

# 利用因子克立格方法研究天津土壤 PAHs 和土壤理化参数空间多尺度相关性

刘瑞民<sup>1</sup>, 王学军<sup>1\*</sup>, 陶澍<sup>1</sup>, 沈伟然<sup>2</sup>, 秦宝平<sup>2</sup>, 孙韧<sup>2</sup>, 张文具<sup>2</sup>

(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:**土壤中的 PAHs 对人体健康具有潜在的危害. 在天津采样数据的基础上, 应用多元地统计学中的因子克立格方法, 探讨了天津地区表层土壤中 PAHs 含量和一些土壤性质之间的空间相关性. 在天津地区共采集 188 个表层土壤样品, 测定了 16 种 PAHs 的总含量、土壤 pH 值、总有机碳含量和土壤粘粒含量. 研究表明, 天津地区表层土壤中 PAHs 含量和 pH、TOC、粘粒含量之间的空间相关性在不同尺度上有很大差异.

**关键词:**多环芳烃; 因子克立格方法; 空间尺度相关结构

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0141-04

## Multi-Scale Spatial Relations of PAHs and Soil Properties in Tianjin Area

LIU Rui-min<sup>1</sup>, WANG Xue-jun<sup>1</sup>, TAO Shu<sup>1</sup>, SHEN Wei-ran<sup>2</sup>, QIN Bao-ping<sup>2</sup>, SUN Ren<sup>2</sup>, ZHANG Wen-ju<sup>2</sup>

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

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil have serious latent danger to our human health. Based on the sampling data, the spatial scale-dependent correlations of PAHs content and some soil properties are analyzed by Factorial Kriging for top soil in Tianjin area. Based on 188 topsoil samples in Tianjin area, pH, TOC, CLAY and sum of 16 prior PAHs are tested. Results show that significant difference on spatial correlations at different spatial scales between the PAHs content and soil properties such as pH, TOC and CLAY existed in the studies area.

**Key words:** PAHs; factorial kriging; spatial scale-correlation structure

天津是我国重要的经济中心, 随着经济的快速发展, 导致了土壤等环境介质中多环芳烃 (PAHs) 等污染物含量的增加. PAHs 是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物, 对人体健康具有潜在的危害<sup>[1, 2]</sup>.

近年来, 地统计学在土壤科学和环境科学领域得到广泛地应用. 应用地统计学的方法研究土壤多环芳烃的空间特征, 并协助开展污染源识别、风险评估等工作, 是土壤 PAHs 研究的手段之一. 土壤 PAHs 和土壤性质之间同时具有空间相关性和统计相关性, 但传统的多元统计方法忽略了采样数据之间的空间相关性, 而传统的地统计学方法没有考虑变量之间的统计相关性. 多元地统计学中的因子克立格方法包括了空间分析和多元分析 2 方面, 在揭示多尺度相关性方面显示出了巨大的优越性<sup>[3]</sup>.

本文将深入探讨应用因子克立格方法研究天津地区表层土壤 PAHs 和土壤性质之间空间特征的可行性, 以为天津土壤 PAHs 的评价和治理提供帮助.

## 1 分析基础

### 1.1 数据采集和处理

在天津地区共采集 188 个表层 (0~10cm) 土壤样品 (图 1), 测定了 16 种 PAHs 的总含量 (TOTAL, 美国 EPA16 种优控多环芳烃), 同时还测定了一些土壤性质, 包括土壤 pH 值、总有机碳 (TOC) 含量和土壤粘粒 (CLAY) 含量. 具体的处理和测定方法参见文献<sup>[4]</sup>.

### 1.2 因子克立格方法

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<sup>[5]</sup>, Goovaert 把它应用到土壤科学中<sup>[6]</sup>, 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论述<sup>[7, 8]</sup>.

收稿日期: 2004-02-25; 修订日期: 2004-04-12

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

作者简介: 刘瑞民 (1975~), 男, 博士研究生, 研究方向为环境信息系统

\* 通讯联系人



图 1 采样点分布图  
Fig.1 Map of sampling sites

## 2 多环芳烃和土壤性质的统计相关性

土壤理化性质是影响多环芳烃在土壤中的迁移转化过程的重要因素,表 1 给出了 PAHs 总含量和土壤性质之间的相关性.

表 1 天津地区 PAHs 总量和土壤性质的线性相关性<sup>1)</sup>

Table 1 Linear correlation coefficients between PAHs content and soil properties

变量	TOTAL	pH	CLAY	TOC
TOTAL	1			+
pH	- 0.074	1		
CLAY	- 0.002	0.121	1	+
TOC	0.579	0.073	0.293	1

1) + 表示置信度 95% 下有显著正相关.

从表 1 中可以看出,除了土壤 PAHs 总含量和 TOC 之间以及 TOC 和土壤粘粒含量之间存在显著相关性(分别为 57.9% 和 29.3%)之外,其他变量之间基本上都不存在显著的相关性.因此,从统计意义上看,天津地区土壤粘粒大小以及土壤 pH 值大小对土壤 PAHs 总含量几乎没有什么影响,土壤中 PAHs 总量则随着 TOC 含量的增高而增高.另外,土壤粘粒含量和 TOC 二者之间存在着一定的联系.

## 3 空间分析和协同区域化

### 3.1 多环芳烃和土壤性质的变差函数分析

从前面的多元分析结果可以看出,PAHs 总量和 TOC 之间以及 TOC 和土壤粘粒之间存在显著相关性.因此,在分析天津地区表层土壤 PAHs 总量和

土壤性质的空间特征过程中,既要考虑它们自身的空间相关性,也要考虑它们之间的统计相关性.传统统计分析无法确定天津地区表层土壤 PAHs 总含量和其他土壤性质之间的空间关系,因此有必要进行协同区域化分析<sup>[9]</sup>.对所有的变量进行结构分析,做出实验变差函数图和实验协变差函数图(图 2).

从图 2 可以看出,所有实验变差函数和协变差函数都有一个相似的结构:在 0 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 0 点到 10km 左右有一个坡度比较陡的部分;从 10km 左右到 55km 左右有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,拟合结果见表 2.球状套合结构模型有 2 个尺度:小尺度变程(9.79 ~ 12.74km)和大尺度变程(49 ~ 56.84km).

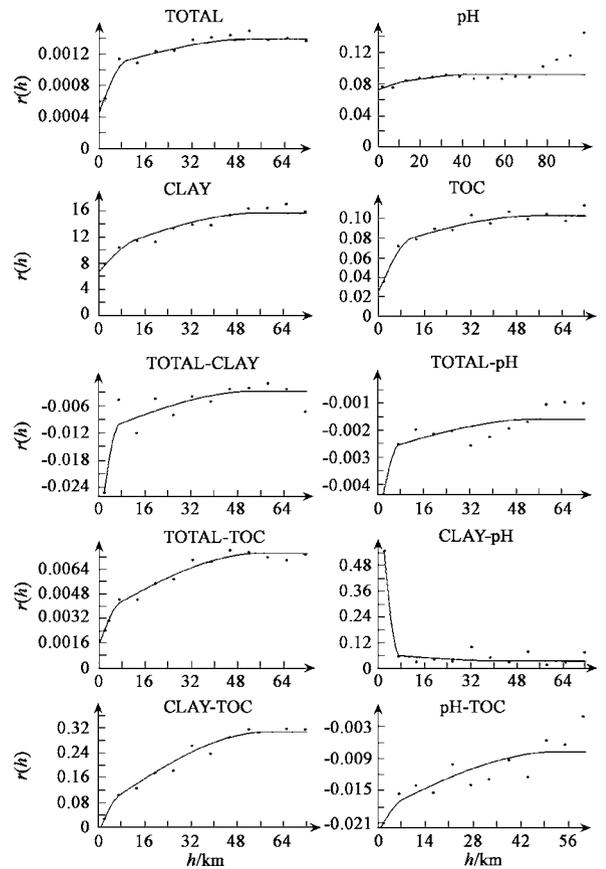


图 2 PAHs 和土壤性质的实验变差函数和实验协变差函数图

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

### 3.2 多环芳烃和土壤性质的协同区域化线性模型

从表 2 可以看出,无论是变差函数模型还是协

变差函数模型,小尺度变程(9.79 ~ 12.74 km)和大尺度变程(49 ~ 56.84 km)都差不多,这样就可以用一个统一的模型,即协同区域化的线性模型(LMC)<sup>[10]</sup>来拟合所有的实验变差函数和实验协变差函数。在这里,协同区域化的线性模型包括3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(5 km);小尺度球状模型,表示在5 ~ 10 km之间的变化性,即局部的变化性;大尺度球状模型,表示在10 ~ 55 km之间的变化性,即区域变化性。

在协同区域化模型中,由于各尺度变程都是统一的,因此拟合后的块金值和各尺度拱高可以组成一个矩阵,称为协同区域化矩阵<sup>[11]</sup>。天津地区表层土壤 PAHs 总量和其他土壤性质之间的相关性,就是在协同区域化矩阵基础上计算出来的。

表2 变差函数和协变差函数理论模型拟合结果(球状模型)

Table 2 Fitting results of experimental variogram and cross-variogram (spherical models)

变量	块金值	拱高1	拱高2	变程1 / km	变程2 / km
TOTAL	0.00046	0.00057	0.00037	9.79	52.92
CLAY	6.71900	2.87900	6.23900	12.74	55.86
pH	0.05400	0.02600	0.01100	12.74	49.00
TOC	0.02400	0.04600	0.03400	11.76	54.88
TOTAL-CLAY	-0.03500	0.02500	0.00800	9.80	56.84
TOTAL-pH	-0.00480	0.00210	0.00150	11.76	55.86
TOTAL-TOC	0.00154	0.00209	0.00377	9.80	53.90
CLAY-pH	0.86500	-0.80300	-0.02800	9.80	51.94
CLAY-TOC	-0.03000	0.08400	0.25200	9.80	56.83
pH-TOC	-0.02400	0.00560	0.01050	9.96	53.95

### 3.3 多环芳烃和土壤性质之间的尺度结构相关系数

天津地区表层土壤 PAHs 总量和其他土壤性质之间的线性相关系数自身具有一定的缺陷,这是因为它把相关性大小随不同空间尺度而存在的明显变化给平均化了。同时,天津土壤 PAHs 总含量和其他土壤性质之间的线性相关系数也包含了存在于块金效应里面的测量误差,因此它无法准确表达变量间实际存在的相关性。只要能把不同的空间尺度区分开,就能够揭示出所需要的天津土壤 PAHs 总含量和其他土壤性质之间的相关性,这种相关性随不同的尺度而变化,因此可以表达为尺度的函数。表3表示的是根据协同区域化矩阵计算出的天津土壤 PAHs 总量和其他土壤性质之间的各尺度结构相关系数。

从表3可以看出,在块金效应中,土壤 PAHs 总含量和其他土壤性质之间的相关性与线性相关性基本相似,除了 PAHs 总量和 TOC 存在显著正相关(0.677)之外,其余变量之间都不存在显著相关性。

表3 PAHs 含量和土壤性质尺度相关系数<sup>1)</sup>

Table 3 Spatial scale correlation coefficients of PAHs contents and soil properties

空间尺度	TOTAL	CLAY	pH	TOC
A 块金效应(5 km)				
TOTAL	1.000			+
CLAY	-0.001	1.000		
pH	-0.002	0.120	1.000	
TOC	0.677	0.001	-0.002	1.000
B 小尺度结构(球状模型,10 km)				
TOTAL	1.000	+		
CLAY	0.178	1.000	-	
pH	-0.078	-0.989	1.000	
TOC	0.018	0.110	-0.001	1.000
C 大尺度结构(球状模型,55 km)				
TOTAL	1.000		+	+
CLAY	0.118	1.000		+
pH	0.993	-0.003	1.000	+
TOC	0.895	0.549	0.834	1.000

1) + 表示置信度 95% 下显著正相关, - 表示置信度 95% 下存在显著负相关。

由于在块金效应中除了尺度小于最小采样间距的变化性外,还有采样和测量误差存在,因而进一步讨论没有多少实际意义。

在小尺度空间结构(5 ~ 10 km)中,可以看出天津表层土壤 PAHs 总量只和土壤粘粒含量之间存在着显著正相关关系(0.178),而和其它2种土壤性质之间却没有显著的空间结构相关关系。

和小尺度结构相反,在大尺度空间结构(10 ~ 55 km)中,土壤 pH 值和土壤粘粒含量之间却并不存在显著相关性,而 PAHs 总量和土壤 pH 值以及 TOC 在这个空间尺度上却存在非常显著的正相关,相关系数分别为 0.993 和 0.895。一方面,土壤 TOC 含量高则可以吸附大量的 PAHs 组分,因此 TOC 与 PAHs 的相关性是可以理解的;另一方面,pH 与 PAHs 的显著相关性可以理解为:作为沿海地区的天津市,在大尺度上,靠近沿海地区的土壤 pH 值较高,而靠近内陆和山区的地区 pH 值相对较低。而靠近沿海地区恰是天津工业相对发达的塘沽以及有大量石油污染的大港油田地区。尽管没有直接的证据表明 pH 值增高与土壤 PAHs 的明显增高有理论上的关联,但 pH 值的这种大尺度分布特点与 PAHs 污染来源恰恰呈现为一种一致性,从而使二者在大

尺度上呈现显著的正相关关系.另外,据国外的有关研究<sup>[12]</sup>,随着盐分的增加 PAHs 光解的速度降低,相应地土壤中 PAHs 含量增加,这可能也是它们显著正相关的原因之一.

总之,各尺度相关性分析能够把原来无法揭示的变量在不同尺度上的相关性表达出来,而一般的线性相关分析却把相关性大小随不同空间尺度而可能存在的明显变化给平均化了.

#### 4 结论

天津地区表层土壤 PAHs 总量和其他土壤性质之间的线性相关性自身具有一定的缺陷,这是因为它把相关性大小随不同空间尺度而存在的明显变化给平均化了.同时,这种线性相关系数也包含了存在于块金效应里面的测量误差,因此它无法准确表达变量间实际存在的相关性.多元地统计学中的因子克立格方法为考察土壤 PAHs 含量和其他土壤性质之间的线性相关性,从而发现其空间分布特征和影响因素,提供了一种比较有效的手段.研究结果发现,在小尺度空间上(10km),天津地区表层土壤 PAHs 总量和其他土壤性质之间几乎不存在显著相关性,而在大尺度空间上(55km),土壤 PAHs 总量和土壤 pH 值以及 TOC 含量之间却具有非常高的相关性.这一结论对于分析 PAHs 在土壤中的分布、来源以及影响因素具有重要的参考价值.

参考文献:

[ 1 ] Reilly KA, Banks MK, Schwab AP. Organic Chemicals in the

Environment, Dissipation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Rhizosphere[ J ]. J. Environ. Quality., 1996, **25**: 212 ~ 219.

[ 2 ] Malins DC, Hodgins HO. Petroleum and marine fishes: a review of uptake, deposition and effects [ J ]. Environ. Sci. Technol., 1981, **15**: 1272 ~ 1280.

[ 3 ] Einax JW, Soldt U. Multivariate Geostatistical Analysis of Soil Contaminations [ J ]. Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **361**: 10 ~ 14.

[ 4 ] 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[ J ].环境化学,2002,21(4):392 ~ 396.

[ 5 ] Matheron G. Pur une Analyse Krigeante des Donnees Regionalisees [ M ]. Report N°732. Centre de Geostatistique, Fontainebleau, 1982.

[ 6 ] Goovaerts P. Factorial Kriging Analysis: a Useful Tool for Exploring the Structure of Multivariate Spatial Soil Information [ J ]. J. Soil Sci., 1992, **43**: 597 ~ 619.

[ 7 ] Goovaerts P. Spatial Orthogonality of the Principal Components Computed from Coregionalized Variables [ J ]. Math. Geol., 1993, **25**: 281 ~ 302.

[ 8 ] Wackernagel H. Multivariate Geostatistics: An Introduction with Applications [ M ]. Berlin:Springer Verlag, 1995.

[ 9 ] Journel AG, Huijbregts CJ. Mining Geostatistics [ M ]. New York:Academic Press, 1978.

[ 10 ] Goulard M, Voltz M. Linear Coregionalization Model: Tools for Estimation and Choice of Cross-variogram Matrix [ J ]. Math. Geol., 1992, **24**: 269 ~ 286.

[ 11 ] Goovaerts P. Geostatistics for Natural resources Evaluation [ M ]. New York:Oxford Univ. Press, 1997.

[ 12 ] Kong L, Ferry JL. Effect of Salinity on the Photolysis of Chrysene Adsorbed to a Smectite Clay [ J ]. Environ. Sci. Technol., 2003, **37**: 4894 ~ 4900.