

现代黄河三角洲土壤中多氯联苯来源解析研究

刘静, 崔兆杰*, 范国兰, 许宏宇

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要:对现代黄河三角洲 22 个表层土壤样品中类二噁英类多氯联苯(PCBs)进行双毛细管柱 GC-ECD 结合 MS 测试, 并对所得数据进行主成分分析, 在同系物水平上解析了现代黄河三角洲土壤中 PCBs 污染的类型、来源、贡献率和同系物组成。结果表明, 现代黄河三角洲土壤中 PCBs 污染存在 4 类污染源: 第 1 类污染是由地表径流带来的非点源污染, 来自黄河沿岸企业的工业生产和使用, 其贡献率为 49.6%, 同系物组成与国产 PCBs 相似, 且与 Aroclor1221 相对应; 第 2 和第 3 类同属点源污染, 来自沿海地区的油田开采活动, 贡献率分别为 15.0% 和 10.1%, 第 2 类同系物组成与 Aroclor1221 和 Aroclor1242 叠加的结果类似, 第 3 类与 Aroclor1260 相似; 第 4 类污染是由大气污染导致的非点源污染, 来自大气的干、湿沉降, 其贡献率为 8.4%, 同系物组成与 Aroclor1242、Aroclor1248 和 Aroclor1260 叠加的结果类似。

关键词:现代黄河三角洲; 土壤; 类二噁英类多氯联苯; 来源解析; 主成分分析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2771-06

Source Apportionment of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Soil of the Modern Yellow River Delta

LIU Jing, CUI Zhao-jie, FAN Guo-lan, XU Hong-yu

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The concentrations of 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in twenty two soil samples collected from modern Yellow River Delta were determined by dual capillary GC-ECD associated with GC-MS. Principle component analysis (PCA) was applied in analysing the dioxin-like PCBs data to obtain types, sources, percentages of source contribution and the congener composition of PCBs in the Delta on the congener level. The results indicated that four types of PCBs contamination sources affecting the PCBs distribution pattern were apportioned in the Delta. The first source was water runoff (non-point source), which was from the industrial production and use by the enterprises along the Yellow River, and it contributed 49.6% of the total contamination burden in the Delta, its dioxin-like PCBs profile was similar to native PCBs and Aroclor1221; the second and third types of PCBs sources were point sources, whose percentages of contribution were 15.0% and 10.1% respectively, the composition of the second source was similar to that of Aroclor1221 and Aroclor1242, the composition of the third source was similar to that of Aroclor1260; the fourth source is believed to be non-point source which was from the atmospheric dry and wet precipitation, it contributed 8.4%, its profile have similarity composition of the integration of Aroclor1242, Aroclor1248 and Aroclor1260.

Key words: modern Yellow River Delta; soil; dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs); source apportionment; principle component analysis (PCA)

在环境领域的科学研究中, 往往需要对反映环境现状的多个变量进行大量的测定, 收集大量数据以便进行分析寻找规律, 探讨其可能的污染来源, 以求深入理解导致环境质量恶化的主要原因。但污染物和污染源不是一一对应关系, 污染物排放在时空上的叠加更增加了问题的复杂性。主成分分析模型是 70 年代问世的受体模型^[1], 可不依赖于排放源的排放条件、气象、地形等数据, 不用追踪污染源的迁移过程, 仅解析环境现状的多样本测量数据, 可得到来源解析统计分析结果, 因而在有机污染物的来源解析方面, 得到了广泛的应用和发展。近年来, 运用主成分分析法^[2~5]、因子分析^[6, 7]和化学质量平衡解析法^[8]等多变量受体模型解析有机污染物如 PCBs、PAHs、有机氯农药及 PCDD/DF^[9]等来源的报道逐渐

增多, 有机污染物来源解析研究使用的数据多是各种污染物总量数据^[3, 4, 6~8], 也有使用 PCBs 同族体数据解析污染来源的报道^[5], 还未见使用 12 种类二噁英类 PCBs 同系物数据进行来源解析的报道。

以高含沙量著称于世的黄河, 平均每年向黄河河口传输约 6.4×10^8 t 泥沙^[10], 泥沙在传输过程中, 吸附 PCBs 等有机污染物^[11], 并在河口地区堆积形成现代黄河三角洲^[10], 因而, 现代黄河三角洲土壤成为黄河流域工业应用 PCBs 的主要环境归宿。

本研究借鉴 US EPA8082 方法^[12], 采用弱极性

收稿日期: 2007-06-29; 修订日期: 2007-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577030)

作者简介: 刘静(1969~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境监测与分析, E-mail: liujing99@sdu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: cuijz@sdu.edu.cn

和中极性的双毛细管柱(HRGC/ECD)互补分离结合气质联用(HRGC/MS),选择特征离子SIM技术^[13]测定了土壤样品中12种类二噁英类PCBs的含量,进而利用主成分分析(principal component analysis)方法对所得到的12种类二噁英类PCBs同系物含量数据进行多变量统计分析,揭示了现代黄河三角洲地区污染的可能来源。

1 材料与方法

1.1 土壤样品分析

1.1.1 土壤样品的采集

根据1976年黄河改道后现代黄河三角洲土壤形成时期的资料^[14],共布设22个采样点,在1976~1980年间成土的区域布设5个采样点(1~5);在1980~1996年间成土的可能为污染严重的区域布设12个采样点(6~17);在1996年后成土的沿海区域布设了5个采样点(18~22)。各采样点均采集表层土(0~20 cm),采集量2 kg,采样点位置见图1。从图1可见,采样点的分布涵盖了整个现代黄河三角洲,同时突出了中部,兼顾黄河故道和下游沿海地域。采样时间为2006-03,采样全过程用GPS定位仪定位。采集的样品置于玻璃容器中,−4℃保存。

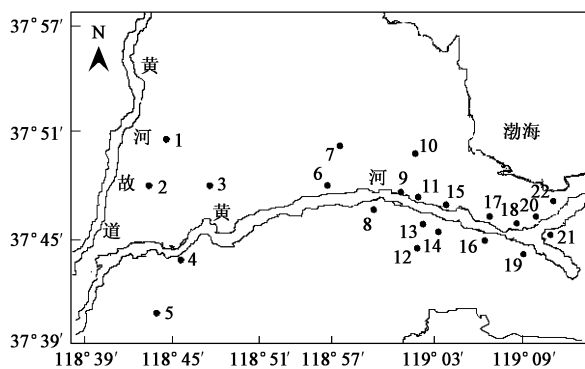


图1 研究区及采样点分布

Fig.1 Map of the Yellow River Delta and sampling sites

1.1.2 实验材料和方法

无水硫酸钠:400℃脱水;正己烷、丙酮、甲醇、异辛烷、甲苯:农残级;回收率指示物为十氯联苯;PCBs标样为PCBs-mix41混标溶液,购自德国Dr. Ehrenstorfer Augsburg实验室,包括12种PCBs(IUPAC编号为77、81、105、114、118、123、126、156、157、167、169、189),每种组分含量为10 ng/ μ L,溶剂为正己烷;Florisil柱(1000 mg, 6 mL, 购自英国Agilent公司生产),使用前开启密封袋,加水3%脱

活;活性炭柱 Supelclean ENVI-Carb SPE tubes(3 mL, 0.25 g 购自美国 Supelco 公司)。方法简述如下:称取50 g左右的样品与5 g无水硫酸钠混合,在索氏提取器内用200 mL正己烷和丙酮(1:1,体积比)提取24 h,旋转蒸发至2 mL左右,浓硫酸酸洗^[15],过弗罗里土柱^[16],用20 mL正己烷淋洗,淋洗液浓缩至2 mL左右,过活性炭柱^[17],高纯氮气浓缩至1 mL供GC分析。

1.1.3 气相色谱分析

岛津GC-2014气相色谱仪,ECD检测器,AOC-20i自动进样器,载气为N₂。柱1:Rtx-5(30 m×0.25 mm×0.25 μ m)色谱柱,升温程序,始温150℃保持2 min,以8℃/min的升温速率升至200℃,接着以2℃/min的升温速率升至290℃,保持15 min;柱2:Rtx-1701(30 m×0.32 mm×0.25 μ m)色谱柱,升温程序,始温150℃保持2 min,以5℃/min的升温速率升至240℃,保持30 min。进样口温度为250℃,无分流进样1 μ L。检测器温度为320℃,GC/MS定性分析,在双柱GC/ECD上进行外标法定量,其浓度范围为每种组分0.625、1.25、2.5、5.0和10.0 ng/mL。

另取一份样品在105℃下烘24 h,测定其水分含量,结果以干基表示。

1.1.4 质量保证和质量控制(QA/QC)

分析测定质量控制与质量保证:①土壤空白样:每批样品(10个)加1个空白样,以控制整个流程和试剂及容器的清洁程度;②基质加标样:每批样品加1个基质加标样,平行4次,以确认测定结果的准确性,取PCB-Mix41(每种PCBs同系物的浓度为10 ng/mL)1 mL加入处理过的样品中,测定基质加标回收率。各组分平均加标回收率为82.6%~109.8%;③回收率指示物:每个样品包括空白样都添加PCB209作回收率指示物,回收率84.2%~112.9%;④平行样:每批样品加1个平行样,以检测结果的重现性,平行样重现性好,(1.6%~14.8%),所有数据都已经过回收率校正;⑤采用5点标准曲线外标法定量,各组分标准曲线R值>0.99,最低检测限为1.5~3.9 ng/kg。

1.2 主成分分析

主成分分析法是一种降维统计处理方法,用较少的综合指标(主成分)代表综合存在于各变量中的各类信息。主成分分析假定一个环境中的污染物反映的是几个典型的污染源排放的污染物的线性组合,每个原始变量的(标准化值)都可以用提取的主成分表达:

即 $X(m, n) = L(m, s)F(s, n) + U(m, n)$

式中, $X(m, n)$ 是组分 m 在样品 n 的浓度标准化值; $L(m, s)$ 为组分 m 的第 s 个主成分的载荷, $F(s, n)$ 为主成分数值矩阵, $U(m, n)$ 为残留值. 得到的主成分代表的是环境过程即端元样品, 它们是原来样品的线性组合, 而且也与一定的环境成因概念相关, 通过它们可以从成因角度对原来的样品进行归纳; 主成分载荷是主成分在各变量中的取值, 说明了某种化学成分含量的影响方式和程度. 主成分的提取方法一般有 2 种: 特征值 > 1 或累计方差贡献率 > 0.8 , 本研究选用累计贡献率 > 0.8 的方法. 主成分分析的原理见文献[18].

本研究的数据处理采用数理统计分析软件 SPSS10.0.

2 结果与讨论

从统计分析的角度对黄河三角洲地区土壤中的

PCBs 测定值加以讨论, 试图对污染的成因和样品的分类加以理解. 将数据指标 22×12 全部进入统计数据矩阵, 样品数据首先进行标准化数学处理, 使各变量的均值为 0, 均方差为 1, 消除数据阵由于非统计因素造成的差异, 保证所得的数据能够真正体现原始的特征. 将标准化数据经过一系列数学处理, 可以得到变量的特征因子载荷矩阵、因子得分.

2.1 现代黄河三角洲土壤中类二噁英类 PCBs 的含量

现代黄河三角洲地区 22 个采样点的 12 种类二噁英类 PCBs 的浓度测定结果见表 1. 从中可以看出, 12 种类二噁英类 PCBs 的浓度值差距较大, 其总量范围为 $108.7 \sim 2\,152.7 \text{ ng/kg}$.

2.2 主成分分析

2.2.1 特征值

采用 SPSS10.0 软件, 经主成分分析降维, 得到 4 个主成分, 主成分的特征值及方差贡献率列于表 2、图 2.

表 1 22 个采样点表层土壤中的类二 英类 PCBs 的含量(以干重计)/ng•kg⁻¹
Table 1 Concentrations of dioxin-like PCBs in upper soils for 22 sample sites (dry weigh)/ng•kg⁻¹

采样点	CB81	CB77	CB105	CB114	CB118	CB123	CB126	CB167	CB156	CB157	CB169	CB189	ΣPCBs
1	18.3	691.8	ND	114.5	364.3	5.2	30.5	29.3	96.1	ND	30.3	ND	1 380.4
2	ND	18.8	8.4	65.3	53.4	9.9	94.3	101.8	4.5	74.1	38.2	ND	469.0
3	22.2	42.5	21.1	53.4	31.2	ND	ND	ND	ND	5.4	ND	ND	179.7
4	17.8	13.0	ND	57.6	143.7	26.9	39.4	ND	72.4	33.1	ND	18.7	422.6
5	12.2	13.7	ND	24.5	2.4	10.8	17.9	2.4	13.1	11.5	ND	ND	108.7
6	40.9	23.9	11.3	13.8	117.7	ND	ND	ND	6.3	11.0	ND	ND	225.1
7	9.0	ND	ND	5.4	3.6	ND	ND	110.4	8.8	28.2	ND	ND	166.4
8	174.5	77.5	ND	189.8	156.3	52.2	ND	29.9	25.1	9.2	170.2	ND	884.7
9	59.2	197.4	19.7	54.6	1687	ND	32.7	12.4	11.0	13.3	50.9	14.6	2 152.7
10	33.9	ND	6.3	38.0	92.7	ND	47.3	20.1	28.0	73.2	8.5	ND	349.1
11	1 061.9	91.9	ND	40.2	26.4	247.9	ND	ND	ND	226.1	84.4	ND	1 778.9
12	ND	64.4	6.4	33.6	330.1	ND	ND	ND	ND	21.1	ND	ND	455.8
13	9.6	218.2	ND	69.6	230.8	38.4	ND	3.1	93.1	17.7	78.6	ND	759.4
14	12.5	13.3	ND	9.1	8.6	11.2	ND	ND	30.1	28.5	ND	4.7	118.0
15	35.4	7.5	ND	137.6	1 243.3	3.8	67.1	4.9	48.2	20.2	61.9	ND	1 629.9
16	ND	27.3	34.2	46.8	1 863.2	17.0	ND	ND	59.1	20.1	ND	ND	2 067.6
17	30.8	48.8	6.6	22.9	1 264.3	7.5	76.5	40.5	2.2	58.4	339.9	ND	1 898.5
18	631.2	108.5	42.2	34.7	29.6	46.5	69.7	ND	3.0	ND	385.9	ND	1 351.9
19	43.7	ND	47.0	200.9	249	ND	ND	4.6	ND	5.8	ND	ND	551.0
20	20.1	13.9	ND	55.9	92.6	ND	8.9	ND	24.9	22.0	ND	12.2	250.5
21	19.2	29.2	ND	30.9	18.2	7.9	4.3	ND	14.1	7.6	ND	ND	134.2
22	9.4	13.5	ND	44.5	215	5.4	8.3	6.7	ND	32.0	ND	14.3	349.0

从统计分析的结果(表 2, 图 2)可以看出, 影响现代黄河三角洲地区 PCBs 污染的主要成分有 4 个, 也就是说有 4 种 PCBs 污染的化学过程途径可以说

明该地区的污染成因. 它们对研究区污染的贡献率分别为: 49.6%、15.0%、10.1% 和 8.4%, 得到的 4 个主成分可以概括原始变量所包含信息的 83% 以

上,对于其他成分的方差贡献率可以忽略.

表 2 特征值和方差贡献率
Table 2 Results of eigenvalue analysis

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	10.912	49.600	49.600
2	3.308	15.038	64.637
3	2.231	10.139	74.776
4	1.844	8.382	83.157

2.2.2 主成分特征分析

主成分载荷数据列于表 3 和图 3,根据表 3 数据,可以写出每个原始变量(标准化值)的因子表达式:

$$\begin{aligned} X(m, 2) &\approx 0.971 F1 - 0.166 F2 \\ &\quad - 0.055 F3 - 0.114 F4 \\ X(m, B) &\approx 0.968 F1 - 0.206 F2 \\ &\quad - 0.042 F3 + 0.051 F4 \\ &\quad \dots\dots \end{aligned}$$

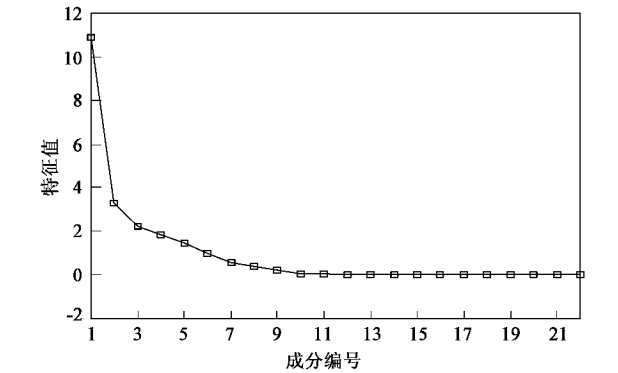


图 2 特征值曲线
Fig.2 Plot of eigenvalues

式中, $X(m, n)$ 是组分 m 在样品 n 的浓度标准化值;主成分 $F(s, n)$ 前的系数为变量在主成分上的载荷,表示该主成分对变量的影响程度.

主成分载荷数据(表 3 和图 3)表明:位于现代黄河三角洲中部地区的采样点 12、22、15、9、16、6、20、17、4、19、13、10 点在第 1 主成分上聚类,第 2 主成分中只有 21 点显著,第 3 主成分只有 18 点显著,其余采样点 5、3、11、8、7、1、2、14 均呈现了离散.这说明,现代黄河三角洲地区有 2 个最重要且影响面较广的 PCBs 污染源,这两种污染源的污染途径绝然不同,在第一主成分上聚类的采样点污染物含量较高,且均在现代黄河三角洲的中部及近河地区,所以认定第 1 类污染途径为黄河沿岸企业排污中含有的 PCBs 与地面径流中泥沙结合并传输至三角洲地区形成的污染;第 2 类影响范围广且污染物含量较少

的污染源当属大气沉降.其余 2 种污染来源影响面较小,仅位于沿海区采样点 21 点及 18 点,可能是油田采油过程中油泄漏等点源污染所致.

表 3 主成分载荷¹⁾
Table 3 Principle component matrix loading

采样点	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
12	0.971 *	-0.166	-5.474E-02	-0.114
22	0.968 *	-0.206	-4.164E-02	5.115E-02
15	0.959 *	-0.239	-0.128	1.006E-02
9	0.955 *	-0.216	-0.149	-9.007E-02
16	0.945 *	-0.271	-0.138	-4.780E-02
6	0.941 *	1.986E-02	-0.240	2.324E-02
20	0.937 *	9.179E-02	0.146	0.176
17	0.899 *	-0.297	-0.259	-4.218E-02
4	0.878 *	-8.123E-02	0.207	0.111
19	0.858 *	8.725E-02	3.763E-02	0.194
13	0.759 *	0.234	0.121	-0.473
10	0.702 *	-0.178	0.170	0.567
21	0.507	0.782 *	0.325	-1.093E-04
5	1.766E-02	0.629	0.599	0.363
3	0.538	0.611	0.191	-8.992E-02
11	-7.596E-02	0.569	-0.549	0.442
8	0.508	0.532	-0.378	0.224
18	-9.46E-02	0.521	-0.755 *	0.252
7	-0.190	-0.433	0.156	0.367
1	0.527	0.351	0.240	-0.554
2	0.127	-0.428	0.421	0.531
14	9.322E-02	0.331	0.405	0.120
可解释的方差	10.772	0.782	0.754	0
对总方差的贡献率/%	84.8			0

1) * 表示显著性水平 > 0.7,即以 0.7 作为主成分载荷显著性水平的标准

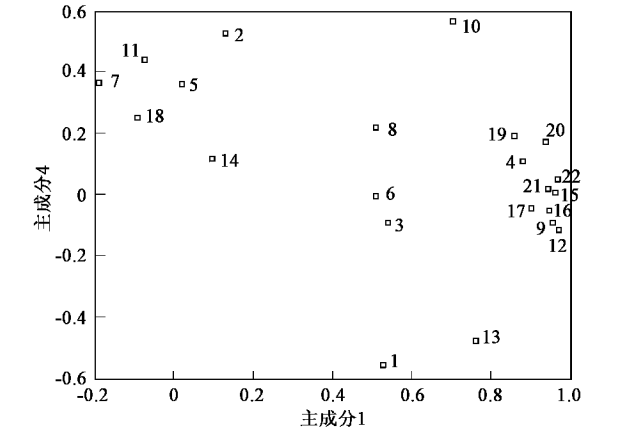


图 3 主成分载荷散点图
Fig.3 Scatter plot of principle components

2.2.3 主成分组成分析

表 4 列出了统计分析所计算的主成分得分结果,用主成分得分来研究所得的主成分的主要组成,从而阐明污染物样品中的各种污染源的类别.

表 4 主成分得分				
Table 4 Component scores of samples				
变量	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
PCB81	-0.944 8	1.697 8	-1.859	1.378 2
PCB77	0.189 1	1.441 2	0.791 3	-1.955 5
PCB114	-0.552 1	-0.526 2	-0.500 7	-0.862 9
PCB105	-1.551 8	1.326 2	1.294 7	0.924 6
PCB118	2.979 9	-0.902 0	-0.508 0	-0.127 9
PCB123	-0.539 0	0.064 63	-0.151 4	-0.383 9
PCB126	-0.396 8	-0.610 6	0.665 9	0.713 4
PCB167	-0.641 4	-1.453 6	0.278 5	0.721 1
PCB156	-0.192 3	0.210 5	0.949 6	-0.332 3
PCB157	-0.201 8	-0.371 1	0.936 6	1.188 6
PCB169	-0.419 5	-0.179 0	-1.501 8	-0.345 9
PCB189	-0.607 3	-0.698 0	-0.396 1	-0.917 4

对于主成分 1, PCB118、105、81 取值较大(>0.9),其余成分取值不大,这与所有商品 PCBs 中 PCB118 含量最高、各种 Aroclor 商品中 PCB105 含量较高相对应,PCB81 仅是 Aroclor1221 的主成分,因此可初步判定在主成分 1 上聚类的采样点的污染成分与 Aroclor1221 相当.另外,从我国 PCBs 的生产状况可知^[18,19],我国生产的大部分三氯联苯多存在封闭容器中,而五氯联苯绝大多数进入环境,且低取代的联苯成分含量较高,产品主要成分与 Aroclor1221 和 Aroclor1242 相对应.由此可以认定,现代黄河三角洲地区土壤中主成分 1 的污染是由相对于 Aroclor1221 的 PCBs 国产商品应用造成的.Frame^[20]测定的各种商品 PCBs(Aroclor)中类二噁英类 PCBs 的相对百分含量详见图 4.

对于主成分 2,PCB81、PCB77、PCB105 和 PCB118 取值较大(>0.9),其余组分取值不大.从 PCBs 的商品含量中可以看出,Aroclor1221 和 Aroclor1242 中这 4 种成分较高.因此,采样点 21 处的污染来自与 Aroclor1221 和 Aroclor1242 相对应的 2 类 PCBs 商品叠加而成的.该类污染可能与点源污染有关.

对主成分 3,PCB105、156、157 的取值较大(>0.9),与 Aroclor1260 中高氯含量的商品影响有关.可见,采样点 5 处的污染来自高氯商品 PCBs.该类污染可能由点源污染引起的.

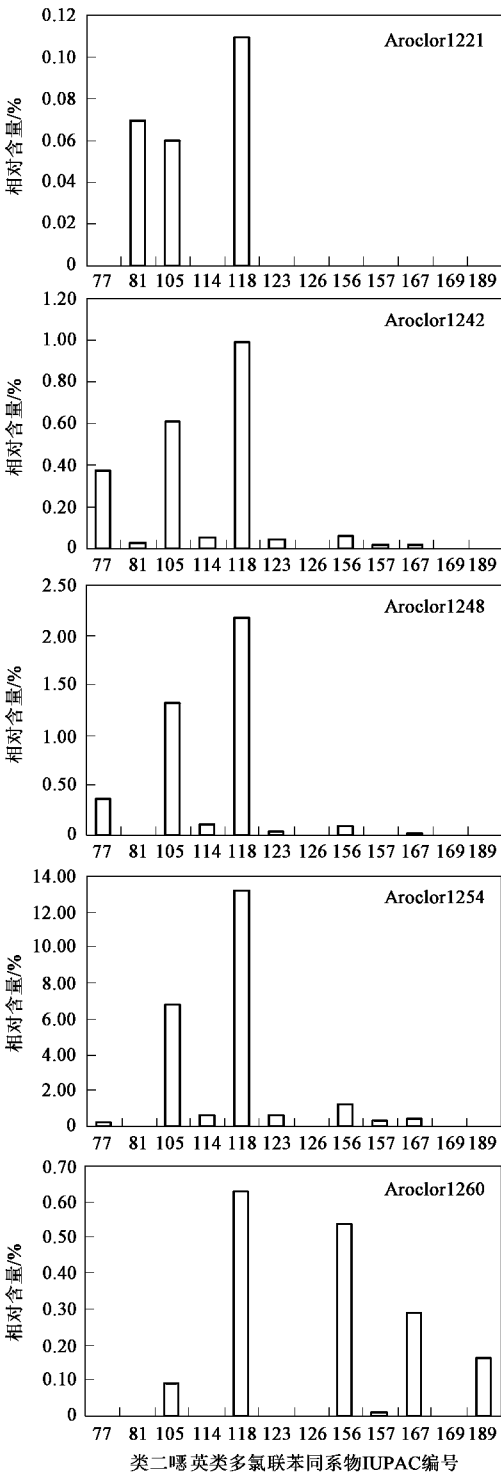


图 4 各种 Aroclor 中类二噁英类 PCBs 的相对百分含量
Fig.4 Relative percentages of the dioxin-like PCBs congeners in Aroclors

主成分 4, PCB81、105、157 的取值较大(>0.9),表明存在 Aroclor1242、1248、1260 等中氯和高氯含量商品的共同影响,但属次要影响,可能与大气干、湿沉降过程带来的 PCBs 污染有关.这种结果也与熊幼

幼等^[21]测定的上海嘉定地区大气中 TSP 和 PM₁₀ 上的 PCBs 组分主要为高氯 PCBs 同系物的结论吻合。

3 结论

(1)主成分特征分析表明:现代黄河三角洲地区有 2 个影响面较广的 PCBs 污染源,这 2 种污染源的污染途径绝然不同,第 1 类污染途径为黄河沿岸企业排污中含有的 PCBs 与地面径流中泥沙结合并传输至三角洲地区形成的污染,影响范围主要集中在三角洲的中部地区,污染的贡献率为 49.6%;第 2、3 类为 2 种点源污染,影响范围较小,仅位于沿海地区,但贡献率较高,分别为 15% 和 10%,是油田采油或导热油泄漏等点源污染所致。第 4 类污染源是大气的干、湿沉降,其影响范围广且贡献率较小,其贡献率为 8.4%。

(2)主成分组成分析表明:现代黄河三角洲地区的 PCBs 污染主要是国产 PCBs 的生产和使用造成的,产品主要成分与 Aroclor1221 相对应。2 个点源污染的成分不同,其中之一是与 Aroclor1221 和 Aroclor1242 相对应的 2 种商品 PCBs 污染叠加而成;另一种点源污染的主要成分与 Aroclor1260 相对应。大气干、湿沉降的污染组成比较复杂,是由 Aroclor1242、Aroclor1248 和 Aroclor1260 等各种中、高氯含量的商品共同叠加的结果。

参考文献:

- [1] Hopke P K. Receptor Modeling in Environmental Chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1985. 111 ~ 129.
- [2] Schwartz T R, Stalling D L. Chemometric comparison of polychlorinated biphenyl residues and toxicologically active polychlorinated biphenyl congeners in the eggs of Foster's Terns (*Sterna fosteri*) [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1990, **20**(2): 183 ~ 199.
- [3] Ray S, Paranjape M A, Koenig B, *et al.* Polychlorinated biphenyls and other organochlorine compounds in marine zooplankton off the east coast of Newfoundland, Canada [J]. Marine Environmental Research, 1999, **47**(2): 103 ~ 116.
- [4] Trepát E P, Olivella L, Ginebreda A, *et al.* Chemometrics modeling of organic contaminants in fish and sediment river samples [J]. Science of total Environment, 2006, **371**(1 ~ 3): 223 ~ 237.
- [5] Howel D. Multivariate data analysis of pollutant profiles: PCB levels

- across Europe [J]. Chemosphere, 2007, **67**(7): 1300 ~ 1307.
- [6] Stanimirova I, Walczak B, Massart D L. Multiple factor analysis in environmental chemistry [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, **545**(1): 1 ~ 12.
- [7] 康跃惠, 曾锋, 盛国英, 等. 数理统计分析方法用于珠江三角洲表层沉积物中有机污染物分析[J]. 海洋环境科学, 2001, **20**(2): 14 ~ 17.
- [8] Simpson C D, Harrington C F, Cullen W R. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in marine sediment near Kitinat, British Columbia [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(21): 3266 ~ 3272.
- [9] Fuentes M J, Font R, Gómez-Rico M F, *et al.* Multivariate statistical analysis of PCDD/Fs in sewage sludge from different areas of the Valencian Community (Spain) [J]. Chemosphere, 2007, **67**(7): 1423 ~ 1433.
- [10] Yu L S. The Huanghe (Yellow) River: a review of its development, characteristics, and future management issues [J]. Continental Shelf Research, 2002, **22**(3): 389 ~ 403.
- [11] Fung C K, Sanford L P, Bakera J E, *et al.* Internal recycling of particle reactive organic chemicals in the Chesapeake Bay water column [J]. Marine Chemistry, 2003, **81**(3 ~ 4): 163 ~ 176.
- [12] EPA Method 8082, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography [S].
- [13] 徐思华, 李海峰, 陈正夫. 高毒性多氯联苯组分的色质鉴定 [J]. 上海环境科学, 1995, **14**(9): 33 ~ 35.
- [14] 张晓龙. 现代黄河三角洲滨海湿地环境演变和退化研究 [D]. 青岛: 青岛海洋大学, 2005. 56 ~ 78.
- [15] EPA Method 3665a, Sulfuric acid/permanaganate cleanup [S].
- [16] EPA Method 3620B, Florisil cleanup [S].
- [17] Molina L, Cabes M, Ferrero J D, *et al.* Separation of non-ortho polychlorinated biphenyl congeners on pre-packed carbon tubes: Application to analysis in sewage sludge and soil samples [J]. Chemosphere, 2000, **40**(9-11): 921 ~ 927.
- [18] 吴聿明. 环境统计学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 217 ~ 315.
- [19] 邢颖, 吕永龙, 刘文彬, 等. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析 [J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 228 ~ 234.
- [20] Frame G M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 2 Semi-quantitative Aroclor congener distributions [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997, **357**: 714 ~ 722.
- [21] 熊幼幼, 李欣年, 徐殿斗, 等. 上海嘉定地区大气颗粒物中有机卤素污染物的测定 [J]. 核化学与放射化学, 2006, **28**(3): 139 ~ 145.