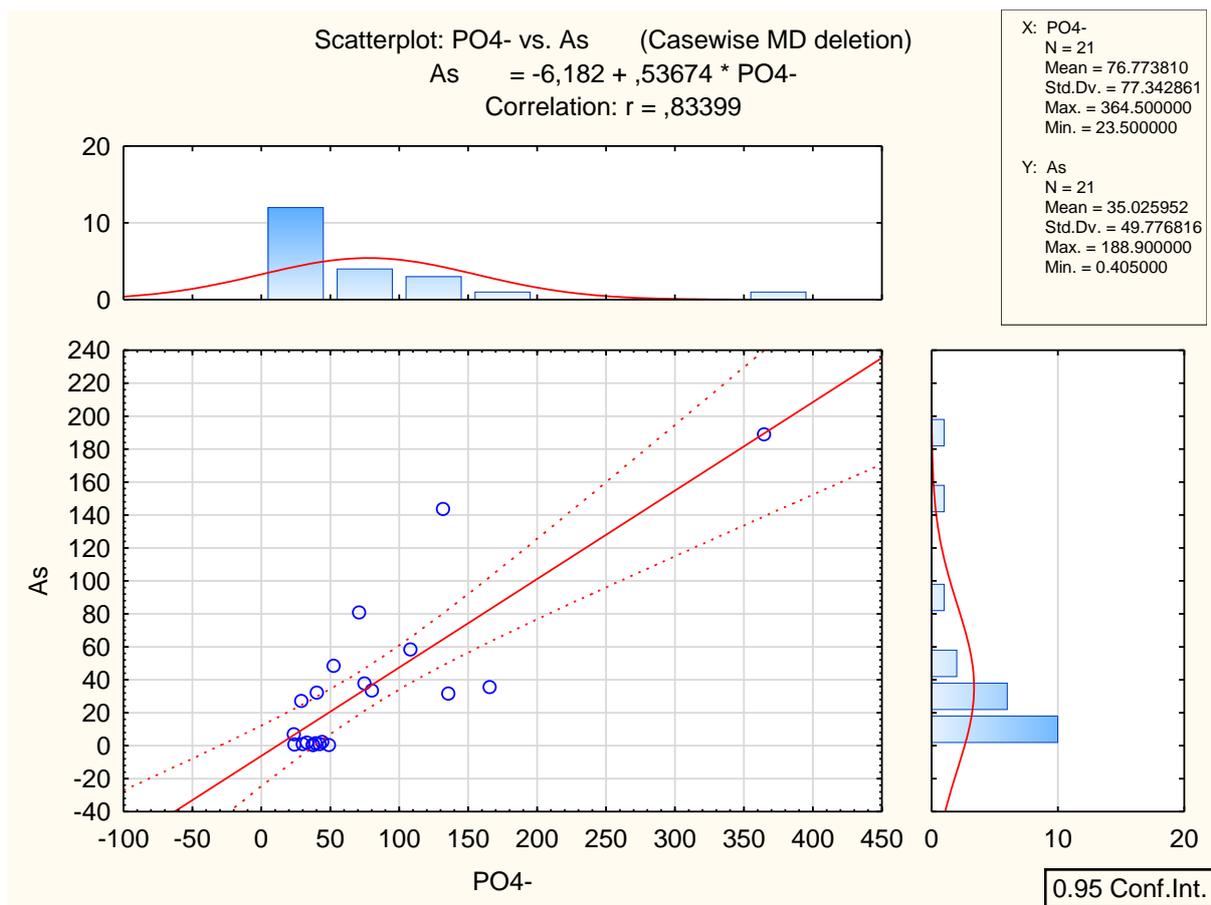
**Slika 12** Prikaz linearne zavisnosti koeficijenta korelacije arsena s natrijem

Primjer izračuna:

$$\text{As} = -7,574 + 0,98853 \times \text{Na}^+$$

Korelacija:  $r = 0,79789$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = 0,79789^2 = 0,63663$



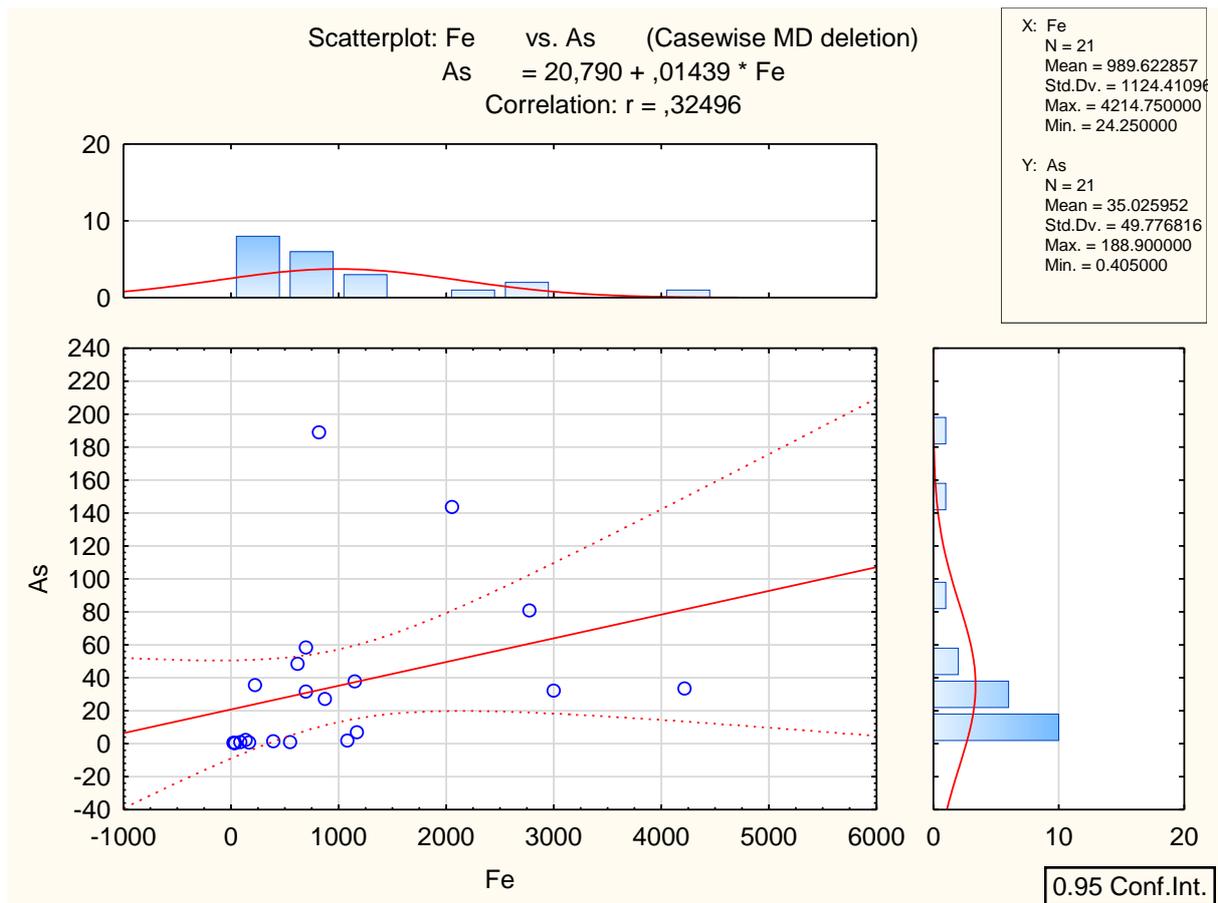
**Slika 13** Prikaz linearne zavisnosti koeficijenta korelacije arsena s fosfatima

Primjer izračuna:

$$\text{As} = -6,182 + 0,53674 \times \text{PO}_4^-$$

Korelacija:  $r = 0,83399$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = 0,8339^2 = 0,69539$



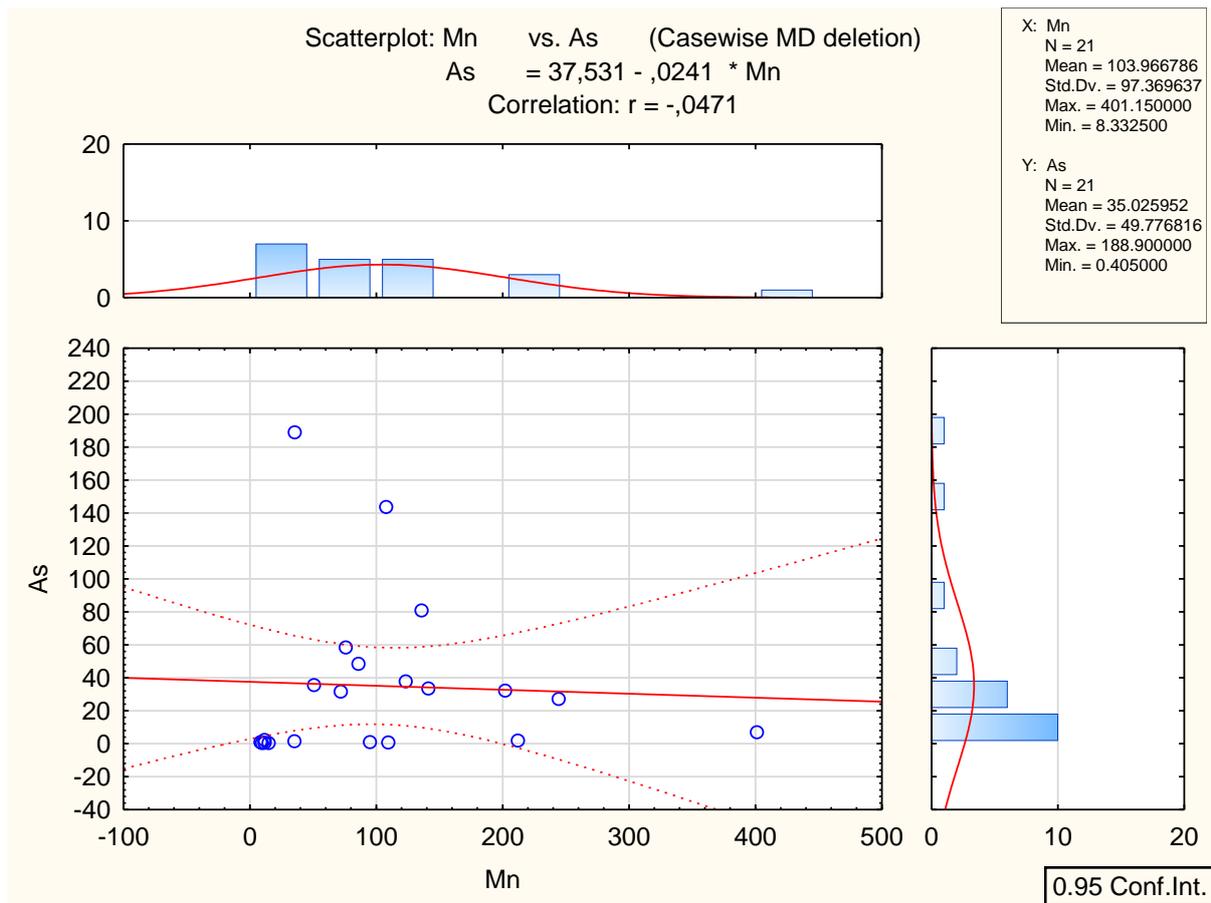
**Slika 14** Prikaz linearne zavisnosti koeficijenta korelacije arsena sa željezom

Primjer izračuna:

$$\text{As} = 20,790 + 0,01439 \times \text{Fe}$$

Korelacija:  $r = 0,32496$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = 0,32496^2 = 0,10559$



**Slika 15** Prikaz linearne zavisnosti koeficijenta korelacije arsena s manganom

Primjer izračuna:

$$\text{As} = 37,531 - 0,0241 \times \text{Mn}$$

Korelacija:  $r = -0,0471$

Koeficijent determinacije:  $r^2 = (-0,0471)^2 = 0,00221$

**Tablica 13** Prikaz elemenata prediktivnih linearnih regresijskih modela za izračun koncentracije arsena u podzemnim vodama 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije

Koncentracija	Slobodni član u modelu	Koeficijent	R	r <sup>2</sup>
Mn	37,531	-0,241	-0,0471	0,00221
Fe	20,790	0,01439	0,32496	0,10559
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-6,182	0,53674	0,83399	0,69539
Na <sup>+</sup>	-7,574	0,98853	0,79789	0,63663
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-53,34	0,19946	0,59659	0,35591
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,3039	54,403	0,68954	0,47051
Ev	-52,68	0,13315	0,57683	0,33273

## 4.2. VALIDACIJA LINEARNIH REGRESIJSKIH MODELA

Validacija linearnih regresijskih modela načinjena je na način da su u matematički izraz za izračun predikcije koncentracije arsena uvrštene vrijednosti za elektrovodljivost, amonij, hidrogenkarbonate, natrij, fosfate, željezo i mangan dobivene analizom podzemnih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije u razdoblju od 2010. do 2013. godine. Rezultati dobiveni izračunom su uspoređeni s mjerenim vrijednostima koncentracija za navedeno razdoblje.

Uvrštavanjem vrijednosti elektrovodljivosti u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$As = -52,68 + 0,13315 \times Ev$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeno razdoblje te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija je 16,65 %, što govori da je točnost modela 83,35%.

**Tablica 14** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću elektrovodljivosti i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013. godine.

Ev	Model	Mjereni	Razlika (mjereno-model)	Razlika (%)
2010.	35,528	53,422	17,894	33,49
2011.	35,528	53,422	17,894	33,49
2012.	37,939	32,657	-5,282	13,92
2013.	34,139	34,75	0,611	1,76
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				16,65

Uvrštavanjem vrijednosti amonija izmjerenih u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$As = 5,3039 + 54,403 \times NH_4^+$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeno razdoblje te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije arsena koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija je 26,652%, što govori da je točnost modela 73,348%.

**Tablica 15** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću amonijaka i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013. godine..

<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Model</b>	<b>Mjereni</b>	<b>Razlika (mjereno-model)</b>	<b>Razlika (%)</b>
2010.	64,44	53,422	-11,018	17,09
2011.	64,44	53,422	-11,018	17,09
2012.	50,513	32,657	-17,856	35,35
2013.	83,100	34,75	-48,350	58,18
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				25,652

Uvrštavanjem vrijednosti hidrogenkarbonata određenih u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$As = -53,34 + 0,19946 \times HCO_3^-$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeno razdoblje te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije arsena koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija je 15,270%, što govori da je točnost modela 84,73%.

**Tablica 16** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću hidrogenkarbonata i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013. godine.

$HCO_3^-$	Model	Mjereno	Razlika (mjereno-model)	Razlika (%)
2010.	38,357	53,422	15,065	28,199
2011.	38,357	53,422	15,065	28,199
2012.	37,32	32,657	-4,663	12,494
2013.	37,55	34,75	-2,8	7,456
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				15,270

Uvrštavanjem vrijednosti natrija određenih u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$As = -7,574 + 0,98853 \times Na^+$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeno razdoblje te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije arsena koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija je 19,73%, što govori da je točnost modela 80,27%.

**Tablica 17** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću amonijaka i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013.g.

<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Model</b>	<b>Mjereni</b>	<b>Razlika (mjereno-model)</b>	<b>Razlika (%)</b>
2010.	30,100	53,422	23,322	43,65
2011.	30,100	53,422	23,322	43,65
2012.	32,718	32,657	0,061	0,186
2013.	30,879	34,75	3,871	11,139
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				19,73

Uvrštavanjem vrijednosti fosfata određenih u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$As = -6,182 + 0,53674 \times PO_4^-$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeni period te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije arsena koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena je 41,753%, što govori da je točnost modela 58,247%.

**Tablica 18** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću fosfata i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013.g.

$PO_4^-$	Model	Mjereno	Razlika (mjereno-model)	Razlika (%)
2010.	19,68	53,422	33,742	63,12
2011.	19,68	53,422	33,742	63,12
2012.	26,18	32,657	6,540	20,026
2013.	26,75	34,75	8,000	23,021
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				41,753

Uvrštavanjem vrijednosti željeza određenih u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$\text{As} = 20,790 + 0,01439 \times \text{Fe}$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeno razdoblje te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije arsena koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena je 23,43%, što govori da je točnost modela 76,57%.

**Tablica 19** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću željeza i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013.g.

<b>Fe</b>	<b>Model</b>	<b>Mjereno</b>	<b>Razlika (mjereno-model)</b>	<b>Razlika (%)</b>
2010.	34,55	53,422	18,872	35,35
2011.	34,55	53,422	18,872	35,32
2012.	32,80	32,657	-0,143	0,43
2013.	31,47	34,75	3,28	9,438
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				23,43

Uvrštavanjem vrijednosti mangana određenih u razdoblju od 2010. do 2013. godine u regresijsku jednadžbu

$$As = 37,531 - 0,0241 \times Mn$$

dobivene su vrijednosti koncentracija arsena za navedeno razdoblje te je tako validiran prediktivni model. Koncentracije arsena koje su dobivene izračunom uspoređene su s mjerenim koncentracijama arsena za navedene godine. Dobivena razlika između izmjerenih koncentracija i prediktivnim modelom izračunatih koncentracija je 23,5542%, što govori da je točnost modela 76,45%.

**Tablica 20** Razlike prediktivnim modelom izračunatih koncentracija arsena pomoću mangana i izmjerenih koncentracija arsena za razdoblje od 2010. do 2013.g.

<b>Mn</b>	<b>Model</b>	<b>Mjereni</b>	<b>Razlika (mjereno-model)</b>	<b>Razlika (%)</b>
2010.	35,033	53,422	18,389	52,49
2011.	35,033	53,422	18,389	52,49
2012.	35,301	32,657	-2,644	7,489
2013.	33,097	34,75	1,653	4,76
<b>PROSJEČNA RAZLIKA (%)</b>				23,5542

## **5. RASPRAVA**

**Tablica 2, tablica 3 i tablica 4** prikazuju srednje vrijednosti 34 parametra kakvoće podzemne vode sa 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije i to: temperature, mutnoće, miris, pH vrijednost, elektrovodljivosti, utroška kalijeva permanganata, sumoporovodika, amonija, nitrita, nitrata, hidrogenkarbonata, fluorida, kalcija, kalija, natrija, magnezija, fosfata, silikata, klorida, sulfata, arsena, željeza, mangana, anionskih tenzida, dikloretana, trikloretena, tetrakloretena, ukupnih koliforma, *E.coli*, BPK<sub>5</sub> vrijednosti, enterokoka, *Ps. Aeruginosa* i *Cl. Perfringens*. Uočena je povećana koncentracija željeza, mangana i arsena dok su ostali fizikalno-kemijski parametri u skladu s Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registara pravnih osoba koje obavljaju djelatnosti javne vodoopskrbe (NN 125/2017).

Deskriptivna statistička analiza ispitivanih fizikalno-kemijskih parametara prikazana je u **tablici 5**. Vidljivo je da su arsen, mangan i željezo parametri koji su narušavali kakvoću vode na 21 vodocrpilištu. Vrijednosti arsena su se kretale od 0,41 µg/L do 188,90 µg/L. Vrijednosti mangana u ispitivanim uzorcima podzemnih voda sa 21 vodocrpilišta kretale su se u rasponu od 8,33 µg/L do 401,15 µg/L. Mangan se gotovo uvijek pojavljuje u vodi u kombinaciji sa željezom, a budući da sporije oksidira od željeza teže se i uklanja iz vode. Vrijednosti željeza kretale su se kretale u rasponu od 24,25 µg/L do 4214,75 µg/L što je značajno odstupanje od MDK vrijednosti definiranih Pravilnikom preporučenih vrijednosti. Visoke koncentracije željeza ukazuju na nužnost njegova uklanjanja iz vode, a samim time i na visok trošak prerade vode za piće. Ostali parametri su u granicama Pravilnikom preporučenih vrijednosti.

**Slika 3 i slika 4** su Box and Whisker dijagrami kojima su prikazana svojstva odstupanja od srednje vrijednosti. Na grafu je lako zapaziti vrijednosti koje su odstupale u nekim vodocrpilištima od srednje vrijednosti. Najveće odstupanje od srednje vrijednosti na slici 1 pokazuje željezo, a najstabilnija svojstva su mutnoća, klor, nitrati i amonij. Iz **slike 4** izuzeti su Fe, Ev, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> kako bi se što bolje vidjela stabilnost ostalih svojstava. Na slici 2 najveće odstupanje od srednje vrijednosti pokazuje mangan potom fluoridi, fosfati, UB-37°C/48h, arsen, natrij, ukupni koliformi, kalcij, a najstabilnija svojstva su temperatura, kalij, anionski tenzidi, amonij, pH vrijednost i miris.

U **tablicama 6 i 7** prikazane koncentracije izabраниh svojstava na osnovu kojih su konstruirani grafički prikazi na **slikama 5-7**.

Razlog kemijske nesukladnosti vode vodocrpilišta Vinogradi, Nove Livade, Donji Miholjac, Velimirovac te Trslana je povišena mutnoća, povišene koncentracije nitrata, amonija, željeza i

mangana. Povišene vrijednosti mutnoće prate visoke koncentracije željeza i mangana što se može vidjeti ako se usporede **slika 5** i **slika 6**, gdje je vidljivo da su povišena mutnoća te koncentracije željeza i mangana najizraženije na vodocrpilištu Donji Miholjac. Razlog većoj koncentraciji željeza i mangana je u činjenici da je podzemna voda u dužem vremenskom kontaktu sa stijenama. Nadalje, utvrđene su i povišene koncentracije nitrata i amonija (**slika 5**) u podzemnoj vodi vodocrpilišta Trslana i u podzemnoj vodi vodocrpilišta Nove Livade u Baranji što se može tumačiti posljedicom geološkog sastava tla.

Na **slici 8** vidljivi su odnosi među analiziranim svojstvima s najvećim koeficijentom korelacije. Korelacijski pravci (crvene linije na dijagramu) prikazuju trend promjena odnosno međusobni odnos prikazanih svojstava. Na prikazu se može uočiti da ne postoje negativne korelacije što znači da pojavljivanje nekog sastojka vode ili porast vrijednosti nekog svojstva vode ne isključuje pojavljivanje ostalih sastojaka ili povećanje ostalih svojstava.

Prediktivni modeli su izraženi linearnom regresijom. Model se, u znanstvenim istraživanjima, smatra zadovoljavajućim ako je  $r^2 > 0,9$  ili još češće ako je  $r^2 > 0,95$ .

Na **slici 9** prikazana je jednadžba linearne regresije za odnos arsen i elektrovodljivost

$$As = -52,68 + 0,1335 \times Ev.$$

Uvrštavanjem vrijednosti elektrovodljivosti u regresijsku jednadžbu izračunata je koncentracija arsena te je napravljen grafički prikaz odnosa arsena i elektrovodljivosti. Grafičkim prikazom odnosa arsena i elektrovodljivosti utvrđeno je da je odnos proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu uz elektrovodljivost koji iznosi +0,1335. Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala ( $r^2 = 0,47051$ ) te ne zadovoljava uvjet  $r^2 > 0,95$ .

Grafičkim prikazom (**slika 10**) odnosa arsen i amonij utvrđeno je da je odnos proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu uz amonij koji iznosi 54,403. Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala ( $r^2 = 0,47051$ ) te ne zadovoljava uvjet  $r^2 > 0,95$ .

Statistički pozitivna povezanost između arsena i hidrogenkarbonata upućuje na moguću kompeticiju arsena i hidrogenkarbonata za sorpcijska mjesta. Grafičkim prikazom (**slika 11**) odnosa arsena i hidrogenkarbonata utvrđeno je da je odnos proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu za hidrogenkarbonate koji iznosi 0,19946. Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala ( $r^2 = 0,35591$ ) te ne zadovoljava uvjet  $r^2 > 0,95$ .

Na **slici 12** je prikazana jednadžba linearne regresije za odnos arsen i natrij gdje utvrđeno je

da je odnos proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu za natrij koji iznosi 0,98853. Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala ( $r^2=0,63663$ ) te ne zadovoljava uvjet  $r^2>0,95$ .

Na **slici 13** prikazana je jednadžba linearne regresije za odnos arsena i fosfata. Uvrštavanjem vrijednosti za fosfate u regresijsku jednadžbu izračunata je koncentracija arsena te je napravljen grafički prikaz odnosa arsena i fosfata kojim je utvrđeno da je odnos proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu za fosfate koji iznosi 0,53674. Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala ( $r^2=0,69539$ ) te ne zadovoljava uvjet  $r^2>0,95$ .

Iako ne pokazuju visoke korelacije s arsenom, željezo i mangan su prisutnim u visokim koncentracijama pa su izračunate jednadžbe linearne regresije i prikazani grafovi i za njih.

Iz rezultata je vidljivo da koncentracije arsena nisu statistički značajno povezane s koncentracijom željeza. Slaba povezanost koncentracije arsena s koncentracijom željeza je u suprotnosti s očekivanom povezanošću u slučaju kada se arsen u redukcijskim uvjetima oslobađa u vodenu fazu uslijed reduktivnog otapanja željezovih oksida što upućuje na postojanje dodatnih mehanizama mobilizacije arsena ili uklanjanja željeza iz vodene faze (Ujević, 2010.). Grafičkim prikazom (**slika 14**) odnosa arsena i željeza utvrđeno je da je odnos proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu za željezo koji iznosi 0,01439. Iz vrijednosti za koeficijent korelacije izračunat je koeficijent determinacije  $r^2=0,10559$ . Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala ( $r^2=0,10559$ ) te ne zadovoljava uvjet  $r^2>0,95$ . Statistička povezanost je u skladu s literaturnim podacima (Ujević, 2010.).

Na **slici 15** prikazana je jednadžba linearne regresije za odnos arsena i mangana. Uvrštavanjem vrijednosti za mangan u regresijsku jednadžbu izračunata je koncentracija arsena te je napravljen grafički prikaz odnosa arsena i mangana. Grafičkim prikazom odnosa arsena i mangana utvrđeno je da je odnos obrnuto proporcionalan što se može vidjeti i po koeficijentu za mangan koji iznosi -0,0241. Vrijednost koeficijenta determinacije za navedenu jednadžbu je mala te ne zadovoljava uvjet  $r^2>0,95$ .

Iz vrijednosti koeficijenta determinacije za linearne regresijske jednadžbe ( $r^2$ ) vidljivo je da se pomoću elektrovodljivosti i koncentracije amonija, hidrogenkarbonata, natrija, fosfata, željeza i mangana ne može dovoljno precizno zaključivati o vrijednostima i trendu promjene koncentracije arsena u vodi.

Povezanost između praćenih parametara i arsena, kao i njihova međusobna povezanost,

prikazane su u **tablicama 8-12** iz kojih je vidljivo da osim navedenih parametara postoji pozitivna povezanost između arsena i mirisa,  $H_2S$  i  $Cl^-$  te negativna povezanost između arsena i  $SiO_2$  te  $NO_3^-$ .

Iz **tablice 13** vidljivo je da su koeficijenti linearne regresije negativni u jednadžbama u kojima se koriste  $PO_4^-$ ,  $Na^+$  što ukazuje na činjenicu da su ove koncentracije obrnuto proporcionalne koncentraciji arsena u vodi. Izračunate  $r^2$  vrijednosti za sve prediktivne linearne regresijske modele su u rasponu 0,002211 - 0,69593.

Na **tablicama 14-20** je uočljivo da postotak točnosti linearnog regresijskog modela, na navedenim parametrima, varira od 58,24% - 84,73% stoga se može zaključiti da izrađeni linearni regresijski model ne može pouzdano predvidjeti koncentraciju arsena u analiziranoj vodi te je potrebno pristupiti izradi multiregresijskih linearnih modela ili nelinearnih modela.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti idući zaključci:

Kakvoća vode na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije ukazuje na povišene koncentracije željeza, mangana, arsena, organskih tvari, dušičnih spojeva i amonija u gotovo svim analiziranim uzorcima podzemnih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije te nužnu preradu vodi prije distribucije.

Podzemna voda na samo dva vodocrpilišta se može koristiti za vodoopskrbu bez prerade i to voda vodocrpilišta Trslana koju koristi Đakovački vodovod d.o.o. i Nove Livade koju koristi Baranjski vodovod d.o.o.

Povišene vrijednosti mutnoće često prate i visoke koncentracije željeza i mangana.

Najveće zabilježene koncentracije arsena bile su i deseterostruko više u odnosu na maksimalno dozvoljenu koncentraciju arsena u vodi za ljudsku potrošnju. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registara pravnih osoba koje obavljaju djelatnosti javne vodoopskrbe (NN 125/2017) dopuštena je vrijednost odstupanja arsena do najviše 10 µg/L.

Najviša koncentracija arsena zabilježena je u podzemnoj vodi vodocrpilišta Vinogradi te vodocrpilišta Jarčevac.

Vrijednosti za fosfate, nitrite i nitrata su bile u granicama MDK. Najviša koncentracija nitrata bila je u Baranji što je posljedica geološkog sastava tla.

Koeficijentima korelacije prikazano je da je arsen u višoj pozitivnoj korelaciji s elektrovodljivošću, amonijem, hidrogenkarbonatima, natrijem, fosfatima.

Linearnim regresijskim jednadžbama matematički je opisan odnos arsena s elektrovodljivošću, amonijem, hidrogenkarbonatima, natrijem, fosfatima, željezom i manganom te koncentracijama navedenih sastojaka. Utvrđeno je da je trend promjene vrijednosti kod svih navedenih svojstava i koncentracija proporcionalan osim kod mangana gdje je obrnuto proporcionalan.

Prediktivni linearni modeli se mogu izraditi, ali se pomoću njih ne može precizno utvrditi pojavnost i koncentracije arsena jer su  $r^2$  vrijednosti tj. vrijednosti koeficijenta determinacije u odnosu na ostale vrijednosti svojstava manje od 0,9. Koeficijent determinacije ( $r^2$ ) je pokazatelj reprezentativnosti regresijskog modela odnosno daje informacije koliko je jaka funkcijska veza

između  $x$  i  $y$ . Što je vrijednost  $r^2$  bliža 1, zavisnost je veća.

Niti jedan izrađeni linearni regresijski model ne može pouzdano predvidjeti koncentraciju arsena u analiziranoj vodi. Stoga je potrebno pristupiti izradi multiregresijskih linearnih modela ili nelinearnih modela (npr. polinomni model izrađen primjenom metode najmanjih kvadrata).

## **7. LITERATURA**

- Benšić M, Šuvak N: *Primjenjena statistika*. Sveučilište J. J. Strossmayera, Odjel za matematiku , Osijek, 2013.
- Habuda-Stanić M: Voda i zdravlje. U *simpoziju Primarna i sekundarna prevencija bolesti suvremenog čovjeka*. Medicinski fakultet, Osijek, 2016.
- Habuda-Stanić M, Kuleš, M: Arsen u vodi za piće. *Kemija u industriji*, str. 337-342, 2002.
- Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode – Uzorkovanje – 2. dio: Smjernice za tehnike uzorkovanja*. HRN EN ISO 5667 – 2: 1999.
- Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode – Uzorkovanje – 3. dio: Smjernice za tehnike uzorkovanja*. HRN EN ISO 5667- 3: 2008.
- Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode – Uzorkovanje – 5. dio: Smjernice za uzorkovanje pitke vode i vode za pripremu hrane i napitaka*. HRN EN ISO 5667 – 5: 2000.
- Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode – Uzorkovanje – 11. dio: Smjernice za uzorkovanje podzemnih voda*. HRN EN ISO 5667 – 11:2001.
- Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode – Određivanje mutnoće*. HRN EN ISO 7027:2001
- Gulić I: *Kondicioniranje vode*. Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.
- Kalajdžić B: Primjena naprednih oksidacijskih postupaka na bazi Fentonovog procesa za oksidaciju prirodnih organskih tvari u podzemnoj vodi. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2012.
- Kralj E: Pokazatelji i indeksi 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.

Mijatović I, Matoš M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2007.

Pivac S, Šego B: *Statistika*. Alkaskript, Zagreb, 2014.

MZ, Ministarstvo zdravstva: *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize vode, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe*, Narodne novine 125/2017, 2017.

Ross S: *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*, Elsevier 2009.

Štambuk A, Biljan-August M: *Regresijska i korelacijska analiza*. Ekonomski fakultet u Rijeci, Rijeka, 2013.

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

Udovčić M, Baždarić K, Billić-Zule L, Petrovečki M: Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije? *Biochemia Medica* 2007; 17(1):1 = 138, 2007.

Ujević M: Biokemijski ciklus arsena u podzemnim vodama. *Doktorska disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.