

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序	陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展	陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究	潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析	潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟	王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究	王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估	张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究	陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染源研究	王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究	张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估	张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素	刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性	胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应	隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征	杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响	刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异	孔祥胜, 祁士华, 孙莺, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究	马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 沈吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源	周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源	周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估	武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究	裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征	刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市污灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析	廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价	吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究	张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征	秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征	朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 张建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究	周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究	沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为	肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究	孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究	李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究	陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究	王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究	郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究	谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测	季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究	王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氮水处理	庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究	钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究	季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响	宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究	陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为	王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究	江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨	毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析	傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录	(4434)
《环境科学》征订启事(4099)	
《环境科学》征稿简则(4166)	
信息(4180, 4219, 4225, 4275)	
专辑征稿通知(4172)	

某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征

刘庚^{1,2}, 郭观林², 南锋¹, 魏文侠³, 李发生², 毕如田^{1*}

(1. 山西农业大学资源环境学院, 太谷 030801; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 轻工业环境保护研究所, 北京 100012)

摘要: 以我国某大型焦化企业污染场地为研究对象, 应用非参数地统计学中指示克里格方法对场地中 0~50 cm 深度土壤的多环芳烃 (PAHs) 空间分布进行污染概率分析, 并绘制在设定阈值条件下的概率分布图。结果表明, 对采样样点数据进行指示转换后, 可获取较为稳健的指示半变异函数, 但由于样本的空间变异原因, 导致样本间空间相关性差; 所研究的 4 种 PAHs 污染概率在空间分布上具有相似性, 概率超过 45% 的区域主要分布于炼焦、煤气净化、焦油化产品回收等生产工艺的车间中, 位于厂区的中部及西北和东南, 污染较为严重; 概率 < 45% 的区域主要分布在备煤和煤气净化等生产工艺车间, 位于厂区西南和东北区域。污染概率预测结果与该场地污染源的产生和分布状况相一致。研究结果对后续的污染场地修复治理范围确定和土方量估算提供了重要参考。

关键词: 污染场地; 多环芳烃; 空间分布; 概率分析; 分异性特征

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4256-07

Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China

LIU Geng^{1,2}, GUO Guan-lin², NAN Feng¹, WEI Wen-xia³, LI Fa-sheng², BI Ru-tian¹

(1. College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Environmental Protection Institute of Light Industry, Beijing 100012, China)

Abstract: A large coking contaminated site was selected to study the PAHs' spatial distribution probability in surface-soil (0-50 cm) through the indicator kriging of the non-parametric geostatistics, and the map of probability distribution with a contaminant target was plotted over the entire site. Results indicated that the indicator semivariograms were stable after the conversion of sample data, but the poor correlation of spatial samples was observed due to the spatial variability. In this site, the distribution of the contamination probability of four PAHs' showed a similar characteristic, and the areas with a probability of more than 45% were mainly distributed in production process workshops for coking, gas purification, tar products etc, of the central, northwest and southeast site with serious contamination, while the areas with a probability of less than 45% were mainly distributed in coal preparation, gas purification workshops of the southwest and northeast site. Based on the above analysis results, we can draw a conclusion that the forecast probability results are consistent with the occurrence and distribution of pollution sources, which is important for defining the remediation boundary and calculating the contaminated soil volume.

Key words: contaminated site; PAHs; spatial distribution; probability analysis; heterogeneous characteristic

准确获取污染物空间分布信息对污染场地风险评估、修复治理以及科学管理具有重要的现实意义^[1-3]。污染土壤的空间分布常采用确定性插值模型和地统计学插值模型来进行空间分布预测计算, 确定性插值模型中的各种方法在具体使用中优劣不尽相同, 常通过比较来确定精度最高和最优的一种^[4-7]。地统计学方法由于能够提供最佳无偏估计且考虑样本空间结构信息^[8], 被广泛地应用于土壤污染的空间分布预测^[9-12]。当目标污染物数据符合正态分布时, 地统计学中克里格方法非常有效。但已有研究表明, 受土壤介质本身自然属性以及污染

源等因素的影响, 污染土壤中污染物有高值点存在且其空间分布有很大的离散性和偏斜度^[13], 常采用对数正态变换、等级次序变换等方法对数据进行转换^[14-16], 对异常值进行处理, 使其符合正态分布, 在数据变换以及预测结果的逆变换中, 会使原始数据失真, 且对高值点有较大的平滑效应, 预测结果及精

收稿日期: 2012-02-17; 修订日期: 2012-04-08

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201009015); 国家自然科学基金青年基金项目 (40901249)

作者简介: 刘庚 (1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤信息技术, E-mail: liugeng9696@126.com

* 通讯联系人, E-mail: brt@sxau.edu.cn

度并不十分理想^[17]。

在一些面积较大的工业污染场地中 PAHs 等有机污染物,局部地区存在浓度真实高值现象,“热点区”的存在导致样点含量数据特征难以用传统常用模型进行空间分布计算,污染边界的确定缺乏科学性^[18]。指示克里格模型属于非参数地统计学领域,在预测过程中能有效规避数据异常值和实际特征分布的影响,把原始数据转换为非参数数据,在地质、生态、土壤污染等领域已得到了广泛的应用^[19~22],国内也使用该方法在土壤盐分及有机质空间变异^[23,24]、裂隙介质参数分布^[25]、地下水硝酸盐含量分布^[26]、水稻禁产区筛选^[27]等领域进行了应用研究,但用于污染场地污染物的空间分布预测却未见报道,因此,有必要将该方法引入到污染场地有机污染物空间分布预测的研究中来。

本研究的目的,基于非参数地统计学中的指示克里格方法,对特定工业污染场地中有部分特异值且具有较大偏斜度的 PAHs 类污染物进行空间分布预测并进行污染概率制图,以期为后续的风险评估、修复治理等工作提供科学的指导。

1 材料与方法

1.1 场地描述

本研究的目标污染场地曾经是我国规模最大的独立炼焦化学工业企业之一,2006 年停产,有 40 多年的生产历史,且在建厂初期受生产工艺技术条件和污染治理水平所限,环境污染相对较严重,其中不乏对人体有害和致癌物质排放,对厂区和周围环境造成一定影响,该厂分为南北厂区,北厂区为生产主厂区,占地面积 135 万 m²,南区为三产用地,占地约 15 万 m²。该厂所在地区地势平坦开阔,属平原地形,呈西北高东南低,平均坡降为千分之五。地表全被第四系覆盖,由河流冲洪积所形成的第四系松散沉积层厚度 180 m 左右,岩性为黏质沙土、沙质黏土、黏土、细、中、粗砂和沙砾石等相间组成为多层结构,颗粒由西向东逐渐变细。基底为寒武纪页岩、泥灰岩、竹叶状灰岩等,地表为黄土质黏质沙土厚度 10 m 左右,主要产品包括焦炭、焦炉煤气,同时还生产焦油、苯、硫酸铵、沥青、萘等 40 多种化工产品。

1.2 样品采集与分析

现场采样采用判断布点的原则,在场地污染识别的基础上,选择潜在污染区域进行土壤布点采样,对污染区域、污染深度、污染物种类进行确认,共布设 64 个土壤采样点,为了判断土壤中污染物浓度

随深度的变化情况进行不同深度的取样,取样深度为 0.5 ~ 17.0 m,每个钻孔的深度根据污染源的情况有所不同,本研究选择第一层即 0 ~ 50 cm 样品进行分析,实际选择的有效样点数目为 58 个。在钻孔的同时,利用全站仪和 GPS 仪对上述各个取样点的地面高程和地理位置进行测量,对取样点取样参数及现场观察情况进行记录。钻探采用本地区常用的能够满足本工作要求的 SH-30 型钻机,采样使用原状土取土器按照方案设计深度取土,取土后采样。

每层土样在钻出以后,放在台布上,用刀进行切割分装,树枝、草根和石块等物质挑出丢弃。针对有机污染物样品,按照设计要求,不同样品装入不同容器中,瓶装样品尽量充满容器(空气量控制在最低水平),并且在分装土样的过程中尽量减少土壤样品在空气中的暴露时间。样品采集后立即放到装干冰的保温箱中,随时更换蓝冰,保证保温箱内样品的温度在 10℃ 以下。取一定量的土壤,加入足量无水硫酸钠,加入示踪物,用二氯甲烷丙酮混合溶剂振荡萃取,过滤,浓缩到 1 mL,加入内标上仪器检测,目标化合物的测定参照 USEPA8270D 中的实验方法^[28],采用气相色谱与质谱联用仪(GC-MS)进行分析。在样品分析时,进行了加标回收率和平行样的测定,进行质量控制和保证。

本研究选择所测定 PAHs 中苯并(a)蒽(Benzo(a)anthracene, Baa)、苯并(b)荧蒽(Benzo(b)fluoranthene, Bbf)、苯并(a)芘(Benzo(a)pyrene, Bap)、茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Inp)进行污染土壤的指示克里格空间分布预测。所选目标污染物在所有的样品中超标率最高,在研究空间分布及分异特征时具有足够的代表性。

1.3 指示克里格方法原理

指示克里格方法属于非参数地统计学的范畴,无需假设数值来自某种特定分布,也不需要原始数据进行某种转换^[29],在具体使用指示克里格方法预测时,首先要进行原始数据的指示转换^[5],根据研究需要和原始数据分布特征,设置一组指示转换的 $z_k, k = 1, 2, 3, \dots, k$,指示转换的公式为:

$$I(x, z_k) = \begin{cases} 1, & z(x) \leq z_k \\ 0, & z(x) > z_k \end{cases} \quad (k = 1, 2, 3, \dots, k) \quad (1)$$

原始样点数据根据设置的阈值,经指示转换为 k 组指示化含量值,基于转换后的数据,求出这些阈值条件的累积概率分布,可以预测未采样区的平均

含量在某一范围的概率. 设区域内 u 处出现阈值小于 z_k 的概率为 $F(u, z_k)$, P 为概率, 指示函数 $I(x, z_k)$ 在待估值区 u 处的数学期望为:

$$\begin{aligned} E\{I(u, z_k)\} &= 1 \times P\{Z(u) \leq Z_k\} + 0 \times \\ P\{Z(u) > Z_k\} &= P\{Z(u) \leq Z_k\} = F(u, Z_k) \end{aligned} \tag{2}$$

当 $I(x + \mathbf{h}, z)$ 和 $I(x, z)$ 为被矢量 $\mathbf{h}$ 分隔的两个指示变换数据点时, 可定义指示变异函数为:

$$\gamma_I(\mathbf{h}, z) = \frac{1}{2}E\{[I(x + \mathbf{h}, z) - I(x, z)]^2\} \tag{3}$$

根据上述建立的指示变异函数, 可计算条件累积分布函数: 设指示化数据为 $I(u_a, z_k)$ ($k = 1, 2, 3, \dots$, k ; $a = 1, 2, 3, \dots, N$), N 为原始样点数. 未采样点的估计值为 $I^*(u, z_k)$ ($k = 1, 2, 3, \dots, k$) 的计算公式为:

$$[I(u, z_k)]^* = \sum_{a=1}^n \lambda_a I^*(u, z_k) = F^*[z_k | (N)] \tag{4}$$

式中, 权重 λ_a 采用普通克里格方法进行确定. 待估值点 u 处的指示化含量 $I(u_a, z_k)$ 的估计值即为该点处小于等于阈值 z_k 的概率.

在条件累积分布函数计算后, 设待估值点 u 在 Z_{k-1} 和 Z_k 的条件累积分布函数计算值之差即为点的含量出现在阈值 $[Z_{k-1}, Z_k]$ 之间的概率, 取 Z_{k-1} 和 Z_k 的平均值, 则可得到 u 处平均含量估计值的计算公式为:

$$z^*(u) = \sum_{k=1}^n \hat{z}_k (F \times [z_k | (N)] - F \times [z_{k-1} | (N)]) \tag{5}$$

1.4 数据处理方法

表 1 PAHs 的统计特征

Table 1 Statistical characteristics for PAHs

污染物	最小值 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	平均值 /mg·kg ⁻¹	偏度	峰度	变异系数	标准差 /mg·kg ⁻¹	阈值 /mg·kg ⁻¹	超标率 /%
Bbf	0.023	470.00	30.592	3.71	15.29	2.74	83.87	0.60	50
Baa	0.01	131.00	11.57	2.88	7.94	2.53	29.28	0.60	48
Bap	0.011	172.00	14.79	2.853	7.962	2.47	36.61	0.40	46
Inp	0.01	144.00	9.25	3.724	15.88	2.72	25.21	0.40	48

2.2 阈值的选择

合理的阈值确定对指示克里格概率预测的结果准确性具有重要作用, 不同研究目的、研究对象特点以及样点数据特征, 阈值选择的标准和方法都不尽相同. 阈值选择主要根据研究目标的专业要求、估计误差和允许风险大小进行选择^[30], 在已有使用指示克里格方法的研究过程中, 阈值选择主要依照数据的中位数、分位数特点以及相关标准规定值来进行确定.

本研究的污染样点检测数据的统计分析采用统计学软件 SPSS 14.0, 空间结构分析与实验半变异函数拟合采用地统计学软件 GS + 7.0, 空间插值计算与污染概率制图采用地理信息系统软件 ESRI ArcGIS 10.0.

2 结果与分析

2.1 污染场地 PAHs 的基本特征统计

Bbf、Baa、Bap、Inp 这 4 种特征污染物的样点数据统计频率分布直方图与各项统计指标分析情况如图 1 和表 1 所示: 从统计数据可以看出, 4 种 PAHs 的平均值均大于北京市污染场地土壤筛选值的标准, 除 Bbf 外, 其它 3 种污染物的中值与筛选值标准接近.

数据特征均不符合正态分布, 都存在异常真实高值点情况, 如 Bap, 最小值为 0.011 mg·kg⁻¹, 而其最大值为 172 mg·kg⁻¹, Bbf 的最大值达到 470 mg·kg⁻¹, 将采样样点数据叠加到原厂区分图上可以看出, 高值点都在焦油分厂、炼焦分厂等重点污染厂区, 极小值或低值点并不是重点关注的区域, 但异常高值点是将来修复治理的重点. 从变异系数来看, 4 种污染物都存在较大程度的变异, 变异系数最大为 2.74, 其主要原因一是本研究的采样密度不高, 样本量较少, 二是本废弃工业场地属于点源污染, 其中 PAHs 等有机污染物受历史生产布局及人为管理等因素的影响, 因此存在较大的变异. 从污染超标率来看, 4 种污染物的样点超标率均在 50% 左右, 超标样点主要集中在厂区的中部及西北和东南部, 总体来说, 厂区的 PAHs 污染情况较为严重.

在阈值确定过程中, 要充分依据原始样本数据的统计分布信息与特征, 使阈值在样本数据含量分布范围内均匀分布且尽量体现样本数据的分布特征. 综合考虑上述因素, 本研究初步选择数据中位数作为预测的阈值, 数据的中位数与北京市污染场地土壤筛选值所规定的标准非常接近, 结合本研究的目的, 故采用后者作为阈值进行指示克里格计算, 污染预测结果将更具有现实意义, Bbf、Baa、Bap、Inp 设定的阈值分别

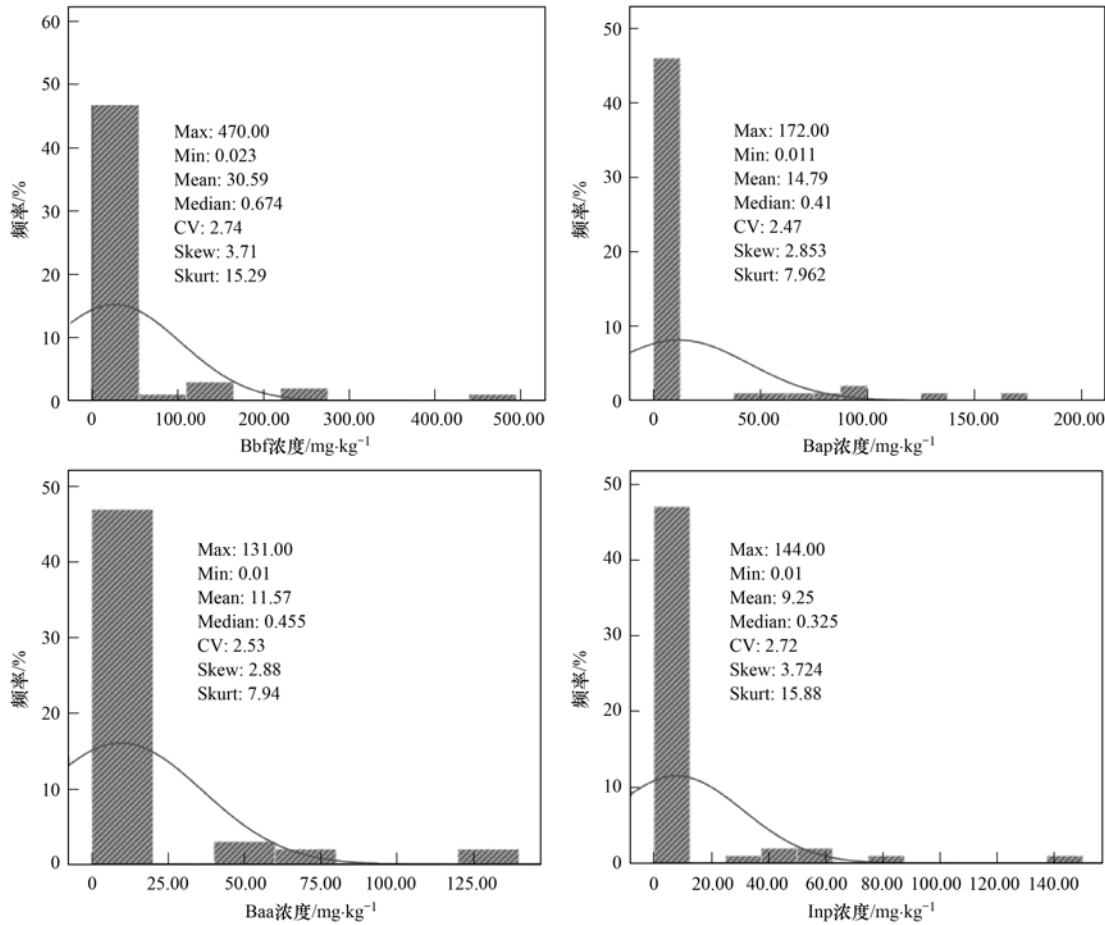


图1 多环芳烃的频率分布

Fig. 1 Frequency distribution of PAHs

为:0.6、0.6、0.4、0.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,通过计算比较发现预测精度并未受到影响,因此,本研究最终选择北京市污染场地土壤筛选值所规定对应4种PAHs的标准值作为本研究计算的阈值。

2.3 指示半变异函数的拟合

稳健的半变异函数构建以及参数的获取是进行科学插值预测计算的基础,由于样点的空间异质性原因,在不同方向的半变异函数也都不同,考虑到实际样点数量情况,本研究通过调整不同方位上的抽样间隔距离,将半变异函数的各向异性结构转化为各向同性。根据2.2节设定的阈值,对样点含量数据进行指示转换,对指示转换后的数据在地统计学软件GS+7.0中进行反复计算比较,获取了4种污染物最佳半变异函数,Ind符合球状模型,其它3种符合指数模型,拟合的块金值、基台值、残差和决定系数等各项参数以及半方差图如图2所示。

2.4 污染场地PAHs分布的指示克里格分析

根据4种多环芳烃的指示半变异函数模型,依据公式(5),计算并绘制了4种污染物基于设定阈

值的污染概率空间分布图,如图3所示。从空间概率分布图可以看出,PAHs污染概率在0~100%之间,由于超过设定污染阈值的样点均在50%左右,且部分超标样点的含量值为设定阈值的几百倍,因此,采用指示克里格方法进行插值预测的污染概率都较高。为深入了解本废弃污染场地PAHs的空间分布特点,将概率预测结果转化为栅格数据,对4种PAHs的概率分布进行风险评价,从整体上看,4种PAHs在各种概率区间分布的面积较为接近(表2),以BbF为例,面积分布最广的是概率区间61%~78%,占总面积的16.18%,其次是区间36%~46%,占总面积的15.33%,最高概率区间79%~99%分布范围占总面积的10.92%,概率<35%的范围占总面积的42.25%,概率>46%的范围占总面积42.42%,若以概率>50%计,则有进一半的面积属于污染范围,整个场地的污染较为严重。对场地中多环芳烃的概率预测结果进行分级定量定位,对污染场地的修复治理边界确定和土方量估算具有重要作用。

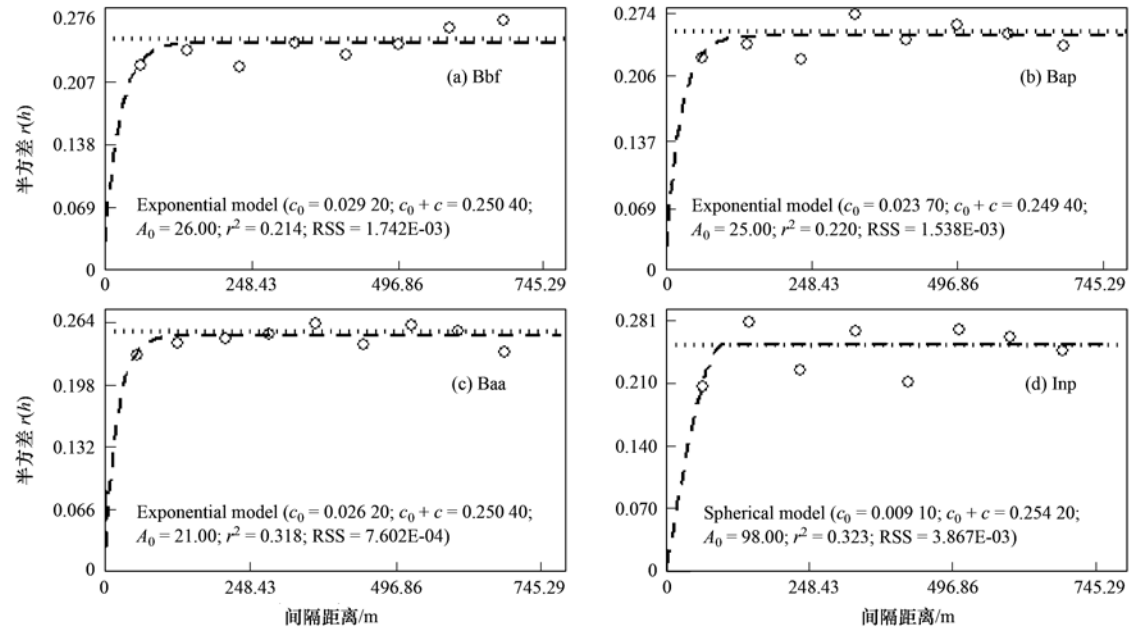


图 2 PAHs 的半方差图与半变异函数拟合模型

Fig. 2 Semivariogram and fitted model of PAHs

表 2 PAHs 不同污染概率的污染面积

Table 2 Contaminated area with PAHs based on the probability

Bbf		Baa		Bap		Inp	
污染概率 /%	占总面积 /%	污染概率 /%	占总面积 /%	污染概率 /%	占总面积 /%	污染概率 /%	占总面积 /%
0 ~ 15	19.39	0 ~ 12	18.73	0 ~ 14	20.33	0 ~ 15	19.32
16 ~ 26	10.37	13 ~ 21	11.00	15 ~ 25	10.21	16 ~ 25	12.11
27 ~ 35	12.49	22 ~ 28	12.20	26 ~ 34	11.24	26 ~ 35	10.66
36 ~ 46	15.33	29 ~ 48	14.26	35 ~ 45	13.69	36 ~ 45	14.66
47 ~ 60	15.32	49 ~ 62	16.10	46 ~ 59	16.68	46 ~ 60	14.94
61 ~ 78	16.18	63 ~ 78	15.97	60 ~ 77	16.04	61 ~ 75	14.16
79 ~ 99	10.92	79 ~ 99	11.74	78 ~ 1	11.81	76 ~ 1	14.16

4 种 PAHs 超过各自阈值的污染概率具有相似的规律,概率分布以及存在的规律是由多种因素共同引起的.从总体上看,概率超过 35% 的区域主要分布在厂区的中部以及西北、东南区域,而在西南、东北区域概率 < 35%,概率超过 35% 的区域主要包括污水处理厂、炼焦一分厂、炼焦二分厂、炼焦三分厂、回收一分厂、焦油分厂、煤气精制分厂,其中高概率区域(> 70%)主要分布在回收一分厂、焦油分厂、煤气精制分厂.焦油分厂的主要作用是从煤焦油中回收大量化工产品,大气排放是其主要污染途径,排放产生的污染物通过扩散对整个场地表层土壤产生污染,另外,由于储存了含多环芳烃的煤化工产品,储罐渗漏、遗洒也会对表层土壤造成污染;回收一分厂和煤气精制分厂是煤气净化生产过程中的两个主要分厂,其主要污染途径也是在脱硫、蒸

氨及洗苯过程中产生的大气污染物以及新、旧鼓风冷凝装置各储槽排气,各种罐、槽、储存设施和地下废水池的渗漏也是该区污染概率过高的原因.中概率区域(70% ~ 45%)主要分布在炼焦分厂和污水处理厂,炼焦分厂主要污染源为焦炉烟囱和熄焦塔烟囱向大气排放中所包括的烟尘、焦油、油气,以及在装煤、推焦、炼焦过程的无组织泄漏;污水处理厂接纳来自整个厂区的废水,酚水池、浓缩池、沉淀池等设施中包括整个厂区内的各类污染物,由设施泄漏以及污泥堆放产生的污染,将对表层及深层土壤造成污染.

通过上述分析可以看出,本场地 PAHs 的污染源主要为各分厂区的大气排放以及存储设施的滴漏等,主要分布于炼焦、煤气净化、焦油化产品回收等生产工艺的车间中.通过大气可向整个厂区扩散

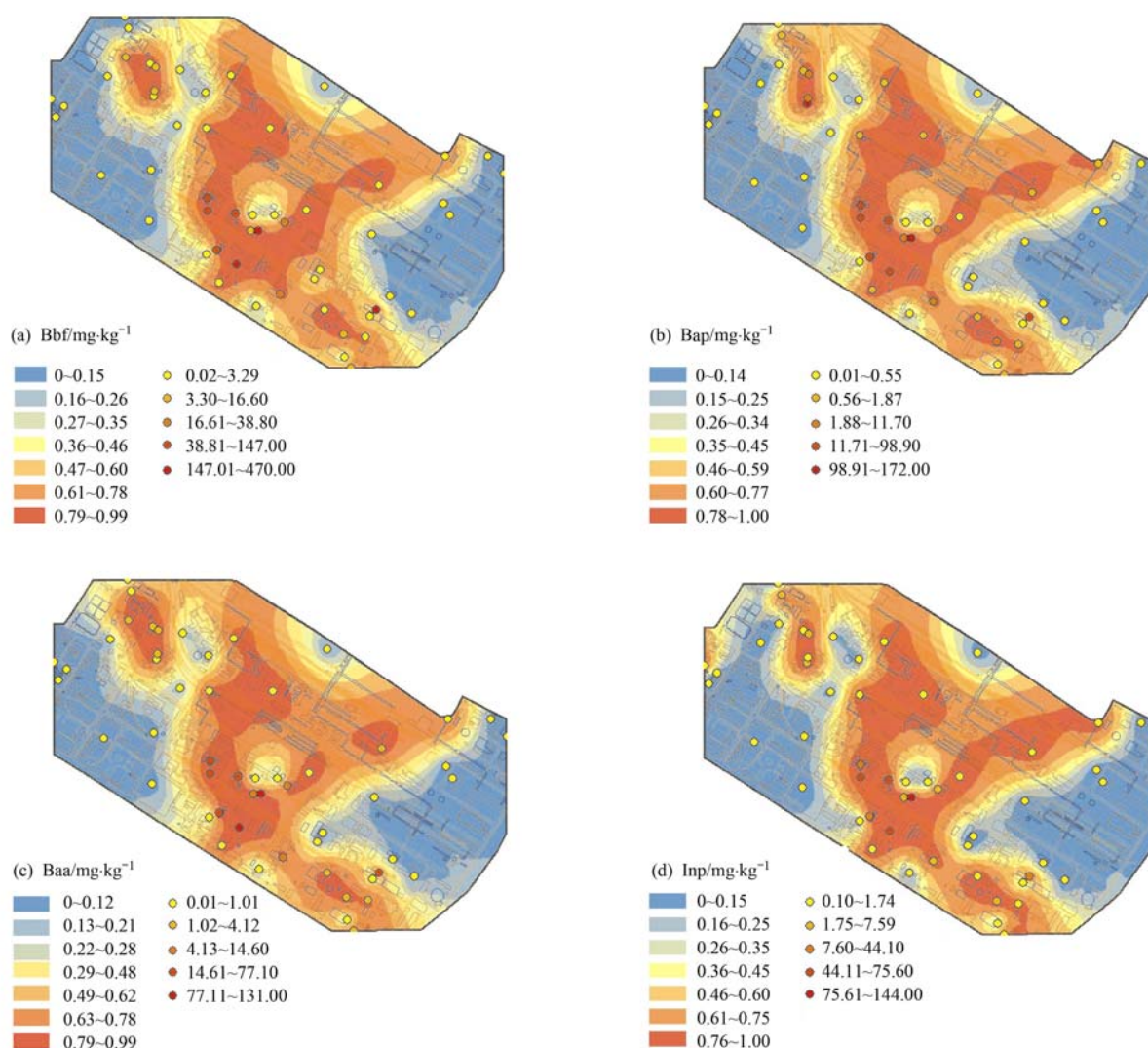


图3 多环芳烃的空间概率分布

Fig. 3 Probability distribution of PAHs

污染,该区夏季风向以东南风为主,冬季以西北风为主,因此在焦油分厂周边以及西北和东南方向沉降累积的污染物较多,导致超标污染概率高,与概率预测结果相一致。

指示克里格法通过对样点数据的指示转换,可以部分降低对极大值的平滑作用,比普通克里格具有一定的优势,但由于样点的不均匀分布以及个别高值样点的孤立存在,在实际预测过程中,不同污染概率阈值下,也会产生部分高值点被低估,而部分浓度低值点被高估。以图3中Baa概率预测结果为例可以看出,场地中部及西南区域超标样点较为集中,预测的污染概率也较高,但是在南部有个别孤立的高值样点,插值计算后的污染概率较低,同样,在西北部个别未超标样点经插值计算后的污染概率偏高,在条件允许时,可以在高值点等重点区域以及预

测概率和实际样点浓度差异较大区域补充采样增加样点数量来进一步提高概率预测和污染评价的精度。从本研究的数据分析及插值计算结果来看,拟合后指示半变异函数的各项参数可以看出,4种PAHs都存在一定的块金值,在忽略样品检测误差影响外,由于研究区域较大,采样密度不高,样点数据具有较大的空间变异性与离散性,空间变异是产生块金值主要原因。

3 结论

(1)应用指示克里格方法对污染场地中PAHs空间分布预测的分析结果表明,绘制PAHs在场地中的污染概率分布图,获得各概率区间的污染分布面积,这样容易确定目标场地中受污染的高概率重点区域,可以看出整个场地受PAHs污染较为严重。

(2)污染概率图与采样样点和原厂区分布图叠加后分析,高污染的重点区域与焦化生产厂区的炼焦、煤气净化、焦油化产品回收工艺布局相一致,为描述污染物空间分布的分异性和规避由于数据处理产生的不确定性提供了一种可参考的手段,对准确确定修复范围具有一定的指导作用。

参考文献:

- [1] 张厚坚,王兴润,陈春云,等. 典型铬渣污染场地健康风险评估及修复指导限值[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(7): 1445-1450.
- [2] 郭观林,王世杰,施烈焰,等. 某废弃化工场地 VOC/SVOC 污染土壤健康风险分析[J]. 环境科学, 2010, **1**(2): 397-402.
- [3] 廖晓勇,崇忠义,阎秀兰,等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 784-794.
- [4] 董敏,王昌全,李冰,等. 基于 GARB 神经网络的土壤有效锌空间插值方法研究[J]. 土壤学报, 2010, **147**(1): 42-47.
- [5] Bourennane H, King D, Couturier A. Comparison of kriging with external drift and simple linear regression for predicting soil horizon thickness with different sample densities[J]. Geoderma, 2000, **97**(3-4): 255-271.
- [6] Schloeder C A, Zimmerman N E, Jacobs M J. Comparison of methods for interpolating soil properties using limited data[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, **65**(2): 470-479.
- [7] 李本纲,冯楠,陶澍. 天津表土 DDT 浓度的空间插值方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(5): 1624-1629.
- [8] Goovaerts P. Geostatistics for natural resources evaluation[M]. New York: Oxford University Press, 1997. 158-160.
- [9] Franco C, Soares A, Delgado J. Geostatistical modelling of heavy metal contamination in the topsoil of Guadiana river margins (S Spain) using a stochastic simulation technique[J]. Geoderma, 2006, **136**(3-4): 852-864.
- [10] Goovaerts P, Trinh H, Demond A, et al. Geostatistical modeling of the spatial distribution of soil dioxins in the vicinity of an incinerator. 1. theory and application to Midland, Michigan[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(10): 3648-3654.
- [11] Bargaoui Z K, Chebbi A. Comparison of two kriging interpolation methods applied to spatiotemporal rainfall [J]. Journal of Hydrology, 2009, **365**(1-2): 56-73.
- [12] 胡克林,李保国,吕贻忠,等. 非平稳型区域土壤汞含量的各种估值方法比较[J]. 环境科学, 2004, **25**(3): 132-137.
- [13] Wu J, Norvell W A, Welch R M. Kriging on highly skewed data for DTPA-extractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon[J]. Geoderma, 2006, **134**(1-2): 187-199.
- [14] Xie Y F, Chen T B, Lei M, et al. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis[J]. Chemosphere, 2011, **82**(3): 468-476.
- [15] Journel A G, Deutsch C V. Rank order geostatistics: a proposal for a unique coding and common processing of diverse data[J]. Geostatistics Wollongong, 1996, **96**(1): 174-187.
- [16] 肖斌,潘懋,赵鹏大,等. 时空多元指示克里格法的理论研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2001, **37**(1): 58-62.
- [17] Wu C F, Wu J P, Luo Y M, et al. Spatial interpolation of severely skewed data with several peak values by the approach integrating kriging and triangular irregular network interpolation [J]. Environmental Earth Science, 2011, **63**(5): 1093-1103.
- [18] 郭观林,王翔,关亮,等. 基于特定场地的挥发/半挥发有机化合物(VOC/SVOC)空间分布与修复边界确定[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(12): 2597-2605.
- [19] Tigueira R, Tavares P C, Palma L, et al. Application of indicator kriging to the complementary use of bioindicators at three trophic levels [J]. Environmental Pollution, 2009, **117**(10): 2689-2696.
- [20] Bastante F G, Ordóñez C, Taboada J. Comparison of indicator kriging, conditional indicator simulation and multiple-point statistics used to model slate deposits[J]. Engineering Geology, 2008, **98**(1-2): 50-59.
- [21] Atkinson P M, Lloyd C D. Mapping precipitation in Switzerland with ordinary and indicator kriging [J]. Journal of Geographic Information and Decision Analysis, 1998, **2**(2): 65-76.
- [22] Yang J, Huang Z C, Chen T B, et al. Predicting the probability distribution of Pb-increased lands in sewage-irrigated region: a case study in Beijing, China[J]. Geoderma, 2008, **147**(3-4): 192-196.
- [23] 杨劲松,姚荣江,刘广明. 电磁感应仪用于土壤盐分空间变异性的指示克里格分析评价[J]. 土壤学报, 2008, **45**(4): 585-593.
- [24] 杨奇勇,杨劲松,余世鹏. 禹城市耕地土壤盐分与有机质的指示克里格分析[J]. 生态学报, 2011, **31**(8): 2196-2202.
- [25] 吴蓉,周志芳. 基于指示克里格方法的裂隙介质渗透性参数空间分布规律分析[J]. 水利学报, 2004, **35**(6): 104-107.
- [26] 李保国,胡克林,黄元仿. 区域浅层地下水硝酸盐含量评价的指示克里格法[J]. 水利学报, 2001, **32**(3): 1-5.
- [27] 赵玉杰,唐世荣,李野,等. 普通及指示克里格法在水稻禁产区筛选中的应用[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(8): 1780-1787.
- [28] USEPA. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): Method 8270D[EB/OL]. <http://www.epa.gov>, 1996-12.
- [29] 侯景儒. 指示克里格法的理论及方法[J]. 地质与勘探, 1990, **26**(3): 28-36.
- [30] 刘全明,陈亚新,魏占民,等. 土壤水盐空间变异性指示克里格阈值及其与有关函数的关系[J]. 水利学报, 2009, **40**(9): 1127-1134.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musk in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-he, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region: A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruoyu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行