

天津地区表土 PAHs 含量的多尺度空间相关性

刘瑞民¹, 王学军^{1*}, 陶 澍¹, 沈伟然², 秦宝平², 孙 韧², 张文具²

(1. 北京大学环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 天津市环保局, 天津 300191)

摘要: 本文应用因子克立格分析方法, 分析了天津表土 16 种 PAHs 之间多尺度空间结构特征。分析结果显示, 天津表土 PAHs 在空间上可以划分三种尺度: 块金尺度 (0~5km), 小空间尺度 (5~10km) 和大空间尺度 (10~50km)。在不同的空间尺度上, 16 种 PAHs 之间表现出不同的空间相关性, 具有空间尺度相关性。这种空间尺度相关性, 是由于不同的空间污染过程造成的, 有助于下一步的多尺度空间污染源的判断和污染物迁移转化规律的识别。

关键词: 天津; 多环芳烃; 因子克立格; 空间尺度相关性

文章编号: 1000-0585(2005)04-0565-07

1 引言

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs) 是一类重要的全球性污染物^[1]。生物毒性实验表明多种 PAHs 具有致畸、致癌和致突变性, 因此受到人们的高度重视^[2,3]。土壤是一种重要的环境物质, 是有机污染物积累和迁移的主要介质, 是环境中 PAHs 的储库和中转站。研究表明, 由土壤进入人体的 PAHs 数量要高于大气和水^[4]。因此, 针对土壤中的 PAHs 有机污染物的监测与研究早已引起人们的高度重视。目前, 国内外有关土壤 PAHs 污染的大量研究主要集中在提取与测试、迁移转化、生物修复以及风险评价等方面^[5,6]。

天津是我国重要的工业地区, 已有研究表明, 在该地区, 无论是大气中还是土壤中都存在着严重的 PAHs 污染^[7,8]。

近年来, 地统计学在土壤科学和环境科学领域得到广泛的应用。但是传统的地统计学只能处理单个变量, 忽略了多变量之间的统计相关性^[9]。在研究中, 我们经常会遇到必须同时考虑几个变量的空间相关性这样的问题, 因此我们需要寻找一个新的方法来改进传统的地统计学。为了确定和刻画不同尺度的空间相关性, Matheron 提出了因子克立格方法^[10], 并且 Goovaerts 把它应用到土壤科学中, 探索土壤性质的不同尺度的空间相关性^[11]。因子克立格方法同时兼顾了变量之间的统计相关性和空间相关性, 在分析多变量之间的空间结构方面, 具有无可比拟的优越性^[12]。目前, 国内外许多学者已开始尝试应用因子克立格方法研究土壤环境问题^[13~15], 并取得了很好的效果。

本文在采样数据的基础上, 尝试应用因子克立格方法探讨 PAHs 各组分之间的空间尺度相关性, 以期对天津土壤 PAHs 的污染源判断以及污染治理提供帮助。

收稿日期: 2004-07-18; 修订日期: 2004-10-19

基金项目: 国家自然科学基金 (40371105, 40332015, 40021101) 资助

作者简介: 刘瑞民 (1975-), 男, 山东聊城人, 博士, 目前为北京师范大学博士后。

* 通讯作者: 王学军, 教授, 博士生导师。E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

2 数据和方法

2.1 研究地区

天津地区位于华北平原东北部, 河流纵横交错, 属暖温带半湿润大陆季风型气候。天津市是我国重要的工业基地和交通枢纽。随着经济的快速发展, 天津地区同样也面临着环境污染问题, 导致了土壤等环境介质中 PAHs 等污染物含量的增加。

2.2 数据采集与处理

采样时间为 2001 年 5 月, 采用纬向宽度相等的网格布点方法, 设计 188 个表层土壤样品。实际采样位置根据当地交通的可通达性进行适当调整, 采样间距平均为 6.75km, 采样点分布见图 1。从野外采集回来的土样经自然风干、人工压碎后, 在实验室中测定了 16 种优控 PAHs^[16] 的含量。具体的处理和测定方法参见有关文献^[17]。

2.3 因子克立格方法

因子克立格 (Factorial Kriging) 是多元地统计学的一种方法, 可以用来探索土壤性质在不同尺度上的空间相关性。有关的理论和方法, 国外一些学者已发表了很多论文进行详细论述^[18,19], 在这里不做详细介绍。

假设一组协同区域化变量中, 每一个变量 $Z_i(x)$ 都可以表示为几个相互独立的随机函数 $Y_s^u(x)$ 和转换系数 α_{is}^u 的线性组合^[20]:

$$Z_i(x) = \sum_{u=1}^v \sum_{s=1}^h \alpha_{is}^u Y_s^u(x) + \mu_i \quad (1)$$

相应地, 任何一对变量之间的变差函数都可以表达为

$$\gamma_{ij}(h) = \sum_{u=1}^v b_{ij}^u g^u(h) \quad (2)$$

所有的 b_{ij}^u 组成的矩阵 B^u 称为协同区域化矩阵^[21], 是表征变量在不同尺度上相关的矩阵。基于协同区域化矩阵就可以分析变量在不同尺度上的相关性了。

3 结果与讨论

3.1 实验 (协) 变差函数计算及拟合

对原始数据进行异常值处理, 并对数据进行变换, 使得所有的数据接近正态分布。应用变换后的数据, 对所有的 PAHs 组分进行实验变差函数和试验协变差函数计算 (188 个样本)。由于变量为 16 个, 共 136 个实验 (协) 变差函数。限于篇幅, 部分结果见图 2。

从图 2 中可以看出, 所有的图形都具有一个相似的结构: 在原点处都存在块金效应, 这是由于测量误差和小于采样间距的微小变化所造成的; 从原点到 10km 左右是一个坡度比较陡的部分; 从 10km 左右到 50km 左右是一个比较缓和上升的部分。

对所有的实验变差函数和实验协变差函数用球状套合结构模型进行拟合, 由于篇幅所限, 部分拟合结果见表 1。从表 1 可见, 16 种多环芳烃各组分的实验变差函数和实验协变差函数中, 无论小尺度变程 (7.06~15.65km) 还是大尺度变程 (44.12~59.79km) 都很相似。虽然块金常数以及各尺度的拱高都不相同, 但是仅仅根据各个变差函数的结构,



图 1 采样点分布概图

Fig. 1 Map of sampling sites

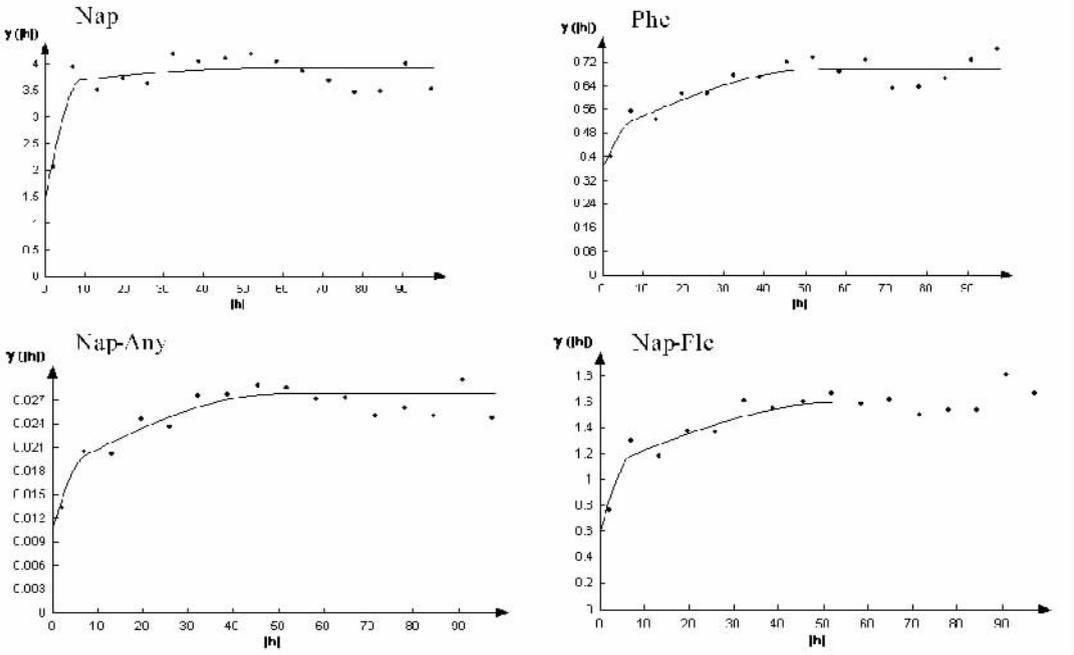


图 2 16 种多环芳烃部分实验 (协) 变差函数图和拟合曲线图

Fig. 2 Experimental variograms/ cross-variograms (dots) and their LMC fits (line) of PAHs contents

表 1 多环芳烃部分 (协) 变差函数球状模型拟合表

Tab. 1 Fitting results of experimental variograms/cross-variograms (spherical models)

变量	块金值	小尺度拱高	大尺度拱高	小尺度变程 (km)	大尺度变程 (km)
Nap	1.50000	2.15000	0.29000	9.02	51.96
Phe	0.36000	0.12000	0.22000	7.06	52.94
Nap-Any	0.01100	0.00700	0.01000	7.06	50.00
Nap-Flc	0.61000	0.49000	0.51000	7.06	53.92

无法判断各组分之间在不同尺度空间上的相互关系，有必要做协同区域化分析。

3.2 协同区域化模型

从表 1 可见，无论是变差函数模型还是协变差函数模型，所有的小尺度空间变程 (7.06~15.65km) 和大尺度空间变程 (44.12~59.79km) 都相差不多，我们可以认为这些 PAHs 组分是协同区域化的，这样就可以用一个统一的模型，即协同区域化线性模型 (LMC)^[22] 来拟合所有的实验变差函数和协变差函数。统一后协同区域化的线性模型为：

$$\gamma(h) = C_0 \text{nug}(0) + C_1 \text{sph}(10) + C_2 \text{sph}(50) \quad (3)$$

从公式 (1) 可以看出，只有块金常数、小尺度拱高和大尺度拱高随不同模型而变化。

协同区域化的线性模型包括三部分，每一部分表示不同的空间尺度：块金值，表示那些小于最小采样间距的变化性 (5km)；小尺度球状模型，表示在 5~10km 之间的变化性，即局部变化性；大尺度球状模型，表示在 10~50km 之间的变化性，即区域变化性。

应用公式 (3)，对所有的变差函数和协同变差函数进行重新拟合。所有变差函数和协同变差函数的块金常数、小尺度拱高和大尺度拱高组成三个矩阵，称为协同区域化矩阵。由于篇幅所限，本文未列出拟合结果。

3.3 空间尺度相关性

在协同区域化矩阵的基础上, 可以计算 16 种多环芳烃组分在各尺度上的相关系数矩阵。各尺度相关系数计算结果分别为表 2, 表 3 和表 4 (+/- 表示置信度 95% 下显著正/负相关, ++/-- 表示置信度 99% 下极显著正/负相关)。

从表 2、3、4 中我们可以看出, 16 种 PAHs 各组分之间在不同的空间尺度上, 它们之间的相关性存在着明显的差别。在表示纯块金效应 (0~5km) 的表 2 中, Ant 和 Fla、I1p、Daa 以及 Bgp 之间不存在显著相关性, 和 Baa、Chr 以及 Bap 之间存在着显著相关性, 和其他各组分之间存在着极显著相关性。除了 Ant 外, 其他 15 种组分之间都存在极显著正相关性。块金尺度上 16 种 PAHs 之间的相关关系, 一方面说明了在该尺度上 PAHs 污染源情况, 可以认为是小范围的单一污染源。根据对天津地区的实际调查, 石油造成的污染范围比较小, 因此可以初步认为在块金尺度上主要是石油污染源。在块金尺度上, 由于采样、测定等系统误差的影响, 还难以对变量之间的相关关系作出非常正确的解释。

表 2 16 种多环芳烃在块金尺度下的相关关系

Tab. 2 Correlation coefficients of 16 prior PAHs at nugget effect structure

	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	I1p	Daa	Bgp
Nap																
Any	++															
Ane	++	++														
Fle	++	++	++													
Phe	++	++	++	++												
Ant	++	++	++	++	++											
Fla	++	++	++	++	++	++										
Pyr	++	++	++	++	++	++	++									
Baa	++	++	++	++	++	+	++	++								
Chr	++	++	++	++	++	+	++	++	++							
Bbf	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++						
Bkf	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++					
Bap	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++				
I1p	++	++	++	++	++		++	++	++	++	++	++	++			
Daa	++	++	++	++	++		++	++	++	++	++	++	++	++		
Bgp	++	++	++	++	++		++	++	++	++	++	++	++	++	++	

在表示小尺度空间 (5~10km) 的表 3 中, 只有少数几种组分之间存在着显著相关性。在这个空间尺度上, 有些组分主要和低环组分之间存在着显著相关性, 比如 Nap、Fle 等, 有些组分主要和高环组分之间存在着显著相关性, 比如 Ant、Bbf、Bgp 等。另外, Fla 只和 Ant 之间存在着极显著正相关性, 而 I1p 也只和 Fla、Baa 以及 Bgp 三种组分之间存在着显著正相关性。由于不同类型污染源所产生的 PAHs 组分有一定差异, 因此小空间尺度上的这种复杂的相关性显示, 在小空间尺度上可能存在着多种相互叠加的 PAHs 污染源。根据对天津地区的实际调查, 以及有关的研究成果^[23], 煤、石油和木柴燃烧源以及汽车尾气造成的污染范围一般在 8~10km。因此可以认为在小空间尺度上, 主要是各种燃烧源和汽车尾气等多种的污染源, 造成了小空间尺度上 PAHs 复杂的相关性。

表 3 16 种多环芳烃在小尺度下的相关关系

Tab. 3 Correlation coefficients of 16 prior PAHs at short-range structure

	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	I1p	Daa	Bgp
Nap																
Any																
Ane	++															
Fle	++	++	++													
Phe		++	++	++												
Ant																
Fla							++									
Pyr		++		++	++											
Baa		++			++			++								
Chr		++			++			++	++							
Bbf								++	++	++						
Bkf		+			++			++	++	++	++					
Bap		++			++			++	++	++	++	++				
I1p							++		+							
Daa	+	++	++	++	++			++	++	++	++	++	++			
Bgp								++	++	+	++	++	++	++		

表 4 16 种多环芳烃在大尺度下的相关关系

Tab. 4 Correlation coefficients of 16 prior PAHs at long-range structure

	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	I1p	Daa	Bgp
Nap																
Any	++															
Ane	++	++														
Fle	++	++	++													
Phe	++	++	++	++												
Ant																
Fla	++	++	++	++	++											
Pyr	++	++	++	++	++		++									
Baa	++	++	++	++	++		++	++								
Chr	++	++	++	++	++		+	++	++							
Bbf	++	++	++	++	++		+	++	++	++						
Bkf	++	++	++	++	++	++		++	++	++	++					
Bap	++	++	++	++	++			++	++	++	++	++				
I1p	++	++	++	++	++	--	++	++	++	++	++					
Daa	++	++	++	++	++			++	++	++	++	++	++			
Bgp	++	++	++	++	++			++	++	++	++	++	++	++	++	++

在表示大尺度空间 (10~50km) 的表 4 中, 16 种 PAHs 各组分之间一般都具有显著相关性。和小尺度空间相关结构不同的是, I1p 和低环组分之间具有显著相关性, 但和部分高环组分之间却并不存在显著相关性。另外, 在这个空间尺度上 Ant 和其他多数组分之间并不存在显著相关性, 但和 Bkf 却存在着极显著的正相关, 和 I1p 之间也存在着极显著的负相关。在 Fla 和高环组分的相关性中, 只有和 I1p 之间存在着极显著正相关性。从大尺度相关性分析的结果可以判断, 相对于小尺度空间来说, 在大尺度空间上, 污染物的来源相对比较单一, 是单一的大范围污染源。根据对天津地区的实际调查, 以及有关的研

究成果^[24], 大范围的 PAHs 污染源一般是区域性的大气沉降。因此可以认为, 区域性大气沉降导致的土壤表层 PAHs 组分含量的增加是这一尺度的主要过程。

4 结论

本文在在天津表土 PAHs 采样数据的基础上, 应用因子克立格方法分析了 16 种 PAHs 的空间尺度相关性。从所计算出的空间尺度相关矩阵可以看出, 所研究的 PAHs 各组分之间具有明显的空间尺度相关性, 这种空间尺度相关性随着空间尺度的不同而有所变化, 可以表达成空间尺度函数。根据空间尺度相关性, 可以初步判断不同空间尺度上的主要污染过程。在块金尺度上主要是石油污染源 (由于系统误差, 判断可能不是很准确), 在小空间尺度上主要是各种燃烧源和汽车尾气, 而在大空间尺度上主要是区域性的大气沉降所造成的。至于 Ant 的特殊性, 可能是分析测定误差, 或存在着特殊污染源所致。根据空间尺度相关性, 可以很清楚地了解不同空间尺度上 16 种 PAHs 各组分之间的相关性, 但只能粗略地判断不同空间尺度上的主要污染过程。如果要精确判断主要污染过程, 需要在空间尺度相关性的基础上作进一步的分析, 比如空间主成分分析等。

参考文献:

- [1] Reilley K A, Banks M K, Schwab A P. Organic Chemicals in the Environment, Dissipation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Rhizosphere. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 212~219.
- [2] Zedeek M S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; A Review. *J. Environ. Pathology and Toxicology*, 1980, 3: 537~567.
- [3] Malins D C, Hodgins H O. Petroleum and Marine Fishes: A Review of Uptake, Deposition and Effects. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15: 1272~1280.
- [4] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 1278~1284.
- [5] Fisher J A, Scarlett M J, Stott A D. Accelerated Solvent Extraction: an Evaluation for Screening of Soils for Selected U. S. EPA Semivolatile Organic Priority Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1120~1127.
- [6] Ahn Y H, John S, Sayler G S. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-degradation Bacteria isolated from Contaminated Soils. *Biodegradation*, 1999, 10: 149~157.
- [7] 孙韧, 朱坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态. *环境科学研究*, 2000, 13(4): 14~17.
- [8] 王学军, 任丽然, 戴永宁, 等. 天津市不同土地利用类型土壤中多环芳烃的含量特征. *地理研究*, 2003, 22(3): 360~366.
- [9] Einax J W, Soldt U. Multivariate Geostatistical Analysis of Soil Contaminations. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, 361: 10~14.
- [10] Matheron G. Pur une Analyse Krigeante des Donnees Regionalisees. Report N-732. Centre de Geostatistique, Fontainebleau, 1982.
- [11] Goovaerts P. Factorial Kriging Analysis, a Useful Tool for Exploring the Structure of Multivariate Spatial Soil Information. *J. Soil Sci.*, 1992, 43: 597~619.
- [12] Webster R, Atteia O, Dubois J P. Coregionalization of Trace Metals in the Soil in the Swiss Jura. *Euro. J. of Soil Sci.*, 1994, 45: 205~218.
- [13] Castrignano A, Giugliarini L, Risaliti R, *et al.* Study of Spatial Relationships among some Soil Physico-chemical Properties of a Field in central Italy using Multivariate Geostatistics. *Geoderma*, 2000, 97: 39~60.
- [14] Castrignano A, Goovaerts P, Lulli L, *et al.* A Geostatistical Approach to Estimate Probability of Occurrence of *Tuber melanosporum* in Relation to some Soil Properties. *Geoderma*, 2000, 98: 95~113.
- [15] Bourennane H, Salvador-Blanes S, Cornu S, *et al.* Scale of Spatial Dependence between Chemical Properties of Top-

- soil and Subsoil over a Geologically Contrasted Area (Massif central, France). *Geoderma*, 2003, 112: 235~251.
- [16] Keith L H, Telliard W A. Priority Pollutants I-A Perspective View. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13: 416~423.
- [17] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定. *环境化学*, 2002, 21(4): 392~396.
- [18] Goovaerts P. Spatial Orthogonality of the Principal Components Computed from Coregionalized Variables. *Math. Geol.*, 1993, 25: 281~302.
- [19] Wackernagel H. *Multivariate Geostatistics: An Introduction with Applications*. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [20] Journel A G, Huijbregts C J. *Mining Geostatistics*. New York: Academic Press, 1978.
- [21] Goovaerts P. *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. New York: Oxford Univ. Press, 1997.
- [22] Goulard M, Voltz M. Linear Coregionalization Model; Tools for Estimation and Choice of Cross-variogram Matrix. *Math. Geol.*, 1992, 24: 269~286.
- [23] Trapido M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Estonian Soil; Contamination and Profiles. *Environ. Pollution*, 1999, 105: 67~74.
- [24] Wania F, Mackay D. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 392~396.

Multi-scale spatial characteristics of topsoil PAHs in Tianjin area

LIU Rui-min¹, WANG Xue-jun¹, TAO Shu¹, SHEN Wei-ran²,
QIN Bao-ping², SUN Ren², ZHANG Wen-ju²

(1. College of Environ. Sci., MOE Lab. of Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Tianjin Environ. Protection Bureau, Tianjin 300191, China)

Abstract: With the increase of population and the development of agriculture and industry, our human beings are facing more and more serious environmental problems. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are one of the important global pollutants. Using the method of factorial Kriging, the spatial scale-correlation structure among the 16 types of topsoil PAHs in Tianjin area is discussed in this paper. The results revealed that the pollution process of topsoil PAHs in Tianjin area can be attributed to three spatial scales; nugget scale (0~5km), indicates minor spatial variability which is less than the sample interval; small scale (5~10km), indicates local spatial variability; and large scale (10~50km), indicates regional spatial variability. Significant differences in spatial correlations at different spatial scales among PAHs compounds have been identified. In a word, there exist spatial scale-correlations among these 16 PAHs. This analysis can help to identify the sources and migration/transformation law of the PAHs pollutants in the environment. On the nugget scale, the principal origin of the PAHs may be petroleum source. Because of the errors of determination, the analysis of nugget scale may not reflect the real situation. On the small scale, the principal origin of the PAHs may be the burning of fossil fuels. On the large scale, the principal origin of the PAHs may be the regional deposit from atmosphere.

Key words: Tianjin; PAHs; factorial Kriging; spatial scale-correlation