

Dopuszczalne wahania eksploatacyjnych i fizyczno-chemicznych parametrów wód leczniczych

Zasady ustalania



Ministerstwo Środowiska



Wykonano na zamówienie
Ministra Środowiska
za środki finansowe
wyplacone przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

**Dopuszczalne wahania
eksploatacyjnych
i fizyczno-chemicznych
parametrów wód leczniczych**

Zasady ustalania



Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2007

Recenzent

Aleksandra MACIOSZCZYK

Autorzy

Wojciech CIĘŻKOWSKI, Barbara KIELCZAWA,
Teresa LATOUR, Elżbieta LIBER, Tadeusz Andrzej PRZYLIBSKI,
Danuta SZIWA, Stanisław ŻAK

Opracowanie redakcyjne

Hanna JUREK

Korekta

Alina KACZAK

Projekt okładki

Janusz M. SZAFRAN

Na okładce: Ujęcie systemem A. Scherrera z początku XX w.
wypływu nr 1 źródła Młynarz w Szczawnie Zdroju (fot. Elżbieta Liber)

Książka zawiera płytę CD

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości,
jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny,
fotograficzny i inny bez zgody właściciela praw autorskich.

© Copyright by Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2007

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-364-3

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 966/2007.

Spis treści

1. Wstęp	7
2. Wprowadzenie	9
2.1. Informacje wstępne	9
2.2. Ujęcia wód leczniczych i sposoby ich eksploatacji	10
2.3. Badania wód leczniczych	11
2.4. Wody lecznicze jako środek wykorzystywany w lecznictwie uzdrowiskowym, przedmiot prawa farmaceutycznego oraz prawa geologicznego i górniczego	13
3. Parametry opisujące jakościowo i ilościowo wody lecznicze oraz ogólna charakterystyka ich zmienności	17
3.1. Parametry jakościowe i ilościowe wód leczniczych	17
3.2. Zakresy wahań parametrów jakościowych a ich wartości graniczne	18
4. Podstawowe kryterium zakresu dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych	20
4.1. Kryterium zakresu dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych	20
4.2. Kryterium dopuszczalnego położenia zakresu wahań parametrów jakościowych względem wartości granicznych	22
5. Dotychczasowa zmienność parametrów wód leczniczych eksploatowanych w polskich uzdrowiskach	23
5.1. Dotychczasowe zakresy wahań parametrów	23
5.2. Dotychczasowe położenie zakresu wahań parametrów jakościowych względem wartości granicznych	27
6. Procedura postępowania w określaniu zakresu wahań parametrów wód leczniczych	29
6.1. Tok postępowania	29
6.1.1. Istniejące ujęcia wód leczniczych	29
6.1.2. Nowe ujęcia wód leczniczych	32
6.2. Weryfikacja rozkładu normalnego	32
6.3. Weryfikacja istotności trendu	37
6.4. Weryfikacja hipotezy o losowości próby	40
6.5. Uwagi ogólne	42
7. Przykłady ustalania dopuszczalnych wahań parametrów jakościowych wód leczniczych	44
7.1. Przykład I	44
7.2. Przykład II	50
7.3. Przykład III	59
8. Zagadnienia uzupełniające i uwagi końcowe	69
8.1. Badania stacjonarne a monitoring wód podziemnych	69
8.2. Porównanie średnich wartości parametrów z analiz fizyczno-chemicznych oraz z obserwacji stacjonarnych	69
8.3. Warunki poboru próbek wód leczniczych oraz dostarczenia ich do badań	70
8.4. Uwagi końcowe	74
Bibliografia	75
Ważniejsze pojęcia i definicje	78

1. Wstęp

Powszechna była dotychczas świadomość, że wody lecznicze charakteryzują się dużą stabilnością właściwości fizycznych i składu chemicznego oraz wydajności. Również przepisy nie uściślały tego zagadnienia, podając tylko, że występujące wahania powinny być *niewielkie* albo powinny charakteryzować się *naturalnymi* zmianami. Coraz większa presja różnych przedsiębiorców związana ze szczególnym zainteresowaniem złożami wód podziemnych skutkuje koniecznością coraz ściślejszego opisu przyrodniczych zmian zachodzących w wodach leczniczych. Nakłada się na to coraz dokładniejsza analiza składu chemicznego i właściwości fizycznych takich wód wykorzystywanych w balneologii. Równocześnie powstające od kilku dziesięcioleci liczne wyniki badań tych wód umożliwiają w rezultacie opis takich zjawisk.

W związku z tym Departament Geologii i Koncesji Geologicznych Ministerstwa Środowiska wyszedł z inicjatywą ilościowego opracowania obserwowanych wahań parametrów wód leczniczych oraz określenia ich dopuszczalnych zakresów. W wyniku postępowania przetargowego pracę zrealizował zespół autorów z Zakładu Geologii i Wód Mineralnych Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej – Wojciech Ciężkowski, Barbara Kielczawa, Elżbieta Liber, Tadeusz Przylibski i Stanisław Żak, oraz z Zakładu Tworzyw Uzdrowiskowych Państwowego Zakładu Higieny w Poznaniu – Teresa Latour i Danuta Sziwa. Wszyscy zajmują się tytułowym zagadnieniem od wielu lat.

W pracy, po krótkim scharakteryzowaniu badań wód leczniczych, przedstawiono parametry opisujące je jakościowo i ilościowo. Następnie przedstawiono zaskakujące wyniki obliczeń obserwowanych wahań w zróżnicowanych wodach leczniczych Polski, wykonanych według powstałej komputerowej bazy danych. Zaproponowano tok postępowania w określaniu dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych, ilustrując go trzema szczegółowymi przykładami. Analiza olbrzymiej liczby danych oraz przegląd różnych metod interpretacyjnych pozwoliły autorom na zaproponowanie metody, która w prosty sposób umożliwia określenie wahań parametrów wód. W celu ułatwienia określenia dopuszczalnych granic wahań parametrów do pracy dołączono dysk CD z programem umożliwiającym niemal automatyczne określenie tych granic.

Wstępne rezultaty niniejszej pracy zostały przedstawione (Ciężkowski, 2007) i przedyskutowane na forum XIII Sympozjum „Współczesne problemy hydrogeologii” w Krynicy Zdroju.

Książka będzie niezbędna przede wszystkim dla osób zarządzających złożami wód leczniczych oraz prowadzących rozpoznawanie, eksploatację i ochronę takich złóż; będą to więc pracownicy uzdrowiskowych zakładów górniczych oraz dokumentatorzy. Będzie również przydatna organom koncesyjnym i organom nadzoru górniczego. Opracowanie to powinno zainteresować również osoby z branży medycznej, wykorzystujące te wody do celów leczniczych.

Autorzy dziękują Pani Profesor Aleksandrze Macioszczyk, której wnikliwa recenzja znacząco wpłynęła na ostateczny kształt niniejszej pracy.

2. Wprowadzenie

2.1. Informacje wstępne

Stołość parametrów wód wykorzystywanych w lecznictwie uświadamiana była od dawna. Unormowanie prawne nastąpiło po raz pierwszy dopiero w zarządzeniu prezydenta Centralnego Urzędu Geologii z dn. 13.05.1965 r. w sprawie ustalania zasobów wód podziemnych do celów leczniczych i przedstawiania dokumentacji do zatwierdzania (M.P. Nr 25, poz. 125), w którym stwierdzono, że zasoby są ustalane „w wypadku, gdy wody te wykazują **stabilność** cech fizycznych i składu chemicznego”. Zasada ta uwzględniana była w kolejnych definicjach wód leczniczych, które pojawiały się w przepisach i normach branżowych. W normie BN-90/9560-05 „Wody lecznicze. Podział, nazwy, określenia i podstawowe wymagania” sformułowano pierwszy raz określenie, że wahania składu chemicznego i właściwości fizycznych mają być **niewielkie**. Najnowsze rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 14.02.2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych ... (DzU Nr 32, poz. 220) stwierdza, że wody lecznicze charakteryzują się „**naturalną** zmiennością cech fizycznych i chemicznych”, natomiast rozporządzenie ministra zdrowia z 13.04.2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu ... (DzU Nr 80, poz. 565) uściśla, że odpowiednie badania powinny trwać co najmniej trzy lata.

Pojęcia „niewielkie” i „naturalne” w odniesieniu do wahań parametrów wód leczniczych nie zostały sprecyzowane dotychczas w Polsce.

Należy podkreślić, że formalnie o waniach mówi się tylko w odniesieniu do parametrów jakościowych wód; o wydajności ujęć wód leczniczych – jako o parametrze ilościowym – przepisy nie wspominają.

Rozpoznanie reżimu hydrogeologicznego ujęć wód leczniczych jest możliwe dopiero dzięki ich regularnym badaniom. Konieczność ich wykonywania przez poszczególne uzdrowiska w Polsce oraz ich zakres podany został w specjalnej instrukcji w 1956 r. (Damsé, 1956). Pierwszymi opublikowanymi wynikami analizy zmienności jednego z parametrów – wydajności odwiertu IG-1 w Zakopanem, były rezultaty dzie-

sięciomiesięcznych badań przedstawione przez Sławińskiego (1967). Na początku lat siedemdziesiątych XX w. Dowgiałło i Kulikowska (1972) przedstawili szczegółowo dotychczasowy zakres badań przeprowadzanych w poszczególnych uzdrowiskach oraz podali zarys statystycznych metod interpretacji wyników badań.

W następnych dziesięcioleciach powstało wiele prac – w większości niepublikowanych – obejmujących analizę statystyczną wyników obserwacji stacjonarnych i wyników analiz fizyczno-chemicznych zrealizowanych przez pracowników Instytutu Balneoklimatycznego (później Instytutu Medycyny Uzdrowiskowej) Uniwersytetu Warszawskiego, Uniwersytetu Wrocławskiego, a zwłaszcza Zakładu Geologii i Wód Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, gdzie powstała największa liczba tego rodzaju prac.

Należy zauważyć, że prawie wszystkie dotychczasowe prace skupiają się na:

– analizie korelacji pomiędzy różnymi parametrami wód leczniczych oraz pomiędzy nimi a warunkami zewnętrznymi (np. wysokość opadów, temperatura powietrza), a także

– badaniu tendencji zmian (trendów) poszczególnych parametrów w czasie.

Nie zajmowano się natomiast tytułowym zagadnieniem wahań tych parametrów. Wyjątkiem są tu tylko prace Kozłowskiego (1998, 1999) naświetlające problematykę wahań niektórych składników chemicznych wód leczniczych Sudetów oraz Krynicy Zdroju.

Olbrzymie liczby danych z obserwacji stacjonarnych prowadzonych w poszczególnych uzdrowiskach często znajdują się już w specjalnych lokalnych komputerowych bazach danych, a także w bazie danych powstałej w Politechnice Wrocławskiej. Należy zauważyć, że w Państwowym Instytucie Geologicznym trwają prace nad utworzeniem centralnej Bazy Danych Wód Mineralnych i Termalnych (BDWMiT) w ramach Banku Danych Hydrogeologicznych HYDRO.

2.2. Ujęcia wód leczniczych i sposoby ich eksploatacji

Na wahania poszczególnych parametrów wód leczniczych wpływ ma sposób ich ujęcia. W Polsce wody takie ujęte są:

- w źródłach,
- odwiertami,
- innymi ujęciami.

Szersze omówienie tych ujęć, ich zróżnicowanie, wraz z omówieniem związanych z nimi indywidualnych zagadnień wykracza poza zakres niniejszej pracy. Można znaleźć je w pracach Madeyskiego (1958, 1979), Pilicha i in. (1979), Wilka (1969) i in.

Generalnie ujęcia **źródeł** zapewniają wypływ wody na stałej rzędnej odpływu, co powinno zapewniać większą stałość parametrów jakościowych wód leczniczych. Woda z przelewu kierowana jest do zbiorników, skąd dopiero pobierana jest do wykorzystania. W ujęciach wypływają wody bez gazu oraz wody nagazowane, głównie dwu-

tlenkiem węgla i rzadko metanem. Z licznych ujęć źródeł szczaw – jako wód nagazowanych dwutlenkiem węgla – tylko w Szczawnie Zdroju i Dusznikach Zdroju są odrębne instalacje do odbioru gazu.

Odwierty o różnej głębokości i konstrukcji wyprowadzają wody na powierzchnię:

- samowypływem,
- dzięki pompowaniu,
- wskutek wzbudzonej samoczynnej eksploatacji.

Tylko samowypływ i samoczynna eksploatacja o ustalonych warunkach zapewniają ustabilizowany wypływ wody.

Do grupy **innych ujęć** zaliczyć można np. ujęcia wód w sztolni w Długopolu Zdroju czy też ujęcia w szybie (Pitoniakówka) i odwiert w sztolni (Jan 14) w Szczawnicy. Ponieważ mają one stałe rzędne wypływu, można traktować je jak wypływy ze źródeł.

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14.02.2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych ... (DzU Nr 32, poz. 220) stwierdza – jak już wspomniano – że wody lecznicze charakteryzują się „**naturalną** zmiennością cech fizycznych i chemicznych”. Wprost warunek ten obejmuje tylko wypływy ze źródeł. Odwierty, jako ujęcia sztuczne, tego warunku już nie spełniają. Tak więc przez pojęcie „naturalnej zmienności” będziemy w tych przypadkach rozumieć zmienność parametrów wód wynikającą z przyczyn przyrodniczych w ujęciach sztucznych.

2.3. Badania wód leczniczych

A. Duże i małe analizy fizyczno-chemiczne

Przystępując do tytułowego opracowywania wyników balneologicznych analiz fizyczno-chemicznych leczniczych wód Polski, znajdujemy się w sprzyjającej sytuacji, która nie wymaga wykonania oceny wiarygodności danych hydrochemicznych podstawowego składu wód. Wynika to głównie z historii analityki wód leczniczych, która swój początek dla obecnych wyników bierze w laboratorium balneochemicznym założonym w 1896 r. w Szczawnie Zdroju. Laboratorium tym prawie od początku kierował Benno Wagner, który pozostał w Szczawnie po II wojnie światowej, współpracując nadal z polskimi chemikami (Ciężkowski i in., 2001). Ponieważ do końca wojny laboratorium to obejmowało badaniami obszar wschodnich Niemiec, analizy wód leczniczych uzdrowisk zachodniej Polski wykonywane po wojnie stanowiły kontynuację badań wykonywanych wcześniej, a dodatkowo laboratorium to objęło swym działaniem pozostały obszar kraju w nowych powojennych granicach. Osoby związane z laboratorium w latach późniejszych tworzyły dwa kolejne laboratoria w Poznaniu i Warszawie.

Większość analiz fizyczno-chemicznych wód leczniczych rozpatrywanych w niniejszej pracy pochodzi z trzech laboratoriów:

- laboratorium Biura Projektów Balneoprojekt (wcześniej Obsługi Technicznej Uzdrawisk) w Szczawnie Zdroju,
- laboratorium centralnego tego Biura w Warszawie założonego w 1958 r.,
- laboratorium Instytutu Balneoklimatycznego (później Instytutu Medycyny Uzdrawiskowej, a obecnie Państwowego Zakładu Higieny) w Poznaniu.

Przedstawiona sytuacja powoduje, że te same metody analityczne stosowane przez analityków wywodzących się z jednego ośrodka przez wiele dziesiątek lat dają gwarancję powtarzalności wyników. Wiarygodność ta poparta jest oceną jakości tych analiz – obliczone względne błędy w bilansie jonowym wód rzadko przekraczają 1%, a zatem według PN-89/C-04638/02 charakteryzują się one dużą dokładnością.

W ostatnich kilkunastu latach rozpoczęły działalność w branży uzdrawiskowej dwa laboratoria z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie:

- Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu,
- Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska.

Ich wyniki w pełni odpowiadają wcześniejszym rezultatom w zakresie podstawowych składników.

Analizy małe wód z poszczególnych ujęć od połowy lat sześćdziesiątych do przełomu lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX w. wykonywane były z zasady corocznie, analizy duże zaś przeważnie jeden raz na 5 lat. Przed tym okresem analizy wykonywane były sporadycznie, natomiast ostatnio wykonywane są one najczęściej jeden raz na kilka (2–5) lat. Liczba wykonanych analiz dla każdego z ujęć wód leczniczych wynosi zwykle kilkadziesiąt.

B. Analizy kontrolne

Kontrolne analizy balneologiczne wód leczniczych (analizy wskaźnikowe) wykonywane są w poszczególnych miejscowościach przez pracowników uzdrawiskowych zakładów górniczych, rzadziej przez uzdrawiskowe laboratoria. Obejmują one, w zależności od typu wód, oznaczenia:

- charakterystycznych składników chemicznych – Cl^- , HCO_3^- i I^- ,
- gazów – CO_2 , H_2S i Rn,
- przewodności elektrolitycznej właściwej,
- temperatury.

Poszczególne oznaczenia wykonywane są najczęściej metodami przedstawionymi w pracach Szmytównej (1970) i Witzaka i Adamczyka (1995). Wykonywane są one z różną częstotliwością, od jednego razu na dobę po jeden raz w miesiącu. Sumaryczna liczba pomiarów pojedynczego parametru w ujęciu wynosić może nawet kilka tysięcy.

Chociaż do oficjalnej charakterystyki wód – co wchodzi w zakres tytułowego problemu – wykorzystuje się wyniki analiz małych lub dużych, wyniki analiz kontrol-

nych również mogą dobrze scharakteryzować wahania zawartości danego składnika. Dlatego też w pracy uwzględnione zostaną zmienności zawartości w wodach leczniczych większości składników swoistych, wykazujących największe wahania.

C. Badania wydajności wypływów

Wydajność wypływów wód leczniczych z ujęć mierzona jest w dwojaki sposób:

- metodą objętościową,
- za pomocą wodomierzy.

W metodzie objętościowej pomiar polega na pomiarze czasu napełnienia pojemnika (wiadra, garnka, skrzyni i in.) o znanej objętości, a następnie obliczeniu wydajności; uzyskujemy tu informację o wydajności chwilowej. Wodomierze umożliwiają uzyskanie uśrednionej wydajności z dłuższego okresu.

2.4. Wody lecznicze jako środek wykorzystywany w lecznictwie uzdrowiskowym, przedmiot prawa farmaceutycznego oraz prawa geologicznego i górniczego

Wody lecznicze są szczególnym rodzajem wód podziemnych. Ich właściwości powodują, że są one obiektem zainteresowania przepisów aż trzech ustaw. Z każdej z nich wynikają duże wymagania stawiane tym wodom.

A. Wody lecznicze jako środek wykorzystywany w lecznictwie uzdrowiskowym

Określenie „wody lecznicze” stosowane w piśmiennictwie balneologicznym oraz aktach prawnych dotyczących lecznictwa uzdrowiskowego odnosi się wyłącznie do wód naturalnego pochodzenia, wydobywanych z zasobów podziemnych. Ich skład mineralny oraz/lub właściwości fizyczne powodują oddziaływanie lecznicze lub profilaktyczne po zastosowaniu wody do kuracji pitnej, inhalacji lub kąpieli.

Ocenę przydatności danej wody do wskazanych celów oraz potwierdzenie jej właściwości leczniczych dokonuje się na zasadach określonych w ustawie z dn. 28.07.2005 r. o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych (DzU Nr 167, poz. 1399).

Potwierdzenia właściwości wody jako środka leczniczego do stosowania w kuracji uzdrowiskowej dokonują jednostki uprawnione przez ministra zdrowia na podstawie wyników badań określających rodzaj tych właściwości oraz wykluczających negatywne oddziaływanie na organizm człowieka.

Szczegółowy zakres wymaganych badań, kryteria oceny wód leczniczych oraz wzór świadectwa potwierdzającego ich szczególne właściwości określa rozporządze-

nie ministra zdrowia z dn. 13.04.2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (DzU Nr 80, poz. 565). Zakres badań wymaganych do ustalenia składu chemicznego i właściwości leczniczych wody obejmuje oznaczenie zawartości:

– składników mineralnych zdysocjowanych, w tym kationów: amonowego, sodowego, potasowego, wapniowego, magnezowego, manganowego, żelaza, litu, baru, strontu, miedzi, cynku, niklu, kadmu, ołowiu, chromu, seleniu, arsenu, glinu, antymonu, kobaltu i rtęci oraz anionów: fluorkowego, chlorkowego, bromkowego, jodkowego, siarczanowego, wodorowęglanowego, azotanowego(III i V), fosforanowego, siarczkowego i/lub wodorosiarczkowego oraz cyjankowego;

– składników mineralnych niezdysoncjowanych, tj. związków boru i krzemu;

– składników gazowych: dwutlenku węgla, siarkowodoru i radonu;

– związków organicznych potencjalnie szkodliwych dla zdrowia: fenoli, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), substancji powierzchniowo czynnych (anionowe detergenty) i pestycydów;

– wskaźników zanieczyszczenia mikrobiologicznego: bakterii grupy *coli*, bakterii *coli* typu kałowego, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus faecalis*, *Clostridia* redukujące siarczyny, ogólnej liczby bakterii wyhodowanych na agarze z 1 cm³ wody w temperaturze +20–22 °C po 72 h oraz w temperaturze +37 °C po 24 h.

Na podstawie wyników wymienionych badań klasyfikuje się daną wodę według kryteriów podanych w załączniku do cytowanego rozporządzenia (kryteria te stosowane są także w dalej omówionych przepisach prawa geologicznego i górniczego). Rozróżnia się:

– lecznicze wody mineralne,

– lecznicze wody swoiste (słabo zmineralizowane),

– lecznicze wody mineralne swoiste.

W charakterystyce wód leczniczych podaje się:

a) procentową zawartość ogółu składników stałych rozpuszczonych w danej wodzie,

b) nazwy anionów i kationów, których udział ilościowy w przeliczeniu na miligramorównoważniki w 1 dm³ wody przekracza 20%, w kolejności malejących stężeń,

c) nazwę związaną z charakterystycznymi dla danej wody składnikami swoistymi w porządku malejących stężeń.

W przypadku słabo zmineralizowanych leczniczych wód swoistych charakterystykę podaje się tylko według punktu c).

Wyniki badań są również podstawą oceny wody pod względem bezpieczeństwa zdrowotnego, z uwzględnieniem kryteriów dotyczących największych dopuszczalnych stężeń składników potencjalnie toksycznych, wymienionych w tymże załączniku nr 4. Dotyczą one: antymonu, azotanów (III i V), arsenu (III i V), baru, boru, cyjanków, chromu, glinu, kadmu, niklu, ołowiu, rtęci, fenoli i WWA oraz wskaźni-

ków zanieczyszczenia zewnętrznego (detergenty anionowe, pestycydy, bakterie chorobotwórcze).

Największe dopuszczalne stężenia poszczególnych składników zróżnicowane są w zależności od sposobu wykorzystania wody. Najbardziej rygorystyczne wymagania odnoszące się do składników chemicznych stosowane są dla wód przeznaczonych do kuracji pitnej. Dotyczy to zawartości baru i boru oraz arsenu. Zarówno bar, jak i arsen, ze względu na aktualne dane o ich toksyczności, nie są obecnie wymieniane wśród tzw. swoistych składników leczniczych.

Wyniki badań fizykochemicznych i mikrobiologicznych oraz dane z piśmiennictwa naukowego z zakresu balneologii – dotyczące leczniczego działania wody o oznaczonych właściwościach – są podstawą do sporządzenia specjalnego świadectwa uznającego ocenianą wodę za naturalny surowiec leczniczy.

W świadectwie zamieszcza się również charakterystykę balneochemiczną wody, ze wskazaniem rodzaju i stężenia składników lub właściwości decydujących o uznaniu wody za surowiec leczniczy oraz sposób zastosowania wody (*per os*, inhalacja, kąpiel) w kuracji uzdrowiskowej.

B. Wody lecznicze jako przedmiot prawa geologicznego i górniczego

Według ustawy z dnia 4.02.1994 r. Prawo geologiczne i górniczne (DzU Nr 27, poz. 96 z późniejszymi zmianami) wody lecznicze uznane są za kopalinę. Wody oceniane i kwalifikowane jako przydatne do stosowania w celach leczniczych pochodzą ze złóż wód leczniczych wymienionych w rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 14.02.2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych (DzU Nr 32, poz. 220). W rozporządzeniu tym wymienia się między innymi 70 złóż wód leczniczych spełniających pewne kryteria fizyczno-chemiczne, które dotyczą:

- ogólnej zawartości rozpuszczonych składników mineralnych (co najmniej 1000 mg/cm³),
- jednego lub więcej spośród wymienionych dalej składników w podanym minimalnym lub większym stężeniu: żelazo(II) – 10,0 mg/dm³; fluorki – 2,0 mg/dm³; jodki – 1,0 mg/dm³; związki siarki(II) – 1,0 mg/dm³; kwas metakrzemowy – 70,0 mg/dm³; radon – 74 Bq/dm³; dwutlenek węgla (wolny) – 250 mg/dm³;
- do wód termalnych zalicza się wody, których temperatura na wypływie ze złoża podziemnego ma co najmniej 20 °C.

C. Wody lecznicze jako przedmiot prawa farmaceutycznego

Wody czerpane ze złóż podziemnych, spełniające wymogi cytowanego prawa geologicznego i górniczego oraz zakwalifikowane jako wody o właściwościach leczniczych, traktowane są w ustawie z dnia 6.09.2001 r. Prawo farmaceutyczne (DzU

Nr 126, poz. 1381) jako kopalina lecznicza i stanowią **surowiec farmaceutyczny**, przeznaczony do wytwarzania produktów leczniczych.

Produktami tego typu są wytwarzane z wód o właściwościach leczniczych butelkowane wody lecznicze oraz produkty farmaceutyczne (sole, ługi itp.).

W ocenie tych produktów i dopuszczaniu ich do obrotu stosuje się prawo farmaceutyczne wraz z aktualnymi aktami wykonawczymi, określającymi rodzaj badań wymaganych do oceny danego produktu i zasady jego oceny oraz urzędowej rejestracji. Prawo to zalicza wody lecznicze do tzw. kopaliny leczniczych.

Zaliczenie wód leczniczych do surowców farmaceutycznych powoduje, że powinny się one charakteryzować dużą stałością jakości.

3. Parametry opisujące jakościowo i ilościowo wody lecznicze oraz ogólna charakterystyka ich zmienności

3.1. Parametry jakościowe i ilościowe wód leczniczych

A. Parametry jakościowe

Podsumowując opisy podane w poprzednich rozdziałach, można zauważyć, że od strony jakości wody lecznicze charakteryzuje mineralizacja, zawartość podstawowych jonów i składników swoistych oraz temperatura. Zbiorczo zestawione zostały one w tabeli 3.1. Wszystkie te parametry – zgodnie z przepisami – powinny charakteryzować się stałością wartości w funkcji czasu.

B. Wydajność ujęć jako parametr ilościowy

Wydajność ujęć wód leczniczych może generalnie się zmieniać. Zmiany te mogą z kolei powodować wahania parametrów jakościowych wód podziemnych. Dlatego też dąży się do eksploatacji ujęć ze stałą wydajnością. Należy szczególnie przestrzegać tego wymogu w przypadkach, gdzie stwierdzono zależność jakości wód od wydajności. Względnie ustaloną wydajność można uzyskać w eksploatacji wód samowypływem (źródła i odwierty), wzbudzonym wypływem samoczynnym (odwierty) (w warunkach naturalnych lub quasi-naturalnych) lub pompując ze stałą wydajnością.

Dysponując kilkuset tysiącami wyników pomiarów wydajności ujęć wód leczniczych po ich analizie, należy stwierdzić, że zagadnienie opisu oraz określenia ich dopuszczalnych wahań wykracza poza ramy niniejszej pracy. Głównymi przyczynami wpływającymi na zmiany wyników obserwacji, a najczęściej nakładającymi się na siebie, są:

- naturalne wahania wydajności ujęć,
- zmiana dowolnego elementu w procesie wykonywania pomiarów (np. zmiana stopera, naczynia pomiarowego, wodomierza, pompy, czy też miejsca wykonywania pomiarów),
- zmiana obserwatorów i wynikający z tego indywidualny sposób pomiaru,

– nierzetelność osób wykonujących pomiary, do wpisywania wyników wcześniej wykonanych pomiarów włącznie.

Tabela 3.1. Jakościowe parametry wód leczniczych według rozporządzenia Rady Ministrów (w tab. RM) z dn. 14.02.2006 r. (DzU Nr 32, poz. 220) oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia (w tab. MZ) z dn. 13.04.2006 r. (DzU Nr 80, poz. 565)

Parametry		Najmniejsze wartości	Podawane w charakterystyce wód:					
			według rozporządzenia		mineralnych	swoistych	mineralnych swoistych	
			RM	MZ				
Mineralizacja	M	1000 mg/dm ³	+	+	+		+	
Podstawowe jony	aniony	Cl ⁻	20% meq		+	+		+
		SO ₄ ²⁻						
		HCO ₃ ⁻						
	kationy	Na ⁺	20% meq		+	+		+
		Ca ²⁺						
Mg ²⁺								
Składniki swoiste	stałe	F ⁻	2 mg/dm ³	+	+		+	+
		Fe ²⁺	10 mg/dm ³	+	+			
		I ⁻	1 mg/dm ³	+	+			
		H ₂ SiO ₃	70 mg/dm ³	+	+			
	gazy	CO ₂	250 mg/dm ³	+	+			
		H ₂ S	1 mg/dm ³	+	+			
		Rn	74 Bq/dm ³	+	+			
Temperatura	T	20 °C		+				

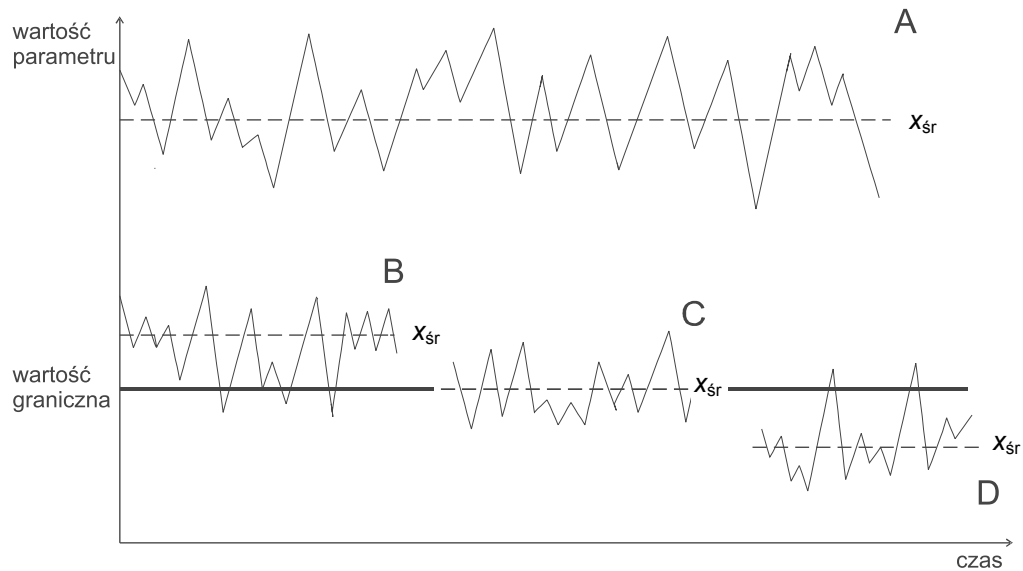
Należy zauważyć, że zmiany wydajności ujęć istotnie wpływają głównie na zawartość w wodach dwutlenku węgla oraz jonu wodorowęglanowego.

Jak już wspomniano, stałość wydajności ujęć wód leczniczych nie jest normowana żadnymi przepisami. Ponieważ rzadko wydajności ujęć są mniejsze od ustalonych przez Komisję Dokumentacji Hydrogeologicznych zasobów eksploatacyjnych, dlatego nieokreślenie ich dopuszczalnych wahań nie wpływa na formalne uznawanie wód za lecznicze.

3.2. Zakresy wahań parametrów jakościowych a ich wartości graniczne

Wartości poszczególnych parametrów ulegają w czasie wahaniom w pewnych zakresach. Zakresy te mogą być różnie położone względem najniższych granicznych

wartości określonych przepisami (zob. tab. 3.1), co ilustruje wykres na rysunku 3.1. Mamy tu do czynienia z dwoma sytuacjami.



Rys. 3.1. Schematyczne położenie zakresów wahań poszczególnych parametrów wód względem wartości granicznych dla wód leczniczych; objaśnienia w tekście

W przypadku pierwszym wszystkie wartości wahań parametru A znajdują się wysoko ponad jego wartością graniczną; dotyczy to przeważającej części parametrów polskich wód leczniczych. Przypadek drugi natomiast dotyczy sytuacji, gdy wartości danego parametru wahają się w pobliżu jego wartości granicznej. Możemy mieć tu trzy sytuacje. Wartości parametru B w większości znajdują się ponad graniczną wartością, jednak niektóre z nich są mniejsze. W przypadku parametru C jego wartości znajdują się ponad i poniżej granicy, ale ich wartość średnia (x_{sr}) równa jest w przybliżeniu granicznej wartości. W ostatniej z możliwości tylko niektóre z wartości parametru D przekraczają podaną wartość graniczną.

4. Podstawowe kryterium zakresu dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych

4.1. Kryterium zakresu dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych

Rezultaty przeprowadzonych licznych obliczeń wykazały istnienie znacznych wahań poszczególnych parametrów polskich wód leczniczych (przedstawione one zostaną w następnym rozdziale). Powoduje to, że nie można przyjąć jednolitego kryterium ilościowego do określenia zakresu takich wahań (np. $\pm 20\%$ od wartości średniej parametru). Zdaniem autorów poprawnym rozwiązaniem jest tutaj dopuszczenie istnienia wahań w pewnych granicach opisujących ich naturalną zmienność. Przyjęto następujący zakres dopuszczalnych wahań dla wszystkich parametrów wód leczniczych:

$$[\mu - 2\sigma; \mu + 2\sigma] \quad (4.1)$$

gdzie

μ – wartość oczekiwana (średnia prawdziwa wartość),

σ – odchylenie standardowe.

Prawdziwe wartości średniej i odchylenia standardowego są nieznanymi; aby je określić, należałoby przeprowadzić nieskończenie wiele oznaczeń. Dlatego należy je oszacować. Przyjęto, że jeżeli w określonym czasie uzyskano n wiarygodnych wyników badań określonego parametru x_i , których rozkład jest w przybliżeniu normalny, to estymatorami wykorzystywanymi do oszacowania wartości wspomnianych parametrów μ i σ są odpowiednio (*Engineering statistics handbook*, 2007):

\bar{x} – wartość średnia z próby danego parametru:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.2)$$

oraz

$$\hat{\sigma} = \frac{s_x}{c_4(n)} \quad (4.3)$$

w których

n – liczba danych uwzględnionych do obliczeń statystycznych,

s_x – odchylenie standardowe z próby:

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.4)$$

$c_4(n)$ – współczynnik korygujący zależny od liczby oznaczeń n ; dla $n = 2$ wynosi 0,7979, a dla wartości większych od 2 można go obliczyć ze wzoru:

$$c_4(n) = \sqrt{\frac{2}{n-1}} \frac{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}{\left(\frac{n-1}{2}-1\right)!} \quad (4.5)$$

Na przykład, gdy $n = 10$ wynosi on 0,973, a dla $n = 40$ aż 0,994.

Należy zaznaczyć, że silnia z liczby całkowitej jest zdefiniowana zgodnie z tradycyjną formułą, natomiast silnia z ułamka została w tym przypadku zdefiniowana jako

$$\left(\frac{n}{2}\right)! = \left(\frac{n}{2}\right) \cdot \left(\frac{n}{2}-1\right) \cdot \left(\frac{n}{2}-2\right) \cdot \dots \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \sqrt{\pi}$$

Dla przykładu dla $n = 7$ mamy

$$\left(\frac{7}{2}\right)! = (3,5)! = 3,5 \cdot 2,5 \cdot 1,5 \cdot 0,5 \cdot 1,7725 = 11,632$$

a wartość c_4 dla $n = 7$ wynosi 0,9594.

W związku z tym zakres dopuszczalnych wahań parametrów wynosi

$$\left[\bar{x} - 2 \frac{s_x}{c_4(n)}, \quad \bar{x} + 2 \frac{s_x}{c_4(n)} \right] \quad (4.6)$$

Ponieważ rozpatrywane będą przypadki, dla których liczba oznaczeń parametrów będzie większa od 11 do 14, więc wartość c_4 jest w przybliżeniu równa jedności.

W związku z tym przyjęto, że **zakres dopuszczalnych wahań parametrów wódleczniczych wynosi**

$$\left[\bar{x} - 2s_x, \quad \bar{x} + 2s_x \right] \quad (4.7)$$

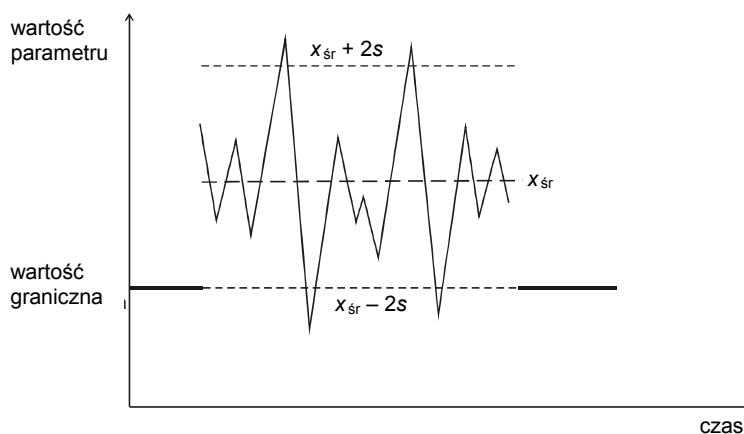
Podany zakres może być ustalany wyłącznie na podstawie prób, dla których na poziomie istotności 0,05 można przyjąć hipotezę, że mają rozkład normalny, charakteryzują się losowością, a wartości badanego parametru w układzie chronologicznym nie wykazują trendu. Nawias kwadratowy oznacza przedział domknięty, tzn. obejmuje również wartości stanowiące granice przedziału.

4.2. Kryterium dopuszczalnego położenia zakresu wahań parametrów jakościowych względem wartości granicznych

Najmniejsze wartości parametrów wód leczniczych decydujących o jej typie nie są mniejsze od wartości granicznych. Nasuwa się pytanie, jakie w takiej sytuacji określić dopuszczalne przekroczenia. Autorzy uważają (na podstawie własnego doświadczenia oraz by dopuścić tylko nieliczne przekroczenia parametrów decydujących o leczniczym charakterze wód), że należy przyjąć w tym przypadku zasadę, że wartość średnia pomniejszona o podwójne odchylenie standardowe musi być co najmniej równa wartości granicznej składnika leczniczego (rys. 4.1):

$$\bar{x} - 2s_x \geq \text{wartość graniczna}$$

Nierówność taka wskazuje, że jeżeli 95,4% punktów znajduje się w przedziale $\bar{x} \pm 2s_x$, to pozostałe 4,6% wyników przypada na oba skrajne obszary; tak więc w każdym z nich znajdzie się 2,3% wyników. W podanym warunku statystycznie 2,3% wyników będzie więc przekraczało wartość graniczną.



Rys. 4.1. Skrajne dopuszczalne położenie przedziału wahań parametrów wód leczniczych względem wartości granicznej

5. Dotychczasowa zmienność parametrów wód leczniczych eksploatowanych w polskich uzdrowiskach

Zaproponowanie odpowiedniej metody określania dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych wymagało na początku przeprowadzenia głębszej analizy ich dotychczasowych zmienności w ujęciach. Umożliwiła to, utworzona w Politechnice Wrocławskiej, baza danych zawierająca wyniki 2721 analiz fizyczno-chemicznych oraz 212 504 wyniki badań stacjonarnych wód. Wyniki te pochodzą ze 124 ujęć w 21 miejscowościach, głównie z okresu od lat sześćdziesiątych XX w. (tab. 5.1). Jak zaznaczono wcześniej, rozpatrywano tylko wody eksploatowane samowypływem lub samoczynnie, a więc charakteryzujące się naturalną zmiennością.

Analizowane wody podzielono na pewne typy, które charakteryzować się mogły własnym reżimem. Nagazowane dwutlenkiem węgla wody – szczawy – rozpatrzono odrębnie w Sudetach i Karpatach, ze względu na odmienną budowę geologiczną podłoża. Głębokością krążenia wyraźnie różnią się od siebie wody termalne o głębokim systemie przepływu i wody radonowe o płytkim systemie przepływu. Podobne do tych ostatnich są żelaziste wody Nałęczowa Zdroju. Wszystkie podane wody są pochodzenia infiltracyjnego, dlatego zakładano, że wahania parametrów będą w nich największe. Mniejszymi wahaniami powinny charakteryzować się wody reliktowe (solanki) oraz wody pochodzenia diagenetycznego, powstające dzięki dehydratacji minerałów ilastych.

5.1. Dotychczasowe zakresy wahań parametrów

W celu określenia zakresu wahań parametrów wód leczniczych utworzona została w arkuszu Excel wspomniana baza danych. Umożliwiło to wykorzystanie metod statystyki opisowej do charakterystyki zmienności poszczególnych parametrów. W bazie umieszczono wyniki dotychczasowych analiz fizyczno-chemicznych wód oraz przeliczenia stężeń jonów na mwal i %mwal. Dla poszczególnych ujęć liczby analiz wynosiły od 8 (ujęcie P-3 w Złockiem) do 53 (ujęcie Wielka Pieniawa w Polanicy Zdroju), a najczęściej zawarte były w przedziale 20–40.

Tabela 5.1. Liczby uwzględnionych w niniejszym opracowaniu ujęć wód leczniczych, a także wykonanych w nich analiz fizyczno-chemicznych oraz wyników badań stacjonarnych

Typ wód	Miejscowość	Badania jakościowe										Badania ilościowe	
		Liczba uwzględnionych ujęć	Liczba analiz fiz.-chem.	Liczba wyników z badań stacjonarnych						Liczba uwzględnionych ujęć	Liczba pomiarów wydajności		
				T °C	CO ₂	H ₂ SiO ₃ mg/dm ³	F ⁻	H ₂ S	Rn Bq/dm ³				
Szczawy sudeckie	Czerniawa Zdrój	1		2293							1	2321	
	Długopole Zdrój										3	1237	
	Duszniki Zdrój	7	204										
	Gorzanów	3	91										
	Polanica Zdrój	6	190	12 138							4	10 574	
	Szczawno Zdrój	5		15 555							5	9561	
Szczawy karpackie	Świeradów Zdrój	3		9459						1910	3	9472	
	Krynica Zdrój	15	433	24 407									
	Muszyń	15	490										
	Rymanów Zdrój	3		23 839							3	21 718	
	Busko Zdrój	6	199										
	Ciechocinek	4	96	4875							2	7232	
Solanki	Iwonicz Zdrój	4	147										
	Krynica Zdrój	4	134	4006									
	Rabka Zdrój	6	163								1	2019	
Dehydratacyjne	Szczawa	6											
	Wysowa	9	186										
Termalne	Cieplice Śl. Zdrój	7	284	20 730	1073	1082					4	10 301	
	Łądek Zdrój	6	237	9049			486			7231	6	15 399	
Radonowe	Sosnówka	2								12			
	Szklarska Poręba	6								125			
Inne	Nalęczów	4	73										
	Razem	121	2721	34 654	1073	1082	486			9999	32	87 513	

Tabela 5.2. Udział podwójnego odchylenia standardowego ($2s_x$) w wartości średniej poszczególnych parametrów wód leczniczych Polski

Parametry		Ogólna liczba ujęć	Przedziały wahań w %									
			0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100
Mineralizacja	M	83	25	18	13	11	6	4	1	1	1	3
	mg/dm ³											
Podstawowe jony	aniony	Cl ⁻	36	5	1	3	2	2				
		HCO ₃ ⁻	67	9		1	1					
	kationy	Na ⁺	51	7	4	2	2		1			
		Ca ²⁺	42	18	14	6	3	1				
		Mg ²⁺	35	9	11	8	5	1		1		
		Fe ²⁺	24			2	3	3	4	4	2	2
Składniki swoiste	stałe	I ⁻	30		5	5	7	5	3	2	3	
		H ₂ SiO ₃	11			4	2	2	2	1		
	gazy	CO ₂	62	1	4	15	13	11	5	7	3	3
		H ₂ S	5		1	1	3					
Temperatura	Rn	26			2	4	2	2	3	4		9
	T	15	7	6	1	1						
	°C											
	Razem w %	487	174	80	62	58	35	23	20	13	8	14
		100	35,73	16,43	12,73	11,9	7,18	4,72	4,11	2,70	1,64	2,87
			83,97%									
			52,16%									
Wydajność	Q	dm ³ /s	32	1	2	5	3	6	1	7	2	5
		w %	100	3,12	6,25	15,63	9,38	18,75	3,12	21,87	6,25	15,63

Należy zwrócić uwagę, że prawie niezauważalne jest zróżnicowanie wielkości wahań pomiędzy różnymi typami wód leczniczych wydzielonymi w tabeli 5.1 a reprezentującymi wody o różnej genezie i zróżnicowanych warunkach występowania.

Parametry jakościowe. Zestawione wyniki wskazują na wahania sięgające wielu dziesiątek procent. Widać pewne zróżnicowanie pomiędzy grupami składników. Najmniejszymi wahaniami, bo sięgającymi generalnie do około 50%, charakteryzują się podstawowe jony nadające typ chemiczny wodom, a także temperatury wód. Bardzo dużymi zakresami wahań – do 100% – charakteryzują się składniki swoiste oraz mineralizacja wód. W przypadku jonu żelazawego, kwasu metakrzemowego i radonu nie spotyka się wahań mniejszych niż 20%! Generalnie w przedziale wahań do 50% mieści się prawie 84% wyników, a w przedziale do 20% nieco ponad połowa wyników.

Wydajność wód, jako **parametr ilościowy**, również ulega bardzo dużym wahanom, przy czym większość z nich mieści się w przedziale 20–70%.

5.2. Dotychczasowe położenie zakresu wahań parametrów jakościowych względem wartości granicznych

Z przedstawionej w rozdziale 4.2 propozycji, że wartość średnia pomniejszona o podwójne odchylenie standardowe musi być co najmniej równa wartości granicznej składnika leczniczego wynika, że niektóre parametry wód z różnych miejscowości przestaną spełniać warunki uznawania je za lecznicze. Spośród analizowanych dotyczyć to będzie składników w wodach z ujęć:

- | | |
|---------------------|--|
| – jon chlorkowy | – Szczawa (nr 10, nr 11), Wysowa (Bronisława, Józef I i II, W-12), |
| – jon sodowy | – Złockie (Z-2), |
| – jon wapniowy | – Złockie (P-2), |
| – jon magnezowy | – Duszniki Zdrój (Agata, B-1, B-4, Pieniawa Chopina, Zimne), Krynica Zdrój (Jan A, B i C, Nr 1, Nr 7, Nr 9, Nr 9, Nr 14), Złockie (P-1), |
| – jon jodkowy | – Szczawa (Dziedzilla, Hanna), Wysowa (Aleksandra, Anna), Ciechocinek (nr 14), |
| – jon żelazawy | – Duszniki Zdrój (Agata, B-1, B-4, Pieniawa Chopina), Krynica Zdrój (Nr 14, Nr 18, Słotwinka, Zuber 2), Muszyna (Antoni, Milusia), Wysowa (Bronisława, W-12), Złockie (Z-8), |
| – kwas metakrzemowy | – Duszniki Zdrój (Agata, B-1, Pieniawa Chopina), |
| – siarkowodór | – Ciechocinek (nr 14), |
| – temperatura | – Lubatówka 12. |

Najbardziej niekorzystna sytuacja dotyczyć będzie Nałęczowa, gdzie rangę leczniczej straci jedyna woda ze źródła Barbara spełniająca wymogi tylko wody żelazistej.

Zawartość w niej jonu Fe^{2+} wynosi średnio $12,1 \text{ mg/dm}^3$, co dla wartości odchylenia standardowego $1,19 \text{ mg/dm}^3$ da dolną granicę dopuszczalnych wahań równą

$$\bar{x} - 2s_x = 12,1 - 2,19 = 9,91,$$

jest to wartość mniejsza od 10 mg/dm^3 , tj. wartość graniczna dla jonu żelazawego.

6. Procedura postępowania w określaniu zakresu wahań parametrów wód leczniczych

6.1. Tok postępowania

6.1.1. Istniejące ujęcia wód leczniczych

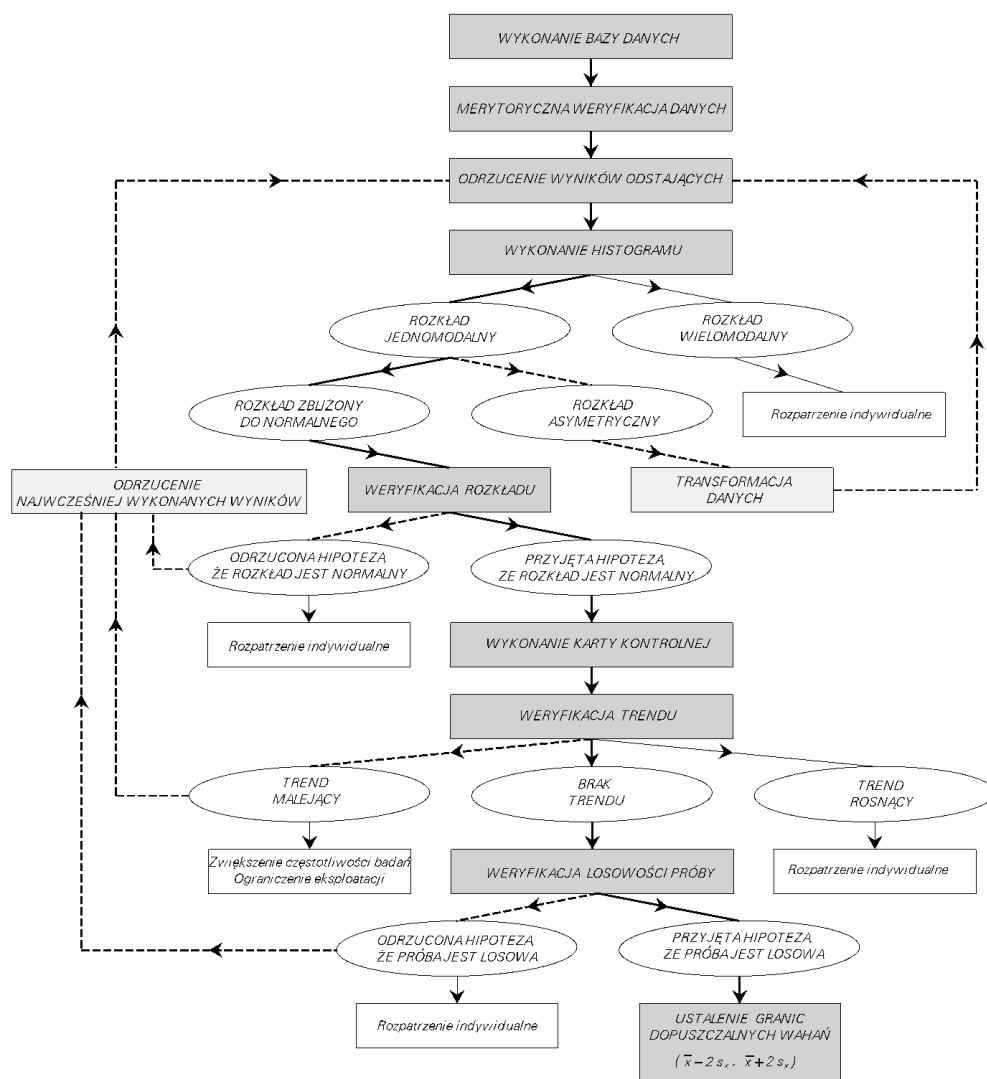
Procedurę postępowania w ustalaniu dopuszczalnych granic wahań parametrów wód leczniczych przedstawiono schematycznie na rysunku 6.1.

Gruba linia ciągła, łącząca poszczególne elementy schematu oznacza podstawową ścieżkę, jaką należy przejść, aby ustalić zakres dopuszczalnych wahań wartości parametru. Linie przerywane wskazują czynności dodatkowe, jakie należy wykonać, jeśli rozkład wartości parametru nie jest normalny lub wartości parametru, które są mierzone w czasie, wykazują trend rosnący lub malejący lub jeśli wartości te nie spełniają warunku losowości. Czynności te można wykonywać wielokrotnie, aż do momentu wejścia na podstawowy tok postępowania. W niektórych przypadkach nie udaje się spełnić wszystkich warunków; przypadki takie należy rozpatrzyć indywidualnie, a na rysunku 6.1 zaznaczono je cienką linią ciągłą.

A. Zgodnie z przedstawionym schematem najpierw należy stworzyć bazę danych. Powinna być ona wykonana w formie cyfrowej. Ułatwi to w sposób zasadniczy dalszą obróbkę danych i umożliwi wykorzystanie odpowiednich programów. Proponuje się, aby bazę danych wykonać w arkuszu kalkulacyjnym Excel. Jest to program ogólnie dostępny i zawierający odpowiednie funkcje statystyczne. Ponadto do opracowania dołączony został arkusz kalkulacyjny wykonany w tym programie, który automatycznie przeprowadza wszystkie zasadnicze czynności związane z ustalaniem zakresu dopuszczalnych wahań.

B. Kolejnym krokiem jest weryfikacja danych. W tym celu należy najpierw przeanalizować historię badań danego parametru w ujęciu. Wartości uwzględniane w analizie statystycznej powinny charakteryzować się zbliżoną dokładnością i nie mogą być obciążone błędami systematycznymi związanymi z pobieraniem próbek i ich transportem, metodyką badawczą, specyfiką laboratorium czy też mieć związek z osobą wykonującą dane oznaczenie (PN-ISO 5725-1÷6, 2002). W przypadku ujęć wód lecz-

nicznych w Polsce przeprowadzona na bazie danych archiwalnych analiza wyników wskazuje, że do obliczeń statystycznych najczęściej nie powinny być brane pod uwagę wyniki uzyskane przed 1945 rokiem. Mogą one mieć wartości wyraźnie odbiegające od późniejszych, co związane jest z dokładnością określania niektórych parametrów. W przeprowadzonych testach często okazywało się też, że dopiero po odrzuceniu tych danych można było uzyskać wartości dopuszczalnych granic wahań poszczególnych parametrów wody w ujęciu, zgodnie z procedurą przedstawioną na schemacie.



Rys. 6.1. Schemat blokowy postępowania przy wyznaczeniu zakresu wahań

Po utworzeniu bazy danych lub równoległe z nią powinna być przeprowadzona weryfikacja merytoryczna danych. Polega ona na odrzuceniu takich oznaczeń parametrów, które mają ewidentne błędy. Przykładem takich błędów mogą być wyniki analiz wody, w których suma zawartości anionów i kationów w mwał przekracza wartości dopuszczalne (zob. rozdz. 2.3).

C. Następnym etapem weryfikacji danych jest odrzucenie tzw. wyników odstających. Mogą być one wynikiem błędów związanych z pobieraniem próbek, ich transportem, błędów w przepisywaniu danych lub wynikiem innych, przypadkowych, niezidentyfikowanych czynników. Do identyfikacji wyników odstających można wykorzystać różne kryteria stosowane w metodach statystycznych. Do ujednolicenia sposobu postępowania przyjęto proste kryterium polegające na odrzucaniu wyników oznaczeń, które odbiegają od wartości średniej arytmetycznej powyżej trzech lub czterech odchyień standardowych ($3s_x$, $4s_x$). Trzy odchylenia standardowe, obliczone po odrzuceniu wyniku wątpliwego, dotyczyć będą parametrów, których liczba oznaczeń jest niewielka (parametry określone na podstawie analiz wody), a cztery odchylenia dla oznaczeń bardzo licznych (wyników pomiarów stacjonarnych, np. wydajności). W pierwszej sytuacji odrzucane więc będą wyniki, dla których prawdopodobieństwo tego, że są poprawne jest bardzo małe (0,3%), bo tylko 3 wyniki na tysiąc. Jeżeli w kilkunastu lub kilkudziesięciu danych występuje taka wartość, to po prostu nie bierzemy jej pod uwagę (wynik odrzucamy). W drugiej sytuacji odrzucone będą wyniki, które teoretycznie mogą być poprawne, czyli 1 na dziesięć tysięcy. Aby odrzucić taki wynik, należy najpierw założyć, że rozkład jest normalny, obliczyć wartość średnią i odchylenie standardowe zgodnie z równaniami (4.2) i (6.4). Trzeba też podkreślić, że tylko pojedyncze wyniki mogą być odrzucone jako odstające.

D. Po odrzuceniu wyników odstających sprawdzamy, na poziomie istotności 0,05, czy spełnione są warunki:

- rozkład wartości badanego parametru jest normalny;
- wartości parametru są niezależne od czasu (nie występuje trend rosnący lub malejący);
- oznaczone wartości parametru stanowią próbę losową.

Szczegółowe postępowanie podczas sprawdzania tych warunków przedstawione jest w rozdziałach 6.1–6.3. Jeśli chociaż jeden z warunków nie jest zachowany, można przeprowadzić pewne zabiegi mające na celu doprowadzenie do jego spełnienia.

E. Po przeprowadzeniu wszystkich czynności przedstawionych na rysunku 6.1, w sytuacji gdy rozkład wartości badanego parametru może być uznany za normalny, wartości nie wykazują trendu rosnącego ani malejącego oraz stanowią próbę losową określa się dopuszczalne granice wahań. Granice te, zgodnie ze wzorem (4.7), wynoszą $\left[\bar{x} - 2s_x, \bar{x} + 2s_x \right]$.

Obliczone zakresy wahań poszczególnych parametrów wód leczniczych powinny być zamieszczone w projektach zagospodarowania złóż wód leczniczych oraz w dokumentacjach zasobów eksploatacyjnych ujęć takich wód.

F. Dopuszczalny zakres wahań powinien być korygowany corocznie. Przekroczenie określonych granic wahań (dwa punkty na trzy kolejne oznaczenia) poza zakres $[\bar{x} - 2s_x, \bar{x} + 2s_x]$ lub jeden punkt poza zakres $[\bar{x} - 3s_x, \bar{x} + 3s_x]$, nawet tylko dla jednego z parametrów decydujących o typie wody, powinno skutkować koniecznością podjęcia czynności zaradczych, polegających na wykonaniu dodatkowych dwóch analiz przez okres jednego roku w odstępach półrocznych. Jeśli punkty te w dalszym ciągu wypadną poza ustalonym zakresem i/lub pojawi się trend zmian (trend będzie statystycznie istotny pomimo odrzucenia wyników wykonanych w ciągu ostatniego roku oraz dwóch i trzech lat wcześniej), należy wykonać dodatkowe badania w okresie trzech lat w odstępach kwartalnych. Po dalszym stwierdzeniu utrzymywania się niekorzystnych tendencji we wspomnianym trzyletnim okresie woda powinna utracić rangę wody leczniczej.

6.1.2. Nowe ujęcia wód leczniczych

W praktyce mamy do czynienia także z ujęciami nowymi, przez które rozumieć należy bądź nowo wykonane ujęcia wiercone, bądź istniejące źródła i odwierty, w których chcemy udokumentować zasoby wód leczniczych. W ujęciach takich należy:

- prowadzić badania minimum przez trzy lata (zgodnie z § 1 rozporządzenia ministra zdrowia z dn. 13.04.2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości; DzU nr 80, poz. 565),
- wykonywać analizy fizyczno-chemiczne wód co najmniej jeden raz w kwartale dla ustalonych warunków eksploatacji,
- po uzyskaniu wyników co najmniej 12 analiz w okresie co najmniej trzyletnim przeprowadzić obliczenia mające na celu określenie dopuszczalnych zakresów wahań poszczególnych parametrów wód leczniczych według toku postępowania przedstawionego w rozdziale 6.1.1.

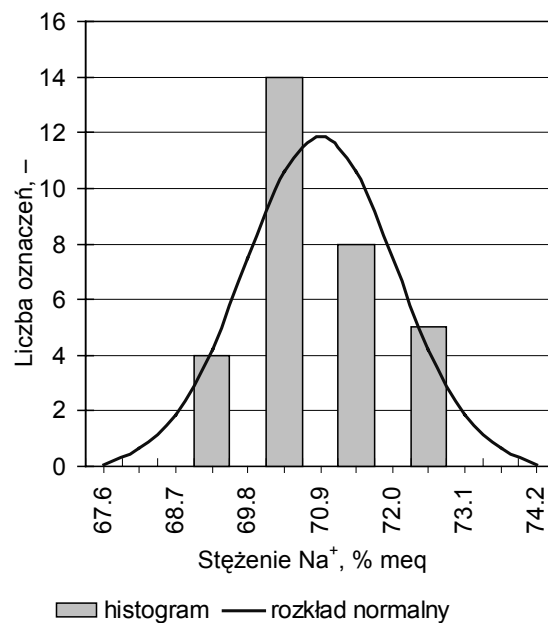
6.2. Weryfikacja rozkładu normalnego

W kolejnych trzech podrozdziałach (6.2–6.4) zostaną przedstawione zasady statystycznej oceny zbioru danych, pozwalające na ustalenie granic dopuszczalnych wahań wartości parametrów.

Po odrzuceniu wyników odstających zaleca się skonstruowanie histogramu przedstawiającego wyniki oznaczeń na tle teoretycznego rozkładu normalnego. Utworzenie histogramu jest istotne w przypadku badania zgodności empirycznego rozkładu próby

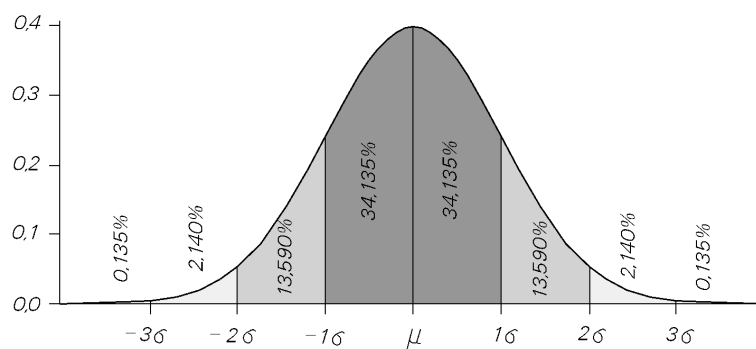
z rozkładem normalnym za pomocą testów zgodności. Histogram powinien być wówczas skonstruowany w odpowiedni sposób. Polega to przede wszystkim na przyjęciu odpowiednich przedziałów klasowych.

Przy zastosowaniu testu zgodności χ^2 Norcliffe (1986) zakłada, że jeżeli mamy więcej niż dwa przedziały, to żaden z nich nie może mieć oczekiwanej (teoretycznej) częstości mniejszej niż 1 i nie więcej niż jeden przedział na pięć może mieć oczekiwaną częstość mniejszą od 5. Jeśli to założenie nie jest spełnione, można połączyć sąsiednie przedziały. Podczas wykreślania histogramu przyjęto podział na cztery do sześciu przedziałów klasowych. W przypadku sześciu przedziałów będą to $(-\infty, \bar{x} - 2s_x]$, $(\bar{x} - 2s_x, \bar{x} - s_x]$, $(\bar{x} - s_x, \bar{x})$, $[\bar{x}, \bar{x} + s_x)$, $[\bar{x} + s_x, \bar{x} + 2s_x)$ i $[\bar{x} + 2s_x, \infty)$, gdzie s_x oznacza odchylenie standardowe z próby określone równaniem (4.4), a \bar{x} wartość średnią określoną równaniem (4.2). Łączenie dwóch skrajnych przedziałów będzie następowało wówczas, gdy wartości empiryczne częstości występujące w przedziale bardziej oddalonym od średniej będą większe. Przyjęcie podanych założeń oznacza, że w przypadku czterech przedziałów klasowych liczba danych nie może być mniejsza niż 11, a sześciu przedziałów nie mniejsza niż 14. Przykład histogramu skonstruowanego zgodnie z przedstawionymi zasadami pokazano na rysunku 6.2.



Rys. 6.2. Histogram i rozkład normalny na przykładzie stężenia jonu Na^+ w % meq w wodzie z ujęcia Zuber 2 w Krynicy Zdroju w latach 1958–1998 (na podstawie danych Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego)

Na histogramie naniesiono w poszczególnych klasach empiryczne oraz teoretyczne licznosci wystapienia badanego parametru. Dla rozkladu normalnego teoretyczna liczbe wartosci wystepowania parametru w poszczegolnych przedzialach mozna okreslic, mnozac liczbe wszystkich oznaczen parametru n przez prawdopodobienstwo wystapienia parametru w odpowiednim przedziale (procentowy udzial wszystkich wynikow przypadajacych na dany przedzial – rys. 6.3). Jezeli przedzialy sie laczy, to dodaje sie prawdopodobienstwa laczonych przedzialow.



Rys. 6.3. Czestosc wystepowania parametru w poszczegolnych przedzialach klasowych dla rozkladu normalnego

Jesli histogram empiryczny bedzie zblizony do teoretycznego rozkladu normalnego, nalezy przeprowadzic test zgodnosci, tj. ustalic czy na poziomie istotnosci 0,05 mozna przyjac, ze rozklad empiryczny jest zgodny z rozkladem normalnym. W celu ujednolicenia postepowania proponuje sie zastosowanie testu χ^2 . Test polega na obliczeniu wartosci χ^2

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - n p_i)^2}{n p_i} \quad (6.1)$$

gdzie:

- n_i – liczba oznaczen parametru, ktorych wartosci zawarte sa w i -tym przedziale,
- n – liczebnosć próby (liczba wszystkich danych po weryfikacji),
- m – liczba przedzialow klasowych,
- p_i – prawdopodobienstwo wystapienia wartosci parametru w i -tym przedziale dla rozkladu normalnego (rys. 6.3).

Nastepnie wartosc obliczona z rownania (6.1) porownuje sie z wartoscia krytyczna dla $m - 3$ stopni swobody, gdzie m oznacza liczbe przedzialow klasowych. Wartosci krytyczne dla zadanego poziomu istotnosci, w zaleznosci od liczby stopni swobody, przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Wartości krytyczne χ^2 dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ w zależności od liczby stopni swobody $v = m - 3$ (wg arkusza kalkulacyjnego Excel)

v	χ^2
1	3,841
2	5,991
3	7,815
4	9,488
5	11,070
6	12,592
7	14,067
8	15,507
9	16,919
10	18,307

Jeśli obliczona ze wzoru (6.1) wartość χ^2 będzie mniejsza od wartości krytycznej, to rozkład z prawdopodobieństwem wynoszącym 0,95 może być uznany jako normalny.

Jeśli natomiast wartość testu będzie większa od krytycznej, to dokonujemy korekty danych. Korekta polega na odrzucaniu kolejnych danych, począwszy od najwcześniejszych aż do momentu, gdy test będzie spełniony. Jest to procedura bardzo żmudna, dlatego w uzasadnionych przypadkach można odrzucić jednorazowo większą liczbę danych. Jeśli takie postępowanie nie przyniesie pozytywnego skutku, to rozkład nie może być uznany za normalny. W takim przypadku dane można poddać transformacji. Transformacja polega na wykonywaniu określonych działań matematycznych na poszczególnych wartościach. Na przykład przy występowaniu na histogramie asymetrii prawostronnej wykonuje się logarytmowanie danych, pierwiastkowanie, oblicza ich odwrotność itp., natomiast przy asymetrii lewostronnej tworzy się funkcje wykładnicze, podnosi wartości danych do drugiej lub trzeciej potęgi itp. Generalnie można powiedzieć, że wykonuje się takie działania matematyczne, aby po ich przeprowadzeniu rozkład wartości, które uległy przetransformowaniu, był normalny.

Wstępna analiza licznych rozkładów wartości parametrów wód leczniczych wykazała, że najczęściej mamy do czynienia z rozkładami normalnymi, które nie wymagają transformacji danych. Tylko w nielicznych przypadkach rozkład bezpośrednio oznaczonego parametru nie można uznać za normalny. W takich przypadkach bardzo często rozkład normalny można uzyskać, wykonując transformację polegającą na logarytmowaniu wartości parametrów (Nowak, 1999). Rozkład, który po przeprowadzeniu logarytmowania parametrów uzyskuje postać rozkładu normalnego, określany jest w literaturze jako rozkład logarytmiczno-normalny. Jeśli więc histogram empiryczny będzie charakteryzował się wyraźną asymetrią prawostronną, to należy sprawdzić, czy rozkład jest logarytmiczno-normalny. W tym celu najpierw logarytmujemy wartości danego parametru, następnie weryfikujemy dane, wykreślamy histogram i przeprowadzamy na tych wartościach obliczenia (test zgodności χ^2) w sposób analogiczny do rozkładu normalnego. Dla rozkładu logarytmiczno-normalnego granice dopuszczal-

nych wahań również określane będą na podstawie wzorów (4.2), (4.4) i (4.7). Jednak w tym przypadku wartości x_i oznaczają wartości po transformacji. Przyjmując transformację jako logarytmy naturalne z oznaczanych wartości, mamy:

$$x_i = \ln y_i$$

gdzie y_i oznacza badany parametr (parametr przed transformacją).

Na przykład średnią takiego rozkładu po transformacji można obliczyć jako średnią arytmetyczną:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \ln \bar{y} = \frac{1}{n}(\ln y_1 + \ln y_2 + \dots + \ln y_n)$$

Końcową część danego wyrażenia można zapisać w postaci:

$$(\bar{y})^n = y_1 \cdot y_2 \cdot y_3 \cdot \dots \cdot y_n$$

co pozwala na obliczenie wartości \bar{y} (średniej wartości danego parametru wyrażonego w jednostkach, w jakich oznaczano parametr przed transformacją) jako średniej geometrycznej

$$\bar{y} = \sqrt[n]{y_1 \cdot y_2 \cdot y_3 \cdot \dots \cdot y_n} \quad (6.2)$$

Dla rozkładu logarytmiczno-normalnego wartość odchylenia standardowego wynosi:

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (\ln y_i - \ln \bar{y})^2} \quad (6.3)$$

gdzie \bar{y} – średnia geometryczna obliczona zgodnie ze wzorem (6.2).

Stąd zakres dopuszczalnych wahań wyrażonych w logarytmach wynosi

$$[\bar{x} - 2s_x, \bar{x} + 2s_x]$$

co można zapisać również w postaci

$$[\ln \bar{y} - 2s_x, \ln \bar{y} + 2s_x]$$

Po zdelogarytmowaniu zakres ten wyrażony w jednostkach, w jakich parametr oznaczano przed transformacją wynosi

$$\left[\frac{\bar{y}}{\exp(2s_x)}, \bar{y} \exp(2s_x) \right] \quad (6.4)$$

6.3. Weryfikacja istotności trendu

Badania parametrów wód leczniczych powinny być wykonywane w regularnych odstępach czasu. Dysponując takimi wynikami, można metodami statystyki matematycznej sprawdzić, czy badany parametr zmienia się w funkcji czasu, czy też można go traktować jako właściwość niezależną od niego. Można to stwierdzić, wykazując, że nie występuje jego statystycznie istotny trend. W tym celu należy wykonać wykres zależności wartości parametru od czasu – tworzymy tzw. kartę kontrolną Shewharta pojedynczych obserwacji; jest to karta nieco zmodyfikowana względem typowej karty kontrolnej pojedynczych obserwacji (PN-ISO 8258+AC1). W typowej karcie Shewharta granice dopuszczalnych wahań wartości badanego parametru wyznacza się na podstawie ruchomego rozstępu. Prowadzi to w przypadku wód leczniczych do wyeliminowania dużej liczby danych. Wprowadzona modyfikacja związana jest z bezpośrednim przyjęciem dopuszczalnych granic wahań według odchylenia standardowego (*Engineering statistics handbook*, 2007). Zastosowanie kart kontrolnych przedstawione zostało także do opisu statystycznej kontroli jakości danych w monitoringu wód podziemnych (Szczepańska, Kmiecik, 1998).

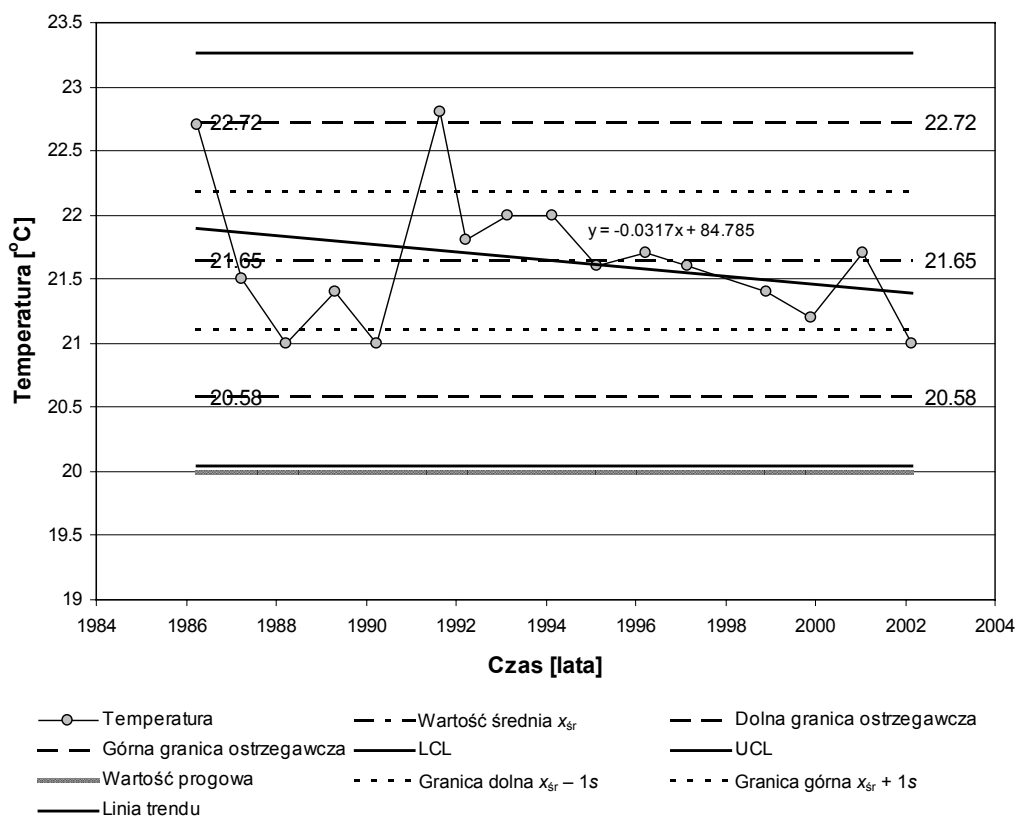
Na karcie nanosi się wartości parametru w funkcji czasu, zaznacza się linię centralną CL – poziomą linię prostą na wysokości równej wartości średniej, a także poziome linie oddalone w dół i w górę od wartości średniej o $2s_x$ – linie ostrzegawcze, i $3s_x$ – tzw. dolną linię kontrolną (LCL) i górną linię kontrolną (UCL). Następnie wykreśla się linię trendu (rys. 6.4).

Równanie linii trendu $x = at + b$ określane jest na zasadzie dopasowania metodą najmniejszych kwadratów. Jeżeli każdej wartości czasu t_i odpowiada określona wartość parametru x_i , to współczynniki a i b linii trendu można określić ze wzorów:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n t_i \cdot x_i - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad (6.5)$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - a \sum_{i=1}^n t_i \quad (6.6)$$

Linia trendu zawsze będzie nachylona pod pewnym kątem do poziomu. Aby stwierdzić, czy to nachylenie jest znaczące, można przeprowadzić badanie istotności współczynnika regresji liniowej „ a ”. Polega ono na sprawdzeniu hipotezy, w której wartość współczynnika regresji liniowej może być przyjęta z określonym prawdopodobieństwem za wartość równą „0”.



Rys. 6.4. Przykład karty kontrolnej pojedynczych obserwacji Shewharta dla temperatury wody z ujęcia Sobieski (nr 2) w Jeleniej Górze-Cieplicach (na podstawie danych Uzdrowskiego Zakładu Górniczego)

Zakładając, że równanie linii trendu ma postać $x = at + b$, to istotność współczynnika a można zweryfikować za pomocą testu t -Studenta (Czermiński i in., 1992):

$$T = (|a| - 0) \frac{s_t}{s_x} \sqrt{n} \quad (6.7)$$

gdzie:

s_t – odchylenie standardowe dla wartości czasów t ,

$$s_t = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2} \quad (6.8)$$

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i \quad (6.9)$$

s_x – odchylenie standardowe z próby badanego parametru (wyznaczone z równania (4.4)),

n – liczba danych.

Obliczoną w ten sposób wartość T porównujemy z wartością krytyczną T_{kr} (tab. 6.2) dla wybranego poziomu istotności α i przy $n - 2$ stopniach swobody. Jeśli $T \leq T_{kr}$, to nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że a jest równe zero. Oznacza to, że nie ma zależności między badanym parametrem a czasem. Jeśli natomiast $T > T_{kr}$, to należy uznać, że istnieje trend rosnący lub malejący i musi on być powodowany przez czynnik systematyczny, nielosowy. Zgodnie z wcześniejszymi założeniami przyjęto, że badanie istotności współczynnika regresji liniowej będzie określane na typowym poziomie istotności wynoszącym $\alpha = 0,05$.

Tabela 6.2. Wartości krytyczne rozkładu t -Studenta dla poziomu istotności 0,05 w zależności od liczby stopni swobody $v = n - 2$ (wg obliczeń w arkuszu kalkulacyjnym Excel)

v	T_{kr}	v	T_{kr}	v	T_{kr}	v	T_{kr}	v	T_{kr}
1	12,706	21	2,080	41	2,020	61	2,000	81	1,990
2	4,303	22	2,074	42	2,018	62	1,999	82	1,989
3	3,182	23	2,069	43	2,017	63	1,998	83	1,989
4	2,776	24	2,064	44	2,015	64	1,998	84	1,989
5	2,571	25	2,060	45	2,014	65	1,997	85	1,988
6	2,447	26	2,056	46	2,013	66	1,997	86	1,988
7	2,365	27	2,052	47	2,012	67	1,996	87	1,988
8	2,306	28	2,048	48	2,011	68	1,995	88	1,987
9	2,262	29	2,045	49	2,010	69	1,995	89	1,987
10	2,228	30	2,042	50	2,009	70	1,994	90	1,987
11	2,201	31	2,040	51	2,008	71	1,994	91	1,986
12	2,179	32	2,037	52	2,007	72	1,993	92	1,986
13	2,160	33	2,035	53	2,006	73	1,993	93	1,986
14	2,145	34	2,032	54	2,005	74	1,993	94	1,986
15	2,131	35	2,030	55	2,004	75	1,992	95	1,985
16	2,120	36	2,028	56	2,003	76	1,992	96	1,985
17	2,110	37	2,026	57	2,002	77	1,991	97	1,985
18	2,101	38	2,024	58	2,002	78	1,991	98	1,984
19	2,093	39	2,023	59	2,001	79	1,990	99	1,984
20	2,086	40	2,021	60	2,000	80	1,990	∞	1,960

Jeśli występuje zależność między badanym parametrem a czasem, odrzucane są kolejno wyniki oznaczeń, począwszy od najwcześniejszych i ponownie przeprowadza się obliczenia zgodnie ze schematem na rysunku 6.1. Czynności te powtarza się aż do momentu, w którym można przyjąć hipotezę, że współczynnik regresji li-

niowej ma wartość równą zero lub pozostanie mniej niż 11 do 14 danych; w przypadku tej drugiej alternatywy ustalenie dopuszczalnych granic wahań wartości parametru należy rozpatrzyć indywidualnie.

6.4. Weryfikacja hipotezy o losowości próby

Kolejną czynnością, jaką należy przeprowadzić w celu określenia dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych, jest weryfikacja hipotezy o losowości próby. Zastosowanie tego testu pozwala na wyeliminowanie przypadków, w których zmiany parametru nie są losowe i charakteryzują się systematyczną zmiennością. Dla wód podziemnych będą to np. przypadki, w których następuje skokowa zmiana wartości parametru. Brak spełnienia testu losowości będzie oznaczał konieczność przeanalizowania karty kontrolnej (o której mowa w rozdz. 6.2) i odrzucenia części wyników, np. takich, gdzie cały, dłuższy ciąg punktów jest zgrupowany powyżej lub poniżej linii centralnej, i przeprowadzenia całości obliczeń od początku.

Prostym sposobem weryfikacji hipotezy o losowości próby jest zastosowanie *medianowego testu liczby serii* (Czermiński i in., 1992). Mediana (wartość środkowa) \tilde{x} dzieli uporządkowany zbiór obserwacji na dwie części równe pod względem liczebności obserwacji. W zależności od liczby n wyników oznaczeń badanego parametru definiuje się ją następująco:

$$\tilde{x} = \begin{cases} \frac{x_{(n+1)}}{2} & \text{– dla nieparzystego } n \\ \frac{1}{2} \left(x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1} \right) & \text{– dla parzystego } n \end{cases}$$

W celu określenia mediany zbiorów obserwacji należy uporządkować w sposób niemalejący. $\frac{x_{(n+1)}}{2}$, $\frac{x_n}{2}$ oznaczają środkowe wartości parametru z uporządkowanego zbioru.

Aby przeprowadzić medianowy test liczby serii, należy:

- wyznaczyć medianę \tilde{x} ,
- pierwotny ciąg chronologicznie otrzymanych wyników należy zastąpić ciągiem cyfr „0” i „1” (polega to na tym, że jeżeli $x_i \leq \tilde{x}$, to wartość x_i zastępujemy cyfrą „1”, natomiast w przeciwnym razie cyfrą „0”) – w ten sposób każda sekwencja kolejnych, takich samych cyfr tworzy tzw. serię,

- zliczyć liczbę serii k ,
- porównać wartość k z wartościami krytycznymi k_1 i k_2 zawartymi w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Wartości krytyczne k_1 i k_2 medianowego testu liczby serii w zależności od liczby oznaczeń n (wg Czermińskiego i in., 1992)

Liczba całkowita ($n/2$)	k_1 dla $\alpha = 0,025$	k_2 dla $\alpha = 0,975$	Liczba całkowita ($n/2$)	k_1 dla $\alpha = 0,025$	k_2 dla $\alpha = 0,975$	Liczba całkowita ($n/2$)	k_1 dla $\alpha = 0,025$	k_2 dla $\alpha = 0,975$
2		4	35	27	44	68	57	80
3		6	36	28	45	69	58	81
4		8	37	29	46	70	58	83
5	2	9	38	30	47	71	59	84
6	3	10	39	30	49	72	60	85
7	3	12	40	31	50	73	61	86
8	4	13	41	32	51	74	62	87
9	5	14	42	33	52	75	63	88
10	6	15	43	34	53	76	64	89
11	6	16	44	35	54	77	65	90
12	7	18	45	36	55	78	66	91
13	8	19	46	37	56	79	67	92
14	9	20	47	38	57	80	68	93
15	10	21	48	38	59	81	69	94
16	11	22	49	39	60	82	69	96
17	11	24	50	40	61	83	70	97
18	12	25	51	41	62	84	71	98
19	13	26	52	42	63	85	72	99
20	14	27	53	43	64	86	73	100
21	15	28	54	44	65	87	74	101
22	16	29	55	45	66	88	75	102
23	16	31	56	46	67	89	76	103
24	17	32	57	47	68	90	77	104
25	18	33	58	47	70	91	78	105
26	19	34	59	48	71	92	79	106
27	20	35	60	49	72	93	80	107
28	21	36	61	50	73	94	81	108
29	22	37	62	51	74	95	82	109
30	22	39	63	52	75	96	82	111
31	23	40	64	53	76	97	83	112
32	24	41	65	54	77	98	84	113
33	25	42	66	55	78	99	85	114
34	26	43	67	56	79	100	86	115

Jeżeli $k_1 < k \leq k_2$, to nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o losowości próby. W przeciwnym razie hipotezę o losowości próby należy odrzucić, a prawdopodobieństwo tego, że podjęta decyzja jest błędna, nie przekracza przyjętego poziomu istotności.

ści $\alpha = 0,05$. Po odrzuceniu wspomnianej hipotezy odrzuca się najwcześniej wykonane dane i prowadzi ponownie obliczenia zgodnie ze schematem na rysunku 6.1.

Po wykazaniu losowości próby można przyjąć już zakres dopuszczalnych wahań.

6.5. Uwagi ogólne

Po odrzuceniu wyników odstających stosunkowo rzadko udaje się od razu uzyskać spełnienie dla danych wszystkich trzech warunków, tj. normalności ich rozkładu, braku trendu i losowości. Może to być związane między innymi z tym, że:

- a) w początkowym okresie eksploatacji ujęcia następowały istotne zmiany wartości badanego parametru,
- b) w rozpatrywanym okresie nastąpiła skokowa zmiana wartości badanego parametru,
- c) wartość parametru oznaczana była w nierównych odstępach czasu,
- d) wartości danego parametru charakteryzuje rozkład inny niż normalny,
- e) następują ciągle zmiany właściwości wody w środowisku naturalnym lub zmiany wywołane eksploatacją (np. nadmierna eksploatacja).

W przypadkach wymienionych w punkcie a), b) i c) najczęściej udaje się doprowadzić do spełnienia wspomnianych trzech warunków przez odrzucanie kolejnych danych. Dane należy odrzucać, począwszy od najwcześniejszych aż do momentu, gdy wszystkie trzy warunki będą jednocześnie spełnione. Musi przy tym pozostać co najmniej 11 do 14 wyników (w zależności od konstrukcji histogramu). Należy zaznaczyć, że tym bardziej stabilny jest dany parametr, im dłuższy stwierdzono okres, dla którego spełnione są jednocześnie wszystkie trzy kryteria opisane w podrozdziałach 6.1–6.3. Proces odrzucania i ponownego wykonywania obliczeń jest bardzo żmudny. Dlatego też w celu odrzucenia danych można skorzystać z karty kontrolnej. Analiza karty może doprowadzić do stwierdzenia, iż konieczne jest odrzucenie większej liczby danych jednorazowo. Taka sytuacja może nastąpić np. w przypadku zauważenia skokowej zmiany wartości parametru.

W przypadku wymienionym w punkcie d) należy dane poddać odpowiedniej transformacji (najczęściej logarytmowaniu) i dopiero wówczas próbować określić zakres dopuszczalnych wahań.

W przypadku e) nie będzie spełniony warunek o braku występowania trendu. Jeśli związany on jest z pogorszeniem właściwości wody (zmniejszenie wartości badanego parametru), może to świadczyć o nadmiernej eksploatacji złoża, konieczności obniżenia wydajności ujęcia i konieczności wykonania badań mających na celu ustalenie nowego reżimu eksploatacji (przyjęcia nowej wielkości zasobów). Jeżeli stwierdzono trend rosnący, to nie ma konieczności podjęcia działań naprawczych.

Trzeba wyraźnie pokreślić, że tylko wówczas, gdy wszystkie trzy warunki jednocześnie (dla tych samych danych) są spełnione, można uznać, że proces jest staty-

stycznie uregulowany i można ustalić granice dopuszczalnych wahań. Brak spełnienia wszystkich trzech warunków może również wskazywać na występowanie błędów w oznaczeniach wartości badanego parametru. W wyjątkowych przypadkach zakres dopuszczalnych wahań można ustalić wówczas, gdy nie są spełnione wszystkie wspomniane warunki. Powinno to jednak dotyczyć ograniczonego, wyraźnie sprecyzowanego okresu. W tym czasie należy przeprowadzić właściwe badania uzupełniające, które powinny doprowadzić do ustalenia przyczyn występowania nietypowych zmian i ustalenia nowego zakresu wahań wartości danego parametru.

7. Przykłady ustalania dopuszczalnych wahań parametrów jakościowych wód leczniczych

W tym rozdziale w celu zobrazowania procedury postępowania podczas ustalania dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych zostaną przedstawione trzy przykłady. Pierwszy z nich dotyczy prostego przypadku, w którym liczba danych jest stosunkowo niewielka, a wartości oznaczanego parametru charakteryzuje rozkład normalny. Przykład ten został przedstawiony jako wzorcowy na załączonym dysku CD. Drugi przypadek dotyczy wartości parametru opisanych rozkładem logarytmiczno-normalnym. W trzecim przykładzie uzyskanie granic dopuszczalnych wahań będzie wymagało odrzucenia najwcześniej wykonanych wyników analiz.

7.1. Przykład I

Rozpatrzmy wahania mineralizacji wody w ujęciu nr 19A w Ciechocinku. Odwiert ten o głębokości 34 m wykonany został na przełomie lat 1977/78. Wyływa z niego 0,33% woda chlorkowo-sodowa ujęta w wapieniach oolitowych oraz marglach i wapieniach jury antykliny Ciechocinka. Przyjęte zasoby eksploatacyjne samowypływu z ujęcia wynoszą 9 m³/h, wody.

Wyniki oznaczeń mineralizacji oraz terminy pobrania wody do analizy przedstawiono w tabeli 7.1.

W dalszej części przedstawiono podstawowe kroki podczas określania dopuszczalnych wahań mineralizacji.

A. W trakcie weryfikacji dokonano oceny wartości wyników oraz okresu, w którym oznaczenia mineralizacji zostały wykonane. Uznano, że pod względem metodycznym nie ma podstaw do odrzucenia jakiegokolwiek wyniku. W związku z tym określono wartość średnią \bar{x} (ze wzoru (4.2)) oraz wartość odchylenia standardowego s_x (ze wzoru (4.4)):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{3596 + 3597 + \dots + 3329}{14} = 3465,7 \text{ mg/dm}^3$$

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

$$= \sqrt{\frac{1}{(14-1)} [(3596 - 3465,7)^2 + (3597 - 3465,7)^2 + \dots + (3329 - 3465,7)^2]} = 137,6 \text{ mg/dm}^3$$

Tabela 7.1. Wyniki oznaczeń mineralizacji wody w ujęciu nr 19A w Ciechocinku w latach 1978–1999 (na podstawie danych Uzdrowskiego Zakładu Górniczego)

Lp.	Data pobrania próbek wody			Czas t^* lata	Mineralizacja mg/dm ³
	dzień	miesiąc	rok		
1	9	1	1978	1978,15	3596
2	13	1	1978	1978,15	3597
3	4	5	1979	1979,48	3600
4	23	4	1980	1980,40	3591
5	7	5	1981	1981,48	3514
6	28	7	1982	1982,65	3239
7	12	7	1983	1983,65	3561
8	8	8	1984	1984,73	3487
9	21	8	1985	1985,73	3444
10	1	10	1986	1986,90	3357
11	18	8	1987	1987,73	3341
12	31	8	1988	1988,73	3614
13	25	11	1992	1992,98	3250
14	20	5	1999	1999,48	3329

* – przy oznaczaniu czasu jeden dzień odpowiada wartości równej $1/365 = 0,00274$.

B. Na podstawie obliczonych wartości średniej i odchylenia standardowego określono granice tzw. błędów grubych $\bar{x} - 3s_x$ oraz $\bar{x} + 3s_x$, powyżej i poniżej których wartości mineralizacji nie będą brane pod uwagę w dalszych obliczeniach statystycznych:

$$\bar{x} - 3s_x = 3465,7 - 3 \cdot 137,6 = 3052,8 \text{ mg/dm}^3,$$

$$\bar{x} + 3s_x = 3465,7 + 3 \cdot 137,6 = 3878,6 \text{ mg/dm}^3.$$

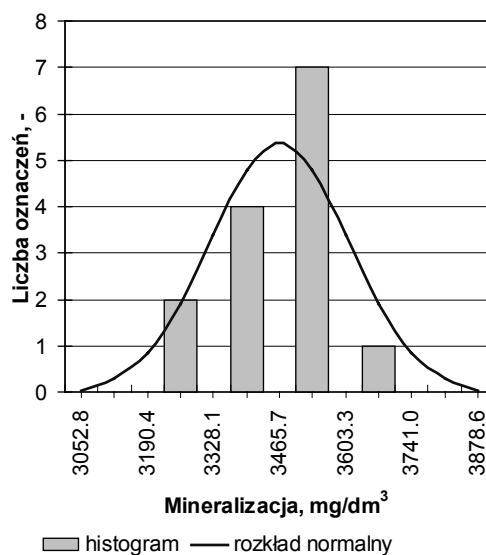
Porównując wartości zawarte w tabeli 7.1 z określonymi wcześniej granicami wiadać, że wszystkie oznaczenia mieszczą się w określonym uprzednio przedziale wartości i wszystkie będą uwzględniane w dalszych obliczeniach.

C. Następnie sprawdzamy czy empiryczny rozkład oznaczonych wartości parametru może być uznany (na poziomie istotności 0,05) za rozkład normalny. W tym celu dane grupujemy na sześć przedziałów $(-\infty; \bar{x} - 2s_x]$, $(\bar{x} - 2s_x; \bar{x} - s_x]$, $(\bar{x} - s_x; \bar{x})$, $[\bar{x}; \bar{x} + s_x)$, $[\bar{x} + s_x; \bar{x} + 2s_x)$ i $[\bar{x} + 2s_x; \infty)$. Wstawiając odpowiednie wartości \bar{x} oraz s_x , a także uwzględniając to, że mineralizacja nie może być mniejsza od 0, zakresy przedziałów wyrażone w mg/dm^3 przedstawiają się następująco: $(0; 3190,4]$, $(3190,4; 3328,1]$, $(3328,1; 3465,7)$, $[3465,7; 3603,3)$, $[3603,3; 3741,0)$ i $[3741,0; \infty)$.

Dla każdego z tych przedziałów określamy częstość empiryczną występowania parametru w danym przedziale klasowym i częstość teoretyczną przy założeniu, że rozkład jest normalny. Określamy również wartość statystyki χ^2 . Stosowne obliczenia przedstawiono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Tabela pomocnicza do określenia statystyki χ^2

Przedział klasowy mg/dm^3	Liczba oznaczeń n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
$(0; 3190,4]$	0	$14 \cdot 0,02275 = 0,32$	0,318
$(3190,4; 3328,1]$	2	$14 \cdot 0,13590 = 1,90$	0,005
$(3328,1; 3465,7)$	4	$14 \cdot 0,34135 = 4,78$	0,127
$[3465,7; 3603,3)$	7	$14 \cdot 0,34135 = 4,78$	1,032
$[3603,3; 3741,0)$	1	$14 \cdot 0,13590 = 1,90$	0,428
$[3741,0; \infty)$	0	$14 \cdot 0,02275 = 0,32$	0,318
Razem	14	14	2,229



Rys. 7.1. Histogram mineralizacji wody w ujęciu 19A w Ciechocinku

Wartość χ^2 obliczono ze wzoru (6.1):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} = \frac{(0 - 0,32)^2}{0,32} + \frac{(2 - 1,90)^2}{1,90} + \frac{(4 - 4,478)^2}{4,78} + \dots + \frac{(0 - 0,32)^2}{0,32} = 2,229$$

Dla sześciu przedziałów klasowych liczba stopni swobody $\nu = 6 - 3 = 3$. Stąd krytyczna wartość χ^2 odczytana z tabeli 6.1 wynosi 7,81 i jest większa od obliczonej wartości $\chi^2 = 2,229$. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 można przyjąć, że rozkład jest normalny. Graficzną ilustrację zgodności rozkładu empirycznego z rozkładem normalnym przedstawiono na rysunku 7.1.

Rysunek ten wskazuje również, że rozkład empiryczny jest zbliżony do rozkładu normalnego.

D. Kolejnym etapem obliczeń jest weryfikacja występowania trendu w funkcji czasu. W tym celu określamy najpierw równanie linii trendu $x = at + b$. Współczynnik a określimy z równania (6.5) i (6.6):

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n t_i \cdot x_i - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2}$$

$$= \frac{14 \cdot (1978,15 \cdot 3596 + \dots + 1999,48 \cdot 3329) - (1978,15 + \dots + 1999,48) \cdot (3596 + \dots + 3329)}{14 \cdot (1978,15^2 + \dots + 1999,48^2) - (1978,15 + \dots + 1999,48)^2} = -14,199$$

Natomiast współczynnik b wynosi:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - a \sum_{i=1}^n t_i$$

$$= \frac{1}{14} (3596 + 3597 + \dots + 3250 + 3320) + 14,199 (1978,15 + \dots + 1999,48) = 31651$$

Mając określony współczynnik regresji liniowej a , obliczamy wartość średnią:

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n}{n} = \frac{1}{14} (1978,15 + \dots + 1999,48) = 1985,02,$$

odchylenie standardowe s_t :

$$s_t = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}$$

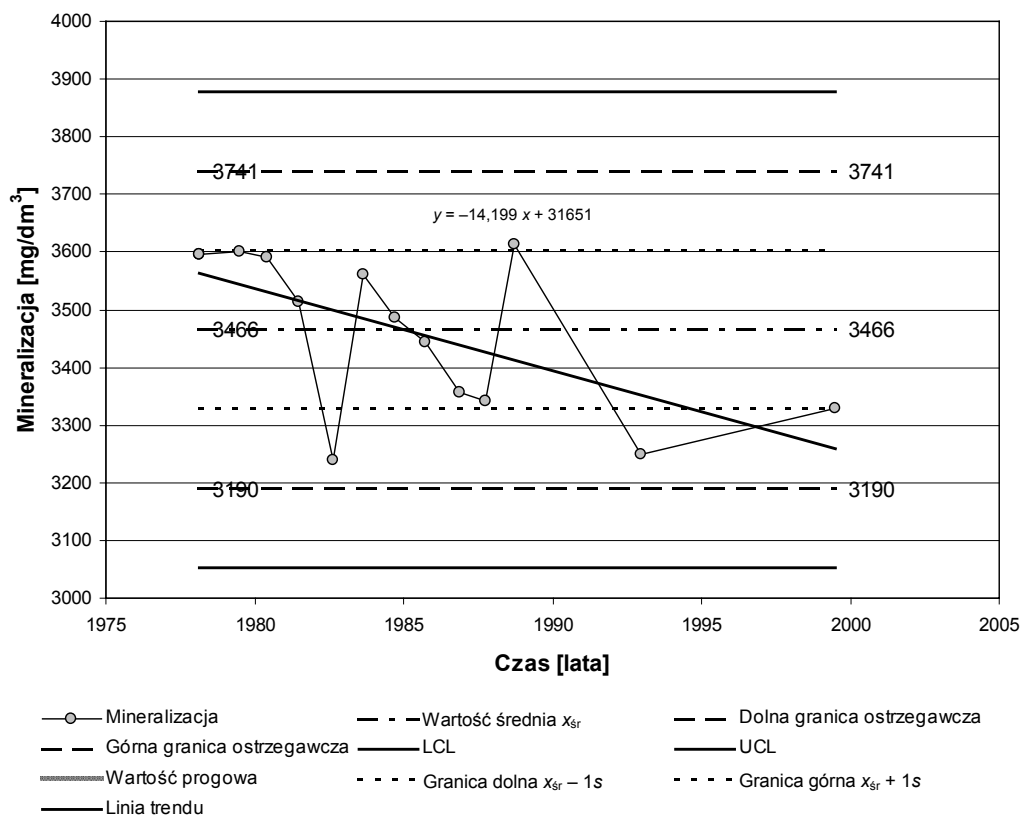
$$= \sqrt{\frac{1}{(14-1)} [(1978,15 - 1985,02)^2 + \dots + (1999,48 - 1985,02)^2]} = 5,98$$

oraz statystykę t -Studenta

$$T = (|a| - 0) \frac{s_t}{s_x} \sqrt{n} = (|-14,199| - 0) \frac{5,98}{137,6} \sqrt{14} = 2,136$$

Krytyczna wartość statystyki t -Studenta dla liczby stopni swobody $\nu = n - 2 = 14 - 2 = 12$ odczytana z tabeli 6.2 wynosi 2,179. Ponieważ krytyczna wartość jest większa od obliczonej, więc na poziomie istotności 0,05 można przyjąć hipotezę o niezależności mineralizacji od czasu.

Zmiany wartości mineralizacji w czasie przedstawiono również na karcie kontrolnej typu Shewharta (rys. 7.2).



Rys. 7.2. Karta kontrolna mineralizacji wody leczniczej w ujęciu 19A w Ciechocinku

Naniesiona na karcie linia trendu ma stosunkowo duże nachylenie, lecz przeprowadzone wcześniej obliczenia wskazują, że może być ono uznane za statystycznie nieistotne.

E. W ostatnim etapie obliczeń sprawdzona zostanie hipoteza o losowości próby (losowości wyników oznaczeń). W tym celu uporządkowano wartości mineralizacji w kolejności rosnącej (tab. 7.3) i określono medianę

$$\tilde{x} = \frac{1}{2}(x_7 + x_8) = \frac{1}{2}(3487 + 3514) = 3500,5 \text{ mg/dm}^3.$$

Tabela 7.3. Wartości mineralizacji wody z ujęcia 19A w Ciechocinku w układzie służącym do oznaczenia liczby serii

Lp.	Mineralizacja mg/dm ³	Seria	Mineralizacja uporządkowana rosnąco mg/dm ³
1	3596	0	3239
2	3597	0	3250
3	3600	0	3329
4	3591	0	3341
5	3514	0	3357
6	3239	1	3444
7	3561	0	3487
8	3487	1	3514
9	3444	1	3561
10	3357	1	3591
11	3341	1	3596
12	3614	0	3597
13	3250	1	3600
14	3329	1	3614

Następnie wyniki oznaczeń zastąpiono ciągiem cyfr, przyjmując cyfrę „0”, jeśli wartość mineralizacji była większa od mediany, i cyfrę „1” w przypadku odwrotnym. W ten sposób ustalono, że powstała liczba serii $k = 6$.

Dla $n/2 = 14/2 = 7$, z tabeli 6.3 odczytano krytyczne wartości $k_1 = 3$ i $k_2 = 12$. Ponieważ $k_1 < k \leq k_2$, przyjmujemy więc, że próba jest losowa.

F. W ten sposób udowodniliśmy, że wyniki oznaczeń tworzą rozkład normalny, nie wykazują trendu zmian i można przyjąć hipotezę o losowości próby (wyników oznaczeń parametru). W takim przypadku można według wzoru (4.7) ustalić granice dopuszczalnych wahań mineralizacji:

$$\left[\bar{x} - 2s_x, \bar{x} + 2s_x \right]$$

Wstawiając odpowiednie dane $[3465,7 - 2137,6; 3465,7 + 2137,6]$, otrzymujemy dla wody leczniczej eksploatowanej w ujęciu 19A w Ciechocinku następujący, dopuszczalny zakres wahań mineralizacji

$$[3190 \text{ mg/dm}^3; 3741 \text{ mg/dm}^3].$$

Oznacza to, że mineralizacja wody zmienia się w granicach $\pm 7,9\%$ względem wartości średniej. Dolna wartość zakresu dopuszczalnych wahań, wynosząca 3190 mg/dm^3 , jest większa od wartości progowej dla wód mineralnych (1000 mg/dm^3). Można więc uznać, że jest to woda mineralna.

7.2. Przykład II

Rozpatrzmy stężenia jonu żelazawego w wodzie ujęcia Emilia w Długopolu Zdroju, których wyniki oznaczeń oraz terminy wykonania analiz przedstawiono w tabeli 7.4.

Tabela 7.4. Wyniki oznaczeń stężenia jonów Fe^{2+} w wodzie ujęcia Emilia w Długopolu Zdroju (na podstawie danych Uzdrowskiego Zakładu Górniczego)

Lp.	Data pobrania próbek wody				Stężenie Fe^{2+}	
	dzień	miesiąc	rok	czas <i>t</i> lata	mg/dm^3	$\ln (\text{mg/dm}^3)$
1	2	3	4	5	6	7
1			1883	1883,00	15,4	
2			1940	1940,00	14,2	
3			1959	1959,00	20	2,996
4			1959	1959,00	40	3,689
5			1959	1959,00	50	3,912
6			1963	1963,00	16	2,773
7			1963	1963,00	11	2,398
8			1964	1964,00	5,6	1,723
9			1965	1965,00	3,8	1,335
10			1966	1966,00	4,3	1,459
11			1967	1967,00	9	2,197
12			1969	1969,00	13,1	2,573
13			1970	1970,00	13,2	2,580
14			1971	1971,00	10,8	2,380
15			1972	1972,00	12,6	2,534
16			1973	1973,00	21,6	3,073
17			1974	1974,00	26,2	3,266
18			1975	1975,00	9,7	2,272
19			1976	1976,00	11	2,398
20			1977	1977,00	9,1	2,208
21			1978	1978,00	17	2,833
22			1979	1979,00	9,8	2,282
23			1980	1980,00	7,6	2,028
24			1981	1981,00	7,3	1,988
25			1982	1982,00	14	2,639

cd. tab. 7.4

1	2	3	4	5	6	7
26	24	5	1983	1983,48	5,4	1,686
27			1984	1984,00	11	2,398
28			1985	1985,00	9,1	2,208
29	19	5	1986	1986,48	23	3,135
30			1987	1987,00	20,5	3,020
31			1988	1988,00	12,8	2,549
32	26	2	1990	1990,23	24	3,178
33			1991	1991,00	20	2,996
34	4	5	1992	1992,48	7	1,946
35	10	3	1993	1993,32	9,6	2,262
36	10	2	1994	1994,23	7,4	2,001
37	16	3	1995	1995,32	6,2	1,825
38	21	3	1996	1996,32	9,0	2,197
39	26	2	1997	1997,23	13,5	2,603
40	18	2	1998	1998,23	10,80	2,380
41	2	4	1999	1999,40	7,60	2,028
42	24	7	2000	2000,65	9,7	2,272
43	13	7	2001	2001,65	9,6	2,262
44	18	7	2002	2002,65	11,37	2,431
45	24	6	2003	2003,57	10,07	2,310

Ujęcie, które stanowi wpływ wody obudowany w betonowy sarkofag, znajduje się w średniowiecznej pogórnicy sztolni. Wypływająca tu 0,09% szczawa wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowo-sodowa, żelazista, ma zasoby eksploatacyjne ustalone na 0,96 m³/h; została ujęta w obrębie strefy uskokowej przecinającej łupki łuszczyste metamorfiku Gór Bystrzyckich.

A. Wstępna weryfikacja danych doprowadziła do odrzucenia dwóch pierwszych oznaczeń. Zostały one wykonane w okresie przed 1945 r. Na podstawie pozostałych danych obliczono średnią \bar{x} (wg wzoru (4.2)) oraz odchylenie standardowe s_x (wg wzoru (4.4)).

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{20 + 40 + \dots + 10,07}{43} = 13,50 \text{ mg/dm}^3$$

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

$$= \sqrt{\frac{1}{(43-1)} \left[(20-13,5)^2 + (40-13,5)^2 + \dots + (10,07-13,5)^2 \right]} = 8,95 \text{ mg/dm}^3$$

Na tej podstawie obliczono granice $\bar{x} - 3s_x$ oraz $\bar{x} + 3s_x$, powyżej i poniżej których wartości oznaczenia nie będą brane pod uwagę w dalszych obliczeniach statystycznych:

$$\bar{x} - 3s_x = 13,5 - 3 \cdot 8,95 = -13,36 \text{ mg/dm}^3$$

$$\bar{x} + 3s_x = 13,5 + 3 \cdot 8,95 = 40,35 \text{ mg/dm}^3.$$

Po porównaniu wartości zawartych w tabeli 7.4 z określonymi wcześniej granicami widać, że należy odrzucić wartość $x_5 = 50$, którą należy uznać za odstającą. Po odrzuceniu wartości odstającej ponownie obliczono średnią \bar{x} , odchylenie standardowe s_x oraz nowe granice $\bar{x} - 3s_x$ i $\bar{x} + 3s_x$. W tym przypadku wartości te wynoszą odpowiednio: $12,63 \text{ mg/dm}^3$, $6,99 \text{ mg/dm}^3$, $-8,33 \text{ mg/dm}^3$ i $33,58 \text{ mg/dm}^3$. Porównując ponownie wartości zawarte w tabeli 7.4 z określonymi, nowymi granicami, można zauważyć, że trzeba odrzucić wartość x_4 , która wynosi 40 mg/dm^3 . Po odrzuceniu tej wartości znowu określono wartość średnią, odchylenie standardowe i nowe granice, powyżej i poniżej których wyniki będą uznawane jako odstające. Po drugim etapie przeprowadzania korekty nowe wartości wynoszą:

$$\bar{x} = 11,96 \text{ mg/dm}^3$$

$$s_x = 5,55 \text{ mg/dm}^3$$

$$\bar{x} - 3s_x = 11,96 - 3 \cdot 5,55 = -4,70 \text{ mg/dm}^3$$

$$\bar{x} + 3s_x = 11,96 + 3 \cdot 5,55 = 28,62 \text{ mg/dm}^3$$

Tym razem wszystkie oznaczenia mieszczą się w określonym wcześniej przedziale wartości i wszystkie będą uwzględniane w dalszych obliczeniach.

B. Następnie sprawdzamy, czy empiryczny rozkład oznaczonych wartości parametru może być uznany za rozkład normalny. W tym celu dane są grupowane na sześć przedziałów $(-\infty; \bar{x} - 2s_x]$, $(\bar{x} - 2s_x; \bar{x} - s_x]$, $(\bar{x} - s_x; \bar{x})$, $[\bar{x}; \bar{x} + s_x)$, $[\bar{x} + s_x; \bar{x} + 2s_x)$ i $[\bar{x} + 2s_x; \infty)$. Wstawiając odpowiednie wartości \bar{x} oraz s_x , a także uwzględniając to, że zawartość jonów nie może być mniejsza od 0 mg/dm^3 , zakresy przedziałów wyrażone w mg/dm^3 przedstawiają się następująco: $(0; 0,85]$, $(0,85; 6,41]$, $(6,41; 11,96)$, $[11,96; 17,51)$, $[17,51; 23,06)$ i $[23,06; \infty)$.

Dla każdego z tych przedziałów określono częstość empiryczną występowania parametru w danym przedziale klasowym i częstość teoretyczną przy założeniu, że rozkład jest normalny. Ponadto określono wartość statystyki χ^2 . Obliczenia i ich wyniki przedstawiono w tabeli 7.5.

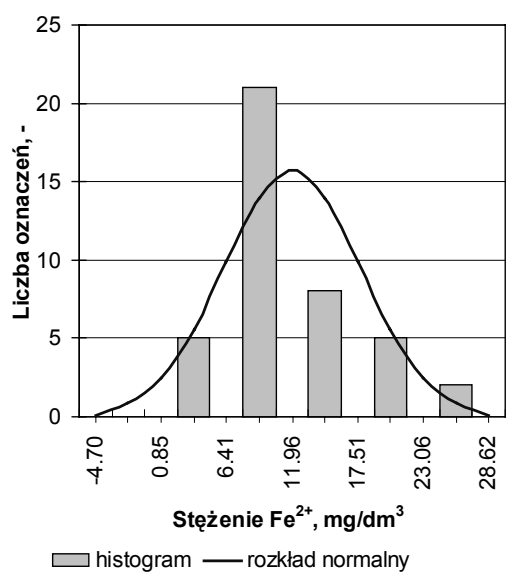
Wartość χ^2 obliczono według wzoru (6.1):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} = \frac{(0 - 0,93)^2}{0,93} + \frac{(5 - 5,57)^2}{5,57} + \frac{(21 - 14,00)^2}{14,00} + \dots + \frac{(2 - 0,93)^2}{0,93} = 8,346$$

Tabela 7.5. Tabela pomocnicza do określenia statystyki χ^2

Przedział klasowy mg/dm ³	Liczba oznaczeń n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
(0; 0,85]	0	$41 \cdot 0,02275 = 0,93$	0,932
(0,85; 6,41]	5	$41 \cdot 0,13590 = 5,57$	0,059
(6,41; 11,96)	21	$41 \cdot 0,34135 = 14,00$	3,506
[11,96; 17,51)	8	$41 \cdot 0,34135 = 14,00$	2,568
[17,51; 23,06)	5	$41 \cdot 0,13590 = 5,57$	0,059
[23,06; ∞)	2	$41 \cdot 0,02275 = 0,93$	1,221
Razem	41	41	8,346

Dla sześciu przedziałów klasowych liczba stopni swobody $\nu = 6 - 3 = 3$. Stąd krytyczna wartość χ^2 odczytana z tabeli 6.1 wynosi 7,815 i jest mniejsza od obliczonej wartości $\chi^2 = 8,346$. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 nie można przyjąć, że rozkład jest normalny. Graficzną ilustrację rozkładu empirycznego na tle rozkładu normalnego przedstawiono na rysunku 7.3.



Rys. 7.3. Histogram stężenia jonów Fe²⁺ w wodzie leczniczej w ujęciu Emilia w Długopolu Zdroju

C. Rysunek 7.3 wskazuje, że rozkład empiryczny jest asymetryczny prawostronnie. Aby doprowadzić do rozkładu normalnego, przeprowadzono transformację danych polegającą na logarytmowaniu wartości; przedstawiono je w kolumnie 7 w tabeli 7.4.

Dla wartości poddanych transformacji określono wartość średnią \bar{x} (wg wzoru (4.2)) oraz odchylenie standardowe s_x (wg wzoru 4.4).

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{2,996 + 3,689 + \dots + 2,310}{43} = 2,447 \text{ ln}(\text{mg/dm}^3) \\ s_x &= \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{(43-1)} [(2,996 - 2,447)^2 + (3,689 - 2,447)^2 + \dots + (2,310 - 2,447)^2]} \\ &= 0,539 \text{ ln}(\text{mg/dm}^3)\end{aligned}$$

Na podstawie obliczonej wartości średniej i odchylenia standardowego określono granice tzw. błędów grubych $\bar{x} - 3s_x$ oraz $\bar{x} + 3s_x$, powyżej i poniżej których oznaczenia nie będą brane pod uwagę w dalszych obliczeniach statystycznych:

$$\bar{x} - 3s_x = 2,447 - 3 \cdot 0,539 = 0,830 \text{ ln}(\text{mg/dm}^3)$$

$$\bar{x} + 3s_x = 2,447 + 3 \cdot 0,539 = 4,064 \text{ ln}(\text{mg/dm}^3)$$

Po porównaniu wartości zawartych w tabeli 7.4 z określonymi poprzednio granicami widać, że po transformacji wszystkie oznaczenia mieszczą się w określonym wyżej przedziale wartości i wszystkie będą uwzględniane w dalszych obliczeniach.

D. Kolejnym etapem obliczeń jest weryfikacja hipotezy o normalności nowego rozkładu. W tym celu dane również pogrupowano na sześć przedziałów $(-\infty; \bar{x} - 2s_x]$, $(\bar{x} - 2s_x; \bar{x} - s_x]$, $(\bar{x} - s_x; \bar{x})$, $[\bar{x}; \bar{x} + s_x)$, $[\bar{x} + s_x; \bar{x} + 2s_x)$ i $[\bar{x} + 2s_x; \infty)$. Po wstawieniu odpowiednich wartości \bar{x} oraz s_x zakresy przedziałów wyrażone w $\text{ln}(\text{mg/dm}^3)$ przedstawiają się następująco: $(-\infty; 1,369]$, $(1,369; 1,908]$, $(1,908; 2,447)$, $[2,447; 2,986)$, $[2,986; 3,525)$ i $[3,525; \infty)$.

Dla każdego z tych przedziałów zostanie określona częstość empiryczna występowania parametru w danym przedziale klasowym i częstość teoretyczna przy założeniu, że rozkład jest normalny. Określona została również wartość statystyki χ^2 (tab 7.6).

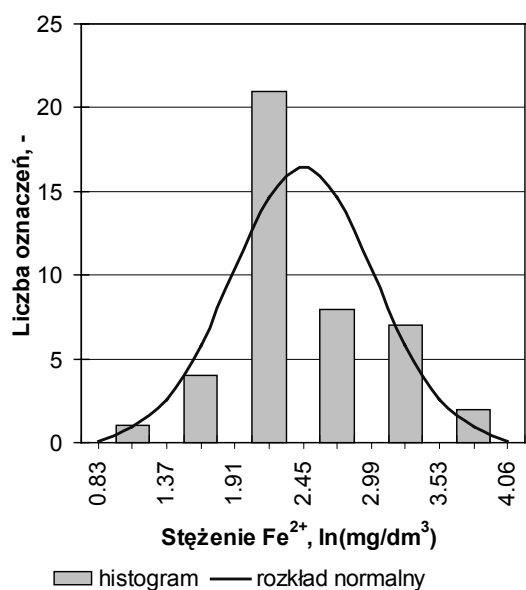
Wartość χ^2 obliczono ze wzoru (6.1):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} = \frac{(1 - 0,98)^2}{0,98} + \frac{(4 - 5,84)^2}{5,84} + \frac{(21 - 14,68)^2}{14,68} + \dots + \frac{(2 - 0,98)^2}{0,98} = 7,639$$

Tabela 7.6. Tabela pomocnicza do określenia statystyki χ^2

Przedział klasowy $\ln(\text{mg}/\text{dm}^3)$	Liczba oznaczeń n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
$(-\infty; 1,369]$	1	$43 \cdot 0,02275 = 0,98$	0,000
$(1,369; 1,908]$	4	$43 \cdot 0,13590 = 5,84$	0,581
$(1,908; 2,447)$	21	$43 \cdot 0,34135 = 14,68$	2,723
$[2,447; 2,986)$	8	$43 \cdot 0,34135 = 14,68$	3,038
$[2,986; 3,525)$	7	$43 \cdot 0,13590 = 5,84$	0,228
$[3,525; \infty)$	2	$43 \cdot 0,02275 = 0,98$	1,067
Razem	43	43,00	7,639

Dla sześciu przedziałów klasowych liczba stopni swobody $\nu = 6 - 3 = 3$. Stąd krytyczna wartość χ^2 odczytana z tabeli 6.1 wynosi 7,815 i jest większa od obliczonej wartości $\chi^2 = 7,639$. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 można przyjąć, że rozkład jest normalny. Graficzną ilustrację rozkładów empirycznego i normalnego przedstawiono na rysunku 7.4.



Rys. 7.4. Histogram wartości stężenia jonów Fe^{2+} poddanych logarytmowaniu w wodzie leczniczej w ujęciu Emilia w Długopolu Zdroju

E. Następnym etapem obliczeń jest badanie trendu zmian w czasie rozpatrywanego parametru. W tym celu określamy najpierw równanie linii trendu $x = at + b$.

Współczynnik a obliczymy z równania (6.5):

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n t_i \cdot x_i - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2}$$

$$= \frac{43 \cdot (1959 \cdot 2,996 + \dots + 2003,57 \cdot 2,310) - (1959 + \dots + 2003,57) (2,996 + \dots + 2,310)}{43 \cdot (1959^2 + \dots + 2003,57^2) - (1959 + \dots + 2003,57)^2} = -0,0087$$

a współczynnik b z równania (6.6):

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - a \sum_{i=1}^n t_i$$

$$= \frac{1}{43} (2,996 + 3,689 + \dots + 2,431 + 2,310) + 0,0087 \cdot (1959 + \dots + 2003,57) = 19,705$$

Następnie obliczamy \bar{t} ze wzoru (6.9):

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n}{n} = \frac{1}{43} (1959 + \dots + 2003,57) = 1981,22$$

odchylenie standardowe s_t ze wzoru (6.8):

$$s_t = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}$$

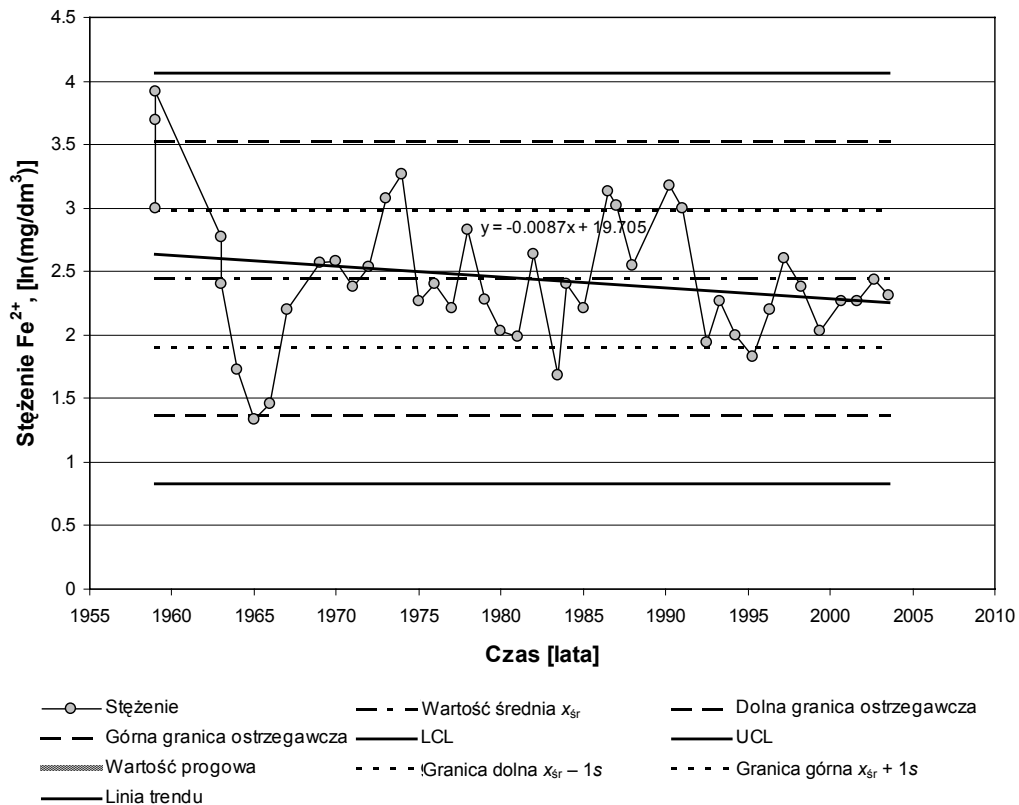
$$= \sqrt{\frac{1}{(43-1)} [(1959 - 1981,22)^2 + \dots + (2003,57 - 1981,22)^2]} = 13,48$$

oraz statystykę t -Studenta z równania (6.7):

$$T = (|a| - 0) \frac{s_t}{s_x} \sqrt{n} = (|-0,0087| - 0) \frac{13,48}{0,539} \sqrt{43} = 1,395$$

Krytyczna wartość statystyki t -Studenta dla liczby stopni swobody $\nu = n - 2 = 43 - 2 = 41$ odczytana z tabeli 6.2 wynosi 2,020. Ponieważ krytyczna wartość jest większa od obliczonej, więc na poziomie istotności 0,05 można przyjąć hipotezę, że współczynnik a wynosi zero. Tak więc stężenie jonu żelazawego nie ulega żadnemu trendowi zmian w czasie.

Zmiany stężenia jonu Fe^{2+} w czasie przedstawiono również na karcie kontrolnej typu Shewharta (rys. 7.5).



Rys. 7.5. Karta kontrolna stężenia jonów Fe^{2+} w wodzie leczniczej z ujęcia Emilia w Długopolu Zdroju

F. W ostatnim etapie obliczeń sprawdzana jest hipoteza o losowości próby. W tym celu, jak poprzednio, uporządkowano wartości stężenia jonów Fe^{2+} w kolejności rosnącej (tab. 7.7) i określono medianę $\tilde{x} = x_{22} = 2,380 \text{ ln(mg/dm}^3\text{)}$.

Następnie wyniki oznaczeń zastąpiono ciągiem cyfr, przyjmując cyfrę „0”, jeśli wartość mineralizacji była większa od mediany, i cyfrę „1” w przypadku odwrotnym. W ten sposób ustalono, że powstała liczba serii $k = 20$.

Dla $n/2 = 43/2 = 21$ z tabeli 6.3 odczytano krytyczne wartości $k_1 = 15$ i $k_2 = 28$. Ponieważ $k_1 < k \leq k_2$, przyjmujemy więc, że próba jest losowa.

G. W ten sposób udowodniliśmy, że wyniki oznaczeń stężenia jonów Fe^{2+} w wodzie leczniczej ujęcia Emilia w Długopolu Zdroju charakteryzują się rozkładem loga-

Tabela 7.7. Wartości stężenia jonów Fe^{2+} po zlogarytmowaniu w układzie służącym do oznaczenia liczby serii

Lp.	Fe^{2+} $\ln(\text{mg}/\text{dm}^3)$	Seria	Fe^{2+} uporządkowane rosnąco $\ln(\text{mg}/\text{dm}^3)$
1	2,996	0	1,335
2	3,689	0	1,459
3	3,912	0	1,686
4	2,773	0	1,723
5	2,398	0	1,825
6	1,723	1	1,946
7	1,335	1	1,988
8	1,459	1	2,001
9	2,197	1	2,028
10	2,573	0	2,028
11	2,580	0	2,197
12	2,380	1	2,197
13	2,534	0	2,208
14	3,073	0	2,208
15	3,266	0	2,262
16	2,272	1	2,262
17	2,398	0	2,272
18	2,208	1	2,272
19	2,833	0	2,282
20	2,282	1	2,310
21	2,028	1	2,380
22	1,988	1	2,380
23	2,639	0	2,398
24	1,686	1	2,398
25	2,398	0	2,398
26	2,208	1	2,431
27	3,135	0	2,534
28	3,020	0	2,549
29	2,549	0	2,573
30	3,178	0	2,580
31	2,996	0	2,603
32	1,946	1	2,639
33	2,262	1	2,773
34	2,001	1	2,833
35	1,825	1	2,996
36	2,197	1	2,996
37	2,603	0	3,020
38	2,380	1	3,073
39	2,028	1	3,135
40	2,272	1	3,178
41	2,262	1	3,266
42	2,431	0	3,689
43	2,310	1	3,912

rytmiczno-normalnym. Dla wartości stanowiących logarytm naturalny z wartości oznaczanego parametru nie występuje trend i można przyjąć losowość próby. W takim przypadku granice dopuszczalnych wahań mineralizacji można ustalić i wynoszą one według wzoru (4.7)

$$\left[\bar{x} - 2s_x, \bar{x} + 2s_x \right].$$

Po wstawieniu odpowiednich danych $[2,447 - 2 \cdot 0,539; 2,447 + 2 \cdot 0,539]$ otrzymujemy następujący dopuszczalny zakres wahań stężenia jonów Fe^{2+} w wodzie leczniczej ujęcia Emilia w Długopolu Zdroju wyrażony w $\ln(\text{mg}/\text{dm}^3)$ – $[1,369; 3,525]$. Przeliczając te wartości parametru na mg/dm^3 , zakres wahań wynosi $[e^{1,369}; e^{3,525}]$, co daje przedział

$$[3,93 \text{ mg}/\text{dm}^3; 33,96 \text{ mg}/\text{dm}^3]$$

Średnie stężenie jonów Fe^{2+} natomiast wynosi $e^{2,447} = 11,55 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i jest to wartość większa niż wartość progowa wynosząca dla tego jonu $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Jednak wody tej nie możemy uznać za żelazistą, gdyż dolna wartość dopuszczalnego zakresu wahań ($3,93 \text{ mg}/\text{dm}^3$) znajduje się poniżej wartości progowej. W tym przypadku zakres wahań jest bardzo szeroki, gdyż stężenie Fe^{2+} może się zmieniać aż do około +300% względem wartości średniej.

7.3. Przykład III

W kolejnym przykładzie zostaną określone dopuszczalne granice zmian zawartości jonu decydującego o typie chemicznym wody. Granice te zostaną ustalone dla jonu Ca^{2+} w wodzie z ujęcia Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju.

Ujęcie to jest odwiertem wykonanym w 1910 r. do głębokości 78 m, z którego obecnie samoczynnie wypływa szczawa za pomocą rurek wydobywczych, opuszczonych do głębokości 14 m i zakończonych lejem. 0,22% szczawa wodorowęglanowo-wapniowo-sodowo-magnezowa, żelazista ujęta została w obrębie łupków łyszczykowych metamorfiku Gór Orlickich. Zasoby eksploatacyjne wody zostały przyjęte w wysokości $18 \text{ m}^3/\text{h}$. Interesujące jest to, że odwiert ma zarurowanie z drewna dębowego do głębokości około 14 m, oraz że ma również udokumentowane zasoby dwutlenku węgla w ilości $106,7 \text{ kg CO}_2/\text{h}$.

Zgodnie z przepisami udział jonu wapniowego powinien być większy niż 20% meq w stosunku do sumy zawartości wszystkich kationów, która stanowi 100% meq. Odpowiednie wartości oraz terminy pobrania wody do analizy zawarto w tabeli 7.8.

Tabela 7.8. Zawartości jonów Ca^{2+} w wodzie z ujęcia Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju wyrażone w % meq (na podstawie danych Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego)

Lp.	Data pobrania próbek wody			Czas t^* lata	Zawartość Ca^{2+} % meq
	dzień	miesiąc	rok		
1			1896	1896,00	45,28
2			1955	1955,00	45,99
3			1962	1962,00	67,88
4			1963	1963,00	45,53
5			1964	1964,00	45,62
6			1965	1965,00	44,07
7			1966	1966,00	43,85
8			1967	1967,00	43,43
9			1968	1968,00	46,21
10			1969	1969,00	43,84
11			1970	1970,00	47,31
12			1971	1971,00	45,44
13			1972	1972,00	46,84
14			1973	1973,00	41,11
15			1974	1974,00	42,52
16			1975	1975,00	42,64
17			1976	1976,00	44,06
18			1977	1977,00	44,01
19			1978	1978,00	43,81
20			1979	1979,00	42,80
21			1980	1980,00	45,04
22			1981	1981,00	44,24
23			1982	1982,00	43,22
24			1983	1983,00	42,45
25			1984	1984,00	42,57
26			1985	1985,00	42,29
27			1986	1986,00	43,31
28			1987	1987,00	42,49
29			1989	1989,00	43,13
30			1990	1990,00	44,44
31			1991	1991,00	43,91
32			1992	1992,00	43,48
33			1993	1993,00	42,63
34			1994	1994,00	42,82
35	28	7	1995	1995,65	42,54
36			1996	1996,00	43,13
37			1997	1997,00	42,74
38			1998	1998,00	43,12
39			1999	1999,00	42,40
40			2000	2000,00	42,48
41			2001	2001,00	43,06
42			2002	2002,00	42,80

* – przy oznaczaniu czasu jeden dzień odpowiada wartości równej $1/365 = 0,00274$

A. W dalszych obliczeniach konsekwentnie odrzucono wynik z 1896 r., chociaż jego wartość wskazywała, że w tym przypadku nie było to konieczne. W trakcie merytorycznej weryfikacji dokonano oceny zgodności zawartości anionów i kationów. Ponieważ różnica między sumą anionów i kationów wyrażonych w miligramorównoważnikach była większa od 2% dla analiz wykonanych w latach 1962 i 1972, więc wyniki oznaczeń Ca^{2+} w tych latach odrzucono. Następnie określono wartość średnią \bar{x} (wg wzoru (4.2)) oraz wartość odchylenia standardowego s_x (wg wzoru (4.4)).

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{45,99 + 45,53 + \dots + 42,80}{39} = 43,60\% \text{ meq}$$

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

$$= \sqrt{\frac{1}{(39-1)} [(45,99 - 43,60)^2 + (45,53 - 43,60)^2 + \dots + (42,80 - 43,60)^2]} = 1,29\% \text{ meq}$$

Na podstawie obliczonych wartości średniej i odchylenia standardowego określono granice tzw. błędów grubych $\bar{x} - 3s_x$ oraz $\bar{x} + 3s_x$, powyżej i poniżej których wartości mineralizacji nie będą brane pod uwagę w dalszych obliczeniach statystycznych.

$$\bar{x} - 3s_x = 43,60 - 3 \cdot 1,29 = 39,72\% \text{ meq}$$

$$\bar{x} + 3s_x = 43,60 + 3 \cdot 1,29 = 47,49\% \text{ meq}$$

Po porównaniu wartości zawartych w tabeli 7.8 z określonymi wcześniej granicami widać, że w zestawieniu nie ma wyników odstających i wszystkie, które pozostały, będą uwzględniane w dalszych obliczeniach.

B. Następnie sprawdzamy czy empiryczny rozkład oznaczonych wartości parametru może być uznany (na poziomie istotności 0,05) za rozkład normalny. W tym celu dane grupujemy na sześć przedziałów $(-\infty; \bar{x} - 2s_x]$, $(\bar{x} - 2s_x; \bar{x} - s_x]$, $(\bar{x} - s_x; \bar{x})$, $[\bar{x}; \bar{x} + s_x)$, $[\bar{x} + s_x; \bar{x} + 2s_x)$ i $[\bar{x} + 2s_x; \infty)$. Po wstawieniu odpowiednich wartości \bar{x} oraz s_x , a także po uwzględnieniu, że stężenie nie może być mniejsze od 0, zakresy przedziałów wyrażone w % meq przedstawiają się następująco: (0; 41,01], (41,01; 42,31], (42,31; 43,60), [43,60; 44,90), [44,90; 46,19) i [46,19; ∞).

Dla każdego z tych przedziałów określamy częstość empiryczną występowania parametru w danym przedziale klasowym i częstość teoretyczną dla rozkładu normalnego. Określamy również wartość statystyki χ^2 . Obliczenia i ich wyniki przedstawiono w tabeli 7.9.

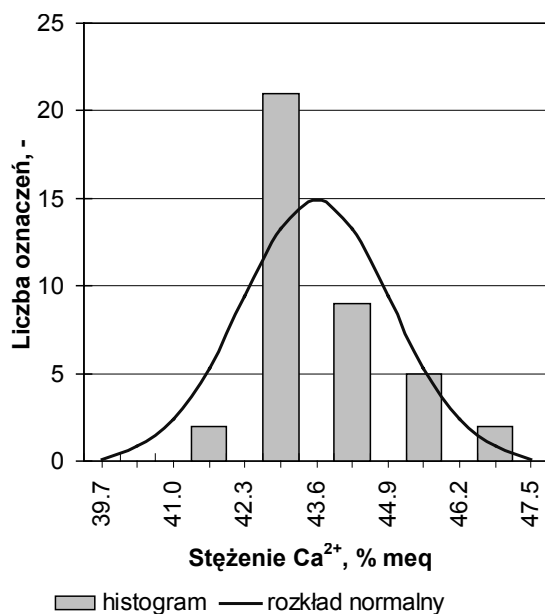
Tabela 7.9. Tabela pomocnicza do określenia statystyki χ^2

Przedział klasowy % meq	Liczba oznaczeń n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
(0; 41,01]	0	$39 \cdot 0,02275 = 0,89$	0,89
(41,01; 42,31]	2	$39 \cdot 0,13590 = 5,30$	2,05
(42,31; 43,60)	21	$39 \cdot 0,34135 = 13,31$	4,44
[43,60; 44,90)	9	$39 \cdot 0,34135 = 13,31$	1,40
[44,90; 46,19)	5	$39 \cdot 0,13590 = 5,30$	0,02
[46,19; ∞)	2	$39 \cdot 0,02275 = 0,89$	1,39
Razem	39	39	10,19

Wartość χ^2 obliczono ze wzoru (6.1).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} = \frac{(0 - 0,89)^2}{0,89} + \frac{(2 - 5,30)^2}{5,30} + \frac{(21 - 13,31)^2}{13,31} + \dots + \frac{(2 - 0,89)^2}{0,89} = 10,19$$

Dla sześciu przedziałów klasowych liczba stopni swobody $\nu = 6 - 3 = 3$. Krytyczna wartość χ^2 odczytana z tabeli 6.1 wynosi 7,81 i jest mniejsza od obliczonej wartości $\chi^2 = 10,19$. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 nie można przyjąć, że rozkład jest normalny. Graficzną ilustrację rozkładu przedstawiono na rysunku 7.6.



Rys. 7.6. Histogram zawartości kationów Ca^{2+} w % meq w wodzie z ujęcia Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju

Widoczny rozkład charakteryzuje się asymetrią prawostronną. Ponieważ w przetestowanych innych ujęciach wyniki oznaczeń tego kationu miały rozkład normalny, będziemy próbować również w tym przypadku doprowadzić najpierw do rozkładu normalnego przez odrzucanie wyników wykonanych najwcześniej. Odrzucając kolejno dane i prowadząc za każdym razem opisane czynności, hipoteza o zgodności rozkładu z rozkładem normalnym może być przyjęta dopiero po odrzuceniu danych do roku 1975 włącznie. Brana wówczas pod uwagę liczba danych wynosi 26, a wartość średnia \bar{x} i odchylenie standardowe s_x odpowiednio wynoszą:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{44,06 + 44,01 + \dots + 42,80}{26} = 43,19\% \text{ meq}$$

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

$$= \sqrt{\frac{1}{(26-1)} [(44,06 - 43,19)^2 + (44,01 - 43,19)^2 + \dots + (42,80 - 43,19)^2]} = 0,73\% \text{ meq}$$

natomiast granice błędów grubych wynoszą:

$$\bar{x} - 3s_x = 43,19 - 3 \cdot 0,73 = 41,01\% \text{ mwal},$$

$$\bar{x} + 3s_x = 43,19 + 3 \cdot 0,73 = 45,38\% \text{ mwal}$$

Porównanie wartości oznaczeń począwszy od 1976 r. z określonymi granicami wskazuje, że wszystkie wartości są zawarte w tym przedziale.

C. W następnym etapie obliczeń ustalimy, czy można przyjąć hipotezę o braku trendu. W tym celu określamy współczynnik a linii trendu $x = at + b$:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n t_i \cdot x_i - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2}$$

$$= \frac{26 \cdot (1976 \cdot 44,06 + \dots + 2002 \cdot 42,80) - (1976 + \dots + 2002) (44,06 + \dots + 42,80)}{26 \cdot (1976^2 + \dots + 2002^2) - (1976 + \dots + 2002)^2} = -0,042$$

Mając określony współczynnik regresji liniowej a , obliczamy wartość średnią:

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n}{n} = \frac{1}{26} (1976 + \dots + 2002) = 1989,06$$

odchylenie standardowe s_t :

$$s_t = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2} = \sqrt{\frac{1}{(26-1)} [(1976-1989,06)^2 + \dots + (2002-1989,06)^2]} = 8,11$$

oraz statystykę t -Studenta:

$$T = (|a| - 0) \frac{s_t}{s_x} \sqrt{n} = (|-0,0419| - 0) \frac{0,73}{8,11} \sqrt{26} = 2,29$$

Krytyczna wartość statystyki t -Studenta dla liczby stopni swobody $\nu = n - 2 = 26 - 2 = 24$ odczytana z tabeli 6.2 wynosi 2,064. Ponieważ krytyczna wartość jest mniejsza od obliczonej, więc na poziomie istotności 0,05 nie można przyjąć hipotezy o niezależności stężenia jonów Ca^{2+} od czasu.

D. Przystąpiono dlatego też do odrzucania kolejnych, najwcześniejszych danych. Po odrzuceniu oznaczenia z 1976 r. otrzymaliśmy

$$n = 25$$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{44,01 + 43,81 + \dots + 42,80}{25} = 43,16\% \text{ meq}$$

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

$$= \sqrt{\frac{1}{(25-1)} [(44,01 - 43,16)^2 + (43,91 - 43,16)^2 + \dots + (42,80 - 43,16)^2]} = 0,72\% \text{ meq}$$

natomiast granice błędów grubych wynoszą:

$$\bar{x} - 3s_x = 43,16 - 3 \cdot 0,72 = 40,99\% \text{ meq}$$

$$\bar{x} + 3s_x = 43,16 + 3 \cdot 0,72 = 45,32\% \text{ meq}$$

Porównanie wartości oznaczeń, począwszy od 1977 r. z określonymi granicami, wskazuje, że wszystkie wartości są zawarte w tym przedziale.

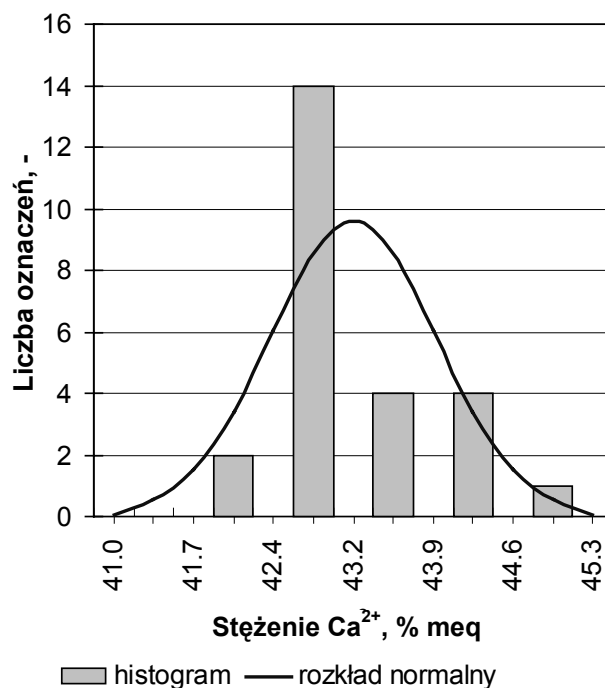
E. Następnie ponownie sprawdzamy czy empiryczny rozkład oznaczonych wartości parametru może być uznany (na poziomie istotności 0,05) za rozkład normalny. W tym celu dane grupujemy na sześć przedziałów $(-\infty; \bar{x} - 2s_x]$, $(\bar{x} - 2s_x; \bar{x} - s_x]$, $(\bar{x} - s_x; \bar{x})$, $[\bar{x}; \bar{x} + s_x)$, $[\bar{x} + s_x; \bar{x} + 2s_x)$ i $[\bar{x} + 2s_x; \infty)$. Wstawiając odpowiednie wartości \bar{x} oraz s_x , a także uwzględniając to, że stężenie nie może być mniejsze od 0,

zakresy przedziałów wyrażone w % meq przedstawiają się następująco: (0; 41,71], (41,71; 42,43], (42,43; 43,16), [43,16; 43,88), [43,88; 44,60) i [44,60; ∞).

Dla każdego z tych przedziałów określamy częstość empiryczną występowania parametru w danym przedziale klasowym i częstość teoretyczną przy założeniu, że rozkład jest normalny. Określamy również wartość statystyki χ^2 . Obliczenia przedstawiono w tabeli 7.9.

Tabela 7.9. Tabela pomocnicza do określenia statystyki χ^2

Przedział klasowy % meq	Liczba oznaczeń n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
(0; 41,71]	0	$25 \cdot 0,02275 = 0,57$	0,57
(41,71; 42,43]	2	$25 \cdot 0,13590 = 3,40$	0,57
(42,43; 43,16)	14	$25 \cdot 0,34135 = 8,53$	3,50
[43,16; 43,88)	4	$25 \cdot 0,34135 = 8,53$	2,41
[43,88; 44,60)	4	$25 \cdot 0,13590 = 3,40$	0,11
[44,60; ∞)	1	$25 \cdot 0,02275 = 0,57$	0,33
Razem	25	25	7,49



Rys. 7.7. Histogram procentowej zawartości kationów Ca^{2+} w wodzie z ujęcia Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju

Wartość χ^2 obliczono ze wzoru (6.1).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} = \frac{(0 - 0,57)^2}{0,57} + \frac{(2 - 3,40)^2}{3,40} + \frac{(14 - 8,53)^2}{8,53} + \dots + \frac{(1 - 0,57)^2}{0,57} = 7,49$$

Dla sześciu przedziałów klasowych liczba stopni swobody $\nu = 6 - 3 = 3$. Stąd krytyczna wartość χ^2 odczytana z tabeli 6.1 wynosi 7,81 i jest większa od obliczonej wartości $\chi^2 = 7,49$. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 można przyjąć, że rozkład jest normalny. Jego graficzną ilustrację przedstawiono na rys. 7.7.

F. W następnym etapie obliczeń ponownie ustalimy, czy można przyjąć hipotezę o braku trendu. W tym celu określamy współczynnik a linii trendu $x = at + b$

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n t_i \cdot x_i - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2}$$

$$= \frac{25 \cdot (1977 \cdot 44,01 + \dots + 2002 \cdot 42,80) - (1977 + \dots + 2002) (44,01 + \dots + 42,80)}{25 \cdot (1977^2 + \dots + 2002^2) - (1977 + \dots + 2002)^2} = -0,039$$

Mając określony współczynnik regresji liniowej a , obliczamy wartość średnią:

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n}{n} = \frac{1}{25} (1977 + \dots + 2002) = 1989,59$$

odchylenie standardowe s_t :

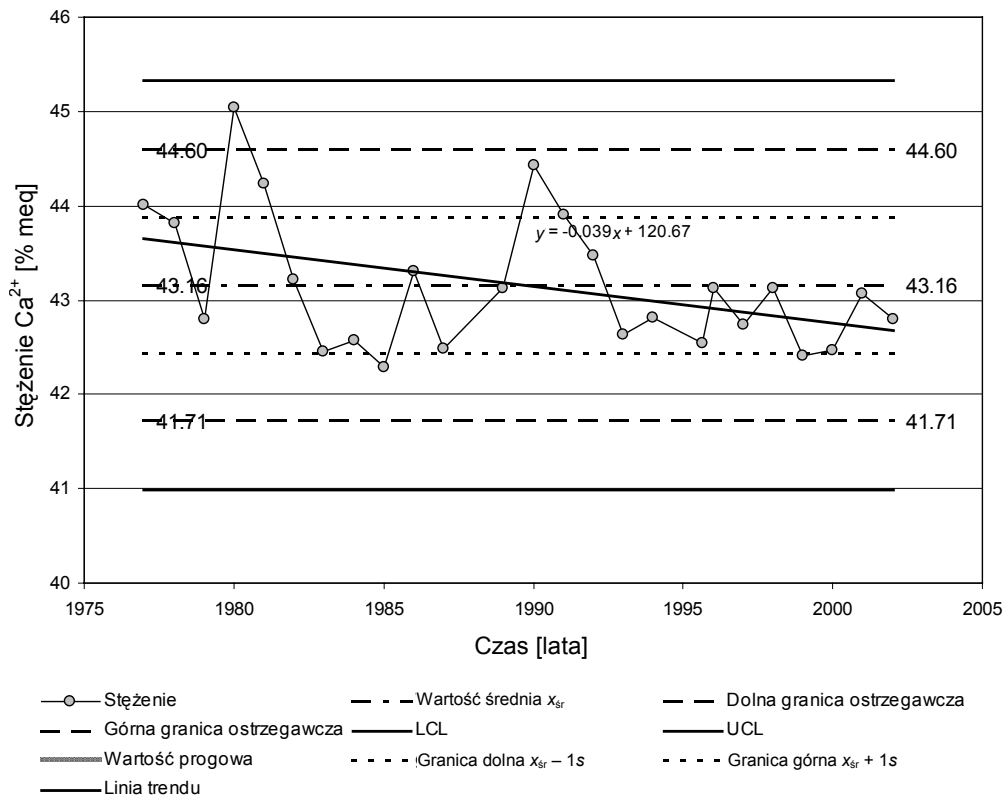
$$s_t = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2} = \sqrt{\frac{1}{(25-1)} [(1977 - 1989,59)^2 + \dots + (2002 - 1989,59)^2]} = 7,82$$

oraz statystykę t -Studenta:

$$T = (|a| - 0) \frac{s_t}{s_x} \sqrt{n} = (|-0,039| - 0) \frac{0,72}{7,82} \sqrt{25} = 2,026$$

Krytyczna wartość statystyki t -Studenta dla liczby stopni swobody $\nu = n - 2 = 25 - 2 = 23$ odczytana z tabeli 6.2 wynosi 2,069. Ponieważ krytyczna wartość jest większa od obliczonej, więc na poziomie istotności 0,05 można przyjąć hipotezę o niezależności mineralizacji od czasu.

Zmiany wartości mineralizacji w czasie przedstawiono również na karcie kontrolnej typu Shewharta (rys. 7.8).



Rys. 7.8. Karta kontrolna zawartości kationów Ca^{2+} w % meq w wodzie z ujęcia Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju

G. W ostatnim etapie obliczeń sprawdzona zostanie hipoteza o losowości próby (losowości wyników oznaczeń). W tym celu uporządkowano wartości mineralizacji w kolejności rosnącej (tab. 7.10) i określono medianę $\tilde{x} = x_{13} = 43,06\%$ meq.

Następnie wyniki oznaczeń zastąpiono ciągiem cyfr, przyjmując cyfrę „0”, jeśli wartość mineralizacji była większa od mediany, i cyfrę „1” w przypadku odwrotnym. W ten sposób ustalono, że powstała liczba serii $k = 12$.

Dla całkowitej liczby $z\ n/2 = 25/2 = 12$ z tabeli 6.3 odczytano krytyczne wartości $k_1 = 7$ i $k_2 = 18$. Ponieważ $k_1 < k \leq k_2$, przyjmujemy więc hipotezę, że próba jest losowa.

H. Po odrzuceniu osiemnastu najwcześniej wykonanych oznaczeń okazało się, że na poziomie istotności 0,05 można przyjąć, iż wyniki tworzą rozkład normalny, nie zależą od czasu i próba jest losowa. W takim przypadku można ustalić granice dopuszczalnych wahań stężenia kationu Ca^{2+} jako

$$\left[\bar{x} - 2s_x, \bar{x} + 2s_x \right]$$

Tabela 7.10. Wartości zawartości jonów Ca^{2+} w % meq w układzie służącym do oznaczenia liczby serii

Lp.	Stężenie jonów Ca^{2+} % meq	Seria	Stężenie jonów Ca^{2+} uporządkowane rosnąco % meq
1	44,01	0	42,29
2	43,81	0	42,40
3	42,80	1	42,45
4	45,04	0	42,48
5	44,24	0	42,49
6	43,22	0	42,54
7	42,45	1	42,57
8	42,57	1	42,63
9	42,29	1	42,74
10	43,31	0	42,80
11	42,49	1	42,80
12	43,13	0	42,82
13	44,44	0	43,06
14	43,91	0	43,12
15	43,48	0	43,13
16	42,63	1	43,13
17	42,82	1	43,22
18	42,54	1	43,31
19	43,13	0	43,48
20	42,74	1	43,81
21	43,12	0	43,91
22	42,40	1	44,01
23	42,48	1	44,24
24	43,06	1	44,44
25	42,80	1	45,04

Po wstawieniu odpowiednich danych [$43,16 - 2 \cdot 0,72$; $43,16 + 2 \cdot 0,72$], otrzymujemy dla wody leczniczej eksploatowanej w ujęciu Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju następujący dopuszczalny zakres wahań Ca^{2+} :

$$[41,71\% \text{ meq}; 44,60\% \text{ meq}]$$

W tym przypadku jest to bardzo wąski zakres, gdyż zawartość jonu wapniowego wyrażona w % meq może się zmieniać tylko w granicach $\pm 3,3\%$ względem wartości średniej. Dolna wartość zakresu dopuszczalnych wahań, wynosząca 41,71% meq, jest większa od wartości progowej dla wód leczniczych (20% meq). Można więc uznać, że jest to woda wapniowa.

8. Zagadnienia uzupełniające i uwagi końcowe

Z tytułowym zagadnieniem dopuszczalnych zakresów wahań wartości poszczególnych parametrów wód leczniczych wiąże się wiele problemów rzutujących na uzyskiwane rezultaty badań. W dalszej części, przed uwagami końcowymi, pokazano kilka z nich.

8.1. Badania stacjonarne a monitoring wód podziemnych

Zgodnie z polską normą PN-Z-11002:1997 „Ujęcia wód mineralnych i leczniczych” **badania stacjonarne** – pojęcie używane od wielu lat – określa się jako „pomiarów parametrów złożowych, meteorologicznych i podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych wody, prowadzone w ujęciu w sposób ciągły w regularnych odstępach czasu”. Natomiast przez **monitoring wód podziemnych** (zwykłych) należy rozumieć „kontrolno-decyzyjny system oceny dynamiki przemian w wodach podziemnych. Polega on na prowadzeniu w wybranych charakterystycznych punktach (stacjach, posterunkach, punktach obserwacyjnych) powtarzalnych pomiarów i badań stanu zwierciadła wód podziemnych oraz ich jakości, a także interpretacji wyników tych badań w aspekcie środowiska wodnego” (*Słownik hydrogeologiczny*, 2002). Z porównania tych definicji widoczna jest ich generalna zbieżność. Zbieżność ta wskazuje, że coraz liczniejsza literatura metodyczna dotycząca monitoringu wód podziemnych (np. Kazimierski i Sadurski, 1999; Szczepańska i Kmieciak, 1998, 2005) może być wykorzystywana również w przypadku wód leczniczych, np. w zakresie statystycznej analizy danych.

8.2. Porównanie średnich wartości parametrów z analiz fizyczno-chemicznych oraz z obserwacji stacjonarnych

Niektóre z parametrów wód leczniczych oznaczane są w ramach analiz fizyczno-chemicznych (wykonywanych z częstotliwością od jednego razu na rok do jednego

razu na kilka lat; co w sumie daje dotychczas kilkadziesiąt analiz), ale także w ramach badań stacjonarnych prowadzonych przez uzdrowskiewe zakłady górnicze (z częstotliwością od jednego razu na dzień po kilka razy w ciągu roku, co daje z kolei od kilkuset do kilku tysięcy danych dla pojedynczego parametru). Badania wykonywane przez uzdrowskiewe zakłady górnicze mogłyby z większą „czułością” reagować na zmiany zachodzące w złożu wód leczniczych.

Dla danego parametru mamy zatem dwie populacje wyników, z których średnie można przetestować, przyjmując hipotezę o ich zgodności. Wykorzystuje się w tym celu dla prób o dużej liczności tzw. test zgodności *u*. Zbiorcze rezultaty takiego porównania przedstawiono w tabeli 8.1. Obliczenia objęły składniki swoiste w wodach wypływających z 66 ujęć, z czego tylko w 37 ujęciach (56%) różnica okazała się nieistotna, a więc możemy mówić tu o zgodności obu średnich na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Aż w 29 ujęciach (44%) różnica okazała się istotna. Rezultaty te wskazują, że w dużej części ujęć wyniki badań różnią się istotnie między sobą, co może być związane z metodyką prowadzonych badań.

Wskazuje to na konieczność ujednoczenia metod pomiarowych i prowadzenia ich kontroli oraz wykonywanie analiz porównawczych i kontrolnych testów międzylaboratoryjnych.

8.3. Warunki poboru próbek wód leczniczych oraz dostarczenia ich do badań

Pobieranie próbek wód do badań fizyczno-chemicznych odbywa się w zróżnicowany sposób. Nie zawsze zachowywane są odpowiednie zasady ich poboru, utrwalania i dostarczania do laboratorium wykonującego analizy. W związku z tym przytoczono zasady, które jako niezbędne minimum w praktyce badawczej zalecane są przez Laboratorium Tworzyw Uzdrowskiewych Państwowego Zakładu Higieny.

1. Warunki poboru próbek do badań.

Próbki do badań powinien pobierać pracownik jednostki wykonującej badania lub pracownik Uzdrowskiego Zakładu Górniczego.

2. Miejsce poboru.

Wybór miejsca poboru próbek oraz ich liczba i objętość uzależnione są od celu, jakiemu służą wykonywane badania i ich wyniki. Warunki te określa na ogół laboratorium wykonujące badania.

3. Sposób pobrania i zabezpieczenie próbek.

Wodę z ujęcia pobiera się z kranu na rurze odprowadzającej lub na przewodzie tłocznym, wprost do odpowiednich (czystych i przepłukanych badaną wodą) naczyń. Przed poborem próbek należy usunąć z instalacji wodę zalegającą, pozostawiając wolny odpływ przez około 10 min, i zmierzyć temperaturę wody.

Tabela 8.1. Wyniki porównania wartości średnich testem u pomiędzy średnimi wartościami z analiz fizyczno-chemicznych a średnimi wartościami uzyskanymi w wyniku prowadzenia badań stacjonarnych
 n – liczba ujęć uwzględnianych w testowaniu; różnica pomiędzy średnimi: + – istotna, – – istotna

Typ wód	Miejscowość	Liczba			CO ₂	H ₂ S	Rn	F		H ₂ SiO ₃		T				
		uwzględnionych ujęć	analiz fizyczno-chemicznych	pomiarów stacjonarnych				n	+	-	n	+	-	n	+	-
Szczawy sudeckie	Czerniawa Zdrój	1	33	2293	1											
	Polanica Zdrój	6	148	12 138	4	2										
	Szczawno Zdrój	5	165	12 638	4	2										
Szczawy karpackie	Świeradów Zdrój	3	89	9459	3	1	1									
	Krynica Zdrój	12	515	20 581	12	9	3									
	Ciechocinek	2	54	9450								2	1	1		
Dehydratacyjne	Krynica Zdrój	4	134	4006	4	3	1									
	Cieplice Śl. Zdrój	7	284	43 615						7	2	5	7	6	4	2
Termalne	Łądek Zdrój	3	107	16 550						3	1	2	3	6	2	4
	Razem				18	10				1	2	3	4	6	1	7

Użyte naczynia i ich zamknięcia nie mogą powodować jakichkolwiek zmian właściwości wody wskutek oddziaływania z materiałem, z którego są wykonane, lub nieszczelności opakowania.

Tabela 8.2. Zalecane warunki przekazywania próbek wód leczniczych do badań fizyczno-chemicznych wraz z określeniem czasu ich wykonania

Lp.	Rodzaj składnika, właściwości	Zalecane warunki przekazywania próbek	Zalecany czas wykonania pomiarów (analizy)
1	Barwa, mętność, zapach, smak	bez utrwalania	najlepiej podczas poboru wody z otworu i nie później niż po 12 h
2	Odczyn, przewodność elektrolityczna, potencjał redox	bez utrwalania	jak wyżej oraz powtórnie zaraz po dostarczeniu próbek do laboratorium z uwzględnieniem temperatury wody
3	CO ₂ , H ₂ S	utrwalenie wg zaleceń laboratorium	oznaczenie przy pobraniu próbek przy ujęciu
4	Rn i pierwiastki promieniotwórcze	utrwalenie wg zaleceń laboratorium	według wymagań określonych przez laboratorium wykonujące pomiar
5	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻	bez utrwalania	najlepiej zaraz po dostarczeniu próbki w ciągu 72 h
6	NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ ,	bez utrwalania	najlepiej w ciągu 12 h od pobrania próbki
7	ChZT	bez utrwalania	w ciągu 2 h od pobrania
8	ChZT	po utrwaleniu stęż. H ₂ SO ₄ cz.d.a.	w ciągu 2 dób
9	Fe ^{2+/3+} , Mn ^{og.}	bez utrwalania	w ciągu 12 h od pobrania
10	Fe ^{og.} , Mn ^{og.}	po utrwaleniu stęż. HCl cz.d.a.	w ciągu 3 dób
11	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ⁵⁺ , Ni ²⁺ , Se ²⁺ , As ^{3+/5+} , Cr ^{og.}	po utrwaleniu stęż. H ₂ SO ₄ cz.d.a.	do 3 miesięcy
12	Hg ²⁺	HNO ₃ cz.d.a.	do 3 miesięcy
13	CN ⁻	NaOH cz.d.a.	jak najszybciej po dostarczeniu do laboratorium
14	Substancje organiczne (detergenty, pestycydy, WWA), fenole	wg zaleceń laboratorium wykonującego oznaczenie	zgodnie ze stosowaną procedurą w ciągu 72 h od pobrania

Do poboru i transportu próbek używa się butelek szklanych oraz z PET o pojemności 1,0 dm³ lub 1,5 dm³, a także mniejszych (bakteriologia, indywidualne próbki utrwalone do oznaczania zawartości żelaza, manganu, siarczków lub dwutlenku węgla) bądź większych (analizy izotopowe, analizy promieniotwórczości, analizy zawartości rozpuszczonych gazów).

Do butelek z PET należy pobrać próbki wody, w których będzie oznaczany sód, potas, fluor, radon, krzemionka i bor oraz metale śladowe. Do butelek szklanych zaleca się pobierać próbki, w których oznaczane będą związki organiczne (pestycydy,

detergenty, fenole, WWA). Próbkę wody, w których mają być oznaczone wszystkie pozostałe składniki i właściwości wody, należy pobrać do butelek szklanych. Próbkę do oznaczania zawartości składników promieniotwórczych, do analiz izotopowych oraz do badania zawartości gazów mogą być pobierane do butelek PET lub szklanych.

Naczynia napełnia się wolnym strumieniem wody spływającej po ścianie i natychmiast zamyka. W przypadku wód zawierających dwutlenek węgla lub siarkowodor – wodę do butelki wprowadza się węzłem zakończonym rurką szklaną opartą o dno butelki, do chwili przelewu z niej wody. W butelce nie pozostawia się poduszki gazowej pod korkiem oraz hermetycznie się ją zamyka.

Każde opakowanie powinno być oznakowane informacjami identyfikującymi daną próbkę oraz dodatkowymi. W przypadku utrwalania próbek należy podać rodzaj i ilość dodanego odczynnika.

Zalecane jest szybkie dostarczenie próbek do miejsca ich analizowania (do 8 h), w warunkach zabezpieczających przed wpływem czynników zewnętrznych, w temperaturze poniżej 8 °C, bez dostępu światła. Dotyczy to zwłaszcza próbek do badań mikrobiologicznych. Maksymalny dopuszczalny czas transportu wody do analizy fizykochemicznej wynosi 72 godziny, optymalny zaś 8 godzin.

Jeżeli jest możliwe dostarczenie próbek w ciągu 24 godzin, nie jest konieczne ich utrwalanie (z wyjątkiem próbek, w których oznaczane są składniki lotne).

Zalecany sposób przekazywania próbek wody do badań w zależności od rodzaju oznaczanego składnika oraz optymalny czas, w którym powinno być wykonane oznaczenie podano w tabeli 8.2.

Zaleca się oznaczanie właściwości organoleptycznych, odczynu (pH), przewodności elektrycznej, potencjału redox, zawartości CO₂, H₂S + S²⁻ bezpośrednio przy ujęciu oraz – dla porównania – także w warunkach laboratoryjnych.

4. Opis próbek wody.

W związku z poborem próbek wody sporządza się protokół zawierający co najmniej następujące informacje:

- dokładne określenie miejsca poboru próbki;
- datę pobrania i godzinę oraz cel pobrania; w przypadku próbek do badań składników promieniotwórczych czas pobrania należy podać z dokładnością do jednej minuty;
- krótki opis miejsca poboru (warunki techniczne, ewentualne uszkodzenia);
- opis cech organoleptycznych pobieranej próbki wody: (barwy, mętności, zapachu);
- w poszczególnych przypadkach wyniki pomiarów: np. temperatury, pH wody, przewodności elektrolitycznej, potencjału redox, zawartości dwutlenku węgla;
- podpis osoby pobierającej próbkę, wykonującej pomiary i sporządzającej protokół.

Protokół dołącza się do próbek przesyłanych do laboratorium wykonującego badanie wody.

8.4. Uwagi końcowe

1. Zaproponowany sposób postępowania podczas ustalania dopuszczalnych wahań parametrów wód leczniczych oparto na metodach statystycznych, stosowanych do kontroli jakości w procesach produkcyjnych w przemyśle. Przedstawiony tok postępowania pozwala na jednoznaczne określenie typu chemicznego wód leczniczych; w większości przypadków wykorzystać tu można istniejące komputerowe bazy danych hydrogeologicznych.

2. Wykazane istnienie znacznych wahań zawartości jonów głównych i składników swoistych stoi w sprzeczności z oczekiwaniami dotyczącymi stabilności wód stosowanych w lecznictwie. Ponieważ wahania takie wynikają z przyczyn przyrodniczych, w rozporządzeniu Rady Ministrów z dn. 14.02.2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych ... (DzU Nr 32, poz. 220) powinien pozostać istniejący tam zapis, że wody lecznicze charakteryzują się „naturalną zmiennością”.

Tak duży zakres wahań nie pozwala równocześnie na wprowadzenie ujednoczonych dopuszczalnych zakresów wahań, jak np. przyjęte w Niemczech dopuszczalne wahania wynoszące względem wartości średniej 50% dla dwutlenku węgla i 20% dla pozostałych parametrów (Michel, 1997).

3. Można przypuszczać, że usunięcie błędów w monitoringu jakości wód leczniczych, od poboru próbek i ich transportu, przez obróbkę i przygotowanie wody do analizy, po pomiar analityczny, zmniejszy przedstawione zakresy wahań poszczególnych parametrów. Wymaga to ujednoczenia metod badawczych oraz ich kontroli w branży wód leczniczych; dotyczy to zwłaszcza badań stacjonarnych wykonywanych w ujęciach.

4. Zdaniem autorów minister właściwy do spraw środowiska w porozumieniu z ministrem właściwym do spraw zdrowia nie rzadziej niż jeden raz na dziesięć lat (np. z okazji uaktualniania operatu uzdrowskiego, wynikającego z art. 43 Ustawy z dn. 28.07.2005 r. o lecznictwie uzdrowskim, uzdrowskich i obszarach ochrony uzdrowskiej oraz o gminach uzdrowskich; DzU Nr 167, poz. 1399) powinien zweryfikować decyzje o ustaleniu zasobów eksploatacyjnych poszczególnych ujęć w zakresie typu wody leczniczej.

Bibliografia

Publikacje

- Ciężkowski W., 2007 – *Wybrane zagadnienia gospodarki wodami leczniczymi w Polsce*.
W: Szczepański A. i in. (red.) – *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XIII,
Cz. 1.
- Ciężkowski W., Filbier P., Przylibski T., 2001 – *Wody lecznicze Szczawna Zdroju*.
W: Bocheńska T., Staško S. (red.) – *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. X,
Cz. 2. Sudety, Wrocław.
- Czermiński J.B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., 1992 – *Metody statystyczne dla chemików*, PWN, Warszawa.
- Damsé S., 1956 – *Zadania służby ochrony źródeł (OZ) w uzdrowiskach*. Wiadomości
Uzdrowiskowe, Nr 2.
- Dowgiałło J., Kulikowska J., 1972 – *Hydrogeologiczne badania stacjonarne ujęć wód
leczniczych w uzdrowiskach polskich*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 1/61.
- Kazimierski B., Sadurski A., 1999 – *Monitoring osłony ujęć wód podziemnych.
Metody badań*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Kozłowski J., 1998 – *Statistical analysis of two important chemical features (TDS
and HCO_3^- content) in Sudetic therapeutic waters*. Ann. Soc. Geol. Pol., Vol. 68.
- Kozłowski J., 1999 – *Mieszanie się wód – podstawowy proces kształtowania się skła-
du chemicznego wód leczniczych Polski*. Praca doktorska, Wydział Górniczy
Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Madeyski A., 1958 – *Urządzenia eksploatacyjne dla wód leczniczych i urządzenia do
gazów leczniczych*, W: Jastrzębski L., Madeyski A., Potocki I. (red.) – *Podstawy
balneotechniki*. Arkady, Warszawa.
- Madeyski A., 1979 – *Podstawy inżynierii uzdrowiskowej*. Arkady, Warszawa.
- Michel G., 1997 – *Mineral- und Thermalwasser Allgemeine Balneologie*.
Gebrüder Borntraeger, Berlin–Stuttgart.
- Engineering statistics handbook*, 2007 – NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical
Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, 18.09.2007 r.
- Norcliffe G.B., 1986 – *Statystyka dla geografów*, PWN, Warszawa.

- Nowak R., 1999 – *Statystyka matematyczna*. Wyd. III, Uniwersytet Warszawski.
- Pilich A., Kulikowska J., Madeyski A., 1979 – *Ujęcia wód mineralnych i słabo zmineralizowanych w Polsce*. Problemy Uzdrawiskowe, z. 3/6 (137–140).
- Sławiński A., 1967 – *Długotrwałe badania hydrogeologiczne głębokiego odwiertu w Zakopanem*. Problemy Uzdrawiskowe, z. 4(36).
- Słownik hydrogeologiczny*, 2002 – Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Rózkowski A. (red.). Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- Szczepańska J., Kmieciak E., 1998 – *Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych*. Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Szczepańska J., Kmieciak E., 2005 – *Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych*. Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Szmytówna M. (red.), 1970 – *Balneochemia – chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce*. PZWL, Warszawa.
- Wilk Z., 1969 – *Eksploatacja złóż płynnych surowców mineralnych*. Wyd. Śląsk, Katowice.
- Witeczak S., Adamczyk A., 1995 – *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. T. II. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.

Normy

- BN-90/9560-05 – *Wody lecznicze. Podział, nazwy, określenia i podstawowe wymagania*.
- PN-ISO 5725-1, 2002 – *Dokładność (poprawność i precyzja metod pomiarowych i wyników pomiarów*. Cz. 1: *Ogólne zasady i definicje*, Warszawa, PKN.
- PN-ISO 5725-2, 2002 – *Dokładność (poprawność i precyzja metod pomiarowych i wyników pomiarów*. Cz. 1: *Podstawowa metodyka określania powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej*, Warszawa, PKN.
- PN-ISO 5725-3, 2002 – *Dokładność (poprawność i precyzja metod pomiarowych i wyników pomiarów*. Cz. 3: *Pośrednie miary precyzji standardowej metody pomiarowej*, Warszawa, PKN.
- PN-ISO 5725-4, 2002 – *Dokładność (poprawność i precyzja metod pomiarowych i wyników pomiarów*. Cz. 4: *Podstawowe metody wyznaczania precyzji standardowej metody pomiarowej*, Warszawa, PKN.
- PN-ISO 5725-5, 2002 – *Dokładność (poprawność i precyzja metod pomiarowych i wyników pomiarów*. Cz. 5: *Alternatywne metody wyznaczania precyzji standardowej metody pomiarowej*, Warszawa, PKN.
- PN-ISO 5725-6, 2002 – *Dokładność (poprawność i precyzja metod pomiarowych i wyników pomiarów*. Cz. 6: *Stosowane w praktyce wartości określających dokładność*, Warszawa, PKN.

PN-89/C-04638/02 – *Woda i ścieki. Bilans jonowy wody. Sposób obliczania bilansu jonowego.*

PN-ISO 8258+AC1:1996 – *Karty kontrolne Shewharta.*

PN-Z-11002:1997 – *Ujęcia wód mineralnych i leczniczych.*

Ustawy, rozporządzenia i zarządzenia

Ustawa z dnia 4.02.1994 r. Prawo geologiczne i górnicze (DzU Nr 27, poz. 96 z późniejszymi zmianami).

Ustawa z dnia 6.09.2001 r. Prawo farmaceutyczne (DzU Nr 126, poz. 1381).

Ustawa z dnia 28.07.2005 r. o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych (DzU Nr 167, poz. 1399).

Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 13.04.2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (DzU Nr 80, poz. 565).

Rozporządzenie rady ministrów z dnia 14.02.2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych (DzU Nr 32, poz. 220).

Zarządzenie Prezesa Centralnego Urzędu Geologii z dn. 13.05.1965 r. w sprawie ustalania zasobów wód podziemnych dla celów leczniczych i przedstawiania dokumentacji do zatwierdzania (M.P. Nr 25, poz. 125).

Ważniejsze pojęcia i definicje

Analiza duża – analiza fizyczno-chemiczna balneologiczna wody, obejmująca swym zakresem oznaczenia \Rightarrow analizy małej oraz dodatkowo oznaczenia metali ciężkich, zanieczyszczeń organicznych oraz aktywności promieniotwórczej.

Analiza kontrolna (wskaźnikowa) – analiza fizyczno-chemiczna balneologiczna wody, obejmująca oznaczenia cech fizycznych i składników chemicznych wody (w tym gazów) decydujących o jej właściwościach leczniczych.

Analiza mała – analiza fizyczno-chemiczna balneologiczna wody, obejmująca oznaczenia podstawowych cech fizycznych wody oraz ich podstawowego składu jonowego i składników swoistych.

Badania (obserwacje) stacjonarne – \Rightarrow monitoring wód podziemnych.

Błąd grubo – błąd, którego skutkiem jest pojawienie się wyniku odstającego, tj. znacznie odbiegającego od pozostałych wyników. Błędy grube wynikają najczęściej z jakiegoś poważnego przeoczenia, pomyłki – np. złego odczytania skali miernika, błędów obliczeń, pomiaru innego obiektu itp.

Graniczna wartość parametru wody leczniczej – dotyczy parametrów jakościowych wody – jest to najmniejsza wartość tzw. współczynników farmakodynamicznych, tj. mineralizacji wody i/lub jej temperatury i/lub stężeń \Rightarrow składników swoistych. Wartości najmniejsze parametrów jakościowych nie są ograniczone i nie muszą spełniać wymogów dla wód pitnych; ich specyficzne stosowanie w różnych formach balneoterapii (np. kąpiele, inhalacje, krenoterapia) odbywa się pod kontrolą lekarską.

Histogram – graficzny sposób przedstawienia rozkładu liczebności wybranej cechy statystycznej. Ma on formę wykresu, na którym nad przedziałami klasowymi (przedziałami zmienności cechy) rysowane są kolumny (prostokąty) o wysokości równej liczbie lub częstości obserwacji mieszczących się w tym przedziale.

Karta kontrolna – dokument służący do statystycznej kontroli stabilności wartości parametrów, np. produktu, jakości wody i in. Jej zastosowanie polega na bieżącym pobieraniu próbek, określaniu wartości danego parametru, nanoszeniu wyników na wykres karty i podejmowaniu decyzji dotyczącej ingerencji w proces produkcyjny, eksploatację wód i in.

Karta kontrolna pojedynczych obserwacji – karta kontrolna mająca zastosowanie do kontroli stabilności wartości parametrów, które określane są pojedynczo w przybliżeniu w regularnych odstępach czasu.

Karty kontrolne Shewharta – najwcześniej opracowane i najczęściej stosowane karty kontrolne. Wykorzystuje się różne typy kart kontrolnych Shewharta. Najczęściej stosowane są karty \bar{X} , R (pojedynczych obserwacji i ruchomego rozstępu), $\bar{X}_{\bar{s}_r}$, R (wartości średnich z kilku pomiarów wykonywanych jednorazowo i rozstępu) oraz $\bar{X}_{\bar{s}_r}$, s (wartości średnich z kilku pomiarów wykonywanych jednorazowo i odchylenia standardowego). Wykorzystanie kart kontrolnych systemu Shewharta jako metody statystycznego sterowania procesem przedstawia PN-ISO 8258: 1996.

Krytyczna wartość – w statystyce oznacza graniczną wartość testu, dla której można przyjąć z określonym prawdopodobieństwem prawdziwość założonej hipotezy statystycznej.

Kurtoza – miara koncentracji wskazująca na skupienie obserwowanych (pomierzonych) wartości cechy wokół średniej. Wyraża się ona wzorem:

$$K = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3) s_x^4} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

gdzie:

n – liczba obserwacji cechy,

s_x – odchylenie standardowe z próby,

\bar{x} – średnia arytmetyczna n równoważnych obserwacji.

Linia centralna – linia środkowa wykreślana na \Rightarrow karcie kontrolnej przedstawiająca wartość średnią cechy.

Linia kontrolna – linia pokazująca na \Rightarrow karcie kontrolnej granice naturalnej zmienności danej cechy. Górna granica kontrolna jest zaznaczana jako UCL (ang. *Upper Control Limit*), a dolna granica kontrolna jako LCL (ang. *Lower Control Limit*). Linie kontrolne zaznaczane są zwykle w odległości 3σ od \Rightarrow linii centralnej.

Linia ostrzegawcza – linia wykreślana na \Rightarrow karcie kontrolnej między linią środkową a linią kontrolną. Jest ona zaznaczana najczęściej w odległości 2σ od linii środkowej.

Linia trendu – linia odzwierciedlająca tendencję zmian w czasie danej cechy. Najczęściej jest ona przedstawiana jako linia prosta; współczynniki tej linii oblicza się za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

Mediana (wartość środkowa) \tilde{x} dzieli uporządkowany zbiór obserwacji x_i na dwie części równe pod względem liczebności obserwacji. W zależności od liczby obserwacji definiuje się ją następująco:

$$\tilde{x} = \begin{cases} \frac{x_{(n+1)}}{2} & \text{– dla nieparzystego } n \\ \frac{1}{2} \left(x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1} \right) & \text{– dla parzystego } n \end{cases}$$

Liczba całkowita stanowiąca indeks oznacza numer obserwacji w uporządkowanym w sposób niemalejący zbiorze.

Monitoring wód podziemnych – „kontrolno-decyzyjny system oceny dynamiki przemian w wodach podziemnych. Polega on na prowadzeniu w wybranych charakterystycznych punktach (stacjach, posterunkach, punktach obserwacyjnych) powtarzalnych pomiarów i badań stanu zwierciadła wód podziemnych oraz ich jakości, a także interpretacji wyników tych badań w aspekcie środowiska wodnego” (Słownik hydrogeologiczny, 2002). Pojęcie *monitoring wód podziemnych* (dotyczące wód zwykłych) jest zbieżne z pojęciem *badania stacjonarne* – używanym od wielu lat w stosunku do wód leczniczych – przez które rozumie się „pomiarów parametrów złożowych, meteorologicznych i podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych wody, prowadzone w ujęciu w sposób ciągły w regularnych odstępach czasu” (PN-Z-11002:1997).

Odchylenie standardowe (odchylenie standardowe prawdziwe) σ – miara rozproszenia zmiennej losowej od wartości średniej tej zmiennej dla całej populacji generalnej.

Odchylenie standardowe z próby s_x – estymator (oszacowanie) nieznannej wartości odchylenia standardowego. Dla próby liczącej n elementów, mającej w przybliżeniu rozkład normalny, odchylenie standardowe z próby wyraża się wzorem:

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

gdzie \bar{x} – średnia arytmetyczna z n równoważnych obserwacji x_i . Odchylenie standardowe z próby jest interpretowane jako miara niepewności przypadkowej pojedynczego pomiaru.

Odchylenie średnie (odchylenie przeciętne) d jest to średnia arytmetyczna bezwzględnych odchyleń wartości cechy od średniej arytmetycznej.

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

Odchylenie przeciętne jest miarą średniego oddalenia mierzonej cechy od wartości średniej.

Próba (próba losowa) – podzbiór elementów populacji generalnej uzyskany w wyniku wyboru losowego (wszystkie elementy mają takie same prawdopodobieństwo wyboru), na podstawie którego dokonuje się wnioskowania o danej populacji przy użyciu metod statystycznych. Próba jest częścią danej populacji – ma zawsze skończoną liczebność elementów i mniejszą od liczby elementów populacji.

Próbka – pojedynczy element populacji lub więcej takich elementów (najczęściej kilka) pobranych jednorazowo do oznaczenia określonej cechy (wartości parametru).

Rozstęp R – różnica między maksymalną a minimalną wartością cechy w całej próbie liczącej n obserwacji.

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

Rozkład próby empiryczny – uzyskany na podstawie badania statystycznego opis wartości przyjmowanych przez cechę za pomocą liczby lub częstości ich występowania w poszczególnych przedziałach klasowych.

Rozkład próby logarymiczno-normalny – rozkład wartości cechy statystycznej wyrażonej liczbowo charakteryzujący się tym, że wartości logarytmów danej cechy mają rozkład normalny. Można więc stosować wszystkie procedury tak, jak dla rozkładu normalnego, z tym że do wartości stanowiących logarytm z danej cechy. Estymowane wartości μ i σ też będą logarytmami z danej cechy.

Rozkład próby normalny (Gaussa) – rozkład opisujący prawo rozkładu wyników pomiarowych obarczonych niepewnościami przypadkowymi. Jego matematyczna postać jest następująca:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

gdzie $f(x)$ oznacza gęstość prawdopodobieństwa wystąpienia w pomiarze wartości x . Rozkład ten zawiera dwa parametry: wartość oczekiwaną μ oraz odchylenie standardowe σ .

Samoczynna eksploatacja wód podziemnych – eksploatacja wód nagazowanych, w której wykorzystuje się energię rozpuszczonego w wodzie gazu. Uzyskanie eksploatacji samoczynnej i określonej wysokości podnoszenia się mieszaniny wodno-gazowej wymaga odpowiedniego doboru średnicy rur wydobywczych i głębokości ich zapuszczenia; w górnictwie naftowym ten sposób eksploatacji nosi nazwę gazodźwigu otwartego ciągłego (metoda leja).

Skośność rozkładu – miara asymetrii rozkładu wokół jej średniej. Równanie przedstawiające skośność ma postać:

$$W_{sk} = \frac{n}{(n-1)(n-2)s_x^3} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3$$

gdzie:

n – liczba obserwacji cechy,

s_x – odchylenie standardowe z próby,

\bar{x} – średnia arytmetyczna n równoważnych obserwacji.

Stopień swobody – liczba niezależnych wyników obserwacji pomniejszona o liczbę związków, które łączą wyniki obserwacji ze sobą.

Swoiste składniki wód leczniczych – jony, związki chemiczne lub gazy występujące w wodach podziemnych, które dzięki aktywności biologicznej oddziałują na organizm człowieka.

Średnia arytmetyczna \bar{x} – suma wartości mierzalnej cechy x_i dla n równoważnych obserwacji, podzielona przez liczbę obserwacji:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Średnia z próby – miara położenia zmiennej losowej określona dla próby. Średnia z próby stanowi estymator (parametr obliczony z próby celem uzyskania informacji o populacji generalnej) wartości oczekiwanej. W zależności od rozkładu zmiennej średnia z próby liczona jest w różny sposób. Przykładowo dla rozkładu zbliżonego do normalnego średnia z próby jest średnią arytmetyczną, dla rozkładu logarytmiczno-normalnego zaś średnia z próby jest średnią geometryczną.

Test Chi-kwadrat (χ^2) – test oparty na rozkładzie χ^2 wykorzystywany zarówno do weryfikacji hipotez parametrycznych, jak i do weryfikacji hipotez nieparametrycznych. Jest on jednym z najczęściej stosowanych i uniwersalnych nieparametrycznych testów zgodności. Służy do weryfikowania hipotezy, że obserwowana cecha w populacji generalnej ma określony typ rozkładu, np. rozkład normalny.

Test medianowy liczby serii – najprostszy test służący do weryfikacji losowości próby. Polega on na określeniu liczby serii w próbie (liczby sekwencji występowania wartości parametru biorąc pod uwagę wartości mniejsze bądź większe od mediany) i weryfikacji, czy na zadanym poziomie istotności mieści się ona w przedziale określonym przez wartości krytyczne.

Test t-Studenta – test oparty jest na rozkładzie t -Studenta. Jeden z najczęściej stosowanych testów parametrycznych służący do oceny różnicy wartości średnich.

Transformacja danych – przekształcenie wartości cechy poprzez wykonanie na nich działań matematycznych, np. logarytmowania, pierwiastkowania podnoszenia do kwadratu, sześciannu itp.

Trend – trwała tendencja wzrostowa lub spadkowa dla poziomu określanego zjawiska. Zazwyczaj do opisu tendencji zjawiska stosowane są modele trendu liniowego, wykładniczego, potęgowego, logarytmicznego. Najczęściej buduje się model liniowy trendu. Odzwierciedla on działanie tzw. przyczyn głównych, tj. istoty zjawiska. Parametry tego modelu można obliczyć za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

Ujęcie wody leczniczej – „miejsce bezpośredniego pobierania wody ze złoża [za pomocą odwiertu] lub źródła wyposażone w zespół urządzeń do kontrolowanego poboru wody i zabezpieczenia jej przed zanieczyszczeniem” (PN-Z-11002:1997).

Wariancja s^2 – średnia arytmetyczna kwadratów odchyleń poszczególnych wartości cechy x_i od średniej arytmetycznej zbiorowości \bar{x} . Stanowi klasyczną miarę zmienności cechy. Dla szeregu szczegółowego składającego się z n elementów wyraża się wzorem

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

Wartość oczekiwana (średnia prawdziwa wartość) – miara położenia zmiennej losowej dla populacji generalnej. Wartość oczekiwana zmiennej losowej dyskretnej definiowana jest następująco:

$$E(X) = \sum_i x_i p_i$$

Natomiast w przypadku zmiennej losowej ciągłej

$$E(X) = \int_a^b x \cdot f(x) dx$$

gdzie: p_i jest prawdopodobieństwem wystąpienia poszczególnych wartości x_i zmiennej X , $f(x)$ gęstością prawdopodobieństwa.

Zgodnie z przedstawioną definicją wartość oczekiwaną, dla populacji generalnej składającej się ze skończonej liczby n elementów i mającej rozkład normalny, stanowi średnia arytmetyczna.

Woda lecznicza – woda podziemna niezanieczyszczona pod względem chemicznym i bakteriologicznym, o naturalnej zmienności cech fizycznych i chemicznych, spełniająca co najmniej jeden z warunków: mineralizacja wody wynosi co najmniej 1 g/dm^3 , obecny jest w niej jeden lub kilka \Rightarrow składników swoistych, temperatura

wody na wypływie wynosi co najmniej 20 °C; dodatkowo woda taka musi występować w złożach uznanych przez Radę Ministrów za złoża wód leczniczych.

Współczynnik zmienności V_s – miara względnego zróżnicowania cechy. Współczynnik zmienności V_s jest zdefiniowany jako stosunek odchylenia standardowego z próby s_x do wartości średniej arytmetycznej \bar{x}

$$V_s = \frac{s_x}{\bar{x}}$$

Współczynnik zmienności V_d – rzadziej używana miara względnego zróżnicowania cechy. Wyraża się stosunkiem odchylenia przeciętnego d do wartości średniej \bar{x}

$$V_d = \frac{d}{\bar{x}}$$

Wynik odstający (element odstający) – wartość cechy wyrażona liczbowo, znacznie odbiegająca od pozostałych. Wyniki odstające są na ogół spowodowane błędnymi pomiarami, pomyłkami w obliczeniach, wprowadzaniu danych itp.