

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ

УДК 556.18+389+626.81+517

ВВЕДЕНИЕ В КВАЛИМЕТРИЮ ВОДЫ

© 2013 г. О. М. Розенталь*, А. И. Авербух**

*Институт водных проблем РАН

119991 Москва, ул. Губкина, 3

E-mail: orosental@rambler.ru

**Институт независимых экспертиз

620010 Екатеринбург, ул. Белинского, 34-312

Поступила в редакцию 12.01.2012 г.

Рассмотрены некоторые важнейшие особенности квалиметрии воды как отрасли научных знаний о количественной оценке качества указанного важнейшего природного компонента планеты в целях встраивания водопользования в рыночную экономику и формирования рынка водохозяйственных услуг. Развита методология расчета и снижения до приемлемого уровня рисков ложных заключений о качестве воды в условиях изменчивости (естественной вариабельности) контролируемых показателей, периодичности измерений и их метрологической погрешности. Предложены принципы установления корректных водных торговых отношений на основе статистического приемочного контроля. На конкретном примере продемонстрирована необходимость апостериорной количественной оценки качества воды и уравнивания рисков поставщика и потребителя.

Ключевые слова: квалиметрия воды, периодичность контроля качества воды, нормы погрешности измерений, относительная погрешность измерений, вероятность ошибочных заключений, предельно-допустимая концентрация, вероятность ошибки 1-го рода, вероятность ошибки 2-го рода, результат измерения

DOI: 10.7868/S0321059613040111

Масштабность водных ресурсов России на протяжении десятилетий создавала иллюзию их неисчерпаемости и возобновляемости. Однако развитие новых общественно-экономических отношений в условиях устаревшей системы регулирования водопользования нарушило природное равновесие. В результате многие водные объекты из источников пресной воды превратились в аккумуляторы загрязнений, а на обжитых промышленных территориях появились “загубленные водоемы” [28]. Исправление ситуации требует встраивания водопользования в рыночные отношения [19, 20]. Но рынок невозможен без достоверной оценки показателей качества любой товарной продукции, в том числе воды. Надежная информация необходима для доказательства соответствия/несоответствия качества продукции установленным требованиям, для гарантии безошибочности водохозяйственных решений и обеспечения партнерских отношений заинтересованных сторон — водопользователей, поставщиков воды, органов власти и общества [2, 26].

Развитие методологии получения, анализа и обобщения количественной информации о каче-

стве — задача теоретической квалиметрии [1, 3, 47]. В свою очередь, прикладная квалиметрия посвящена решению задач измерения показателей качества конкретных объектов. Такова вода, повышенная социальная и практическая значимость которой, а также разнообразие и динамичность (изменчивость, вариабельность) ее состава и свойств при сопоставимости ошибок выборки и погрешности количественных измерений показателей качества — определяют потребность в развитии отдельной предметной области знаний.

Теоретической основой квалиметрии воды являются статистические модели исследования со своими областями применимости и ограничениями, а целью — решение стратегических задач управления водными ресурсами как объектом рыночной инфраструктуры.

Для введения в квалиметрию воды ниже рассмотрены проблемы количественного контроля основных показателей ее качества — содержания загрязняющих веществ.

Метрологическое обеспечение квалиметрии воды включает в себя следующее:

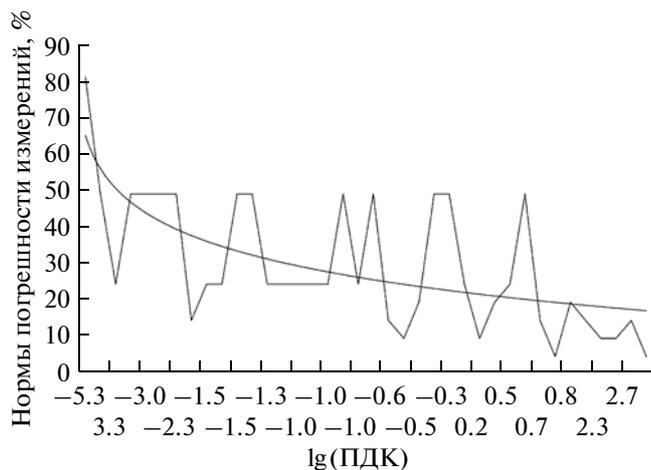


Рис. 1. Зависимость δ_N веществ от их ПДК в природной воде.

обеспечение единства и требуемой точности измерений [11, 34, 42];

создание и применение эталонов контролируемых показателей [8];

разработку системы метрологической прослеживаемости [29];

применение средств измерений утвержденных типов [42];

аттестацию методик измерений [9];

корректное выражение характеристик качества измерений [5, 31].

Аттестованными методиками измерений предусматривается установление границ $\pm\Delta_{\text{изм}}$ приписанной погрешности, в которых искомая величина находится с известной доверительной вероятностью P [31] и которые не должны превышать установленных норм Δ_N [9, 12] в заданном диапазоне концентраций C загрязняющих веществ. Анализ показывает (рис. 1), что для “приоритетных” [38, 39] веществ (бензол, мышьяк, никель, скипидар, стирол и др.), распространенных в природных водах объектов рыбохозяйственного назначения, нормы относительной погрешности $\delta_N = \Delta_N/C$ увеличиваются при снижении предельно-допустимой концентрации (ПДК)¹ в диапазоне (10–80%) (рис. 1). При этом выполняется соотношение $\delta_N = \frac{1}{a + b \lg \text{ПДК}}$, где $a = 0.035$, $b = 0.0062$ для природной воды при

¹ Без нарушения общности рассуждений далее по тексту ПДК используется для обозначения любого норматива качества воды, будь то ориентировочно безопасный уровень воздействия или другая согласованная между поставщиком и потребителем величина.

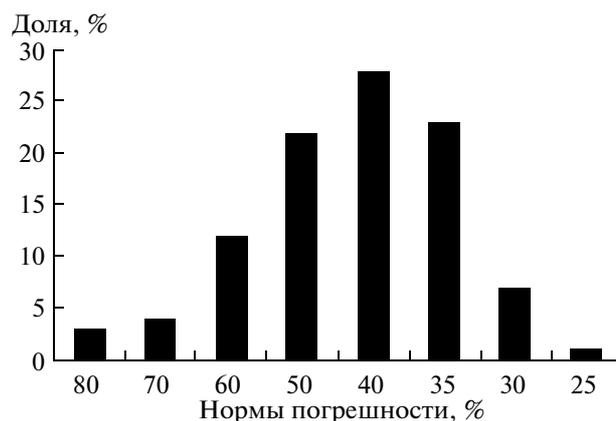


Рис. 2. Доля и веществ в воде, измерение которых по аттестованной методике осуществляется с заданной нормой погрешности.

ПДК > 0.0005 мг/дм³ и $a = 0.047$, $b = 0.0075$ для питьевой воды при ПДК > 0.00005 мг/дм³.

Обратно пропорциональная в целом зависимость δ_N от ПДК легко объяснима: чем меньше ПДК, тем сложнее измерение и тем выше его погрешность. Так, например, измерительный контроль высокотоксичного бенз(а)пирена необходим в диапазоне пониженных концентраций этого вещества в воде: 0.002–0.01 мкг/дм³ [14]. Поэтому приписанная погрешность и норма погрешности измерения здесь составляют соответственно $\delta_{\text{изм}} = 50\%$ [14] и $\delta_N = 70\%$ [12] при $P = 0.95$. Следовательно, если измеренная концентрация этого вещества в воде $C_{\text{изм}} = 0.005$ мкг/дм³, то истинная скорее всего находится в диапазоне 0.0025–0.0075 мкг/дм³, ширина которого равна $C_{\text{изм}}$; отсюда — риски ошибочных заключений о качестве воды и стоимости водопользования. Пусть, например, измерения того же бенз(а)пирена указывают, что масса его сброса в водный объект — 1 т. По “лимитным” нормативам [33], плата за такой сброс — 138 млн руб. Однако с учетом погрешности измерений истинный сброс составляет от 0.3 до 1.7 т, т.е. подлежит взысканию сумма от 41 до 235 млн руб. Подобная неопределенность приводит к разногласиям между органами власти и бизнесом.

Оценка и учет погрешности количественных измерений показателей качества воды актуальны не только в случае бенз(а)пирена, как это видно из гистограммы рис. 2, построенной по результатам анализа погрешности около тысячи загрязняющих природную воду веществ [6, 7, 30]. Распределение характеризуется хорошо выраженной одномодальностью, причем для 73% веществ ПДК в природной воде заданы в пределах 0.001–

Таблица 1. Вероятность ложного признания соответствия воды

Границы относительной погрешности при $\pm\delta$, %	Результат измерений в долях ПДК (c)					
	0.5	0.65	0.75	0.85	0.90	0.95
	$\Delta_{\text{изм}}$					
10	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	15
20	<2.5	<2.5	<2.5	4	13	30
30	<2.5	<2.5	<2.5	12	23	36
40	<2.5	<2.5	5	19	29	40
50	<2.5	<2.5	9	24	32	42
60	<2.5	4	13	28	36	43
70	<2.5	6	17	31	38	44

1.0 мг/дм³ при $\delta_H = 0.3-0.5$ ПДК. Средняя погрешность измерений здесь – 0.4 ПДК (для питьевой воды – 0.3 ПДК), что указывает на необходимость ее оценки и учета при принятии водохозяйственных решений.

Оценка риска ошибочных заключений о качестве воды вследствие погрешности измерений определяется вероятностями ложного признания ее несоответствия установленным требованиям (p) и ложного признания соответствия ($q = 1 - p$). Этот риск существует при любых концентрациях C , однако он не превышает $\frac{1-P}{2} = 0.025$ при $P = 0.95$, т.е. пренебрежимо мал, если норматив ПДК не попадает в интервал $[C - \Delta, C + \Delta]$. Но если ПДК лежит внутри интервала, то, например,

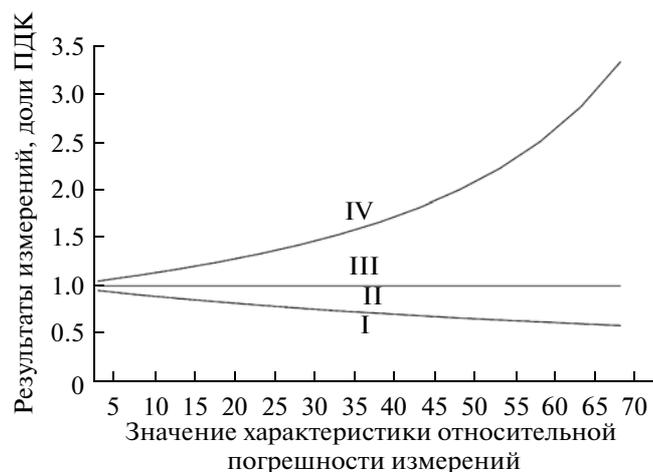


Рис. 3. Разбиение области возможных значений концентрации загрязняющего вещества на подобласти: I – $C < \text{ПДК} - \Delta$, II – $\text{ПДК} - \Delta < C \leq \text{ПДК}$, III – $\text{ПДК} + \Delta > C > \text{ПДК}$, IV – $C > \text{ПДК} + \Delta$.

заключение о соответствии воды делается с риском ошибки $q = \Phi\left(\frac{\text{ПДК} - C}{\sigma}\right)$, где $\sigma = \frac{\Delta}{z_{0.95}}$ – среднеквадратическое отклонение, $z_{0.95} = 1.96$ – квантиль распределения².

Из табл. 1 видно, что при увеличении $\delta_{\text{изм}}$ и C с приближением последней величины к ПДК риск q возрастает практически до 50% – значения, при котором правильные и ложные заключения о качестве воды равновероятны. Тот же вывод справедлив и для p при приближении C к ПДК, на этот раз со стороны $C > \text{ПДК}$.

Пример 1. Определить вероятность ошибочного заключения о соответствии концентрации бериллия в природной воде установленным требованиям, если его измеренная концентрация $C = 0.285$ мкг/дм³, $\delta_{\text{изм}} = 30\%$, а ПДК = 0.3 мкг/дм³.

Решение. Интервал вокруг результата измерений $[0.200, 0.371]$ включает в себя значение ПДК, причем $c = \frac{0.285 \text{ мкг/дм}^3}{0.3 \text{ мкг/дм}^3} = 0.95$. Поэтому в соответствии с табл. 1 $q = 36\%$. Как видно, вероятность ошибки здесь недопустимо высока.

В связи с обнаруженной таким образом повышенной значимостью учета погрешности количественных измерений показателей качества воды на практике полезен рис. 3. Если результат выполненных измерений попадает в подобласти I и IV рисунка, их можно принимать за истинные с заданной $P = 0.95$. Но при попадании результата в подобласти II и III необходимо оценивать риски ошибок.

Пример 2. Определить границы, в которых могут быть сделаны надежные заключения о качестве вод по результатам измерения концентрации 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты (2,4-Д) в питьевой воде.

Решение. ПДК 2,4-Д в питьевой воде – 0.03 мг/дм³ [38], $\delta_H = 40\%$ [12], а δ , установленная методом жидкостной хроматографии [18], в диапазоне концентраций 0.01–0.5 мг/дм³ – 26%. Поэтому границы подобластей находим из уравнений $C = \frac{0.03}{1 \pm 0.26} = 0.0237; 0.0405$ мг/дм³ (табл. 2), причем результатам измерений можно доверять, только если они меньше 0.8 ПДК или больше 1.3 ПДК.

² В связи с тем, что на значение этих показателей оказывает влияние большое количество факторов, здесь и далее, согласно центральной предельной теореме, предполагается нормальный закон распределения [4].

Таким образом, в окрестности ПДК формируется область, в которой вероятны ложные заключения о качестве воды по результатам измерений. Границы между областями “доверия” и “недоверия” результатам измерений: $C_{\text{гран}} = \frac{1}{1 \pm 0.01\delta}$ не-симметричны относительно линии $c = 1$. Так, при $\delta_{\text{изм}} = \pm 5\%$ они лежат на уровнях 0.95 и 1.05 ПДК, а при $\delta_{\text{изм}} = \pm 70\%$ – на уровнях 0.59 и 3.33 ПДК соответственно. Однако в целом риск ошибочных заключений тем выше, чем больше погрешность измерений (в свою очередь, возрастающая с уменьшением ПДК). Так, если $\delta_{\text{изм}} = 10\%$, риск следует учитывать при $C_{\text{изм}} = 0.9–1.2$ ПДК, а если $\delta_{\text{изм}} = 70\%$, то в диапазоне на порядок более широком: $C_{\text{изм}} = 0.6–3.3$ ПДК.

Последнее заключение подчеркивает актуальность квалиметрии воды и ее методов, без применения которых высокая вероятность ошибочных управленческих решений (причиняющих в разных случаях экологический или экономический вред) исключает рыночное регулирование водопользования. Это тем более очевидно при необходимости оценки комплексного показателя качества воды, содержащей многие загрязняющие вещества.

Квалиметрия воды как многокомпонентной системы зависит от форм нахождения в ней загрязняющих веществ и от характера их взаимодействия. Так, 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 [24, 50]. Поэтому поставленную задачу можно решить только для веществ одностороннего токсического действия, создающих описанный в биологии “эффект суммации” [24, 26, 46]. Таковы, например, группы соединений:

аммиак, аммонийные ионы, нитриты, нитраты; ртуть и ее органические соединения;

хлороформ, бромформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан.

Для $i = 1, 2 \dots m$ компонентам суммарная допустимая концентрация в воде таких соединений:

$$c_{\Sigma} = \sum_{i=1}^m c_i = \sum_{i=1}^m C_i / \text{ПДК}_i \leq 1 \text{ [38, 39].}$$

Ограничимся определением риска ошибочной оценки соответствия воды для двух веществ, удовлетворяющих указанному требованию, полагая, что для случая $m > 2$ достаточно простой итерации: при выполнении условия $c_{\Sigma} = c_{1+2} = c_1 + c_2 \leq 1$ про-

Таблица 2. Границы подобластей концентраций 2,4-Д (I–IV) и соответствующие вероятности ошибок q и p

Подобласть	Диапазон значений, мг/дм ³	Вероятность ошибок, %
		q
I	0.01–0.0237	≤2.5
II	0.0237–0.03	2.5–50
		p
III	0.03–0.0405	50–2.5
IV	0.0405–0.50	≤2.5

веряется справедливость неравенства $c_{\Sigma} = c_{1+2} + c_3 \leq 1$ и т.д.

Истинная концентрация i -го компонента лежит в диапазоне $C_i \pm \Delta_i$ [5], 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.

Знание c_{Σ} и Δ_{Σ} позволяет оценить риски ложных заключений о нарушении установленных требований (p_{Σ}) и об их выполнении (q_{Σ}). Так, для нормального распределения результатов измерений

$$p_{\Sigma} = \Phi\left(\frac{1 - c_{\Sigma}}{\sigma_{\Sigma}}\right), \text{ где } \sigma_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{\text{ПДК}_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{\text{ПДК}_2^2}} = \frac{\Delta_{\Sigma}}{z_p}.$$

При этом снова, как на рис. 3, могут быть выделены 4 поддиапазона концентраций, среди которых наибольшие риски ошибочных заключений характерны для 2-го и 3-го, для которых норматив ПДК попадает в диапазон $C_{\Sigma} \pm \Delta_{\Sigma}$.

В частности, видно из табл. 3, что если $c_1 + c_2 \leq 0.9$, то заключение о соответствии можно считать установленным надежно только при условиях $\delta_1, \delta_2 \leq 20\%$. По мере увеличения погрешности измерений такая уверенность сохраняется, только если суммарная концентрация веществ еще ниже. Например, если $\delta_1 = \delta_2 = 30\%$, то надежное заключение возможно при условии $c_1 + c_2 \leq 0.8$, а если $\delta_1 = \delta_2 = 40\%$, то требуется $c_1 + c_2 \leq 0.7$. Остается лишь сожалеть, что приведенные невысокие погрешности характерны для малоопасных загрязняющих веществ, тогда как для важнейших токсикантов, относительные характеристики погрешности которых повышены, вероятность ошибочной оценки соответствия велика. Даже если δ_1, δ_2 возрастают до величины усредненной погрешности для приоритетных загрязняющих веществ в природной воде (40%) от той же вели-

Таблица 3. Вероятность ложных заключений о соответствии, $m = 2$

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 концентрации первого вещества $\pm\delta_1 = 20\%$, второго вещества $\pm\delta_2 = \pm 20\%$									
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								

чины в питьевой воде (30%), то при $c_1 + c_2 = 0.9$ величина q_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 управленческие решения по результатам контроля – ненадежными.

Пример 3. Измеренные концентрации хлороформа и бромформа в питьевой воде составляют: а) 0.12 и 0.03 мг/дм³, т.е. $c_1 = 0.6, c_2 = 0.3, c_\Sigma = 0.9$; 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 делаются заключения о соответствии воды установленным требованиям. Оценить вероятность того, что эти заключения ложны.

Решение. Следуя правилам расчета, приведенным в примере 1, получаем, что в случае “а” $\Delta_\Sigma = 0.24, c_\Sigma - \Delta_\Sigma = 0.9 - 0.24 = 0.66 < 1, c_\Sigma + \delta_\Sigma = 1.14 > 1$. В соответствии с табл. 6 искомая вероятность $q_\Sigma = 20\%$. В случае “б” $\Delta_\Sigma = 0.26, c_\Sigma - \Delta_\Sigma = 0.64, c_\Sigma + \Delta_\Sigma = 1.16 > 1$, поэтому $q_\Sigma = 22\%$. 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.

“Эффект суммации” своеобразно влияет на величину q_Σ при постоянных значениях погрешности и суммарной концентрации веществ c_Σ . Из табл. 4 видно, что 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 q_Σ среднеквадратическое отклонение рассчитывается по формуле, нелинейно зависящей от количества

компонентов: $\sigma = \frac{1}{z_p} \sqrt{\sum_{i=1}^m \delta_i^2 c_i^2}$. По той же причине погрешность Δ пропорциональна концентрации загрязняющего вещества, только если имеется в виду его непосредственное (прямое) измерение. Если же оценивается суммарная погрешность нескольких компонентов, то ее рост “отстает” от роста суммарной концентрации веществ. “Коэффициент отставания” достигает своего максимального значения (\sqrt{m}) при равенстве погрешностей всех компонентов.

В целом учет погрешности количественных измерений показателей качества воды исключительно значим для обеспечения известных рисков

Таблица 4. Риски ложных заключений о соответствии для одно- и многокомпонентных систем с различным соотношением между $c_i, \delta = 40\%$

$\sum_1^m c_i$	m	c_i	$Q_\Sigma, \%$
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

Таблица 5. Оптимальное число измерений загрязняющего вещества (за контролируемый период)

$S_{отн}$	Наименование загрязняющего воду вещества				
	Кобальт	Хром (Cr ³⁺)	Бензол	Тетрахлорметан	Бифенилы
	ПДК, мг/дм ³				
	0.1	0.05	0.01	0.006	0.001
	$\pm \delta_{изм}, \%$				
	25	27	31	33	41
Оптимальное число выборочных измерений, n					
0.1	1	1	1	1	1
0.5	16	14	10	9	6
1.0	62	53	40	36	23
1.5	139	119	90	80	52
2.0	246	211	160	142	92
4.0	984	844	640	565	366

Таблица 6. Результаты ежеквартальных измерений концентрации меди в двух лабораториях, полученные при параллельном отборе проб

Лаборатории	Концентрации меди, мг/дм ³				
1-я	1.25	1.23	0.99	1.08	$\bar{C}_1 = 1.14$
2-я	1.02	0.93	0.84	0.91	$\bar{C}_2 = 0.92$

ошибочных водохозяйственных решений, минимизация уровня которых необходима при формировании водных торговых отношений. Показано, что заключения о соответствии/несоответствии воды установленным требованиям могут приниматься с равными вероятностями не только при попадании концентрации веществ в окрестность ПДК, то также и в ситуации, когда учитывается многокомпонентность системы, особенно если в “эффекте суммации” участвует более двух веществ. Так, при измеренной концентрации двух веществ 0.3–0.4 ПДК и $\delta_1, \delta_2 = 40\%$ риск q_Σ достигает 18–20%, даже если концентрация третьего вещества составляет 0.2–0.3 ПДК. А если концентрация третьего вещества увеличивается до уровня концентраций первых двух, то $q_\Sigma \sim 50\%$, так как сумма $c_1 + c_2 + c_3$ становится практически равной единице.

Оценка погрешности количественных измерений позволяет осознанно подходить к учету возможной ошибочности заключений о качестве, к риску принятия неверных водохозяйственных решений и причинения водно-экологического вреда. При необходимости возможны решения о переходе к более точным методикам измерений или проведении повторных исследований. Эти возможности рассмотрены ниже в связи с исследованием более общей задачи квалиметрии воды – контроля качества с учетом погрешности измерений и их периодичности в условиях интенсивной пространственно-временной изменчивости контролируемых показателей.

Совместный учет ошибок выборки и погрешности измерений требует, прежде всего, исследования правил периодического контроля показателей ее качества. Известно жесткое регулирование периодичности отбора проб для анализа сырья, полупродуктов и продукции в промышленности, где риск брака составляет доли процента [50]. Ничего подобного нет в практике водопользования, хотя здесь опасности нарушения установленных требований, как правило, значительно выше. Так, в р. Исеть (бассейн р. Обь) в промышленной зоне Свердловской области концентрация тяжелых металлов в течение дня может изменяться в разы. Тем не менее частота отбора проб для контроля состава и свойств воды здесь такая же, как на крупной реке, где эти показатели почти не изменяются месяцами. Таково следствие нарушения правил [10, 15, 21, 25], предусматривающих установление периодичности контроля вод после предварительных исследований изменчивости показателей качества.

Корректная квалиметрия предполагает задание приемлемой для рынка воды и водохозяйственных услуг статистической погрешности или ширины доверительного интервала $\Delta_{\text{выб}}$. Периодичность приемлема с доверительной вероятностью P , если ошибка выборки, равная $\Delta_{\text{выб}}/2$, не меньше разности между средним значением искомого показателя в выборке \bar{C} и математическим ожиданием генеральной совокупности (в водном объекте) μ : $|\bar{C} - \mu| \leq \Delta_{\text{выб}}/2$. Для нормального распределенного контролируемого показателя это неравенство выполняется при $\Delta_{\text{выб}} = \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} u_p$, где n – число контрольных проб. Поскольку при $P = 0.95$ $u_p = 1.96$, для надежного контроля качества вод необходимо выполнение условия:

$$n \geq \left[\left(\frac{2 \times 1.96 \sigma}{\Delta_{\text{выб}}} \right)^2 \right] \quad [15].$$
 Пусть, например, требуется, чтобы ошибка выборки не превышала $0.1\bar{C}$, а измеренное $\sigma = 0.2\bar{C}$. Тогда $n \geq 64$. Если указанное значение σ сохраняется в течение месяца, то пробы следует отбирать не реже, чем два раза в день, если в течение года, – то раз в 6 дней и т.д.

Совместно ошибка выборки и погрешность измерений создают суммарную неопределенность, в единицах \bar{C} равную $\delta = \sqrt{\delta_{\text{выб}}^2/4 + \delta_{\text{изм}}^2}$ [35, 36]. При этом надежность заключения о соответствии/несоответствии качества воды установленным требованиям зависит от δ , а также от близости среднего результата измерений к нормативу ПДК (табл. 1). Это видно из рис. 4, где приведены вероятности ложных заключений о соответствии (область слева от максимума вероятности, равного 50%) и несоответствии (область справа). Крылья кривых снижаются в обе стороны от ПДК тем медленнее, чем больше $\delta_{\text{изм}}$, и тем быстрее, чем меньше отношение $\delta_{\text{выб}}/\delta_{\text{изм}}$. Поэтому неэффективно увеличение частоты контроля при повышенной погрешности измерений или снижение этой погрешности при редких измерениях. Условие $\delta_{\text{выб}} \sim 2\delta_{\text{изм}}$ представляется оптимальным. При этом суммарная неопределенность δ на 40% превышает характеристику погрешности $\delta_{\text{изм}}$ и определяет наименьшую область значений концентрации (среди всего семейства областей, определяемых соотношением $\delta_{\text{выб}} \sim 2\xi \delta_{\text{изм}}$, $\xi \geq 1$), при попадании результата измерений в которую вероятность принятия ошибочного решения о соответствии/несоответствии превышает 2.5%.

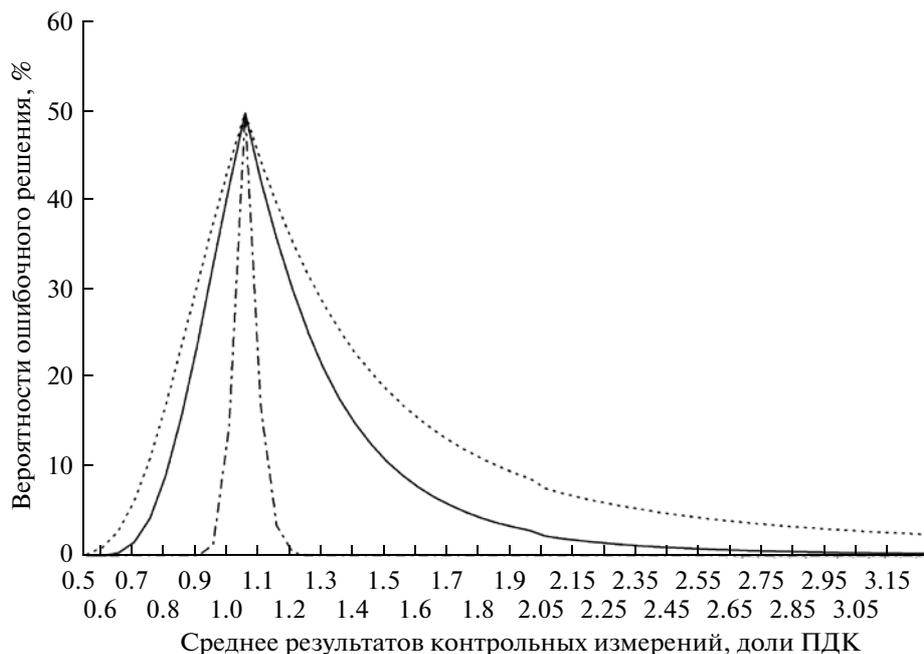


Рис. 4. Вероятности ложных заключений о качестве воды при $\delta_{\text{изм}} = 30\%$. $\delta_{\text{выб}}/\delta_{\text{изм}} = 2$ (сплошная линия), 4 (штриховая), 10 (пунктирная).

В практических целях полезна табл. 5, где приведено число $n = \left(\frac{1.96 \times 2S_{\text{отн}}}{\delta_{\text{изм}}}\right)^2$ контрольных измерений с учетом их погрешности для 47 приоритетных загрязняющих веществ в питьевой воде. (Расчет периодичности контроля качества воды осуществляется для периода, в течение которого изменчивость контролируемого показателя ($S_{\text{отн}}$) остается постоянной.)

Проектирование производства водоемкой продукции, строительство гидротехнических сооружений или водохранилищ, планирование сбросов загрязняющих веществ и другие виды водохозяйственных услуг требуют прогноза качества вод [40, 41], который часто делают по результатам выборочного контроля методом экстраполяции. Этот метод может считаться надежным только в тех случаях, когда изменение контролируемого показателя за период $T = t_n - t_0$ (между двумя очередными моментами отбора проб для анализа t_0 и t_n) незначимо. Распространим его на случай, когда директивно устанавливаемое значение T [27, 38, 51] превышает отрезок времени T между t_{i+1} и t_i , в течение которого изменением контролируемого показателя можно пренебречь. Пусть, например, в момент времени, принятый за начальный, измеренная концентрация отвечает установленным требованиям. Тогда истинная концентрация удовлетворяет им с вероятностью K_1 , а за период $T > \Delta T$ — с

вероятностью $K = K_1 K_2 \dots K_i K_{i+1} \dots K_N$, где N — целая часть отношения $\frac{T}{\Delta T}$.

Пример 4. С какой вероятностью справедлив прогноз о том, что качество подземных вод в течение предстоящего года будет нормативным, если ежемесячные наблюдения в прошедшие годы указывают, что концентрация загрязняющего вещества статистически стабильна и меньше ПДК с вероятностью $K_1 = 0.97$ (случай “а”) или $K_1 = 0.60$ (“б”)?

Решение. Статистическая стабильность показателя качества означает, что в течение всего периода (12 месяцев) $K_1 = K_2 \dots = K_{12}$. Поэтому искомая вероятность в случае “а” $K = K_1 K_2 \dots K_{12} = 0.97^{12} = 0.7$, в случае “б” $K = 0.60^{12} = 0.002$. Следовательно, при условиях примера относительно уверенно прогнозировать можно только в случае “а”.

Изложенный материал свидетельствует о существовании целого ряда факторов: погрешности измерений, ошибки выборки, эффекта многокомпонентности, под влиянием которых оценка качества воды может быть ложной. Шансы правильной оценки увеличиваются при оценке несколькими лабораториями, например государственного и производственного контроля.

³ Даны реальные значения вероятности, например $K_1 = 0.975$ при $C_0 = 0.65$ ПДК и $\pm\delta = 55\%$ или $K_1 = 0.60$ при $C_0 = 0.95$ ПДК и $\pm\delta_0 = 40\%$.

Таблица 7. Результаты измерений концентрации меди, полученные 2-й лабораторией в течение года

Номер результата измерений	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Результаты измерений, мг/дм ³	1.03	0.83	1.02	0.93	1.04	0.93	0.78	0.86	0.84	1.02	0.85	0.91
\bar{C}_2	0.92											

Методология оценки качества воды по результатам измерений нескольких лабораторий – необходимый элемент рынка воды и водохозяйственных услуг [19, 35]. Если 1-я лаборатория (государственного контроля) фиксирует сверхнормативное загрязнение водного объекта ($C_1 > \text{ПДК}$), а 2-я лаборатория (водопользователя) – нормативное ($C_2 \leq \text{ПДК}$), то принимается средний результат $\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$, после чего оценка соответствия должна осуществляться с учетом погрешности измерений и ошибок выборки в соответствии с ранее описанными приемами.

Ситуация меняется, если лаборатории выполнили разное количество измерений, например 1-я – n_1 , а 2-я – n_2 . Тогда при прочих равных условиях уровень доверия к результатам измерений определяется соответствующими весовыми коэффициентами: $\lambda = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = \frac{\Delta_2^2}{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}$ и $1 - \lambda$, и наиболее правдоподобен средневзвешенный результат: “С” = $\lambda C_1 + (1 - \lambda) C_2$. Дисперсия этой величины $\sigma^2 = \lambda^2 \sigma_1^2 + (1 - \lambda)^2 \sigma_2^2$ должна быть минимальна, т.е. отвечать условию $\frac{d\sigma^2}{d\lambda} = 2\lambda\sigma_1^2 - 2(1 - \lambda)\sigma_2^2 = 0$. Здесь вторая производная $-\frac{d^2\sigma^2}{d^2\lambda} = 2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) > 0$, т.е.

Таблица 8. Примеры зависимости рисков поставщика и потребителя, %, от среднеквадратического отклонения погрешности результатов измерений σ_y

$\mu/\text{ПДК}$	σ_y	σ_x	α	β
0.9	0.10	0.2	11	17
		0.4	7	10
	0.20	0.2	20	28
		0.4	13	18
1.2	0.10	0.2	20	9
		0.4	9	6
	0.20	0.2	30	18
		0.4	18	12

при найденном λ достигается минимальное значение дисперсии.

Учитывая, что $\Delta_1 = \frac{\delta_1 \bar{C}_1}{\sqrt{n_1}}$, $\Delta_2 = \frac{\delta_2 \bar{C}_2}{\sqrt{n_2}}$, получим:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\delta_2 \bar{C}_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2}{\left(\frac{\delta_1 \bar{C}_1}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + \left(\frac{\delta_2 \bar{C}_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2}, \text{ а в случае равенства } \delta_1 = \delta_2 = \delta$$

$$\text{получим } \lambda = \frac{n_1 \bar{C}_2^2}{n_2 \bar{C}_1^2 + n_1 \bar{C}_2^2}; (1 - \lambda) = \frac{n_2 \bar{C}_1^2}{n_2 \bar{C}_1^2 + n_1 \bar{C}_2^2}.$$

Это позволяет корректно оценить С при необходимости сопоставления массивов различающихся результатов.

Пример 5. 1-я лаборатория органа госконтроля обнаружила превышение концентрации меди в питьевой воде и предъявила претензию предприятию-поставщику. Последний не согласился с выводами госконтроля. Он представил результаты измерений производственной 2-й лаборатории, в том числе в пробах, полученных при совместном пробоотборе представителями двух лабораторий. Требуется выполнить экспертизу и разрешить арбитражную ситуацию, рассматривая результаты, приведенные в табл. 6 и 7.

Экспертиза. Установлено, что полученные по единой аттестованной методике измерений [11] результаты оказались различными: у 1-й лаборатории $\bar{C}_1 > \text{ПДК}$, у 2-й – $\bar{C}_2 < \text{ПДК}$, где $\text{ПДК} = 1.0 \text{ мг/дм}^3$.

Также установлено, что расхождение между результатами не превышает абсолютного значения предела воспроизводимости для меди при концентрации 0.050–5.0 мг/дм³ [17]. Например, для первых результатов табл. 14 (столбец 2, строки 1 и 2) это расхождение следующее: $|C_1 - C_2| = 0.23 \text{ мг/дм}^3$, а абсолютное значение предела воспроизводимости: $R = 0.30 \frac{C_1 + C_2}{2} \approx 0.34 \text{ мг/дм}^3$, т.е. $|C_1 - C_2| < R$. Поэтому результаты лабораторий совместимы и могут быть объединены, а в качестве истинного значения концентрации принята средняя величина $(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)/2 = 1.03 \text{ мг/дм}^3$, что

больше ПДК. Поэтому нарушение установленных требований к питьевой воде по меди подтверждается. Этот вывод также не изменяют результаты измерений концентрации меди, приведенные в табл. 7, которые 2-я лаборатория получала в течение года как совместно с 1-й лабораторией, так и самостоятельно. Среднее значение результатов измерений, полученных в течение года, совпадает со средним значением результатов измерений, полученных раз в квартал (совместно с 1-й лабораторией).

Предприятие-поставщик воды не согласилось с выводом первой экспертизы и настояло на необходимости учета повышенной репрезентативности результатов, представленных его лабораторией.

Повторная экспертиза. Было установлено, что за рассматриваемый период (год) лаборатория госконтроля выполнила $n_1 = 4$ измерения концентрации меди в питьевой воде (ежеквартально), а производственная лаборатория 2 – $n_2 = 12$ (ежемесячно). Тогда весовые коэффициенты равны:

$$\lambda = \frac{4 \times 0.92^2}{12 \times 1.14^2 + 4 \times 0.92^2} = 0.18, \quad (1 - \lambda) = 0.82.$$

Поэтому наиболее правдоподобная концентрация (средневзвешенное значение): “С” = $0.18 \times 1.14 + 0.82 \times 0.92 = 0.96$ мг/дм³, и нет оснований считать, что содержание меди в воде – сверхнормативное.

Учет погрешности измерений. Если учесть приписанное значение погрешности измерений $\pm 25\%$ [17], то выводы не будут столь категоричными. Во всяком случае, хотя “С” < ПДК, все же возможно, что реальное содержание меди в воде превышает

ПДК. Вероятность этого: $1 - \Phi\left(\frac{\text{ПДК} - \text{“С”}}{\Delta_{\text{“С”}}/z_p}\right) = 8\%$,

где
$$\Delta_{\text{“С”}} = \sqrt{\lambda^2 \left(\frac{\delta_1 \bar{C}_1}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + (1 - \lambda)^2 \left(\frac{\delta_2 \bar{C}_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2} =$$

$$= \delta \sqrt{\frac{\lambda^2 \bar{C}_1^2}{n_1} + (1 - \lambda)^2 \frac{\bar{C}_2^2}{n_2}} = 0.06 \text{ мг/дм}^3, \text{ т.е. соответствующее значение границ относительной погрешности: } \pm 6\%.$$

Таким образом, оценка качества воды, выполненная по результатам независимых измерений нескольких лабораторий, отличается повышенной достоверностью, но только при условии использования соответствующей методологии ана-

Таблица 9. Примеры зависимости рисков поставщика и потребителя, %, от среднеквадратического отклонения (СКО) разброса контролируемого показателя σ_x и СКО погрешности результатов измерений σ_y

μ/ПДК	α	β	σ _x	σ _y
0.9	16	24	0.2	0.5
	18	23	0.4	0.0
1.0	20	20	0.2	0.5
	20	20	0.4	0.0
1.2	25	14	0.2	0.5
	24	17	0.4	0.0

Таблица 10. Вероятности ошибок 1-го и 2-го рода, %, при контроле качества воды

Иллюстрация	μ/ПДК	σ _x /μ	α			β		
			при δ, %			при δ, %		
			10	20	50	10	20	50
Рис. 2а	2	0.4	~0.1	18	26	~0.001	2	7
Рис. 2б	1.2	0.2	10	20	35	4	9	21
Рис. 2в	1.0	0.07	20	30	42	20	30	42
Рис. 2г	0.8	0.2	2	6	17	18	27	36

лиза результатов. В противном случае заключение может быть противоположно истинному.

Статистический приемочный контроль качества – важнейшее условие формирования рынка воды и водохозяйственных услуг в жилищно-коммунальном комплексе [37], в промышленности [48], в здравоохранении [45] и т.д. Если, как это часто бывает, в серии измерений получены результаты, часть из которых отвечает условию $C_{\text{изм}} \leq \text{ПДК}$, а часть – $C_{\text{изм}} > \text{ПДК}$, то в модели приемочного контроля [4, 23] рассматриваются четыре ситуации со следующими вероятностями:

P_1 – пригодная вода признается пригодной, т.е. $C \leq \text{ПДК}, C_{\text{изм}} \leq \text{ПДК}$;

P_2 – пригодная вода признается непригодной, т.е. $C \leq \text{ПДК}, C_{\text{изм}} > \text{ПДК}$;

P_3 – непригодная вода признается пригодной, т.е. $C > \text{ПДК}, C_{\text{изм}} \leq \text{ПДК}$;

P_4 – непригодная вода признается непригодной, т.е. $C > \text{ПДК}, C_{\text{изм}} > \text{ПДК}$.

Здесь:

$$P_1 = \int_{-\infty}^{\text{ПДК}} \int_{-\infty}^{\text{ПДК}} \varphi(x)\varphi(y-x)dx dy,$$

$$P_2 = \int_{-\infty}^{\text{ПДК}} \int_{\text{ПДК}}^{+\infty} \varphi(x)\varphi(y-x)dx dy,$$

$$P_3 = \int_{\text{ПДК}}^{+\infty} \int_{-\infty}^{\text{ПДК}} \varphi(x)\varphi(y-x)dx dy,$$

$$P_4 = \int_{\text{ПДК}}^{+\infty} \int_{\text{ПДК}}^{+\infty} \varphi(x)\varphi(y-x)dx dy,$$

где $\varphi(x)$, $\varphi(y-x)$ – функции плотности вероятности измеренных значений контролируемого показателя и погрешности результатов его измерений, σ_x , σ_y – соответствующие среднеквадратические отклонения. σ_y – “среднеквадратическое отклонение погрешности измерений – равно верхней границе погрешности измерений, отнесенной к квантилю, соответствующему принятой доверительной вероятности” [9]. Для нормально распределенных $\varphi(x)$ и $\varphi(y-x)$ с математическими ожиданиями μ и ноль выражения под интеграла-

ми приобретают вид: $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma_x^2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} e^{-\frac{(y-x)^2}{2\sigma_y^2}}$, не

позволяющий аналитически вычислить искомые вероятности (в качестве значения математического ожидания генеральной совокупности μ может быть использовано общее среднее арифметическое значение \bar{C}). Результаты численного расчета иллюстрирует рис. 5, на котором при разных значениях σ_x , и σ_y приведены вероятности:

правильных результатов контроля ($P_1 + P_4$) (верхние группы кривых);

ошибочных результатов ($P_2 + P_3$) (нижние группы);

соответствия воды установленным требованиям ($P_1 + P_2$) (группы спадающих кривых только на рис. 5а, 5б);

несоответствия воды установленным требованиям ($P_3 + P_4$) (восходящие кривые на рис. 5а, 5б).

Из рис. 5 видно, что во всех случаях по мере уменьшения разности $|\bar{C} - \text{ПДК}|$ вероятность ошибочных решений увеличивается, а также:

с ростом μ вероятность соответствия воды установленным требованиям ($P_1 + P_2$) уменьшается, а вероятность несоответствия ($P_3 + P_4$) увеличивается (рис. 5а);

при постоянном σ_x вероятность правильных результатов контроля уменьшается, а ложных – увеличивается по мере увеличения σ_y (рис. 5а);

при постоянном σ_y вероятность правильных результатов увеличивается, а ложных – уменьшается по мере увеличения σ_x (рис. 5б);

при уменьшении $\frac{\sigma_x}{\sigma_y}$ вероятность ошибочных заключений увеличивается, а с ростом σ_y их зависимость от $|\mu - \text{ПДК}|$ сглаживается (рис. 5в).

Учет описанных закономерностей необходим участникам договорных отношений при оценке рисков невыгодных для них результатов приемочного контроля. Таков риск поставщика понести ущерб, если годная для использования вода будет признана негодной, и риск потребителя, если негодная вода будет признана годной и использована со всеми вытекающими негативными последствиями. Указанные риски в модели приемочного контроля [4] – это вероятности ошибок

1-го рода $\alpha = \frac{P_2}{P_1 + P_2}$ и 2-го рода $\beta = \frac{P_3}{P_3 + P_4}$.

В случае единичных измерений и оценки C при $P = 0.95$:

при принятии решения о соответствии $\alpha = 0$, $\beta \leq 2.5\%$, если $C \leq \text{ПДК}$ и $C_{\text{изм}} + \Delta \leq \text{ПДК}$; $\alpha = 0$, $\beta \in (2.5-50)\%$, если $C_{\text{изм}} \leq \text{ПДК}$, а $C > \text{ПДК}$;

при решении о несоответствии $\alpha \in (50-2.5)\%$, $\beta = 0$, если $C_{\text{изм}} > \text{ПДК}$, $C \leq \text{ПДК}$; $\alpha \leq 2.5\%$, $\beta = 0$, если $C > \text{ПДК}$ и $C_{\text{изм}} - \Delta > \text{ПДК}$.

В случае групповых измерений риски поставщика и потребителя изменяются подобно зависимостям, приведенным на рис. 1в: увеличиваются по мере роста σ_y при фиксированном σ_x и уменьшаются при увеличении σ_x по сравнению с σ_y . При этом надежность заключения по результатам измерений зависит от соотношения указанных величин. Например, при $\mu = 0.8$ ПДК для меди в питьевой воде (ПДК = 1 мг/дм³, приписанная погрешность измерения $\delta = 50\%$ [12]) 95% контролируемого показателя находятся в интервале 0.4–1.2 мг/дм³, т.е. “в среднем” искомая концентрация – нормативная, но высок риск превышения ПДК (в диапазоне 1.0–1.2 мг/дм³).

Из опущенного здесь детального анализа следует:

если зафиксированы значения $\mu/\text{ПДК}$ и σ_x , то α и β увеличиваются с ростом σ_y , следовательно – и с повышением погрешности измерений;

если зафиксированы $\mu/\text{ПДК}$ и σ_y , то α и β уменьшаются с ростом σ_x , что иллюстрирует табл. 8;

значение $\mu/\text{ПДК} = 1$ является границей, при переходе через которую соотношение между α и β меняется на противоположное, так что $\alpha < \beta$, если $\mu/\text{ПДК} < 1$ и $\alpha > \beta$, если $\mu/\text{ПДК} > 1$, как это видно из табл. 9. Из этой таблицы следует также, что изменение σ_x и σ_y в одно и то же число раз не приводит к изменению α и β при $\mu/\text{ПДК} = 1$, хотя в других

случаях заметны некоторые изменения этих рисков, причем в противоположных направлениях.

при фиксированных значениях σ_x, σ_y с ростом μ величина α возрастает, а β уменьшается, что особенно заметно при пониженных σ_y .

На практике этими выводами целесообразно руководствоваться при подборе экономически оправданных методик и погрешности измерений.

Пример 6. Питьевую воду в госпиталь для инвалидов войн (г. Екатеринбург) поставляет водопроводно-канализационная станция через централизованную систему водоснабжения [22]. На рис. 6а приведены результаты периодического измерения концентрации меди в поставляемой воде. Оценить вероятности правильного и ложного заключений о качестве воды по содержанию в ней меди (ПДК = 1 мг/дм³, $\delta = 50\%$).

Решение. Из рис. 6а следует, что за период наблюдения в двенадцати случаях содержание меди было сверхнормативное и в трех – нормативное, т.е. кажущаяся вероятность нарушения ПДК составила 80%, а соблюдения ПДК – 20%. Таким образом, вода, скорее всего, непригодна для использования по назначению, что становится еще очевиднее при учете погрешности измерения. Количественный анализ показывает, что при условиях примера $P_1 = 8\%, P_2 = 3\%, P_3 = 6\%, P_4 = 83\%$. Поэтому фактическая вероятность нарушения ПДК – 89%, а соблюдения ПДК – 11%.

Пример 7. При условиях примера 6 оценить вероятность ошибок 1-го и 2-го рода, а также возможность управления этой вероятностью при уменьшении погрешности измерения до уровня $\delta = 20\%$ [13] и 10%.

Пояснение. Уменьшения погрешности измерений можно добиться путем их многократных повторений. Если, например, $n = 4$, то средний результат будет получен с погрешностью $\delta_n = \frac{\delta}{\sqrt{n}} = 10\%$.

Решение и обсуждение результатов. Из приведенных выше соотношений для ошибок 1-го и 2-го рода при вероятностях $P_{1,2,3,4}$, найденных в примере 6, оцениваем α и β . Результаты приведены во второй строке табл. 10.

Как видно из табл. 10, в данном случае непригодная в целом вода может быть признана при-

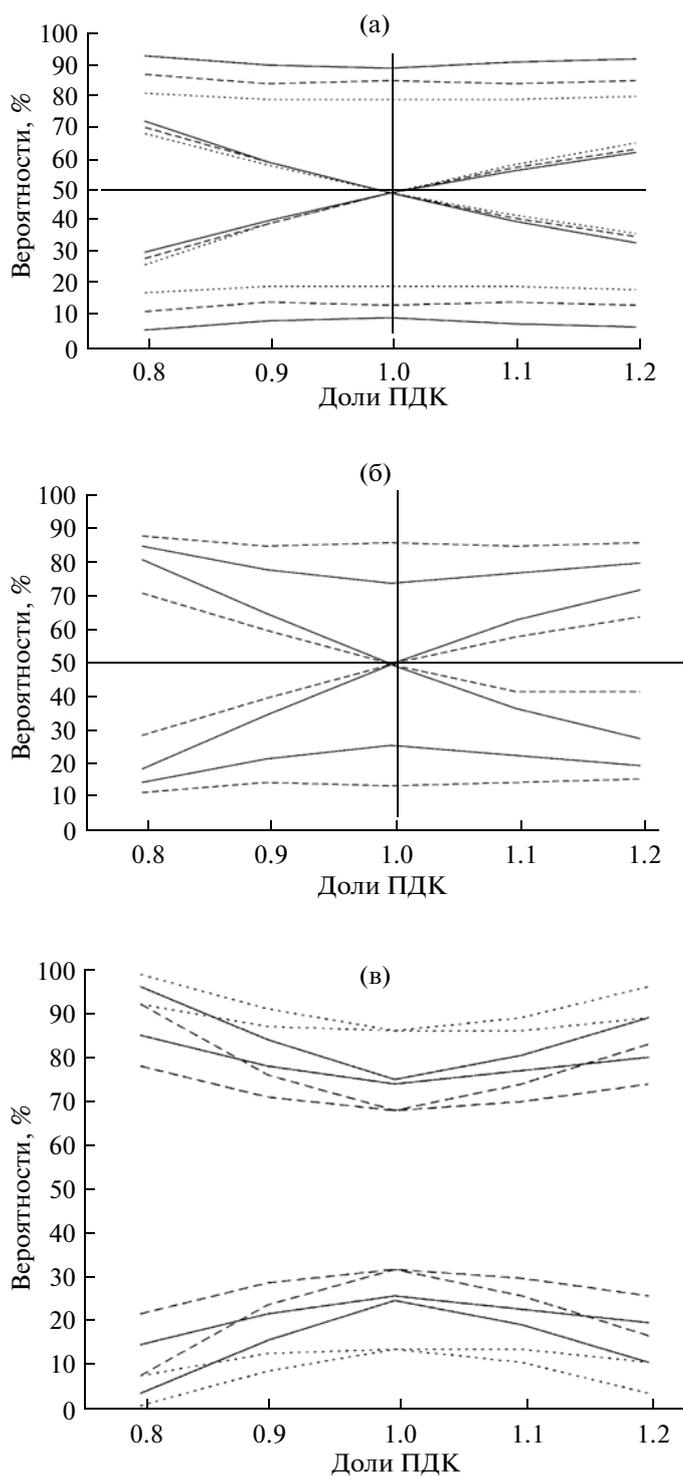


Рис. 5. Вероятность, %, принятия правильных и ложных решений о соответствии/несоответствии воды установленным требованиям в зависимости от концентрации μ загрязняющего вещества, выраженной в долях ПДК. а – $\sigma_x = 0.4$ и $\sigma_y = 0.1$ (сплошная линия), 0.2 (пунктирная), 0.3 (точечная); б – $\sigma_y = 0.2$ и $\sigma_x = 0.2$ (сплошная линия), 0.4 (пунктирная); в – то же в зависимости от соотношения между величинами ($\sigma_x : \sigma_y$) и σ_y , указанными в листинге справа (например, запись 1 : 1–0.1 означает, что $\sigma_x : \sigma_y = 1 : 1, \sigma_y = 0.1$). На части линий заметна некоторая асимметрия их левой (ПДК < 1) и правой (ПДК > 1) ветвей, связанная с тем, что σ_x оценивается в долях μ , а μ – в долях ПДК.

- Безошибочный контроль 1 : 1–0.1
- Ошибки контроля – 1 : 1–0.1
- Безошибочный контроль 1 : 1–0.2
- Ошибки контроля – 1 : 1–0.2
- Безошибочный контроль 2 : 1–0.2
- Ошибки контроля – 2 : 1–0.2
- Безошибочный контроль 1 : 1.5–0.2
- Ошибки контроля – 1 : 1.5–0.2
- Безошибочный контроль 1 : 1.5–0.1
- Ошибки контроля – 1 : 1.5–0.1
- Безошибочный контроль 2 : 1–0.1
- Ошибки контроля – 2 : 1–0.1

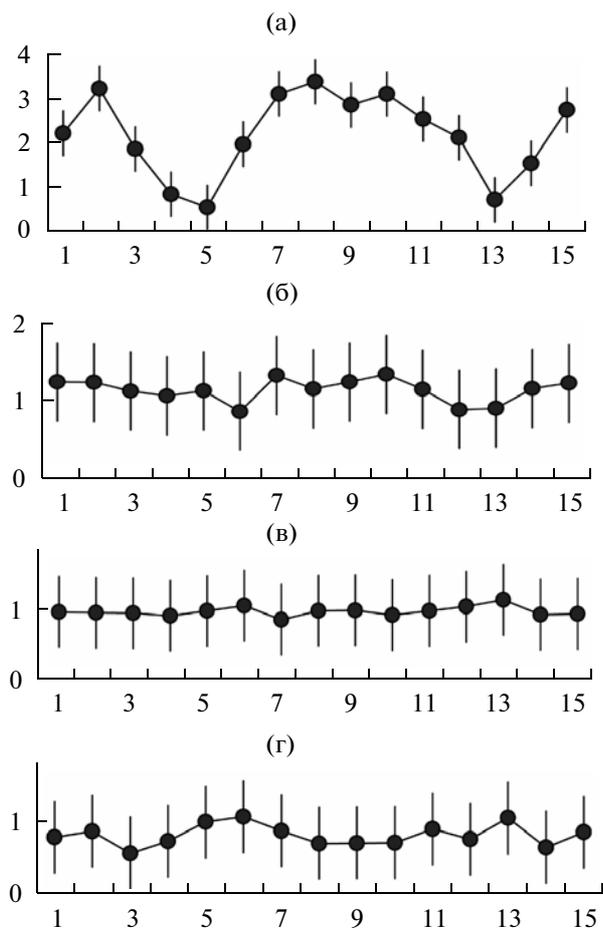


Рис. 6. Результаты ежемесячных измерений концентрации меди (единицы ПДК по оси ординат) в воде в госпитале для инвалидов войн в период с апреля 2000 г. по июнь 2001 г. (соответственно 1–15 по оси абсцисс): исходная концентрация (а), после доочистки на ступенях сорбции (б), электрохимической обработки (б) и обратного осмоса (в). Полосы погрешности приведены при относительной характеристике погрешности $\delta = 50\%$.

годной тем скорее, чем выше погрешность измерений. Но в целом риск потребителя относительно невысок, а риск поставщика велик, поскольку апостериорно его легко “уличить” в нарушении установленных требований.

При характерных для исходной воды повышенных значениях $\mu/\text{ПДК}$ и σ_x/\bar{C} значения α и β быстро снижаются с уменьшением погрешности, так что при $\delta = 10\%$ результаты измерений практически не отличаются от действительных значений контролируемых показателей. Однако обеспечение настолько низкого δ требует либо отказа от контроля опасных компонентов, таких как медь, либо ресурсоемких измерений, что для практики хозяйственно-питьевого водоснабжения обычно неприемлемо.

Пример 8. В связи с низким качеством исходной воды в госпитале было принято решение об ее улучшении. На модельной системе обрабатывались 3 ступени локальной доочистки – сорбционная, электрохимическая и мембранная (низконапорный обратный осмос). Результаты измерений после доочистки приведены на рис. 6б–6г. Оценить вероятность ошибок 1-го и 2-го рода контроля качества воды и выбрать режим доочистки, обеспечивающий наиболее корректные отношения поставщика и потребителя.

Решение. Результаты численных расчетов вероятностей приведены в табл. 10. Видно, что на всех ступенях доочистки (рис. 6б–6г) интервалы, образованные величиной погрешности измерения (для меди $\delta = 50\%$) вокруг результатов измерений, включают в себя значения ПДК. При этом риски поставщика и потребителя сравнительно велики и достигают своего максимума в области $\mu \sim \text{ПДК}$, где даже при $\delta = 10\%$ составляют 20%, а при увеличении δ приближаются к 50% – значению, при котором вероятности принятия правильных и ошибочных решений одинаковы. Соотношение между α и β изменяется одновременно с соотношением между μ и ПДК. Так, в соответствии с ранее полученным выводом, если при заданной погрешности измерения $\frac{\mu}{\text{ПДК}} > 1$, то $\alpha > \beta$, если

$$\frac{\mu}{\text{ПДК}} < 1, \text{ то } \alpha < \beta.$$

Как следует из изложенного, корректные торговые отношения в части поставки воды возникают при условии приемлемой глубины водоочистки (без “переочистки”, как на рис. 6в), что требует приемочного контроля. При его отсутствии поставщик и потребитель поступают неадекватно:

поставщик в стремлении понизить расходы на водоподготовку путем “недоочистки” воды увеличивает собственный риск, фактически обеспечивая выполнение неравенства $\alpha > \beta$;

потребитель в стремлении к безопасности требует “переочистки”, при которой $\alpha < \beta$.

Противоположно направленные тенденции, характерные также и для отношений, возникающих при отведении загрязняющих веществ в составе сточных вод, приводят к арбитражным спорам. При этом чаще всего случается так, что воды (или сбросы), априорно соответствующие установленным требованиям, оказываются несоответствующими. Возможны и противоположные случаи. Так, в упомянутом выше госпитале для инвалидов войн “переочищенная” вода (рис. 6г) оказалась непомерно дорогой и небезвредной. Избежать подобных “перегибов” особенно важно в таких водоемких отраслях хозяйства, как фармацевтика, атомная энергетика и электроника, а также при локальной водоподготовке в детских и лечебных учреждениях. Для этого необходим приемочный контроль качества, который позволяет:

установить ошибку 2-го рода на уровне приемлемой вероятности признания непригодной для использования воды – пригодной;

проанализировать готовность поставщика гарантировать ошибку 1-го рода на уровне, который обеспечивает баланс интересов сторон;

при необходимости снижать α и β путем уменьшения погрешности измерений и ошибок выборки;

согласовать приемлемый для договаривающихся сторон план приемочного контроля воды на основе апостериорных исследований.

ВЫВОДЫ

Значимость квалиметрии воды определяется задачами формирования рынка водохозяйственных услуг и водоемкой продукции [19, 20, 32]. В рыночной экономике воду, не соответствующую договорным или другим установленным условиям, как любую забракованную продукцию, потребитель оплачивать не обязан, тогда как избыточное отведение загрязняющих веществ со стоками, напротив, оплачивается по повышенной ставке. При этом принятое рядом документов [12, 39] “разрешение” принимать результат измерения в качестве истинной концентрации для пользования есть “введение в заблуждение” [44]. Это разрешение означает “частичное игнорирование обстоятельств”, что в соответствии с Арбитражным процессуальным кодексом РФ является основанием для отмены судебного решения за “недоказанностью имеющих значение обстоятельств”. Кроме того, новые изменения в Кодексе РФ об административных правонарушениях [43] повышают ответственность лабораторий за достоверность результатов, что означает необходимость отказа от практики безрискового регулирования водных отношений.

Предложенная в данной работе методология обеспечивает повышение достоверности количественной оценки качества воды в следующих случаях:

при признании воды, соответствующей установленным требованиям, не соответствующей и воды, не соответствующей требованиям, соответствующей вследствие погрешности измерений, в том числе при реализации “эффекта суммации”;

то же с учетом ошибок выборки путем оптимизации периодичности отбора контрольных проб при изменчивости контролируемых показателей;

при различии результатов, полученных независимыми сторонами, например лабораториями производственного и государственного водного контроля, в том числе при необходимости разрешения арбитражных ситуаций;

при поставках воды заданного качества путем учета рисков поставщика и потребителя.

Предложенная методология позволяет:

управлять риском ошибочных заключений о качестве воды по результатам количественных исследований на уровне, “который в данной ситуации считают приемлемым при существующих общественных ценностях” [16];

водопользователю – безоговорочно предъявлять претензию о несоответствии качества воды установленным требованиям, если это подтверждается результатом измерений за вычетом суммарной неопределенности;

поставщику – гарантировать “соответствие”, если это подтверждается результатом измерений с добавлением суммарной неопределенности;

распределять степень суммарной неопределенности с установленными весами между участниками рынка воды.

Предложенная методология является научной основой для разработки соответствующих методов и стандартов прикладной квалиметрии, необходимой для встраивания водопользования в рыночные отношения в условиях нарастания стоимости пресной воды, усиления глобального “водного голода” и расширения списка опасных загрязняющих веществ, поступающих в природные водные объекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абиев Р.Ш.* Основы квалиметрии в химической технике и технологии. СПб.: Изд-во “Менделеев”, 2007. 213 с.
2. Административный регламент Ростехнадзора “По исполнению государственной функции по выдаче разрешений на выбросы, сбросы загрязняющих веществ в окружающую среду” от 31.10.2008. № 288.
3. *Азгальдов Г.Г., Костин А.В., Садовов В.В.* Квалиметрия; первоначальные сведения. М.: Высш. шк., 2010. 145 с.
4. *Александровская Л.Н., Розенталь О.М.* Водно-экологическое нормирование // Вод. ресурсы. 2011. Т. 38. № 1. С. 108–119.
5. Введение к “Руководству по выражению неопределенности измерений” и сопутствующим документам. Оценивание данных измерений / Под ред. Слава В.А., Чуновкиной А.Г. СПб.: Профессинал, 2011. 58 с.
6. ГН 2.1.5.1316-03. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
7. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
8. ГОСТ Р 8.589-2001. Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды. Метрологическое обеспечение. Основные положения.
9. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений”.

10. ГОСТ 17.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
11. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
12. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
13. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
14. ГОСТ Р 51310-99. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена.
15. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.
16. ГОСТ Р 51898-2002. Аспекты безопасности. Правила включения в стандарты.
17. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии.
18. ГОСТ Р 52730-2007. Вода питьевая. Методы определения содержания 2,4-Д.
19. Данилов-Данильян В.И. Вода — стратегический фактор развития экономики России // Вестн. РАН. 2007. № 2. С. 108–114.
20. Данилов-Данильян В.И., Хранович И.Л. Гарантированное водопользование в рыночных условиях // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36. № 2. С. 228–239.
21. ИСО 5667-1:2006. Качество воды. Отбор проб. Ч. 1.
22. Кардашина Л.Ф., Розенталь О.М. Водохозяйственная система свердловского областного клинического психоневрологического госпиталя для ветеранов войн. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 50 с.
23. Кобзарь А.И. Прикладная статистика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 816 с.
24. Красовский Г.Н., Егорова Н.А. Гигиенические и экологические критерии вредности в области охраны водных объектов // Гигиена и санитария. 2000. № 6. С. 14–16.
25. НВН 33-5.3.01-85. Нормативы водного надзора. Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод (Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод).
26. Никаноров А.М. Научные основы мониторинга качества вод. СПб.: Гидрометеиздат, 2005. 576 с.
27. Онищенко Г., Рахманин Ю., Кармазинов Ф. и др. Бенчмаркинг качества питьевой воды. СПб.: Новый журн., 2010. 432 с.
28. Павлюк Т.Е. Загубленная вода // Методы оценки соответствия. 2010. № 2. С. 11.
29. Панева В.И. Система аккредитации аналитических лабораторий (центров) // Методы оценки соответствия. 2011. № 4. С. 6–13.
30. Перечень ПДК рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999.
31. ПМГ 96-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления.
32. Послание Директора МБЗМ Стефана Патерэй к ВМД-2011. <http://www.scsm.marketcenter.ru/News/News.asp?lc=2&NewsID=23191>
33. Постановление Правительства РФ № 344 (от 01.07.2005 с изм. от 08.01.2009) “О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления”.
34. РМГ 29-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Термины и определения.
35. Розенталь О.М., Авербух А.И. Оценка соответствия качества вод установленным требованиям // Вода: химия и экология. 2010. № 11. С. 47–52.
36. Розенталь О.М., Хохлявин С.А. Стандарты и качество оценки соответствия. М.: Стандарты и качество, 2009. 230 с.
37. Руководство по обеспечению качества питьевой воды. Женева: ВОЗ, 2004. Т. 1.
38. 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.
39. СанПиН 2.1.5.980–00. Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к охране поверхностных вод.
40. СанПиН 3907-85. Санитарные правила проектирования, строительства и эксплуатации водохранилищ.
41. СП 2.1.5.1059-01. Гигиенические требования к охране подземных вод.
42. Федеральный закон “Об обеспечении единства измерений” № 102-ФЗ.
43. Федеральный закон “О внесении изменений в Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях” № 237-ФЗ.
44. Федеральный закон “О техническом регулировании” № 174-ФЗ.
45. ФС 42-2998-99. Вода для инъекций во флаконах.
46. Шутиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
47. Azgaldov G.G., Kostin A.V. Applied Qualimetry: Its Origins, Errors and Misconceptions // Intern. J. 2011. V. 18. № 3. P. 428–444.
48. ASTM D 5127-90. Standard guide for electronic grade water obsolete.
49. Farkas A., Salónki J., Specziór A. Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site // Water Research. 2003. V. 37. P. 959–964.
50. George M.L. Lean Six Sigma for Service. How to Use Lean Speed & Six Sigma Quality to Improve Services and Transactions. N.Y.: McGraw-Hill Co., 2003.
51. Walker D. Accuracy and precision in sampling water // ISO Focus. 2006. № 6. S. 21–24.