

Katarzyna PIETRUCHA-URBANIK  
Politechnika Rzeszowska

## ANALIZA WIELOWYMIAROWA ZRÓŻNICOWANIA WYBRANYCH BUTELKOWANYCH WÓD MINERALNYCH WYSTĘPUJĄCYCH NA RYNKU EUROPEJSKIM

W pracy przedstawiono metodę opisującą zróżnicowanie butelkowanych wód mineralnych występujących na rynku europejskim. W tym celu zastosowano analizę wielowymiarową. Na podstawie metody opartej na średnich arytmetycznych określono składniki wody mineralnej, które mają największy wpływ na powstanie każdego ze skupień.

**Słowa kluczowe:** butelkowane wody mineralne, Europa, analiza wielowymiarowa

### 1. Wprowadzenie

Dotychczas na potrzeby analizy związanej z klasyfikacją składu chemicznego wód opracowano następujące graficzne oraz statystycznie wielowymiarowe metody: algorytm rozmytych  $k$ -średnich (ang. *Fuzzy K-means Clustering*, FKM), analizę głównych składowych (ang. *Principal Components Analysis*, PCA), wykres Schoellera, trójkąt Fereta, wykres Collinsa, wykres Stiffa [1-3].

### 2. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest analiza zróżnicowania składu wód mineralnych, którą wykonano, wykorzystując analizę skupień (ang. *Cluster Analysis*, CA). Podobne obserwacje grupuje się w tzw. skupienia. Tworząc skupienia, należy jednak pamiętać, że powinny one znacznie się różnić między sobą. Stworzone w ten sposób skupienia następnie porządkuje się w czytelne struktury na podstawie analizy podobieństw w danym obszarze. Podobieństwami tymi mogą być odpowiednie wskaźniki charakterystyczne dla danej grupy, podobieństwa lub odległości. W rezultacie otrzymuje się metodę przedstawienia obiektów, ukazującą zarówno ich cechy wspólne, jak i różniące [4, 5].

W celu oszacowania odległości między skupieniami można wykorzystać analizę wariancji. Takie podejście do zagadnienia jest przedstawione w metodzie Warda. Metoda ta polega na minimalizacji sumy kwadratów odchyłeń dowolnych dwóch skupień, które mogą zostać uformowane na każdym etapie. Mimo że ten sposób postępowania powoduje powstawanie skupień o bardzo małej odległości, ze względu na swoją efektywność jest często stosowana. Szczegółowo metoda ta jest opisana w pracy [6]. W tabeli 1. przedstawiono 23 rodzaje analizowanych wód mineralnych, które zostały poddane hierarchizacji porządkowania liniowego, co przedstawiono w opracowaniu [7].

Tabela 1. Ranking wód mineralnych wybranych krajów Europy pod względem zawartości poszczególnych minerałów [7]

Lp.	Nazwa wody (kraj)	Lp.	Nazwa wody (kraj)
1.	Acqua Arve (Włochy)	13.	Kissinger Bitterwasser Heilwasser (Niemcy)
2.	Acqua Regina (Włochy)	14.	Mira (Węgry)
3.	Acqua Santa di Chianciano (Włochy)	15.	Pergoli di Tabiano (Włochy)
4.	Agua de Salenys (Hiszpania)	16.	Polijana (Ukraina)
5.	Aqua Sara (Rumunia)	17.	San Ciro (Włochy)
6.	Bad Mergentheimer Karlsquelle (Niemcy)	18.	San Paolo (Włochy)
7.	Celvik Extra (Bośnia i Hercegowina)	19.	Sulinka (Słowacja)
8.	Cigelka (Słowacja)	20.	Tuzlanski Kiseljak (Bośnia i Hercegowina)
9.	Donat (Słowenia)	21.	Vesuvio (Włochy)
10.	Hunyadi Janos (Węgry)	22.	Wilhelmsquelle Heilwasser (Niemcy)
11.	Hydroxydase (Francja)	23.	Zuber (Polska)
12.	Karlsquelle Heilwasser (Niemcy)		

### 3. Metodyka badań

Do wyznaczenia oceny zróżnicowania składu chemicznego wybranych wód mineralnych zastosowano macierz odległości euklidesowych, korzystając ze wzoru [8]:

$$d(x_i, x_k) = \sqrt{\sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2} \quad (1)$$

gdzie:  $x_{ij}$  – wartość  $j$ -tej zmiennej dla  $i$ -tego obiektu,

$x_{kj}$  – wartość  $j$ -tej zmiennej dla  $k$ -tego obiektu,

$d(x_i, x_k)$  – odległość pomiędzy  $i$ -tym i  $k$ -tym obiektem.

Następnie zastosowano metodę aglomeracji skupień polegającą na wyznaczeniu hierarchicznego drzewa zwanego dendrogramem.

W celu sprawdzenia przynależności poszczególnych wód do dendrogramu wykorzystano metodę zaproponowaną przez Z. Hellwiga [9]. Metodą tą należy oszacować odległość między punktami przynależnymi do dwóch różnych pod-

zbiorów [10]. Odległość ta jest nazywana wartością krytyczną, której wartość wyznacza się według następującej procedury:

- 1) obliczenie wartości minimalnej dla każdego wiersza w macierzy odległości,
- 2) wyznaczenie dla wartości tej (nowej zmiennej) średniej arytmetycznej  $x$  i odchylenia standardowego  $\delta$ ,
- 3) obliczenie wartości krytycznej z zależności:

$$W_k = x + 2\delta \quad (2)$$

#### 4. Wyniki badań i ich analiza

Po wyznaczeniu wartości krytycznej przeprowadzono segregację skupień w celu stworzenia dendrogramu, na którym uwidoczniono hierarchię poszczególnych skupień. Do określenia poszczególnych skupień i przynależących do nich składników wody mineralnej stosuje się wartość krytyczną obliczoną według algorytmu (2) ( $W_k = 3,3$ ). Na wykresie wartość ta jest pokazana w postaci linii ciągłej dzielącej dendryt na siedem skupień (rys. 1.). W tabeli 2. przedstawiono przebieg aglomeracji skupień. Pierwsza kolumna zawiera informacje dotyczące odległości wiązań (kolumna 1.), opisujące poszczególne skupienia wyszczególnione w kolejnych wierszach.

W wyniku analizy wyodrębniono siedem skupień:

- skupienie 2-elementowe – Kissinger Bitterwasser Heilwasser (Niemcy), Hunyadi Janos (Węgry),
- skupienie 1-elementowe – Cigelka (Słowacja),
- skupienie 3-elementowe – Karlsquelle Heilwasser (Niemcy), Bad Mergentheimer Karlsquelle (Niemcy), Acqua Regina (Włochy),
- skupienie 1-elementowe – San Ciro (Włochy),
- skupienie 2-elementowe – Zuber (Polska), Mira (Węgry),
- skupienie 9-elementowe – Vesuvio (Włochy), San Paolo (Włochy), Polijana (Ukraina), Hydroxydase (Francja), Donat (Słowenia), Sulinka (Słowacja), Tuzlanski Kiseljak (Bośnia i Hercegowina), Celvik Extra (Bośnia i Hercegowina), Aqua Sara (Rumunia),
- skupienie 5-elementowe – Wilhelmsquelle Heilwasser (Niemcy), Agua de Salenys (Hiszpania), Pergoli di Tabiano (Włochy), Acqua Santa di Chianciano (Włochy), Acqua Arve (Włochy).

Po wyznaczeniu wartości krytycznej i segregacji skupień należy dokonać analizy dla każdego skupienia. Analizę tę można przeprowadzić, obliczając iloraz średniej arytmetycznej kolejnych skupień  $X_i$  do średniej grupowej  $X$ , co graficznie przedstawiono na rys. 2. oraz w tab. 3. Wyższa od jedności wartość obliczonego ilorazu  $X_i/X$  świadczy o dominacji określonego składnika w danym skupieniu [11].

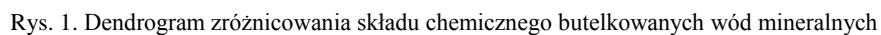
[illegible]

Tabela 2. cd.

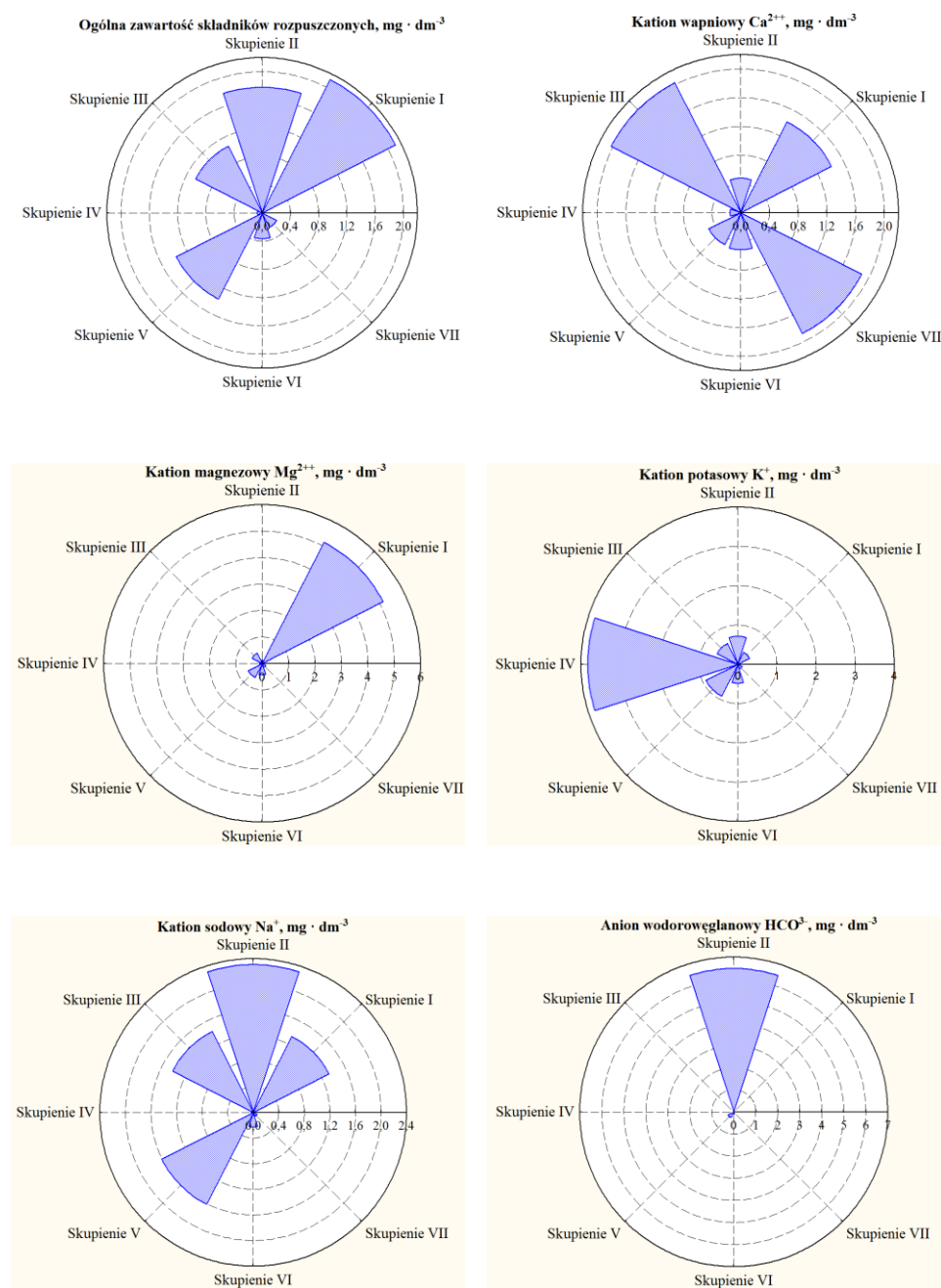
Odległość wiązań	Hierarchia przebiegu aglomeracji pojedynczych skupień (wód mineralnych)																						
	5	7	20	19	9	11	16	18	21	14	23	17											
6,206	5	7	20	19	9	11	16	18	21	14	23	17											
8,140	2	6	12	8																			
10,167	1	3	15	4	22	5	7	20	19	9	11	16	18	21	14	23	17						
10,849	2	6	12	8	10	13																	
17,870	1	3	15	4	22	5	7	20	19	9	11	16	18	21	14	23	17	2	6	12	8	10	13

\*Liczby w poszczególnych wierszach przyporządkowano rodzajom wód mineralnych według tab. 1.

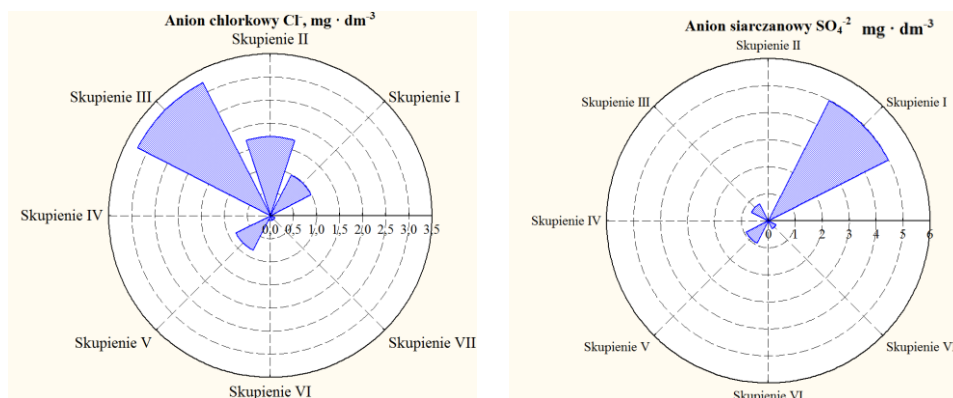
Tabela 3. Analiza struktury każdego z wydzielonych skupień za pomocą metody średnich arytmetycznych

Skupienie	Nazwa wody (kraj)	Ogólna zawartość składników rozpuszczonych [mg · dm <sup>-3</sup> ]	Kationy [mg · dm <sup>-3</sup> ]				Aniony [mg · dm <sup>-3</sup> ]		
			wapniowy Ca <sup>2++</sup>	magnezowy Mg <sup>2++</sup>	potasowy K <sup>+</sup>	sodowy Na <sup>+</sup>	wodorowęglanowy HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	chlorkowy Cl <sup>-</sup>	siarczanowy SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
I	Kissinger Bitterwasser Heilwasser (Niemcy)	32156	539	4196	92	4690	256	3739	21634
	Hunyadi Janos (Węgry)	37400	483	2930	40	4680	940	611	22170
	X <sub>1</sub>	34778	511	3563	66	4685	598	2175	21902
	X	16432,93	358,77	692,83	194,14	3517,98	33348,12	2194,97	4392,54
	X <sub>1</sub> /X	<b>2,12</b>	<b>1,42</b>	<b>5,14</b>	0,34	<b>1,33</b>	0,01	0,99	<b>4,99</b>
II	Cigelka (Słowacja)	29284,4	172,3	86,1	137	8127,9	216461,1	3761	4
	X <sub>2</sub>	29284,4	172,3	86,1	137	8127,9	216461,1	3761	4
	X	16432,93	358,77	692,84	194,15	3517,98	33348,12	2194,98	4392,54
	X <sub>2</sub> /X	<b>1,78</b>	0,48	0,12	0,71	<b>2,31</b>	<b>6,49</b>	<b>1,71</b>	0,00
III	Karlsquelle Heilwasser (Niemcy)	17121	782	389	113	4795	232	6382	3860
	Bad Mergentheimer Karlsquelle (Niemcy)	18000	750	376	99,2	4670	1377	6100	3870,7
	Acqua Regina (Włochy)	17295	657,3	119,16	129,5	5570	619,15	8792	1506
	X <sub>3</sub>	17472,00	729,77	294,72	113,90	5011,67	742,72	7091,33	3078,90
	X	16432,93	358,77	692,84	194,15	3517,98	33348,12	2194,98	4392,54
	X <sub>3</sub> /X	<b>1,06</b>	<b>2,03</b>	0,43	0,59	<b>1,42</b>	0,02	<b>3,23</b>	0,70
IV	San Ciro (Włochy)	1215	55	78,2	744	112,7	744	9	2
	X <sub>4</sub>	16432,93	358,77	692,84	194,15	3517,98	33348,12	2194,98	4392,54
	X	16432,93	358,77	692,84	194,15	3517,98	33348,12	2194,98	4392,54
	X <sub>4</sub> /X	0,07	0,15	0,11	<b>3,83</b>	0,03	0,02	0,00	0,00





Rys. 2. Wykres wartości przedstawiających ilorazy cech opisujących skład chemiczny wód mineralnych



Rys. 2. cd.

Na podstawie danych zawartych na rys. 2. oraz w tab. 3. można przedstawić strukturę wydzielonych skupień z uwzględnieniem cech dominujących:

- skupienie I: 5,14 – kation magnezowy  $Mg^{2++}$ , 4,99 – anion siarczanowy  $SO_4^{-2}$ , 2,12 – ogólna zawartość składników rozpuszczonych, 1,42 – kation wapniowy  $Ca^{2++}$ , 1,33 – kation sodowy  $Na^+$ ,
- skupienie II: 6,49 – anion wodorowęglanowy  $HCO_3^-$ , 2,31 – kation sodowy  $Na^+$ , 1,78 – ogólna zawartość składników rozpuszczonych, 1,71 – anion chlorkowy  $Cl^-$ ,
- skupienie III: 3,23 – anion chlorkowy  $Cl^-$ , 2,03 – kation wapniowy  $Ca^{2++}$ , 1,42 – kation sodowy  $Na^+$ , 1,06 – ogólna zawartość składników rozpuszczonych,
- skupienie IV: 3,83 – kation potasowy  $K^+$ ,
- skupienie V: 1,61 – kation sodowy  $Na^+$ , 1,37 – ogólna zawartość składników rozpuszczonych,
- skupienie VI: żadna z cech nie odegrała dominującej roli,
- skupienie VII: 1,89 – kation wapniowy  $Ca^{2++}$ .

## 5. Wnioski

1. Dominującą rolę w procesie grupowania odegrał kation sodowy  $Na^+$  oraz ogólna zawartość składników rozpuszczonych występujące w czterech grupach skupień (o czym świadczą wyznaczone ilorazy: 1,33 – skupienie I, 2,31 – skupienie II, 1,42 – skupienie III, 1,61 – skupienie V).
2. Kation magnezowy  $Mg^{2++}$  i anion siarczanowy  $SO_4^{-2}$  miały istotne znaczenie jedynie w procesie grupowania pierwszego skupienia, anion wodorowęglanowy  $HCO_3^-$  w formowaniu skupienia II, a kation potasowy  $K^+$  w tworzeniu skupienia IV.



3. Metoda analizy wielowymiarowej może być pomocna w dokonaniu rankingu oraz w opisie wód mineralnych występujących na rynku europejskim.

### Literatura

- [1] Alther G.A.: A simplified statistical sequence applied to routine water quality analysis: a case history, *Ground Water*, no 17/1979, 556-561.
- [2] Williams R.E.: Statistical identification of hydraulic connections between the surface of a mountain and internal mineralized zones, *Ground Water*, no 20/1982, 466-478.
- [3] Farnham I.M., Stetzenbach K.J., Singh A.S., Johannesson K.H.: Treatment of non-detects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics Intelligent Lab. Sys.* no 60/2002, 265-281.
- [4] Helsel D.R., Hirsch R.M.: *Statistical methods in water resources*, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York 1992.
- [5] Sobolewski M.: Przykłady zastosowań wybranych metod statystycznej analizy wielowymiarowej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2000.
- [6] Ward J.H.: Hierarchical grouping to optimize an objective function, *Journal of the American Statistical Association*, no 58/1963, 236-244.
- [7] Pietrucha-Urbanik K.: Analiza składu wybranych butelkowanych wód mineralnych występujących na rynku europejskim, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, z. 59(4/2012), s. 71-82.
- [8] Pluta W.: *Wielowymiarowa analiza porównawcza w badaniach ekonomicznych*, PWN, Warszawa 1977.
- [9] Hellwig Z. (red.): *Zarys ekonometrii*, PWE, Warszawa 1973.
- [10] Marek T.: *Analiza skupień w badaniach empirycznych*, PWN, Warszawa 1989.
- [11] Runge J.: Wybrane zagadnienia analizy przestrzennej w badaniach geograficznych, *Skrypt Uniwersytetu Śląskiego*, no 469/1992.

### MULTI-DIMENSIONAL ANALYSIS OF THE CHOSEN BOTTLED MINERAL WATERS DIFFERENTIATION IN A EUROPEAN MARKET

#### Summary

In the work a method describing differentiation of bottled mineral waters being found in a European market was presented. For that purpose a multivariate analysis was used. On the basis of the method based on arithmetic means elements of the mineral water which have considerable influence for each concentrations were determined.

**Keywords:** bottled mineral waters, Europe, multi-dimensional analysis

DOI: 10.7862/rb.2012.7