

# 溢油物理化学性质灰色模式的研究\*

徐恒振 马永安 尚龙生 周传光 李 洪  
姚子伟 张国光 孙育红 吴之庆 杨庆霄

(国家海洋环境监测中心, 大连 116023)

**摘 要** 应用灰色系统理论对海面溢油物理化学性质(蒸发率、溶解率、表面张力、黏度和密度)在风化过程中的变化进行研究,建立了溢油物理化学性质在风化过程中的预测模式  $GM(1,1)$  和  $GM(0,m)$ 。结果表明,在风化过程中,溢油物理化学性质的  $GM(1,1)$  和  $GM(0,m)$  模式预测精度令人满意,皆符合统计学检验的要求;在风化过程中,溢油物理化学性质所具有的灰色相关性可用  $GM(0,m)$  模式的灰色辨识参数来表征;在风化过程中,溢油的蒸发率和溶解率可分别用表面张力、黏度和密度作为预报因子。

**关键词** 溢油 风化 物理化学性质  $GM(1,1)$   $GM(0,m)$

**中图分类号**: O64

## 1 引言

溢油进入海洋环境后,受风、浪、流、光照、水温以及生物活动的影响,其物理化学性质(简称物化性质)。本文主要研究溢油的蒸发率、溶解率、表面张力、黏度和密度)将随着时间不断发生变化,通常把这些变化称为溢油风化,将其变化过程称为溢油风化过程。溢油风化过程主要包括蒸发、溶解、乳化、光化学氧化、吸附沉降以及微生物降解等<sup>[1]</sup>。溢油的早期风化过程主要是蒸发,同时溶解和乳化也随即开始,当然其他风化过程亦开始进行,仅是相对缓慢些而已<sup>[2]</sup>。杨庆霄等<sup>[3]</sup>分别对溢油蒸发、溶解过程<sup>[4]</sup>以及溢油风化过程中物理性质(表面张力、黏度以及密度)的变化<sup>[5]</sup>进行了研究,为溢油风化研究提供了基础性资料。实际上,溢油某种风化现象的出现,通常是多种风化因素综合作用的结果,欲精确区分各风化因素到底起多大作用是比较困难的;并且风化测试值是非连续的,不能确知测试时刻以外时段的风化值,仅对已测试的风化值尚具有随机性。鉴于此,徐恒振等<sup>[6]</sup>将溢油风化过程喻为溢油风化灰色系统,并将  $GM(1,1)$  模式应用于海面

本文于 1999 年-06-16 收到,修改稿于 1999-09-01 收到。

\* 国家自然科学基金资助项目(编号:29777004)。

第一作者简介:徐恒振,男,42岁,研究员,学士,从事海洋环境化学研究。

石油烃(烷烃类)的风化预测研究,其预测精度优于一维统计模式.基于灰色预测模式具有高精度的特点,本文对溢油风化过程中蒸发率、溶解率、表面张力、黏度以及密度等物化性质进行同步测定,应用GM(1,1)模式对各因子的变化进行预测,同时建立溢油蒸发率和溶解率分别与表面张力、黏度以及密度间的GM(0,m)模式,以期得到客观表征溢油物化性质在蒸发和溶解过程中变化的灰色模式,为进一步研究溢油的海洋环境行为提供基础资料.

## 2 材料和方法

### 2.1 分析方法和风化实验

气相色谱仪GC-7A(岛津,配FID),OV-101石英毛细管柱60 m×0.31 mm. GC/MS操作条件:柱温为45~270℃,GC/MS-80,电离电压70 eV. JZHY<sub>1</sub>-180表面张力仪、GB<sub>265</sub>-75运动黏度测器、501型超级恒温器、恒温槽.

表面张力测定采用SY<sub>2206</sub>-77表面张力测定法,黏度测定采用GB<sub>265</sub>-83石油产品运动黏度测定法和SY<sub>2409</sub>-75深色石油产品黏度测定法(逆流法)、SY<sub>2206</sub>-76石油产品密度测定法,溢油的蒸发率和溶解率由GC-FID和GC/MS测定.

实验室模拟风化实验是在蔽光暗室内进行的,风化装置系由风化槽、恒温水槽、循环泵、风扇、日光灯、油样培养缸等组成,油样放在盛5 dm<sup>3</sup>海水的培养缸内风化,可对水温、水流、风速、光照等条件进行自动控制.

海上风化实验在大连附近海湾内进行,围油栏由3个直径为50 cm铁架、聚乙烯塑料袋及浮球组成,每个架下用重锤固定,水下部分约为3 m,开口,水上部分约高0.5 m,防止风浪刮走油膜,油膜厚3~5 mm.

海面油样由牛角药匙采集,置于10 cm<sup>3</sup>离心管内,离心机高速离心后用注射器抽出下层水,加入无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>再离心,取上层油样,用正己烷萃取后待GC-FID和GC/MS测定;水中溶解油样系由1 dm<sup>3</sup>的闭-开式水中油采样器原瓶采集,用正己烷萃取后待GC-FID和GC/MS测定.

### 2.2 溢油风化过程中物化性质的灰色模式简介<sup>[6-9]</sup>

设溢油的 $m$ 个物化性质(蒸发率、溶解率、表面张力、黏度以及密度等)为 $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ),对溢油风化过程中物化性质 $X_i$ 的原始数据序列 $X_i^{(0)}(t) = \{X_i^{(0)}(1), X_i^{(0)}(2), \dots, X_i^{(0)}(n)\}$ 在不同时刻 $t$ 的测值作一次累加(1-AGO),即 $X_i^{(1)}(t) = \{X_i^{(1)}(1), X_i^{(1)}(2), \dots, X_i^{(1)}(n)\} = \{X_i^{(0)}(1), X_i^{(1)}(1) + X_i^{(0)}(2), \dots, X_i^{(1)}(n-1) + X_i^{(0)}(n)\}$ ,其中 $i = 1, 2, \dots, m$ 为所选定的 $m$ 个物化性质, $t = 1, 2, \dots, n$ , $X_i^{(1)}(t)$ 为第 $i$ 个物化性质风化 $t$ 时刻的累加值.对其分别建立GM(1,1)模式和GM(0,m)模式如下:

GM(1,1)模式:

$$\frac{dx_i^{(1)}(t)}{dt} + ax_i^{(1)}(t) = u, \quad (1)$$

式中, $a, u$ 为灰色参数.

GM(0,m)模式:

$$X_i^{(1)}(t) = b_1 X_2^{(1)}(t) + b_2 X_3^{(1)}(t) + \dots + b_{m-2} X_{m-1}^{(1)}(t) + a_0, \quad (2)$$

式中 $b_1, b_2, \dots, b_{m-2}, a_0$ 为灰色参数.分别用最小二乘法求解式(1)和(2),式(1)的解为

$$\hat{x}_i^{(1)}(t+1) = (x_i^{(0)}(1) - \frac{u}{a})e^{-at} + \frac{u}{a}. \quad (3)$$

式(2)的解为

$$\hat{x}_i^{(1)}(t) = b_1 X_2^{(1)}(t) + b_2 X_3^{(1)}(t) + \dots + b_{m-2} X_{m-1}^{(1)}(t) + a_0. \quad (4)$$

由式(3)和(4)取得的预测值是溢油风化过程中物化性质的累加值,尚需经过还原处理,即经累减生成,得溢油风化过程中物化性质原始数据列的预测值  $\hat{x}_i^{(0)}(t)$ :

$$\begin{aligned} \hat{x}_i^{(0)}(t) = \{ & \hat{x}_i^{(0)}(1), \hat{x}_i^{(0)}(2), \dots, \hat{x}_i^{(0)}(n) \} = \{ \hat{x}_i^{(1)}(1) - \hat{x}_i^{(1)}(0), \\ & \hat{x}_i^{(1)}(2) - \hat{x}_i^{(1)}(1), \dots, \hat{x}_i^{(1)}(n) - \hat{x}_i^{(1)}(n-1) \}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中,  $\hat{x}_i^{(1)}(0) = 0$ ,  $\hat{x}_i^{(1)}(1) = \hat{x}_i^{(0)}(1)$ . 然后对模型精度进行检验,检验方法有后验差检验法和相对误差检验法. 后验差检验法的指标有后验差比值:

$$C_i = S_{i1}/S_{i2}, \quad (6)$$

式中,  $S_{i1}$  为残差均方差;  $S_{i2}$  为原始数据均方差;  $C_i$  为其比值. 小概率误差:

$$P_i = P_i \{ |\epsilon_i(t) - \epsilon_i| < 0.674 5 S_{i2} \}, \quad (7)$$

式中,  $\epsilon_i(t)$  为  $t$  时刻的残差;  $\epsilon_i$  为残差均值;  $P_i$  为小误差概率.

通常对外推性好的预测,  $C_i$  必须小.  $C_i$  小说明  $S_{i1}$  小而  $S_{i2}$  大.  $S_{i2}$  大说明溢油物化性质测值离散性大,或者说原始数据摆动幅度大,即原始数据规律性差.  $S_{i1}$  代表预测均方差,  $S_{i1}$  小说明预测误差离散性小. 因此,作为综合指标  $C_i$  越小越好.  $C_i$  小说明尽管原始数据规律性差,但预测误差摆动幅度不大. 一般要求  $C_i < 0.35$ , 最大不超过 0.65.

预测外推性好的另一个指标是小误差概率  $P_i$  大. 由式(7)知,小误差是指偏差  $e_i = |\epsilon_i(t) - \epsilon_i| < 0.674 5 S_{i2}$ , 或者说相对偏差  $|\epsilon_i(t) - \epsilon_i| / S_{i2} < 0.674 5$ . 用相对偏差比用绝对偏差合理一些,因为  $S_{i2}$  大,则允许偏差绝对值  $|\epsilon_i(t) - \epsilon_i|$  也大一些. 一般要求  $P_i > 0.95$ , 不得小于 0.7. 按  $P_i$  和  $C_i$  的大小,可对模型精度作出评价(表 1).

相对误差检验法的指标采用点检验的相对误差法,即

$$q_i = \frac{\hat{x}_i^{(0)}(t) - x_i^{(0)}(t)}{x_i^{(0)}(t)} \times 100. \quad (8)$$

$q_i$  的绝对值愈大,预测精度愈差;  $q_i > 0$ , 预测值大于实测值;  $q_i < 0$ , 预测值小于实测值;  $q_i = 0$ , 两者相等.

表 1 模型精度检验等级

预测模型精度	检验等级	
	$P_i$	$C_i$
好	>0.95	<0.35
合格	>0.80	<0.5
勉强	>0.70	<0.65
不合格	≤0.70	≥0.65

### 3 结果和讨论

#### 3.1 溢油风化过程中物化性质的变化

以渤海原油和辽河原油作为风化实验油品,并假设为溢油. 在海上半个月的风化过程中,渤海原油和辽河原油的物化性质测值分别列于表 2 和表 3(水温 20℃, 风速 4.7 m/s). 可以看出,海上风化半个月,两种油的蒸发率和溶解率皆随表面张力、黏度和密度的增加而增大,其中,黏度增加较大,密度增加较小;渤海原油的蒸发率和溶解率较辽河原油的蒸发率和溶解率

表2 渤海原油海上风化15 d物化性质的变化

序号	风化时间/d	表面张力 $/\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	黏度 $/\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	密度 $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	蒸发率(%)	溶解率(%)
1	0	46.2	16.6	0.948	0	0.00
2	1	47.5	24.8	0.958	3	0.06
3	2	48.8	27.5	0.960	5	0.17
4	3	49.1	28.8	0.961	7	0.32
5	4	49.2	33.5	0.961	9	0.48
6	5	49.2	34.0	0.961	10	0.68
7	6	49.3	35.5	0.962	11	0.89
8	7	49.4	36.9	0.962	11	1.13
9	8	49.5	37.1	0.962	11	1.38
10	9	49.8	37.8	0.963	12	1.64
11	10	51.0	38.1	0.963	12	1.92
12	11	51.5	39.0	0.964	13	2.22
13	12	52.5	40.5	0.964	13	2.53
14	13	53.0	41.5	0.965	13	2.95
15	14	53.5	42.5	0.965	14	3.18
16	15	53.7	43.7	0.965	14	3.55

表3 辽河原油海上风化15 d的物化性质变化

序号	风化时间/d	表面张力 $/\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	黏度 $/\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	密度 $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	蒸发率(%)	溶解率(%)
1	0	41.0	0.238	0.915	0	0.00
2	1	41.3	1.90	0.932	4	0.07
3	2	41.5	2.60	0.933	7	0.20
4	3	41.5	3.15	0.934	10	0.36
5	4	41.6	3.40	0.935	12	0.56
6	5	41.8	3.70	0.936	13	0.78
7	6	41.9	3.85	0.937	13	1.03
8	7	42.0	4.10	0.938	14	1.29
9	8	42.5	4.60	0.939	14	1.58
10	9	43.0	4.90	0.939	15	1.88
11	10	43.3	5.20	0.940	15	2.21
12	11	43.5	5.25	0.940	16	2.55
13	12	43.8	5.30	0.940	16	2.90
14	13	44.5	5.40	0.941	17	3.27
15	14	44.8	5.50	0.941	17	3.66
16	15	45.1	5.52	0.941	17	4.05

小,而表面张力、黏度和密度却较辽河原油的大。

### 3.2 溢油风化过程中物化性质的预测模式 GM(1,1)

分别将表2和表3中两种油风化0~14 d的各物化参数测值作为原始数据列  $X_i^{(0)}(t)$  (其中,  $i = 1, 2, \dots, 5$ ;  $t = 0, 1, \dots, 14$ ) 进行 GM(1,1) 建模,风化15 d的数据用于 GM(1,1) 模式精度的检验. 两种油的 GM(1,1) 参数  $a, u$  分别列于表4. 由表4可知,渤海原油和辽河原油各物化性质的  $a$  和  $u$  值不同.  $a$  和  $u$  值决定了各物化性质在风化过程中的变化速率,用  $a$  和  $u$  值可以作为溢油的指标因子表征油种. 这里称  $a$  和  $u$  为溢油在风化过程中物化性质的灰系数. 通常  $a$  愈小,  $u/a$  愈大,风化速率愈大.

将表4中  $a$  值和  $u$  值分别代入式(3),求得溢油各物化性质在不同风化时刻一次累加值的预测值,再由式(5)求得溢油各物化性质不同风化时刻  $t$  的预测值,其结果分别列入表5和表6(其单位分别同于表2,3). 由表2,3,5,6中的  $X_i^{(0)}(t)$  及其预测值求得各物化性质 GM(1,1) 模式的预测相对误差  $q_i$  和预测精度检验参数后验差比值  $C_i$ , 小误差概率中的  $e_i = |\epsilon_i(t) - \epsilon_i|$ ,再由  $e_i$  值和  $0.6745 S_{i2}$  求得小误差概率  $P_i$  值,一并列入表5和表6. 由表5,6可以看出,渤海原油蒸发率的 GM(1,1) 模型精度为“合格”,其溶解率、表面张力、黏度

和密度的 GM(1,1) 模型精度为“好”,即一级. 对辽河原油而言,其中表面张力、黏度和密度的 GM(1,1) 模型精度,从后验差检验的两个指标  $C_i$  和  $P_i$  来看皆为“好”,即一级;其溶解率由

表4 渤海原油和辽河原油的GM(1,1)灰色参数a和u

油名	参数	蒸发率(%)	溶解率(%)	表面张力/ $\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
渤海原油	a	$-5.6834 \times 10^{-2}$	-0.172 92	$-7.9979 \times 10^{-3}$	$-3.3302 \times 10^{-2}$	$-4.7275 \times 10^{-4}$
	u	6.632 1	0.397 26	47.105 9	27.359 7	0.958 59
辽河原油	a	$-5.7912 \times 10^{-2}$	-0.181 71	$-6.4139 \times 10^{-3}$	$-5.9673 \times 10^{-2}$	$-7.5208 \times 10^{-4}$
	u	8.552 2	0.404 74	40.493 7	2.692 7	0.931 88

$C_i$  看为“好”,即一级,而从  $P_i$  看则为“合格”,即二级;蒸发率的GM(1,1)模型精度为“合格”。另外,由点检验的相对误差  $q_i$  来看,各预测值精度皆是可以接受的。总之,渤海原油和辽河原油各物化性质的GM(1,1)模型精度尚可。

由于所建立的GM(1,1)模型各参数a和u是以0~14 d内的各物化性质的  $X_i^{(0)}(t)$  (其中  $t = 0, 1, 2, \dots, 14$ ) 进行建模所得到的,为进一步证实模型预测精度,将其各物化性质海上风化15 d的预测值亦列入表5和表6中,并通过表2和表3中渤海原油和辽河原油各物化性质15 d的实测值,计算出预测相对误差,列于表5,6中。可见用所建立的GM(1,1)模式对海上溢油风化过程中的物化性质进行预测,其相对误差多数在10%以内,少数在40%以内,这表明用GM(1,1)模式预测风化过程中溢油的物化性质是可行的。欲进一步提高其预测精度,可按残差进一步建模,以修正原模式<sup>[7~9]</sup>,有关这方面的研究尚需探讨。

表5 渤海原油物化性质GM(1,1)预测值及精度检验

风化天数/d	蒸发率(%)			溶解率(%)			表面张力/ $\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$			黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$			密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$			
	预测值	q	e	预测值	q	e	预测值	q	e	预测值	q	e	预测值	q	e	
0	0	—	0.09	0	—	0.27	46.2	0	0.27	16.6	0.0	0.15	0.948	0	0.00	
1	6.82	12.75	3.91	0.434	623	0.10	47.7	0.35	0.47	28.4	14.4	3.45	0.959	3	0.14	0.001
2	7.23	44.6	2.81	0.515	203	0.08	48.1	-1.5	0.43	29.3	6.7	1.65	0.959	7	-0.03	0.000
3	7.64	9.2	0.73	0.613	91.6	0.02	48.4	-1.4	0.43	30.3	5.3	1.35	0.960	2	-0.08	0.000
4	8.10	-10.0	0.81	0.729	51.9	0.02	48.8	-0.77	0.13	31.4	-6.4	2.25	0.960	6	-0.04	0.000
5	8.57	-14.3	1.31	0.866	27.4	0.09	49.2	0.03	0.27	32.4	-4.6	1.75	0.961	1	0.01	0.000
6	9.07	-17.6	1.81	1.03	15.6	0.13	49.6	0.63	0.57	33.5	-5.6	0.13	0.961	5	-0.05	0.000
7	9.60	-12.8	1.31	1.22	8.3	0.18	50.0	1.2	0.87	34.6	-6.1	2.35	0.962	0	0.00	0.000
8	10.16	-7.6	0.71	1.46	5.4	0.19	50.0	1.1	0.77	35.8	-3.4	1.45	0.962	4	0.04	0.000
9	10.76	-10.4	1.11	1.73	5.5	0.18	50.8	2.0	1.27	37.0	-2.0	0.95	0.962	9	-0.01	0.000
10	11.38	-5.2	0.51	2.06	7.1	0.13	51.2	0.44	0.47	38.3	0.53	0.05	0.963	4	0.04	0.000
11	12.09	-7.0	0.81	2.44	10.1	0.05	51.6	0.26	0.37	39.6	1.54	0.45	0.963	8	-0.02	0.000
12	12.71	-2.2	0.21	2.91	14.9	0.11	52.1	-0.86	0.13	40.9	1.1	0.25	0.964	3	0.03	0.000
13	13.49	3.8	0.59	3.45	17.1	0.23	52.4	-1.0	0.23	42.3	2.0	0.65	0.964	7	-0.03	0.000
14	14.29	2.0	0.39	4.11	29.1	0.66	52.9	-1.1	0.33	43.8	3.0	1.15	0.965	2	0.02	0.000
15	15.12	8.0	—	4.88	37.5	—	53.3	-0.72	—	45.2	3.5	—	0.9656	0.06	—	
$c_i$	0.38			0.22			0.256			0.224			0.120			
$P_i$	0.87			1.0			1.0			1.0			1.0			
0.6745S <sub>2</sub>	2.67			0.693			1.30			4.62			0.002	7		

表 6 辽河原油物化性质 GM(1,1)预测值及精度检验

风化天数 d	蒸发率(%)			溶解率(%)			表面张力/ $\times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$			黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$			密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$				
	预测值	q	e	预测值	q	e	预测值	q	e	预测值	q	e	预测值	q	e		
0	0	—	0.13	0.0	—	0.25	41.0	0.00	0.22	0.238	0.00	0.03	0.915	0	0.00	0.000	6
1	8.8	120	4.93	0.44	534	0.12	40.9	-0.99	0.18	2.79	46.8	0.86	0.932	9	0.10	0.001	0
2	9.3	32.9	2.43	0.53	166	0.08	41.2	-0.84	0.08	2.96	13.9	0.33	0.933	6	0.06	0.000	7
3	9.9	-1.1	0.03	0.64	77.2	0.03	41.4	-0.22	0.12	3.14	-0.23	0.04	0.934	4	0.04	0.000	5
4	10.5	-12.8	1.37	0.77	36.8	0.04	41.7	0.22	0.32	3.34	-1.9	0.09	0.935	0	0.00	0.000	6
5	11.1	-14.5	1.77	0.92	17.7	0.11	42.0	0.36	0.42	3.54	-4.3	0.19	0.935	7	-0.03	0.000	2
6	11.8	-9.5	1.07	1.10	6.9	0.18	42.2	0.76	0.52	3.76	-2.4	0.12	0.936	5	-0.05	0.000	4
7	12.5	-11.0	1.37	1.32	2.4	0.22	42.5	1.2	0.72	3.99	-2.7	0.14	0.937	1	-0.10	0.000	8
8	13.2	-5.7	0.67	1.58	0.2	0.2	42.8	0.61	0.52	4.24	-7.9	0.39	0.937	9	-0.12	0.009	9
9	14.0	-6.7	0.87	1.90	1.0	0.23	43.0	0.09	0.26	4.50	-8.2	0.43	0.938	5	-0.05	0.000	4
10	14.8	-1.1	0.07	2.28	3.1	0.18	43.3	0.05	0.24	4.77	-8.2	0.46	0.939	3	-0.07	0.000	6
11	15.7	-1.8	0.17	2.73	7.1	0.07	43.6	0.23	0.32	5.07	-3.5	0.21	0.940	0	0.00	0.000	6
12	16.6	4.1	0.73	3.28	13.0	0.13	43.9	0.16	0.29	5.38	1.5	0.05	0.940	6	0.06	0.000	7
13	17.6	3.8	0.73	3.93	20.2	0.41	44.2	-0.76	0.19	5.71	5.7	0.28	0.941	4	0.04	0.000	5
14	18.7	10.0	1.57	4.71	28.7	0.80	44.5	-0.78	0.19	6.06	10.2	0.53	0.942	1	0.12	0.000	2
15	19.8	16.5	—	5.65	39.5	—	44.7	-0.84	—	6.43	16.5	—	0.942	8	0.19	—	—
$c_i$	0.352			0.238			0.188			0.244			0.089	1			
$P_i$	0.93			0.93			1.0			1.0			1.0				
$0.6745S_{i2}$	3.24			0.79			0.79			0.98			0.004	2			

### 3.3 溢油风化过程中物化性质的灰色相关模式 GM(0, m)

将表 2 和表 3 中渤海原油和辽河原油的蒸发率和溶解率的实测值分别作为 GM(0, m) 中的  $X_1^{(0)}(t)$  (其中  $t = 0, 1, \dots, 14$ ), 其表面张力、黏度和密度的实测值分别作为 GM(0, m) 中的  $X_2^{(0)}(t)$ ,  $X_3^{(0)}(t)$  和  $X_4^{(0)}(t)$  (其中  $t = 0, 1, \dots, 14$ ), 进行 GM(0, m) 建模, 分别得到两种油的蒸发率与表面张力、黏度以及密度间的 GM(0, m) 中的灰色辨识参数 ( $b_1, b_2, b_3$  和  $a_0$ ) 和溶解率与表面张力、黏度以及密度间的 GM(0, m) 中的灰色辨识参数 ( $b_1, b_2, b_3$  和  $a_0$ ), 一并列

表 7 渤海原油和辽河原油的 GM(0, m) 灰色参数

参数	渤海原油		辽河原油	
	蒸发率(%)	溶解率(%)	蒸发率(%)	溶解率(%)
表面张力灰系数 $b_1$	-1.178 7	0.352 52	-0.376 56	0.648 39
黏度灰系数 $b_2$	1.070 42	0.121 743	2.877 11	0.401 91
密度灰系数 $b_3$	33.413 9	-21.523 69	18.459 8	-29.661 0
灰系数 $a_0$	6.316 81	3.177 68	-6.649 34	0.521 085

入表 7. 将表 7 中的各灰色参数  $b_1, b_2, b_3$  和  $a_0$  分别代入式(4), 得到两种油的蒸发率和溶解率的一次累加值的预测值, 将其按式(5)进行累减还原处理, 得两种油风化过程中蒸发

率和溶解率的预测值(列入表 8, 其单位分别同于表 2, 3). 其中建模的原始数据  $X_i^{(0)}(t)$  取风化 0 ~ 14 d 的各物化性质的变化值 ( $t = 0, 1, 2, \dots, 14$ ), 风化 15 d 的实测值用于检验 GM(0, m) 模型的预测值的可靠性. 同 GM(1, 1) 模型精度检验过程一样, 将后验差检验参数  $c_i, p_i, 0.674 5S_{i2}, e_i = |\epsilon_i(t) - \epsilon_i|$  和点检验的相对误差  $q_i$  一并列入表 8. 通过精度检验可

知,分别用溢油的表面张力、黏度以及密度作为自变量预测溢油蒸发率和溶解率的  $GM(0, m)$  模式精度有一半为“好”,即为一级,有一半精度为“合格”,即为二级. 同样,用  $GM(0, m)$  模式对风化 15 d 的两种油的蒸发率和溶解率进行预测,同风化 15 d 两种油的蒸发率和溶解率的实测值进行比较,其预测相对误差在 13% 以下. 说明用  $GM(0, m)$  模式能较好地表征溢油风化过程中物化性质间所具有的灰色相关关系. 将  $GM(0, m)$  模式的解式(4)中各灰色辨识参数的绝对值进行归一化处理,即  $|b_i| / \sum_{i=1}^{m-2} |b_i|$ , 便可得到各自变量对因变量的贡献率,其中各自变量的系数  $b_i$  的符号表明贡献的方向,若为正,即正贡献,表现为增加;若为负,即负贡献,表现为削减. 其灰参数  $a_0$  是反映因变量未风化状态(基态)和风化过程中所具有的随机性. 由表 7 中各灰色辨识参数值可定量表征两种油的蒸发率和溶解率分别与表面张力、黏度以及密度间的灰色相关关系,同表 2, 3 中两种油在风化过程中各物化性质实测值的变化规律相吻合.

表 8 渤海原油和辽河原油物化性质  $GM(0, m)$  预测值及精度检验

风化 天数 /d	渤海原油						辽河原油					
	蒸发率(%)			溶解率(%)			蒸发率(%)			溶解率(%)		
	预测值	$q$	$e$	预测值	$q$	$e$	预测值	$q$	$e$	预测值	$q$	$e$
0	1.31	—	0.59	1.08	—	1.07	-4.5	—	4.45	0.06	—	0.12
1	2.56	-14.7	1.16	-0.86	-1 553.3	0.81	7.1	77.5	3.15	-0.10	-242.9	0.11
2	4.00	-20.0	1.72	-0.11	-164.7	0.29	9.1	30.0	2.15	0.28	40.0	0.14
3	5.06	-27.7	2.66	0.13	-59.4	0.20	10.7	7.0	0.75	0.47	30.6	0.17
4	9.98	10.9	0.26	0.74	54.2	0.25	11.3	-5.8	0.65	0.61	8.9	0.11
5	10.51	5.1	0.21	0.80	17.6	0.11	12.2	-6.2	0.75	0.82	5.1	0.10
6	12.04	9.5	0.32	1.00	12.4	0.10	12.6	-3.1	0.35	0.93	-9.7	0.04
7	13.41	21.9	1.69	1.20	6.2	0.06	13.3	-5.0	0.65	1.05	-18.6	0.18
8	13.51	22.8	1.79	1.26	-8.7	0.13	14.6	4.3	0.65	1.56	-1.3	0.04
9	13.94	16.2	1.22	1.43	-12.8	0.22	15.2	1.3	0.25	2.00	6.4	0.18
10	12.85	7.1	0.13	1.89	-1.6	0.04	16.0	6.7	1.05	2.28	3.2	0.13
11	13.26	2.0	0.46	2.15	-3.2	0.08	16.1	0.6	0.15	2.43	-4.7	0.06
12	13.68	5.2	0.04	2.69	6.3	0.15	16.1	0.6	0.15	2.65	-8.6	0.19
13	14.19	9.2	0.47	2.97	0.7	0.01	16.2	-4.7	0.75	3.11	-4.9	0.10
14	14.68	4.9	0.04	3.26	2.5	0.07	16.3	-4.1	0.65	3.35	-8.5	0.25
15	15.72	12.3	—	3.48	-2.0	—	16.3	-4.1	—	3.55	-12.3	—
$c_i$	0.29			0.37			0.34			0.12		
$P_i$	1.0			0.87			0.93			1.0		
0.674 5S <sub>12</sub>	2.67			0.69			3.24			0.79		

## 4 结语

4.1 在海上风化过程中,溢油物化性质(蒸发率、溶解率、表面张力、黏度以及密度)的变化规律可以表征为一维[风化时间(d)]一阶灰色模式  $GM(1, 1)$ , 其灰色参数  $a$  和  $u$  是溢油物化性质在风化过程中的控制因子,可作为溢油鉴别指标或指示指标.  $GM(1, 1)$  模式预测精度符合

统计学检验指标的要求,可作为溢油风化过程中物化性质的预测模式使用,对于预测精度较差的,可用残差辨识模式对原模式进行修正以提高预测精度。

4.2 以溢油的蒸发率和溶解率为因变量、以溢油的表面张力、黏度以及密度为自变量,进行  $GM(0, m)$  建模,其灰色参数  $b_1, b_2$  和  $b_3$  可分别表征溢油在风化过程中表面张力、黏度以及密度与溢油蒸发率和溶解率相互作用的方向和大小,即表明溢油的这些物化性质间存在着一定的灰色相关关系; $a_0$  是反映溢油物化性质基态和风化过程中的随机因素。溢油  $GM(0, m)$  模式预测精度符合统计学检验的要求,可用于溢油风化过程中物化性质变化的预测和预报。

## 参考文献

- 1 张路平,吴瑜端. 石油的海洋的地球化学行为. 海洋环境科学, 1986, 5(2): 53~61
- 2 赵云英,杨庆霄. 溢油在海洋环境中的风化过程. 海洋环境科学, 1997, 16(1): 45~52
- 3 杨庆霄,徐俊英,李文森. 海上石油蒸发过程的研究. 海洋学报, 1990, 12(2): 187~193
- 4 杨庆霄,徐俊英,李文森. 海上溢油溶解过程的研究. 海洋学报, 1994, 16(3): 49~56
- 5 杨庆霄,徐俊英,吴之庆,等. 溢油的物理性质在模拟风化过程中的变化. 海洋环境科学, 1989, 8(3): 16~24
- 6 徐恒振,周传光. 灰色系统理论在建立海面石油烃风化模式中的应用. 海洋学报, 1991, 13(1): 51~59
- 7 邓聚龙. 灰色系统基本方法. 武汉: 华中理工大学出版社, 1988. 1~162
- 8 邓聚龙. 灰色控制系统. 武汉: 华中理工大学出版社, 1987. 293~343
- 9 邓聚龙. 灰色预测与决策. 武汉: 华中理工大学出版社, 1988. 97~190

## Study on grey models of physical and chemical properties of spilled oils

Xu Hengzhen,<sup>1</sup> Ma Yong'an,<sup>1</sup> Shang Longsheng,<sup>1</sup> Zhou Chuanguang,<sup>1</sup> Li Hong,<sup>1</sup> Yao Ziwei,<sup>1</sup>  
Zhang Guoguang,<sup>1</sup> Sun Yuhong,<sup>1</sup> Wu Zhiqing,<sup>1</sup> Yang Qingxiao<sup>1</sup>

1. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023

**Abstract**—By approaching variations of physical and chemical properties (i. e., rates of vapour and dissolution, surface tension, coefficient of viscosity and density) of spilled oils during weathering from application of grey system theory,  $GM(1, 1)$  and  $GM(0, m)$  of forecasting models of the physical and chemical properties of spilled oils during weathering are established. The results show that: (1) the precision and accuracy of the forecasting of  $GM(1, 1)$  and  $GM(0, m)$  with statistical test are satisfactory, (2) the grey relativities of the physical and chemical properties of spilled oils during weathering can be expressed as the parameters of grey recognition of  $GM(0, m)$  and (3) The surface tension, the coefficient of viscosity and the density can be taken as the factors of forecasting of the rates of vapour and dissolution of spilled oils during weathering.

**Key words** Spilled oils, weathering, physical and chemical properties,  $GM(1, 1)$ ,  $GM(0, m)$