

## ارزیابی روش‌های گوناگون درون‌یابی به منظور برآورد آلودگی مس و نیکل در خاک سطحی

روح‌الله میرزاei<sup>\*</sup>، کامران رحیمی<sup>۱</sup>، هادی قربانی<sup>۲</sup> و ناصر حافظی مقدس<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۰۹)

### چکیده

تعیین توزیع مکانی آلاینده‌های مختلف در خاک، شالوده ارزیابی آلودگی و کنترل خطر است. روش‌های درون‌یابی گوناگونی به‌طور گسترده به منظور برآورد غلظت فلزات سنگین در مناطق نمونه‌برداری نشده استفاده شده‌اند. در این مطالعه، کارایی روش‌های درون‌یابی (وزن‌دهی معکوس فاصله، چندجمله‌ای محلی، کریجینگ معمولی و توابع پایه شعاعی) برای برآورد آلودگی خاک سطحی به مس و نیکل در استان گلستان ارزیابی شدند. به این منظور، ۲۱۶ نمونه خاک سطحی از استان گلستان جمع‌آوری شد و غلظت نیکل و مس در نمونه‌ها تعیین گردید. سپس با استفاده از روش‌های درون‌یابی گوناگون، میزان آلودگی خاک مشخص شد. ارزیابی متقابل به منظور مقایسه روش‌ها با یکدیگر و برآورد میزان صحت آنها استفاده شد. نتایج نشان داد که تمام روش‌های درون‌یابی صحت قابل قبولی در پیش‌بینی غلظت میانگین عناصر مذکور داشتند. روش‌های RBF-IMQ و IDW1 کمترین RMSE را برای هر دو عنصر داشتند؛ در حالی که روش RBF-TPS بیشترین RMSE را داشت و مساحت بیشتری از مناطق آلوده را برای هر دو عنصر برآورد کرد. با افزایش توان وزن‌دهی در روش‌های IDW و RMSE آلوده وسیع تری برآورد شد. روش‌های درون‌یابی در قیاس با روش نسبت نمونه‌ها، منطق آلوده به مس و نیکل را بهتر ترتیب ۸/۳۸ و ۶/۹۳ درصد کمتر برآورد کردند.

واژه‌های کلیدی: زمین آمار، درون‌یابی مکانی، آلودگی خاک، ارزیابی متقابل، توابع پایه شعاعی، چندجمله‌ای محلی

۱. گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان

۲. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود

۳. گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: rmirzaei@kashanu.ac.ir

## مقدمه

نتایج بهخوبی واضح و مشخص نیست (۱۸). برخی از آنها بیان داشته‌اند که روش کریجینگ بهتر از روش وزن‌دهی معکوس فاصله عمل می‌کند (۲۵ و ۲۷)، درحالی که برخی دیگر نشان می‌دهند که کریجینگ در مقایسه با سایر روش‌ها ارجحیت ندارد (۶).

مطالعات آلودگی خاک به فلزات سنگین بر شناسایی مناطق پر خطر آلودگی تمرکز می‌کند. نمونه‌های مناطق پر خطر آلودگی معمولاً داده‌های پرت مکانی محلی هستند. تمام روش‌های درون‌یابی دارای اثر نرم‌سازی (smoothing effect) می‌باشند که مقادیر زیاد محلی را کمتر از حد و مقادیر کم محلی را بیش از حد برآورد می‌کند (۹). این اثر نرم‌سازی منجر به اریبی در ارزیابی آلودگی خاک می‌شود و بر تصمیم‌گیری محیط‌زیستی مربوط، اثر دارد (۵). بنابراین لازم است از یک سو، سعی شود تا خطایی که از روش‌های درون‌یابی ناشی می‌شود و بر نتیجه ارزیابی آلودگی اثرگذار است حداقل شود و از سوی دیگر سهم عدم قطعیت ناشی از خطای روش‌های مختلف درون‌یابی در ارزیابی آلودگی مشخص شود. بنابراین هدف از این پژوهش، ارزیابی عدم قطعیت در برآورد مساحت منطقه آلوده با استفاده از روش‌های مختلف درون‌یابی و بررسی ارتباط میان صحت پیش‌بینی و تغییرپذیری محلی در محتوای فلزات سنگین خاک است.

## مواد و روش‌ها

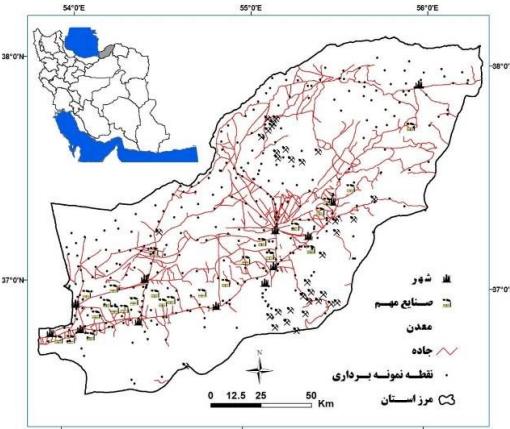
### منطقه مورد مطالعه

استان گلستان با مساحتی بالغ بر ۲۰۳۸۷ کیلومتر مربع در جنوب شرقی دریای خزر واقع شده و در حدود  $1/3$  درصد از مساحت کل کشور را شامل می‌شود (شکل ۱). این استان بین  $۳۶^{\circ}$  درجه و  $۵۰^{\circ}$  دقیقه تا  $۳۸^{\circ}$  درجه و  $۸$  دقیقه عرض شمالی و  $۵۳^{\circ}$  درجه و  $۲۵$  دقیقه تا  $۵۶^{\circ}$  درجه و  $۱۸$  دقیقه طول شرقی واقع شده است. میانگین بارندگی سالانه استان  $۴۵۰$  میلی‌متر است که این میزان در نواحی شمالی آن، به کمتر از  $۲۰۰$  میلی‌متر هم می‌رسد. میانگین تبخیر سالانه در نواحی جنوبی و ارتفاعات  $۸۰۰$

داده‌های مکانی پیوسته نقشه مهمی در مدیریت و علوم محیط‌زیست ایفا می‌کنند (۱۱). چنین داده‌هایی معمولاً به راحتی در دسترس نیست و اغلب جمع‌آوری آنها نیز سخت و پرهزینه است. داده‌های محیطی جمع‌آوری شده از مطالعات میدانی اغلب به صورت نقطه‌ای هستند. بنابراین نیاز به برآورد مقدار یک ویژگی در نقاط نمونه‌برداری نشده به‌منظور تولید داده‌های مکانی پیوسته است. در چنین مواردی، روش‌های درون‌یابی مکانی، ابزاری برای برآورد مقادیر یک متغیر زیست محیطی در مناطق نمونه‌برداری نشده با استفاده از داده‌های نقاط نمونه‌برداری شده می‌باشند (۱۱).

عوامل زیادی کارایی روش‌های درون‌یابی مکانی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. از مهم‌ترین این عوامل می‌توان به تراکم نمونه‌برداری، توزیع مکانی نمونه‌ها، خوشبندی نمونه‌ها، نوع سطح، تغییرپذیری داده‌ها، نرمال بودن داده‌ها، کیفیت داده‌های جنبی و توان تفکیک‌پذیری نقشه اشاره نمود (۷، ۱۱ و ۱۷). اگر چه عوامل زیادی بر کارایی روش‌ها اثرگذار می‌باشد اما هنوز اجتماعی قطعی درباره چگونگی تأثیر این عوامل بر کارایی روش‌های درون‌یابی وجود ندارد (۷، ۱۱ و ۲۰).

استفاده از یک حداستانه مشخص به عنوان غلظت تعیین کننده آلودگی، روشی کلاسیک و سنتی برای مشخص کردن میزان آلودگی خاک است (۳). محدودیت‌های زیادی در روش ارزیابی کلاسیک وجود دارد و این روش‌ها ممکن است منجر به خطای عدم قطعیت در ارزیابی آلودگی شوند. معمولاً نیاز است تا فرض‌های استقلال مشاهدات از یکدیگر، نرمال بودن مشاهدات، نمونه‌برداری کافی و تکرار نمونه‌ها در مورد روش آماری کلاسیک وجود داشته باشد. اما در مطالعات آلودگی خاک، غلظت فلزات سنگین در خاک معمولاً دارای توزیع چوله هستند و دارای همبستگی مکانی می‌باشند (۸). با توجه به هزینه نمونه‌برداری خاک و آنالیز آن، معمولاً نمونه‌برداری متراکم و با تکرار امکان‌پذیر نیست. مطالعات متعددی درباره کارایی روش‌های درون‌یابی مکانی ذکر شده در بالا وجود دارد، اما



شکل ۱. موقعیت نقاط نمونه‌برداری خاک در سطح استان گلستان

### روش‌های درون‌یابی

در این مطالعه، روش‌های درون‌یابی رایج وزن‌دهی معکوس فاصله (Inverse distance weighting)، کریجینگ معمولی (Local polynomial)، چندجمله‌ای محلی (Ordinary kriging) و توابع شعاعی پایه (Radial basis function) شامل اسپلاین کاملاً منظم (CRS)، تابع مالتی کوادراتیک معکوس (IMQ)، تابع مولتی کوادراتیک (MQ)، اسپلاین با کشش (ST) و اسپلاین صفحه نازک (TPS) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

### مقایسه روش‌های درون‌یابی

در این مطالعه به منظور صحت‌سنجی روش‌های مختلف درون‌یابی، از روش ارزیابی متقابل (Leave-one-out cross validation) استفاده شد. ارزیابی متقابل شامل حذف پی‌درپی یک نقطه و درون‌یابی مقدار آن از مشاهدات باقی‌مانده و مقایسه مقدار برآورده شده با مقدار اندازه‌گیری شده است. خطای نسبی میانگین (MRE) و خطای ریشه مربع میانگین (RMSE) از مقادیر اندازه‌گیری و برآورده شده در هر نقطه نمونه‌برداری محاسبه شد و برای مقایسه صحت پیش‌بینی‌ها استفاده شد. ارزیابی متقابل تنها صحت پیش‌بینی در منطقه نمونه‌برداری را بررسی می‌کند و نمی‌تواند تفاوت مکانی روش‌های درون‌یابی را را منعکس کند. بنابراین، در این مطالعه از تابع تحلیل رستری نرم‌افزار ArcGIS برای مقایسه مساحت و تفاوت‌های مکانی

میلی‌متر و در نواحی شمالی تا ۲۰۰۰ میلی‌متر نیز می‌رسد (۱ و ۲).

### نمونه‌برداری و آنالیز آزمایشگاهی

جهت نمونه‌برداری از سطح استان ابتدا محدوده مورد مطالعه به شبکه‌های منظم مربع شکل با ابعاد ۲/۵ کیلومتر و جمعاً ۱۷۰۰ شبکه تقسیم گردید. سپس با توجه به نقشه‌های خاک‌شناسی، زمین‌شناسی، کاربری اراضی، و نیز توزیع منابع آلینده شامل موقعیت معادن، صنایع، شبکه جاده‌های اصلی، محل‌های دفن زباله، زمین‌های کشاورزی آبی و دیم و غیره شبکه‌های باشرايط یکسان در هم ادغام گردید و نهایتاً از ۲۳۰ شبکه باقی مانده، ۲۱۶ نمونه خاک سطحی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متر تهیه گردید؛ به شکلی که نمونه کمتری از مناطق با شرایط مشابه برداشت شد. در شکل ۱ موقعیت و تعداد نقاط نمونه‌گیری در منطقه مورد مطالعه آورده شده است. نمونه‌ها سپس از خشک شدن در هوای آزاد (هوای خشک)، کوبیده شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس هضم اسیدی توسط ترکیبی از ۳ اسید- $\text{HClO}_4$ -HF- $\text{HNO}_3$  (انجام شد (۱۳)) و نمونه‌ها به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شدند و سپس غلظت کل مس و نیکل موجود در نمونه‌های خاک با دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. برای کنترل دقت اندازه‌گیری نیز از نمونه شاهد و نمونه‌های استاندارد استفاده شد.

### جدول ۱. خلاصه آماری غلظت مس و نیکل در خاک سطحی استان گلستان

| متغیر      | Max  | Min | Median | Mean | SD   | CV (%) | چولگی | کشیدگی | BC*  |
|------------|------|-----|--------|------|------|--------|-------|--------|------|
| Cu (mg/kg) | ۹۳/۷ | ۹/۳ | ۲۱/۸   | ۲۴/۰ | ۹/۰  | ۳۷/۸   | ۲/۶   | ۱۵/۷   | ۱۸/۶ |
| Ni (mg/kg) | ۸۵/۳ | ۹/۵ | ۳۳/۸   | ۳۴/۹ | ۱۱/۵ | ۳۳/۴   | ۰/۷   | ۳/۹    | ۳۰/۳ |

\*غلظت پایه: این غلظت از میانگین گیری غلظت فلزات نقاط نمونه برداری خاک در مناطق غیرآلوده به دست آمده است.

درون‌یابی فلزات سنگین خاک و برای مقایسه تفاوت ارزیابی آلدگی میان روش‌های درون‌یابی استفاده شد.

مناطق آلوده برآورده شده با استفاده از روش‌های درون‌یابی مختلف استفاده شد.

### نتایج

#### غلظت مس و نیکل در خاک سطحی

در جدول ۱، خلاصه آماری غلظت عناصر مورد نظر در خاک سطحی استان گلستان آورده شده است. میانگین غلظت کل مس و نیکل در منطقه مورد مطالعه، به ترتیب: ۲۳/۹ و ۳۴/۸ میلی گرم در کیلوگرم است و دامنه تغییرات آنها هم به ترتیب عبارت از ۸۴/۴ و ۷۵/۸ است. ضریب تغییرات غلظت مس و نیکل در منطقه به ترتیب ۳۷/۹٪ و ۳۳/۲٪ است که نشان از تغییرپذیری متوسط غلظت کل فلزات مذکور در منطقه دارد. ضریب تغییرات کمتر از ۱۰٪ نشان از تغییرپذیری کم و ضریب تغییرات بیشتر از ۹۰٪ نشان از تغییرپذیری زیاد دارد (۲۸).

### تحلیل داده‌ها

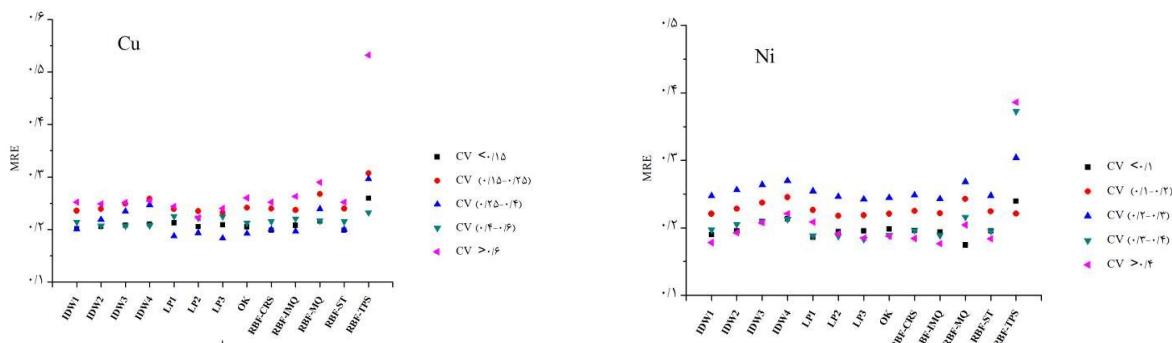
توزیع یک نمونه و همسایه‌های آن با تغییرپذیری محلی توصیف شد. از معیارهای اندازه گیری تغییرپذیری محلی، پارامترهایی مانند انحراف معیار و ضریب کواریانس به طور گسترده استفاده شده‌اند. در این مطالعه ضریب تغییرات محلی یک نمونه از نمونه‌ها و همسایه‌های آن محاسبه شد. همسایه‌ها از طریق پلی گون‌های ورونسی (Voronoi polygons) تعریف شدند. پلی گون‌های ورونسی در هر نقطه درون یک پلی گون ایجاد می‌شود و به نقطه نمونه در آن پلی گون نسبت به هر نقطه نمونه دیگر نزدیک‌تر است. بعد از اینکه پلی گون‌ها ایجاد شدند، همسایه‌های یک نقطه نمونه به صورت هر نقطه نمونه دیگری که دارای مرز مشترک با نقطه انتخابی بودند تعریف شدند (۲۱). این پلی گون‌ها توسط نرم‌افزار ArcGIS ایجاد شدند.

صحت روش‌های درون‌یابی  
مقادیر ریشه میانگین مربعات خطأ (RMSE) حاصل از تخمین روش‌های مختلف درون‌یابی در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که روش‌های LP1، LP2، RBF-IDW1 و RBF-IDW2 برای فلز مس و روش‌های IDW1 و IMQ برای RBF-IMQ عنصر نیکل دارای کمترین RMSE می‌باشند؛ همچنین روش‌های RBF-MQ و IDW4 برای فلز مس و روش‌های RBF-MQ و IDW4 برای فلز نیکل دارای بیشترین خطأ هستند. وزن پارامترها اثر معنی‌داری بر صحت درون‌یابی دارد. وزن بیشتر IDW باعث افزایش RMSE شده است. با افزایش درجه LP نیز RMSE ارزیابی متقابل افزایش یافته است. نتایج

وزن دهی معکوس فاصله (IDW)، کریجینگ معمولی (OK)، چندجمله‌ای محلی (LP) و ۵ تابع پایه شعاعی (TPS، ST, MQ, JMQ, CRS) برای ارزیابی اثر روش درون‌یابی بر ارزیابی آلدگی (اندازه منطقه آلدوده و میزان آلدگی) استفاده شد. به منظور تحلیل اثر پارامترهای مدل بر ارزیابی آلدگی، توان وزنی ۴-۱ برای وزن دهی معکوس فاصله و ضرایب رگرسیونی ۳-۱ برای چندجمله‌ای محلی استفاده شد. آزمون کولموگروف اسپرینوف برای بررسی نرمالیتۀ داده‌ها در کریجینگ معمولی استفاده شد. ساختار فضایی و مدل تغییرنما با استفاده از GS+ برآراش داده شد. نرم‌افزار ArcGIS برای

جدول ۲. نتایج مقایسه صحت روش‌های مختلف درون‌یابی در پیش‌بینی غلظت مس و نیکل در خاک سطحی

|       | RMSE  |      | MRE  |      | روش     |
|-------|-------|------|------|------|---------|
|       | Ni    | Cu   | Ni   | Cu   |         |
| ۹/۵۷  | ۸/۰۸  | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | IDW1    |
| ۹/۹۹  | ۸/۳۲  | ۰/۲۴ | ۰/۲۲ | ۰/۲۲ | IDW2    |
| ۱۰/۴۷ | ۸/۶۴  | ۰/۲۵ | ۰/۲۴ | ۰/۲۴ | IDW3    |
| ۱۰/۹۱ | ۸/۹۲  | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ | IDW4    |
| ۹/۶۲  | ۸/۰۵  | ۰/۲۴ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | LP1     |
| ۹/۶۲  | ۸/۰۶  | ۰/۲۲ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | LP2     |
| ۹/۶۸  | ۸/۰۸  | ۰/۲۳ | ۰/۲۲ | ۰/۲۲ | LP3     |
| ۱۰/۷۸ | ۸/۱۱  | ۰/۲۲ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | OK      |
| ۹/۶۵  | ۸/۱۳  | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | RBF-CRS |
| ۹/۴۵  | ۸/۰۶  | ۰/۲۳ | ۰/۲۲ | ۰/۲۲ | RBF-IMQ |
| ۱۰/۷۸ | ۹/۰۴  | ۰/۲۵ | ۰/۲۶ | ۰/۲۶ | RBF-MQ  |
| ۹/۶۱  | ۸/۱۳  | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | RBF-ST  |
| ۱۱/۴۱ | ۱۱/۴۱ | ۰/۲۵ | ۰/۳۰ | ۰/۳۰ | RBF-TPS |



شکل ۲. ارتباط بین ضریب تغییرات و میانگین خطای نسبی ارزیابی مقابل

MRE دارای ارتباط ضعیفی با ضریب تغییرات محلی است. با افزایش ضریب تغییرات محلی، تغییر محسوسی در MRE برای هر دو عنصر ایجاد نمی‌شود. اگرچه این تغییرات برای عنصر مس محسوس‌تر است و با افزایش ضریب تغییرات، MRE افزایش می‌باید. نکته مهم در این دو نمودار این است که به طور قطع می‌توان گفت بیشترین اثر ضریب تغییرات محلی بر افزایش MRE در روش RBF-TPS مشهود است؛ وقتی که ضریب تغییرات برای عنصر مس در این روش بیش از ۰٪ و

میانگین خطای نسبی (MRE) درون‌یابی تقریباً شبیه نتایج RMSE است. به طور کلی مقدار RMSE و MRE برای عنصر مس کم‌تر از عنصر نیکل به دست آمده است.

#### صحت درون‌یابی و ضریب تغییرات محلی

طبق ضریب تغییرات محلی، نمونه‌ها در ۵ طبقه قرار گرفتند و میانگین MRE هر طبقه محاسبه شد (۲۶). از نمودار اسکاتر پلات ضریب تغییرات و MRE (شکل ۲) مشخص است که

جدول ۳. میانگین و ضریب تغییرات پیش‌بینی شده غلظت مس و نیکل در خاک سطحی با استفاده از روش‌های مختلف درون‌یابی

| ضریب تغییرات پیش‌بینی شده (%) |       | میانگین پیش‌بینی شده (mg/kg) |       | روش         |
|-------------------------------|-------|------------------------------|-------|-------------|
| Ni                            | Cu    | Ni                           | Cu    |             |
| ۲۱/۵۴                         | ۱۹/۲۱ | ۳۴/۹۵                        | ۲۳/۹۶ | IDW1        |
| ۲۴/۱۱                         | ۲۲/۱۳ | ۳۵/۱۷                        | ۲۳/۹۰ | IDW2        |
| ۲۶/۲۱                         | ۲۴/۷۷ | ۳۵/۳۴                        | ۲۳/۹۱ | IDW3        |
| ۲۷/۸۰                         | ۲۶/۷۲ | ۳۵/۴۵                        | ۲۳/۹۱ | IDW4        |
| ۱۹/۴۱                         | ۱۸/۴۱ | ۳۵/۲۷                        | ۲۴/۲۰ | LP1         |
| ۲۰/۵۲                         | ۲۰/۴۹ | ۳۴/۹۲                        | ۲۳/۹۸ | LP2         |
| ۲۱/۶۷                         | ۱۹/۴۹ | ۳۴/۸۰                        | ۲۳/۹۳ | LP3         |
| ۲۱/۰۸                         | ۱۹/۰۸ | ۳۴/۹۴                        | ۲۳/۸۶ | OK          |
| ۲۱/۸۸                         | ۲۰/۰۲ | ۳۴/۹۸                        | ۲۴/۰۱ | RBF-CRS     |
| ۲۰/۳۲                         | ۱۸/۴۱ | ۳۴/۷۸                        | ۲۴/۰۵ | RBF-IMQ     |
| ۲۶/۹۵                         | ۲۶/۹۲ | ۳۵/۲۱                        | ۲۳/۹۲ | RBF-MQ      |
| ۲۱/۶۳                         | ۲۰/۰۲ | ۳۴/۹۶                        | ۲۴/۰۱ | RBF-ST      |
| ۳۶/۷۱                         | ۳۸/۹۸ | ۳۵/۱۱                        | ۲۳/۷۷ | RBF-TPS     |
| ۳۳/۴۳                         | ۳۷/۸۶ | ۳۴/۹۸                        | ۲۴/۰۲ | مقدار واقعی |

برای هر دو عنصر مس (۱۸/۴۱) و نیکل (۱۹/۴۱) می‌باشد. به استثنای روش RBF-TPS، ضریب تغییرات پیش‌بینی شده توسط تمام روش‌ها کمتر از مقدار واقعی است. همان‌طور که از جدول نیز مشخص است پس از درون‌یابی، ضریب تغییرات برای دو عنصر کاهش یافته است و این تغییرات به ترتیب برای دو عنصر مس و نیکل تا ۱۹/۴۵ و ۱۹/۰۲٪ نیز رسیده است. با افزایش توان وزن‌دهی روش IDW، مقدار ضریب تغییرات افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش ضریب رگرسیون روش LP نیز ضریب تغییرات پیش‌بینی شده توسط روش‌های LP افزایش می‌یابد.

#### برآورد مناطق آلوده

در این مطالعه با توجه به غلظت‌های پایه، ۴ طبقه سطح آلودگی برای دو عنصر مشخص شد (جدول ۴). طبق طبقه‌بندی مذکور، برای عنصر مس و نیکل، نسبت نمونه‌های در گروه ۴ (حد

برای عنصر نیکل بیش از ۰/۶٪ است، روش RBF-TPS دارای خطای درون‌یابی بیشتری نسبت به سایر روش‌ها است.

#### صحت پیش‌بینی میانگین و ضریب تغییرات

مقادیر میانگین پیش‌بینی شده مس و نیکل توسط روش‌های مختلف به ترتیب در محدوده ۲۳/۷۷ - ۲۴/۲۰ و ۳۴/۷۸ میلی گرم بر کیلوگرم قرار گرفته است (جدول ۳). برای عنصر مس، تمام روش‌ها بجز روش‌های LP1 و RBF-IMQ دارای پیش‌بینی کمتری نسبت به میانگین واقعی عنصر می‌باشند. برای عنصر نیکل، تعداد روش‌هایی که دارای مقدار پیش‌بینی بیش از مقدار واقعی میانگین می‌باشند افزایش یافته است. روش IDW4 دارای بیشترین اختلاف با مقدار واقعی می‌باشد. بیشترین مقدار ضریب تغییرات برای دو عنصر مس و نیکل به ترتیب با مقادیر ۳۶/۷۱ و ۳۸/۹۸ متعلق به روش RBF-TPS است. کمترین مقدار ضریب تغییرات هم متعلق به روش LP1

جدول ۴. طبقه‌بندی استانداردهای آلودگی مس و نیکل در خاک سطحی و تعداد نمونه‌های هر سطح آلودگی

| تعداد نمونه‌ها |     | طبقه‌بندی استانداردها* |       | آلودگی                  |
|----------------|-----|------------------------|-------|-------------------------|
| Ni             | Cu  | Ni                     | Cu    |                         |
| ۷۳             | ۱۲۰ | ۲۴>                    | ۲۰>   | سطح ۱ پاک               |
| ۷۳             | ۱۲۷ | ۳۲-۲۴                  | ۲۶-۲۰ | سطح ۲ (هشدار آلودگی)    |
| ۱۱۵            | ۵۵  | ۴۲-۳۲                  | ۳۲-۲۶ | سطح ۳ (آلودگی اندک)     |
| ۸۵             | ۴۴  | ۴۲                     | ۳۲    | سطح ۴ (حد متوسط آلودگی) |

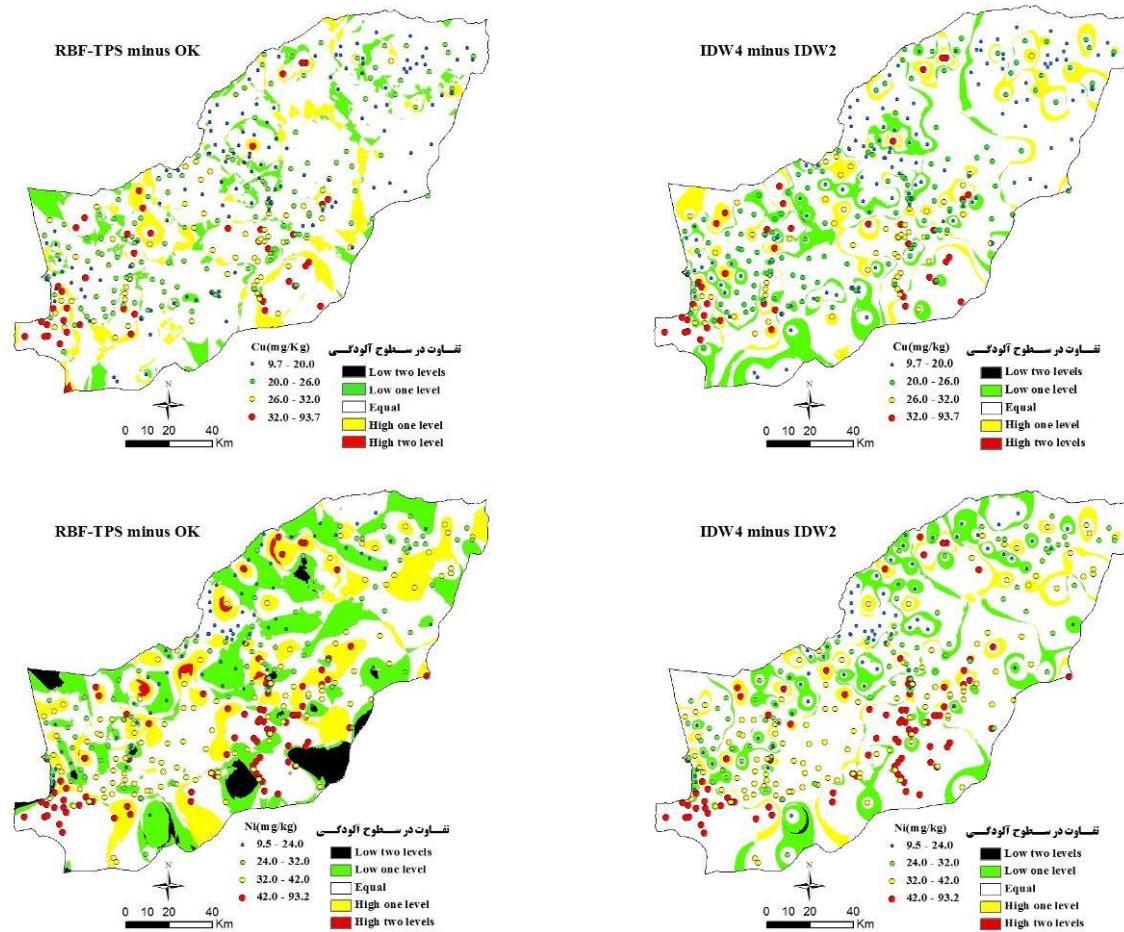
\*: این مقادیر، قراردادی انتخاب شده است.

جدول ۵. نتایج محاسبه مناطق آلوده شده به مس و نیکل با استفاده از روش‌های متفاوت درون‌یابی

| (سطح ۴) Ni | (سطح ۴) Cu | روش        | نسبت مناطق آلوده شده به فلزات سنگین (%) |
|------------|------------|------------|---|
|            |            |            | ۱۸/۲۰                                   |
| ۲۱/۹۶      | ۷/۵۱       | IDW2       | ۲۱/۹۶                                   |
| ۲۲/۵۴      | ۹/۲۴       | IDW3       | ۲۲/۵۴                                   |
| ۲۱/۹۶      | ۱۰/۱۱      | IDW4       | ۲۱/۹۶                                   |
| ۱۷/۶۳      | ۴/۳۳       | LP1        | ۱۷/۶۳                                   |
| ۱۸/۴۹      | ۵/۲۰       | LP2        | ۱۸/۴۹                                   |
| ۱۸/۷۸      | ۵/۷۸       | LP3        | ۱۸/۷۸                                   |
| ۱۸/۷۸      | ۵/۷۸       | OK         | ۱۸/۷۸                                   |
| ۱۹/۰۷      | ۷/۸۰       | RBF-CRS    | ۱۹/۰۷                                   |
| ۱۸/۴۹      | ۵/۷۸       | RBF-IMQ    | ۱۸/۴۹                                   |
| ۲۳/۱۲      | ۹/۸۲       | RBF-MQ     | ۲۳/۱۲                                   |
| ۱۸/۷۸      | ۷/۸۰       | RBF-ST     | ۱۸/۷۸                                   |
| ۲۳/۹۸      | ۱۳/۸۷      | RBF-TPS    | ۲۳/۹۸                                   |
| ۲۴/۵۶      | ۱۲/۷۱      | نسبت نمونه | ۲۴/۵۶                                   |

۲۳/۹۸ درصد می‌باشد. در قیاس با روش نسبت نمونه‌ها، مناطق آلوده به مس و نیکل به ترتیب ۸/۳۸ و ۶/۹۳ درصد کاهش داشته است. در میان روش‌های درون‌یابی، RBF-TPS دارای بیشترین برآورد از سطح مناطق آلوده می‌باشد. همچنین برای مس، روش‌های LP و OK و RBF-IMQ دارای کمترین برآورد و برای نیکل روش LP1 دارای کمترین برآورد از سطح مناطق آلوده می‌باشد. توان وزن‌دهی روش IDW بر برآورد سطح

متوسط آلودگی) به ترتیب ۱۲/۷۱ و ۲۴/۵۶ درصد بوده است. مناطق آلوده به دست آمده با روش نسبت نمونه‌ها به طور معنی‌داری بیشتر از مناطق آلوده برآورده شده توسط روش‌های درون‌یابی است (جدول ۵). مناطق آلوده برآورده شده توسط روش‌های مختلف درون‌یابی متفاوت می‌باشند. مناطق آلوده به مس (طبقه ۴) توسط روش‌های گوناگون از ۵/۲۰ تا ۱۳/۸۷ محدوده برآورد می‌باشند. این محدوده برای فلز نیکل از ۱۷/۶۳ تا



شکل ۳. نتایج تفاوت در برآورد سطح منطقه آلوده به مس و نیکل پیش‌بینی شده با روش‌های درون‌یابی گوناگون

طبقه‌های پاک، سطح هشدار، اندکی آلوده و آلودگی متوسط به ترتیب با اعداد ۴-۱ جایگزین گردید. سپس تفریقی روی دو نقشه رستری انتخابی پیکسل به پیکسل صورت گرفت تا مشخص شود میزان تغییر برآوردهای سطح آلوده توسط روش‌های گوناگون چگونه است. چون میزان تفرقی‌های ممکن زیاد بود تنها تفرقی بین RBF-TPS به عنوان روشی با بیشترین برآورد و روش OK به عنوان روش معمول درون‌یابی انتخاب شد. IDW4 و IDW2 برای مشخص شدن اثر پارامترهای وزن دهی برای محاسبه مناطق آلوده انتخاب شدند. نتایج نشان داد که تفاوت‌های مکانی در نتایج ارزیابی آلودگی وجود دارد (شکل ۳). در ارتباط با تغییر مکانی سطح آلودگی برای مس، تغییر یک سطحی چه افزایش چه کاهش اتفاق افتاده است.

مناطق آلوده اثر داشته و با افزایش توان سطح بیشتری از منطقه آلوده برآورد شده است. همچنین با افزایش مرتبه روش LP سطح برآورده از مناطق آلوده افزایش یافته است. مناطق آلوده برآورده شده با روش‌های RBF نیز براساس توابع کرنل تغییر کرده است. RBF-TPS بیشترین سطح آلودگی و روش-RBF-IMQ کمترین سطح را برآورد کرده است. رتبه سایر توابع کرنل با توجه به سطح آلودگی برآورده عبارت از  $RBF-MQ < RBF-ST < RBF-CRS$  می‌باشدند.

#### توزیع مکانی مناطق آلوده

با استفاده از ArcGIS، سطوح درون‌یابی شده فلزات به فرمت رستری تبدیل شد و پیکسل‌های با مقادیر قرار گرفته در

متقابل برای صحت‌ستجی روش‌ها استفاده کردند و نتایج بسیار متفاوت نیز به دست آورده‌اند (۱۲، ۱۵، ۲۱ و ۲۳)؛ به عنوان نمونه زای و همکاران (۲۶) طی بررسی عدم قطعیت روش‌های درون‌یابی در برآورد آلودگی خاک در چین دریافتند که روش‌های RBF-IMQ و OK دارای کمترین خطأ و روش‌های IDW4 RBF-TBS در نقشه بیشترین خطأ بودند (۲۶) که تا حدودی با نتایج این پژوهش تطبیق دارد. چنین نتایج متفاوتی در منابع مختلف به عوامل گوناگونی مانند تعداد نمونه‌ها و چگونگی چیدمان آنها در منطقه، تغییرپذیری فراوانی آنها در مکان‌های مختلف در یک منطقه و توزیع آماری داده‌ها نسبت داده می‌شود (۱۲، ۱۵، ۲۱ و ۲۳). علاوه بر مورد قبلی، یک روش درون‌یابی ایده‌آل باید دارای کمترین اثر نرم‌سازی باشد تا تغییرات محلی بیشتری را حفظ کند.

به طور کلی تمام روش‌های درون‌یابی به منظور حداقل کردن خطای برآورده از میانگین کلی، داده‌های اصلی را نرم می‌کنند؛ بنابراین مناطق بیشینه محلی کمتر تخمین زده شده و مناطق کمینه محلی بیشتر تخمین زده می‌شوند که این موضوع منجر به این می‌شود که مناطق دارای خطر بیشتر آلودگی کمتر برآورده گردند و مناطق دارای خطر آلودگی کمتر، بیشتر برآورده گردند (۲۶). از این رو، مناطق آلوده برآورده شده با فنون درون‌یابی کمتر از مناطق برآورده شده با روش‌های آماری است که این موضوع توسط محققین مختلفی تا کنون اشاره شده است (۱۲ و ۲۶). به هر حال نتایج محاسبه شده مناطق آلوده (جدول ۵) نشان می‌دهد که برآورده از مناطق آلوده با RBF-TBS بیشترین تشابه را با برآوردهای آماری دارند. برآورده از مناطق آلوده با RBF-IMQ به طور معنی‌داری کمتر از نتایج روش‌های آماری است؛ از این رو RMSE به عنوان مقیاسی از صحت پیش‌بینی کلی، نمی‌تواند خطای برآورده شده مقدار بیشینه‌های محلی را مشخص کند. بدلیل اثر نرم‌سازی، RMSE کمتر، به معنی میزان برآورده کمتر مناطق آلوده توسط روش‌های درون‌یابی است.

نتایج بررسی عدم قطعیت (شکل ۳) نشان داد که بیشترین عدم قطعیت در برآورده منطقه آلوده در مناطقی وجود دارد که

برای تفریق OK از RBF-TPS افزایش یک سطحی به صورت پراکنده در تمام منطقه دیده می‌شود و کاهش یک سطحی نیز در تمام منطقه البته با مقدار وسعت بیشتری به ویژه در شمال غربی و جنوب غربی استان مشاهده می‌شود. کاهش یک سطحی به این معنی است که پیکسل‌های نقشه به دست آمدۀ در روش RBF-TPS در نقشه معادل OK، دارای یک درجه افزایش سطح آلودگی بوده‌اند و در گروه بالاتری از سطح آلودگی قرار گرفتند. تغییر توان روش‌های IDW نیز بر برآورده مناطق آلوده مؤثر بوده است و بخش‌هایی از سطح منطقه مطالعاتی با کاهش یا افزایش یک سطح آلودگی مواجه بوده است. تغییر در سطوح آلودگی برای نیکل ملموس‌تر است و تغییر دوستخی نیز مشاهده می‌شود. تفریق OK از RBF-TPS برای نیکل دارای بیشترین تغییر سطح آلودگی است و بخش‌های ملموسی از جنوب استان دارای کاهش دو طبقه‌ای از آلودگی بوده‌اند به عبارت دیگر این مناطق در نقشه درون‌یابی شده با روش کریجینگ معمولی دارای غلظت‌های بیشتری از عنصر نیکل بوده‌اند.

## بحث

فرآیند درون‌یابی همواره با عدم قطعیت همراه است. در میان عواملی که بر این عدم قطعیت مؤثر هستند، عواملی مانند تعداد نمونه‌ها، فاصله بین نمونه‌ها و روش درون‌یابی مهم‌ترین عوامل محسوب می‌شوند (۱۰، ۱۴ و ۲۶). یک روش درون‌یابی ایده‌آل باید دارای کمترین خطای ارزیابی متقابل باشد. اگر چه طبق RMSE حاصل از ارزیابی متقابل (جدول ۲)، RBF-IMQ و IDW1 برای هر دو عنصر، دقیق‌تر از سایر روش‌ها بوده و IDW4 و RBF-MQ در مجموع برای هر دو عنصر دارای بیشترین خطای برآورده می‌باشند؛ اما این تغییرات به اندازه کافی ملموس نیست تا بتوان روش‌های درون‌یابی را به خوبی اولویت‌بندی کرد. مطالعات گوناگونی که به بررسی و مقایسه روش‌های درون‌یابی پرداخته‌اند از شاخص‌های مختلف ارزیابی

باشد. این موضوع به شکل‌های مختلفی در پژوهش‌های قبلی به آن اشاره شده است (۱۲، ۱۵، ۲۱ و ۲۳)، حتی برخی اشاره کرده‌اند هنگامی که هدف تعیین منطقه آلوده باشد مجموعه روش‌های درون‌یابی کریجینگ کارایی چندانی ندارند (۲۶).

روش چندجمله‌ای معمولاً به عنوان درون‌یاب استفاده نمی‌شود، اما برای نشان دادن الگوها و روندهای در داده‌ها به کار می‌رود. IDW و RBF درون‌یاب‌های قطعی هستند که مقداری را پیش‌بینی می‌کنند که با مقدار اندازه‌گیری شده در مکان‌های نمونه‌گیری شده برابر است (۱۹). RBF می‌تواند مقدار کمتر از حداقل و بالای حداقل را پیش‌بینی کند. به هر حال مقدار حداقل و حداقل در سطح درون‌یابی شده با IDW فقط می‌تواند در نقاط نمونه‌برداری اتفاق افتد. IDW به توان وزن‌دهی بسیار حساس است. با افزایش توان وزن‌دهی، نمونه‌های دورتر از موقعیت پیش‌بینی اثر کمتری را دارند و مقدار پیش‌بینی از نزدیک ترین نمونه متأثر می‌شود. بنابراین مناطق آلوده در IDW4 نسبت به IDW2 بیشتر برآورد می‌شوند. به طور کلی IDW و LP و RBFs به آسانی قابل استفاده هستند زیرا تنظیمات کمتری نیاز دارند. در مقابل، کریجینگ عادی برای استفاده سخت‌تر است (۲۶). به هر حال، تمام نتایج درون‌یابی دارای خطأ هستند. شناسایی ناحیه‌ای به عنوان منطقه آلوده شده نباید فقط متکی به نتایج درون‌یابی باشد. پیشنهاد می‌شود که زمینه طبیعی و فعالیت‌های انسانی قبل از تصمیم‌گیری در نظر گرفته شود. برآورد کمتر مناطق آلوده هزینه‌های پاک‌سازی را کاهش می‌دهد، اما مقدار آلودگی را افزایش خواهد داد. به منظور به دست آوردن ارزیابی معتبری از آلودگی می‌توان نمونه‌های بیشتری از مناطق مشکوک به آلودگی را به کار برد (۲۶).

### نتیجه‌گیری

تمام روش‌های درون‌یابی آزمون شده دارای صحت پیش‌بینی قابل قبولی از میانگین برای عناصر مس و نیکل بودند؛ اما ضریب تغییرات را کمتر از حد برآورد کردند. مناطق آلوده

تراکم نقاط نمونه‌برداری بیشتر است. این موضوع توسط برخی از محققین دیگر نیز گزارش شده است (۱۲ و ۲۳). در مناطق مانند مرز منطقه که تراکم نقاط نمونه‌برداری کمتر است، چون تعداد نقاطی که در درون‌یابی استفاده می‌شوند کمتر است بنابراین تمام روش‌های درون‌یابی نتایج مشابهی به همراه دارند. برخی از محققین همچنین اشاره کردند که تغییرات محلی عامل دیگری است که این عدم قطعیت را افزایش می‌دهد (۲۶) و هرچه این تغییرپذیری بیشتر باشد میزان خطای درون‌یابی در این مناطق افزایش می‌یابد. در این پژوهش، این موضوع بررسی شد (شکل ۲) اما بجز برای روش RBF-TBS نتایج معنی‌داری به دست نیامد. به نظر می‌رسد در کنار نوع روش درون‌یابی اثر همزمان عوامل مختلف است که نهایتاً تعیین کننده میزان عدم قطعیت در برآوردها می‌باشد.

صحت درون‌یابی مفهومی نسبی است، معیارها با اهداف درون‌یابی تغییر می‌کنند. دو هدف اصلی برای نقشه‌سازی آلودگی خاک تحلیل الگوی مکانی آلودگی خاک و شناسایی مناطق آلوده است. در هدف تحلیل الگوی مکانی آلودگی، نتایج پیش‌بینی روند مکانی کلی آلودگی خاک تا حدامکان باید دقیق باشد. شکی نیست که کریجینگ عادی دارای بیشترین توانایی به منظور پیش‌بینی روند کلی آلودگی خاک است. کریجینگ خود همبستگی میان نقاط اندازه‌گیری شده را مشخص کرده و ساختار مکانی نقاط نمونه‌برداری شده پیرامون منطقه را مشخص می‌کند. از این رو روش کریجینگ به صورت تئوری بهترین برآورد خطی نااریب را فراهم می‌کند. کریجینگ معمولی یک فیلتری است که جزئیات اطلاعات محلی را تعدیل می‌کند. در ناحیه‌ای با تغییرپذیری بالا که ارتباط مکانی ضعیف دارد، اثرات نرم‌سازی کریجینگ عادی خیلی نیرومندتر است (۴). در نتیجه، نقاط بیشینه محلی کمتر برآورد شده و احتمالاً مناطق آلوده کمتر برآورد می‌گردند. در عمل، به دست آوردن نیم تغییرنما ایده‌آل با تعداد نمونه کم بسیار سخت است (۲۴، ۲۲ و ۲۵)؛ از این‌رو، همین عوامل باعث شده است تا در این پژوهش، این روش دارای دقتی شبیه برخی از روش‌های دیگر

تراکم نقاط نمونه‌برداری بیشتر بوده است. نتایج این پژوهش نشان داد که برای تعیین توزیع مکانی متغیرهای محیط زیستی، تأمل در انتخاب روش درون‌یابی بسیار ضروری است و نتایج مورد انتظار، به راحتی قابل پیش‌بینی نیست.

### سپاسگزاری

این مطالعه بخشی از طرح مطالعاتی تهیه اطلس آلودگی خاک استان گلستان هست که با حمایت مالی دفتر بررسی آلودگی آب و خاک سازمان حفاظت محیط زیست کشور به انجام رسیده است.

برآورده شده با استفاده از روش‌های درون‌یابی از روش نسبت نمونه‌ها کمتر بودند. روش روش RBF-TPS وسعت بیشتری از مناطق آلوده را برای هر دو عنصر مس و نیکل برآورد کرد؛ اما کمترین برآورد منطقه آلوده برای هر عنصر متفاوت بود؛ به این صورت که برای مس، روش‌های LP و OK و RBF-IMQ دارای کمترین برآورد از سطح مناطق آلوده بود. با افزایش توان وزن دهی در روش‌های IDW مناطق آلوده وسیع‌تری برآورد شد. در میان تمام حالت‌های IDW، توان یک نسبت به توان‌های ۲، ۳ و ۴ بهتر عمل کرده است که احتمالاً به دلیل چولگی نسبتاً کم موجود در نمونه‌های خاک است (۱۶). نتایج بررسی عدم قطعیت نشان داد که بیشترین عدم قطعیت عموماً در مناطقی وجود دارد که

### منابع مورد استفاده

- حافظی مقدس، ن.، ه. حاجی‌زاده، ه. قربانی و ب. دهرآزم. ۱۳۸۹. بررسی نقش واحدهای سنگی عمده جنوب استان گلستان در آلودگی و غنی‌سازی خاک سطحی به فلزات سنگین و کمیاب. چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتین گردهمایی علوم زمین. دانشگاه ارومیه. ۲۵ تا ۲۷ شهریور ۱۳۸۹.
- میرزایی، ر.، ع. اسماعیلی ساری، ه. قربانی، ن. حافظی مقدس، م. همامی و ح. رضایی. ۱۳۹۲. پیش‌بینی توزیع مکانی کادمیوم، آرسنیک، کروم و مس در خاک سطحی استان گلستان، مجله پژوهش‌های محیط‌زیست ۷: ۴۵-۳۵.
- Cheng, J. L., Z. Shi and Y. W. Zhu. 2007. Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China. *J. Environ. Sci. China* 19: 50-54.
- Goovaerts, P. 2000. Estimation or simulation of soil properties? An optimization problem with conflicting criteria, *Geoderma* 97: 165-186.
- Goovaerts, P. 1999. Geostatistics in soil science. State-of-the-art and perspectives, *Geoderma* 89: 1- 45.
- Gotway, C. A., R. B. Ferguson, G. W. Hergert and T. A. Peterson. 1996. Comparison of kriging and inverse-distance methods for mapping soil parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1237-1247.
- Hengl, T. 2007. A Practical Guide to Geostatistical Mapping of Environmental Variables. JRC Scientific and Technical Reports. Office for Official Publication of the European Communities, Luxembourg
- Hu, K. L., F. R. Zhang, H. Li, F. Huang and B. G. Li. 2006. Spatial patterns of soil heavy metals in urban-rural transition zone of Beijing. *Pedosphere* 16: 690-698.
- Journel, A., P. Kyriakidis and S. Mao. 2000. Correcting the smoothing effect of estimators: a spectral postprocessor. *Math. Geol.* 32:787-813.
- Kravchenko, A. N. 2003. Influence of spatial structure on accuracy of interpolation methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 1564-1571.
- Li, J. and A. D. Heap. 2011. A review of comparative studies of spatial interpolation methods in environmental sciences: Performance and impact factors. *Ecol. Inform.* 6: 228-241.
- Liu, R., Y. Chen, C. Sun, P. Zhang, J. Wang, W. Yu, and Z. Shen. 2014. Uncertainty analysis of total phosphorus spatial-temporal variations in the Yangtze River Estuary using different interpolation methods. *Mar Pollut Bull.* 86: 68-75.
- Mirzaei, R., H. Ghorbani, N. Hafezi Moghaddas, and J. A. R. Martín. 2014. Ecological risk of heavy metal hotspots in topsoils in the Province of Golestan, Iran. *J. Geochem. Explor.* 147: 268-276.
- Mueller, T. G., F. J. Pierce, O. Schabenberger and D. D. Warncke. 2001. Map quality for site-specific fertility

management. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1547-1558.

- 15- Plouffe, C. C. F., C. Robertson and L. Chandrapala. 2015. Comparing interpolation techniques for monthly rainfall mapping using multiple evaluation criteria and auxiliary data sources: A case study of Sri Lanka. *Environ Modell Softw.* 67: 57-71.
16. Robinson, T. P. and G. Metternicht. 2006. Testing the performance of spatial interpolation techniques for mapping soil properties. *Comput Electron Agr.* 50:97-108.
17. Schloeder, C. A., N. E. Zimmerman and M. J. Jacobs. 2001. Comparison of methods for interpolating soil properties using limited data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 470- 479.
18. Shi, W., J. Liu, Z. Du, Y. Song, C. Chen and T. Yue. 2009. Surface modelling of soil pH. *Geoderma* 150: 113-119.
19. Smith, M. J. D., M. F. Goodchild and P. A. Longley. 2007. *Geospatial Analysis: A Comprehensive Guide to Principles. Techniques and Software Tools*, second ed. Troubador Publishing Ltd. UK.
20. Stahl, K., R. D. Moore, J. A. Floyer, M. G. Asplin and I. G. McKendry. 2006. Comparison of approaches for spatial interpolation of daily air temperature in a large region with complex topography and highly variable station density. *Agricul Forest Meterol.* 139: 224-236.
- 21- Wagner, P. D., P. Fiener, F. Wilken, S. Kumar, and K. Schneider. 2012. Comparison and evaluation of spatial interpolation schemes for daily rainfall in data scarce regions. *J. of Hydrol.* 465: 388-400.
22. Webster, R. 2000. Is soil variation random?. *Geoderma* 97: 149-163.
- 23- Wong, D. W., L. Yuan, and S. A. Perlin. 2004. Comparison of spatial interpolation methods for the estimation of air quality data. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 14: 404-415.
24. Wu, J., W. A. Norvell and R. M. Welch. 2006. Kriging on highly skewed data for DTPAextractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon. *Geoderma* 134: 187-199.
25. Zhq, Q. and H. S. Lin. 2012. Comparing ordinary kriging and regression kriging for soil properties in contrasting landscapes. *Pedosphere* 20(5): 594-606.
26. Xie, Y., T. Chen, M. Lei, J. Yang, Q. Guo, B. Song and X. Zhou. 2011. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere* 82: 468-476.
27. Yasrebi, J., M. Saffari, H. Fathi, N. Karimian, M. Moazallahi and R. Gazni. 2009. Evaluation and comparison of ordinary kriging and inverse distance weighting methods for prediction of spatial variability of some soil chemical parameters. *Res. J. Biol. Sci.* 4: 93-102.
28. Zhang, X. Y., Y. Y. Sui, X. D. Zhang and K. S. J. Herbert. 2007. Spatial variability of nutrient properties in black soil of northeast China. *Pedosphere* 17(1): 19-29.