

基于通量守恒原理的水质监测非统计不确定性研究

吴运敏¹ 李静^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 长江水利委员会长江科学院, 湖北 武汉 430010)

摘要: 水环境动态监测过程中, 结果存在非统计不确定性。以北京市密云水库曹家路小流域安达木河部分汇流河段为研究对象, 结合水质和流量数据, 分析了单次监测中水质存在的偶然误差下限值, 去除其粗大值, 以其均值表征动态监测过程中的非统计不确定性。由于研究的汇流河段尺度小, 水流经过时间短, 迁移转化过程可以忽略, 建立的基于通量守恒原理的非统计不确定性分析方法有助于水环境管理。

关键词: 水质监测; 非统计不确定度; 通量守恒原理

中图分类号: X830.3 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011)05-0031-06

Non-statistical Uncertainty of Water Quality Monitoring Based on Principle of Mass Conservation

WU Yun-min¹, LI Jing^{1,2}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing 100085, China; 2. Yangtze River Scientific Research Institute of Yangtze River Water Resources Commission, Wuhan, Hubei 430010, China)

Abstract: There was non-statistical uncertainty in dynamic environmental monitoring for water quality. The Caojialu basin in Beijing was selected as a case study to monitoring river flow and water quality before and after confluence of two rivers. Based on mass conservation principle, the occasional error limit of the water quality was analyzed. And its mean value after the removal of the coarse value was used to characterize the non-statistical uncertainty in the monitoring process. The results can be used to support the water management.

Key words: Water quality monitoring; Non-statistical uncertainty; Principle of mass conservation

不确定性理论是现代测试技术不可缺少的理论基础, 在科研和生产实践中具有重要作用。数据不确定性可分为统计不确定性和非统计不确定性。目前系统的非统计不确定性研究方法主要有灰色系统理论、模糊集合理论、熵、贝叶斯方法等^[1]。

灰色系统理论最大的特点是对样本没有严格要求, 不要求样本服从特定分布且运算简单。灰色系统理论可以用来处理“小样本不确定性”问题, 利用已知信息推测系统的未知信息。模糊集合理论通过建立测量值和真值之间的隶属度函数, 研究在不同的隶属度水平上监测值的不确定性。模糊数学把监测值不确定程度通过隶属度函数表达出来, 可以做出非统计评定、粗大误差判别、系统误差发现以及最佳测量方法的选择等。然而运用模糊数学方法的不足在于隶属度建立过程中主观因素

较大。熵是信息论中的一个基本概念, 用以度量信息源不确定性的唯一量, 非常适合对测量结果的不确定度进行评定。该法不要求测量样品具有独立同分布, 而且对不同大小样本均能获得可靠的评定结果。贝叶斯统计方法能够充分利用已有的信息, 包括总体信息、经验信息、样本信息等, 将统计推断建立在后验分布上; 这样, 不但可减少样本数不足带来的统计误差, 而且在没有测量数据样本的条件下也可以对测量不确定度做出评价^[1-5]。

由于客观和主观因素, 地表水环境动态监测数

收稿日期: 2010-11-30; 修订日期: 2011-06-04

基金项目: “十一五”水专项东江基金资助项目(2008ZX07011-0010)

作者简介: 吴运敏(1986—), 男, 重庆奉节人, 硕士生, 从事环境评价规划与管理。

据中存在着不确定性。水质监测不确定性分析是水环境不确定性研究的重要环节。

1 研究方法

动态水质监测由一系列瞬时水质监测构成,每次监测过程中均存在系统误差和偶然误差。动态监测过程中,同一地点同一时间采样数据单一,单纯运用统计方法分析不确定性由于样本少而结论有限;根据监测点分布的特点,结合通量守恒原理建立约束条件,进行非统计不确定性研究。

水环境测量中存在的不确定度是指测量结果带有的一个参数,表征被测量结果的分散性^[1-6],反映了测量的可靠性,并定量表达了监测过程存在的不确定性。现主要分析水质监测非统计不确定度^[7-8],并用以表征这一不确定性。在汇流过程中,断面间隔尺度小,封闭河段内物质迁移转化时间间隔短,运用通量守恒基本原理,研究非统计不确定度。

在汇流河段, C_{ij}^1, C_{ij}^2 分别为支流 1 和支流 2 的第 i 个污染指标在第 j 个时间点的监测值, C_{ij}^d 为汇流河段汇流后 i 指标 j 时间点的监测值, 设

$$C_{ij}^{\min} = \min(C_{ij}^1, C_{ij}^2), C_{ij}^{\max} = \max(C_{ij}^1, C_{ij}^2) \quad (1)$$

设支流 1 和支流 2 的流量占汇流后流量的比例分别为 α, β , 则 α, β 满足

$$\alpha \in [0, 1], \beta \in [0, 1], \alpha + \beta = 1 + \gamma \quad (2)$$

汇流前支流流量和与汇流后流量接近相等, γ 是一个在 0 附近取值的小量, 见图 1。

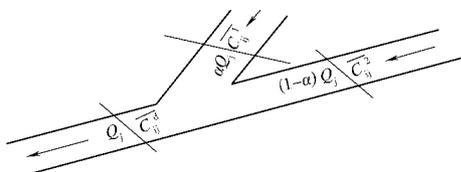


图 1 汇流河段水质和流量示意

Fig. 1 Schematic diagram of the water quality and flow

该研究只监测了汇入前流量值, 并取 γ 值为 0 研究。设汇入后流量为 Q_j , 支流 1、支流 2 汇入前与汇流后第 i 个污染指标在第 j 个时间点的平均浓度分别为 $\overline{C_{ij}^1}, \overline{C_{ij}^2}$ 和 $\overline{C_{ij}^d}$, 忽略 3 个断面封闭河段内的迁移转化, 则第 i 种污染物在 j 时间点满足污染物通量守恒, 即

$$\alpha Q_j \overline{C_{ij}^1} + \beta Q_j \overline{C_{ij}^2} = Q_j \overline{C_{ij}^d} \quad (3)$$

设污染物指标 i 监测值的系统误差为 Δ_i , 指标 i 第 j 个时间点的偶然误差绝对值不大于 δ_{ij} , 则 Δ_i 和 δ_{ij} 满足

$$\begin{aligned} \overline{C_{ij}^1} &\in (C_{ij}^1 + \Delta_i - \delta_{ij}, C_{ij}^1 + \Delta_i + \delta_{ij}) \\ \overline{C_{ij}^2} &\in (C_{ij}^2 + \Delta_i - \delta_{ij}, C_{ij}^2 + \Delta_i + \delta_{ij}) \\ \overline{C_{ij}^d} &\in (C_{ij}^d + \Delta_i - \delta_{ij}, C_{ij}^d + \Delta_i + \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (4)$$

汇流前两支流污染物通量上下限分别为 $M_{ij}^{u, \max}$ 和 $M_{ij}^{u, \min}$, 汇流后污染物通量上下限分别为 $M_{ij}^{d, \max}$ 和 $M_{ij}^{d, \min}$, 分别表示为

$$\begin{aligned} M_{ij}^{u, \max} &= \alpha Q_j (C_{ij}^1 + \Delta_i + \delta_{ij}) + \beta Q_j (C_{ij}^2 + \Delta_i + \delta_{ij}) \\ M_{ij}^{u, \min} &= \alpha Q_j (C_{ij}^1 + \Delta_i - \delta_{ij}) + \beta Q_j (C_{ij}^2 + \Delta_i - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (5)$$

$$M_{ij}^{d, \max} = Q_j (C_{ij}^d + \Delta_i + \delta_{ij}) \quad (6)$$

$$M_{ij}^{d, \min} = Q_j (C_{ij}^d + \Delta_i - \delta_{ij})$$

定义区间 A 和 B , 其中 $A = (M_{ij}^{u, \min}, M_{ij}^{u, \max})$, $B = (M_{ij}^{d, \min}, M_{ij}^{d, \max})$, 则由 (3) 式, 有 $A \cap B \neq \phi$, 又由于系统误差满足式 (7), 即

$$\alpha Q_j \Delta_i + \beta Q_j \Delta_i = Q_j \Delta_i \quad (7)$$

为求得偶然误差 δ_{ij} 最小, 则当 $A \cap B \neq \phi$ 有且仅有一个解, 也即当 $\alpha C_{ij}^1 + (1 - \alpha) C_{ij}^2 - C_{ij}^d \geq 0$ 时, 取 $M_{ij}^{u, \max} = M_{ij}^{d, \min}$; 当 $\alpha C_{ij}^1 + (1 - \alpha) C_{ij}^2 - C_{ij}^d \leq 0$ 时, 取 $M_{ij}^{u, \min} = M_{ij}^{d, \max}$, 分别获得

$$\delta_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{2} [\alpha C_{ij}^1 + (1 - \alpha) C_{ij}^2 - C_{ij}^d] \times \\ \alpha C_{ij}^1 + (1 - \alpha) C_{ij}^2 - C_{ij}^d \geq 0 \\ \frac{1}{2} [C_{ij}^d - \alpha C_{ij}^1 - (1 - \alpha) C_{ij}^2] \times \\ \alpha C_{ij}^1 + (1 - \alpha) C_{ij}^2 - C_{ij}^d < 0 \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{统一记作 } \delta_{ij} = \left| \frac{1}{2} [C_{ij}^d - \alpha C_{ij}^1 - (1 - \alpha) C_{ij}^2] \right|,$$

由此计算获得汇流河段单指标单次监测值的偶然误差下限值(偶然误差限), 该值通过一组数据的偶然误差大小情况反映检测过程存在的不确定性, 结合多次监测数据, 去除偶然误差限的粗大值, 计算 δ_{ij} 系列值的平均值 $\overline{\delta_i}$, 并以 $\overline{\delta_i}$ 表征第 i 种指标在整个监测过程中存在的不确定性。

$$\overline{\delta_i} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta_{ij} \quad (9)$$

不确定性研究是当前水环境领域一个重要且充满挑战的课题^[8], 其中对数据的不确定性研究是基础。在水环境动态监测过程中, 为了定量表征监测值本身存在的不确定性, 可以通过汇流河段或短河段, 在可以忽略污染物迁移转化过程的情况

下,运用基于通量守恒的非统计不确定性分析方法,获得监测时段的不确定度。式(9)中 δ_i 是一个综合反映监测过程由于客观或主观原因导致的断面均值真值和采样监测值的误差。

2 案例研究

2.1 研究区介绍

曹家路小流域是北京市密云水库的水源地之一,位于密云水库上游的新城子镇,流域面积 22.57 km²,属密云水库上游的潮河二级支流安达木河流域的一部分^[9]。

2.2 研究结果

2009 年的 7 月 22 日—7 月 27 日分别对研究区入流断面、出流断面、汇流河段汇流前汇流后断面等 10 个断面进行连续 5 天的监测。其中断面 CJL-10、CJL-11 和 CJL-15 以及断面 CJL-13、CJL-14 和 CJL-16 所形成的汇流河段断面间隔小、河道短。CJL-10 到 CJL-15、CJL-11 到 CJL-15、CJL-14 到 CJL-16、CJL-13 到 CJL-16 断面间隔约 10 m,检测的水流速度接近 1 m/s,即水流经过汇流河段停留时间约 10 s,且各自汇流河段

内没有点源污染等,因此可以忽略沿程污染物迁移转化。采样位置以及采样点布置见图 2。

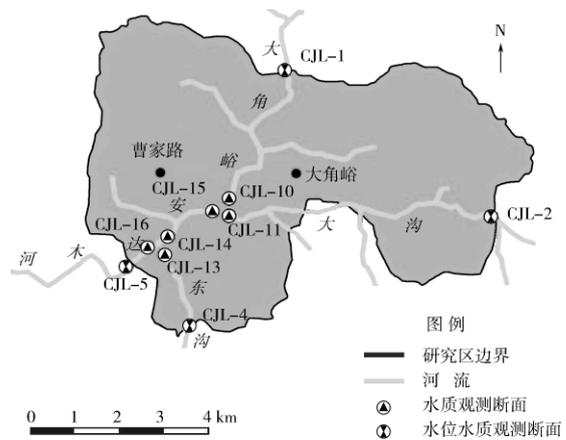


图 2 采样位置以及采样点布置

Fig. 2 Sampling sites location

同期对断面 CJL-10、CJL-11 和 CJL-15 的 TOC、TP 和 TN 的监测值见图 3。

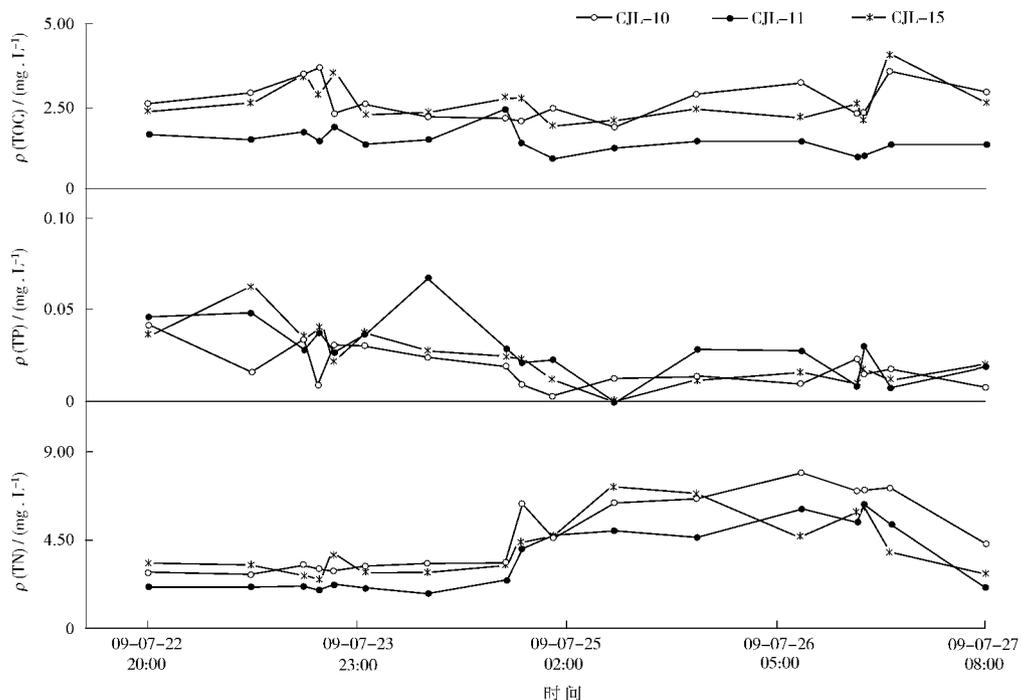


图 3 测量断面 CJL-10、CJL-11 和 CJL-15 的污染指标 TOC、TP 和 TN 的动态监测值

Fig. 3 Dynamic monitoring values of TOC, TP and TN of the measuring sections of CJL-10, CJL-11 and CJL-15

从图 3 中可以看出, 汇流后该污染物浓度值多在汇流前两支流监测值之间, 比如, 7 月 22 日 20:00 的 3 个断面 TOC 的监测值; 但是, 存在个别监测值不满足这一规律, 比如 7 月 22 日 20:00, 断面 CJL-15 的 TP 和 TN 监测值均比汇入支流的监

测值大。

断面 CJL-10 和 CJL-11 流量随时间变化, 且变化趋势基本一致, 相关系数为 0.946, 两断面流量相对汇流后比值均在 0.5 附近。断面 CJL-10 和 CJL-11 流量监测值, 见图 4。

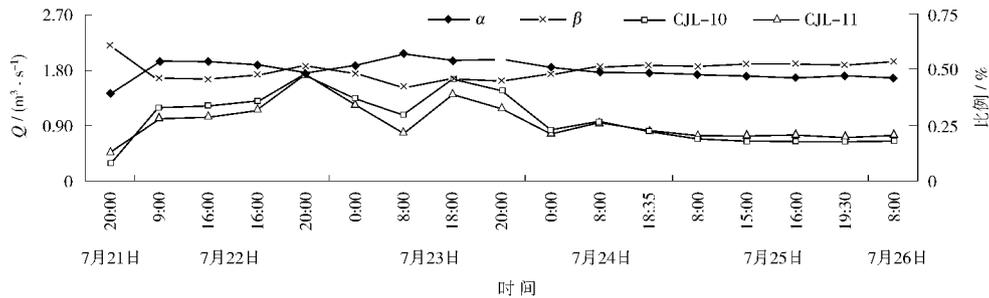


图 4 监测断面 CJL-10 和 CJL-11 流量动态监测值和支流占汇流后的比例

Fig. 4 Proportion of tributaries flow and total flow (CJL-10 and CJL-11)

图 4 中 α 、 β 分别是 CJL-10、CJL-11 断面流量和汇流后的比值, 根据计算, 出现汇流后污染物通量与汇流前各支流通量不等, 甚至出现汇流后污染物监测值不在汇流前支流断面监测值的区间内的情况, 这是动态监测过程中存在的偶然误差引起的, 反映了监测过程存在不确定性。

由于分析的汇流河段满足运用通量守恒基本原理的条件, 根据前述非统计不确定度分析方法, 对图 3 和图 4 的水质和流量数据分析, 首先计算每一指标的偶然误差限。通过计算, CJL-10 等 3 个断面 TOC 等 3 种指标在动态监测过程中的偶然误差限, 见图 5。

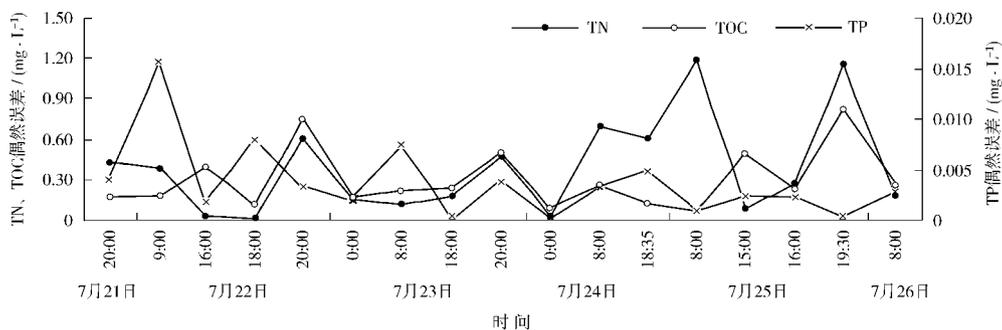


图 5 测量断面 CJL-10、CJL-11 和 CJL-15 的污染指标 TOC、TP 和 TN 的动态监测值的偶然误差限

Fig. 5 Accidental margin of errors of TOC, TP and TN of the measuring sections of CJL-10, CJL-11 and CJL-15

分别计算偶然误差限和对应监测值的比值, 比值大部分都不到 15%。由于每一种指标的监测方法不同, 以及各类污染物测量值量级的差异, 3 类指标中 TP 的偶然误差限相对其监测值最大, TN 监测过程中误差限相对于监测值最小。这是由于监测断面 TOC、TN 测定值分别在 2.50 mg/L、

4.50 mg/L, TP 均值在 0.03 mg/L 附近; TP 的测定值较低, 则较小的偶然误差值就可能引起较大的相对误差, 即容易出现误差限和监测值比值较大的情况, 但是整体而言, TP 的测量误差限相对对应监测值的百分比均值不超过 30%, 见图 6 表 1。

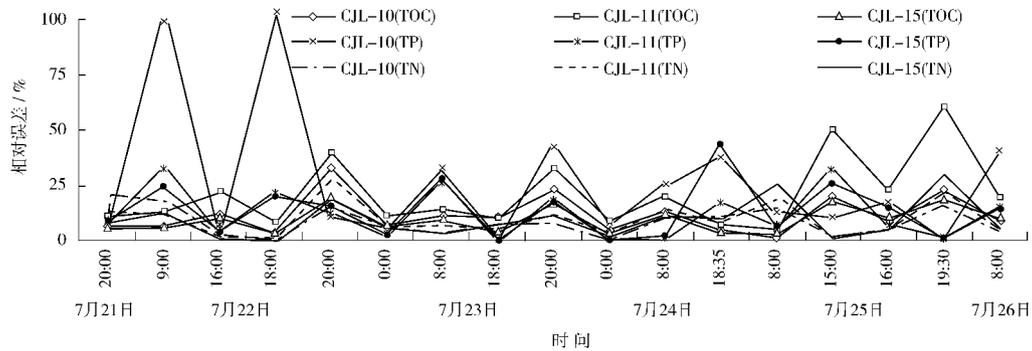


图 6 测量断面污染指标误差限占监测值的百分比

Fig. 6 Percentage of accidental margin of errors and the measured values

表 1 测量断面污染指标误差限占监测值的百分比

Table 1 Percentage of the accidental margin of errors and the measured values

项目	TOC			TP			TN		
	CJL-10	CJL-11	CJL-15	CJL-10	CJL-11	CJL-15	CJL-10	CJL-11	CJL-15
均值	11.5	20.9	10.4	26.8	11.5	13.9	7.9	11.0	9.3
最大值	32.8	60.2	20.9	101.2	32.5	44.0	21.0	28.0	30.1
最小值	2.2	4.9	3.3	0.7	0.6	0.7	0.4	0.6	0.4

采样次数在 25 次以内,故采用狄克逊准则剔除粗大值。在 CJL-10、CJL-11 和 CJL-15 组成的汇流河段,TOC、TP 和 TN 测定值的不确定度为

0.297 mg/L、0.004 mg/L 和 0.393 mg/L。

CJL-13、CJL-14 和 CJL-16 断面 TOC、TP 和 TN 测定值及断面流量监测值,见图 7 和图 8。

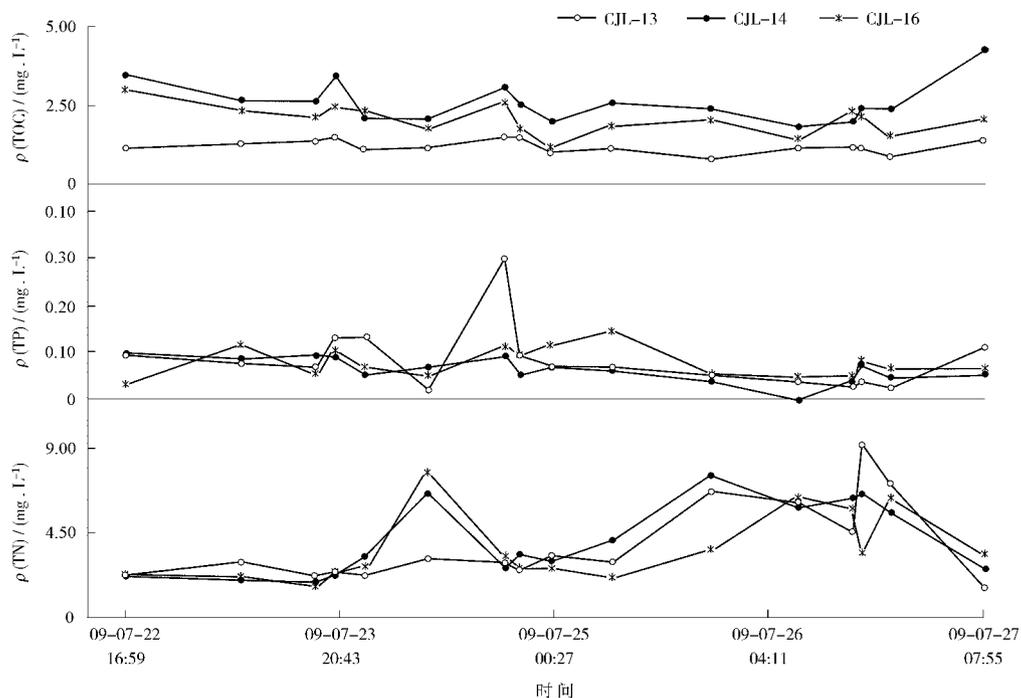


图 7 测量断面 CJL-13、CJL-14 和 CJL-16 的污染指标 TOC、TP 和 TN 的动态监测值

Fig. 7 Dynamic monitoring values of TOC, TP and TN of the measuring sections of CJL-13, CJL-14 and CJL-16

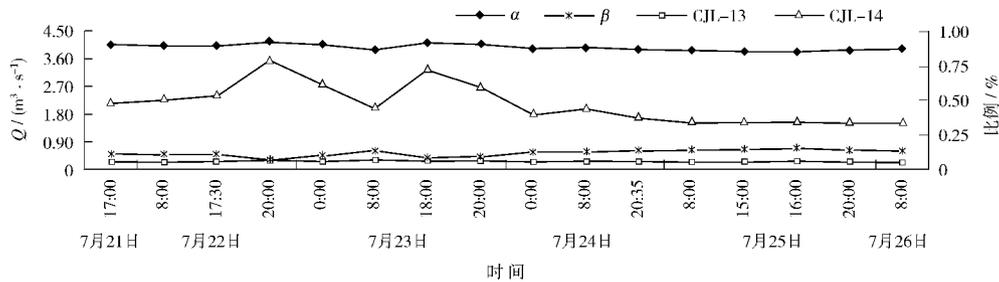


图 8 监测断面 CJL-13 和 CJL-14 流量动态监测值和支流占汇流后的比例
Fig. 8 Proportion of the tributaries flow and the total flow (CJL-13 and CJL-14)

通过分析,可以定量的获得动态监测过程中各水质监测指标浓度的不确定性。特别的,对于汇流后断面监测值在汇流前两河道断面监测值构成的区间内的监测不确定性也有很好的识别。假设每次监测过程中单一监测值的不确定性是独立的,可以通过逐次分析,发现监测过程中的异常值,为监

测值的不确定性提供定量参考。

对 CJL-13、CJL-14 和 CJL-16 监测数据进行分析,得到 3 种指标的最小偶然误差,该河段 TOC、TP 和 TN 的不确定幅度为 0.199 mg/L、0.006 mg/L 和 0.381 mg/L。见图 9。

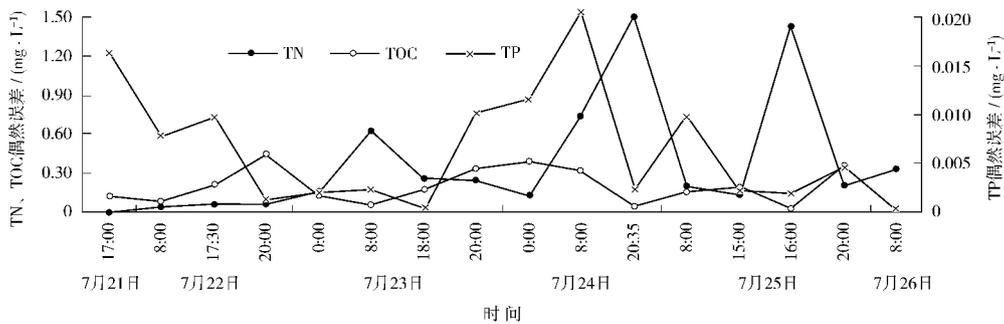


图 9 测量断面 CJL-13、CJL-14 和 CJL-16 的污染指标 TOC、TP 和 TN 的动态监测值的偶然误差限
Fig. 9 Accidental margin of errors of TOC, TP and TN of the measuring sections of CJL-13, CJL-14 and CJL-16

3 讨论

在封闭的汇流河段,满足污染物通量守恒基本原理的基本条件即河段尺度小,水流经过河段时间短,在建立约束条件时,需要水质和水流两方面的数据。在水环境监测过程中,不但水质测量存在不确定性,水流测量也存在不确定性,所以主要考虑了水质监测的不确定性,同时考虑流量监测的不确定性。

这里假定汇流后流量与汇流前两支流流量之和相等,讨论汇流前支流流量监测不确定性对水质监测不确定性的间接影响。根据式(8),设其中一支流流量占汇流后总流量的比例系数 α 的不确定度为 $d\alpha$,则其对 δ_{ij} 产生的间接不确定度为 $d\delta_{ij}$,则

$$d\delta_{ij} = \frac{1}{2} |C_{ij}^1 - C_{ij}^2| d\alpha \quad (10)$$

式(10)表明,当汇流前断面水质监测值相近,汇流前支流流量不确定度对水质监测值不确定度影响不大。这表明,当两支流污染物质量浓度相近时,两支流的流量占汇流后比例存在一定大小的不确定度,则对水质监测的不确定度间接影响不大。

水质监测不确定度不但受流量监测不确定性影响,而且还受到取样位置等因素的影响。在计算污染物通量时,以监测值代表断面平均值,忽略了水质在断面垂向和横向上的差异,这就无法避免断面监测值和断面真实平均值之间的差异及不确定性。

在研究中,根据汇流河段 3 个断面单次监测的水质和流量数据分析了单次的偶然误差限,但是由

(下转第 64 页)

在硅胶管中分别加入不同质量的樟脑标准品, 放置 30 min 至平衡, 解析后气相色谱分析, 结果见表 3。

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Test results of spiked recoveries

加标值 $m/\mu\text{g}$	0	1.06	21.7	54.2
测得值 $m/\mu\text{g}$	0	1.05	20.7	55.0
回收率/%		99.1	95.4	101

2.4 实际样品测定

采集某辖区内某化工厂的车间废气和空气样品, 用该方法测定, 以验证方法条件的适用性, 结果见表 4。

表 4 实际样品测定结果

Table 4 Test results of samples

样品	采样体积 V/L	测定值 $\rho/(mg \cdot m^{-3})$
1#	19.7	0.287
2#	19.7	0.188
3#	19.7	0.052

3 结语

采用硅胶吸附管采集环境空气中的樟脑, 用

(上接第 36 页)

于各断面水质监测相对独立, 每一个断面的偶然误差都独立随机分布, 研究中所得到的偶然误差限只是满足物质通量守恒的最小值。实际上 3 个断面中某次采样过程的某一指标存在的偶然误差绝对值比计算获得的偶然误差限更大, 由此用各次偶然误差均值表征的不确定度也是较小的。

4 结语

水质监测不确定性受到水质监测的非重现性、时变性等客观因素影响, 同时也受到监测手段等人为主观因素影响。由于多方面的因素综合影响, 水质监测不确定性不能够通过简单的统计手段获得, 针对水质监测的具体情况, 构建了基于通量守恒原理的非统计不确定性分析方法。该方法通过选择恰当的汇流河段, 建立污染物通量约束关系, 通过耦合水质和流量监测值, 选择多次监测值的偶然误差限的均值作为不确定性指标, 为解决水质监测过程中存在的非统计不确定性提供计算方法。

1 mL 甲醇/丙酮混合溶剂(体积比 90:10) 解析, 毛细管柱气相色谱法测定。该方法操作简便, 在 0.544 mg/L ~ 109 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.06 mg/L, 当采样体积为 20 L 时, 最低检出质量浓度为 0.003 mg/m³, 标准溶液平行测定的 RSD ≤ 3.8%, 空白加标回收率为 95.4% ~ 101%, 经实际应用证明能满足环境空气中樟脑的检测要求。

[参考文献]

- [1] 王箴. 化工辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室, 化工部北京化工研究院环境保护研究所. 化学品毒性、法规、环境数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 宋景平, 杜欢永, 季永平, 等. 作业场所空气中樟脑的气相色谱法测定方法[J]. 铁道劳动安全卫生与环保, 1997, 24(2): 130-132.
- [4] 陈利平, 叶能权, 吴邦华, 等. 空气中樟脑的气相色谱测定法[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(6): 698-699.
- [5] 冯亿, 夏豪刚. 环境中萘和甲基萘的气相色谱测定[J]. 环境监测管理和技术, 1996, 8(6): 25-26.
- [6] 张小莉, 沈咏洁, 夏琴. 热解吸/GC/MS 联用测定石化工业区大气环境中挥发性有机物[J]. 环境监测管理和技术, 2009, 21(4): 40-44.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[参考文献]

- [1] 王中宇, 夏新涛, 朱坚民. 测量不确定度的非统计理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [2] 成林, 杨光仙, 陈海波. 烘干称量法测定土壤水分取样误差分析[J]. 气象与环境科学, 2009, 32(2): 33-36.
- [3] 马东豪, 邵明安. 含碎石土壤的含水量测定误差分析[J]. 土壤学报, 2008, 45(2): 201-206.
- [4] 宋新山, 邓伟. 环境数学模型[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 264-265.
- [5] ZADEH. Fuzzy sets[J]. Information and control, 1965, 8(3): 338-353.
- [6] 宋明顺. 测量不确定度评定与数据处理[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- [7] 王行广. 线性回归分析方法的不确定度特征值[J]. 环境监测管理和技术, 1994, 6(2): 24-27.
- [8] 陈守建. 测量不确定度及其估算[J]. 环境监测管理和技术, 2002, 14(5): 38-43.
- [9] 颜森. 流域水环境模拟及安全区间分析[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009.