

辽河水中 PAHs 的污染水平及源解析

韩菲^{1,2} 马溪平³ 刘颖颖³

(1. 辽宁省环境科学研究院, 辽宁 沈阳 110031; 2. 辽宁省流域污染控制重点实验室, 辽宁 沈阳 110031;
3. 辽宁大学环境学院, 辽宁 沈阳 110036)

摘要:在辽河的干支流选择 12 个例行监测断面, 分别于 2007 年 8 月和 11 月采集水样, 分析 16 种 US EPA(美国环保署) 优控多环芳烃(PAHs) 的浓度变化。结果表明: 辽河丰水期 16 种 PAHs 总量的浓度范围为 216—848 ng/L, 平均值为 430 ng/L; 枯水期 16 种 PAHs 总量的浓度范围为 221—1 360 ng/L, 平均值为 660 ng/L。特征指数表明, 辽河水中 PAHs 主要来源于燃料的高温不完全燃烧, 燃烧源为机动车、煤和生物质等。

关键词:辽河; PAHs; 污染水平; 源解析

中图分类号:X522 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-503X(2009)06-0068-04

1 引言

随着我国经济的发展, 环境保护越来越受到社会各界的关注。随着综合国力的增加, 有机污染物的监测与研究也越来越受到重视。多环芳烃(Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 属于持久性有机污染物, 容易在生物体内富集, 难以生物降解, 广泛分布于各种环境介质中, 具有极强的环境治癌作用, 目前已成为国际环境科学研究的热点^[1]。近几十年来经济的蓬勃发展, PAHs 在环境中的累积迅速上升。1979 年美国环境保护署将 16 种 PAHs 列入优先控制的有机污染物黑名单^[2]。

环境中 PAHs 绝大部分由人为污染造成, 主要来自煤、石油、木材及高分子化合物的不完全燃烧; 原油在开采、运输、生产、使用过程中的泄漏和排污。各种 PAHs 排放源可通过废气、废水及废渣, 对大气、水体及土壤产生直接污染。全世界每年排放在大气中的多环芳烃约为几十万吨, 主要以吸附在颗粒物和气相的形式存在。四环以下的 PAHs 如菲、葱、荧葱、芘等主要集中在气相部分, 五环以上的则大部分集中在颗粒物上或散布在大气飘尘中。在大气飘尘中, 几乎所有的 PAHs 都附在粒径小于 7 μm 的可吸入颗粒物上, 直接威胁人类的健康^[3]。水体中的多环芳烃主要来自城市生活污水和工业废水排放、地表径流、土壤淋溶、石油的泄漏及长距离的大气传输造成的颗粒物的干湿沉降。水中的多环芳烃直接影响周围的生态环境, 并通过饮用、皮肤接触或食物链的传递进入人体, 极大地威胁着人类的健康^[2]。

辽宁水系整体为有机型污染。东北是老工业基

地, 尤其是辽宁, 焦化煤气、有机化工、石油化工、炼钢炼铁、电力等工业起步早、数量多而且分布广, 这些工业所排放的废水、废气、废渣中有相当多的 PAHs。据 2004 年统计, 上述相关行业废水排放量合计占辽河流域废水总排放量的 37%^[4]。辽宁 PAHs 污染状况严峻, 将影响辽宁环境安全, 对辽宁地表水及河口区域的多环芳烃进行监测监控将具有积极重要的意义。

根据 16 种多环芳烃不同浓度值可指征受污染地区多环芳烃的分布特征、来源及迁移规律, 这将有助于了解多环芳烃在该区的累积及迁移状况并评估人文活动影响的种类和强度, 为降低和消除污染源的排放及未来的治理修复工作提供技术支持。关于各种环境介质 PAHs 源解析的研究, 国外已有较多文献报道^[5-8], 国内目前主要集中于大气、土壤和沉积物^[1-3, 9-12], 较少提及水体本身。本研究以辽河为研究对象, 分析丰水期、枯水期水中 US EPA 优控 16 种 PAHs 的污染水平, 并用特征指数法进行辽河水中 PAHs 的源解析。

2 实验材料与方法

2.1 研究区域

辽河发源于河北和吉林, 由西辽河和东辽河汇合而成, 其汇合处至入海口河段称辽河干流。辽河干流流经铁岭、沈阳、鞍山、盘锦 4 个市的 14 个县(市、区)。流域总面积约为 21.96 万 km², 全长为 1 390 km, 其中辽宁境内流域面积约为 6.92 万 km², 河长为 523 km, 多年平均径流量为 44.37 亿 m³。辽河共有大小支流 20 余条, 主要支流见图 1。本研究选

收稿日期: 2009-10-23; 修订日期: 2009-11-17。

基金项目: 国家科技重大专项水体污染控制与治理项目“辽河流域水污染控制总体方案研究”(2008ZX07208-001) 和辽宁省科技厅项目“辽河流域生态环境综合治理与示范工程”(2006229001) 共同资助。

作者简介: 韩菲, 女, 1968 年生, 高级工程师, 主要从事环境科研工作, E-mail: hanfei_0729@sina.com。

择辽河省界、市界和入海口处的干流及一二级支流

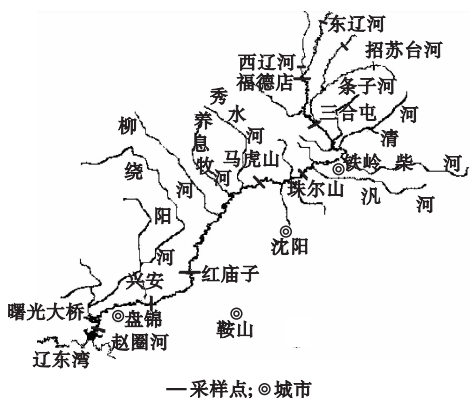


图1 辽河干支流监测断面分布

共12个例行监测断面作为监测点位,其中国控断面5个,省控断面3个。国控断面为4个省界断面(西辽河、东辽河、招苏台河和条子河)和1个人海口断面(赵圈河),省控断面为3个市界断面(图1)^[4]。

2.2 试剂材料和设备

正己烷、二氯甲烷、乙腈等均为液相色谱纯。无水硫酸钠为分析纯。硅胶为层析用硅胶。16种PAHs混标和回收率指示物十氟联苯。

仪器设备包括:分液漏斗振荡器(MMV-1000W)、旋转蒸发仪(RE-52AA)、氮吹仪(MTN-2800D)和高效液相色谱仪(Waters1525)。

2.3 水样采集

丰水期采集日期为2007年8月6—8日,枯水期采集日期为2007年11月12—14日。使用GPS定位。采用2.5 L不锈钢筒直接从河水中(0.5 m以下)采集水样,完全注满于1 L预先净化的棕色玻璃瓶中,瓶口用铝箔密封。采集的水样避光于4℃环境中保存,并在3 d内完成前处理,7 d内完成测试分析。

2.4 水样中PAHs的提取和净化

样品提取采取液液萃取法。加入50 ml二氯甲烷于1 L水样中,振荡器振摇5 min后,收集有机相,重复萃取两遍。有机相合并无水硫酸钠干燥后,于旋转蒸发仪浓缩,并氮吹至1 ml。样品净化选用自制2 g硅胶柱。净化后更换溶剂为乙腈,定容至2.0 ml,0.5 μm针头式尼龙过滤器过滤后上机分析^[13]。

2.5 PAHs测定

色谱柱为PAH C₁₈柱。流动相由乙腈和水组成,采用梯度洗脱。利用荧光检测器和紫外检测器共同检测16种PAHs。采用色谱峰保留时间定性,外标法定量。

2.6 质量控制

采用美国US EPA的质量保证和质量控制方法检测和评价实验质量。

(1)为减少采样误差和测试误差,每一个断面采

集并测试3个平行样;为避免采样污染和试剂污染,各批次做全程空白和试剂空白。

(2)方法的准确度可用基质加标回收率实验来评价^[13],回收率越接近100%,定量分析结果的准确度就越高。精密度反应了分析方法或测量系统存在随机误差的大小,采用基质加标实验来评定,以相对标准偏差表示。在去离子水中加入PAHs混标溶液,完成与样品相同的前处理及测定过程,16种PAHs测定的相对标准偏差为4.2%—15.9%,加标回收率为62.0%—101.2%。

(3)用回收率指示物检测样品的制备和基质对目标化合物的影响。回收率指示水样中PAHs的回收率为62.87%—93.45%。

3 结果分析

3.1 辽河水中PAHs污染水平

检测了萘、苊、苊烯、芴、菲、蒽、芘、荧蒽、屈、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g,h,i]芘、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-c,d]芘等16种US EPA优控PAHs的浓度。对检测所得数据进行正态分布检验,所有数据基本均符合正态分布。

以12个例行监测断面为横坐标,各断面水中16种PAHs污染物总和为纵坐标,不同城市的断面城市名称作了标记,虚线所处断面为市界断面,绘制了辽河丰水期、枯水期水中16种PAHs污染水平图(图2和图3)。

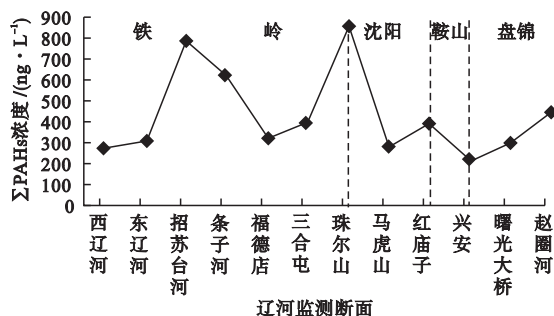


图2 丰水期水中16种PAHs总浓度变化

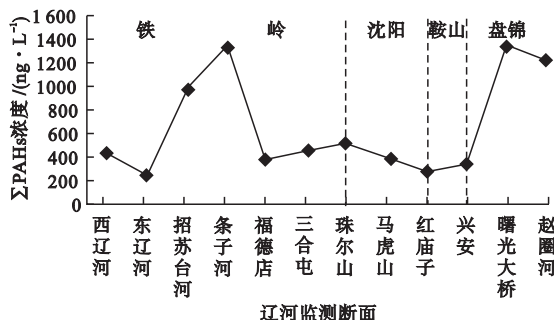


图3 枯水期水中16种PAHs总浓度变化

辽河丰水期各断面水中 \sum 16PAHs的浓度范围为216—848 ng/L,流量加权平均值为430 ng/L;而

枯水期各断面水中 $\sum 16\text{PAHs}$ 的浓度范围为 221— 1.36×10^3 ng/L, 流量加权平均值为 660 ng/L。致癌风险最大的五环 PAHs 各断面均有检出, 以苯并[a]芘为例, 丰水期为 1.20—52.0 ng/L, 枯水期为 1.42—41.3 ng/L。枯水期 PAHs 浓度较丰水期高 54%, 这主要是由于丰水期河水的稀释作用, 以及枯水期可能产生沉积物的二次污染。

3.2 辽河水中 PAHs 源解析

3.2.1 菲/蒽与荧蒽/芘比值法

目前广泛采用 PhA/AnT 与 FluA/Pyr 比值判别 PAHs 来源。PhA 和 AnT 互为同分异构体, 在热力学

上, PhA 比 AnT 更稳定。石油来源的 PAHs 中的 PhA/AnT 的比值通常较高, 而高温燃烧源的 PAHs 中 PhA/AnT 的比值较低。PhA/AnT 的比值大于 10 时, 指示 PAHs 主要来源于石油; PhA/AnT 的比值小于 10 时, 指示 PAHs 主要来源于燃料的高温燃烧。对于 FluA 和 Pyr 来说, Pyr 比其同分异构体 FluA 更稳定, 因此 FluA/Pyr 小于 1 时, 指示 PAHs 主要来源于石油源; FluA/Pyr 大于 1 时, 指示 PAHs 来源于燃料的高温燃烧^[1]。计算辽河丰水期、枯水期 12 个例行监测断面水中 PAHs 的 PhA/AnT 和 FluA/Pyr 的比值(表 1)。

表 1 辽河丰水期和枯水期中 PAHs 的 PhA/AnT 与 FluA/Pyr 比值

辽河监测断面	PhA/AnT		FluA/Pyr		辽河监测断面	PhA/AnT		FluA/Pyr	
	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期		丰水期	枯水期	丰水期	枯水期
西辽河	11.69	5.03	2.53	1.79	珠尔山	5.80	11.00	1.58	1.24
东辽河	12.28	13.90	2.13	1.29	马虎山	6.60	6.22	2.87	1.58
招苏台河	4.89	5.94	1.49	1.22	红庙子	7.25	5.58	1.68	1.58
条子河	5.20	5.80	1.47	1.38	兴安	5.42	7.36	2.06	1.37
福德店	4.88	11.28	3.62	1.71	曙光大桥	11.56	7.33	1.05	1.60
三合屯	7.99	6.43	2.24	1.82	赵圈河	9.10	5.58	1.09	1.34

由表 1 可知, 辽河丰、枯水期各除 3 个断面外, 其余 9 个断面的 PhA/AnT 比值均小于 10; 辽河 12 个例行监测断面丰、枯水期 FluA/Pyr 比值均大于 1。分析表明, 辽河水中 PAHs 主要来源于燃料的高温

不完全燃烧。

3.2.2 其他特征指数

不同燃烧源产生 PAHs 的相关研究, 国外已有文献报道^[14-16]。表 2 列出了汽油燃烧、柴油燃烧、

表 2 其他特征指数标准值及辽河丰水期和枯水期中 PAHs 的其他特征指数范围

其他特征指数	BaP/BghiP	BaA/Chr	InP/BghiP	BbF/BkF	FluA/(FluA + Pyr)	PhA/AnT
燃煤	0.90—6.60	1.00—1.20	1.09 ± 0.03	3.70 ± 0.17	0.74	3.00
机动车	0.30—0.78	0.63	0.33 ± 0.06	1.26 ± 0.27	0.40	2.70
汽油燃烧	0.30—0.40	0.28—1.20	—	—	—	3.4—8.0
柴油燃烧	0.46—0.81	0.17—0.36	1.00	—	0.65 ± 0.05	7.6—8.8
木材燃烧	—	0.93	0.28 ± 0.05	0.92 ± 0.16	—	—
焚烧	0.14—0.60	—	—	—	—	—
焦炉	5.10	0.70	—	—	—	0.79
火力发电厂	>2.00	—	—	—	—	—
辽河丰水期	0.39—1.28	1.24—2.44	0.08—0.84	2.77—9.08	0.51—0.78	4.88—12.28
平均值	0.67	1.64	0.46	4.60	0.64	7.72
辽河枯水期	0.16—0.70	1.02—1.48	0.19—1.10	0.80—27.63	0.55—0.65	5.03—13.90
平均值	0.48	1.23	0.61	4.12	0.60	7.62

煤、木材等不同燃料不同燃烧条件下的 BaP/BghiP、BaA/Chr、InP/BghiP、BbF/BkF、FluA/(FluA + Pyr)、PhA/AnT 一系列特征指数标准值作为参考; 同时列出了辽河丰、枯水期 12 个例行监测断面水中 PAHs 的 BaP/BghiP、BaA/Chr、InP/BghiP、BbF/BkF、FluA/(FluA + Pyr)、PhA/AnT 特征指数计算值的最大值和最小值及平均值(表 2)。

由表 2 可以分析辽河 PAHs 的燃烧源。其他特

征指数变化表明, 辽河水中 PAHs 污染来自机动车尾气、汽油燃烧、柴油燃烧、燃煤、木材燃烧和焚烧等多种燃烧源。这与研究区域污染源众多, 且生活污染源、交通污染源与各种工业污染源混杂的实际情况相吻合: (1) 辽河周围地区交通网络由国道、高速公路、市/区级公路等组成, 网络密集, 机动车尾气污染较严重, 源解析呈现出明显的汽油燃烧源、柴油燃烧源; (2) 辽河周围地区煤燃烧源较多, 既有广泛大量

存在的工业源也有生活源,采暖期燃煤供暖,更加剧了燃煤源 PAHs 污染;(3)辽河周围广大农村燃烧生物质进行炊事及冬季取暖,形成了河流中木材燃烧及焚烧源的 PAHs 污染特征。

4 结论与讨论

(1)辽河丰水期水中 16 种 PAHs 总量的浓度范围为 216—848 ng/L,流量加权平均值为 430 ng/L,枯水期水中 16 种 PAHs 总量的浓度范围为 221— 1.36×10^3 ng/L,流量加权平均值为 660 ng/L;枯水期污染水平较丰水期为重;致癌风险最大的五环 PAHs 全河段均有检出。

(2)PhA/AnT 与 FluA/Pyr 的比值判定辽河水中 PAHs 主要来源于燃料的高温不完全燃烧,个别断面来源于石油输入等非热解源。

(3)BaP/BghiP、BaA/Chr、InP/BghiP、BbF/BkF、FluA/(FluA + Pyr)、PhA/AnT 等特征指数的进一步分析表明,辽河水中 PAHs 热解源复杂,为机动车、煤、生物质等多种燃烧源。

参考文献

- [1] 胡国成,郭建阳,罗孝俊,等.白洋淀表层沉积物中多环芳烃的含量、分布、来源及生态风险评价[J].环境科学研究,2009,22(3):321—326.
- [2] 韩菲.水体沉积物中多环芳烃调查及防治[J].环境保护与循环经济,2007,27(2):28—32.
- [3] 刘国卿,张干,李军,等.珠江口南海近岸海域大气多环芳烃分布特征[J].海洋环境科学,2009,28(5):531—534.
- [4] 文毅,李宇斌,胡成.辽河流域水污染物总量控制管理技术研究[M].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [5] Seung S P, Young J K. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere [J]. Chemosphere, 2005, 59(2): 217—226.

- [6] Fabbri D, Vassura I, Sun C G, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterization [J]. Marine Chemistry, 2003, 84(1/2): 123—135.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 刘冰,甄宏.辽宁省重点污灌区的污染特征与环境风险研究[J].气象与环境学报,2008,24(3):67—71.
- [11] 韩菲.多环芳烃来源与分布及迁移规律研究概述[J].气象与环境学报,2007,23(4):57—61.
- [12] 韩菲,尚宏志,王英艺,等.辽东湾及国内外海湾多环芳烃污染研究进展[M]//中国环境科学学会论文集.北京:北京航空航天大学出版社,2009:544—547.
- [13] 宋玉芳,区自清,孙铁珩.土壤、植物样品中多环芳烃(PAHs)分析方法研究[J].应用生态学报,1995,6(1):92—96.
- [14] Masclat P, Bresson M A, Mouvier G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons emitted by power stations and influence of combustion conditions [J]. Fuel, 1987, 66(4): 556—562.
- [15] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAHs source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(4): 533—542.
- [16] Godfrey JT, Foster G D, Lippa K A. Estimated annual loads of selected organic contaminants to Chesapeake Bay via a major tributary [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(8): 2059—2064.

Pollution level and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Liaohe River

HAN Fei^{1,2} MA Xi-ping³ LIU Ying-ying³

(1. Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110031, China; 2. Liaoning Key Laboratory of Basin Pollution Control, Shenyang 110031, China; 3. School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Water samples were collected from 12 routine environmental monitoring sites of Liaohe River in August 2007 and November 2007, and the concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were simultaneously analyzed. The results show that the range of total PAHs concentration in Liaohe River are from 216 ng/L to 848 ng/L in high flow season and from 221 ng/L to 1360 ng/L in low flow season. The average concentrations in high flow season and in low flow season are 430 ng/L and 660 ng/L, respectively. Fuel-burning is the main source of PAHs in Liaohe River. The fuel source includes motor vehicles, coal and biomass and so on.

Key words: Liaohe River; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Pollution; Source apportionment

《气象与环境学报》征稿简则

《气象与环境学报》是由中国气象局沈阳大气环境研究所、辽宁省环境科学研究院主办的科技期刊,创刊于1984年,双月刊,国内外公开发行。主要报道气象、大气环境与生态环境基础研究和应用研究方面的创新性研究成果以及有新观点的综述性文章等,以促进国内外学术交流,繁荣我国气象与环境科学事业。欢迎国内外气象和环境领域科技工作者及有关院校师生赐稿。

来稿要求和注意事项

1. 来稿务必论点明确,文字精练,数据可靠,图表清晰。每篇论文(含图表)一般不超过8 000字,包括:题目(不超过20字),作者姓名、单位名称,城市名称,邮政编码,摘要(不超过300字),关键词(3—8个),正文,致谢,参考文献。英文摘要附在参考文献后面。**文稿末页请附作者电话号码、通信地址、E-mail 等信息,便于双方联系。**

2. 文稿务必做到清稿、定稿,用字规范、精练,量和单位符号、标点符号规范准确。

3. 摘要应包括研究目的、研究所用资料及实验研究方法、研究结果和结论等,一般不超过300字。摘要请用第三人称陈述性语言撰写。

4. 量和单位及数字用法等应符合国家标准。外文字母应注明文种、大小写、正斜体、黑白体。上下角标的字母、数码、符号和位置高低也应注明。

5. 表格采用三线表。插图(计算机绘图)须清绘,插图长度一般不超过13 cm,线条均匀。尽量采用黑白线条图(无底纹),坐标图应标出量和单位符号。照片要求图像清晰。

6. 引用他人成果的参考文献(公开发行)请注明出处。尚未公开发表的文献资料请勿引用。参考文献按在文中出现的顺序编号,将序号置于方括号内,并视具体情况将序号作为上角标注在文稿段落处。

期刊参考文献格式:作者(外文姓前名后;3人以上只列3人,后加“等”字)。题名. 期刊名,年份,卷号(期号):起讫页码。

专著文献格式:作者. 书名. 版次(初版不写). 出版地:出版单位,出版年份:起讫页码。

参考文献示例:

[1] 何金海,吴志伟,祁莉,等. 北半球环状模和东北冷涡与我国夏季降水关系分析[J]. 气象与环境学报,2006,22(1):1-5.

[2] 陈隆勋,朱乾根,罗会邦,等. 东亚季风[M]. 北京:气象出版社,1991:200-210.

[3] Xiao H, Zhou Q X, Liang J D. Single and joint effects of acetochlor nad urea on earthworm *Eisenia foelide* populations in phaozem[J]. *Environmental Geochemistry and Health*,2004,26(2):277-283.

[4] Cline W R. The economics of global warming[M]. Washington D C:Institute for International Economics,1992:26-50.

7. 来稿第一页地脚位置应附注该文属何种基金资助(基金号)和作者简介。作者简介包括作者姓名、性别、出生年、学位、技术职称和主要研究方向或从事何项业务工作。

8. 本刊编辑部对刊发稿有权进行删改处理;不同意本刊修删者请书面声明。

9. 本刊拒绝一稿多投,并请作者自留底稿;投稿后2—4个月内未接到本刊《刊用通知》者,请自行处理(可来电询问)。本刊对所刊发稿件收取版面排版费(约稿除外),酌付稿酬。

10. 《气象与环境学报》已被《中国期刊全文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国学术期刊(光盘版)》、《万方数据——数字化期刊群》和《中文科技期刊数据库》等数字化出版物收录;本刊所付稿酬包含光盘版稿酬和刊物内容上网服务报酬,不再另付。作者若不同意将其稿件纳入电子版本进行交流,请事先书面声明,本刊另作处理。

11. 来稿请登陆本刊远程投稿系统 <http://www.jme1984.net.cn>

通信地址:沈阳市沈河区文化路66号《气象与环境学报》编辑部;邮政编码:110016;

电话/传真:024-83893253;E-mail:lnqx@chinajournal.net.cn;

Notes网:编辑部/研究所/辽宁/CMA@CMA。