

辽河流域多环芳烃(PAHs)的分布特征及来源解析

张岩林^{1,2}, 胡健^{1*}, 刘宝剑^{1,2,3}, 李思亮¹, 灌瑾¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:采用气相色谱-质谱(GC/MS)的分析方法,对辽河水系主要河流的表层水和悬浮物中的16种PAHs进行了定量分析,并对其分布特征、污染水平以及来源进行了探讨。结果显示:颗粒态PAHs的浓度范围为0.41~76.45 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,溶解态PAHs的浓度范围为32.57~108.47 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,西辽河PAHs的浓度比东辽河以及辽河干流中PAHs的浓度要高。在多环芳烃组成上,溶解态和颗粒态样品的PAHs均以低环数(二、三环)为主,且溶解态中低环数PAHs所占比例较颗粒态中所占的比例高。其中,溶解态中二环的PAHs比例最高(平均为68.19%),颗粒态中三环的PAHs比例最高(平均为66.28%)。相对于国内外其他河流,辽河流域的PAHs污染处于较低水平,部分河流受到一定程度的污染。辽河水系中PAHs的来源主要是以石油类和化石类燃料燃烧为主的混合源,这与辽宁复杂的能源结构密切相关。

关键词:辽河;多环芳烃;分布特征;来源解析

中图分类号:X142; P592 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2012)02-0188-07

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是指两个或两个以上苯环连在一起的一类化合物,由于其高毒性、低流动性和难降解性使其在环境保护领域备受关注。美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)优先控制污染物名单中包含了16种PAHs,欧洲将6种PAHs作为目标污染物,我国国家环保局也将7种PAHs列入中国环境优先控制污染物的黑名单。由于化石燃料燃烧、机动车尾气排放、垃圾焚烧、精炼油、焦炭和沥青以及铝的生产等人类活动,PAHs广泛分布于环境中^[1]。

城市河流是城市最重要的饮用水及工农业用水水源,与人类的生产和生活紧密相关。PAHs通过城市生活污水和工业废水的排放、石油的泄漏及受污染的大气颗粒物的干湿沉降等方式进入河流,使河流受到不同程度的污染,尤其是以市区及市区周围的河流、湖泊污染较严重^[2]。辽河流域位于我国东北地区西南部,地处北纬 $40^{\circ}30' \sim 45^{\circ}17'$,东经 $116^{\circ}54' \sim 125^{\circ}32'$ 之间,作为我国重工业基地,具有

特殊的工业分布模式,而随着中国东北重工业的振兴,各种合成有机物的增加,使辽河水系水体污染的形势愈加严峻,多年来持续处于劣V类水质状态。近年辽宁省政府提出消灭V类水的口号,对辽河水的治理研究迫在眉睫。而过去几年对辽河区域有机污染的研究多集中于化学需氧量、石油类和挥发酚等总量控制上,对难降解的持久性有机污染物(POPs)的污染报道较少,因此对辽河有机污染物进行研究是非常重要的^[3-5]。

我们主要对辽河水系中的16种PAHs(萘 Nap, 蒽 Ant, 菲 Phe, 屈 Chr, 苯并[a]蒽 B[a]A, 芘 Py, 二苯并[a, h]蒽 DB[a, h]An, 苯并[a]芘 B[a]P, 芘 Acy, 芘烯 Ace, 芘 Fle, 荧蒽 Fla, 苯并[k]荧蒽 b[k]FL, 苯并[b]荧蒽 B[b]FL, 苯并[a]芘 B[g, h, i]p, 茚并[1, 2, 3-c, d]芘 InPy)进行了研究。其中二环PAHs包括Naphthalene(Nap);三环PAHs包括Acenaphthylene(Acy), Acenaphthene(Ace), Fluorene(Fle), Phenanthrene(Phe), Anthracene(Ant);四环PAHs包括:Fluoranthene(Fla), Py-

收稿日期:2011-11-25;改回日期:2012-01-10

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-102);公益性行业科研专项项目(201009032);国家自然科学基金项目(40703021)

第一作者简介:张岩林(1986-),男,硕士研究生,研究方向为环境地球化学。

*通讯作者:胡健。E-mail: hujian@vip.skleg.cn.

rene(Pyr), Benzo[a]anthracene(BaA), Chrysene(Chr); 五环 PAHs 包括: Benzo[b]fluoranthene(BbFL), Benzo[k]fluoranthene(BkFL), Benzo[a]pyrene(BaP); 六环 PAHs 包括: Indeno[1,2,3-cd]pyrene(Ipy), Dibenzo[a,h]anthracene(DBA), Benzo[g,h,i]perylene(BPE)。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

样品采集时间为2010年8月,在此期间对辽河流域东西辽河、辽河干流、大辽河及其支流都进行了样品的采集,共计20个采样点(图1),采样位置为水下0.5 m,样品量为2 L,24 h内用0.47 Whatman(GF/F, $\phi=47$ mm)的玻璃纤维膜抽真空过滤,滤膜放入 -20°C 度的冰箱中保存。

1.2 样品的处理

化学试剂:十六种 PAHs 标样和回收率指示物(包括萘-d8、苊-d10、菲-d10、屈-d12 和芘-d12),内标物(二氟联苯(2-fluorobiphenyl), 氘代三联苯(P-terphenyl-d14)),正己烷、二氯甲烷。

溶解态样品前处理:将过滤后的滤液加入10%甲醇,然后过J. T. Baker Cl8 固相萃取硅胶柱(40 μm),过水样后的萃取柱用氮气吹干,再分三次用 CH_2Cl_2 洗脱,收集洗脱液旋转蒸发至1 mL,转换溶剂为正己烷后浓缩至1 mL,加入内标,定容至0.5 mL待测。

颗粒态样品前处理:滤膜冷冻干燥后置于索式萃取器中,用二氯甲烷连续萃取48 h,将萃取液旋

转蒸发至1 mL,转换溶剂为正己烷,浓缩后过硅胶层析柱分离净化,加10 mL正己烷洗去烷烃类杂质,然后用正己烷、二氯甲烷的混合液洗脱层析柱,收集洗脱液再次旋转蒸发至1 mL,加入内标,室温下用氩气吹至近干,用正己烷定容至0.5 mL待测。

硅胶柱的制备:分析纯的无水硫酸钠用二氯甲烷抽提24 h,风干后于 450°C 灼烧6 h;硅胶于 180°C 活化12 h,加入3%的去离子水活化平衡后浸于正己烷溶液中;中性氧化铝于 250°C 活化12 h,加入3%的水活化平衡后浸于正己烷溶液中。采用湿法填柱的方法,由上至下为1 cm无水硫酸钠,12 cm硅胶,6 cm氧化铝。

样品的预处理方法参照美国EPA的525,进行质量控制和质量保证。为控制杂质的干扰,实验溶剂纯度采用色谱纯,试验用的玻璃器皿用重铬酸钾洗液浸泡后用去离子水清洗干净,烘干后 450°C 灼烧4 h,冷却后用铝膜包裹待用。

1.3 样品的测试

测试仪器为GC-MS(SHIMADZU公司,HP6890GC-HP5972MSD)。气相色谱柱为石英毛细管色谱柱(2b-5 ms,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),以高纯度氦气为载气,流速为1 mL \cdot min $^{-1}$ 。升温程序:起始温度 80°C ,保持5 min,然后以 $4^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 升温至 290°C ,保持20 min至样品完全流出。进样方式为自动进样,进样体积为1 μL 。质谱电离源为能量70 eV的电子轰击源(EI),离子源温度为 250°C ,表面温度为 290°C ,选择性离子扫描模式

(SIM),扫描质量范围为50~500 m/z。采用内标法峰面积法(内标物为二氟联苯(2-fluorobiphenyl),氘代三联苯(P-terphenyl-d14)),8点校正曲线(将16种PAHs标准以及两种内标配以8种不同浓度的标样)对水相和颗粒相中16种PAHs进行测试。其中颗粒态的16种多环芳烃都已检出,溶解态检出10种,回收率为74%~117%,平均回收率为99%,检出限为0.17~2 ng \cdot L $^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 PAHs 分布特征

如表1,溶解态PAHs的浓度为32.57~108.47 ng \cdot L $^{-1}$,其中Nap的平均浓度(39.75 ng \cdot L $^{-1}$)最高,而BbFL, BkFL, BaP, Ipy, DBA, BPE都未检出;颗粒态PAHs的浓度为0.41~

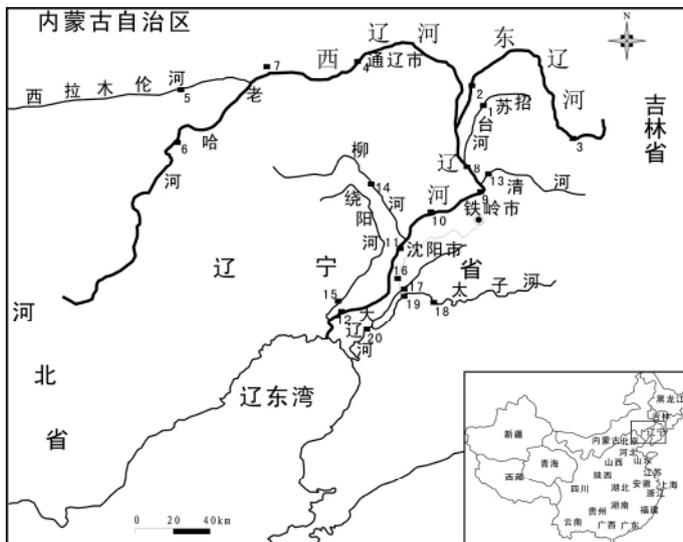


图1 采样分布图

Fig.1 Map showing the distribution of sampling sites

表1 16种PAHs的浓度分布
Table 1 Concentrations of 16 PAHs compound

化合物	颗粒态/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			溶解态/ $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$		
	浓度范围	平均值	S. D	浓度范围	平均值	S. D
Nap	0.01~6.23	0.59	1.41	19.59~88.49	39.75	21.78
Acy	0.001~0.67	0.06	0.16	1.96~5.30	3.59	0.90
Ace	0.004~3.68	0.36	0.89	0.95~3.22	1.80	0.50
Fle	0.03~9.63	1.13	2.45	1.37~4.35	2.04	0.64
Phe	0.27~33.9	5.97	8.93	4.67~12.93	6.39	1.76
Ant	0.004~2.17	0.32	0.53	ND~0.96	0.46	0.22
Fla	0.04~7.33	1.07	1.77	0.4~1.3	0.74	0.25
Pyr	0.02~6.91	1.00	1.63	0.43~0.98	0.62	0.14
BaA	ND~1.25	0.14	0.29	ND~0.52	0.08	0.13
Chr	0.01~1.79	0.22	0.41	ND~0.37	0.18	0.11
BbFL	0.002~1.16	0.17	0.27	ND	0.00	0.00
BkFL	0.0005~0.28	0.04	0.06	ND	0.00	0.00
BaP	0.001~0.51	0.08	0.12	ND	0.00	0.00
Ipy	ND~0.6	0.09	0.14	ND	0.00	0.00
DBA	ND~0.06	0.01	0.01	ND	0.00	0.00
BPE	0.002~0.99	0.15	0.25	ND	0.00	0.00
Σ PAHs	0.41~76.45	11.39	18.71	32.57~108.47	55.67	23.36

ND: 为未检出

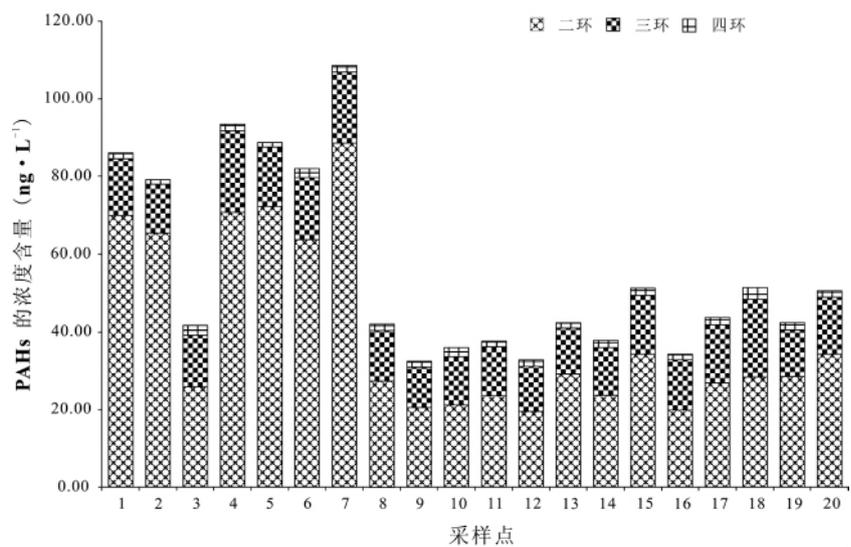
$76.45 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 Phe 的平均浓度 ($5.97 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 最高, 而 DBA 的浓度 ($0.01 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 最低, 只在五个采样点检测出。

2.1.1 溶解态 PAHs 分布特征

溶解态 PAHs 的浓度为 $32.57 \sim 108.47 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $57.02 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图 2, 位于辽河流域北部的东西辽河中的 PAHs 浓度偏大, 而南部的辽河干支流中的 PAHs 浓度较小, 总体上南部辽河干流中的 PAHs 平均浓度 ($34.68 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 小于东西辽河的平均浓度 ($82.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。其中, 采样点 7 中的二环 PAHs 浓度最高, 采集的是用于农田灌溉的西辽河地下水, 由于水口开放, 部分灌溉完农田的污水回流至地下水, 而地下水的近封闭环境不宜挥发 PAHs, 导致二环的 PAHs 含量升高; 而采样点 3 为东辽河干流, 位于辽源市区, 由于采样时刚下过暴雨, 雨水量很大, 强烈的稀释作用使 PAHs 的整体浓度降低, 从而影响了 PAHs 在颗粒态和溶解态之间的分配平衡, 最终改变了 PAHs 的环数组成, 使溶解态的 PAHs 高环比例增加, 颗粒态的 PAHs 高环比例

减少。

环数分布上, 溶解态 PAHs 以低环数(二环、三环)为主, 所占比例范围为 $93.58\% \sim 98.81\%$, 平均值为 96.59% 。其中, 二环的 PAHs 所占比例最高, 范围为 $55\% \sim 83\%$, 平均值为 68.19% 。三环的 PAHs 平均所占比例为 28.40% 。高环数(四环、五环、六环)的 PAHs 中, 只检测出了四环的 PAHs, 其



1, 2, 3 为东辽河, 4~7 为西辽河, 8~12 为辽河干流,
13~15 辽河支流, 16~20 为大辽河及其支流;

图2 溶解态 PAHs 浓度分布图

Fig. 2 Concentrations of dissolved PAHs

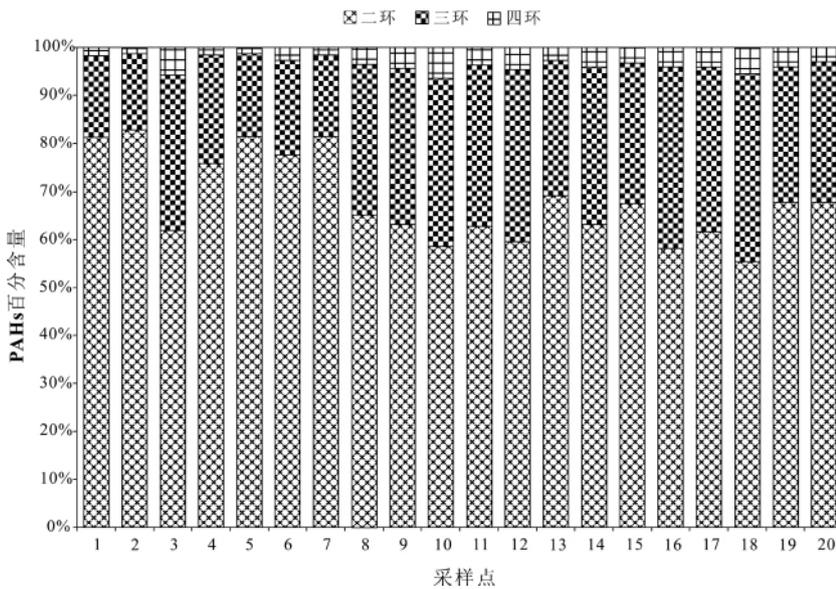


图 3 溶解态 PAHs 环数分布图

Fig. 3 Composition pattern of dissolved PAHs by ring size

平均所占比例为 3.41%，而五环、六环的 PAHs 未测出。如图 3，相对于后面的采样点，前 7 个采样点中(3 号点除外)二环的 PAHs 比例较高，而三环、四环的比例较低，这可能是由于前 7 个采样点为东、西辽河采样点，位于辽河流域北部，后 13 个采样点为辽河、大辽河的干支流，位于辽河流域南部。辽河水系的发源地位于北部，河水中的 PAHs 在随河流向南运移的过程中，低环的 PAHs 逐渐分解，导致南部河流整体的 PAHs 浓度降低。

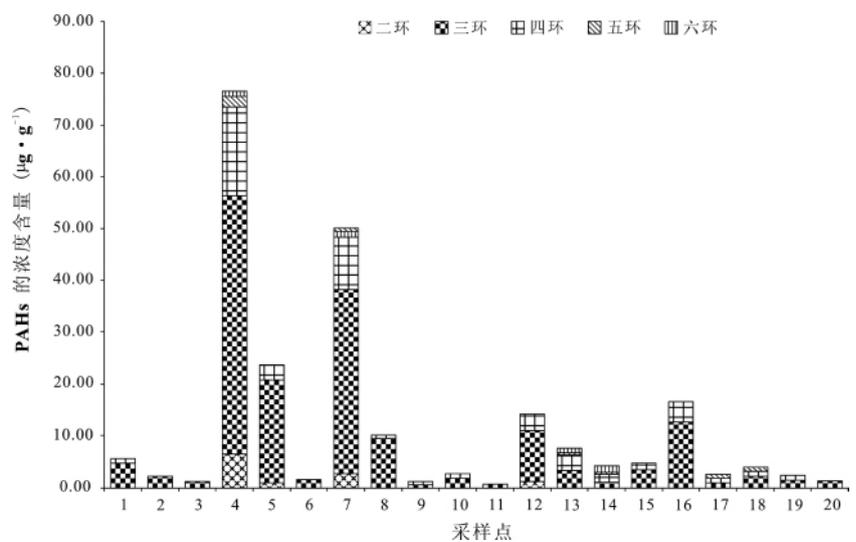
2.1.2 颗粒态 PAHs 分布特征

颗粒态 PAHs 的浓度为 0.41 ~ 76.45 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均为 11.39 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中西辽河中的 PAHs 平均浓度最高，东辽河、大辽河以及辽河干流相对较低(图 4)。西辽河发源于河北省，水系绝大部分位于内蒙古自治区东北部，由于内蒙古独特的地形地貌，水土流失严重，使受燃煤燃油污染的土壤进入西辽河，同时西辽河作为内蒙古当地最重要的河流，每年接受大量污水排放，最终导致西辽河 PAHs 含量较高。采样点 3 为东辽河 PAHs 浓度最低点，正如前面所述可能受到下雨稀释的影响；采样点 4 为西辽河干流，位于通辽市附近，受通辽市生活污水排放以及燃料燃烧污染的影响导

致 PAHs 含量较高；采样点 7 为西辽河地下水，如前所述受当地灌溉污水影响，而吸附了 PAHs 的颗粒物不易排出，导致 PAHs 的含量较高；采样点 16 为蒲河，据沈阳市环境监测部门历年监测结果，蒲河 2003 年以来水质始终为劣 V 类，呈现典型的有机类污染特征，主要受化工厂等工业污染^[6]。

颗粒态的 PAHs 也以低环数为主(图 5)，所占的比例范围为 25.16% ~ 90.5%，平均值为 69.65%，其中三环的 PAHs 所占比例最高，比例范围为 23.35% ~ 88.97%，平均值为 66.28%。而颗粒态中高环的 PAHs 以四环的 PAHs 所占比例最高，比例范围为 9.62% ~ 40.37%，平均为 22.36%。

如图 5 所示，采样点 13、14 以及 17 中的高环 PAHs 比例较高，采样点 13 为清河，主要受开原市郊区工厂的污染排放和受污染的马仲河汇入的影响，导致高环含量增高；采样点 14 为柳河中游，上游沿岸分布很多大小城镇，而东北城镇能源以燃煤为主，因此导致此处高环 PAHs 含量升高；而采样点 17 为浑河下游，浑河上游穿过沈阳市，接受了沈阳市的城市污水，导致高环 PAHs 含量升高。



1,2,3 为东辽河,4~7 为西辽河,8~12 为辽河干流,
13~15 辽河支流,16~20 为大辽河及其支流

图 4 颗粒态 PAHs 含量分布图

Fig. 4 Concentrations of particulate PAHs

总体上,辽河流域 PAHs 的浓度以颗粒态为主(约占 84.6%)。浓度分布上,颗粒态和溶解态的 PAHs 都以西辽河中的浓度较高(图 2 和图 4),而东辽河颗粒态 PAHs 浓度较辽河干流中的低,溶解态则相反;环数组成上,辽河流域水体中 PAHs 以低环为主,低环的 PAHs 相对高环具有更高的蒸汽压和溶解度,导致水中的颗粒态、溶解态的低环 PAHs 的浓度大于高环 PAHs 的浓度^[7]。对比溶解态和颗粒态 PAHs 的环数分布可以发现:溶解态中的低环 PAHs 平均所占的比例更高(96.59% > 69.65%),而高环数 PAHs 所占的比例较颗粒态中的低(3.41% < 30.35%)。可见高环数的 PAHs 相对容易吸附在颗粒物上,这与前人相关研究得出的结论一致^[8,9]。

2.2 河流对比

将研究区域中的 PAHs 浓度与国外河流相比(表 2),辽河流域中 PAHs 的浓度明显高于美国的切萨皮克湾($33.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[10]和密西西比河($137 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[11],以及法国的塞纳河($20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[12]等河流;而与国内其他河流进行对比,可以看出辽河流域中 PAHs 的浓度与钱塘江相当,远低于海河天津段、台湾高平河等。所以,总体上辽河流域 PAHs 浓度处于较低水平。

2.3 来源解析

PAHs 除自然成因外,主要来自化石燃料和木材等在使用过程中不完全燃烧产物的排放及石油类

表 2 国内外河流中 PAHs 的含量

地点	PAHs 种类	浓度范围 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考文献
黄河中下游	16	179~369	[13]
北京通惠河	16	192.5~2651.9	[14]
海河天津段	16	1800~35000	[15]
滦河	16	9.75~309.75	[16]
天津市潮白河	16	45.81~1272	[17]
台湾高平河	16	10~9400	[18]
九龙河	16	6960~26920	[19]
钱塘江	16	70.3~1844.4	[8]
Chesapeake Bay	17	20~67.5	[10]
Mississippi River	18	11.7~434	[11]
Seine River	12	6~36	[12]
Gomti River	16	60~84210	[20]
辽河水系	16	85.36~1401.61	本研究

燃料的泄漏等。通过对 PAHs 来源解析方法的对比并结合本次研究的实际情况,采用比值法进行 PAHs 的来源解析。通常用于源解析的 PAHs 异构体对有 An/Ph 系列、Fla/Py 系列和 Ind/BPE 系列。An/Ph 系列通常用于判断油类排放源和燃烧源,而 Fla/Py 和 Ind/BPE 这两个系列稳定性范围大,能较好地保存原始信息,可用于判断石油燃烧源和木柴、煤燃烧源^[21-25]。考虑本研究中溶解态、颗粒态不同 PAHs 的检出率,故颗粒态采用 Ipy/(Ipy + Bpe)和 Fla/(Fla + Pyr)系列比值以及 IPY/BPE 比值来推断 PAHs 的来源,而溶解态主要采用 Fla/(Fla + Pyr)比值进行推断。

Ipy/(Ipy + Bpe), Fla/(Fla + Pyr)等的比值可以指示 PAHs 的来源,Ipy/(Ipy + Bpe)值小于 0.2 时为石油污染源,大于 0.5 为木材煤炭燃烧源,0.2~0.5 之间为石油类燃料燃烧;Fla/(Fla + Pyr)小于 0.4 为石油污染源,大于 0.5 为煤、石油天然气燃烧源,0.4~0.5 之间为石油汽油燃烧源。研究区绝大部分采样点位于 I 区(图 6),即颗粒态 PAHs 来源为石油燃烧源和化石类燃料燃烧源的混合源,只有两点 Fla/(Fla + Pyr)小于 0.4 且 Ipy/(Ipy + Bpe)小于 0.2,即清河和柳

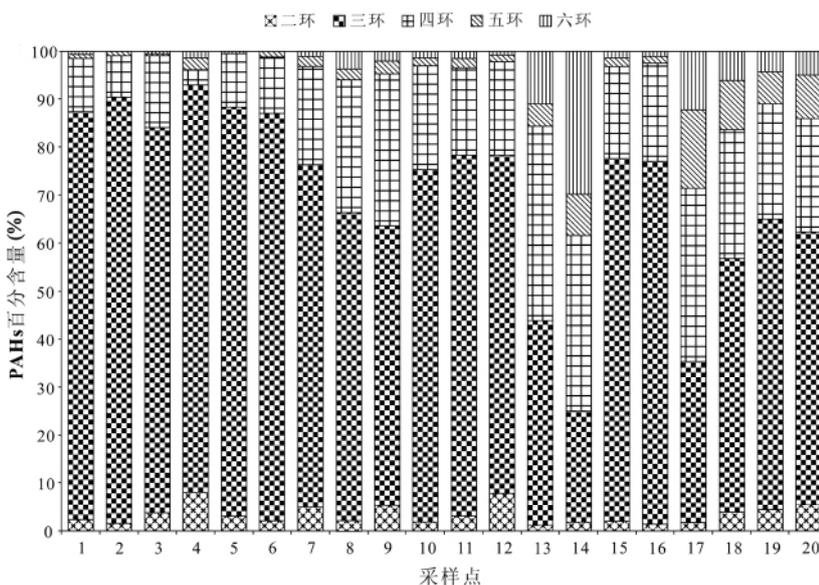


图 5 颗粒态 PAHs 环数分布图

Fig. 5 Composition pattern of particulate PAHs by ring size

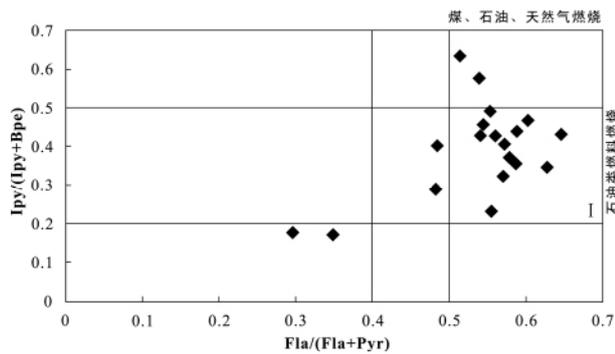


图 6 颗粒态 PAHs 来源解析

Fig. 6 Sources of particulate PAHs

河, PAHs 来源主要为石油源; 颗粒态 PAHs 的 IPY/BPE 比值集中在 0.4~1 代表汽油和柴油燃烧源^[26, 27]。

溶解态中 Nap 的浓度比其他 15 种 PAHs 高出很多, 是由于附近工厂输入引起^[17]; Fla/(Fla+Pyr) 比值只有三个点介于 0.4 到 0.5, 其余都大于 0.5, 表明来源主要为煤、石油、天然气燃料的燃烧。

综上, 辽河流域 PAHs 来源主要为化石类燃料燃烧和石油类燃料燃烧的混合源, 同时也受到大连等地的石油工业影响, 这与辽宁作为一个燃煤燃油大省的产业结构相符合。

3 结 论

1) 辽河流域颗粒态和溶解态的 PAHs 都以低环为主, 其中溶解态中的低环 PAHs 平均所占的比例较颗粒态更高, 而高环的 PAHs 以吸附在颗粒态上为主。辽河流域 PAHs 的污染主要是颗粒态的贡献, 总体处于较低水平;

2) 辽河流域 PAHs 的浓度分布特点: 辽河干流的 PAHs 浓度很低, 位于北部的东西辽河 PAHs 浓度明显大于南部的辽河干流及大辽河中的浓度, 但是其中位于通辽市附近的西辽河和沈阳市附近的浑河, 受城市污水的影响含量较高;

3) 辽河流域 PAHs 污染源为混合源, 主要受化石燃料和石油类液体燃烧混合污染, 其中一些河流还受到沿河城镇汽车尾气以及附近化工厂污染影响, 这与辽宁省特殊的产能结构有关。

致 谢: 感谢中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室麦碧娴老师课题组对 GC/MS 测样工作提供的帮助, 感谢课题组老师、同学在样品处理过程中提供的无私帮助。

参 考 文 献

- [1] Hu J, Zhang G P, Liu C Q. Pilot Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils of Guiyang City, People's Republic of China[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 76(1): 80-89.
- [2] 许士奋, 蒋新, 王连生, 等. 长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物[J]. 中国环境科学, 2000, 20(02): 128-131.
- [3] 杜秋根. 辽宁省可持续发展环境保护战略研究[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] 郭伟, 何孟常, 杨志峰, 等. 大辽河水系表层水中多环芳烃的污染特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(07): 1534-1538.
- [5] 韩菲, 马溪平, 刘颖颖. 辽河水中 PAHs 的污染水平及源解析[J]. 气象与环境学报, 2009, 25(06): 68-71.
- [6] 刘卓也, 李崇, 王哲. 蒲河流域水生态系统评价及生态修复研究[J]. 东北水利水电, 2011, 4: 38-40.
- [7] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals; Pesticide Chemicals[M]. CRC Press, 1997.
- [8] Chen B L, Xuan X D, Zhu J W, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. Water Research, 2004, 38(16): 3558-3568.
- [9] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31(4-12): 237-248.
- [10] Gustafson K E, Dickhut R M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16(3): 452-461.
- [11] Mitra S, Bianchi T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. Marine Chemistry, 2003, 82(3-4): 273-288.
- [12] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, et al. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(11): 857-867.
- [13] Li G C, Xia X H, Yang Z F, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(3): 985-993.

- [14] Zhang Z L, Hung J, Yu G, *et al.* Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 130(2): 249–261.
- [15] Cao Z H, Wang Y Q, Ma Y M, *et al.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(1–2): 51–59.
- [16] Li Y L, Liu J L, Cao Z G. Spatial distribution and health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water of the Luanhe River Basin, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 163(1): 1–13.
- [17] Shi Z, Tao S, Pan B, *et al.* Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(1): 97–111.
- [18] Doong R A, Lin Y T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan[J]. *Water Research*, 2004, 38(7): 1733–1744.
- [19] Maskaoui K, Zhou J L, Hong H S, *et al.* Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(1): 109–122.
- [20] Malik A, Verma P, Singh A, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 172(1): 529–545.
- [21] Guo W, He M C, Yang Z F, *et al.* Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 1379–1385.
- [22] 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.
- [23] 郭芬,张远. 水环境中 PAHs 源解析研究方法比较[J]. *环境监测管理与技术*, 2008, 20(05): 11–16.
- [24] 胡健,张国平,刘頔,等. 贵阳市表层土壤中多环芳烃的分布特征及来源解析[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(09): 1982–1987.
- [25] 麦碧娴,林峥,张干,等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(02): 194–197.
- [26] 罗孝俊,陈社军,麦碧娴,等. 珠江及南海北部海域表层沉积物中多环芳烃分布及来源[J]. *环境科学*, 2005, 26(4): 129.
- [27] 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 source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489–515.

Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the Liaohe River Drainage Basin, Northeast China.

ZHANG Yan-lin^{1,2}, HU Jian^{1*}, LIU Bao-jian^{1,2,3}, LI Si-liang¹, GUAN Jin¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particulate matter (SPM) in the major rivers of the Liaohe River drainage basin were determined by GC/MS. The concentrations and distribution characteristics, pollution levels, and sources of PAHs were discussed. The total PAHs concentrations range from 0.41 to 76.45 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (dry weight) in SPM, and 32.57 to 108.47 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in surface water, respectively. The PAHs concentrations in western Liaohe River are higher than those in eastern Liaohe River and its main streams. The compositions of PAHs are predominant by low-ring PAHs (including two- and three-ring PAHs), while the percentage of low-ring PAHs in dissolved form is higher than that in SPM. The two-ring PAHs percentage is highest with an average of 68.19% in dissolved PAHs, while the three-ring PAHs percentage is highest with an average of 66.28% in SPM, respectively. Compared with other rivers both at home and abroad, the PAHs concentrations in the Liaohe River drainage basin are at a lower level, and some rivers have suffered PAHs contamination to a certain extent. The main sources of PAHs are petroleum and fossil fuel combustion-based mixture, which are related to the complex energy structure of Liaoning Province.

Key words: LiaoHe River; PAHs; source apportionment