

黄河头道拐段冰封期 PCBs 的分布特征及来源分析*

李汗青, 裴国霞, 张琦, 韩珍, 高丽惠

(内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院, 内蒙古呼和浩特 010010)

摘要: 以2012-2013年度黄河头道拐断面冰封期冰、水中多氯联苯的实测值为依据, 剖析该断面在冰封期多氯联苯的含量分布特征, 并进行来源分析。得出结论: 水中 Σ PCBs的质量浓度范围为 $10.19 \sim 53.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均质量浓度为 $31.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、冰中 Σ PCBs的质量浓度范围为 $2.91 \sim 34.34 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均质量浓度为 $15.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 低氯联苯含量高于高氯联苯, 这与我国曾大量生产使用低氯联苯的实际情况相符合; 与2011-2012年度同期相比低氯联苯的含量增长65.7%, 高氯联苯降低20.39%, 总体增长28.96%。流凌期PCBs含量最大, 进入冰封期阶段, PCBs含量逐步降低, 融冰期有所回升。头道拐断面冰封期冰、水中PCBs的来源主要有: 变压器油、油漆添加剂和造纸漂白工业。

关键词: 头道拐; 冰封期; PCBs; 分布特征; 来源分析

中图分类号: X522 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)02-0072-06

Distribution and Source Analysis of PCBs in Ice Water During the Frozen Period at the Toudaoguai Section of Yellow River

LI Hanqing, PEI Guoxia, ZHANG Qi, HAN Zhen, GAO Lihui

(Inner Mongolia Agricultural University Water Conservancy and Civil Engineering, Hohhot 010010, China)

Abstract: This study was conducted on basis of the measured data of polychlorinated biphenyl content in ice water during the frozen period, at the Toudaoguai section of Yellow river in 2012-2013. The distribution characteristics of polychlorinated biphenyl content and its origins were analyzed at this specific section in the frozen period. Results showed that: the Σ PCBs concentration in water is $10.19 \sim 53.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and the average concentration is $31.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; the Σ PCBs concentration in ice is $2.91 \sim 34.34 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and the mean one is $15.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, the content of Low PCB is larger than the High PCB, which is in consistence with the practical situation that Low PCB was massively produced and used in our country. Compared to the corresponding period in 2011-2012, the content of Low PCB was increased by 65.7%, but, the High PCB one was lowered by 20.39%, the general content was enlarged by 28.96%. The PCBs content in Flow Ling period is the maximum one, and it becomes smaller and smaller in the frozen period, while depicts a slight inclination of increase in the Ice Melting period. The origins of PCBs in ice water during the frozen period are: electric insulating oil, paint additive and Bleaching industries.

Key words: Toudaoguai; frozen period; PCBs; distribution; source analysis

* 收稿日期: 2014-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51169018); 高等学校博士点专项基金资助项目(20111515110007)

作者简介: 李汗青(1988年生), 男; 研究方向: 久性有机污染物的迁移转化规律; 通信作者: 裴国霞;

E-mail: peiguoxia@126.com

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 为联苯的氯取代物, 是一组由多个氯原子取代联苯分子中氢原子而形成的氯代芳香烃类化合物。具有 209 种单体同系物, 其化学性能稳定, 在环境中降解缓慢。多氯联苯的纯化合物为晶体, 混合物则为油状液体, 一般工业产品均为混合物, 低氯代物呈液态, 流动性好。随着氯原子数增加, 黏稠度也相应增大, 而呈糖浆或树脂状。PCBs 一直被广泛用于电气设备绝缘、热交换机、水利系统以及其他特殊用途中。但经过几十年后人们认识到 PCBs 可造成全球性环境污染, 对人体有极大的危害^[1-2]。2001 年 5 月 22 日通过《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 规定多氯联苯为优先消除的污染物之一, 并于 2004 年 5 月 17 日对我国生效。

国内针对水体中多氯联苯的研究已经日趋成熟, 不过仍停留在来源、分布、迁移转化规律等较为浅显的层面, 更为深层次的研究还有待进一步展开。目前, 国内尚没有针对河流冰封期冰体中的多氯联苯的分布特征及来源的分析研究。本研究以黄河内蒙古头道拐断面的冰封期冰、水介质中多氯联苯的含量为研究对象, 研究此断面冰封期 PCBs 的分布特征和来源分析有极其重要的意义, 为后续的黄河水环境多氯联苯研究提供数据支持。黄河头道拐断面于呼和浩特市托克托县, 为东经 $111^{\circ}34'5''$, 北纬 $40^{\circ}16'03''$, 平均河宽为 292.08 m, 平均流量为 $509.17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 平均含沙量为 $1.16 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 该断面地理位置如图 1。托克托县内有造纸厂、煤炭公司、运输公司、制药公司等企业, 它们的生产废水通过排污口进入黄河中, 废水中污染物成分复杂, 不排除有多氯联苯的可能, 由于处理工艺有限, 排放水绝大多数不达标。于 2012 年末至 2013 年初采集冰、水样品, 检测该断面 PCBs 的残留水平, 分析其分布特征, 并进行来源分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

循环水式多用真空泵, 型号 SHB-III A (郑州长城科技工贸有限公司); SPE 固相萃取装置 (美国 SUPELCO 公司); 氮吹仪; 气相色谱仪 Varian 450-GC; C18 固相萃取柱 (上海楚定分析仪器有限公司); 正己烷, 色谱纯 (天津市光复精细化工研究所); 丙酮, 色谱纯 (天津市福晨化学试剂); 氮气 (99.999%, 北京氮普北分气体工业有限公司); PCBs 标准样品 (Method 525 - Mix 2) 浓度 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (北京百灵威科技有限公司), 组分



图 1 头道拐地理位置示意图

Fig. 1 The sketch map of geographical position of Toudaoguai

包括 2, 3-二氯联苯 (PCB5)、2, 4, 5-三氯联苯 (PCB29)、2, 2', 4, 4'-四氯联苯 (PCB47)、2, 2', 3', 4, 6-五氯联苯 (PCB98)、2, 2', 4, 4', 5, 6-六氯联苯 (PCB154)、2, 2', 3, 3', 4, 4', 6-七氯联苯 (PCB171)、2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-八氯联苯 (PCB201)。

1.2 样品采集

以每个月一次的频率采集头道拐断面水样, 沿河面宽度布设左中右三条垂线: 在每条垂线上, 使用冰凿破冰面, 直至露出水面, 取全冰做为试验样品; 水深大于 5 m 时, 分别在水面下 0.5 m 及距河底 0.5 m 处取样, 水深为 1~5 m 时, 在水面下 0.5 m 处取样; 在水深不足 1 m 时, 取样点距水面及河底均不应小于 0.3 m。由于冰封期的水流量比较小, 水深 1~5 m, 所以在采样时只在水面下 0.5 m 处取一个样。每个采样点取水、冰样各 1 L, 避免有机材料的接触, 样品应在 7 d 内进行预处理, 预处理后的样品应避光保存于 4°C 的温度下, 在 4 h 内完成分析测试^[3]。

1.3 样品预处理

水样过滤方法为真空抽滤, 布氏漏斗与抽滤瓶安装好后, 将滤纸放置在漏斗底部, 用蒸馏水湿润, 开启真空泵, 将水样倒入布氏漏斗中, 要时刻注意真空值, 避免滤纸在抽滤时破裂。取 1 000 mL 过滤后的水样, 加入 $\varphi = 1\%$ 的乙醚, 混合均匀后以 $1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的流速流过已活化好的 C18 固相萃取柱, 上样完毕后用高纯氮气干燥。用 5 mL 丙酮, 10 mL 正己烷先后洗脱待测组分, 并收集洗脱液, 浓缩至 1 mL 后待测^[4]。将冰样在室温下融化, 预处理方法与水样一致。

1.4 色谱条件

检测器为 ^{63}Ni 电子捕获检测器 (GC-ECD),

检测器温度为 280 ℃；色谱柱为 CP-SIL 5CB (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)；进样量为 1 μL，进样口温度为 280 ℃，升温程序：起始温度为 80 ℃，保持 2 min，以 10 ℃ · min⁻¹ 升温至 180 ℃ 保持 5 min，以 3 ℃ · min⁻¹ 升温至 250 ℃ 保持 10 min，以 20 ℃ · min⁻¹ 升温至 280 ℃ 保持 8 min；进样口柱头压为 0.12 MPa，载气为高纯氮气，流速为 1 mL · min⁻¹；开始时不分流进样，2 min 后分流比为 1:30；尾吹气流速为 29 mL · min⁻¹ [5]。采用外标法峰面积定量。

1.5 质量保证与质量控制

用正己烷配置标准溶液，质量浓度分别为 200、80、40、20、4 ng · L⁻¹，与被测样品在相同的色谱条件下测定，把得到的色谱峰面积与被测组

分的色谱峰面积进行比较求得被测组分的含量。经过一系列的实验得出，方法检出限为 0.21 ~ 1.01 ng · L⁻¹，加标回收率在 79% ~ 104% 之间（满足 EPA 70% ~ 130% 的要求），相对标准偏差为 2.20% ~ 11.64%（满足 EPA 规定的 RSD < 30%）。

2 结果与分析

2.1 冰封期水体中 PCBs 的赋存水平

标样中含有的 7 种 PCBs 在 2012 - 2013 年度头道拐断面冰封期都有检出，其中 PCB5、PCB29、PCB47 的检出率为 100%；PCB98 的检出率为 91%；PCB154 检出率为 67%；PCB201 的检出率为 36%；PCB171 检出率为 73%，赋存水平如表 1 所示。

表 1 2012 - 2013 年度冰封期头道拐水体、冰体中多氯联苯的赋存水平

Table 1 The occurrence level of PCBs in water and ice of Toudao gui during the frozen period in 2012 - 2013

名称	氯原子数	最小值/(ng · L ⁻¹)		最大值/(ng · L ⁻¹)		平均值/(ng · L ⁻¹)		检出率/%
		水	冰	水	冰	水	冰	
PCB5	2	0.68	0.55	4.96	1.76	3.03	1.34	100
PCB29	3	0.31	0.16	11.48	11.48	4.36	4.66	100
PCB47	4	6.69	0.54	17.36	8.57	14.12	5.71	100
PCB98	5	0.27	ND	16.15	7.64	5.37	2.09	91
PCB154	6	ND	ND	17.25	1.65	3.80	0.45	67
PCB171	7	ND	ND	2.88	1.15	0.58	0.29	36
PCB201	8	ND	ND	1.36	1.38	0.61	0.61	73

显而易见，PCB29 与 PCB47 的含量较大，这与我国 20 世纪 60 年代至 70 年代多生产低氯联苯的情况相符合 [6]。20 世纪 80 年代至 90 年代初，我国对下线废弃的 PCBs 电力电容器进行贮存处理，一般选择在山洞集中封存和地下集中封存 [7]，但由于在设计时对岩体渗水问题考虑不足，会出现不同程度的积水现象，并随渗流进入地下水。厂区暂存一般用水泥墙封存在一个指定区域，年限为 3 年，但很多超过贮存年限，并且没有完备的防护措施，PCBs 会随雨水进入地表水。查阅资料得知，在黄河头道拐断面上下游附近并没有 PCBs 的封存点，但由于集水面积非常大，而黄河地表水与流域地下水的交换，会造成黄河水体中的 PCBs 的含量分布为低氯联苯的含量高于高氯联苯的含量

将 2012 - 2013 年度的实测数据与同组成员在之前的实验中所测得的 2011 - 2012 年度的数据进行对比，以高氯、低氯的变化趋势为主要分析目标，得出图 2 所示结果。将 PCB5、PCB29、PCB47 归类为低氯联苯，其余的均归类为高氯联苯，2012

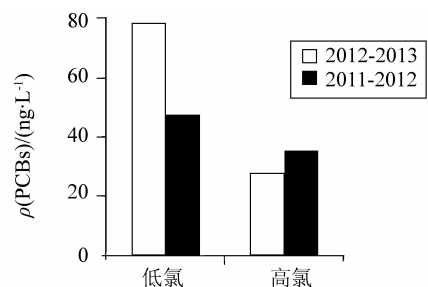


图 2 两年度冰封期 PCBs 实测数据对比图

Fig. 2 Comparative figure of the measured PCBs data in the frozen period of two years

-2013 年度与 2011 - 2012 年度同期相比总体增长 28.96%，低氯联苯的含量增长 65.7%，高氯联苯降低 20.39%。这是由于自然界中存在许多可以将五氯以下的低氯联苯氧化为氯代苯甲酸的植物和好氧微生物 [8]，同时厌氧微生物通过催化还原反应，可以把 PCBs 从高氯还原为低氯或者是无氯的物质，厌氧降解的速率与氯化程度成正比，还原脱氯难度随氯原子取代数目的下降而上升，水体中高氯

联苯被还原为低氯联苯，造成水体中低氯联苯含量增加、高氯联苯含量降低。

2.2 冰封期水体中多氯联苯的分布特征

以冰封期 4 个不同阶段的冰、水两相中 PCBs 的总含量为纵坐标，见图 3。

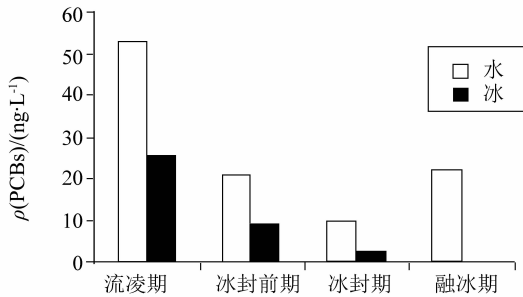


图 3 2011 - 2013 年度冰、水中 PCBs 含量变化趋势

Fig. 3 The variation trend of PCBs content in ice and water in 2012 - 2013

文杨^[9]在对沈阳北运河中溶解有机物在冰水中分布特点的研究中从结晶学和热力学角度解释了

冰体中有机物浓度较水体中少的原因。由图可知，自流凌期开始，由于流量降低、流速降低，导致水体中的 PCBs 沉积在底泥，总含量降低。在流凌期，光滑细小平整的不含杂质的冰晶首先形成，相互结合形成柔性冰，结冰过程中伴有排杂效应^[10]，水中 PCBs 在结冰过程中从冰体排入水体，造成流凌期水体中 PCBs 的含量增加；冰封前期，温度降低，结冰速度迅速加快，许多 PCBs 被捕获在冰体中，造成水体中 PCBs 含量降低；进入冰封期，随着结冰的加剧，含量持续降低，直到结冰完成；在融冰期，温度升高，冰体融化，释放 PCBs 到水体中，使水体中 PCBs 的含量有所上升，流量增加，PCBs 总量也开始回升。

2.3 PCBs 的来源分析

我国环境中 PCBs 的主要来源有 PCBs 制品（如变压器油、油漆添加剂等）、焚烧炉和有氯化化的工艺过程^[11-13]。一般的造纸漂白过程等涉及有氯化化的工艺和焚烧炉排放的 PCBs 以低氯联苯为主。我国的 PCBs 制品以低氯联苯为主^[14]，而国外的产品则含有相对较多的高氯联苯^[15-16]。

表 2 头道拐段多氯联苯的相关性系数¹⁾

Table 2 Toudaoguai segment correlation coefficient of PCBs

	PCB5	PCB29	PCB47	PCB98	PCB154	PCB171	PCB201
PCB5	1.000	0.339 **	0.193	0.395 *	0.357 *	0.287	0.088
PCB29		1.000	0.311	0.406 *	0.347 *	0.0266	-0.064
PCB47			1.000	0.492 **	0.369 *	-0.005	0.118
PCB98				1.000	0.598 **	0.0179	0.403 *
PCB154					1.000	-0.035	0.376 *
PCB171						1.000	0.363 *
PCB201							1.000

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关；* 表示在 0.05 水平上显著相关

运用 SPSS19.0 软件对数据进行相关性分析，得到相关矩阵如上表所示。显然，水体中 PCB47 与 PCB98、PCB154 的相关性很好，与 PCB5、PCB29 的相关性较差，结果与自然界中厌氧降解多氯联苯的过程相对应；我国在 20 世纪 60 - 70 年代曾大量生产三氯联苯和五氯联苯，PCB98 为 2, 2', 3', 4, 6 - 五氯联苯，从表中可以看出其与除 PCB171 以外的 PCBs 均有较好的相关性。

将冰、水两相中的 PCBs 的含量分布用 SPSS19.0 软件进行因子分析^[17]，选取因子提取方法为主成分分析法，旋转方法为最大方差法，因子分析结果如表 3，得到如图 4 所示的成分图。

表 3 头道拐冰封期冰、水 PCBs 含量的因子分析

Table 3 The factor analysis of PCBs content in ice and water during the frozen period of Toudaoguai

PCB 种类	因子 1	因子 2	因子 3
PCB5	-0.011	0.438	-0.040
PCB29	0.049	0.501	-0.282
PCB47	0.389	-0.038	-0.169
PCB98	0.327	0.034	0.120
PCB154	0.411	-0.111	0.067
PCB171	-0.358	0.047	0.422
PCB201	0.092	-0.229	0.686
解释变化量/%	29.94	23.15	19.74

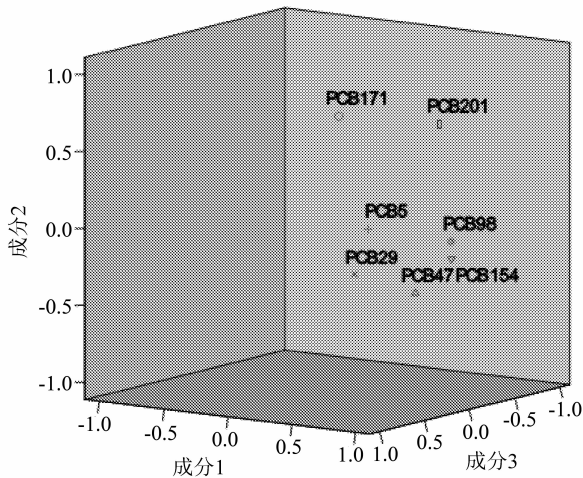


图4 PCBs 成分图

Fig. 4 Component diagram of PCBs

由表 3 可以看出, 因子 1 主要关联 PCB47、PCB98、PCB154 三种多氯联苯, 因子 2 主要关联 PCB5、PCB29 两种多氯联苯, 因子 3 主要关联 PCB171、PCB201 两种多氯联苯。由我国环境中 PCBs 的来源可以得出, 因子 1 可代表含 PCBs 的变压器油、油漆添加剂等的输出; 因子 2 可以代表焚烧炉、造纸漂白等工业或国产变压器油的输出; 因子 3 则可以代表国外进入我国的 PCBs 产品。

因此, 黄河头道拐断面冰封期水体中多氯联苯的特征来源主要为三类: 一类是含 PCBs 的变压器油、油漆添加剂等; 一类是焚烧炉、造纸漂白工业和国产变压器油等; 一类是国外进入我国的含 PCBs 产品。与该研究区域生活、工业、企业污染源实际排放情况相符。

3 结论

1) 2012-2013 年度头道拐冰封期水中 Σ PCBs 的质量浓度范围为 $10.19 \sim 53.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均质量浓度为 $31.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 冰中 Σ PCBs 的质量浓度范围为 $2.91 \sim 34.34 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均质量浓度为 $15.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 PCB47 含量最多, 其主要原因为我国在 20 世纪 70 年代生产的多氯联苯产品多数为低氯联苯, 由于性质稳定, 其在环境中残留时间长。

2) 与 2011-2012 年度同时期水体中 PCBs 的含量相比, PCBs 总量上升 28.96%, 低氯联苯的含量增长 65.7%, 高氯联苯降低 20.39%。由于厌氧微生物在环境中降解多氯联苯的能力随着氯原子的减少而降低, 在微生物将高氯联苯降解为低氯联苯甚至是无氯物质时, 其降解能力下降, 导致低氯联苯在水体中残留水平高于高氯联苯。

3) 水体中 PCBs 的含量在流凌期最大, 原因为结冰初期过程伴有排杂效应, 将 PCBs 排入水体; 伴随着结冰速率的增大, 水体中 PCBs 被捕获在冰体中, 导致水体中 PCBs 含量下降; 融冰期, 冰体开始融化, 释放出原本捕获在冰中的 PCBs, 造成水体中 PCBs 含量增加。

4) 黄河头道拐断面的多氯联苯的主要来源是变压器油、油漆添加剂等, 其次是焚烧炉、造纸漂白工业和果茶变压器油等, 还有一部分是来自国外进入我国的含 PCBs 的产品, 与实际情况相符。

参考文献:

- [1] BREIVIK KNUT, SWEETMAN ANDY, PACYNA JOZEF M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach 3. An Update[J]. Science of the Total Environment, 2007, 377(2/3): 296.
- [2] 聂湘平. 多氯联苯的环境毒理研究动态[J]. 生态科学, 2003, 22(2): 171-176, 182.
- [3] 黄静. 水样的采集和保存[J]. 西部探矿工程, 2006, 18(2): 256-257.
- [4] 张琦. 黄河头道拐断面 PCBs 的分布特征及吸附机理研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2012.
- [5] GDOEFROOT M, STECHELE M, SANDRA P, et al. New method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls[J]. High Resolut Chromatogr Hromatgor Commun, 1982, 5(2): 75-79.
- [6] 胡芳, 许振成. 多氯联苯(PCBs)污染现状分析[J]. 广东化工, 2012, 39(1): 87-88.
- [7] 毕朝文, 李德俊. 中日多氯联苯(PCBs)废弃物回收处置技术比较[J]. 四川环境, 2008, 27(1): 112-115, 124.
- [8] 牛振涛, 蒋丽红, 王亚明, 等. 多氯联苯的生物处理技术进展[J]. 应用化工, 2011, 40(4): 682-686.
- [9] 张岩. 乌梁素海结冰过程中污染物迁移机理及其应用研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2012.
- [10] 文杨. 冰封期城市河流 DOM 结构特性及分布特征[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2014.
- [11] 曹伟娟, 裴国霞, 张琦, 等. 黄河头道拐断面水体中多氯联苯的季节性分布特征及源汇分析[J]. 中国农村水利水电, 2013(5): 46-48, 52, 56.
- [12] 房倩, 王艳, 李玉华, 等. 衡山大气中 PCBs 的浓度水平及来源分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1559-1564.
- [13] 曲明昕. 百花湖水体中持久性有机污染物[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2006.

- Selenastrum capricornutum* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(7): 1772–1779.
- [3] SEPIC E, BRICELJ M, LESKOVSEK H. Toxicity of fluoranthene and its biodegradation metabolites to aquatic organisms [J]. Chemosphere, 2003, 52: 1125–1123.
- [4] WANG L R, WANG Y, CHEN J W, et al. A structure-based investigation on the binding interaction of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons with DNA [J]. Toxicology, 2009, 262: 250–257.
- [5] CHETIYANUKORNKUL T, A TORIBA, T KAMEDA, et al. Simultaneous determination of urinary hydroxylated metabolites of naphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene as multiple biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(3): 712–718.
- [6] FILLMANN G, WATSON G M, HOWSAM M, et al. Urinary PAH metabolites as biomarkers of exposure in aquatic environments [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 2649–2656.
- [7] LUAN T G, FANG S H, ZHONG Y, et al. Determination of hydroxy metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons by fully automated solid-phase microextraction derivatization and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1173(1/2): 37–43.
- [8] RAMSAUER B, STERZ H K, HAGEDORN W, et al. A liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method for the determination of phenolic polycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAH) in urine of non-smokers and smokers [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399(2): 877–889.
- [9] THEODORIDIS G, KOSTRE E H M, DE JONG G J. Solid-phase microextraction for the analysis of biological samples [J]. Journal of Chromatography B, 2000, 745(1): 49–82.
- [10] WANG H Y, KNOBEL G, WILSON W B, et al. Gold nanoparticles deposited capillaries for in-capillary microextraction capillary zone electrophoresis of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Electrophoresis, 2011, 32(6/7): 720–727.
- [11] SHIN H S, LIM H. Simultaneous determination of 2-naphthol and 1-hydroxy pyrene in urine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2011, 879(7/8): 489–494.
- [12] WALGRAEVE C, DEMEESTERE K, DEWULF J, et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(15): 1831–1846.

~~~~~  
(上接第 76 页)

- [14] 张志, 齐虹, 刘丽艳, 等. 中国生产的多氯联苯 (PCBs) 组分特征 [J]. 黑龙江大学学报: 自然科学版, 2009, 26(6): 809–815.
- [15] ZHOU Q X, WU W, XIAO J P. Solid phase extraction with silicon dioxide microspheres for the analysis of polychlorinated biphenyls in environmental water samples prior to gas chromatography with electron capture detector [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2013, 93(8): 894.
- [16] NIE Xiangping, LAN chongyu, WEI Taili, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls in the water, sediment and fish from the Pearl River estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(5): 537–5465.
- [17] 李小胜, 陈珍珍. 如何正确应用 SPSS 软件做主成分分析 [J]. 统计研究, 2010, 27(8): 105–108.