

ОЦЕНКА соответствия ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА СУММАЦИИ»

Оценка соответствия воды осуществляется с риском ошибки, который тем значительнее, чем выше погрешность измерений и чем больше загрязняющих веществ учитывается. Установлено, что при нормировании, принятом в случае реализации «эффекта суммации» для типичных погрешностей, приписанных распространенным в питьевой и природной воде токсичным загрязняющим веществам, можно оценивать соответствие с достаточно малым риском только если измеренная концентрация значительно отличается от ПДК. Если же концентрация хотя бы 2-3-х компонентов лежит в диапазоне $\text{ПДК} \pm (0,2-0,3)\text{ПДК}$, то искомые риски достигают 50%, что делает вероятности правильной и ошибочной оценки соответствия практически равными. В то же время, при увеличении числа n загрязняющих веществ за счет появления новых примесей, участвующих в «эффекте суммации», нарастание указанного риска происходит медленнее, чем за счет увеличения концентрации уже имеющихся компонентов максимум в \sqrt{n} .
Дополнительное снижение риска возможно в схеме ограничения суммарного содержания в воде веществ разных классов опасности путем регулирования показателя степени, с которой складываются их концентрации в единицах ПДК.

Введение

Принятие управленческих решений по результатам водного контроля усложняется по мере того, как в питьевых, сточных и природных водах обнаруживаются все новые загрязняющие вещества [1]. Одной из причин ошибочной оценки соответствия (проверки гипотезы о том, выполняются ли установленные требования в конкретной ситуации [2]) является погрешность измерений контролируемых показателей. Даже в случае единственного загрязняющего вещества полученные результаты могут значительно отличаться от истинных значений контролируемых величин, а риск ошибочной оценки соответствия достигать десятков процентов [3]. Тем более актуально знание

А.И. Авербух,
старший научный
сотрудник,
Федеральное
государственное
унитарное
предприятие
«Уральский научно-
исследовательский
институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)



подобных рисков в многокомпонентных системах. Однако распространить на этот наиболее общий случай методику [3] затруднительно из-за отсутствия общей теории водно-экологического нормирования и соответствующей нормативно-технической базы. Влияние на гидробиоту многих веществ зависит от формы их нахождения в воде и от характера взаимодействия между собой. Известно, например, что соли кальция и некоторые соединения марганца резко снижают токсичность цветных металлов, таких как алюминий, цинк, медь и хром. В то же время последние три элемента оказываются значительно опаснее при их совместном нахождении в воде [4, 5].

Как исключение поставленную задачу удается решить для групп веществ однонаправленного токсического действия, создающих описанный в биологии «эффект суммации» [1, 5, 6]. По данным НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН к таким относятся следующие группы соединений:

* Адрес для корреспонденции: orosental@rambler.ru

- ◆ аммиак, аммонийные ионы, нитриты, нитраты,
- ◆ ртуть и органические соединения ртути,
- ◆ хлороформ, бромформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан.

Для них суммарная допустимая концентрация в воде ограничена известным требованием

$$c_{\Sigma} = \sum_{i=1}^m c_i = \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1 \quad [7, 8],$$

где C_i , c_i , ПДК_i - измеренная абсолютная, относительная и предельно допустимая концентрация i -го компонента, $i=1,2, m$, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В данной работе ограничимся определением риска ошибочной оценки соответствия воды для двух веществ, удовлетворяющих указанному требованию, полагая, что переход к более общему случаю $m > 2$ осуществляется простыми итерациями: при выполнении условия $c_{\Sigma} = c_{1+2} = c_1 + c_2 \leq 1$ проверяется справедливость неравенства $c_{\Sigma} = c_{1+2} = c_{1+2} + c_3 \leq 1$ и т.д.

Если приписанная характеристика погрешности i -го компонента Δ_i , то его истинная концентрация с доверительной вероятностью P лежит в диапазоне $C_i \pm \Delta_i$ [9], а истинная суммарная относительная концентрация - в диапазоне $c_{\Sigma} \pm \delta_{\Sigma}$, где суммарная характеристика погрешности

$$\Delta_{\Sigma} = \sqrt{\delta_1^2 c_1^2 + \delta_2^2 c_2^2}$$

δ_1 и δ_2 - приписанные характеристики относительной погрешности измерений C_1 и C_2 , соответственно.

О.М. Розенталь,
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник, Институт водных проблем РАН (ИВП РАН)

Знание c_{Σ} и δ_{Σ} позволяет оценить риски ложных заключений о нарушении установленных требований (α_{Σ}) и об их выполнении ($\beta_{\Sigma} = 1 - \alpha_{\Sigma}$). Так, для нормального распределения результатов измерений

$$\alpha_{\Sigma} = \Phi\left(\frac{1 - c_{\Sigma}}{\sigma_{\Sigma}}\right)$$

где $\Phi(x)$ - гауссова функция,

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{\text{ПДК}_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{\text{ПДК}_1^2}} = \frac{\delta_{\Sigma}}{z_P}$$

$z_P = 1,96$ - квантиль, соответствующий принятой здесь и далее $P = 0,95$.

В зависимости от количественных значений c_{Σ} и δ_{Σ} возможна реализация одной из следующих ситуаций: $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} \leq 1$ (ситуация 1); $c_{\Sigma} \leq 1$, но $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} > 1$ (2); $c_{\Sigma} > 1$, но $c_{\Sigma} - \delta_{\Sigma} \leq 1$ (3); $c_{\Sigma} - \delta_{\Sigma} > 1$ (4).

В ситуации 1 заключение о соответствии суммарной допустимой концентрации веществ в воде принимается с вероятностью ошибки $\beta_{\Sigma} \leq (1-P)/2 = 2,5\%$.

Пример 1. При исследовании в соответствии с требованиями стандарта [10] в питьевой воде обнаружены хлороформ и бромформ в концентрациях $0,12 \text{ мг/дм}^3$ и $0,01 \text{ мг/дм}^3$. ПДК этих веществ равны $0,2 \text{ мг/дм}^3$ и $0,1 \text{ мг/дм}^3$, соответственно [8]. Следовательно, $c_1 = 0,6$, $c_2 = 0,1$, $c_{\Sigma} = 0,7 < 1$, т.е. установленное требование выполняется. Можно ли считать это заключение надежным?

Решение. Согласно [10] в области рассматриваемых концентраций приписанные относительные погрешности измерения хлороформа и бромформа равны, соответственно, $\delta_1 = 35\%$, $\delta_2 = 40\%$. Тогда $\delta_{\Sigma} = 0,21$. Следовательно, $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} = 0,91$, что меньше единицы. Поэтому реализуется ситуация 1,



Таблица 1

Вероятность ложных заключений о соответствии при $m=2$

c_2	c_1								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
границы относительной погрешности измерений массовой концентрации первого и второго вещества при $\delta_1 = \delta_2 = 20\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	11	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	8,5	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	7	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	7	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	6	50				
0,6	< 2,5	< 2,5	7	50					
0,7	< 2,5	8,5	50						
0,8	11	50							
0,9	50								
$\delta_1 = 30\% \delta_2 = 30\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3	20	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	18	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	16	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	15	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	15	50				
0,6	< 2,5	< 2,5	16	50					
0,7	3	18	50						
0,8	20	50							
0,9	50								
$\delta_1 = 35\% \delta_2 = 40\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	5	24	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	22	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3	20	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	20	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	4	21	50				
0,6	< 2,5	5,5	22	50					
0,7	8	24	50						
0,8	27	50							
0,9	50								
$\delta_1 = 40\% \delta_2 = 40\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	8	27	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	6	25	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	23	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	22	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	4	22	50				
0,6	< 2,5	6	23	50					
0,7	8	25	50						
0,8	27	50							
0,9	50								



и заключение о соответствии следует считать надежным.

В ситуации 2 также принимается заключение о соответствии воды установленным требованиям, но с повышенной вероятностью ошибочного решения β_{Σ} . Из *табл. 1* видно, что только при условиях $\delta_1, \delta_2 \leq 0,2$ и $c_1+c_2 \leq 0,9$ заключение о соответствии можно считать установленным надежно. По мере увеличения погрешности измерений такая уверенность сохраняется лишь в случае, если суммарная концентрация веществ достаточно мала.

Например, если $\delta_1 = \delta_2 = 0,3$, то надежное заключение возможно при условии $c_1+c_2 \leq 0,8$, а если $\delta_1 = \delta_2 = 0,4$, то требуется $c_1+c_2 \leq 0,7$. Остается лишь сожалеть, что приведенные невысокие погрешности характерны, в основном, для малоопасных загрязняющих воду веществ [3]. Для важнейших токсикантов, относительные характеристики погрешности которых заметно повышены, вероятность ошибочной оценки соответствия велика. Даже если δ_1, δ_2 возрастает от 30 % (усредненной погрешности для приоритетных загрязняющих веществ в питьевой воде [3]) до 40 % (усредненной погрешности для приоритетных загрязняющих веществ в природной воде), то при $c_1+c_2 = 0,9$ β_{Σ} увеличивается от 15-20 % до 22-27 %; при дальнейшем увеличении δ_1, δ_2 и/или приближении концентрации загрязняющих веществ к ПДК правильные и ложные заключения о соответствии воды становятся практически равновероятными, а принятие управленческих решений по результатам контроля - ненадежным.

Пример 2. Измеренные концентрации хлороформа и бромформа в питьевой воде составляют а) 0,12 мг/дм³ и 0,03 мг/дм³, т.е. $c_1 = 0,6, c_2 = 0,3, c_{\Sigma} = 0,9$ и б) 0,06 мг/дм³ для обоих веществ, т.е. $c_1 = 0,3, c_2 = 0,6$ и снова $c_{\Sigma} = 0,9$. В обоих случаях $c_{\Sigma} < 1$, поэтому

Таблица 2

Вероятность ложных заключений о соответствии при $m=3$ и $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 40\%$

$c_1=0,1$									
c_2	c_3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,6	5	24	50	
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,4	22	50		
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,5	20	50			
0,4	< 2,5	2,6	2,5	19	50				
0,5	< 2,5	3,4	20	50					
0,6	2,5	22	50						
0,7	24	50							
0,8	50								
$c_1=0,2$									
c_2	c_3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,4	22	50		
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	19	50			
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	18	50				
0,4	< 2,5	< 2,5	18	50					
0,5	3,4	19	50						
0,6	22	50							
0,7	50								
$C_1=0,3$									
c_2	c_3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6		
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,5	20	50			
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	18	50				
0,3	< 2,5	17	17	50					
0,4	2,5	18	50						
0,5	20	50							
0,6	50								

Таблица 3

Вероятность ложных заключений о соответствии для одно- двух- и трехкомпонентных систем с различным соотношением концентрации загрязняющих веществ

$\sum_1^m c_i$	m	c_i	$\beta_{\Sigma}, \%$
0,8	1	$c_1 = 0,8$	10,6
	2	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,7$	8
		$c_1 = c_2 = 0,4$	3,85
	3	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,6, c_3 = 0,1$	5,2
$c_1 = 0,26, c_2 = 0,27, c_3 = 0,27$		1,52	
0,9	1	$c_1 = 0,9$	29
	2	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,8$	27
		$c_1 = 0,45, c_2 = 0,45$	22
	3	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,7, c_3 = 0,1$	24
		$c_1 = 0,3, c_2 = 0,3, c_3 = 0,3$	17

делаются заключения о соответствии воды установленным требованиям. Оценить вероятности того, что эти заключения ложны.

Решение. Следуя правилам расчета в примере 1, получаем, что в случае а) $\delta_{\Sigma} = 0,24$, $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} = 1,14 > 1$. В соответствии с *табл. 1* искомая вероятность $\beta_{\Sigma} = 20\%$. В случае б) $\delta_{\Sigma} = 0,26$, $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} = 1,16 > 1$, поэтому $\beta_{\Sigma} = 22\%$. Здесь повышение искомой вероятности в случае б) против а), несмотря на сохранение суммарной концентрации c_{Σ} , объясняется тем, что относительная погрешность измерения бромформа больше, чем хлороформа. Ошибочная оценка соответствия особенно легко возникает, если в «эффекте суммации» участвует более двух веществ. Как видно из *табл. 2*, при измеренной концентрации 2-х веществ на уровне 0,3-0,4 ПДК и $\delta_1, \delta_2 = 40\%$ риск β_{Σ} достигает 18%-20%, даже если концентрация третьего вещества 0,2-0,3 ПДК. А если C_3 также увеличивается до 0,3-0,4 ПДК, то $\beta_{\Sigma} \sim 50\%$.

Представляет интерес оценить влияние «эффекта многокомпонентности» на надежность заключений о соответствии воды установленным требованиям. Для этого сравнивались значения β_{Σ} систем с разным m при постоянной суммарной относительной концентрации загрязняющих веществ c_{Σ} и единой относительной погрешности измерения $\delta = 40\%$. Как видно из *табл. 3*, в этом случае возникает парадоксальная на первый взгляд ситуация: если концентрации компонентов близки между собой, то риск ложных заключений уменьшается с увеличением числа компонентов в системе.

Эффект связан с тем, что входящее в выражение для β_{Σ} значение среднеквадратического отклонения рассчитывается по формуле, нелинейно зависящей от количества компонентов:

$$\sigma = \frac{1}{z_p} \sqrt{\sum_{i=1}^m \delta_i^2 c_i^2}$$

где z_p – квантиль функции распределения истинной концентрации вещества для заданной доверительной вероятности. По той же причине погрешность Δ пропорциональна концентрации загрязняющего вещества в случае его непосредственного (прямого [11]) измерения. Если же оценивается суммарная погрешность Δ_{Σ} нескольких компонентов, то ее рост отстает от роста суммарной концентрации загрязняющих веществ, поскольку осуществляется путем сложения под квадратным корнем значений погрешности, возведенных в квадрат. Коэффициент отставания достигает своего максимального значения \sqrt{m} в случае равенства погрешностей всех Δ_i , что, естественно, объясняется

Таблица 3

Вероятность ложных заключений о несоответствии при $m=2$

c_1 c_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\pm \delta_1 = \pm 30\%, \pm \delta_2 = \pm 30\%$									
0,1									50
0,2								50	23,5
0,3							50	22	8
0,4						50	20,4	7	< 2,5
0,5					50	20	6	< 2,5	< 2,5
0,6				50	20	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7			50	20,4	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8		50	22	7	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	50	23,5	8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1	25	10	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$\delta_1 = 35\%, \delta_2 = 40\%$									
0,1									50
0,2								50	27
0,3							50	26	12
0,4						50	25	11	4,5
0,5					50	24,5	10	4	< 2,5
0,6				50	25	10,5	4	< 2,5	< 2,5
0,7			50	26	11	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8		50	28	13	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	50	29	14	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$\delta_1 = 40\%, \delta_2 = 40\%$									
0,1									50
0,2								50	29
0,3							50	28	15
0,4						50	27	13	6
0,5					50	26	12	6	3
0,6				50	26	12	5	< 2,5	< 2,5
0,7			50	27	12	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8		50	28	13	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	50	29	15	6	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,0	31	16	8	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,1	18	9	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2	11	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,4	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5

необходимостью проведения m независимых равнозначных [11] измерений для оценки искомой суммарной погрешности. По мере увеличения разброса между значениями Δ_i и, следовательно, их удельных вкладов в Δ_Σ коэффициент отставания уменьшается вплоть до единицы вследствие увеличения доли неравнозначных (по Δ_i) измерений.

В ситуации 3 принимается заключение о несоответствии исследуемой воды установленным требованиям с риском ошибки α_Σ (табл. 3). Эта величина, в отличие от β_Σ (табл. 1), стремится к своему предельному значению 50 % «сверху» по мере снижения концентрации загрязняющих веществ, но, как и β_Σ , тем быстрее, чем больше погрешность измерения. Только при $c_1+c_2 > 1,2$ и характеристиках погрешности $\delta_1, \delta_2 < 20\%$, характерных для малоопасных загрязняющих веществ, заключения о несоответствии можно считать установленными надежно. А при типичных для основных токсикантов погрешностях $\delta_1, \delta_2 \sim 30-40\%$ и $c_1 + c_2 \leq 1,2$ риск α_Σ увеличивается от ~20 % вплоть до предельных 50 % - значения, при котором правильные и ложные заключения принимаются с практически одинаковой вероятностью.

Пример 3. Измеренные концентрации хлороформа и бромформа в питьевой воде равны $C_1 = 0,06$ мг/дм³, $C_2 = 0,09$ мг/дм³, так что $c_1 = 0,3$, $c_2 = 0,9$, $c_\Sigma = 1,2 > 1$. Поэтому делается заключение о несоответствии воды установленным требованиям. Оценить вероятность того, что это заключение ложно.

Решение. В данном случае, $\delta_\Sigma = 0,38$, $c_\Sigma - \delta_\Sigma = 1,2 - 0,38 = 0,82 < 1$. Следовательно, реализуется ситуация 3, и, как видно из табл. 3 при значениях δ , приведенных в примере 1, искомая $\alpha_\Sigma = 14\%$.

Ложное заключение о несоответствии воды установленным требованиям особенно вероятно, если в «эффекте суммации» участвует более двух веществ. Даже если концентрация третьего вещества только 0,1-0,2 ПДК, то при концентрации двух других веществ на уровне 0,4-0,6 ПДК и $\delta_{1,2,3} = 40\%$ ложное заключение о несоответствии может быть



Таблица 4

Вероятность ложных заключений о несоответствии при $m=3$ и $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 40\%$

c_1 c_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$c_3 = 0,1$									
0,1								50	29
0,2							50	27	14
0,3						50	27	12	6
0,4					50	26	12	5	< 2,5
0,5				50	24	11	5	< 2,5	< 2,5
0,6			50	25	10	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7		50	26	11	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	50	27	12	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	29	14	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_2 = 0,2$									
0,1							50	27	14
0,2						50	25	12	6
0,3					50	24	10	4	< 2,5
0,4				50	23	9	3,5	< 2,5	< 2,5
0,5			50	23	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6		50	30	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	50	25	24	3,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	27	12	10	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	14	6	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_3 = 0,3$									
0,1						50	26	12	6
0,2					50	24	10	4	< 2,5
0,3				50	22	9	3	< 2,5	< 2,5
0,4			50	22	8	2,7	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,5		50	22	8	2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6	50	24	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	26	10	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	12	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_3 = 0,4$									
0,1					50	24	11	5	< 2,5
0,2				50	23	9	3,5	< 2,5	< 2,5
0,3			50	22	8	2,7	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,4		50	22	7	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,5	50	23	8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6	25	9	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	11	3,5	2,7	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_3 = 0,5$									
0,1				50	24	10	4	< 2,5	< 2,5
0,2			50	23	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,3		50	22	8	2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,4	50	23	8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,5	24	9	2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6	10	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5

принято с вероятностью $\alpha_\Sigma \approx 20\%$ (табл. 4). При концентрации всех трех веществ на уровне 0,3-0,4 ПДК вероятности правильных и ложных заключений оказываются практически равными. В ситуации 4 заключение о несоответствии воды установленным требованиям принимается с вероятностью ошибки $\alpha_\Sigma = (1-P)/2 \leq 2,5\%$.

Пример 4. Измеренная концентрация хлороформа в питьевой воде 0,12 мг/дм³, а бромформа 0,08 мг/дм³. Следовательно, $c_1 = 0,6$, $c_2 = 0,8$, $c_\Sigma = 1,4$, т.е. больше единицы, и установленные требования нарушены. Можно ли считать это заключение надежным?

Решение. Поскольку здесь $\delta_\Sigma = 0,38$, то $c_\Sigma - \delta_\Sigma = 1,4 - 0,38 = 1,02$. Поэтому реализуется ситуация 4, и заключение о несоответствии следует считать установленным надежно.

Заключение

Таким образом, вследствие погрешности измерений в окрестности значений c_Σ , удовлетворяющих условию

$$\sum_{i=1}^m c_i = \sum_{i=1}^m C_i / \text{ПДК}_i = 1,$$

формируется область возможного принятия ложных заключений о соответствии воды установленным требованиям. Эта область расширяется по мере увеличения количества загрязняющих веществ, участвующих в «эффекте суммации» и роста приписанных характеристик погрешности.

Уже при $m=2-3$ и характерной для многих распространенных загрязняющих веществ погрешности измерений (0,3-0,4) ПДК корректное заключение о соответствии может быть сделано только при условии, что сумма $c_1 + c_2 + c_3$ не превышает 0,7-0,8, а о несоответствии – если эта сумма больше 1,3–1,4. При $m>3$ и измеренной концентрации в пределах (0,5-0,9) ПДК, вероятности правильной и ложной оценки соответствия могут оказаться практически равными.

Примечание. Предложенная методика оценки соответствия распространяется на вещества однонаправленного действия одинакового класса опасности. Некоторое расширение области применения методики возможно, если распространить эффект суммации на смеси веществ разных классов опасности так, как это практикуется при нормировании качества воздушной среды [12, 13]:

$$c_\Sigma = \sum_{i=1}^m (c_i)^{x_i} = \sum_{i=1}^m (C_i / \text{ПДК}_i)^{x_i} \leq 1,$$

где $x_i \geq 1$ – эмпирические коэффициенты, подлежащие определению в гидробиологии.

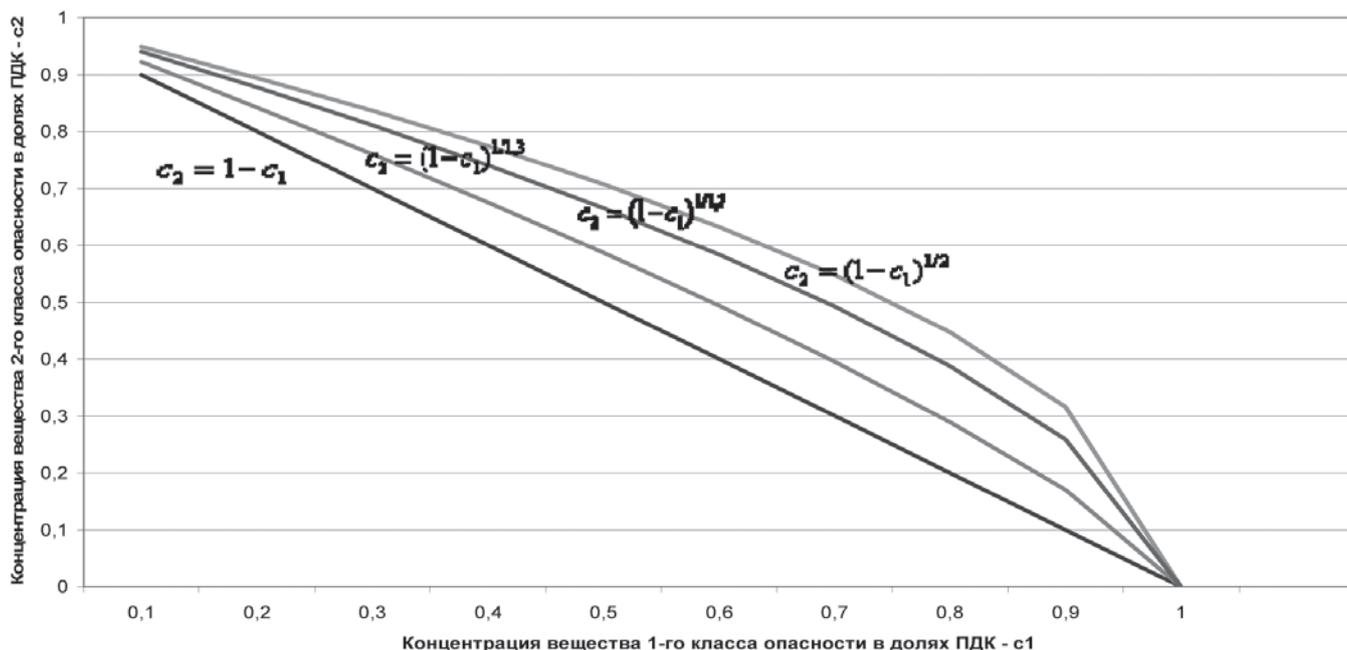


Рис 1. Допустимые значения концентрации вещества 2-го класса опасности c_2 в зависимости от концентрации вещества 1-го класса опасности c_1 .

В области $c_i \leq 1$, представляющей практический интерес для оценки соответствия воды, включающей смесь загрязняющих веществ, x_i тем больше, чем меньше токсичность вещества. Из рис. 1 видно, каким образом расширяется область допустимых значений концентрации i -го вещества при увеличении этого коэффициента в диапазоне 1...2.

Если $c_\Sigma = c_1 + c_2^2$, то дисперсии функций распределения концентрации могут быть записаны аналитически:

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{4} \cdot \delta_1^2 \cdot c_1^2, \quad \sigma_2^2 = \left(\frac{1}{8} \delta_2^4 + \delta_2^2\right) c_2^4$$

Таблица 5

Вероятность ложных заключений о соответствии показателей качества воды правилу $c_1 + c_2^2 \leq 1$ при $\delta_1 = \delta_2 = 30\%$

$c_1 \rightarrow$ $c_2 \downarrow$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	5,7	25
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,6	18,6	47
0,316	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,3	21	50
0,447	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3	20	50	
0,548	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4,5	22	50		
0,632	< 2,5	< 2,5	< 2,5	7	24	50			
0,707	< 2,5	2,5	10	27	50				
0,775	5	14	30	50					
0,838	17,6	32	50						
0,894	34	50							
0,95	50								

Соответствующие значения величины β_Σ приведены в табл. 5. Видно, что допустимая для принятия надежного решения о соответствии концентрация менее опасного вещества (c_2) увеличивается по сравнению с рассмотренным ранее случаем обычного уравнения суммы (табл. 1) тем заметнее, чем больше c_1 . Если при $c_1 = 0,1$ эта область ограничена точкой $c_2 \sim 0,7$ в обоих случаях, то при $c_1 = 0,9$ величина c_2 возрастает от 0,1 до 0,3.



Литература

1. Никаноров А.М. Научные основы мониторинга качества вод. С-Петербург: Гидрометеоиздат, 2005. Гл. 9. 576 с.
2. Международный стандарт ИСО/МЭК 17000:2004. Оценка соответствия. Словарь и общие принципы.
3. А.И. Авербух, О.М. Розенталь. Метрологическое обеспечение контроля качества вод. Вода: химия и экология, №2, 2011, с. 60-66.
4. Farkas A. Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site / Farkas A., Salbnki J., Specziбр A. // *Water Research*, 2003. V. 37. P. 959-964.
5. Красовский Г.Н. Гигиенические и экологические критерии вредности в области охраны водных объектов / Г.Н. Красовский, Н.А. Егорова // *Гигиена и санитария*, 2000. № 6. С. 14-16.
6. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
7. СанПиН 2.1.5.980-00 «Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к охране поверхностных вод».

Ключевые слова:

эффект суммации, оценка соответствия, норматив погрешности измерений, приписанная характеристика погрешности, вероятность ложных заключений

8. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
9. МИ 1317-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях продукции и контроле их параметров
10. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией
11. РМГ 29-99. Метрология. Основные термины и определения
12. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
13. ОНД-86. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий.



A.I. Averbukh, O.M. Rozental

CONFORMITY ASSESSMENT OF NATURAL AND DRINKING WATER, TAKING INTO ACCOUNT «THE SUMMATION EFFECT»

Conformity assessment of water is made with error risk which is the result of measurement error. It is established that for regulations adopted in the case of implementation of the "summation effect" for the typical errors attributed to the widespread drinking and natural water toxic pollutants can be assessed according to fairly low-risk only if the measured concentration is significantly different from the MPC. If the concentration of

at least 2 or 3 components lies in the range of $MPC \pm (0,2-0,3) MPC$, then the unknown risks goes up to 50%, which makes the probability of correct and incorrect assessment of compliance is almost equal. At the same time, increasing the number m of pollutants due to the appearance of new impurities involved in the "summation effect" slower rises this risk than that by increasing the concentration of already existing

components of a maximum of \sqrt{m} . Additional risk reduction in the scheme may limit the total content of different substances in the water by adjusting the exponent to which the concentrations are added.

Key words: summation effect, conformity assessment, measurement standard error, error probability of false conclusions