

表 4 民用煤燃烧后的气体中二氧化硫的测定

测得序数	本法测得 SO ₂ (ppm)	比色法测得 SO ₂ (ppm)	注
1	0.24	0.23	
2	0.32	0.41	
3	0.73	0.93	
4	2.43	2.17	
5	6.00	5.66	
6	8.35	6.88, 8.93	平行采样
7	9.30	10.82, 9.54	平行采样
8	6.22	6.19, 5.92	平行采样
9	3.00	2.38, 2.98	平行采样
10	0.18	0.23, 0.38	煤中加有氧化剂
11	0.24	0.33, 0.33	MnO ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻
12	0.30	0.29, 0.30	Ce(NO ₃) ₄ 等
13	0.37	0.35, 0.24	

5. 民用煤燃烧后排烟中二氧化硫的测定

一块蜂窝煤置于通风良好的炉中燃烧, 炉子放在一间空荡的实验室中, 并用电扇搅动空气. 采样管从窗户伸入, 一天中不同时间采样测定结果见表 4, 与比色法结果较接近.

参 考 文 献

- [1] Zepf, K. and Vetter, F., *Microchemie, Emich Festschr.*, 1930, p. 280—288, *C. A.* **25**, 3271, (1931).
- [2] West, Philip W., et al., *Anal. Chem.*, **28**, 1816, (1956).
- [3] Scaringelli, F. P. and Frey, S. A., *Anal. Chem.*, **39**, (1967).
- [4] Shaffer, Tr., Philip, A., et al., *Anal. Chem.*, **20**, 1008, (1948).
- [5] Leithe, W., *The Analysis of Air Pollutants*, Ann. Arhor Science Publisher, 76—77, (1971).
- [6] Glass, John R., *Anal. Chem.*, **32**, 1265, (1960).

北京市城近郊区地下水全硬度 总体的概率统计分析

黄 明 敏

(北京市水文地质总站)

地下水化学成份的形成, 经历了复杂而漫长的自然历史年代, 受到多种多样偶然因素的影响和制约. 因此从统计学观点出发, 可以把地下水的各种化学组份监测值看作随机变量. 从表面看这种随机变量似乎无规律可循, 其实不然. 当观察了大量同类随机变量后, 就会发现一种呈现平均的稳定性规律.

本文以地下水全硬度这一随机变量为例, 通过随机抽样所获得的样本, 来分析研究北京市城近郊区一千余平方公里地下水体所有部位的全硬度监测值(总体). 所谓随机抽样, 就是要求每个个体(地下水体中的某个样品)被抽到的可能性是相同的. 显然这种抽

样的结果, 使得取样点的空间分布是均匀或比较均匀的. 对任一随机抽取的地下水样品, 它的全硬度值, 当然又是不确定的. 在这种前提下, 本文通过样本(取之均匀布点的区域水质监测资料), 对本区地下水全硬度总体, 进行了分布函数的假设检验和参数估计. 由统计推断和趋势预测的各种全硬度特征数量在本区出现的概率, 又可近似看成它们在本区出现的面积百分数.

一、地下水全硬度总体的统计推断

本区自 1973 年开始建立系统完整的地下水水质监测网, 每年的取样分析点数量(样

本容量)平均为 225 个.通过 X^2 检验,可以看出本区历年地下水全硬度监测值总体,均服从对数正态分布(信度 $\alpha = 0.05$).因限于篇幅,本文仅以 1980 年的监测资料为例,作一检验介绍.首先对 1980 年的 $n = 189$ 个全硬度监测值 (H_i)——取对数,得到一个取自总体的样本 $Y_1 = \lg H_1, Y_2 = \lg H_2, \dots, Y_{189} = \lg H_{189}$, 并假设它服从正态分布.然后将数轴按大小分成 $K = 14$ 个区间; $I_1 = (b_0, b_1), I_2 = (b_1, b_2), \dots, I_{14} = (b_{13}, b_{14})$, 其中 $-\infty = b_0 < b_1 < b_2 < \dots < b_{13} < b_{14} = +\infty$, 并使每个区间 I_i 上至少含有样本中的 5 个以上样品.求出每个区间 I_i 中样本的频数 μ_i , 再根据正态分布函数 $F(x)$, 求出区间 I_i 上的理论概率

$$P_i = F(b_i) - F(b_{i-1})$$

计算统计量

$$\begin{aligned} X_{\text{fit}}^2 &= \sum_{i=1}^{14} \frac{(\mu_i - nP_i)^2}{nP_i} = \sum_{i=1}^{14} \frac{\mu_i}{nP_i} - n \\ &= 198.64 - 189 = 9.64 \end{aligned}$$

根据信度 $\alpha = 0.05$, 查出临界值

$$X_{0.05}^2(K - 2 - 1) = X_{0.05}^2(11) = 19.67$$

因为 $X_{\text{fit}}^2 = 9.64 < X_{0.05}^2(11) = 19.67$, 所以接受假设,即 1980 年本区地下水全硬度监测值总体服从对数正态分布.

为了掌握本区历年地下水中全硬度的某一特征数量,在其总体中的概率分布情况,就应首先通过样本 ($Y_1, Y_2, \dots, Y_n$) 对其总体的参数进行估计.通常是用样本的平均值 $\bar{Y}$ 和标准差 S 作为总体期望 a 和标准差 δ 的估计量.

$$\text{即 } a = \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i;$$

$$\delta = S =$$

$$\sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n Y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)^2 \right]}$$

然后采用以下分布函数式:

$$F(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\lg H - a}{\delta}} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx$$

分别求得地下水全硬度的四种特征数量 (小于 $15H^\circ$, $15-25H^\circ$, $25-40H^\circ$ 和大于 $40H^\circ$) 在本区出现的可能性(概率) P 为:

$$P_{<15} = F(15); P_{15-25} = F(25) - F(15);$$

$$P_{25-40} = F(40) - F(25);$$

$$P_{>40} = 1 - F(40)$$

现将 1973 年至 1980 年本区地下水全硬度总体的参数估计以及四种全硬度特征数量在本区出现的概率,统计推断于表 1.

表 1

数 量 \ 年 份		1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
项 目									
平均值 $\bar{Y}$		1.308	1.329	1.323	1.341	1.368	1.346	1.378	1.362
标准差 S		0.168	0.162	0.169	0.166	0.168	0.156	0.169	0.169
变异系数 V		0.028	0.026	0.025	0.027	0.028	0.024	0.028	0.028
样本容量 n		222	281	211	254	250	167	223	189
四种全硬度特征 数量出现的概率	$<15H^\circ$	0.218	0.174	0.192	0.161	0.127	0.138	0.115	0.136
	$15-25H^\circ$	0.484	0.492	0.478	0.472	0.444	0.491	0.433	0.447
	$25-40H^\circ$	0.258	0.288	0.281	0.309	0.347	0.320	0.360	0.339
	$>40H^\circ$	0.04	0.046	0.049	0.058	0.082	0.051	0.092	0.078

二、地下水全硬度总体演变趋势的统计预测

我们把 1973 年至 1980 年的全硬度总体分布参数 a 和 δ 分别看成时间序列 $\{a_t\} = a_1, a_2 \cdots a_8$ 和 $\{\delta_t\} = \delta_1, \delta_2 \cdots \delta_8$. 其中时间序号 $t = 1, 2 \cdots 8$ 依次与 1973, 1974... 1980 各年一一对应。

由点图可以看出 $\{a_t\}$ 是一个沿着递增趋势随机波动的时间序列, $\{\delta_t\}$ 是一个沿着平稳趋势随机波动的时间序列。这种随机波动, 可以是样本大小, 取样条件, 水质分析误差等偶然因素所造成。到此, 我们对 1973 至 1980 各年的全硬度总体演变, 已有一个直观的初步了解, 或者说它们是同方差异(递增)期望的总体序列。考虑到地下水中钙镁盐浓度变化的继承性和惰性, 我们可以认为这种全硬度总体在今后若干年中还以上述趋势演变。然后我们分别选择 $a_t = c + ae^{bt}$; $a_t = a + bt + ct^2$; $a_t = at^b$; $a_t = a + b \lg t$; $a_t = \frac{t}{at + b}$ 等单调趋势演变关系式, 来拟合时间序列 $\{a_t\} = a_1, a_2 \cdots a_8$. 其中除第

一关系式中的 c 用优选方法在计算机上调试确定外, 其它各常数 a, b, c 均根据最小二乘法准则确定。通过计算和比较各拟合关系式的统计量:

$$F_{\text{并}} = \frac{S_{\text{回}}/f_{\text{回}}}{S_{\text{留}}/f_{\text{留}}}$$

可以发现, 虽然各式之 $F_{\text{并}}$ 均大于信度 $\alpha = 0.05$ 的临界值 $F_{0.05}(1, 8-2) = 5.99$, 但又以第一拟合关系式之 $F_{\text{并}} = 24$ 为最大, 因此我们认为第一趋势关系式更加符合全硬度总体演变的客观规律, 或其最佳趋势拟合关系式为:

$$\hat{a}_t = 1.612 - 0.308e^{-0.032t}$$

剩余标准差

$$\delta = \sqrt{S_{\text{留}}/f_{\text{留}}} = 0.018$$

置信水平为 95.4% 的预报方程为:

$$1.612 - 0.334e^{-0.032t} \leq \hat{a}_t \leq 1.612 - 0.284e^{-0.032t}$$

时间序列 $\{\delta_t\} = \delta_1, \delta_2 \cdots \delta_8$ 的拟合关系式为: $\hat{\delta}_t = 0.166$, 剩余标准差 $\delta = 0.004$, 置信水平为 95.4% 的预报方程为:

$$0.158 \leq \hat{\delta}_t \leq 0.174$$

掌握了全硬度总体分布参数的演变规律以后, 我们即可采用下列分布函数式:

表 2

概 率 值 年 份	项 目	拟合和外推的四种全硬度特征数量出现的概率			
		<15H°	15H°—25H°	25H°—40H°	>40H°
1973		[0.18, 0.24]	[0.46, 0.51]	[0.23, 0.30]	[0.02, 0.06]
1974		[0.16, 0.22]	[0.46, 0.52]	[0.23, 0.31]	[0.03, 0.07]
1975		[0.15, 0.20]	[0.45, 0.51]	[0.26, 0.32]	[0.03, 0.08]
1976		[0.14, 0.18]	[0.44, 0.51]	[0.27, 0.34]	[0.04, 0.08]
1977		[0.13, 0.17]	[0.43, 0.50]	[0.29, 0.35]	[0.04, 0.09]
1978		[0.12, 0.16]	[0.42, 0.49]	[0.30, 0.36]	[0.05, 0.10]
1979		[0.12, 0.14]	[0.41, 0.49]	[0.32, 0.36]	[0.05, 0.11]
1980		[0.11, 0.13]	[0.40, 0.48]	[0.33, 0.38]	[0.06, 0.11]
1981		[0.10, 0.12]	[0.40, 0.47]	[0.35, 0.38]	[0.06, 0.12]
1982		[0.09, 0.11]	[0.39, 0.46]	[0.36, 0.39]	[0.07, 0.13]
1983		[0.09, 0.10]	[0.38, 0.45]	[0.37, 0.39]	[0.08, 0.14]
1984		[0.08, 0.09]	[0.37, 0.44]	[0.38, 0.40]	[0.09, 0.15]
1985		[0.08, 0.09]	[0.36, 0.43]	[0.39, 0.40]	[0.09, 0.16]

$$F_H^{\pm}(t) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\lg H - (1.612 - 0.334e^{-0.032t})} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx;$$

$$F_H^{\pm}(t) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\lg H - (1.612 - 0.284e^{-0.032t})} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx$$

分别拟合和外推北京市城近郊区地下水全硬度的四种特征数量 ($< 15H^\circ$, $15-25H^\circ$, $25-40H^\circ$, $> 40H^\circ$) 在本区历年出现的可能性 P (概率) 为:

$$P_{<15}(t) = F_{15}^{\text{下界}}(t) \sim F_{15}^{\text{上界}}(t);$$

$$P_{15-25}(t) = F_{25}^{\text{下界}}(t) - F_{15}^{\text{下界}}(t) \sim F_{25}^{\text{上界}}(t) - F_{15}^{\text{上界}}(t);$$

$$P_{25-40}(t) = F_{40}^{\text{下界}}(t) - F_{25}^{\text{下界}}(t) \sim F_{40}^{\text{上界}}(t) - F_{25}^{\text{上界}}(t);$$

$$P_{>40}(t) = 1 - F_{40}^{\text{上界}}(t) \sim 1 - F_{40}^{\text{下界}}(t)$$

详见表 2。

三、地下水全硬度总体演变趋势 极限状态的估计

若本区地下水全硬度总体按上述最佳拟合趋势演变, 当 t 趋于无穷或足够大时, d_t 就趋于 1.612。这一现象标志着在当前环境条件下, 地下水中钙镁盐的不断累积在与降雨、地表水体的人渗稀释、地层自净等作用的长期矛盾发展过程中, 必将趋于动态平衡, 或者说地下水全硬度总体的上述演变趋势存在着一种极限状态(图 1)。

我们由以下分布函数式:

$$F^{\text{下界}}(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\lg H - 1.612}{0.158}} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx;$$

$$F^{\text{上界}}(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\lg H - 1.612}{0.174}} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx$$

即可分别求得北京市城近郊区地下水全硬度总体的四种特征数量出现的趋势极限概率为:

$$P_{<15} = F^{\text{下界}}(15) \sim F^{\text{上界}}(15) = 0 \\ \sim 0.01;$$

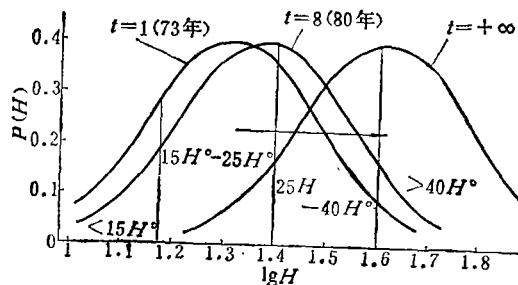


图 1

$$P_{15-25} = F^{\text{下界}}(25) - F^{\text{下界}}(15) \sim F^{\text{上界}}(25) - F^{\text{上界}}(15) = 0.09 \sim 0.1;$$

$$P_{25-40} = F^{\text{上界}}(40) - F^{\text{上界}}(25) \\ \sim F^{\text{下界}}(40) - F^{\text{下界}}(25) \\ = 0.37 \sim 0.39;$$

$$P_{>40} = 1 - F^{\text{上界}}(40) \sim 1 - F^{\text{下界}}(40) \\ = 0.52$$

再由地下水全硬度总体的演变趋势可明显看出, 小于 $15H^\circ$, $15-25H^\circ$ 和大于 $40H^\circ$ 三种全硬度特征数量的出现概率随时间的变化是单调的, 唯有 $25-40H^\circ$ 这一全硬度特征数量的概率变化是由递增过渡到递减, 其中必将出现最大概率值。该值可由以下分布函数值:

$$F^{\text{上界}}(40) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{(\lg 40 - \lg 25)/2 \times 0.158} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \\ = 0.74;$$

$$F^{\text{下界}}(40) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{(\lg 40 - \lg 25)/2 \times 0.174} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \\ = 0.72$$

得到 $25-40H^\circ$ 在空间出现的最大可能性(概率)为 $2(0.72-0.5)-2(0.74-0.5)$ 或 $0.44-0.48$ 这一最大概率出现的可能年份, 又可由以下方程

$$[\lg 40 - (1.612 - 0.334e^{-0.032t^{\text{上界}}})]/ \\ 0.158 = (\lg 40 - \lg 25)/2 \times 0.158; \\ [\lg 40 - (1.612 - 0.284e^{-0.032t^{\text{下界}}})]/ \\ 0.174 = (\lg 40 - \lg 25)/2 \times 0.174$$

求得 $f_{\text{下界}} \sim f_{\text{上界}} = 29 \sim 34$ 或 2001~2006 年。

四、小 结

通过 X^2 检验,本区历年地下水全硬度总体服从对数正态分布,标志着该区地下水体存在着局部的相对高硬度区——东南城郊地区。由本区历年地下水全硬度总体的分布参数估计和演变看,它们是同方差,异(递增)期望的时间序列,标志着该区地下水硬度向着逐年增高的趋势演变,并且这种演变还表现了空间上的同步性。通过本区地下水全硬度总体分布参数的趋势分析,得到拟合最佳的分布参数演变关系式,从而对四种全硬度特征数量在本区地下水体中出现的可能性(概率)及其随时间的演变规律作出了定量描述;①小于15德国度和15至25德国度在本区地下水体中出现的可能性(概率)均随时间而递减,如前者由1973年的0.18—0.24递减到1985年的0.08—0.09。后者由1973年的

0.46—0.51递减到1985年的0.36—0.43。②25至40德国度在本区地下水体中出现的概率,先是随时间而递增,当出现最大概率后,即进入递减阶段,如由1973年的0.23—0.30递增到1985年的0.39—0.40、估计在2001年至2006年间出现最大概率(0.44—0.48)后便进入逐年递减的阶段。③大于40德国度在本区地下水体中出现的概率将随时间不断递增,如由1973年的0.02—0.06递增到1985年的0.09—0.16,并将继续逐年递增。

本区地下水全硬度总体的演变存在着极限状态,或者说当时间足够长时,上述四种全硬度特征数量在本区地下水空间将出现趋势极限概率,其值分别为:小于15H°为0—0.01,15H°至25H°为0.09—0.1,25H°至40H°为0.37—0.39,大于40H°为0.52。这一现象标志着本区地下水中钙镁盐的累积性增长,在与淡水体的入渗稀释、地层自净等矛盾作用的长期发展过程中必将趋于动态平衡状态。

(上接第73页) 和蓄积^[6]。

其次,低水平辐射的远期效应主要是诱发癌症,而在已知诱发人类癌症的多种因素中,化学物质却占主要地位(50—90%)。

人们已认识到某些非放射性环境毒物是辐射敏化物质,如烷基化合物、氮氧化物和三氯乙烯等。这些物质可以强化辐射的有害效应。甚至受照有机体的温度也被证明是辐射敏化的因素。温度或辐射敏化物质最大能使生物体接受的剂量增大2—3倍。

在严重危害人类生命和健康的因素中,也有放射性物质与非放射性物质错综复杂的相互作用。因此,在评价核企业的环境时,仅考虑辐射作用是远远不够的,必须注意到非放射性毒物对放射性核素环境行为的影响,以及两者对人类的复合作用。在某种意义上说,化学毒物污染带来的危害可能更为严重。以各种能源污染造成的死亡率作一比较:核能为1,则水电为3,气为55,石油为150,煤

为625。烧煤电站污染诱发癌症的机率比核电站约高140倍,致突变的效应也高100倍。美国汉福特工厂所做的辐射流行病学研究结果引起很大的争议,其中原因之一是忽略了其他工业污染物对人群的影响,而高估了辐射的作用^[7]。所以,人们在估价环境危害和评价辐射对人群健康影响时,必须全面调查和掌握放射性污染和工业污染水平,并对其两个方面的贡献加以考察,才能提出全面的评价。

主 要 参 考 文 献

- [1] 小林定喜,日本原子力学会誌,15(2),69(1973).
- [2] Patel, B. et al., Combined effects of radioactive chemical and thermal releases to the environ., p. 17, IAEA, Vienna, (1975).
- [3] Bovard, P. L. et al., BNWL-Tr-238, (1977).
- [4] 潘自强,放射性碘的污染和防护, p. 162 页,原子能出版社,1979.
- [5] Ильин, Л. А., Радиоактивный йод в проблеме радиационной безопасности, Глав. IV, Атомиздат. Москва, (1972).
- [6] Spencer, H., COO-1231-116, (1977).
- [7] Marx, T. L., Science, 4389, 160(1978).