

辽河口湿地土壤多环芳烃的分布及来源研究

廖书林^{1,2}, 郎印海^{1,2*}, 王延松³

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 3. 辽宁省环境科学研究院, 沈阳 110031)

摘要:于 2008 年 10 月、2009 年 5 月和 8 月采集辽河口湿地 31 个表层土壤样品, 利用 GC-FID 技术定量分析其 16 种优控多环芳烃 (PAH) 含量. 结果表明, PAHs 总量分布范围为 293.4 ~ 1 936.9 ng·g⁻¹, 平均值为 851.5 ng·g⁻¹, 其中油井区苇田 PAHs 含量最高 (1 717.5 ng·g⁻¹), 滩涂区最低 (614.6 ng·g⁻¹). 2008 年 10 月 PAHs 总量和中高环组分比重均高于 2009 年 5 月和 8 月. 应用不同环数的相对丰度和比值法进行来源解析, 结果表明, 燃烧是 2008 年 10 月的主要来源, 石油污染和燃烧源的混合来源为 2009 年 5 月和 8 月的主要来源. 主成分分析和多元线性回归法显示交通污染和燃煤混合来源为 2008 年 10 月 PAHs 的主要来源, 贡献率为 45.5%; 石油和交通混合污染是 2009 年 5 月和 8 月 PAHs 的主要来源, 贡献率分别为 75.2% 和 42.2%.

关键词:辽河口湿地; 多环芳烃; 分布特征; 主成分分析; 多元线性回归

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-094-07

Distribution and Sources of PAHs in Soil from Liaohe Estuarine Wetland

LIAO Shu-lin^{1,2}, LANG Yin-hai^{1,2}, WANG Yan-song³

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110031, China)

Abstract: 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured by GC-FID for 31 surface soil samples collected from Liaohe estuary wetland in October of 2008 and May and August of 2009. The results showed that the total concentrations of PAHs in surface soil ranged from 293.4 ng·g⁻¹ to 1 936.9 ng·g⁻¹ with a mean of 851.5 ng·g⁻¹. The contents of PAHs were the highest in the oilwell reed field and the lowest in the beach. The total concentrations of PAHs and proportion of median and high molecular weight of samples collected in October was higher than those collected in May and August. The relative abundance of different benzene rings and the ratio analysis illustrated that pyrolysis was the main source in October, and the mixed pollution of pyrogenic and oil spill was the dominant source in May and August. The principle component analysis-multiple linear regression analysis (PCA-MLR) indicated that the major source in October was coal/vehicular emission (accounted for 45.5%), and the mixture of vehicular exhaust and oil spill was the major source in May and August (accounted for 75.2% and 42.2% respectively).

Key words: Liaohe estuarine wetland; PAHs; distribution characteristics; principle component analysis; multiple linear regression analysis

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 具有生物富集性和很强的“三致效应” (致癌、致畸和致突变), 近年来受到国内外的极大关注^[1-4]. PAHs 主要来源于化石燃料 (石油、煤) 的泄露与蒸发、化石燃料和木柴等的不完全燃烧排放、工业“三废”以及城市固废等人类活动产物的排放等^[5]. 土壤是环境中多环芳烃的储藏库和中转站^[6], 有报道称环境中 90% 以上的 PAHs 都储存在于土壤中^[7], 因此对于土壤中 PAHs 的研究显得尤为必要.

为了有效控制环境中 PAHs 的污染, 识别其来源是必要的. PAHs 的来源广泛, 它经历了复杂的迁移和转化过程, 准确判定其来源较为困难. 常用的 PAHs 源解析方法有特征化合物和比值法、碳同位

素法、化学质量平衡法和多元统计法. 其中主成分分析/多元线性回归法作为多元统计法的一种, 可在不了解研究区域特征源成分谱的情况下, 对样品中的 PAHs 进行分析并定量解析其可能的污染源, 目前该方法在 PAHs 的来源解析研究中已得到了成功的应用^[8-11].

辽河口湿地位于辽宁省南部、辽东湾北岸, 是我国和亚洲最大的暖温带滨海湿地. 近年来, 随着国家振兴东北老工业基地政策的实施, 工业化、城市化发展迅速, PAHs 的污染也随之增加, 由此而引起的

收稿日期: 2010-04-26; 修订日期: 2010-07-10

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07208-009-001)

作者简介: 廖书林 (1985 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤及沉积物有机污染化学, E-mail: sediment312@ouc.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yhlang@ouc.edu.cn

土壤 PAHs 的环境危害不容忽视,然而关于这方面的研究目前还较少.本研究以湿地的核心地带——盘锦市为调查区域,分析了其表层土壤的 PAHs 含量与分布,综合运用不同环数的相对丰度、比值法和因子分析/多元线性回归技术对 PAHs 来源进行定性和定量解析,以期为区域环境治理和规划提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据辽河口湿地自然环境特征和受人文活动影响的差异性,选取湿地滩涂区(LH2~LH3、LH7~LH9)、翅碱蓬退化区(LH1、LH4~LH6、LH29~LH31)、苇田区(LH10~LH13、LH17~LH25)、芦苇退化区(LH14~LH16)、油井区苇田(LH26~LH28)5种区域,共计31个站点点,利用手动旋转采样钻采集表层土壤样品(0~20 cm).采样时间分别为2008年10月21~24日(秋季)、2009年5月14~16日(春季)和8月5~7日(夏季).样品采集后装入聚乙烯袋内冷冻(4℃)保存直至分析,采样点的分布见图1.

1.2 样品预处理

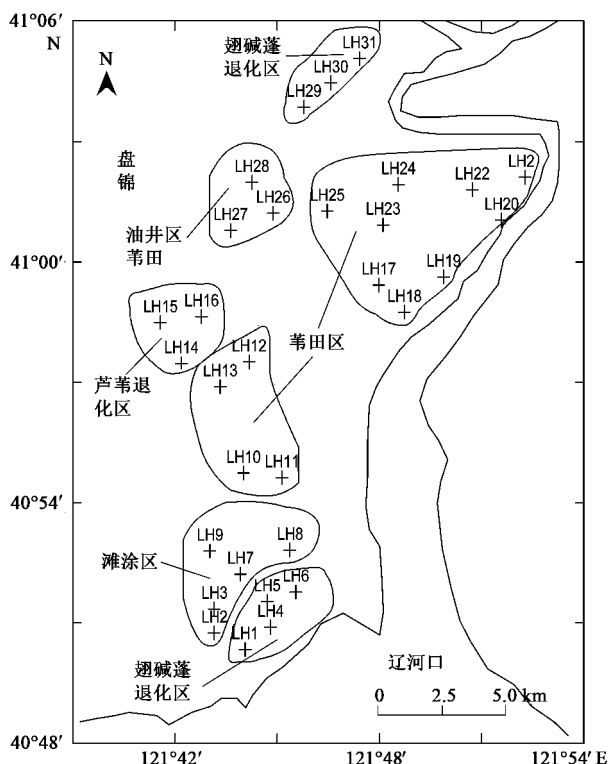


图1 辽河口湿地采样站位

Fig.1 Sampling stations in Liaohe estuarine wetland

土壤样品置于实验室内,风干,研磨过100目不锈钢筛,置于密封塑料袋中保存备用.称取经筛分、混匀的样品2.0 g与2.0 g无水硫酸钠(450℃马弗炉中灼烧2 h)混匀,置于100 mL具塞比色管内,加20 mL正己烷/二氯甲烷(体积比1:1)和0.5 g铜片(2 mol/L盐酸清洗后蒸馏水洗至中性,再用甲醇清洗,冷风吹干,用以脱硫),密封,超声萃取20 min后静置0.5 h.将上清液转移至平底烧瓶内,重复萃取2次,合并上清液,利用旋转蒸发仪浓缩至1 mL左右.将浓缩液过无水硫酸钠、氧化铝、硅胶层析柱(层析柱从下往上依次为玻璃纤维,1 cm无水硫酸钠,12 cm硅胶,6 cm氧化铝和1 cm无水硫酸钠),用少量正己烷冲洗平底烧瓶2次,转移至层析柱,用适量正己烷淋洗烷烃,弃去.用30 mL二氯甲烷/正己烷(体积比3:7)洗脱层析柱,洗脱液旋转蒸发浓缩至1 mL左右,用正己烷洗涤3次转移,氮吹定容至1 mL待测.

1.3 仪器分析

16种优控PAHs组分采用配有Shimadzu2010型气相色谱仪(GC)进行分析,配备氢离子火焰检测器(FID).GC条件:进样口温度是250℃;柱初始温80℃,保持1 min,以15℃/min程序升温至255℃,平衡1 min,然后以1℃/min程序升温至265℃,保持1 min,以2.5℃/min程序升温至295℃,保持5 min.载气为氮气/空气,流量为1.1 mL/min.不分流进样,进样量为1 μL.毛细管柱:SPB-5(Supelco公司)30.0 m×320.0 μm×0.25 μm.通过已知PAHs混合标准物质(Supelco公司)的保留时间进行定性,利用外部标准曲线法来对16种PAHs组分进行定量分析.

在分析过程中,每10个样品增加一个方法空白、基质加标和样品平行样,基质加标回收率范围为74.3%~92.2%,相对标准偏差为1.56%~27.96%,实验中方法空白未检出目标化合物,各目标化合物的定量结果未经回收率校正.详细分析过程中的QA/QC参见文献[12].

2 结果与讨论

2.1 表层土壤 PAHs 含量分布特征

本研究中16种美国优控PAHs在2008年10月和2009年5月中全部都有检出,而2009年8月样品中共检出除DBahA外的15种PAHs(见表1).不同站点PAHs总量范围为293.4~1936.9 ng·g⁻¹,平均值为851.5 ng·g⁻¹,最高值出现在靠

近辽河采油区的 LH26 站位,最低值位于滩涂区的 LH3 站位.图 2 为不同区域 PAHs 总量的比较,油井区苇田 PAHs 的平均含量最高,为 1 717.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,这是由于采油过程中石油泄漏的影响,长期的石油开采活动加剧了湿地土壤 PAHs 污染.苇田区 PAHs 的平均含量要稍高于芦苇退化区,这可能与苇田长期受到人类活动干扰有关,盘锦地区冬季苇田收割后一般会进行烧荒,芦苇秸秆等生

物质的不完全燃烧会向环境释放一定量的 PAHs.滩涂区 PAHs 的平均含量最低,为 614.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,这表明该区域的 PAHs 污染相对较低.与国内外湿地相比,辽河口湿地 PAHs 的污染水平明显超过了白洋淀湿地和黄河三角洲湿地,但要小于美国 Elizabeth River 湿地和印度 Sunderban 湿地^[13~16],总体来看辽河口湿地土壤 PAHs 处于中等偏上的污染水平,应该引起有关部门的足够重视.

表 1 辽河口湿地表层土壤多环芳烃含量¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 PAHs concentrations in surface soil from Liaohu estuarine wetland/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

PAHs	2008 年 10 月			2009 年 5 月			2009 年 8 月		
	范围	平均值	标准偏差	范围	平均值	标准偏差	范围	平均值	标准偏差
NaP	80.4 ~ 340.0	167.6	66.8	132.3 ~ 458.7	219.0	81.4	21.1 ~ 403.4	137.9	101.3
Acy	2.1 ~ 169.9	55.9	39.7	47.3 ~ 272.2	90.8	60.3	30.7 ~ 193.5	74.5	45.1
Ace	16.8 ~ 189.1	66.1	39.9	21.2 ~ 187.9	65.7	42.9	16.4 ~ 193.5	39.0	23.5
Fle	14.7 ~ 134.1	56.1	24.9	14.7 ~ 216.7	57.6	52.2	ND ~ 154.5	48.4	46.7
Phe	24.8 ~ 143.2	74.8	23.9	21.8 ~ 142.2	98.1	34.7	11.1 ~ 195.3	69.1	45.8
Ant	44.5 ~ 135.0	72.0	19.6	6.1 ~ 85.4	23.6	22.1	4.5 ~ 34.1	15.9	9.8
Fla	44.1 ~ 160.9	86.0	24.8	17.1 ~ 352.5	59.3	70.8	3.6 ~ 97.5	34.0	26.3
Pyr	55.2 ~ 143.5	79.4	20.0	34.4 ~ 152.4	62.7	32.8	12.2 ~ 154.3	53.4	41.0
BaA	13.5 ~ 73.2	42.5	14.6	10.2 ~ 40.2	17.6	7.8	ND ~ 81.9	37.3	22.6
Chr	43.7 ~ 78.4	56.7	8.2	12.7 ~ 59.2	32.9	11.6	7.3 ~ 99.5	29.5	21.2
BbF	42.4 ~ 93.4	65.3	14.5	31.3 ~ 53.4	41.7	7.3	ND ~ 97.5	36.6	29.5
BkF	36.2 ~ 58.4	45.7	5.4	10.0 ~ 59.4	28.1	13.5	ND ~ 158.4	32.7	31.9
BaP	28.3 ~ 52.4	37.7	6.3	ND ~ 44.2	15.0	12.8	ND ~ 77.2	14.5	17.8
IND	31.2 ~ 48.8	38.4	5.1	14.1 ~ 77.5	26.5	17.1	ND ~ 54.3	20.8	16.0
DBahA	ND ~ 9.1	4.8	1.9	ND ~ 25.7	1.6	6.3	ND	ND	
BghiP	41.3 ~ 62.5	52.9	5.6	23.6 ~ 59.7	36.8	9.9	ND ~ 88.2	31.9	27.1
Σ PAHs	704.7 ~ 1 804.5	1 001.9	251.5	509.7 ~ 1 936.9	877.1	374.9	293.4 ~ 1 735.9	675.4	404.7

1) ND 表示未检出;PAHs 组分名称为 NaP:萘 ,Acy:二氢萘 ,Ace:萘 ,Fle:芴 ,Phe:菲 ,Ant:蒽 ,Fla:荧蒽 ,Pyr:芘 ,BaA:苯并(a)蒽 ,Chr:蒽 ,BbF:苯并(b)荧蒽 ,BkF:苯并(k)荧蒽 ,BaP:苯并(a)芘 ,IND:茚并(1,2,3)芘 ,DBahA:二苯并(a)蒽 ,BghiP:苯并(g,h,i)芘

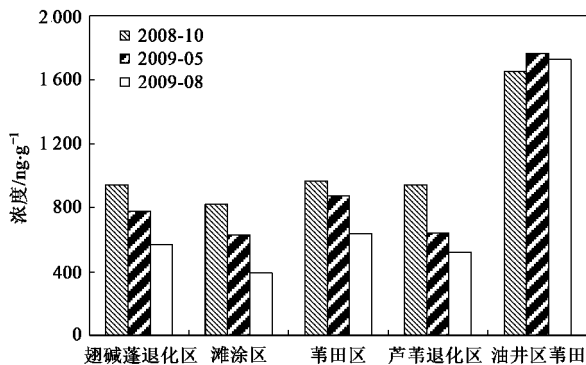


图 2 不同区域表层土壤 PAHs 总量

Fig. 2 PAHs concentrations in surface soil from different areas

PAHs 的季节变化特征较为明显,10 月的 PAHs 平均含量最高,为 1 001.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,5 月和 8 月 PAHs 平均含量分别为 877.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 675.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,相

比 10 月分别下降了 12.5% 和 32.6%.这可能是由于进入到 10 月以后,盘锦地区日照强度和气温都有明显下降,使得 PAHs 的挥发和降解速率下降,从而有利于 PAHs 的积累.此外,8 月的降雨量和降雨次数的相对增多,可能导致大气沉降下来的多环芳烃随着可溶性有机质下沉或随雨水被冲走,这使得土壤 PAHs 含量有所减少.

根据环数不同,将 16 种 PAHs 分为 2~3 环(低环)、4 环(中环)和 5~6 环(高环),见图 3.不同采样时间的 PAHs 环数构成比例均表现为低环 > 中环 > 高环.2009 年 5 月和 8 月的低环组分比例均超过了 55%,其中 5 月份的比例达到了 63.3%;2008 年 10 月的中高环组分占有比例高于 2009 年 5 月和 8 月,达到了 50.8%,环数构成比例的不同预示着不同季节下湿地土壤中 PAHs 的来源可能会有所差

异.

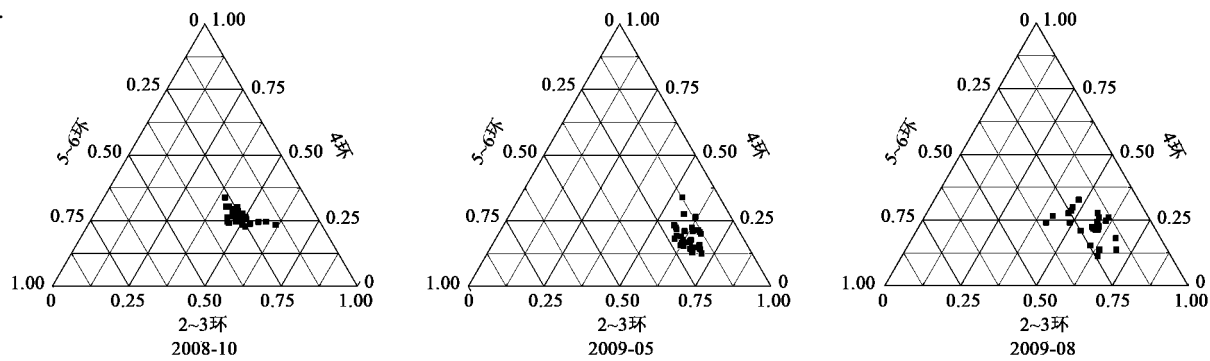


图3 辽河口湿地表层土壤 PAHs 环数的分布
Fig.3 Distribution of PAHs rings in surface soil from Liaohe estuarine wetland

2.2 PAHs 的来源分析

不同环数的相对丰度可以初步反映 PAHs 的污染来源,中高环 PAHs 一般主要来自化石燃料、生物质等在相对高温条件下的不完全燃烧,而低环 PAHs 则大多源于石油类产品的输入^[17]. Soclo 等^[18]指出,当低环/高环(L/H) < 1 时,表明 PAHs 主要源于燃烧源;而当 L/H > 1 时,指示 PAHs 主要来自油类污染.由表 2 可知,2009 年 5 月和 8 月的 L/H 平均值均大于 1,指示为石油污染源,而 2008 年 10 月的 L/H < 1,表明燃烧源是其 PAHs 的

主要来源.

PAHs 同分异构体的分布随着来源、有机质组成和燃烧温度的改变而改变,利用同分异构体的比值也可以判断 PAHs 的来源^[19]. Ant/(Ant + Phe) 与 Fla/(Fla + Pyr) 是 2 个常用来指示 PAHs 污染来源的判断值.除了上述 2 种比值,有些学者还针对燃油、燃煤、木材燃烧等污染源产生的 PAHs 特征进行了相关研究,并指出不同源的 BaA/(BaA + Chy), IND/(IND + BghiP) 等特征指数的变化范围^[20~22](见表 2).

表 2 特征比值范围¹⁾
Table 2 Summary of diagnostic indicators

特征比值	L/H ^[18]	Fla/(Fla + Pyr) ^[20]	Ant/(Phe + Ant) ^[21]	IND/(BghiP + IND) ^[20]	BaA/(Chr + BaA) ^[22]
石油污染	> 1.00	< 0.40	< 0.10	< 0.20	< 0.20
柴油泄漏	—	0.26 ± 0.16	0.09 ± 0.05	0.40 ± 0.18	0.35 ± 0.24
原油泄漏	—	0.22 ± 0.07	0.07	0.09	0.12 ± 0.06
燃料燃烧	< 1.00	> 0.40	> 0.10	> 0.20	> 0.35
车辆	—	—	> 0.10	—	—
汽油燃烧	—	0.40 ~ 0.50	0.11	0.09 ~ 0.22	0.33 ~ 0.38
柴油燃烧	—	0.20 ~ 0.58	0.11 ± 0.05	0.25 ~ 0.45	0.18 ~ 0.69
煤	—	0.48 ~ 0.85	0.31 ~ 0.36	0.48 ~ 0.57	0.36 ~ 0.50
焦炉	—	0.58	0.18	0.53	0.54
木材	—	0.41 ~ 0.67	0.14 ~ 0.29	0.57 ~ 0.71	0.40 ~ 0.52
2008 年 10 月	0.95 (0.66 ~ 1.60)	0.52 (0.44 ~ 0.62)	0.49 (0.39 ~ 0.76)	0.42 (0.35 ~ 0.52)	0.42 (0.20 ~ 0.61)
2009 年 5 月	1.74 (1.16 ~ 2.42)	0.42 (0.26 ~ 0.73)	0.20 (0.06 ~ 0.76)	0.40 (0.37 ~ 0.60)	0.35 (0.22 ~ 0.60)
2009 年 8 月	1.36 (0.70 ~ 2.26)	0.41 (0.04 ~ 0.66)	0.21 (0.06 ~ 0.53)	0.42 (0.22 ~ 0.67)	0.58 (0.16 ~ 0.87)

1) 括号内为特征比值的范围

对比本研究表层土壤 PAHs 与不同污染来源的 PAHs 中各特征指数值,可判断出 2008 年 10 月主要源于燃烧来源(柴油、煤和木材等燃烧);2009 年 5 月和 8 月的比值范围较为相近,BaA/(BaA + Chy) 和 IND/(IND + BghiP) 的比值均指示为燃烧来源,而 Fla/(Fla + Pyr) 和 Ant/(Ant + Phe) 的比值指示了

石油污染和燃烧的混合来源,因而 5 月和 8 月 PAHs 的来源可能为石油污染和燃烧源的混合来源.由于研究区域附近有辽河油田分布,结合相关特征比值结果,判断石油污染主要是油田开采过程的原油泄漏造成的.

特征比值法属于定性和半定量方法,可以粗略

地判断出污染源的主要类型,使用起来比较简单,但由于化合物在环境中可能会因挥发、淋滤、降解、光解等过程而产生损失或丢失,从而造成“源谱”信息的失真.有研究者指出^[23],Ant 在空气中的光解速度要比 Phe 快,因此由于它们降解的不一致性,从而导致污染源的 Ant/(Ant + Phe)比值与沉降到土壤的该比值并不完全相同,这在一定程度上增加了其结果的不确定性.

为进一步了解湿地土壤中 PAHs 的来源情况,采用主成分分析/多元线性回归法来定量分析其来源.由于 DBahA 在 2009 年 5 月和 8 月仅有个别站位检出,故只对 15 种 PAHs 进行分析.分别对经方差极大标准化转化的辽河口湿地 3 次采样的 PAHs 含量进行主成分分析,提取特征根 > 1 的因子,3 次采样时间提取的累计方差分别为 74.8%、79.6% 和 80.1%,主成分分析的结果见表 3.

表 3 表层土壤样品方差极大旋转后的主成分因子载荷

Table 3 Factor loadings for PAHs in topsoil on principle component analysis with varimax rotation

PAHs	2008 年 10 月			2009 年 5 月			2009 年 8 月		
	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2	主成分 3
NaP	0.675	0.626	0.035	0.915	0.361	0.112	0.644	0.486	0.409
Acy	0.464	0.454	0.496	0.965	0.204	0.060	0.702	0.579	0.395
Ace	0.816	0.112	0.404	0.831	0.204	0.344	0.697	0.588	0.390
Fle	0.779	0.107	0.331	0.751	0.016	-0.234	0.530	0.570	0.040
Phe	0.587	0.474	0.147	0.121	0.621	0.587	0.811	0.166	0.225
Ant	0.647	0.502	0.490	0.579	0.042	-0.614	0.728	0.480	0.207
Fla	0.595	0.456	0.485	0.841	-0.159	-0.097	0.778	0.450	0.312
Pyr	0.752	0.518	0.397	0.925	0.096	0.093	0.572	0.642	0.354
BaA	0.472	0.331	0.477	0.961	0.263	0.066	0.116	0.916	0.217
Chr	0.026	-0.119	0.807	0.416	0.477	-0.331	0.154	0.077	0.935
BbF	0.329	0.653	0.364	0.399	-0.046	0.738	0.487	0.380	0.405
BkF	-0.028	0.783	-0.237	0.468	0.577	-0.043	0.922	-0.030	-0.213
BaP	0.705	0.540	-0.060	-0.086	0.900	0.019	0.073	0.240	0.792
IND	0.057	0.842	0.213	0.963	0.210	0.057	0.211	0.877	0.038
BghiP	0.795	-0.288	-0.116	0.846	0.377	0.243	0.217	0.674	0.252
累计方差 / %	54.6	66.8	74.8	57.5	70.1	79.6	60.9	71.8	80.1

2008 年 10 月,主成分 1 中 Ace、BghiP、Fle、Pyr 等组分载荷较高. BghiP 是汽油燃烧的排放物, Pyr 和 Fle 指示燃煤来源^[5,9,24,25],因此主成分 1 可认为是交通污染和燃煤的混合源; IND 和 BkF 在主成分 2 上载荷最高,二者都是柴油发动机排放的指示物^[5,9,25],由此判断主成分 2 代表了交通污染源;主成分 3 上 Chr 的载荷最高, Pyr、Fla 和 Ant 等中低环组分也有中等程度的载荷,指示为燃煤来源^[25].

2009 年 5 月,主成分 1 上的 NaP、Acy、Ace、IND 和 BghiP 组分载荷较高,石油或油类相关物质排放的 PAHs 主要以烷基化多环芳烃及低分子量 PAHs (如 NaP、Acy、Ace 等)为主^[5,9],而 IND 和 BghiP 分别是柴油发动机排放和汽油燃烧的指示物,因此主成分 1 代表的石油污染与交通污染的混合来源;主成分 2 上 BaP 的载荷较高,有研究表明 BaP 是煤燃烧的典型代表物质^[24],由此推测主成分 2 为燃煤源;主成分 3 上 BbF 的载荷最高,其余组分的载荷都相对较低, BbF 指示的为机动车排放污染,因而将主成分 3 归为交通污染源^[9].

2009 年 8 月,主成分 1 上 BkF、Phe、Acy、Ace 等组分载荷较高, BkF 指示交通污染, Phe、Acy、Ace 等组分是石油污染的典型代表物质^[5,9,26],因此主成分 1 代表石油污染与交通污染的混合来源;主成分 2 中 BaA、IND、BghiP 等高环组分载荷较高,指示为交通污染;主成分 3 上的 Chr 和 BaP 载荷最高,二者均是燃煤源的指示物,由此判断主成分 3 代表了燃煤来源.

以标准化主成分得分变量为自变量,标准化的 15 种 PAHs 总量为因变量,进行多元线性回归分析.设定进入变量的显著水平为 0.05,从方程中剔除变量的显著水平为 0.10,由此获得方程的标准化回归系数可反映各主因子的相对贡献率,具体的回归结果见表 4.

由表 4 可知,2008 年 10 月交通污染和燃煤混合来源、交通污染源、燃煤来源的贡献率分别为 45.5%、31.3% 和 23.2%;2009 年 5 月石油和交通的混合污染源、燃煤、交通污染的贡献率分别为 75.2%、19.9% 和 4.9%;2009 年 8 月石油和交通的

表 4 因子得分变量的多元线性回归结果
Table 4 Multiple linear regression analysis using factor scores for PAHs

参数	2008 年 10 月			2009 年 5 月			2009 年 8 月		
	交通污染 和燃煤	交通 污染	燃煤	石油与交 通污染	燃煤	交通 污染	石油与交 通污染	交通 污染	燃煤
标准回归系数	0.755	0.520	0.385	0.963	0.255	0.063	0.708	0.582	0.387
条件概率	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
相关系数平方		0.988			0.996			0.988	
贡献率 / %	45.5	31.3	23.2	75.2	19.9	4.9	42.2	34.7	23.1

混合污染源、交通污染、燃煤的贡献率分别为 42.2%、34.7% 和 23.1%。2008 年 10 月 PAHs 污染以燃烧来源(交通燃油、燃煤等)为主,2009 年 5 月和 8 月 PAHs 都是以石油污染和燃烧的混合来源为主,这与前面定性分析的结论相符。煤炭在当地能源结构中的重要地位使得燃煤源成为 PAHs 的重要来源,而湿地地处辽河油田开探区,随着油田的发现和开采,不可避免地使得石油污染对 PAHs 来源的产生影响。

关于辽河口湿地土壤沉积物中 PAHs 的研究相对较少,已有的研究多是集中在整个大辽河流域。郭伟等^[27]研究发现大辽河流域表层沉积物中 PAHs 的主要来源为燃烧源和交通污染,宋雪英等^[28]发现大辽河流域表层沉积物中 PAHs 主要源自燃煤、生物质燃烧、交通和炼焦。这与本研究的结论有一定的差别,推测其原因主要是研究区域的差异。主成分分析/多元线性回归法作为一种定量解析方法,对 PAHs 源成分谱的依赖性小,可以不必了解降解因子,使用起来较为简单。值得注意的是,当一个或多个源踪物不是来自同种类型的污染源时,其应用会受到一定的限制,这使得本研究的定量结果存在着一定的不确定性,今后还需进一步深入研究。

3 结论

(1) 辽河口湿地表层土壤中 16 种 PAHs 的含量为 293.4~1 936.9 ng·g⁻¹,平均值为 851.5 ng·g⁻¹,与国内外湿地相比处于中等偏上的污染水平。油井区苇田 PAHs 的平均含量最高,滩涂区含量最低。

(2) PAHs 的季节变化特征较为明显,PAHs 含量为 2008 年 10 月>2009 年 05 月>2009 年 08 月,2008 年 10 月的中高环组分占有比例高于 2009 年 5 月和 8 月。

(3) 通过不同环数的相对丰度和比值法识别出燃烧来源为 2008 年 10 月的主要来源,石油污染和燃烧的混合来源为 2009 年 5 月和 8 月的主要来源。主成分分析和多元线性回归法显示交通污染和燃煤

混合来源为 2008 年 10 月 PAHs 的主要来源,贡献率为 45.5%;石油和交通的混合污染源是 2009 年 5 月和 8 月 PAHs 的主要来源,贡献率分别为 75.2% 和 42.2%。

参考文献:

[1] Wang D G, Tian F L, Yang M, *et al.* Application of positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in soil of Dalian, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **117**(5): 1559–1564.

[2] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Agnieszka K P. Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(12): 3746–3753.

[3] Stout S A, Graan T P. Quantitative source apportionment of PAHs in sediments of little Menomonee River, Wisconsin: weathered creosote versus urban background [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(8): 2932–2939.

[4] 许静,任明忠,杜国勇,等. 北江表层沉积物中多环芳烃的分布与风险评价[J]. *环境科学* 2009, **30**(11): 3269–3275.

[5] 刘宗峰,郎印海,曹正梅,等. 黄河口表层沉积物多环芳烃污染源解析研究[J]. *环境科学研究* 2008, **21**(5): 79–84.

[6] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**(7): 1278–1284.

[7] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source in inventory and budget [J]. *Environmental Pollution*, 1995, **88**(1): 91–108.

[8] Yang Z F, Wang L L, Niu J F, *et al.* Pollution assessment and source identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Yellow River Delta, a newly born wetland in China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **158**(1–4): 561–571.

[9] Wang K Y, Shen Y T, Zhang S C, *et al.* Application of spatial analysis and multivariate analysis techniques in distribution and source study of polycyclic aromatic hydrocarbons in the topsoil of Beijing, China [J]. *Environmental Geology*, 2009, **56**(6): 1041–1050.

[10] Wang L L, Yang Z F, Niu J F, *et al.* Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta,

- one of the most plenty biodiversity zones in the world [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 460-465.
- [11] Sofowote U M, Mccarry B E, Marvin C H. Source apportionment of PAH in Hamilton harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(16): 6007-6014.
- [12] 薛荔栋. 胶州湾及日照近岸海域表层沉积物中多环芳烃源解析研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2009.
- [13] 赵健, 周怀东, 陆瑾, 等. 白洋淀土壤中多环芳烃的分布特征及来源[J]. *生态学杂志*, 2009, **28**(5): 901-906.
- [14] 袁红明, 赵广明, 庞守吉, 等. 黄河三角洲北部湿地多环芳烃分布于来源[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, **28**(6): 57-62.
- [15] Kimbrough K L, Dickhut R M. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon input to urban wetlands in relation to adjacent land use [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, **52**(11): 1355-1363.
- [16] Binelli A, Sarkar S K, Chatterjee M, *et al.* A comparison of sediment quality guidelines for toxicity assessment in the Sunderban wetlands (Bay of Bengal, India) [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(7): 1129-1137.
- [17] 凌晰, 刘文新, 陈江麟, 等. 黄海近岸表层沉积物中 PAHs 的分布特征与潜在风险[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(7): 1394-1399.
- [18] Soclo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**(5): 387-396.
- [19] 刘宗峰. 黄河口及莱州湾表层沉积物中多环芳烃来源解析研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2009.
- [20] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [21] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, *et al.* Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary [J]. *Marine Chemistry*, 1997, **58**(1-2): 85-97.
- [22] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, *et al.* Petroleum and PAHs contamination of the Black Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **44**(1): 48-62.
- [23] Fraser M P, Cass G R, Simoneit B R, *et al.* Air quality model evaluation data for organics. 5. C₆-C₂₂ nonpolar and semipolar aromatic compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(12): 1760-1770.
- [24] Zuo Q, Duan Y, Yang X J, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(2): 303-310.
- [25] 张巍, 张树才, 万超, 等. 北京城市道路地表径流及相关介质中多环芳烃的源解析[J]. *环境科学*, 2008, **29**(6): 1478-1483.
- [26] 焦文涛, 吕永龙, 王铁宇, 等. 化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1166-1172.
- [27] 郭伟, 何孟常, 杨志峰, 等. 大辽河水系表层沉积物中石油烃和多环芳烃的分布及来源[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(5): 824-830.
- [28] 宋雪英, 孙丽娜, 杨晓波, 等. 辽河流域表层土壤多环芳烃污染现状初步研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, **27**(1): 216-220.