

量大、灌溉次数多,由灌溉水进入土壤和植株的硼的总量就大。如小麦生育期为 240 天左右,一般灌水 3—4 次,每次每亩约 30 立方,总灌水量约为 100 立方;番茄生育期为 210 天左右,一般定植后灌水约 17 次,每次每亩约 40 立方,总灌水量约为 680 立方,较小麦大 5 倍多。污染区中多年灌溉高含硼量的井水后,小麦地和番茄地耕层土壤中水溶性硼含量,前者为 5.20—8.90 毫克/公斤,后者为 10.90—11.30 毫克/公斤。小麦受硼害症状轻微;番茄则明显受害以至绝收。所以,在制定灌溉水含硼标准时,蔬菜的允许浓度应低于谷类作物,最高不能大于 2 毫克/升。

根据实地调查和定位观测,并分析西安地区的各种土壤水溶性硼含量和作物生长情况,参照有关资料^[6],暂定耕层土壤水溶性硼含量大于 4.50 毫克/公斤者为毒害级;2.50—

4.50 毫克/公斤者为过量级;0.50—2.50 毫克/公斤者为一般级;小于 0.50 毫克/公斤者为缺乏级^[7]。这是一种概略性划分,尚有待于进一步根据作物种类及其对硼的反应,并且连同土壤条件尤其是其它营养元素的供应水平,综合地加以考虑并逐步完善。

参 考 文 献

- [1] R. Levi-Minzi 等,土壤学进展,2,36(1979).
- [2] 中国科学院南京土壤研究所,中国土壤,408 页,科学出版社,1978 年.
- [3] 刘铮,土壤中的硼,中国科学院微量元素研究工作会议汇刊,92 页,科学出版社,1964 年.
- [4] 西安市环境保护研究所,标准资料汇编,61 页,1963 年.
- [5] 《公害与农业》编译组:公害与农业,111 页,石油化学工业出版社,1976 年.
- [6] 刘铮,同 [3],90 页.
- [7] 郑泽群等,土壤通报,6,40(1980).

土壤背景值的频数分布与统计方法*

杨 国 治 杨 学 义

(中国科学院南京土壤研究所)

统计土壤环境背景值的目的是,为了推断一个地区或某种类型土壤背景值的正常范围。近年来,由于环境科学的迅速发展,已经取得了不少环境背景值数据,但现在尚无统计数据的统一方法。目前统计背景值常用的方法是“算术平均值±标准差”,这个方法用于统计正态分布或接近正态分布的数值时,是一个很好的方法。但是不顾背景数值属哪一种分布类型,一律用只适于正态分布的统计方法去计算是不合理的。土壤环境背景数值除了正态分布或近似正态分布外,还有大量偏态分布。因此,应该根据数值的分布类型进行统计,才能得出反映客观实际的背景

值。为此需要探讨分布类型的鉴别方法和适用于不同分布类型的统计方法。本文是在总结中国科学院土壤背景值协作组近几年工作经验的基础上完成的。

一、频数分布类型的鉴别

关于鉴别分布类型的方法,若月利之^[1]及唐诵六^[2]等已有报道。主要有 χ^2 法,偏度、峰度法和图示法等。前两种方法的优点是经过计算有量的概念,但是,计算过程比较繁杂。图示法缺少量的概念,可是有简便易行

* 本文蒙唐诵六同志指导,特致谢意。

的优点。图示法不但能显示其分布类型,而且能从图上求出平均值和标准差,因此,也可以称为图算法。

1. 偏度、峰度法: 偏度值和峰度值通常分别用 g_1 和 g_2 表示。偏度表示频数分布偏斜的程度, 峰度值表示频数分布的峰形陡峭的程度。当频数分布呈正态时, $g_1 = 0, g_2 = 0$ 。计算偏度和峰度先要计算四级动差, 再根据动差计算偏度和峰度。在没有大型电子计算机的条件下, 靠人工计算是相当费时的。

2. χ^2 法: 对较大的样本, 可用 χ^2 法进行正态和对数正态的假设检验。其方法是将观测值分组后, 由平均值及标准差这两个参数

计算出正态分布下每组的理论频数, 再用 χ^2 法将实际频数与理论频数加以比较, 即可得出 χ^2 值, 并在 χ^2 表中查得其概率。为了提高置信水平, 我们采用 $p > 0.1$ 时接受原假设。由于一个对数正态分布的元素浓度样本, 其原始测定值的对数呈正态分布, 因此, 分别检验原始值及原始值的对数何者遵从正态分布, 便可确定元素浓度属何种分布。表 1 列出了以元素砷为例的对数正态的假设检验, 其概率 $p > 0.5$, 因此接受原假设。而砷的正态假设的 χ^2 检验结果, 概率 $p < 0.1$ 。因此, 拒绝正态假设。这样, 结论便是砷在南京地区土壤中的浓度呈对数正态分析。

表 1 土壤中砷浓度的对数正态分布检验

组 序 i	浓度区间 $a_i - a_{i+1}$	观测次数 n_i	$u_i = \frac{a_i - \bar{x}}{s}$	正态分布 ϕu_i	正态概率 π_i	理论次数 $n\pi_i$	$\frac{(x_i - n\pi_i)^2}{n\pi_i}$
1	$-\infty - 0.9$	2 } 5	$-\infty$	0	0.0208	1.040 } 4.225 3.185	0.1422
2	$0.9 - 1.3$		-2.0364	0.0208	0.0637		
3	$1.3 - 1.7$	6	-1.3752	0.0845	0.1532	7.660	0.0659
4	$1.7 - 2.1$	11	-0.7140	0.2377	0.2413	12.065	0.0940
5	$2.1 - 2.5$	16	-0.0529	0.4790	0.2495	12.475	0.9960
6	$2.5 - 2.9$	7	0.6083	0.7285	0.1659	8.295	0.2022
7	$2.9 - \infty$	5	1.2694	0.8978	0.1022	5.110	0.0024

注: $\chi^2 = 1.5027$ 自由度=3 $0.7 > p > 0.5$ $\bar{x}$ 为平均值, s 为标准差, n 为样品数。

χ^2 法计算起来, 尽管比偏度、峰度法简单, 但实际上还是比较复杂的。

3. 偏态系数和峰态系数法^[3]: 用 r_1 和 r_2 分别代表偏态系数和峰态系数。当 $r_1 = 0$, $r_2 = 3$ 时, 频数呈正态分布。 $r_1 < 0$ 时则呈负偏态, $r_1 > 0$ 时为正偏态, $r_2 > 3$ 时呈尖峰, $r_2 < 3$ 时为扁平峰。当 r_1 和 r_2 分别落在 $\pm 2\sqrt{\frac{6}{N}}$ 和 $3 \pm 2\sqrt{\frac{24}{N}}$ 临界值内, 则可认为所检验的数据基本上呈正态分布。 r_1 和 r_2 可由算术平均值 ($\bar{x}$) 和均方差 (s) 这两个参数计算出来。

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n f_i x_i / N$$

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^2 / N - 1}$$

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^3}{N} / s^3$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^4}{N} / s^4$$

式中, f_i 为各组的频数, x_i 为各组的组中值, N 为样品数。

对于较大的样本,可用偏态系数和峰态系数进行正态和对数正态的假设检验,分别计算原始值及原始值的对数何者遵从正态分布,便可确定元素含量属何种分布。

以 49 个土样含铬量为例,来说明利用偏态系数和峰态系数确定其频数分布类型的方法。将原始值及其对数分别整理分组,制成频数分布表,求出组中值(见表 2)。

表 2 土壤中含铬量的频数分布

原始值分组	f_i	x_i	对数分组	f_i	x_i
0	2	7.5	2.1972	2	2.3311
15	3	22.5	2.4650	0	2.5989
30	5	37.5	2.7328	3	2.8667
45	18	52.5	3.0006	0	3.1345
60	9	67.5	3.2684	1	3.4023
75	9	82.5	3.5362	2	3.6701
90	1	97.5	3.8040	13	3.9379
105	0	112.5	4.0718	19	4.2057
120	2	127.5	4.3396	7	4.4735
			4.6074	2	4.7413

根据上述公式求得样本原始值的 $\bar{x} = 59.5$, $s = 24.5$, $r_1 = 0.423$, $r_2 = 3.89$, 而 r_1 和 r_2 的临界值分别为 ± 0.699 和 3 ± 1.39 。可见, r_1 和 r_2 都分别落在其临界值内。故可认为该样本接受原假设。求得样本原始值的对数的 $\bar{x} = 3.99$, $s = 0.53$, $r_1 = 1.66$, $r_2 = 5.86$ 。可见 r_1 和 r_2 都落在其临界值以外。因此,该样本拒绝接受对数正态分布假设。这样,结论便是 49 个土样中铬的含量呈正态分布。

与 χ^2 法相比,对较大的样本,利用本法确定其频数分布类型较为简便。

4. 置信带法:当样本较小时,就不能用上述方法检验其分布类型。因此,对小样本使用置信带法检验。方法是在观测值 x 对变换了的观测值 μ 的座标平面上标绘出点 $u(x)$ 图形成一直线。接着根据公式:

$$\delta_{\bar{u}_i} = \frac{1}{g(u_i)} \sqrt{\frac{0.25 - [\phi(u_i)]^2}{n}}$$

求出经验函数增长点 $\bar{u}_i$ 的标准偏差 $\delta_{\bar{u}_i}$ 。

式中 n 为样品数, $\phi(u_i)$ 为正态分布面积, $g(u_i)$ 为正态概率密度,并建立不同置信水平的置信带,随后标绘点 $(x, \bar{u}_i)$ 以检验样本在何种置信水平上遵从正态分布。与 χ^2 检验一样,我们规定置信系数 $p > 0.1$ 时接受假设。这样,如果所有观测值全部落在置信系数 $p = 0.1$ 的置信带内,则接受原假设。如果有观测值落在该置信带之外,则不接受原假设。由于一个对数正态的元素浓度样本,其浓度的原始值的对数呈正态分布,因此,分别检验原始值及其对数值何者遵从正态分布,便可确定元素浓度属何种分布。图 1 展示了以元素钒为代表的正态检验结果。从图 1 可见,钒的 22 个观测值全部落在置信系数 $p = 0.1$ 的置信带内,因而接受原假设。在对数正态假设检验中,钒的 22 个观测值的对数值中,有两个点落在 $p = 0.05$ 的置信带之外,因此不接受原假设。这样,结论便是钒的浓度符合正态分布。可见置信带法也比较复杂。对于较大的样本,为了鉴别其频数分布

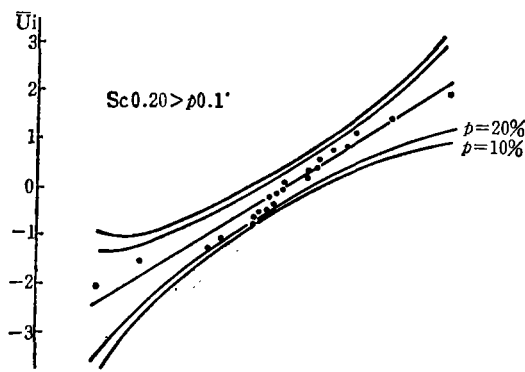


图 1 土壤中钼浓度的正态分布检验

类型,除了上述的比较复杂的方法外,还有比较简便的图示法^[5].

二、正态分布的图算法

以南京地区 49 个土样中铬的浓度 (9—131ppm) 为例,来说明运用图算法求平均值和标准差的步骤.将分析数据整理分成 9 组,制成频数分布表 (表 3).为了检验其频数分布的正态适合性,分别于正态概率纸和对数正态概率纸上作图.将相对累积频数查表转换成机率单位作为纵坐标,含铬量为横

表 3 土壤中含铬量的频数分布

含铬量 (ppm)	频 数	累积频数	相对累积频数 (%)	机率单位
15	2	2	4.1	3.2608
30	3	5	10.2	3.7298
45	5	10	20.4	4.1726
60	18	28	57.1	5.1783
75	9	37	75.5	5.6903
90	9	46	93.9	6.5464
105	1	47	95.9	6.7392
120	0	47	95.9	6.7392
135	2	49	100.0	—

坐标,分别绘成正态概率图和对数正态概率图.结果表明,在正态概率图上基本呈一直线 (图 2),在对数正态概率图上则不呈直线.

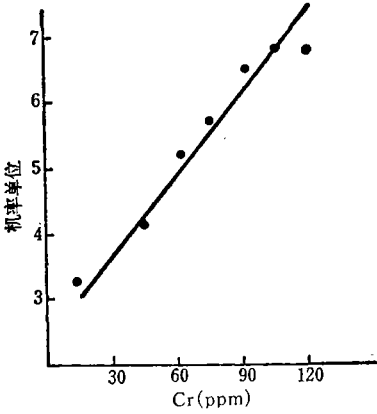


图 2 土壤中含铬量的正态概率图

因此认为,该 49 个土样含铬量的频数分布大体上呈正态.与机率单位 5 相对应的横座标是算术平均值,与机率单位 6 或 4 相对应的横座标是算术平均值加一倍或减一倍的标准差.根据图 2 可求出铬的算术平均值和标准差分别为 60ppm 和 25ppm.

三、对数正态分布的图算法

以南京地区 50 个土样中砷浓度 (2.1—25.9ppm) 为例,来说明运用对数正态概率图

表 4 土壤中含砷量的频数分布

含砷量 (ppm)	频 数	累积频数	相对累积频数 %	机率单位
4.4	8	8	16.0	4.0055
6.8	5	13	26.0	4.3567
9.2	11	24	48.0	4.9498
11.6	11	35	70.0	5.5244
14.0	7	42	84.0	5.9945
16.4	2	44	88.0	6.1750
18.8	1	45	90.0	6.2816
21.2	1	46	92.0	6.4051
23.6	0	46	92.0	6.4051
26.0	4	50	100.0	—

求几何平均值和几何标准差的步骤.将原始数据按一定组矩分组,制成频数分布表 (表

4). 为了检验其频数分布的对数正态适合性, 于对数正态概率纸上绘制对数正态概率图(图 3). 可见图上各点基本上呈一直线. 因此可以说, 50 个土样含砷量的频数分布近似对数正态. 故可以应用对数正态概率图求几何平均值和几何标准差, 与机率单位 5 相对应的横坐标是几何平均值, 与机率单位 6 或 4 相对应的横坐标是几何平均值乘一倍或除一倍几何标准差. 根据图 3 求出砷的几何平均值和几何标准差分别为 8.6ppm 和 1.74.

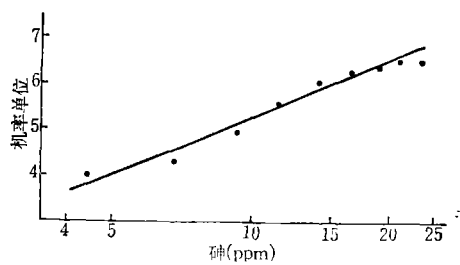


图 3 土壤中砷含量的对数正态概率图

四、偏态分布算法

土壤中某种元素背景含量的频数分布呈正态或对数正态, 可分别用算术平均值和标准差或几何平均值和几何标准差表示其背景值. 若频数分布既不是正态, 也不是对数正态, 对于这一类偏态分布, 不能直接用算术平均值或几何平均值表示. 我们过去使用的方法是通过尺度转换, 使原来的偏态分布在转换后的尺度上呈现正态, 再求其算术平均值和标准差^[4], 但是步骤繁杂. 为简便起见, 我们建议用百分位数法^[6]求其中位数和平均差来表示这类偏态分布的元素背景值. 中位数计算公式为:

$$M = L + \frac{H}{f} \left(\frac{n}{2} - c \right)$$

式中, M 为中位数, L 为中位数所在组的下限, H 为中位数所在组的组矩, f 为中位数所在组的频数, n 为总频数, c 为中位数所在组之前一组的累计频数.

平均差的计算公式:

$$A = \frac{1}{n} \left[H \sum_{i=1}^r |x_i| f_i + (L + H - M) \left(\frac{n}{2} - c \right) \right]$$

式中, A 为平均差, x 为以中位数所在组为原点并以组矩为单位的离差, r 为频数分布的组数.

以南京地区 51 个土样中锌的浓度 (8—245ppm) 为例, 来说明中位数和平均差的计算步骤. 把原始数据按一定组矩分组, 制成频数分布表 (表 5). 经图算法证明, 该样本的频数分布既不是正态, 也不是对数正态, 而是一种偏态分布. 所以可用中位数和平均差

表 5 土壤中含锌量的频数分布

含锌量 (ppm)	频数(f)	累积频数	相对累积频数 (%)	离差
0	4	4	7.84	-3
25	6	10	19.61	-2
50	14	24	47.06	-1
75	13 = f	37	72.55	0
100	8	45	88.23	1
125	1	46	90.19	2
150	3	49	96.08	3
175	0	49	96.08	4
200	1	50	98.04	5
225	1	51	100.00	6
合计	51			

来表示其背景值. 经计算其中位数和平均差分别为 77.88ppm 和 33.98ppm. 另外, 也可用图解法求第 5 百分位数及第 95 百分位数分别作背景值的下限和上限, 第 50 百分位数则为中位数. 仍以表 6 为例绘成图 4. 从图中可直接查出第 5 和第 95 百分位数为 12 和 166ppm, 中位数为 77.5ppm.

土壤环境背景值的表示方法, 必须因其

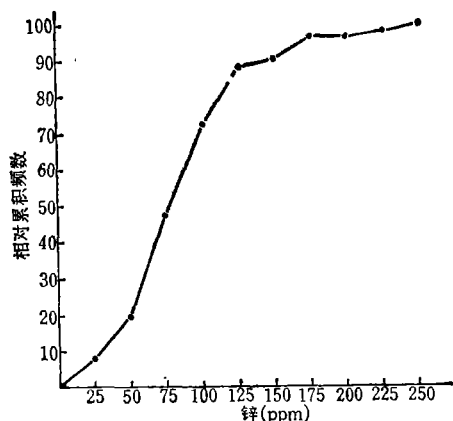


图 4 土壤含锌量的百分位数图解法

频数分布类型而异才合理。鉴别频数分布类型的方法也不止一种。我们认为,图示法既能满足鉴别频数分布类型的要求,又能求出

平均值和标准差,而且比较简便,工作量小。对数正态以外的偏态分布,欲求其平均值和标准差,必须经过正态化处理,而且比较复杂。因此,我们建议,对这类偏态分布可以用百分位数法求得的中位数和平均差来表示,而且也能满足土壤环境背景值统计的要求。

参 考 文 献

- [1] 若月利之等,日本土壤肥科学雜誌, 49 (6), 507 (1978).
- [2] 唐诵六,环境中若干元素的自然背景值及其研究方法,第 9 页,科学出版社,1982 年.
- [3] 辞海,上海辞书出版社,587 页,1812 页,1979 年.
- [4] Vistelius, A. B., *J. Geod.*, 68, 1 (1960).
- [5] 杨国治,环境中若干元素的自然背景值及其研究方法,第 82 页,科学出版社,1982 年.
- [6] 上海第一医学院卫生统计学教研组,医学统计方法,上海科学技术出版社,1978 年.

奶样中有机氯农药与多氯联苯的快速色谱分离测定法

王庭栋 郭彩霞 阎惠珍

(中国医学科学院卫生研究所)

世界卫生组织/联合国环境规划署(WHO/UNEP)于 1978 年成立全球环境监测系统,该组织要求各参加国(我国于 1980 年参加)应完成并通过国际分析质量控制——一系列生物奶样中未知有机氯农药与多氯联苯的考核。为了适应国际质控样的分析,我们对国外现行方法^[1-4]进行了全面的研究与简化,对可能产生误差的每个环节做了改进。用修改后的方法分析国际质控样品,分析质量误差一般在 10% 以下,达到了国际分析质量优良级,现将方法介绍如下:

测 定 方 法

(一) 仪器与色谱条件

1. 2308 型色谱仪(⁶³Ni): 内填 1.5% OV-17+1.95% QF-1/Chromosorb W. AW-DMCS 80—100 目的 2 米玻璃柱。柱温 210℃,鉴定器温度 250℃,进样温度 250℃,N₂ 36 毫升/分,脉冲 200μs,衰减 2×2,纸速 4 毫米/分。

2. 高速分散搅动器或超声波振荡器。

(二) 溶剂与试剂