



北京大學

博士研究生學位論文

題目：中國多環芳烴的排放、大
氣遷移及肺癌風險

姓名：張彥旭
學號：10613826
院系：城市與環境學院
專業：地理學(環境地理)
研究方向：區域環境科學
導師姓名：陶澍 教授

二〇一〇年六月

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

中国多环芳烃的排放、大气迁移及肺癌风险

摘要

本研究基于多环芳烃各排放源排放因子的文献数据,建立了中国及世界多环芳烃排放因子数据库,并结合文献中的排放活动数据建立了中国及全球的多环芳烃排放清单。同时,还研究了多环芳烃排放的时空分布,分析了主要的排放源和排放谱构成;采用和修改了一个基于欧拉视角的大气迁移扩散模型CanMETOP(Canadian Model for Environmental Transport of Organochlorine Pesticides)对中国大气中多环芳烃的归趋和迁移进行模拟,该模型与一个多介质模型耦合,并以前文建立的公里分辨率的多环芳烃排放清单为输入数据,根据上述模型结果分析了中国境内多环芳烃的迁移和归趋,估算了中国及亚洲的多环芳烃输出和后续的跨太平洋输送;根据国内大气中多环芳烃的暴露浓度估计了中国人群呼吸暴露多环芳烃造成的肺癌风险。

结果表明,2003年中国向大气中排放的多环芳烃的总量为11.4万吨,其中生物质能源燃烧是中国环境中多环芳烃的最重要来源,对中国多环芳烃排放的贡献约为57%,其中秸秆占35%,薪柴占22%,其次是炼焦。2003年炼焦过程排放的多环芳烃占总排放的比例为28.1%。其后贡献较大的源依次是生活用煤、交通用油、秸秆焚烧,所占比例分别为6.8%、2.5%和2.5%。其他源仅占3.5%左右。中国多环芳烃排放存在显著的空间和季节分异。在空间上,中国多环芳烃的排放主要集中在华北、华东及西南地区,东部地区的平均排放密度比西部地区要高一个量级左右。在时间上,由于采暖耗能的影响,中国冬季多环芳烃排放量要远高于夏季。

2004年全球多环芳烃总排放为520 Gg/y,其中亚洲排放为290 Gg/y,占全球排放比例为55%。中国和印度分别排名第一和第二,其排放量分别为114 Gg/y和90 Gg/y。非洲、北美、欧洲、南美和大洋洲分别贡献了全球总排放的18.8%、8.0%、9.5%、6.0%和1.5%。美国排放量为32 Gg/y,排名第三。尼日利亚、印度尼西亚、巴西、巴基斯坦、刚果和俄罗斯分列第4到9位。生物质燃料燃烧和天然火灾是全球排放的最重要源,其贡献分别为56.7%和17.0%。其他重要的源包括消费品使用、交通油燃烧以及生活用燃煤,其比例分别为6.9%、4.8%和3.7%。工业活动仅排放了不到10%,其中炼焦排放最为重要(3.6%)。

本研究对大气迁移模型的模拟结果和实际观测值进行了比较验证,包括各介质浓度及相关介质间迁移通量。研究结果表明大气中多环芳烃浓度空间分布主要受排放和气象条件的影响。在山西、贵州、华北平原及四川盆地等高排放地区处各介质浓度均较高。中国排放的多环芳烃在西风带的影响下形成了一个向东的烟羽,从中国北部出发并深入到西太平洋。中国不同季节多环芳烃的迁移规律有显著的季节变化,冬季的迁移量要远大于夏季。本研究还计算了不同化合物在不同高度的平均迁移距离,发现其在高空的值要远高于在近地面。在西风带和东亚季风的影响下,2003年共有大约3800吨多环芳烃被大气迁移输出了国界,而其中有大约80%是向东侧输出的。中国多环芳烃输出主要集中在30°N附近,对输出贡献最大的区域为华北平原和西侧的山西等省市,其对中国多环芳烃总输出的贡献超过65%。

在平均气象条件下,东亚,包括中国排放的多环芳烃在西风带及位于欧亚大陆和北太平洋的一些半永久性气压中心的影响下,先被抬升到边界层以上,然后被向东输送到太平洋。位于20°N~50°N和70°E~140°E之间的区域的多环芳烃排放是北美地表多环芳烃浓度的最大贡献者。亚洲多环芳烃输出具有显著的季节变化,冬春季显著高于夏秋季节,变化幅度接近1个数量

级，排放、OH自由基浓度、温度以及相关的气压系统的季节性移动均是上述季节变化的重要原因。亚洲输出的多环芳烃很少到达北美地面，造成的年均的地面BaP浓度仅为1~20 pg/m³之间，并有显著的空间差别。但在特殊的气象条件下，通常与中纬度气旋有关，亚洲或中国排放的多环芳烃能在特定时间和位置引起北美地面多环芳烃浓度的显著升高。中国多环芳烃输出和跨太平洋输送具有显著的年际变化，并与PNA和SOI等气候指数有显著相关关系。

中国2003年地表的BaP等效毒性当量浓度为2.43（半内四分位范围为1.29~4.50，IR）ng/m³。由于排放和人口在空间分布上的相似性，人口加权的BaPeq浓度增加到7.64（IR, 4.05~14.1）ng/m³。约5.8%（IR, 2.0%~11%）的领土和30%（IR, 17%~43%）的人口，对应着56（IR, 19~110）万km²的领土，及4（IR, 2.3~5.7）亿的人口，暴露于超过国家标准的多环芳烃水平。本研究还建立了与多环芳烃呼吸暴露导致肺癌过程中有关的基因易感性分布，发现半数人口的基因易感性在平均值的35%和280%之间，最具易感性的5%人口的易感性是普通人群的10倍以上，同时，易感性最低的5%人口的易感性则只有普通人群的7.7%。在考虑到呼吸率及基因易感性的差异后，由于这些分布都是非对称的，中国多环芳烃呼吸暴露导致的平均人群风险可归因度百分比（PAF）增长到了1.6%（IR, 0.91%~2.6%），中国多环芳烃呼吸暴露导致的额外肺癌发病率为 0.65×10^{-5} 。由于较大的空间变异，中国东部的肺癌风险要远高于西部，并在一些土法炼焦观察到极高的超过44%PAF值。

关键词：中国, 多环芳烃, 排放清单, 大气迁移, 呼吸暴露, 易感性, 肺癌风险

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China: Emission, Atmospheric Transport and Lung Cancer Risk

Abstract

Based on the emission factors of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) collected from published literatures, this study built up a database of PAHs emission factors for both China and globe. Emission inventories then were set up for China and globe on the basis of the emission factor database and emission activity data. This study also investigated the spatial distributions and time variances of the PAHs emission in both China and globe, and analyzed the major emission sources and compounds species profiles.

Quantitative relationships among social, economic and climate parameters and energy consumption for Chinese provinces, provide data for regression models estimate rates of energy consumption and emission of PAHs by county or $1\text{km}\times 1\text{km}$ grids. Regression models were used for emission activities with surrogate data as independent variables. Models were validated using available energy data of randomly selected counties of China from the literature. Based on these models, the emission inventories were interpolated into higher spatial resolution, i.e. by county and $1\text{km}\times 1\text{km}$ for China emission inventory, and by $1^\circ\times 1^\circ$ for global emission inventory. Similarly, regression models were developed based on the provincial energy consumption data to calculate the monthly proportions of residential energy consumption to the total year volume. This model was also validated by comparing with survey and statistical data. With this model, a PAHs emission inventory with seasonal variation was developed.

An Euler atmospheric transport model (CanMETOP) coupled with a fugacity based multimedia model was applied and validated to calculate the atmospheric transport and multimedia fate of PAHs in both China and on globe. The atmospheric transport pattern of PAHs among different regions of China and the outflow of PAHs from China were investigated. The transpacific transport of PAHs emitted from Asia, including China was discussed with detail.

Additionally, the model calculated ambient air concentrations of PAHs at the ground level in China based on a high-resolution emission inventory were used to evaluate lung cancer risk of Chinese population due to inhalation exposure to PAHs. Uncertainties of the transport model, exposure and risk analysis were assessed using Monte Carlo simulation taking into consideration of variations in PAH emissions, aerosol and OH radical concentrations, dry deposition velocity, respiration rate and individual susceptibility.

The result shows that the total quantity of 16 PAHs emitted from China was 116,000 tons in 2003, with indoor straw and firewood combustion, coke production, domestic coal combustion and traffic oil combustion as the most important sources (57%, 28%, 6.8% and 2.5%, respectively). Great spatial variance exists for PAHs emission in China. The PAHs emission density is much higher in eastern China than that in western China, and concentrates at North China Plain, Southeast China and Sichuan Basin. The total PAHs emission increased continuously for four decades starting from 1950, but fluctuated since 1990 due to variations in the coke production.

The PAHs emissions were larger in the winter than in the summer, with a difference of about 1.3 folds between the months with the largest and the smallest emissions.

It was estimated that the total global atmospheric emission of these 16 PAHs in 2004 was 520 Gg/y with biofuel (56.7%), wildfire (17.0%) and consumer product usage (6.9%) as the major sources, and China (114 Gg/y), India (90 Gg/y) and United States (32 Gg/y) were the top three countries with the most PAHs emissions. Globally, benzo(a)pyrene accounted for 0.05% to 2.08% of the total emission with relatively higher percentages in developing countries. The emission density varied dramatically from 0.0013 kg/km²y in Falkland Islands to 360 kg/km²y in Singapore with a mean value of 3.98 kg/km²y. It was revealed that the atmospheric emission of PAHs were positively correlated to gross domestic production and negatively correlated to average income. A linear bivariate regression function can fit the emission data well.

The results showed that the spatial distributions of PAHs levels in atmosphere are greatly controlled by emission and meteorological conditions. Elevated concentration levels in both atmosphere and soil were observed in Shanxi, Guizhou, North China Plain, and Sichuan Basin for the high emission density there, and an extinct plume started from northern China and swept to the Western Pacific Ocean was observed in the annual average atmosphere concentration map. Significant seasonal variation was found for the transport pattern of PAHs in China with greatly elevated transport flux in winter. About 3800 tons of PAHs were transported out of China in 2003 through atmospheric pathways with about 80% of them transported through the eastern boundary China. The eastward outflow lays between 27°N and 40°N at a height of about 1000 m. The average transport distance (*ATD*) of PAHs were also calculated and larger *ATD* values were found at the mid- and high troposphere (about 800~1400 km at the height of 7000 m).

Transpacific transport is elevated during spring and winter with transport flux ~10 times larger than that in summer and autumn. It was revealed that the variances of emission, OH radical concentration, temperature and the displacement of related semi-permanent pressure systems are important factors influencing the transpacific transport. The annual averaged near ground BaP concentration elevated by Asia BaP emission is only about 1~20 pg/m³. Under special meteorological conditions, for instance, influenced by midlatitude cyclones, the transpacific transport is largely enhanced. Significant annual variance exists for transpacific transport, and it is found that the transpacific transport is correlated with *PNA* and *SOI*.

The average concentrations of total PAHs and benzo[a]pyrene equivalent concentration (BePeq) were 200 (106~370 as interquartile range, IR) ng/m³ and 2.43 (IR, 1.29~4.50) ng/m³, respectively. It was estimated that 5.8% (IR, 2.0~11%) of territory where 30% (IR, 17~43%) of population live, exceeded the national standard for ambient BePeq of 10 ng/m³. Taking into consideration of variations in exposure concentration, respiration rate and susceptibility, the overall population attributable fraction (*PAF*) for lung cancer due to inhalation exposure to PAHs in China was 1.6% (IR, 0.91~2.6%). Over 7.1% (IR, 3.8~12%) of Chinese population had a *PAF* value higher than 5%, while extremely high *PAF* of over 44% can be seen in several isolated locations where small-scale coke oven were operating.

Keywords: China, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Emission inventory, Atmospheric transport, Inhalation exposure, Genetic susceptibility, Lung cancer risk

目 录

第一章 前言	1
1.1 研究意义	1
1.2 研究目的	3
1.3 内容简介	3
第二章 研究进展	5
2.1 多环芳烃简介	5
2.2 多环芳烃排放源及排放清单状况	7
2.3 中国环境中多环芳烃污染	9
2.4 多环芳烃的毒性	10
2.5 多环芳烃的暴露模拟	13
2.6 多环芳烃的迁移及模拟	15
第三章 研究方法	17
3.1 排放清单的建立	17
3.2 多介质模型耦合的大气扩散模式	18
3.2.1 大气扩散模型	19
3.2.2 基于逸度的多介质模型	20
3.2.3 模型不确定性估计	22
3.3 肺癌风险评价	22
3.4 数据处理方法及软件	23
第四章 中国多环芳烃排放清单	25
4.1 排放因子数据库及秸秆燃烧排放因子测定	25
4.2 中国2003年多环芳烃排放清单更新	30
4.3 中国2003年县级多环芳烃排放清单	31
4.4 中国2003年公里分辨率排放清单	36
4.5 中国排放清单的不确定性	37
4.6 中国多环芳烃排放的年际变化	37
4.7 中国多环芳烃排放的季节变化	39
4.8 中国清单推广：全球多环芳烃排放清单	42
4.9 小结	50

第五章 中国多环芳烃的迁移和归趋	51
5.1 模型验证	51
5.1.1 大气浓度验证	51
5.1.2 其他介质浓度及迁移通量验证	56
5.2 中国环境中多环芳烃的空间分布	56
5.3 国内各区域间的输送特征	62
5.4 迁移模型的不确定性	65
5.5 小结	65
第六章 中国及亚洲多环芳烃的输出	67
6.1 中国排放多环芳烃的输出	67
6.2 全球传输模型及验证	69
6.3 背景传输	69
6.4 亚洲及中国源排放在北太平洋的贡献	71
6.5 输出的季节变化	71
6.6 输出量及北美浓度	72
6.7 偶发式输送及机理	73
6.8 中国多环芳烃输出的年际变化	74
6.9 小结	76
第七章 中国环境大气多环芳烃呼吸暴露的肺癌风险	77
7.1 BaP等效当量浓度	77
7.2 暴露评价及与标准对比	83
7.3 基因易感性及呼吸率变化	84
7.4 多环芳烃呼吸暴露肺癌风险评价	86
7.5 政策讨论	87
7.6 小结	89
结 论	91
参 考 文 献	93
致 谢	111

插图

2.1	16种USEPA优控PAHs的结构及名称	5
3.1	建立多环芳烃排放清单的技术路线示意图	19
3.2	本研究使用的多介质模型耦合的大气扩散模型的整体结构	19
3.3	本研究计算肺癌风险的技术路线	23
4.1	排放因子变化范围及频率分布	28
4.2	2003年中国16种多环芳烃总排放种各源所占比例	31
4.3	左：生活用煤消耗量与年均温 (T_{mean}) 的相关关系；右：生活用煤消耗量模型预测值与实际值比较	33
4.4	工业用煤、工业用油和交通用油消耗量与GDP ₂₃ 的关系	33
4.5	生物质消耗量与农村人口 P_{rural} 的关系	34
4.6	野外秸秆焚烧量、石油精炼及汽油分配与农村地区人均收入、第二、三产业GDP之间的关系	34
4.7	模型预测值与真实能源消耗量的对比。从左至右分别为工业用煤、工业用油和生物质燃烧	35
4.8	中国多环芳烃排放密度（单位面积排放量）的空间分布	35
4.9	中国多环芳烃主要排放源的空间分布。从左至右依次为生物质燃烧、生活用燃煤和炼焦	36
4.10	1×1km ² 分辨率的中国多环芳烃排放密度空间分布图	37
4.11	不同多环芳烃排放源的RVI值，并给出了总不确定性（绿色）、仅考虑排放活动（蓝色）和仅考虑排放因子（黄色）的RVI值。图中简写说明见正文	38
4.12	中国多环芳烃主要排放源排放活动（左）及多环芳烃排放（右）的变化：1950-2005年	39
4.13	中国各省人均生活用能源消耗及当地年均温的关系	41
4.14	模型预测的各月能源消耗比例和实际值的比较，a: 吉林省的调查数据；b: 北京统计局公布数据（JFM: 1-3月；AMJ: 4-6月；JAS: 7-9月；OND: 10-12月）	41
4.15	中国多环芳烃逐月排放量（a: 总排放；b: 各源排放）	41
4.16	中国各季节多环芳烃排放的空间分布，各排分别为室内生物质燃料燃烧，生活用燃煤及野外焚烧（包括野外人为秸秆焚烧和天然火灾），各列从左至右分别为春、夏、秋、冬	43
4.17	本研究估计的各国多环芳烃排放量与文献报道值比较。从左至右分别为：美国各源多环芳烃排放，英国各主要源多环芳烃排放量，欧洲36国4种多环芳烃（BaP、BbF、BkF、IcdP）排放量，以及10个前苏联国家6种多环芳烃（BaP、BbF、BkF、BghiP、FLA、IcdP）排放量	44
4.18	世界各源多环芳烃排放的不确定性（包括总不确定性以及来自排放因子和排放活动的贡献），图中简写说明见正文	45

4.19	全球及代表性国家, 包括中国、印度、巴西、苏丹和美国多环芳烃排放的源贡献	46
4.20	全球多环芳烃排放的化合物谱, 右上角区域为高环多环芳烃所占比例	46
4.21	全球多环芳烃排放密度的空间分布 (包括单位面积、人均及单位GDP的排放量)	47
4.22	全球多环芳烃各主要源排放的空间分布 (从上至下分别为生物质燃料、消费品消费及天然火灾)	48
4.23	对数转换的多环芳烃总排放 ($\lg E$) 和GDP ($\lg GDP$) 之间的关系 (A); 上述模型残差与人均收入的关系 (B); 以及建立的双变量模型的模拟值 ($\lg E_{pred}$) 与实际计算值 ($\lg E_{calc}$) 之间的关系 (C)	49
4.24	全球BaP排放的空间分布, 对数尺度	49
5.1	模型模拟多环芳烃浓度与实测值的对比	51
5.2	Gosan站点多环芳烃观测浓度和模拟值的对比	55
5.3	Gosan站点在特定时期的反向轨迹, 在这些时刻模型显著低估该地多环芳烃浓度, 其与轨迹来自日本和韩国或其它海面有关	56
5.4	模型模拟的多环芳烃土壤浓度及干沉降通量和实测值的对比	56
5.5	中国地表BaP的年均浓度的空间分布	57
5.6	中国地表除BaP外的多环芳烃年均浓度的空间分布	58
5.7	中国多环芳烃大气柱浓度 (a、b和c), 总 (干/湿) 沉降通量 (d、e和f), 表层土壤浓度 (g、h 和i) 及表层海水浓度 (j、k和l), 以及大气多环芳烃垂直剖面 (m、n and o)。为简便起见, 本研究仅列出了3种代表性化合物 (NAP、PYR和BaP)	61
5.8	相对变异指数 (RVI) 和饱和蒸汽压的关系 (左), 以及平均持久性指数 (API) 和多环芳烃大气总去除速率的关系 (右)	62
5.9	夏季 (a、c) 和冬季 (b、e) 季节平均的水平 (a、b 和c) 和垂直 (d、e 和f) 的BaP迁移通量, 以及相应的年均值 (c、f)。对于垂直迁移通量, 正值 (负值) 分别代表向上 (向下) 的输送	63
5.10	中国多环芳烃在不同高度的平均迁移距离 (a) 以及不同高度处BaP平均的经向 (b) 和纬向 (c) 的迁移通量速率	64
5.11	中国不同区域大气中多环芳烃的来源, 饼图给出了各区域排放对某一特定区域大气多环芳烃浓度的贡献, 作为例证, 本图仅给出了BaP的浓度贡献, 参考高度为1200 m	64
5.12	蒙特卡罗模拟得出的全国地表平均浓度的频率分布, 横轴为对数转换后的浓度	65
6.1	中国BaP输出的变化; a) 不同纬度处输出量与对应的国内该纬度的多环芳烃排放量对比; b, c,和d分别为120°E、130°E 和140°E处的平均纬向迁移通量	67
6.2	中国不同区域多环芳烃迁移和输出路径比较。为简单起见, 本图仅列举了排放较为重要的几个地区。中国分区图见左上角	68
6.3	全球迁移模型模拟值与观测值的对比	70
6.4	太平洋上空多环芳烃年均浓度。a) 2004年3000 m高度处BaP的年均浓度; b) 25~55°N平均的经向平均浓度随高度和经度的变化。为便于对比, 本图也给出了对应的风场。其中垂直风速是放大1000倍的结果	71
6.5	不同区域排放对北美地表平均浓度的贡献以及各区域BaP排在1200 m高度导致的浓度增量的空间分布。a: 10°格点; b: 北亚; c: 东亚; d: 印度支那半岛; e: 东南亚; f: 南亚; g: 西亚	72

6.6	2004年亚洲多环芳烃跨太平洋输送的季节变化, 作为例证, 本图给出了1月和7月的平均浓度场及风场。其中浓度场的色带与图6-5相同	72
6.7	2004年由于亚洲排放导致的北美地表10 m高度处的BaP浓度增量的空间分布 . . .	73
6.8	2002-5-12日传输事件前后的浓度和风场的空间分布	74
6.9	1948~2007年间亚洲排放多环芳烃跨太平洋输送的年际变化及其与相关的气候指数 (<i>PNA</i> 、 <i>SOI</i>) 的关系	75
7.1	插值后中国多环芳烃浓度与观测值的对比, 包括颗粒态CHR、BbF、BkF、DahA、IcdP和BghiP以及16种多环芳烃的总量	77
7.2	年均BaP _{eq} (ng/m ³) 浓度的空间分布	81
7.3	人口加权后的年均地表BaP _{eq} 浓度的空间分布 (左), 以及该浓度基于面积 (蓝色) 和人口 (褐色) 的累计分布概率 (右)。虚线给出了不确定性范围, 红线分别给出了BaP _{eq} 的中国国家标准 (10 ng/m ³) 及WHO标准 (1 ng/m ³)	83
7.4	DNA加合物的浓度水平与具有风险的基因型数目的回归关系 (左), 以及由此计算出的人群易感性指数的频率分布曲线 (右)	85
7.5	中国人群中因多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌风险的PAF值的人群累计频率分布 (褐色), 虚线为其不确定性范围, 本研究采用了半内四分位数范围作为表征。作为对比, 本研究也列出了不考虑易感性和呼吸率变异的情形 (蓝色)	86
7.6	中国多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌风险的PAF值的空间分布	86

表 格

2.1	16种US EPA优控PAHs的名称及物理化学性质 (Mackay et al., 1992)	6
2.2	当前文献中发表的多环芳烃排放清单	9
2.3	国内外部分城市和地区大气中的PAHs	10
2.4	国内外部分区域表层土壤中PAHs含量	11
2.5	IARC对含有多环芳烃的混合物以及职业暴露对人体的致癌性评价	12
2.6	IARC和WHO对不同多环芳烃化合物的致癌性评价	13
2.7	文献中报道的多环芳烃呼吸暴露和肺癌发病/死亡之间剂量效应关系的流行病学研究	14
3.1	本研究涉及的排放源及分类	18
4.1	Xu et al. 建立的排放因子数据库	25
4.2	本研究收集的排放因子, 对于较大样本量的排放源, 本表列出了几何均值; 而对于样本量较小的排放源, 本表仅列出了中位数	27
4.3	本研究收集的多环芳烃排放因子的变异程度, 由于排放因子呈对数正态分布, 本研究先对其取自然对数, 然后计算其标准差	29
5.1	模型模拟及观测浓度的平均值、标准差、变异系数及误差倍数 (EQ)	52
5.2	本研究中涉及各站点模型模拟及观测浓度的对比	53
5.3	模型模拟中国多环芳烃浓度的统计值, ng/m^3	59
7.1	插值后中国国内多环芳烃浓度及实测浓度的若干统计量对比	78
7.2	本研究中涉及各站点模型模拟及观测浓度的对比	79
7.3	中国各多环芳烃化合物的等效毒性当量 (TEFs) 及BaP等效浓度 (BaP _{eq})	82
7.4	人口加权的多环芳烃浓度、不同化合物的等效毒性当量 (TEFs) 以及BaP等效毒性浓度 (BaP _{eq})	82
7.5	BaP不同源对排放、呼吸暴露以及人口加权的暴露量的贡献比例	84
7.6	本研究涉及的8个肺癌相关基因的13组多态性数据	85
7.7	实际肺癌发病率与模拟因多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌发病率的对比	88

第一章 前言

1.1 研究意义

多环芳烃 (PAHs) 是指分子中含有两个或两个以上苯环以稠环形式连接在一起的碳氢化合物。PAHs类物质种类繁多, 迄今已发现有200多种PAHs。多环芳烃是持久性有机污染物的一种, 因具有持久性、毒性及长距离迁移能力, 其研究近年来备受科学界和政府决策部门的关注 (UNECE, web; UNEP, 2003)。本研究拟从中国多环芳烃的大气排放、大气迁移及多介质归趋, 以及环境呼吸暴露对中国人群造成的肺癌风险等几个方面探讨, 下文将分别说明。

环境中多环芳烃主要来源于人类活动, 主要包括各种燃烧过程, 如能源消耗、垃圾焚烧等; 各种工业生产过程, 如炼焦、电解铝、石油精炼等。一些自然过程也会产生多环芳烃, 主要包括森林火灾和火山喷发等 (Tsibulsky, 2001)。由于中国是一个发展中国家, 能源结构以煤为主, 并且生物质能源在农村被广泛使用 (NBSC, 2005)。这些能源种类与石油和天然气等能源相比, 多环芳烃的排放因子会高得多。此外, 由于相关生产工艺落后, 并缺乏必要的环境保护措施, 或措施不足, 也会产生更高的排放量。因此, 中国多环芳烃的排放量较高, 并且主要来源也与发达国家有较大差异。

生物质能源主要包括农村地区秸秆和薪柴的直接燃烧, 由于中国农村商品化能源比例所占不高, 农村生活用能很大一部分使用生物质能源, 据统计1980年中国农村地区生活用能中, 生物质能源约占84.4%, 该比例逐年下降, 但到1995年仍占65.7% (NBSC, 2005)。由于农村居民使用的炉灶燃烧效率较低, 燃料燃烧不充分, 排放因子较高 (Xu et al., 2006), 因此, 生物质能源燃烧的多环芳烃排放量极大。

由于中国是世界焦炭产量最高的国家, 2005年中国共生产焦炭2.43亿吨, 约占全世界的60%, 加之中国目前土法炼焦还占了较大比例, 2005年土焦产量在1000万吨左右, 约占当年产量的4.1%, 这一比例在以前会更高 (NBSC, 2005), 如2003年土法炼焦所占比例达到全部产量的26% (Liu, 2005)。由于土法炼焦污染严重, 尽管其只占全部焦炭产量的较小部分, 但占总多环芳烃排放量的比例却比机制炼焦的比例高很多。

通过汽车尾气排放的多环芳烃在发达国家占有较高的比例, 但在发展中国家中所占比例不高, 这主要是由于其他污染源的排放量太高, 掩盖了交通油的贡献, 但在城市地区, 交通油所占比例较高 (Xu et al., 2006)。秸秆焚烧主要指将秸秆等农业废弃物直接在田间焚烧, 这主要发生在产粮区、富裕区域或能源产区, 这些地区的秸秆产量都高于当地对秸秆的需求, 从而被直接焚烧, 其中也有一部分秸秆因农事紧张来不及处理而被焚烧 (曹国良等, 2006)。

由于能源结构的优化和环境保护措施的进步, 近年来发达国家大气中的PAHs水平有了显著下降 (Coleman et al., 1997; Jacob et al., 1997; Menichini et al., 1999; Schauer et al., 2003; Sun et al., 2006)。但由于人口持续增长, 以及快速城市化和工业化, 以中国和印度为代表的发展中国家的多环芳烃排放乃至大气浓度水平却持续增加 (Xu et al., 2006)。据认为, 近年来中国快速工业化引起的PAHs排放增加抵消了俄罗斯上世纪90年代初的工业衰退 (Becker et al., 2006; Xu et al., 2006), 从而导致了北极地区大气中的PAHs在上个世纪90年代前期有一定下降后近年来呈持平趋势 (Becker et al., 2006)。

近年来国内学者也进行了大量的观测, 对若干城市大气环境中的PAHs污染展开了监测工作 (Cheng et al., 2007; Cui and Wen, 2003; Dai et al., 2006; Diao et al., 2005; Du and Liu, 2006; Feng et al., 1999; Guo et al., 2003; Guo et al., 2004; Guo et al., 2003; He et

al., 2005; Lin et al., 2005; Niu et al., 2005; Pen et al., 2000; Pen et al., 2003; Tan et al., 2006; Tang et al., 2005; Wan et al., 2006; Wang et al., 2006; Wang, 2002; Wu et al., 2005; Ye et al., 2006; Zhang et al., 2004a; Zhou et al., 2005)。研究表明, 国内城市大气环境中存在广泛的PAHs污染。总体上, 北方城市的污染程度高于南方城市, 国内城市显著高于欧美的工业城市。由于如此巨大的多环芳烃排放量和极其严重的多环芳烃污染, 非常有必要建立中国多环芳烃排放的清单并了解其变化趋势。

多介质模型被广泛用于模拟有机污染物的迁移和归趋 (Beyer et al., 2000; Lang et al., 2007; Tao et al., 2003; Wania, 2003; Wania and Dugani, 2003; Wania and Mackay, 1995), 其优点在于能识别关键环境过程和总体把握污染物归趋和迁移的规律。但由于其均匀混合的假设, 不能准确刻画相内迁移 (MacKay, 1991; Wania and Mackay, 1993), 但是相内污染物的迁移对于总体把握污染物质的迁移和归趋也非常重要 (UNECE, web)。对多环芳烃来说, 大气迁移尤为重要 (Lang et al., 2008)。地球大气环流状况对多环芳烃的迁移起着重要作用。此外沉降以及地气交换过程也有较大影响, 有研究者针对半挥发性物质的迁移方式提出了诸如蛙跳以及冷凝效应等假说, 来解释这类污染物质的全球迁移及分布规律 (MacKay, 1991), 单纯用多介质模型是很难准确定量地对这些问题进行研究。

另一方面, 大气扩散模式在污染物迁移模拟方面, 应用也很广泛 (Bey et al., 2001; Li et al., 2001; Liang et al., 2004; Ma et al., 2004; Ma and Li, 2006; Ma et al., 2007; Ma et al., 2005; Ma et al., 2005; Selin et al., 2008; Wang et al., 2004)。其原理是基于质量守恒方程, 并使用数值方法对其进行求解, 该类模型能清楚的模拟污染物质的空间分异以及迁移路径。但是这些模型的缺点在于, 对不同介质间的迁移和转化刻画得不够精细。因此, 有必要将两者的优点结合在一起, 从而对中国多环芳烃的迁移和归趋进行细致的模拟。

对于多环芳烃的呼吸暴露和肺癌之间的因果关系, 目前已经有很多的流行病学研究工作开展, 最早的可以追溯到上世纪70-80年代 (Armstrong et al., 2004)。在这些研究中, 研究者多是采用队列研究, 主要针对职业暴露, 并且主要集中在炼焦、炼铝以及相关行业。这些研究的结果表明这两者之间有确切的因果关系 (Armstrong et al., 2004; Bostrom et al., 2002)。另一方面, 针对非职业暴露的流行病学研究非常缺乏, 文献中报道的唯一研究针对中国宣威农村地区, 考察了居民室内使用烟煤作为能源与当地肺癌发病率之间的关系, 并且也在煤烟暴露和肺癌之间建立了因果关系 (Gibbs, 1997)。

从上个世纪70年代以来, 中国人群肺癌发病率及死亡率都快速上升, 从70年代的大约 7×10^{-5} 增长到了2005年的大约 50×10^{-5} (Zhao et al., 2006)。与此同时, 中国城市和农村的大气污染也愈加严重 (Zhao et al., 2006)。但有研究表明, 由于无法排除其他混杂因素的影响, 其中最重要的混杂因素是中国人群吸烟率的增加 (Jiang et al., 2008), 所以目前的流行病学数据还很难在这两者之间建立确定的因果关系,

个体易感性对个体肺癌发病率有较大影响 (Bostrom et al., 2002)。多环芳烃进入人体后经过了复杂的代谢和反应过程, 其在人体内首先被活化, 然后才能成为亲电试剂和DNA相结合引起肿瘤, 与此同时, 人体内有多种DNA修复酶, 能修复多环芳烃导致的DNA损伤 (Hassett et al., 1994; Hosgood et al., 2007; Hou et al., 2002; Hu et al., 2004; Kiyohara et al., 2002; Matullo et al., 2003; Persson et al., 1999; Qiu et al., 2008; Shi et al., 2008; Ye et al., 2006; Yin et al., 2001; Zienolddiny et al., 2006)。一系列酶参与了上述这些过程, 由于这些酶的活性在不同的个体内有不同的水平, 进而影响该个体的易感性。这些酶的活性与人体内调控这些酶的基因的多态性密切相关 (Bostrom et al., 2002)。因此, 调控这些酶的基因的多态性分布是影响个体之间易感性的重要原因。但由于需要较大的数据量, 尤其是多基因之间的协作目前还不清楚, 当前流行病学研究大多还是针对单基因 (Vineis, 2004), 因此目前还没有人群易感性分布的定量结果, 仅有一些研究者提出了一些定性的假设 (Vineis, 2004)。本研究试图建立一个至少是半定量的易感性的人群分布情况, 并研究其对中国人群肺癌发病率的影响。

1.2 研究目的

1. 建立一个系统和详细的中国多环芳烃排放清单，具体目标包括：

- 1) 估算中国多环芳烃的年排放量；
- 2) 弄清中国多环芳烃排放的主要来源；
- 3) 计算不同多环芳烃化合物组成结构；
- 4) 分析中国多环芳烃排放的空间分布格局；
- 5) 了解1949年以来中国多环芳烃排放的年际变化及季节变化；
- 6) 改进排放清单的空间分配方法；
- 7) 分析中国多环芳烃排放的不确定性；
- 8) 尝试将中国排放清单的方法向全球推广。

2. 开发多介质模型耦合的大气扩散模型，并解决如下问题：

- 1) 计算各介质中多环芳烃的的存量及浓度；
- 2) 了解国内各区域间多环芳烃的输送特征；
- 3) 系统评价各介质之间的分配和交换过程及其空间分异；
- 4) 计算中国多环芳烃的输入，即周边区域对中国的影响；
- 5) 估计中国多环芳烃的输出；
- 6) 评估迁移模型结果的不确定性。

3. 试图定量评价多环芳烃呼吸暴露对肺癌的归因度比例，了解多环芳烃空气污染和肺癌之间的关系，并解决如下问题：

- 1) 尝试使用符合流行病学规范的风险表征手段；
- 2) 在全国尺度上定量评价呼吸暴露PAHs的健康风险；
- 3) 风险的空间分布；
- 4) 风险的不确定性；
- 5) 个体差别对人群风险的影响；
- 6) 评估减排效果。

1.3 内容简介

1. 建立多环芳烃的排放清单；建立和调试多介质模型耦合的大气迁移模式；评价多环芳烃呼吸暴露导致的人群肺癌风险；相关的数据处理方法和使用的各种软件。

2. 中国多环芳烃排放清单的研究结果：排放因子数据库的建立，包括文献收集以及本研究组的相关结果；2003年中国多环芳烃的总排放量、不同化合物的排放量、不同源的贡献，以及1950-2005年的变化状况；在国家级排放清单的基础上，给出中国县级排放清单的结果；将省级、县级的排放清单的方法推广，建立精确至平方公里分辨率的多环芳烃排放清单；估计上述清单的不确定性和中国多环芳烃排放的季节变化；本研究将中国多环芳烃排放清单涉及的排放因子数据库推广，建立初步的全球多环芳烃排放清单。

3. 在建立的中国多环芳烃排放清单的基础上，描述使用多介质模型耦合的大气迁移模型对中国多环芳烃的迁移和归趋的模拟结果。具体包括中国范围内多环芳烃在各介质中的浓度的模型结果与观测的对比；中国多环芳烃各介质浓度的空间分布特征；国内不同区域排放的多环芳烃的迁移和运输；各介质之间分配和交换过程；上述迁移模型的不确定性的初步估计。

4. 计算中国和亚洲排放的多环芳烃向西太平洋的输出和向北美的输送。首先估计了亚洲及中国的多环芳烃排放源对西太平洋及北美洲地表和高空多环芳烃浓度的贡献；分析了平均状况下中国和亚洲排放的多环芳烃向北太平洋和北美的输送状况；分析了输出的季节变化及相关的机理；估算了输送量和对北美地表浓度的贡献；研究了亚洲排放多环芳烃向北美的偶发式输送；最后，给出中国及亚洲多环芳烃输出的年际变化及与相关气候指数的关系。

5.估计中国环境大气多环芳烃呼吸暴露及导致的肺癌风险。首先将模拟得到的中国地表多环芳烃浓度与国家标准进行对比,得到了超标的面积和人口数量;其次建立了肺癌易感性和呼吸率的人群分布;然后评价了中国环境大气多环芳烃呼吸暴露的肺癌风险,包括空间分布、不确定性,及易感性的影响等;最后讨论其他暴露途径,农村室内大气多环芳烃污染,以及减排的效果评价。

第二章 研究进展

2.1 多环芳烃简介

多环芳烃是指分子中含有两个或两个以上苯环以稠环形式连接在一起的碳氢化合物。PAHs类物质种类繁多，迄今已发现有200多种。环境研究中经常关注的是16种母体多环芳烃，因其较高的环境含量而被美国环保局（USEPA）列为优先控制污染物（USEPA, 1999），其分子结构和名称见图2.1，常见理化参数包括沸点、熔点、溶解度、饱和蒸汽压、亨利常数以及辛醇-水分配系数等列于表2.1（Mackay et al., 1992）。由表2.1可见，不同PAHs的理化性质差别

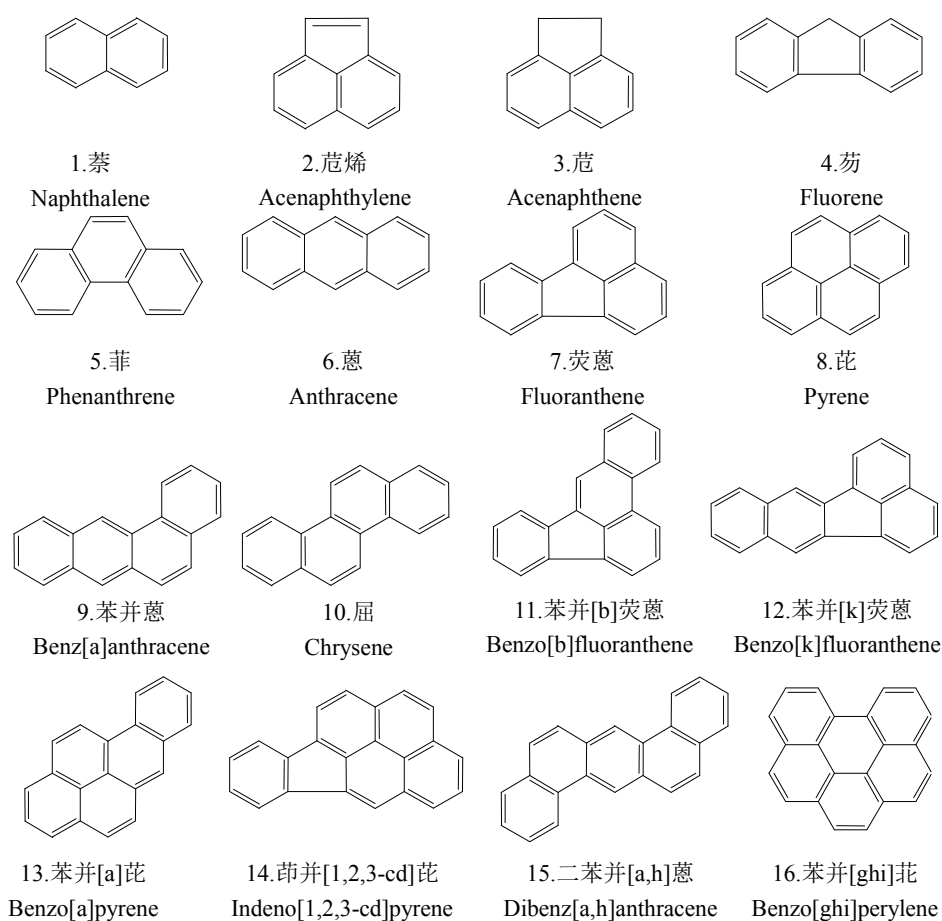


图 2.1: 16种USEPA优控PAHs的结构及名称

较大，苯环数从2环到6环，分子量也相应的在128到276之间。大体而言，根据PAHs类物质环数和分子量的不同，可以将PAHs区分为低环和高环，以及中间的过度中环三类。低环PAHs表现为较强的挥发性和水溶性。相反，高环PAHs则较难挥发，溶解度较小，更易与有机质结合。

表 2.1: 16种US EPA优控PAHs的名称及物理化学性质 (Mackay et al., 1992)

中文名称	简称	苯环数	分子式	分子量	B.P.	M.P.	S	Vp	H	lgKow
萘	NAP	2	C ₁₀ H ₈	128.18	209	80	31.5	1.1 × 10 ¹	43.0	3.37
萘烯	ACY	2	C ₁₂ H ₈	152.20	290	124	3.93	8.9 × 10 ⁻¹	11.55	4.00
芘	ACE	2	C ₁₂ H ₁₀	154.20	252	108	3.93	2.9 × 10 ⁻¹	24.0	3.92
芘	FLO	2	C ₁₃ H ₁₀	166.23	276	119	1.98	8.0 × 10 ⁻²	8.50	4.18
菲	PHE	3	C ₁₄ H ₁₀	178.24	326	136	1.15	2.5 × 10 ⁻²	4.0	4.57
蒽	ANT	3	C ₁₄ H ₁₀	178.24	326	136	0.075	1.1 × 10 ⁻³	6.0	4.54
荧蒽	FLA	3	C ₁₆ H ₁₀	202.26	369	166	0.206	1.1 × 10 ⁻³	0.659	5.22
比	PYR	4	C ₁₆ H ₁₀	202.26	369	166	0.132	5.5 × 10 ⁻⁴	1.10	5.18
苯并[a]蒽	BaA	4	C ₁₈ H ₁₂	228.30	400	177	0.009	1.5 × 10 ⁻⁵	0.102	5.91
屈	CHR	4	C ₁₈ H ₁₂	228.30	400	177	0.002	6.1 × 10 ⁻⁷	0.106	5.86
苯并[b]荧蒽	BbF	4	C ₂₀ H ₁₂	252.32	461	209	0.002	2.1 × 10 ⁻⁵	0.054	5.80
苯并[k]荧蒽	BkF	4	C ₂₀ H ₁₂	252.32	430	194	0.0008	1.3 × 10 ⁻⁷	0.111	6.00
苯并[a]比	BaP	5	C ₂₀ H ₁₂	252.32	461	209	0.004	7.5 × 10 ⁻⁷	0.009	6.04
茚并[1,2,3-cd]比	IcdP	5	C ₂₂ H ₁₂	276.34	498	233	0.0005	1.0 × 10 ⁻¹⁰	N/A	6.50
二苯并[a,h]蒽	DahA	5	C ₂₂ H ₁₄	278.36	487	218	0.0006	4.3 × 10 ⁻¹⁰	0.007	6.75
苯并[ghi]北	BghiP	6	C ₂₂ H ₁₂	276.34	467	218	0.0003	1.4 × 10 ⁻⁸	0.001	6.50

注: B.P.: 沸点 (°C); M.P.: 熔点 (°C); S: 25°C水溶解度 (mg/L);

Vp: 25°C饱和蒸气压 (Pa); H: 亨利常数 (Pa m³/mol); lgKow: 辛醇-水分配系数的对数值。

2.2 多环芳烃排放源及排放清单状况

多环芳烃产生于含碳、氢元素的有机物暴露于高于700度的高温时，包括热裂解合并过程和不完全燃烧 (MASTRAL and CALLEAN, 2000)。由于这一过程在自然界和人类社会中广为发生，因此多环芳烃来源十分广泛。环境中多环芳烃主要来源于人类活动，但一些自然过程也会产生多环芳烃。人为活动主要包括各种燃烧过程：包括能源消耗、垃圾焚烧等；工业生产：包括炼焦、电解铝、石油精炼等。自然过程则主要包括森林火灾和火山喷发等 (Tsibulsky, 2001)。目前认为多环芳烃可能的主要排放源是：1) 有机燃料的燃烧，主要包括各种工业部门和居民生活中煤、石油、天然气和各种生物质燃料的使用。通常而言，燃烧效率越高，产生的多环芳烃越少。有机燃料燃烧过程是大气中多环芳烃排放最重要的源 (Tsibulsky, 2001)；2) 炼焦，主要包括炼焦过程中的炼制过程、焦炉加热系统以及焦炉煤气的泄漏等等；3) 电解制铝，主要包括电解制铝过程中的碳阳极的烘焙过程；4) 木材防腐，主要指木材防腐剂的挥发过程；5) 柏油公路铺设，主要是指沥青混合和道路铺设过程中多环芳烃的挥发过程；6) 运输，主要是指各种汽车尾气排放过程；7) 垃圾焚烧，包括生活垃圾和工业肥料的燃烧过程；8) 天然火和农业废弃物燃烧，包括森林、草原火灾和秸秆的燃烧；9) 石油精炼和汽油分配，其中汽油分配主要指汽油在运输、储藏过程中的泄漏 (Tsibulsky, 2001)。

已有不少研究者估计过多环芳烃的排放，空间范围包括全球、一些发达国家、以及少数发展中国家，时间跨度从1960s到2000s。表2给出了文献中报道的多环芳烃排放清单的详细情况。Suess (1976) 最早给出了1966-1969年全球BaP人为源的排放量。据Suess估计，全球BaP的年排放量大约为5 Gg/y。此后，包括欧洲、美国、加拿大以及前苏联国家均有地区性的排放清单编制。Tsibulsky (2001) 总结了多环芳烃排放清单的一般方法，认为多环芳烃的主要排放源包括有机燃料的燃烧、炼铝、炼焦、垃圾焚烧、路上交通、路下交通、天然火灾、农业废弃物燃烧、木材处理和沥青铺路。Tsibulsky还建立了一个适用与前苏联国家的完善的排放因子数据库。由于对于大多数排放源，文献中仅仅报道了BaP的排放因子，因此，其他物质的排放因子可以由已知排放源的排放谱估计得到，并假设不同国家同类排放源具有同样的排放谱。最后，Tsibulsky给出了1990、1995、1997年10个前苏联国家6种多环芳烃的排放量，并估计了其不确定性范围。与此类似，Pacyna et al. (2003) 估计了欧洲1970-1995年不同源BaP的排放量的时间变化。Pacyna发现，1993-1995年欧洲BaP的最重要来源分别是非工业燃烧 (SNAP 2, 55%) 和生产过程 (SNAP 4, 38%)。在绝大多数国家，非工业燃烧是最重要的排放源；而在荷兰和卢森堡，交通运输是其最重要排放源；在俄罗斯，生产过程，包括炼铝和炼焦是其最重要排放源。而对于同一排放源来说，不同国家因使用的能源种类的细微差别，也有不同的贡献，Pacyna et al. 总结了欧洲各国生活用取暖采用能源的差别，发现英国硬煤燃烧是最重要源，而瑞典则是木柴燃烧。从时间趋势上来说，非工业燃烧和生产过程排放的多环芳烃均有显著下降趋势，主要是由于减排技术的进步和化石燃料使用量的下降。Berdowski et al. (1997) 估计了欧洲23个国家和地区的6种 (BaP、BbF、BghiP、BkF、FLA、IcdP) 多环芳烃1990年的排放量，总计12.5 Gg/y。Berdowski et al. 也估计了排放的不确定性，对于欧洲多环芳烃排放而言，其不确定性大约在2~5倍之间。根据Berdowski et al. 的估计，欧洲多环芳烃排放的最重要来源是非工业燃烧 (45.2%)、溶剂和其他产品使用 (28.8%)，其次是生产过程 (11.5%) 和交通油燃烧 (11.2%)，其他源仅贡献3.3%。从时间变化趋势上，Berdowski et al. 认为生活用排放源的相对贡献逐渐增加，而工业相关的排放源的贡献则逐渐减小。同时，作为官方数据，EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, <http://webdab.emep.int/>) 也编撰了欧洲数国4种多环芳烃 (BaP、BbF、BkF、IcdP) 的排放清单。1990年和2003年欧洲各国多环芳烃排放量分别为2.4和1.3 Gg/y。从来源上讲，与Berdowski et al. 和Pacyna et al. 的结果均有较大区别。EMEP发现1990年溶剂和其他产品使用 (34.4%)、非工业燃烧 (20.5%)、生产工程 (19.9%)、交通油燃烧 (10.6%) 和制造业燃料使用 (6.4%) 是欧洲多环芳烃最重要的排放源。

2003年,除总排放量发生显著下降外,其主要排放来源发生了重大变化,生活源(30.8%)、溶剂和其他产品使用(17.9%),其他工业过程(12.3%)、金属生产(9.3%)、交通油燃烧(4.0%)和有色金属冶炼(3.1%)成为了最重要的排放源。Dore et al. (2005)估计了英国1990-2003年16种多环芳烃的排放量,发现其排放量从1990年的8.2 Gg/y降低到了2003年1.6 Gg/y,但主要排放源并无显著变化,以2003年为例,其主要排放源分别是交通油燃烧(60%)、生活部门燃烧(19%)和工业燃烧(7%)。另外,Wenborn et al. (1999)也估计英国多环芳烃的排放量,发现1995年英国16种多环芳烃的排放量为1.7 Gg/y。以BaP为例,其主要排放源包括炭阳极烘焙(40.5%),工业燃烧(29.5%),交通油燃烧(7.0%),生活用煤燃烧(5.1%),电解制铝(3.5%)和生活用木柴燃烧(3.2%)。值得一提的是,Wenborn引入了排放因子不确定性评级方法,将排放因子按其来源分为A-F6类,并估计了不确定性范围,对BaP而言,其第10和90百分位数的变化范围是其均值的43%。

同时,美国环保局和其他组织也编制了美国全国和地区的排放清单,包括美国全国7种致癌多环芳烃和16种多环芳烃,以及美国五大湖地区的BaP排放。据美国环保局1998年的估计(USEPA, 1998),美国1990年16种优控多环芳烃的总排放量为26.5 Gg/y。主要的排放源是生活用木柴燃烧(33.4%)、消费品使用(21.7%)、自然灾害(9.59%)和航空工业(6.19%)等。其中7种致癌性多环芳烃的排放量为2.0 Gg/y。此后美国环保局又更新了这一数字,估计了1990-1995年美国7种致癌性多环芳烃的排放量。作为有害有机污染物质的一大类,该清单详细收集了当时可得的排放因子数据,同时也测定了一大批排放因子,建立了非常完善和详细的多环芳烃排放因子数据库,该数据库是完全公开的,供后续研究者自由引用。近年来,也有一些个人研究者和组织对美国多环芳烃排放量进行了估计。2007年五大湖委员会(GLC, 2007)估计了1990-2006年美国五大湖地区8个州和加拿大安大略省的BaP排放量,并对此数据以2002年为参考年进行了更新。发现这一地区BaP排放的主要源是金属制造(32.9%)、生活用木柴燃烧(28.3%)、室外焚烧(13.3%)、石油精炼(11.2%)和路上交通(5.77%)等。该报告总结了该地区BaP排放的时间变化趋势,发现其排放量在1996-2002年期间有显著下降,但这一结论有较大不确定性。该报告认为自1990到2006年期间,BaP排放下降的主要原因有6个:1)交通源排放大约降低了30%-50%,这主要是由于对机车引擎排放控制的改善;2)金属制造过程排放下降了至少90%,这主要是由于相关法令的生效,以及污染控制措施的加强和部分排放活动的降低;3)石油精炼过程排放量下降了至少99%,这一下降也与相关的法令有关,从而加强了对BaP排放的控制;4)生活用木柴燃烧也有一定变化,但方向和大小目前还不确定,涉及到的因素包括木柴燃烧量下降了大约30%,以及新式燃烧炉的引入,但其排放因子的变化目前还没有统一的测定结果;5)室外焚烧,有一定变化,但并不显著;6)其他源,目前方向和大小也不确定,包括农业焚烧、木材处理、沥青使用和轮胎焚烧等等。最近,在美国和加拿大官方排放清单的基础上,Galameau et al. (2007)更新了美国和加拿大的多环芳烃排放清单。其基本方法是在目前已知的排放源排放谱的基础上增添了在原排放清单中缺失的某些化合物的排放因子,结果表明2002年美国 and 加拿大6种半挥发性多环芳烃(PHE、ANT、FLT、PYR、BaA、CHR)的排放量为18.2 Gg/y(其中美国和加拿大分别为16.4和1.8 Gg/y),与原清单相比提高了至少100%,但主要排放源并无显著变化。此外,使用SMOKE(Sparse Matrix Operator Kernel Emissions Modeling System)将总排放量分配到42km×42km的网格系统中,并考虑了季节差别。

除发达国家外,当前十分缺乏发展中国家的排放清单。在本研究开展之前,仅有的发展中国家的排放清单是针对中国1980-2003年多环芳烃排放量(Xu et al., 2006)。2003年中国16种多环芳烃的排放量为25.3 Gg/y。主要源是生活用薪柴、秸秆和煤燃烧(分别为33.7%, 25.8%和19.6%)和炼焦(16.3%)。Xu et al. 也估计了中国多环芳烃排放量的不确定性,发现其半内四分位数范围在25%和42%之间。Xu et al. 同时发现中国多环芳烃排放的排放谱与发达国家有较大差别,体现为有较大的高环和致癌性多环芳烃排放量比例。最后,Xu et al. 也利用各省的排放活动数据将全国排放量分配到各省,并估计了1980-2003年中国多环芳烃排放量的时间

表 2.2: 当前文献中发表的多环芳烃排放清单

国家/地区	时间	PAHs种类	排放量, Gg/y	参考文献
全球	1966-1969	BaP	5	Suess, 1976
前苏联国家	1990-1997	6 PAHs	1.02	Tsibulsky, 2001
欧洲	1970-1995	BaP	0.59	Pacyna, 2003
欧洲	1990	6 PAHs	12.5	Berdowski, 1997
欧洲	1990	4 PAHs	2.4	EMEP, web
美国	1970-1995	7 PAHs	-	USEPA, 2001
美国	1990	16 PAHs	26.5	USEPA, 1998
美国五大湖地区	2002	BaP	0.0268	GLC, 2007
英国	1970-2003	16 PAHs	1.56	Dore, 2005
英国	1995	16 PAHs	3.8	Wenborn, 1999
美国和加拿大	2002	6 PAHs	18.2	Galarneau, 2007
中国	1980-2003	16 PAHs	25.3	Xu, 2006

变化趋势。发现自1980到1990年, 中国多环芳烃排放显著增加; 但自1990到大约2000年, 由于城市地区生活煤燃烧量的减少, 中国多环芳烃排放经历了小幅下降, 但此后由于经济的持续发展, 排放量又重新增加。由于国家级排放清单较为粗糙的时间和空间分辨率, 为了满足更细时间空间尺度的污染调查、模型计算和政策制定的需要, 研究者还需要建立时间和空间分辨率更细的清单。但是, 往往排放活动和排放因子数据并不具有相应的时间和空间分辨率, 就需要对已有的清单进行时间上和空间上的再分配。对于排放的空间分配, 替代数据法对于面源最为常用的空间插值方法, 其基本思路是选取和目标化合物排放活动密切相关的其他参数进行替代, 用此参数为权重对总排放进行区域分摊。因为数据常见易得, 研究者常根据人口密度、土地利用类型、植被状况、GDP、农业产量、牲畜养殖密度等数据进行空间分配 (Streets et al., 2003; Wilson et al., 2006; Yamaji et al., 2003)。对于点源, 如各种工厂、大型矿厂等, 研究者通常直接根据其实际地理位置将其排放归属于相应的单元格点 (Streets et al., 2003; Wang and Maurer, 2005)。对于移动源, 主要是指地面交通, 包括汽车和铁路运输, 以及海洋和空中运输等, 由于数据空间结构复杂, 有的研究将其等同于面源处理 (Xu et al., 2006), 更好的方法是利用具体的交通地理信息, 包括公路、铁路、航线的位置信息、交通流量、交通工具种类、燃料种类、线路状况等进行详细分配, 但由于数据需求量较大, 应用较难 (Streets et al., 2003)。最后, 不同种类的源排放被整合在一起, 形成最后总的清单。对于时间分配, 当前的研究还不是很多, 但所采用的方法和空间分配是完全一致的。例如, Streets et al. (2003) 估计了全球炭质气溶胶排放的季节变化, 其方法是根据当地气温估计当地的能源消耗状况, 从而估计不同季节气溶胶排放的季节变化幅度。Kannari et al. (2007) 采用了天然气公司提供的每小时的燃气消耗数据、工商行业点源能源消耗的时间变化等数据来对排放进行时间上插值, 建立了精确到小时的排放清单。

2.3 中国环境中多环芳烃污染

近年来国内学者对若干城市大气环境中的PAHs污染展开了大量研究 (Cheng et al., 2007; Cui and Wen, 2003; Dai et al., 2006; Diao et al., 2005; Du and Liu, 2006; Feng et al., 1999; Guo et al., 2003; Guo et al., 2004; Guo et al., 2003; He et al., 2005; Lin et al., 2005; Niu et al., 2005; Pen et al., 2000; Pen et al., 2003; Tan et al., 2006; Tang et al., 2005; Wan et al., 2006; Wang et al., 2006; Wang, 2002; Wu et al., 2005; Ye et al., 2006; Zhang et al., 2004a; Zhou et al., 2005)。研究表明, 国内城市大气环境中存在广泛的PAHs污

表 2.3: 国内外部分城市和地区大气中的PAHs

城市	介质	季节 (PAHs, ng/m ³)					参考文献
		春	夏	秋	冬	全年	
北京	PM10	72.1	16.7	128.5	338	138	Zhou, 2005
天津	TSP			7.0-40	69-2170		Wu, 2005
沈阳	TSP		11		232		Tang, 2005
大连	TSP		17.9		167		Wan, 2006
太原	TSP					1500	Pen, 2003
兰州	TSP					1000-2000	Pen, 2000
青岛	TSP	13.1	12.3	28	177.2	88	Guo, 2003b
南京	PM2.5		40		86	63	Wang, 2007
上海	PM10	34.3	24.3	45.3	245	87	郭红连, 2004
广州	PM10	28.5	17.2	32.1	33.3-86.3	39.4	Tan, 2006
香港	PM10		5.8		54.7	44.5	Guo, 2003a
华北	PM10					147	Liu, 2007
国外部分城市大气数据							
London	G+P					39	Dimashki, 2001
Houston	G+P					26	Naumova, 2002
Birmingham	PM10		4.8		23		Harrison, 1996
Chicago	TSP					12	Sun et al., 2006

染。总体上, 北方城市的污染程度高于南方城市, 国内城市显著高于欧美的工业城市 (表2.3)。由于采暖期大量的燃煤排放和不利的扩散、降解条件, 冬季城市大气中的PAHs污染显著高于其他季度 (Guo et al., 2003; Tang et al., 2005; Wan et al., 2006); 而夏季普遍较高的气温以及较强的光照和降水冲刷, 使得城市大气中的PAHs的最低浓度水平一般出现在夏季 (Guo et al., 2003; Tan et al., 2006; Zhou et al., 2005)。此外, 南方地区冬季大气中的PAHs在一定程度上受到上风向PAHs排放的影响 (Guo et al., 2004; Wang et al., 2006)。最近, Liu et al. (2007) 布点对华北地区城市和农村的多环芳烃浓度进行了系统检测, 结果表明农村地区由于生物质能源和煤的广泛使用, 也检测到了较高的环境浓度水平。近几年的研究发现, 南京市的大气中PAHs浓度有明显的下降 (Niu et al., 2005), 而北京市大气中的PAHs并没有明显的变化趋势 (Zhou et al., 2005; 曾凡刚 et al., 2002), 上海市的大气中的BaP则略有上升 (郭红连, 2004)。我国土壤中多环芳烃污染水平也较高。近年来开展了不少针对国内不同区域的表层土壤中多环芳烃浓度的研究 (表2.4), 研究区域覆盖了环渤海地区 (Ma et al., 2005; Tang et al., 2005; Wang et al., 2003)、长江三角洲地区 (Ping et al., 2007) 和珠江三角洲地区 (Chen et al., 2005)。针对偏远污染较少的地区的研究比较少, 但也有少数研究进行 (Wang and Tao, 2009), 包括青藏地区。从表2.4结果可见, 中国表层土壤中多环芳烃浓度水平变异较大, 城区、污灌区和工业区的浓度水平显著高于郊区和农村。对于其它介质, 包括地表水、海洋、食物、降尘和降雨, 近年来也有不少研究者系统的测定了其中的多环芳烃含量 (Bai et al., 2008; Klumpp et al., 2002; Liu et al., 2006; Liu et al., 2007; Scheringer et al., 2004; Zhang et al., 2009a; Zhang et al., 2008a)。整体情况表明, 中国面临较为严重的多环芳烃污染。

2.4 多环芳烃的毒性

多环芳烃类化合物在人体内的致癌涉及多个同时作用的步骤、机理和过程, 主要涉及基因毒性; 突变基因的表达过程, 包括转录、翻译及后翻译等过程以及变异后细胞的分裂和凋亡

表 2.4: 国内外部分区域表层土壤中PAHs含量

区域	样本量	平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
北京郊区	47	1350	Ma et al., 2005
北京城区	31	3920	Tang et al., 2005
天津	188	818	Wang et al., 2002
北京密云郊区	28	58	郭晓立et al., 2004
北京房山郊区	20	192	郭晓立et al., 2004
沈抚污灌区	7	4950	曲健et al., 2006
江苏生态示范区	58	28	张祥志et al., 2006
长江三角洲	30	397	Ping et al., 2007
南京工矿企业区	32	4290	葛成军et al., 2005
吴江市水稻土	8	220-1630	丁爱芳et al., 2005
广州	31	422	Chen et al., 2005
汕头	131	317	郝蓉et al., 2004
东莞市	64	413	张天彬et al., 2005
香港	53	55	Zhang et al., 2006
拉鲁湿地	4	82	祁士华et al., 2003
青藏高原	42	22	Wang and Tao, 2009
环渤海地区	302	546	Zuo et al., 2007
国外部分地区浓度水平			
Welsh	49	2120	Jones et al., 1989
England	201	976	Heywood et al., 2006
France塞纳河盆地地区	37	2510	Motelay-Massei et al., 2004
Poland	39	264	MaliszewskaKordybach, 1996
美国大平原地区	18	142	Wilcke and Amelung, 2000
Brazil	18	118	Wilcke et al., 1999
Sweden	23	225	Bucheli et al., 2004
Spain	24	554	Nadal et al., 2004

(Hanahan and Weinberg, 2000)。总体来说,多环芳烃的致癌效应被认为分成初始(initiation)、增强(promotion)和作用(progression)三个过程。致癌作用的初始过程主要是指化合物引起DNA发生变化(加成)。而在后续的DNA复制过程中,这些变化可能会被人体当作突变加以修复。化合物引起几个关键基因的突变被认为是化合物致癌的关键过程。现有的资料表明,化合物引起这一过程的效应与剂量成正相关,并没有阈值(Bostrom et al., 2002)。增强过程主要与细胞分裂过程中的染色质重排有关。最后,肿瘤作用过程被认为是不可逆的,其主要特征是细胞基因组稳定性下降,以及后续的恶性演化和增生(Bostrom et al., 2002)。多环芳烃在人体内既能产生基因毒性,也参与一些其他的反应。具有初始和增强效应的多环芳烃化合物被认为是完全致癌物,并能参与致癌过程的多个阶段。其中,多环芳烃参与肿瘤形成这一过程研究得最为广泛,但其他非基因过程的研究目前还比较少(Bostrom et al., 2002)。

多环芳烃的生物反应活性与其本身的特性有关。第一个特性是多环芳烃类化合物经代谢后能转化成为亲电的中间产物,这些产物能与DNA、RNA和蛋白质中的亲核部分形成共价键(Sims and Grover, 1974)。因此,除了能形成DNA加合物外,这些活性的代谢产物还能和其他细胞成分发生反应,干扰翻译,DNA复制,以及蛋白质合成等过程。第二个特性是多环芳烃类

表 2.5: IARC对含有多环芳烃的混合物以及职业暴露对人体的致癌性评价

混合物/暴露种类	IARC分类				混合物/暴露种类	IARC分类			
	G1	G2A	G2B	G3		G1	G2A	G2B	G3
沥青				×	喷气机燃料				×
沥青提取物			×		矿物油				
炭黑				×	未处理	×			
炭黑提取物			×		粗处理	×			
煤尘				×	深度处理				×
煤焦油沥青	×				石油溶剂				×
煤焦油	×				页岩油	×			
煤油		×			煤烟	×			
原油				×	柴油机尾气		×		
柴油					汽油机尾气				×
轻柴油				×	烟草燃烧物	×			
航海煤油			×		铝生产	×			
燃料油					煤气化	×			
重燃料油			×		炼焦	×			
轻燃料油				×	石油精炼		×		
汽油			×						

注: G1: 对人体有致癌性; G2A: 有较大可能对人体有致癌性; G2B: 可能对人体有致癌性; G3: 未分类。参考文献: IARC, 1983

化合物对Ah受体的高度亲和性, 从而影响细胞和生物的生物反应、生长以及分化。Ah受体能调控许多目标基因的表达水平, 包括细胞色素P4501A1、P4501A2、P4501B1, 以及其他生物转化过程, 包括Glutathione转运子(GSTs)等(Nebert et al., 1993)。第三个特性是多环芳烃类物质对细胞间过程的阻滞效应(Bostrom et al., 2002)。由于多环芳烃类化合物能导致人体产生肿瘤, 对多环芳烃的研究引起了环境学界的广泛关注(IARC, 1983)。对PAHs的毒性研究由来已久, 早在1775年, Pott(1775)第一次注意到在扫烟囱工人中炭黑暴露能导致睾丸癌的发生。此后, von Volkman(1875)也在煤焦工业工人中发现了较高的皮肤癌发病率。在20世纪早期, 科学界已普遍认为煤烟、煤焦油和沥青对人体有致癌效应(Dipple, 1985)。近年来广泛积累的动物实验证据也表明汽车尾气提取物的致癌活性主要是由其中4~7环的多环芳烃类物质贡献的(Grimmer et al., 1983; Grimmer et al., 1984)。因此, IARC(International Agency for Research on Cancer)和WHO(World Health Organization)系统评价了数种含有多环芳烃的物质和混合物, 以及单独的多环芳烃化合物的致癌性, 其结果分别见表2.5和表2.6。

对于多环芳烃呼吸暴露, 肺癌是其主要的致癌终点(Armstrong et al., 2004)。为准确评价多环芳烃呼吸暴露和肺癌发病之间的关系, 研究者采取了队列研究的手段对一系列行业的职业暴露和肺癌发病/死亡率之间的剂量效应关系进行了评价。Armstrong et al.(2004)对这些研究进行了综述, 本研究列出了其综述的主要结果(表2.7)。由此表可见, 当前研究主要针对北美和欧洲等发达国家, 针对中国的研究较少, 仅有2例, 且多集中于炼焦和炼铝行业的职业工人暴露, 缺乏在环境暴露条件下的流行病学研究。另外, 与动物实验不同, 对暴露的计算方式多以替代数据, 也有少数研究使用了BaP的浓度, 这也是WHO推荐BaP作为风险的指示性物质的原因。该类研究的时间跨度较长, 最早的研究可以追溯到1956年英国的一项针对炼焦厂的研究。这些研究的结果表明, 职业暴露条件下, 多环芳烃浓度和肺癌发病或死亡率之间的确存在显著的剂量效应关系, 并且不同的研究之间结果可比(Armstrong et al., 2004)。

表 2.6: IARC和WHO对不同多环芳烃化合物的致癌性评价

化合物	IARC分类		WHO
	动物	人体	
Anthracene	I	3	-
Phenanthrene	I	3	(+/-)
Chrysene	L	3	+
Benz[a]anthracene	S	2A	+
Pyrene	I	3	(+/-)
Benzo[a]Pyrene	S	2A	+
Dibenz[a,h]anthracene	S	2A	(-)
Benzo[ghi]perylene	I	3	+
Fluoranthene	I	3	(+)
Benzo[b]fluoranthene	S	2B	+
Benzo[k]fluoranthene	S	2B	+
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	S	2B	+

I.不充分的证据; L: 有限的证据; S: 充足的证据

2A.具有高度可能性; 2B.具有一定的可能性; 3.无法分类

-: 阴性; +: 阳性; +/-: 存疑; (): 仅有有限文献支持

参考文献: IARC, 1983; WHO/IPCS, 1998

2.5 多环芳烃的暴露模拟

暴露是指人体通过各种途径对某种污染物或特定其他物质的吸收 (IPCS, 1994; USEPA, 1992; WHO, 1987; WHO, 1996)。暴露评价是健康风险评价的重要过程之一, 是健康风险评价的定量基础。暴露与多个因素有关, 按时间区分, 人体对某种污染物的暴露包括长期和短期两种, 即急性和慢性; 按性质区分, 暴露包括职业暴露和环境暴露两种。按照暴露评价方法区分, 分为直接和间接两种, 直接评价为直接监测人体中污染物浓度, 研究暴露量对人体健康的危害; 间接方法为暴露模型模拟。

当前已经开展了较多的污染物暴露评价工作。PBPK (physiologically pharmacokinetic modeling) 模型可直接评价暴露量。欧洲国家开展的间接暴露估算研究多数限于单一介质的暴露估算, 如荷兰的CSOIL模型、丹麦的CETO模型、英国的CLEA模型、意大利的ROME模型以及比利时的Vlier模型等都是针对土壤污染所导致的人体暴露模型研究 (Frank, 2001)。在暴露计算和参数选取方面, 科学界已经得到了很多确定性结论 (IGHRC, 2004; USEPA, 1992)。近年来, 研究者从人体对不同化学物质的暴露以及不同途径的暴露等方面都给出了很多研究报道 (Mark et al., 2006)。

由于多环芳烃广泛存在于环境中各个介质, 包括食物和室内环境等, 因此人体对多环芳烃类化合物的暴露是一个多途径的过程。在区域尺度上进行的多途径、多介质暴露估计过程中, 多介质-多途径暴露模型有较大优势。多途径-多介质模型可以评价总暴露量, 也可以分开评价各种暴露途径对总暴露量的贡献, 包括膳食暴露, 呼吸暴露, 皮肤暴露等 (Adolf et al., 2000; David, 1999; Torben et al., 1996)。目前已经有很多对各种暴露途径的研究, 暴露对象包括无机和有机化合物。例如, 美国国家环保局开展的人体暴露评价调查项目估算了全美范围内人体对空气、食物、饮水及居室周围环境中的土壤、灰尘中的46种污染物的总暴露 (Sexton et al., 1995)。Dimitroulopoulou et al. (2001) 利用人的行为参数和归趋模型以及室外监测浓度,

表 2.7: 文献中报道的多环芳烃呼吸暴露和肺癌发病/死亡之间剂量效应关系的流行病学研究

国家	行业	种类	暴露计算	对照变量	终点	例数	参考文献
Norway	炼焦	队列	替代数据	累计暴露	发病	7	1
France	炼焦	队列	无	工作种类	死亡	24	2
USA	炼焦	队列	替代数据	累计暴露	死亡	458	3
Italy	炼焦	队列	无	singleSMR	死亡	19	4
U.K.	炼焦	队列	替代数据	累计暴露	死亡	182	5
U.K.	炼焦	队列	替代数据	累计暴露	死亡	59	5
U.K.	炼焦	队列	无	工作种类	死亡	21	4
Japan	炼焦	队列	无	singleSMR	死亡	15	4
Holland	炼焦	队列	无	工作种类	死亡	273	6
China	炼焦	Nested	BaP	暴露时间	发病	194	7
Germany	气化	队列	BaP	singleSMR	死亡	78	8
U.K.	气化	队列	无	工作种类	死亡	79	4
U.K.	气化	队列	无	工作种类	死亡	110	4
Sweden	气化	队列	BaP	singleSMR	死亡	0	9
Canada	炼铝	Ca-coh	BaP	累计暴露	死亡	338	10
USA	炼铝	队列	无	暴露时间	死亡	35	11
France	炼铝	队列	无	暴露时间	死亡	19	12
France	炼铝	队列	无	暴露时间	死亡	17	13
USA	炼铝	队列	无	暴露时间	死亡	64	14
USA	炼铝	队列	无	暴露时间	死亡	133	14
Norway	炼铝	队列	BaP	累计暴露	发病	189	15
Canada	炼铝	队列	替代数据	累计暴露	发病	37	16
Italy	碳极	队列	无	暴露时间	死亡	34	17
China	碳极	队列	BaP	工作种类	死亡	50	18
France	碳极	Nested	BaP	暴露时间	发病	7	19
France	碳极	Nested	BaP	暴露时间	死亡	13	19
USA	沥青	队列	BaP	暴露时间	死亡	121	20
Denmark	沥青	队列	BaP	singleSMR	死亡	25	21
Holland	沥青	队列	无	singleSMR	死亡	39	22
Denmark	焦油	队列	无	singleSMR	死亡	16	23
U.K.	焦油	队列	无	singleSMR	死亡	12	24
Holland	焦油	队列	无	singleSMR	死亡	48	22
Sweden	烟卤	队列	无	暴露时间	死亡	53	25
Denmark	烟卤	队列	无	singleSMR	死亡	5	26
Italy	电厂	队列	无	singleSMR	死亡	5	27
Italy	电厂	队列	无	暴露时间	死亡	8	28
Italy	电厂	队列	无	singleSMR	死亡	6	29
USA	炭黑	队列	无	singleSMR	死亡	34	30
U.K.	炭黑	队列	替代数据	累计暴露	死亡	64	31

参考文献: 1: Bye et al., 1998, 2: Chau et al., 1993, 3: Costantino et al., 1995, 4: Armstrong et al., 2004, 5: Hurley et al., 1983, 6: Swaen et al., 1991, 7: Xu et al., 1996, 8: Berger and Manz, 1992, 9: Gustavsson and Reuterwall, 1990, 10: Armstrong et al., 1994, 11: Milham, 1979, 12: Moulin et al., 2000, 13: Mur et al., 1987, 14: Rockette and Arena, 1983, 15: Romundstad et al., 1998, 16: Spinelli et al., 1991, 17: Donato et al., 2000, 18: Liu et al., 1997, 19: Moulin et al., 1989, 20: Hammond et al., 1976, 21: Hansen, 1991, 22: Swaen and Slangen, 1997, 23: Hansen, 1989, 24: Maclaren and Hurley, 1987, 25: Evanoff et al., 1993, 26: Hansen, 1991, 27: Cammarano et al., 1986, 28: Forastiere et al., 1989, 29: Petrelli et al., 1989, 30: Robertson and Inman, 1996, 31: Sorahan et al., 2001

评价了NO₂通过室内污染、室外空气渗透所导致的室内污染和室内污染源所导致的室内污染三种途径对人体的暴露；Tsai et al. (2001) 用个体采样器研究了碳黑厂工人的呼吸和皮肤途径的PAHs暴露量。

除一部分系统的对不同介质暴露进行评价的工作外，也有不少研究者仅对其中某个途径进行单一和深入的评价。如段小丽等 (2004) 做了不同工作环境人群的PAHs暴露量研究，结论是焦炉工人的日均暴露量为一般人群的几十倍到上百倍，造成差异的主要原因是呼吸暴露差异很大。Liu et al. (2007) 在2004年夏采用个体采样器对北京市交警的呼吸途径PAHs暴露量进行测量和估算。Xu et al. (2002) 研究了洗浴过程中含氯化合物的暴露。

由于暴露模型涉及环境介质浓度等大量输入参数，而当这些参数收集困难时，研究者通常利用其它环境模型和暴露模型相耦合，来计算环境介质等浓度做为暴露模型的输入参数。如van den Berg et al. (1994) 从已知的土壤监测浓度出发，利用平衡模型计算介质浓度，估算了荷兰各年龄段人群对PAHs、六六六等几十种污染物的暴露量。USEPA (1998) 报告中给出了通过大气扩散模型来计算大气中污染物浓度进而得到人群对污染物的呼吸暴露量的方法。目前已经有一些应用此方法的研究成果如ACEHWCF模型，将大气扩散模型和暴露模型相结合来计算人体暴露量 (Tran, 2001)。Tao et al. (2006) 利用ISCTZ 模型计算了中国天津地区大气中1×1km²多环芳烃浓度，并对该地区多环芳烃导致的癌症风险进行了系统评价。

2.6 多环芳烃的迁移及模拟

多环芳烃作为持久性有机污染物的一种，具有持久性、长距离迁移等特性。持久性有机污染物由一组理化性质各异的有机化合物组成，具有毒性、持久性、生物积累放大以及倾向于长距离迁移等特征。由于不同化合物不同的理化性质，这些物质表现出不同的环境行为 (Wania, 2003; Wania, 2006)。持久性有机污染物根据其性质的不同，可以分为主要由大气迁移，多次沉降-挥发交换，单次沉降-挥发交换以及主要由水体迁移几种。这一划分最先由Wania (2003) 提出，其划分标准主要是其在不同介质间的分配行为的差异，包括KAW和KOA。主要由大气迁移的化合物具有较强的挥发性，向地表沉降的比例和量都非常低。单次沉降-挥发交换类化合物则在大气中与大气颗粒物牢固结合，一经沉降到地表，向大气重新迁移的比例很低。多次沉降-挥发交换类化合物通常是半挥发性物质，随着温度的变化，很容易进行可逆的地气交换。主要由水体迁移的化合物则由于水溶性较强，主要分布在海洋中，随洋流进行迁移。根据Wania划分的结果，大多数早期列入持久性有机污染物名单的化合物 (dirty dozen或legacy)，包括PCBs、DDT、OCP被划分为多次沉降-挥发交换类。与之相反，HCHs可以被划分为主要由水体交换类。多环芳烃则大多被划分为单次或多次沉降-挥发交换类，在不同介质间迁移通量显著，并且迁移方向也有显著变化。

多介质模型被广泛用于模拟单次和多次沉降-挥发交换类有机污染物，包括多环芳烃类物质的迁移和归趋 (Beyer et al., 2000; Cao et al., 2004; Lang et al., 2007; Tao et al., 2003; Wang and Tao, 2009; Wania, 2003; Wania and Mackay, 1995)，其优点在于能识别关键环境过程和总体把握多环芳烃归趋和迁移的规律。在实际应用中，多介质模型模拟对多环芳烃迁移和归趋模拟的空间尺度跨度较大，尺度从全球到数十公里的小区域不等。对大尺度研究而言，关注的主要问题是多环芳烃的长距离迁移、纬度变化以及全球分配。Beyer et al.利用逸度模型估计了包括多环芳烃在内的一系列化合物的半衰程和半衰期，发现这二者间有较好的线性关系 (Beyer et al., 2000)。Wania et al. (2003) 使用逸度模型对污染物质的长距离迁移能力进行了深入的研究，发现化合物的挥发性和水溶性是影响化合物向两极迁移的最重要因素。Wania and Mackay (1995) 还拓展了多介质模型的一般应用，将全球大气分为数个盒子，在盒子间考虑了平流和扩散，从而在一定程度上考虑了该介质内部的空间分异。在较小尺度上，Tao et al. (2003) 拓展了这一思路，将之运用到了区域尺度，使用逸度模型模拟了多环芳烃在天津地区

的空间分布。该模型将天津地区划分了规整的网格，并对网格间的平流输送进行了考虑。另一方面，由于环境是一个动态系统，因而有必要考虑各环境参数的季节和年际变化。Lang et al. (2007) 利用四级动态逸度模型研究了珠三角地区的多环芳烃的季节变化情况，并分析了导致了季节差异的主要原因。最近，Wang and Tao (2009) 开发出了基于动态气象数据的多介质模型，动态模拟了多环芳烃在华北地区的迁移和归趋。该模型对华北区域进行网格化，并利用逐天的气象数据来计算格点间的平流输送和扩散，得到了该区域具有准确空间分异的多环芳烃浓度分布情况。除了直接对环境中污染物质的归趋和迁移进行模拟外，Zhang et al. (2005) 使用多介质模型计算了各特征化合物比值随排放、迁移直到受体的变化，提出了改进的比值源解析方法。Lang et al. (2008) 推广了这一思路，系统地评价了化合物谱随着上述过程的变化。这些方法对多环芳烃类物质在环境迁移过程中，由于化合物理化性质的差别，对其迁移行为的影响作了深入细致的刻画和讨论。

多环芳烃在环境中除了在各介质间频繁交换外，由于一部分化合物挥发性较强，属于主要由大气迁移类化合物，而另一部分由于有较弱的挥发性，主要与气溶胶结合，从而表现为单次沉降-挥发交换类化合物的性质。因此，在大气中的迁移是多环芳烃环境行为的重要方面，地球大气环流状况对多环芳烃的迁移起着重要作用。与此类似，即使是属于多次沉降-挥发交换类的多环芳烃化合物，由于沉降以及地气之间分子交换过程也有较大影响，大气中迁移扩散对此类多环芳烃类化合物的整体迁移和归趋性质也有较大影响。有研究者针对半挥发性物质的迁移方式提出了诸如蛙跳以及冷凝效应等假说，来解释这类污染物质的全球迁移及分布规律 (Mackay, 2001)。因此，多环芳烃类化合物往往能在一定气象条件下进行长距离迁移，尤其是区域尺度，乃至洲际尺度以及向北极的输运。Becker et al. (2006) 发现北极Alert地区1992-2000年空气中多环芳烃浓度的变化与前苏联国家地区的工业活动下降有密切关系。Wilkening et al. (2000) 也发现在西风带的影响下，洲际迁移特别是跨太平洋输送对北美地区的空气质量和人体健康有较大影响。据报道，中国及东亚地区排放的大气污染物能被抬升，然后在自由大气中被西风带传输至西太平洋，形成亚洲的大气污染输出 (Bey et al., 2001; Duncan et al., 2003)。Primbs et al. (2007) 为了观测多环芳烃类化合物的长距离输送，在日本的Okinawa布置了采样点对多环芳烃进行连续的观测，发现当气团来自中国时，当地通常有较高的颗粒态多环芳烃浓度。类似的观测活动也在北美洲西部的Cheeka Peak Observatory站点进行，发现亚洲气团往往和当地较高的多环芳烃浓度有关 (Killin et al., 2004)。

但由于均匀混合的假设，多介质模型并不能准确刻画相内迁移 (Mackay, 2001)，在特定气象条件下，均匀混合假设会导致多介质模型结果显著偏离真实浓度。单纯用多介质模型是很难准确定量地对这些问题进行研究。而大气扩散模式能清楚地模拟污染物质的空间分异以及迁移路径 (Ma et al., 2003)，近年来得到了广泛应用。这类模型有两类，一大类是基于高斯烟团/烟羽扩散模式，包括CALPUFF、ISCTZ等模型。如Tao et al. (2006) 利用ISCTZ III模型，在自己建立的1km分辨率的排放清单基础上模拟了天津地区多环芳烃的扩散迁移，成功模拟了该地区多环芳烃浓度分布的城乡差异，并定量估计了当地居民的呼吸暴露。另一类模型是基于质量守恒方程，并使用数值方法对其进行求解，包括Geos-Chem、MATCH、MEDIA、CanMETOP、MOZART、CMAQ、MSC-EAST、GEM-POPs、ECHAM5等等 (Bey et al., 2001; Gong et al., 2007; Liebmann et al., 2007; Ma et al., 2003; Park et al., 2009; San Jose et al., 2009)。由于后者能灵活地处理各种大气过程，能方便地对各种次网格过程进行参数化，目前后者的应用日趋广泛。典型的例子是利用Geos-chem模型估计了包括CO和Hg在内的一系列污染物的跨太平洋输送，并对其迁移机理、季节变化以及年际变化进行了深入的探讨 (Millet et al., 2008; Selin et al., 2008; Selin et al., 2008; Wu et al., 2008)。Sehili and Lammel (2007) 利用一般环流模型ECHAM5估计了欧洲和俄罗斯地区排放的多环芳烃的全球输送，并对一系列多环芳烃气/固分配理论进行了检验，得到了多环芳烃在全球的平均生存时间以及各介质存量等一般性结果。

第三章 研究方法

本研究的研究方法有三个基本互相独立的部分，分别为排放清单的建立、多介质模型耦合的大气扩散模式的建立与调试、人群易感性分布的获得及肺癌风险评价。排放清单为大气扩散模式的基础，是后者的输入数据。同时，大气扩散模型提供的近地面层多环芳烃浓度数据又为中国人肺癌风险的评价提供了基础数据。本章将分别介绍各部分使用的详细研究方法。

3.1 排放清单的建立

本研究所建立的排放清单涉及的目标物质是16种USEPA优控的母体多环芳烃，其列表见图2.1。根据数据可得性及排放量的大小，本研究针对的主要排放源包括室内薪柴燃烧、室内秸秆燃烧、生活用燃煤、炼焦、热电厂及其他工业燃煤、交通用油、非交通用油、电解制铝、森林火灾、草原火灾、野外秸秆焚烧、石油精炼及汽油分配。大体而言，本研究涉及的排放源分为生物质、煤、石油及炼铝四种。对于每一大类源，本研究还针对能源种类和工艺技术等条件的差别进行了进一步细分。如对于生活用燃煤，本研究对煤种类进行区分，将煤种区分为无烟煤和非无烟煤两类，详情请见表3.1。

在确定了本研究所涉及到的排放源后，本研究系统地收集了各源的排放活动数据和排放因子，并根据下式计算了排放量：

$$E_{ij} = \sum_{k=1}^n EF_{i,j,k} EA_{i,j,k} \quad (3.1)$$

其中 E 、 EF 和 EA 分别为排放量、排放因子及排放活动量。下标中 i 代表计算的化合物种类， j 为排放源种类， k 为针对每种排放源进行的进一步细分， n 为该细分的类数。如对野外焚烧秸秆的NAP排放而言， i 代表NAP， j 为秸秆野外焚烧， k 为秸秆种类，包括玉米、水稻和小麦， n 为秸秆种类，在本研究中为3。

本研究将建立一个系统和详细的中国多环芳烃排放清单，具体目标包括：1) 估计中国多环芳烃的年排放量；2) 分析中国多环芳烃排放的空间分布格局；3) 了解1949年以来中国多环芳烃排放的年际变化及季节变化；4) 分析中国多环芳烃排放的不确定性。针对这些目标本研究采用了一系列的方法得到公式(1)中的各种变量，图3.1概括了本研究所采用的方法：

首先，本研究在Xu et al. (2006) 建立的中国多环芳烃排放因子数据库基础上，加入了新报道的排放因子，并对一些排放源进行了更细致深入的分类，也加入了一些新的排放源，从而建立了新的排放因子数据库。由于数据的缺乏，较多的国外研究也被直接采用，并且对全国多环芳烃排放，本研究也采用了一致的排放因子。

在排放活动数据方面，由于中国全国及省级的排放活动因子直接可得，可以直接用来进行中国全国多环芳烃排放量的估算。而对于空间分辨率更高的排放活动数据，本研究采用了一系列模型和替代数据的方法进行了估计。本研究根据文献中报道的省级排放活动数据（主要是能源消耗数据），各省的社会、经济参数（包括人口、经济等参数），以及各省的资源、气候状况（包括粮食产量、气温等参数）建立了排放活动数据和省级其他参数的回归模型。然后，本研究根据这些回归模型，利用空间分辨率更高（ $1 \times 1 \text{ km}^2$ ，或县级）的社会、经济、资源、气候状况等参数，回归外推得到了空间分辨率更高的排放活动数据。为了验证这一方法的合理性，本研究收集了中国部分县的能源消耗数据，并与模型预测值进行比较。最后，在排放因子数据库和排放活动数据的基础上，计算得到了具有较高空间分辨率的排放量。

表 3.1: 本研究涉及的排放源及分类

一级分类	二级分类	三级分类	四级分类
生物质	秸秆	野外焚烧	玉米 小麦 水稻
		室内燃烧	玉米 小麦 水稻
	薪柴	森林火灾	
		室内燃烧	
煤	生活	无烟煤	
		非无烟煤	
	工业	发电	
		工业控制 非控制	
石油	交通	汽油	轻卡 轿车 摩托车 重卡 中卡
			柴油
	工业	精炼	
		分配	
电解制铝	预焙阳极		
	同步阳极		

与此同时, 本研究还估计了排放量的不确定性。排放量的不确定性来自排放因子和排放活动数据的不确定性。本研究通过收集大量同种排放源的排放因子数据, 根据其频率分布来估计其不确定性。而对于排放活动, 本研究通过估计相关回归模型的误差来估计其不确定性。本研究采用了蒙特卡罗模拟的方式来对总排放不确定性进行估计, 具体方法如下:

- 1) 确定排放因子的概率分布函数
- 2) 确定排放活动的概率分布函数
- 3) 随机产生一对排放因子和排放活动数据
- 4) 计算排放量
- 5) 重复3、4步一定次数, 通常是1,000,000次, 得到一系列的排放量。
- 6) 根据得到的一系列排放量, 计算算数均值、几何均值、标准差、频率分布等参数, 估计排放量计算的不确定性。

为了验证排放清单, 本研究将多环芳烃排放量的空间分布与气溶胶光学厚度数据的空间分布进行对比。由于多环芳烃排放源与气溶胶, 尤其是细模态气溶胶的来源具有相似性 (Li et al., 2009), 因此气溶胶的光学厚度能在一定程度上验证多环芳烃的排放量。另一个验证方式是将排放量带入迁移模型, 并将模拟值与观测值进行对比, 后文会详细说明。

3.2 多介质模型耦合的大气扩散模式

本研究使用了多介质模型耦合的大气扩散模型对中国多环芳烃的迁移和归趋进行模

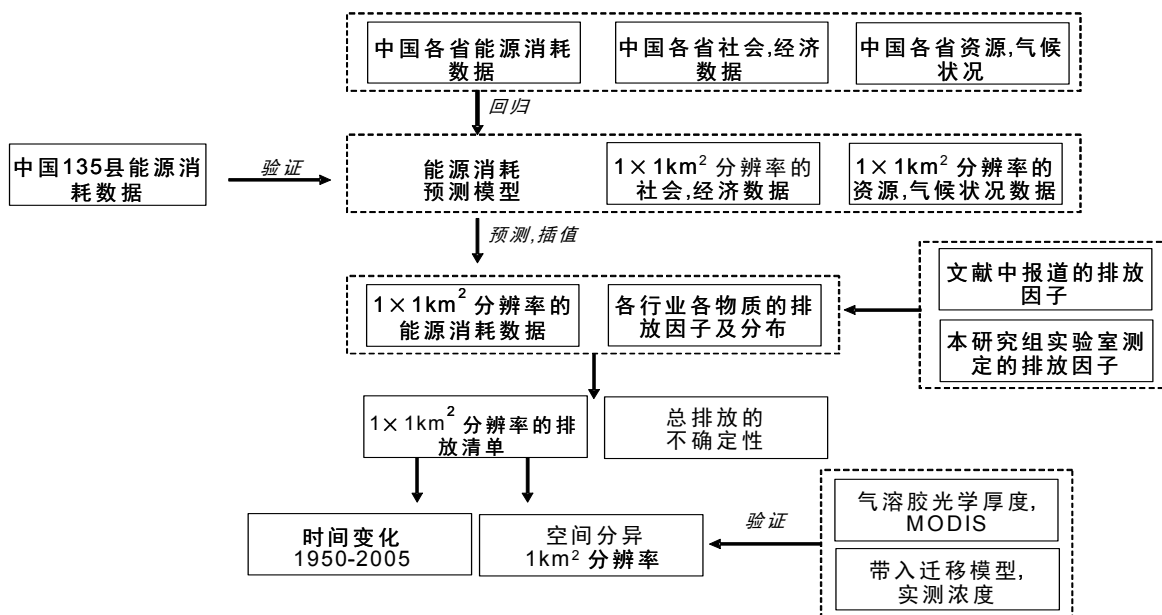


图 3.1: 建立多环芳烃排放清单的技术路线示意图

拟。对于大气扩散部分，本研究采用了Ma et al. (2003) 的CanMETOP (Canadian Model for Environmental Transport of Organochlorine Pesticides) 模式的大气扩散模块，该模块水平分辨率是 $24 \times 24 \text{ km}^2$ ，垂直分成了12层，其高度分别为0、1.5、3.9、10、100、350、700、1200、2000、3000、5000 和7000 m，该模块考虑了三个维度的平流、湍流扩散以及干湿沉降等过程。另一方面，本研究使用了Tao et al. (2003) 开发的基于逸度的多介质模型与上述大气扩散模型耦合，但对一些关键过程，本研究也作了相应修改。图3.2给出了整体的模型结构，详细情形会在后文介绍。

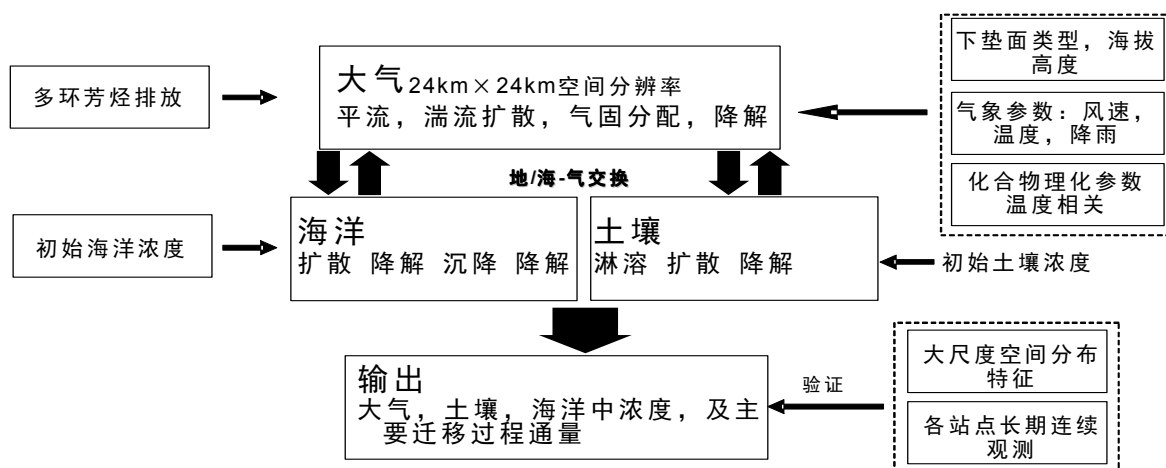


图 3.2: 本研究使用的多介质模型耦合的大气扩散模型的整体结构

3.2.1 大气扩散模型

该模型使用的方程式为大气扩散方程，并使用了数值方法对此进行求解。本模型采用了Botts算法 (Walcek and Aleksic, 1998) 对水平平流进行求解，而水平扩散项则由一个中央差分的方式求解。在垂直方向上，本研究采用了有限元方法来对大气扩散方程中的平流和扩散项

进行求解，具体而言，对垂直平流，本模型采用了半隐式前向方法进行求解；而对垂直扩散，则使用了半隐式Crank-Nicholson方案进行求解。此外，本模型还对次网格尺度的干沉降过程、边界层参数化方案、边界层高度，以及非局地垂直扩散方案作了进一步的模拟。

下式给出了大气扩散方程：

$$\partial C_a / \partial t = -v \cdot \nabla C_a - w_* \partial C_a / \partial Z_* + k_h \nabla^2 C_a + \frac{\partial}{\partial z_*} \left(k_z \frac{\partial C_a}{\partial z_*} \right) + (E - S) - \eta C_a \quad (3.2)$$

其中 C_a 是多环芳烃大气浓度， $Z^* = Z - h(x, y)$ ，其中 $h(x, y)$ 是地面海拔高度， w^* 是地形跟随坐标系下的垂直速度，其定义为 $w = w^* + (udh/dx + vdh/dy)$ （ w 是笛卡尔坐标系下的垂直速度）， k_h 和 k_z 分别是水平和垂直的湍流扩散系数， E 和 S 分别是由于排放和沉降引起的垂直通量。 η 是多环芳烃的降解速率。 E 来自本研究获得的多环芳烃排放清单。本模型是离线的，并采用CMC-GEM模式存档的气象数据。

而对于干沉降过程，本模型让其在最低层作为下边界条件进入扩散模型。但由于本模型最底层高为1.5 m，而当前浓度梯度下调整到因干沉降过程引起的变化的时间尺度（ h/v_d ）大约为300 s，小于本模式的时间步长（15 min = 900 s）。因此，为了避免计算上的不稳定，本模型使用1.5 m及100 m处的平均干沉降速率以及浓度来计算干沉降通量：

$$\left. \frac{\partial C_a}{\partial t} \right|_{dep} = -\frac{\bar{v}_d}{h} \bar{C}_a \quad (3.3)$$

其中 \bar{v}_d ， h 和 \bar{C}_a 分别为平均的干沉降速度、高度和浓度。本研究采用了算符分裂算法来对大气扩散方程进行求解，水平和垂直的平流和扩散都逐步独立求解，此处就不详述其过程了，详情请参见Ma et al. (2003) 的相关文献。

3.2.2 基于逸度的多介质模型

该模型考虑了大气、土壤及海洋介质。其在水平方向上分辨率与大气模块完全相同，在垂直方向上对土壤和海洋也进行了分层。对土壤而言，在垂直方向上分为三层，其厚度分别为0.01、0.1及1 m，对海洋而言，本模型分为两层，其厚度分别为30和6000 m。在模型的每个时间步，大气、土壤及海洋都独立进行计算，并进行物质交换。下面简要介绍相关的过程。

3.2.2.1 地气和海气交换

本模式采用了完全动态的模拟方式来对地气和海气交换过程进行模拟，这些交换过程发生在大气层底部和土壤、海洋表层之间。交换通量用下式进行计算：

$$F_{soil/ocean-air} = D_v (f_{soil/ocean} - f_{air}) \quad (3.4)$$

其中 D_v 是交换的速率参数，其详细定义请参见Ma et al., 2003，其中 $f_{soil/ocean}$ 和 f_{air} 分别是土壤/海洋及大气中多环芳烃的逸度。

3.2.2.2 土壤过程

本模式考虑了土壤内部发生的扩散交换、降解、淋溶等过程。与地气交换类似，这些过程也是完全动态，对每一时间步、空间中的每一个点都进行计算。涉及到的过程参数化如下：

$$\begin{cases} \frac{d(f_{s1}Z_{s1})}{dt} = [f_a (D_q + D_d + D_m) + f_{s2}D_{v1,2} - f_{s1} (D_{v1,2} + D_L + D_R)] / v_{s1} \\ \frac{d(f_{s2}Z_{s2})}{dt} = [f_{s1} (D_L + D_{v1,2}) + f_{s3}D_{v2,3} - f_{s2} (D_{v1,2} + D_{v2,3} + D_L + D_R)] / v_{s2} \\ \frac{d(f_{s3}Z_{s3})}{dt} = [f_{s2} (D_L + D_{v2,3}) - f_{s3} (D_{v2,3} + D_L + D_R)] / v_{s3} \end{cases} \quad (3.5)$$

在上述方程组中, f_{s1} 、 f_{s2} 和 f_{s3} 分别是三个土壤层中多环芳烃的逸度, Z_{s1} 、 Z_{s2} 和 Z_{s3} 分别是这三层土壤的逸度容量, v_{s1} 、 v_{s2} 和 v_{s3} 是每层土壤的体积。D值是上述过程中涉及到的反应及传输速率常数。其中 $D_{vn,n+1}$ 是土壤n层及n+1层间多环芳烃扩散交换的速率常数。 D_R 及 D_L 分别是各层土壤中降解及淋溶的速率常数。干、湿沉降的速率常数分别用 D_q 及 D_d 表示, 而 D_m 表示雨水溶解过程导致的湿沉降速率常数。这些常数均与环境温度及涉及到的各介质的相关参数有关 (Ma et al., 2003)。

3.2.2.3 海洋过程

本模型对海洋过程的处理与土壤非常类似, 也考虑了海水中多环芳烃的降解和扩散。此外, 本模型还考虑表层海洋中的浮游生物与海水的分配, 以及浮游生物的沉降。相关过程涉及的方程如下:

$$\begin{cases} \frac{d(f_{w1}Z_{w1})}{dt} = [f_a(D_q + D_d + D_m) + f_{w2}D_{v1,2} - f_{w1}(D_{v1,2} + D_S + D_R)]/v_{w1} \\ \frac{d(f_{w2}Z_{w2})}{dt} = [f_{w1}(D_S + D_{v1,2}) - f_{w2}(D_{v1,2} + D_S + D_R)]/v_{w2} \end{cases} \quad (3.6)$$

在上述方程中, f_{w1} 和 f_{w2} 分别是海洋各层中多环芳烃的逸度, Z_{w1} 和 Z_{w2} 分别是各层的逸度容量, 而 v_{w1} 和 v_{w2} 为各层体积。 D 为相关各种过程的速率常数。其中 $D_{vn,n+1}$ 是海洋第一层及第二层间多环芳烃扩散交换的速率常数。 D_R 及 D_S 分别是各层海水中降解及表层海洋向深层海洋藻类有机质沉降的速率常数。大气向海洋的干、湿沉降的速率常数分别用 D_q 及 D_d 表示, 而 D_m 表示雨水溶解过程导致的湿沉降速率常数。这些常数均与环境温度及涉及到的各介质的相关参数有关, 详细定义请参见Ma et al., 2003。特别的, 本模型考虑了表层海水中的生物质沉积过程。根据Dachs et al. (2002) 测定的结果, 这一过程的速率常数可以定义为:

$$D_s = BCF \times F_{om}Z_{w1} \quad (3.7)$$

其中 BCF 是多环芳烃化合物在海水和浮游植物之间的富集系数, F_{om} 是表层海水中有有机质的沉降速率。

3.2.2.4 大气中的气/固分配

由于一部分多环芳烃具有半挥发性, 会在大气中的颗粒物相和气相间进行分配。根据对气/固分配的系统的实验研究, Pankow et al. (1987) 认为这些化合物是被吸附到气溶胶的表面, 与气溶胶结合的化合物比例 (θ) 可由下式计算:

$$\theta = \frac{cS_{tot}}{cS_{tot} + P_s} \quad (3.8)$$

其中 P_s 是分配化合物的蒸气压 (pa), S_{tot} 是单位体积空气中的气溶胶表面积, c 是分配常数。月均气溶胶表面积收集自文献 (Harvard University GEOS-CHEM monthly archived global aerosol data)。

3.2.2.5 多环芳烃与大气中的OH自由基反应

与大气中的OH自由基的反应是去除大气中多环芳烃的重要途径 (Halsall et al., 2001)。本研究假设多环芳烃与OH自由基之间遵从一级反应动力学, 其反应常数 (k_{OH}) 与温度相关:

$$k_{OH} = k_{OH}^0 \exp(a(1/T_0 - 1/T)) \quad (3.9)$$

其中 K_{OH}^0 是在 T_0 温度下测定的反应常数, a 是反应活化能, T 是环境温度。OH自由基的数浓度收集自文献 (Harvard University GEOS-CHEM monthly archived OH radical data)。

3.2.3 模型不确定性估计

本研究使用了蒙特卡罗模拟来对大气迁移模型的不确定性进行估计，但由于计算量较大，本研究仅使用了BaP作为例子。本模型总共运行1000次，每次都有不同的输入和运行参数，这些参数都是随机产生，其概率密度函数收集自文献。为了简化计算，本研究使用了全国平均的近地面层的年均大气浓度来对不确定性进行表征。最终，通过这1000次计算的结果，本研究得到了近地面层浓度的概率密度分布。改变的输入和运行参数包括多环芳烃排放、OH自由基浓度、气溶胶表面积浓度及干沉降速率，并根据其性质的不同，使用了正态或对数正态分布（Bond et al., 2004; Prinn et al., 1987）。

3.3 肺癌风险评价

为评价全国每个各点上因多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌风险，本研究使用了人群风险归因度百分比（PAF）来进行表征。PAF的定义为当某种风险因素完全去除或降低到另一个较低参考水平时，某疾病的发病或死亡率的下降比例（Menzler et al., 2008）。根据Menzler et al. (2008) 提出的公式，每个各点上的肺癌风险可由下式计算：

$$PAF = \frac{rr(c_{BaP}) - 1}{rr(c_{BaP})} \quad (3.10)$$

其中 rr 为BaP暴露浓度为 c_{BaP} 时的相对危险度，可由下式计算：

$$rr(c_{BaP}) = [URR_{cum.exp=100}]^{(c_{BaP} \times 70/100)} \quad (3.11)$$

其中 URR 是单位暴露情况下的相对风险（Armstrong et al., 2004）。其中，本研究使用了对数线性的剂量效应关系来计算不同暴露情况下的相对危险度（Armstrong et al., 2004）。另外，本研究还假设中国人均寿命为70岁，则终生暴露相当于暴露70年。对于 URR ，本研究采用了参考值4.49每100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 年BaP暴露。这一参考值来自在中国宣威地区进行的一项关于肺癌的流行病学研究，该地区居民大量采用烟煤作为能源进行室内燃烧，居民的肺癌发病率和死亡率均较高（Gibbs, 1997）。

在计算肺癌风险的同时，本研究还考虑了风险的不确定性和变异性。前者来源于近地面浓度计算的不确定性，而后者则来源于人群内不同个人呼吸率及基因易感性的差别。对于前者，由于浓度和风险之间剂量效应关系的单调性，其置信区间与浓度的置信区间是一一对应的，可直接带入浓度的不确定范围计算得出风险的不确定性。而对于后者，由于涉及到的因素较多，本研究采用了蒙特卡罗模拟的方式进行计算，并综合考虑了三个因素：暴露浓度的空间变化（ f_c ）、单位体重的呼吸率（ f_{ir} ）以及基因易感性（ f_{sus} ）。其中 f_c 可根据迁移模型计算得出的浓度场进行计算， f_{ir} 则根据一个全国的调查进行计算（Zhu, 2006）。对于 f_{sus} 则稍显复杂，本研究首先收集了人体内与多环芳烃代谢及DNA修复相关的基因的多态性信息，总共包括13组多态性数据，涉及8个相关基因，本研究系统收集了与这些基因相关的不同基因型在人群中的频率分布。其次，本研究通过一个基因型与DNA加合物之间的定量回归模型得到个体的易感性。

在考虑到这些人群变异之后，PAF可由下式计算：

$$PAF = \frac{1}{1,000,000} \sum_{i=1}^{1,000,000} \frac{rr_i - 1}{rr_i} \quad (3.12)$$

其中 rr_i 为蒙特卡罗模拟中每次产生的相对危险度值，整体PAF则为每次计算的PAF的平均。其中 rr_i 可由下式计算：

$$rr_i = 1 + \left\{ [URR_{cum.exp=100}]^{\left(\frac{BWR_i}{BWR} \times c_i \times 70/100\right)} - 1 \right\} \times sus_i \quad (3.13)$$

其中 c_i 、 BWR_i 和 sus_i 是随机产生的暴露浓度，单位体重呼吸率及基因易感性。这些参数均根据其概率密度函数 f_c 、 f_{BWR} 及 f_{sus} 产生。图3.3给出了整体的计算方式，详情请见后文相关章节。

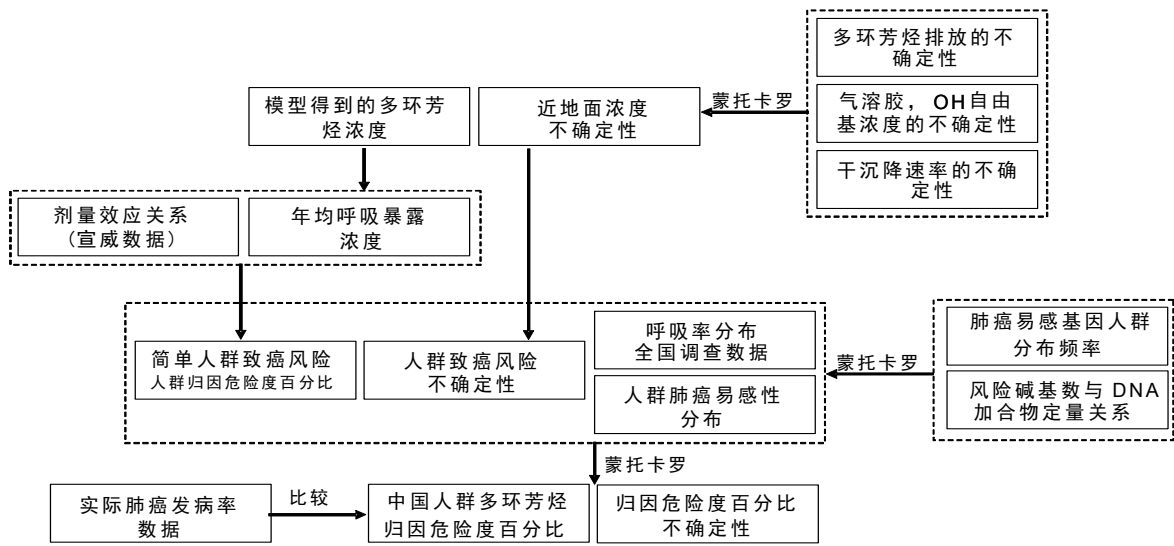


图 3.3: 本研究计算肺癌风险的技术路线

3.4 数据处理方法及软件

对于排放清单的建立, 本研究使用了MicrosoftTM Excel进行数据处理和存储, 而对于多环芳烃空间分布, 则使用了ESRITM Arcgis进行数据处理和结果呈现。对于大气扩散模型, 本研究使用了Visual StudioTM FORTRAN编译器进行调试计算, 另外为了进行并行编译, 本研究还采用了MPI并行计算编程函数库。本研究涉及到的蒙特卡罗模拟均使用MathworksTM Matlab进行计算和结果处理。

第四章 中国多环芳烃排放清单

4.1 排放因子数据库及秸秆燃烧排放因子测定

Xu et al. (2006) 系统地收集了多环芳烃的排放因子，建立了中国多环芳烃国家级和省级的排放清单。由于排放因子测定过程中因为测试材料、测试装置及条件设置、以及测试过程的不同，不同文献及研究者报道的排放因子有较大差别 (Chen et al., 2005; Lee et al., 2005)。因此，为了增加排放因子的代表性，有必要收集尽可能多的排放因子。Xu et al. 收集了文献中报道的各种排放因子，并尽可能完全覆盖。文献来源包括国内外政府文献及报告、研究论文和学位论文等，具体有：Chen et al., 2005; Cook and Somers, 2001; Friedrich et al., 2002; Gullett et al., 2003; Jenkins et al., 1996; Lee et al., 2005; Lung and Hu, 2003; Nielsen and H. H.; Johansen, 2001; Oanh et al., 2005; Oanh et al., 1999; Tsibulsky, 2001; USEPA, 1998; Wenborn et al., 1999; Witherington, 2002; Yang et al., 1998。对于某特定排放源，不同研究者的测定值往往有较大区别。经过删除异常值，Xu et al. 对每一排放源都生成了相关的概率分布函数。对于有较大样本量的排放因子，skewness-kurtosis tests ($p=0.05$) 测试结果表明，排放因子服从对数正态分布，经对数转换后，其变异系数均较为接近 (Xu et al., 2006)。因此，对于样本量较大的排放因子，Xu et al. 采用了其几何均值，而对于样本量较小的排放因子，则采用了其中位数。表4.1列出了Xu et al. 收集的相关排放因子。

本研究更新了Xu et al. 建立的排放因子数据库。首先，由于近年来有关中国多环芳烃排放因子的研究增多，因此有必要将这些研究的结果加入排放因子数据库中，并替换原数据库中国外的数据。本研究加入了近年来新报道的排放因子，例如，本研究加了Chen et al. (2005) 测定的家庭生活用煤排放因子，以及Phuleria et al. (2006) 报道的交通油的排放因子，等等。其次，本研究考虑了一些新的排放源，包括石油精炼、汽油分配、垃圾焚烧、以及消费品消费等，其排放因子同样收集自文献。第三，对原数据库包含的排放源，本研究也尽可能的进行了分类。例如，交通油排放分成了7类，包括轿车、摩托车、轻型、中型、重型货车、柴油车、公交车；对生活用煤燃烧，本研究将其区分为无烟煤和非无烟煤（包括褐煤、泥炭等除无烟煤外的煤种）燃烧两种；对炼焦用煤，本研究根据生产条件的不同，将其分为了控制和非控制炼焦两类；同理，对于电解制铝，本研究根据炭阳极烘焙的方式不同，将其分为了同步烘焙和预先烘焙两种。本

表 4.1: Xu et al. 建立的排放因子数据库

化合物	工业煤 mg/t	生活煤 mg/t	炼焦煤 mg/t	交通油 mg/t	非交通油 mg/t	秸秆 mg/t	薪柴 mg/t	秸秆焚烧 mg/t	电解制铝 mg/t
Nap	4.0×10^1	1.1×10^4	4.8×10^3	3.8×10^3	5.7×10^2	1.2×10^4	1.6×10^4	1.2×10^4	5.2×10^3
Acy	1.2×10^{-1}	3.5×10^3	1.0×10^3	4.7×10^0	3.6×10^0	3.5×10^2	3.0×10^3	3.5×10^2	5.0×10^0
Ace	2.7×10^{-1}	1.2×10^1	2.4×10^2	4.6×10^{-1}	3.7×10^0	8.6×10^2	3.5×10^3	8.6×10^2	3.3×10^1
Flo	4.6×10^{-1}	1.4×10^1	6.3×10^2	2.6×10^1	6.5×10^0	3.6×10^2	2.5×10^3	3.6×10^2	7.9×10^2
Phe	6.0×10^0	3.0×10^3	4.2×10^3	7.3×10^2	7.9×10^0	2.5×10^3	4.6×10^3	2.5×10^3	1.2×10^4
Ant	2.1×10^{-1}	1.6×10^3	9.8×10^2	1.0×10^2	6.3×10^0	4.2×10^2	1.6×10^3	4.2×10^2	8.8×10^3
Fla	2.6×10^0	4.3×10^3	1.4×10^3	1.2×10^2	1.8×10^0	1.1×10^3	3.0×10^3	1.1×10^3	2.2×10^4
Pyr	7.0×10^{-1}	2.5×10^3	8.8×10^2	1.5×10^2	6.6×10^{-1}	1.0×10^3	2.6×10^3	1.0×10^3	1.9×10^4
Baa	4.0×10^{-2}	1.0×10^3	3.9×10^2	2.9×10^1	1.2×10^1	2.9×10^2	6.9×10^2	2.9×10^2	5.7×10^3
Chr	6.2×10^{-2}	1.0×10^3	2.8×10^2	5.7×10^1	2.6×10^0	3.8×10^2	8.8×10^2	3.8×10^2	8.1×10^3
Bbf	2.0×10^{-1}	1.6×10^3	3.1×10^2	1.5×10^1	1.8×10^0	1.9×10^2	4.7×10^2	1.9×10^2	4.5×10^3
Bkf	9.5×10^{-2}	2.9×10^2	1.6×10^2	1.2×10^1	1.8×10^0	2.9×10^2	4.9×10^2	2.9×10^2	3.8×10^3
BaP	5.9×10^{-1}	1.6×10^3	8.7×10^2	1.6×10^1	2.6×10^0	7.8×10^1	4.0×10^2	7.8×10^1	2.7×10^3
IcdP	1.2×10^{-1}	2.0×10^3	4.2×10^2	8.9×10^0	3.7×10^0	1.1×10^2	1.1×10^3	1.1×10^2	8.8×10^2
DahA	8.2×10^{-2}	3.0×10^3	8.6×10^1	1.4×10^0	2.6×10^{-1}	1.0×10^1	2.1×10^2	1.0×10^1	5.2×10^2
BghiP	1.5×10^{-1}	1.2×10^3	4.2×10^2	2.1×10^1	4.9×10^0	5.3×10^1	1.0×10^3	5.3×10^1	1.3×10^3

研究也针对每类子源更新了排放因子。最后，对于原数据库中代表性较差的排放因子，本研究将其进行了替换。最重要的例子是室内秆燃烧。截至目前，文献中尚无相关的报道，因此在Xu et al. 建立的排放因子数据库中，采用了野外燃烧条件下的排放因子。但由于室内室外燃烧条件的不同，两者必然有较大的差别（Zhang et al., 2008b）。由于在中国农村广泛采用秸秆作为燃料，室内秸秆燃烧必然是中国多环芳烃排放的重要源。因此本研究采用了本研究组Zhang et al. (2008) 测定的多环芳烃排放因子，而原先收集的秸秆燃烧排放因子则作为室外秸秆燃烧源。表4.2列出了更新后的排放因子数据库，并给出了源的进一步分类情况。

表 4.2: 本研究收集的排放因子, 对于较大样本量的排放源, 本表列出了几何均值; 而对于样本量较小的排放源, 本表仅列出了中位数

排放源		排放因子, mg/kg															
		NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP
生物质	秸秆	1.9	5.9×10 ⁻¹	5.0×10 ⁻¹	6.9×10 ⁻²	1.3	2.1×10 ⁻¹	5.8×10 ⁻¹	5.5×10 ⁻¹	1.1×10 ⁻¹	1.6×10 ⁻¹	3.0×10 ⁻²	1.4×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻²			
	野外	7.4	4.3×10 ⁻²	5.8×10 ⁻¹	2.9×10 ⁻¹	1.3	2.1×10 ⁻¹	3.9×10 ⁻¹	3.0×10 ⁻¹	9.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	9.8×10 ⁻²	3.5×10 ⁻²	3.5×10 ⁻²		2.8×10 ⁻²	3.4×10 ⁻²
	小麦	3.7×10 ¹	3.2×10 ⁻¹	7.9×10 ⁻¹	2.2×10 ⁻¹	4.1	1.0	6.6	2.5	2.3	2.3	7.3×10 ⁻¹	5.2×10 ⁻¹	2.8×10 ⁻¹		4.6×10 ⁻¹	1.0
室内	玉米	5.1×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	1.9×10 ⁻⁴	3.4×10 ⁻³	5.6×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	3.0×10 ⁻⁴	4.4×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁵	3.7×10 ⁻⁴	5.4×10 ⁻⁵		0.0	0.0
	水稻	2.0×10 ⁻²	1.2×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	7.9×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻³	5.7×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻³	8.0×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴	2.9×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	9.5×10 ⁻⁵	9.6×10 ⁻⁵		0.0	7.5×10 ⁻⁵
	小麦	1.1×10 ²	3.3×10 ¹	1.1×10 ¹	2.3×10 ¹	4.1×10 ¹	1.5×10 ¹	2.6×10 ¹	2.6×10 ¹	1.6×10 ¹	1.8×10 ¹	5.4	7.8	6.6		2.5	3.8×10 ⁻¹
薪柴	森林	1.1×10 ¹	2.2	1.8	7.5×10 ⁻¹	2.3	3.7×10 ⁻¹	1.6	1.1	1.6×10 ⁻¹	1.6×10 ⁻¹	5.3×10 ⁻²	1.4×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻¹		3.2×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹
	室内	4.8×10 ¹	2.5×10 ¹	8.9	3.8	1.5×10 ¹	3.7	6.6	4.3	1.5	1.2	7.8×10 ⁻¹	6.2×10 ⁻¹	8.3×10 ⁻¹		1.6×10 ⁻¹	3.4×10 ⁻¹
	生活	1.3×10 ⁻¹	2.9×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹	6.1×10 ⁻³	3.0×10 ⁻²	2.2×10 ⁻²	5.4×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	1.4×10 ⁻²	9.8×10 ⁻⁴		8.9×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁴
煤	无烟煤	1.6×10 ¹	6.1	1.1×10 ¹	4.3	1.1×10 ¹	1.9	4.2	2.5	1.9	3.7	1.6	1.6		1.1	9.5×10 ⁻¹	1.9
	烟煤	1.1×10 ⁻²	1.2×10 ⁻⁴	4.7×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	3.2×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	5.6×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	2.2×10 ⁻⁴	4.1×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻⁵	4.0×10 ⁻⁴		5.1×10 ⁻⁵	6.9×10 ⁻⁵
	发电	9.7×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻²	9.7×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	3.6×10 ⁻²	6.6×10 ⁻³	1.4×10 ⁻¹	1.5×10 ⁻²	4.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻³	1.3×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.4×10 ⁻³		4.8×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²
工业	工业	3.1	7.5×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻¹	1.5	1.3×10 ⁻¹	7.0×10 ⁻¹	5.4×10 ⁻¹	1.7×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	7.4×10 ⁻²	2.4×10 ⁻¹		7.6×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹
	炼焦	1.9×10 ²	4.0×10 ¹	9.6	2.6×10 ¹	9.1×10 ¹	3.9	4.1×10 ¹	3.5×10 ¹	1.2×10 ¹	8.4	9.3	5.2	1.0×10 ¹		4.3	1.0
	非控制	1.3	8.8×10 ⁻²	5.0×10 ⁻³	5.4×10 ⁻²	4.0×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	2.8×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	4.1×10 ⁻²	3.2×10 ⁻³	3.3×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³		1.9×10 ⁻³	3.0×10 ⁻⁴
石油	汽油	7.2	1.3×10 ⁻¹	1.4×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹	1.2	2.1×10 ⁻¹	5.8×10 ⁻¹	4.2×10 ⁻¹	1.4×10 ⁻¹	1.7×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻¹	7.3×10 ⁻²	9.8×10 ⁻²		7.9×10 ⁻²	4.3×10 ⁻²
	轻卡	1.9×10 ²	2.0×10 ⁻²	5.6×10 ⁻³	1.3×10 ⁻²	7.3×10 ⁻²	2.8×10 ⁻²	4.8×10 ⁻²	5.6×10 ⁻²	4.4×10 ⁻³	1.3×10 ⁻²	1.7×10 ⁻²	2.5×10 ⁻²	3.4×10 ⁻³		3.2×10 ⁻³	9.5×10 ⁻⁴
	轿车	4.7	5.4×10 ⁻¹	1.5×10 ⁻¹	3.4×10 ⁻¹	1.1	1.8×10 ⁻¹	8.4×10 ⁻¹	8.4×10 ⁻¹	1.2	8.3×10 ⁻²	2.4×10 ⁻¹	3.2×10 ⁻¹	4.8×10 ⁻¹		6.0×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²
柴油	轻卡	2.3×10 ¹	9.0	1.5×10 ⁻¹	1.7	9.0	1.3×10 ⁻¹	3.9	2.4	1.9	2.0×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻¹	8.0×10 ⁻²	1.8×10 ⁻¹		1.3×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻¹
	轻卡	3.3×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	8.7×10 ⁻³	4.8×10 ⁻²	2.7×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²	2.7×10 ⁻²	4.0×10 ⁻⁴	7.6×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻³	5.0×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³		1.6×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³
	公共	5.1×10 ⁻¹	4.5×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	8.6×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	9.6×10 ⁻³	9.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻³	4.1×10 ⁻³	2.8×10 ⁻³		1.9×10 ⁻³	4.6×10 ⁻³
工业	精炼	2.6	0.0	0.0	0.0	8.4×10 ⁻¹	4.5×10 ⁻³	4.3×10 ⁻²	6.1×10 ⁻²	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1×10 ⁻³		0.0	0.0
	分配	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
	铝	6.4×10 ¹	3.5	6.0×10 ¹	4.1×10 ¹	1.9×10 ²	5.7×10 ¹	1.2×10 ²	4.4×10 ¹	6.0	1.2×10 ¹	1.5×10 ¹	9.8	1.5×10 ¹		2.5	1.2
电解铝	同步	2.6×10 ⁻²	1.2×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻³	4.2×10 ⁻¹	7.5	6.2×10 ⁻¹	9.1	2.7	4.3×10 ⁻¹	1.6	4.1×10 ⁻¹	8.3×10 ⁻¹	3.9×10 ⁻¹		3.5×10 ⁻¹	6.4×10 ⁻¹

为了对排放量的不确定性进行估计，本研究还收集了各排放源排放因子的变异情况。图4.1给出了一些源的排放因子的频率分布情况作为例子。由图4.1可见，排放因子皆呈现（近似）对数正态分布，对于样本量较大的排放源，符合程度较高。其他源的分布参数见表4.3。

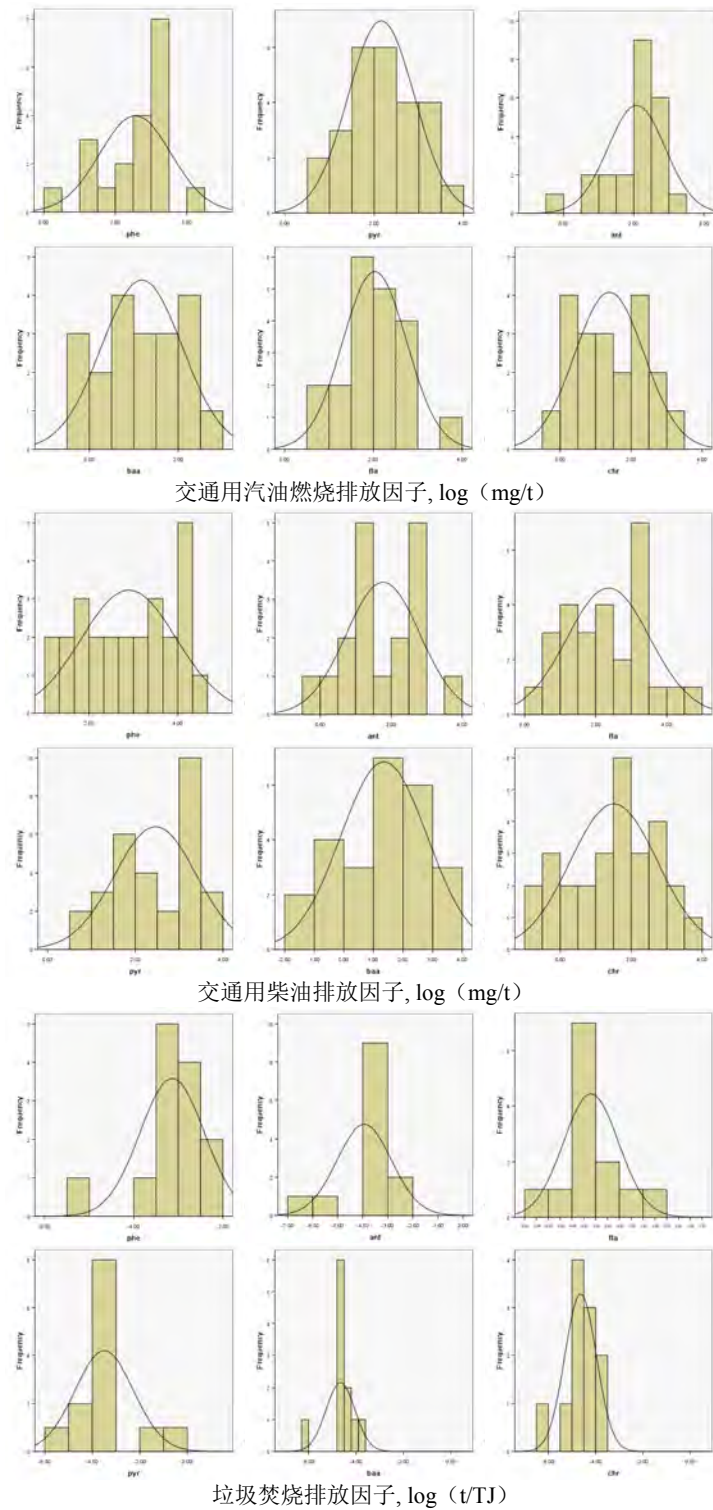


图 4.1: 排放因子变化范围及频率分布

表 4.3: 本研究收集的多环芳烃排放因子的变异程度, 由于排放因子呈对数正态分布, 本研究先对其取自然对数, 然后计算其标准差

生物质	排放源	取自然对数后排放因子变异系数																
		NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	
生物质	秸秆	玉米	0.052	0.077	0.06	0.073	0.052	0.061	0.05	0.05	0.049	0.049	0.061	0.051	0.053	0.066	0.018	0.078
		小麦	0.052	0.077	0.06	0.073	0.052	0.061	0.05	0.05	0.049	0.049	0.061	0.051	0.053	0.066	0.018	0.078
	室内燃烧	玉米	0.052	0.077	0.06	0.073	0.052	0.061	0.05	0.05	0.049	0.049	0.061	0.051	0.053	0.066	0.018	0.078
		小麦	0.052	0.077	0.06	0.073	0.052	0.061	0.05	0.05	0.049	0.049	0.061	0.051	0.053	0.066	0.018	0.078
	薪柴	森林火灾	0.56	0.6	0.53	0.54	0.53	0.46	0.71	0.63	0.7	0.71	0.42	1.4	1.5	0.85	2.4	2.4
		室内燃烧	0.17	0.32	0.24	0.27	0.13	0.17	0.11	0.1	0.15	0.15	0.18	0.13	0.15	0.19	0.22	0.14
煤	生活	无烟煤	0.4	0.5	0.1	0.11	0.35	0.32	0.35	0.32	0.3	0.31	0.24	0.2	0.32	0.29	0.29	0.29
		非无烟煤	0.4	0.5	0.1	0.11	0.35	0.32	0.35	0.32	0.3	0.31	0.24	0.2	0.32	0.29	0.29	0.29
	工业	发电	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		工业	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	1.8	1.3	2.9	1.9	1.9	2.6	2.6	2.1	1.6	1.9	0.27
炼焦	控制	0.46	0.46	0.19	0.35	0.3	0.33	0.14	0.18	0.31	0.21	0.2	0.15	0.21	0.25	0.36	0.22	
	非控制	0.46	0.46	0.19	0.35	0.3	0.33	0.14	0.18	0.31	0.21	0.2	0.15	0.21	0.25	0.36	0.22	
石油	交通	汽油	1.7	1.6	1.6	1.9	2.6	2.8	1.5	1.3	1.4	1.3	1.2	1.4	1.1	1.3	1.6	1.2
		轻卡	1.7	2.3	1.3	1.8	1.5	1.5	1.5	1.4	1.1	1.4	0.72	0.77	0.79	0.82	0.49	0.6
	柴油	轿车	0.7	0.59	0.35	0.78	0.84	0.72	0.76	0.81	1.5	1.5	1	0.83	1.5	1.4	2.6	1.8
		摩托车	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.6	2	1.5	1.5	1.4	1.2	1.5	1.5
	公共汽车	重卡	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		中卡	0.59	1.4	1.4	1.5	0.79	2.1	1.5	0.53	1.3	1.4	2.4	1.4	1.3	1.4	1.9	1.3
	工业	轻卡	1.5	1.8	1.4	1.3	1.2	1.4	1.2	1.2	1.3	1.2	1.1	1.3	0.77	0.74	0.93	2
		公共汽车	2	2.5	2.1	2.3	2.6	3.1	3.4	3.6	2.6	1.4	2.4	2.4	2.1	1.4	3.4	1.5
	精炼	分配	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		分配	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
电解制铝	阳极	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.74	1.5	1.5	1.5	2	2.1	2.3	0.77	1.5	1.1	
	同步阳极	0.26	4.4	2.5	0.61	2.5	5.3	1.8	2.9	3.8	2.4	2.5	3.6	3.2	1.6	2.2	1.2	

4.2 中国2003年多环芳烃排放清单更新

为进行2003年中国国家级多环芳烃排放量估算，还需要收集相关的排放活动数据。本研究一部分采用Xu et al. (2006)收集的排放活动数据，包括室内薪柴和秸秆燃烧、工业燃煤、生活用燃煤、交通油、非交通油、炼焦及电解制铝。此类数据直接来自相关的统计年鉴，本研究可直接采用。

首先，本研究对一部分源进行了进一步细分，并收集相关信息，包括：a) 对室内外秸秆燃烧区分了具体的秸秆种类。由于中国境内燃烧的秸秆主要是玉米、小麦和水稻三类，因此本研究仅考虑了这三种秸秆。由于缺乏每种秸秆单独的燃烧量，因此本研究假设秸秆燃烧的比例等于秸秆产量的比例，而后者则由中国各省各类粮食产量及谷草比计算得出 (NBSC, 2005)。b) 对于生活用燃煤，本研究区分了煤种。各煤种燃烧比例来源于各省不同种类煤的产量比例。由于不同省份间煤的贸易和运输量较大，这种方法有较大不确定性。c) 本研究对原排放清单中工业煤进行了区分，分成了电厂耗煤及非电厂耗煤。此数据可直接从能源统计年鉴中收集。d) 炼焦分成了工业炼焦和土法炼焦。后者广泛发生于产煤区农村，由于成本较低、利润丰厚，近年来产量较大。这两者的比例来自相关文献，土法炼焦的产量可由总产量和工业炼焦产量的差得出。e) 对交通油区分较为细致，交通油一共被区分成了7个子源，各车种油耗量可由各省机动车保有量数据、文献中报道的行驶里程及单位里程耗油量估计得出 (NBSC, 2005)。f) 对于电解制铝，本研究从相关文献中收集了预焙阳极和同步烘焙阳极的相关比例。

其次，对于本研究新加入的源，其排放活动数据收集自能源统计年鉴及相关的统计年鉴和文献，包括：a) 森林火灾，其燃烧量可由文献中报道的过火面积及单位面积生物量等数据估计得出 (Yuan et al., 2008)。b) 草原火灾，其燃烧量与森林火灾类似。c、d) 石油精炼和汽油分配量可直接收集自能源统计年鉴 (NBSC, 2005)。e) 对于消费品使用，主要包括个人护理用品、室内产品、汽车配件及其他商业和消费品。本研究采用了替代数据的办法。由于消费品使用涉及的排放活动来源广泛，种类众多，很难进行准确的估计，因此本研究使用了GDP数据和单位GDP排放量来进行估计。单位GDP排放量数据根据美国多环芳烃排放清单，并假设单位GDP排放量与每人生活消费支出成正比。f) 秸秆野外焚烧。这是近年来在发达地区农村广泛出现的一种处理多余秸秆的办法，其特点是时间和空间上的随机性和无组织性，因此很难进行直接统计。本研究采用了文献中对此排放活动的估计值 (Cao et al., 2006)。

使用更新后的排放因子和排放活动数据，可以计算得出更新后的排放量。2003年中国16种多环芳烃的总排放量为116000吨，其中具有致癌性的7种化合物为11800吨。与原排放清单相比，排放量有较大增加，主要是因为排放活动的进一步细分以及排放因子数据的更新。根据更新后的室内秸秆燃烧排放因子，中国2003年室内秸秆燃烧多环芳烃排放量从原清单的6500吨增加到了40100吨，从而成为中国多环芳烃排放最大的源。同时，把工业炼焦和土法炼焦分开计算后，炼焦行业的多环芳烃排放量则从原来的4100吨增加到33000吨。而对秸秆、煤及车辆的进一步细分也造成了一部分排放量的变化。新加入的源，尤其是消费品使用，排放量增加了2000吨。同时，仍然有一些源由于对总排放的贡献较小而没有在本清单中考虑，如炼铁、垃圾焚烧、木材处理、二次金属熔融、宇航工业、吸烟等；也有一部分是因为缺乏必要的的数据，如轮胎焚烧等。

图4.2给出了各排放源对全国多环芳烃总排放的相对贡献。其中，室内用于烹饪和取暖的秸秆燃烧是中国多环芳烃排放的最重要的源，其贡献比例为34.6%，土法炼焦 (27.2%)、室内烹饪及取暖用薪柴燃烧 (21.2%) 及生活用燃煤 (6.8%) 次之，上述源是最重要的源，其贡献接近90%，其他源贡献了剩下的10%。由于排放因子的更新，生活用煤燃烧占总排放的比例由原来的19.6% 下降到了现在的6.8%。而由于总体较低的排放因子，机动车尾气的贡献仅为2.5%。文献中经常报道交通源是最重要的多环芳烃排放源，实际上，这些报道仅仅针对城市地区，而对农村地区鲜有报道。此外，虽然超过90%的多环芳烃排放发生在农村地区，但从单位面积上的排放量来说，城市地区的排放密度是农村地区的30倍以上。因此，虽然交通油排放仅仅占全国多

环芳烃总排放的较小比例，但却是城市地区的主要排放源。

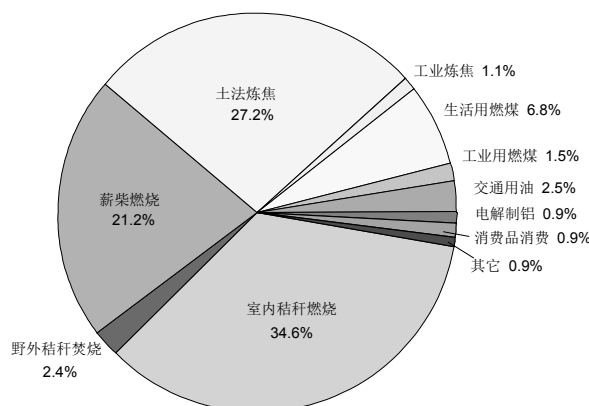


图 4.2: 2003年中国16种多环芳烃总排放种各源所占比例

尽管多环芳烃总排放量及各主要源的贡献有较大变化，中国多环芳烃排放的化合物组成的变化却并不显著。2~3环的小分子量物质依然是最重要的化合物，其中贡献比例最大的是NAP和PHE，这两者的贡献比例分别为40%和14%。虽然具有较高环数的高分子两多环芳烃化合物所占比例较低（5.9%），但已经显著高于发达国家水平。如根据一个关于美国五大湖区的多环芳烃排放清单，其高分子量化化合物的比例仅有2.7%（GLC，2007）。由于高环化合物具较大的毒性，中国多环芳烃排放中此类化合物的较高比例也意味着较高的风险。

4.3 中国2003年县级多环芳烃排放清单

Xu et al. (2006) 根据各省的能源消耗及其他排放活动数据直接计算了中国各省多环芳烃的排放量。由于更高分辨率的能源消耗及排放活动数据的缺乏，这种方法很难向更小的空间尺度推广。但由于中国70%的省份的面积超过100,000 km²，省级尺度的排放清单不足以支持更小尺度的区域归趋迁移模拟、生态和健康风险评估以及控制政策制定。同时，由于县级行政单位较小的面积，建立县级分辨率的多环芳烃排放清单会极大的改善这一问题。

由于能源是社会和经济发展的重要驱动因素，因此在人口、经济活动和能源消耗间必然存在着定量关系。尤其是在能源消耗和国民生产总值之间，这一关系也得到了最为广泛的研究。Nathwani et al. (1992) 发现，OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) 各国的能源可用性，经济活动、生活标准的提高，以及社会总福利间存在显著的关系，在发展中国家也存在类似的关系 (Lee, 2005)。除能源与经济发展之间的广泛联系之外，能源也与日常生活密切相关。Mazur (1994) 发现在1947~1991年间，美国人口的增长导致了该国能源消耗量的增长。与此类似，自然条件也是影响能源消耗的重要因素，例如，有研究者发现印度某地区的薪柴消耗量随海拔递增，原因在于高海拔地区较低的温度导致了较多的能源消耗 (Bhatt and Sachan, 2004)。因此，由于各县的社会和经济参数是可得的，如果能将能源消耗和上述参数之间的关系量化，中国境内各县的能源消耗及多环芳烃排放就可以计算得出。

基于上述原因，本研究将试图建立能源消耗数据的回归模型。对于炼焦和电解制铝而言，主要的生产工厂的地址和产量可由全国污染源数据库获得，并且可以根据其地址分配至相应的县。对于其他的多环芳烃排放源，由于在全国尺度上各县的能耗及其他排放活动数据不可得，因此本研究将根据省级数据建立回归模型从而对各县能耗和排放活动数据进行预测。本研究尝试了一系列参数，包括总人口、农村人口、各产业的GDP、年均温、煤产量、森林覆盖率、室内取暖时段长度、能源利用效率等。试图在上述参数和排放活动数据间建立定量的回归模型。但最后本研究仅采用其中几个参数，对于其他参数，由于拟合优度较低或缺乏县级数据，则未

被采用。本研究对线性与非线性模型都进行了尝试,对于绝大多数排放活动而言,单变量的线性模型就能很好地对排放活动数据进行模拟,但对于生活用燃煤消费量,本研究无法建立一个单变量的回归模型。为此,本研究引入了第二个回归变量,并建立了一个非线性的回归模型。虽然本研究采用了试错的方式来建立回归模型,但从回归的效果而言,本研究建立的模型也能够精确地预测县级能耗及其他排放活动数据。

2003年,中国共有2352个县级行政单位,包括23个省、5个自治区及6个直辖市及特别行政区。本研究收集了所有县的相关参数,包括总人口、农村人口(P_{total} , P_{rural}),二、三产业GDP(GDP_{23})及年均温(T_{mean} , 本研究采用了省会城市的年均温作为该省各县的年均温)。同时,本研究也收集了上述参数的省级参数。对于282个县,由于没有农村人口数据,本研究采用了2000年全国人口普查的数据进行填补。同时本研究使用了2003年的县级行政区边界数据作图。特别的,对于台湾省的县级数据,本研究仅收集了其县级人口数据,对于GDP数据,本研究假设其与人口成正比。为方便起见,本研究直接采用了Xu et al. (2006)收集的省级能耗和排放活动数据。对于秸秆和薪柴消耗,由于二者用途和性质类似,本研究将其合并建模。为了确保本研究采用的回归模型的方式的可靠性,本研究还尽可能的收集了一些县级的能源消耗数据对回归模型的预测值进行验证。为此,本研究收集了大约300个县的工业用煤、工业用油,以及生物质燃料燃烧数据。

许多研究者利用替代数据将分辨率较低的排放活动数据插值到更高分辨率。例如Wang et al. (2005)建立了中国东部的二氧化硫排放清单,采用人口分布数据对生活用能源进行分配。Reddy and Venkataraman (2002)也根据当地人口估计了印度各地的生活用煤消耗量。由于生活用燃煤主要用于烹饪、取暖及商业活动,用人口作为替代数据是合理的。在本研究中也发现在各省生活用煤消耗及人口之间存在显著的正相关关系($p < 0.001$)。但如果用线性回归模型进行回归,则会得到较大的残差,拟合优度 $r^2 = 0.33$,显然并不适合用于模型预测。因此,人口可能并非影响生活用煤消耗的唯一因素,其他因素,例如当地气候条件、燃煤使用的装置、经济状况、煤及其他能源的产量,甚至当地的生活习惯等,都有可能对燃煤量有影响。经过一系列的筛选,本研究发现,尽管有少数异常值,使用人口回归后的残差与当地的年均温 T_{mean} 有显著的相关性(图4.3左)。由于中国幅员辽阔,领土包括温带、寒带及亚热带,年均温变化范围从 5.4°C (黑龙江)到 25.0°C (海南)(NBSC, 2005)。因此,室内取暖的时间也南北各异,从4个月到7个月不等,取决于当地气候。由于本研究定义回归模型的残差为预测值减去文献值,因此本研究看到在北部省份本模型低估了实际值,而在南方则是高估。

为加入年均温的影响,本研究尝试了多种拟合方程。发现形如 $CDC = aP_{total}/(b + T_{mean})^d$ 的方程最能有效地拟合省级数据,其中CDC是各省生活用煤消耗量, a, b和c是经验的拟合参数。图4.3(右)显示了模拟值和实际值之间的关系。如果不考虑这4个异常值,包括黑龙江、江苏、河北和贵州,拟合的 r^2 值是0.61。而这四个省份异常与其省份的特殊情况有关。对于黑龙江,由于其丰富的森林资源,该省的森林覆盖率达38.7%(NBSC, 2005)。丰富的木柴资源取代了煤炭被大量用于烹饪和取暖,因此,导致了本模型对该省生活用煤炭消耗量的低估。与之相反,贵州省则有丰富的煤炭储量,其2003年煤炭产量为7800万吨,因此该省超过80%的居民使用煤炭烹饪和取暖(NBSC, 2005),这能解释本模型对该省生活煤消耗量的低估。

除生活部门外,化石能源被广泛用于工业生产,从而与当地的二、三产业GDP(GDP_{23})有强烈的联系。本研究发现仅用 GDP_{23} 作为自变量,并使用线性模型就能对农业用煤、工业用油及交通用油达到较好的拟合效果(图4.4)。但仍有少数异常省份,包括香港和台湾。主要原因在于,与其他省份不同,香港和台湾的经济中高技术、贸易、后勤、金融和商业等行业的比例较高,导致其较低的单位GDP能源消耗。实际上,2003年中国大陆、香港和台湾的单位GDP能源消耗量分别为7590、870和2480吨标准油每亿元人民币(Bureau of Statistics of Taiwan. <http://www.stat.gov.tw>; Census and Statistics Department of Hong Kong. <http://censtatd.gov.hk>; IEA, 2005)。同时,广东预测得到的工业用油也远低于其实际消耗量。

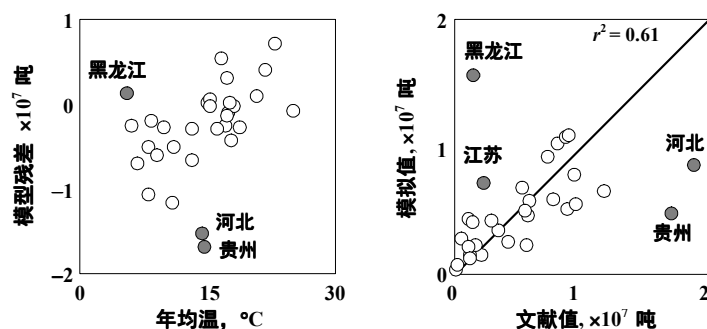


图 4.3: 左: 生活用煤消耗量与年均温 (T_{mean}) 的相关关系; 右: 生活用煤消耗量模型预测值与实际值比较

在上个世纪90年代, 由于当地较低的煤产量及煤昂贵的运输费用, 该地区建成了大量的使用石油作为主要能源的火力发电站 (NBSC, 2005)。因此, 对于广东省的这种情况, 本研究的模型在低估了工业用油消耗量的同时, 也高估了煤炭消耗量 (图4.4左)。去除异常值后 (图4.4中标为黄点), 对工业用煤、工业用油、交通用油拟合的 r^2 值分别为0.46、0.77和0.72。

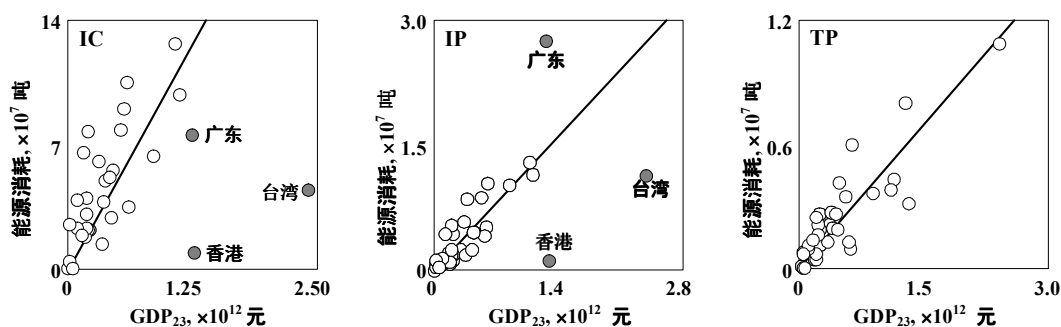
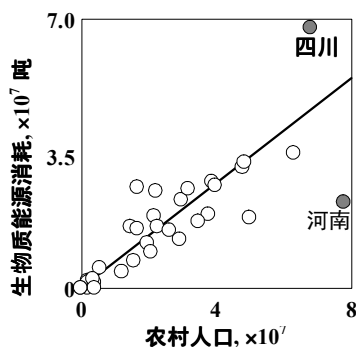


图 4.4: 工业用煤、工业用油和交通用油消耗量与GDP₂₃的关系

生物质是中国农村居民烹饪和室内取暖的重要燃料, 尤其是各类秸秆和薪柴 (Catania, 1999)。虽然本研究测试了其他一系列相关的参数, 但本研究发现简单使用各省农业人口 P_{rural} 作为自变量就能对生物质消耗进行很好地拟合 (图4.5)。同时, 这里也有两个异常值: 河南和四川。根据Xu et al. (2006) 的估计, 四川省的多环芳烃排放量在中国各省份中是最多的, 并且其中79%来自生物质燃烧。四川省也是中国最大的农业省份之一, 居民广泛采用秸秆和薪柴来进行烹饪和取暖。同时, 河南省作为中国人口最多的省份, 人口超过1亿, 并且其中80%以上生活在农村 (NBSC, 2005), 本研究中该模型对次燃烧量的高估很有可能是因为生物质消耗和人口之间在高人口范围的非线性关系。实际上, 如果不考虑四川省, 生物质消耗随着人口增加开始线性增加并达到某种稳态 (图4.5)。由于线性回归模型和幂函数模型的回归残差没有显著差别, 本研究总体来说都采用了线性回归模型。如果不考虑四川和河南省, 回归的 r^2 值达到了0.78。

对于野外秸秆焚烧、石油精炼及汽油分配等排放活动, 本研究也建立了类似回归模型。图4.6给出了回归的详细情形。对于野外秸秆焚烧, 本研究采用了人均收入水平作为自变量, 并将秸秆焚烧量占总秸秆产量的比例作为回归变量, 建立模型。而对于石油精炼和汽油焚烧, 由于其与经济活动密切相关, 本研究仍然采用了2、3产业的GDP作为回归变量。由图4.6可见, 三种排放活动的回归模型都取得了较好的效果, 可决系数 r^2 在0.70到0.82之间。秸秆焚烧量占总秸秆产量的比例与人均收入水平成正相关关系表明, 收入较低的家庭更趋向于更合理地使用秸秆作为生活用能源。对于石油精炼和汽油分配而言, 香港和辽宁是回归中的异常值。香港尽管有较高GDP, 但却并无石油精炼排放活动, 而辽宁是我国石油生产大省, 很多石油精炼厂为了便

图 4.5: 生物质消耗量与农村人口 P_{rural} 的关系

于原料运输均建在辽宁本省 (NBSC, 2005)。因此, 在最后的回归模型中, 均未采用辽宁和香港的数据。对于汽油分配而言, 香港再次因为其不同的经济结构而被高估。

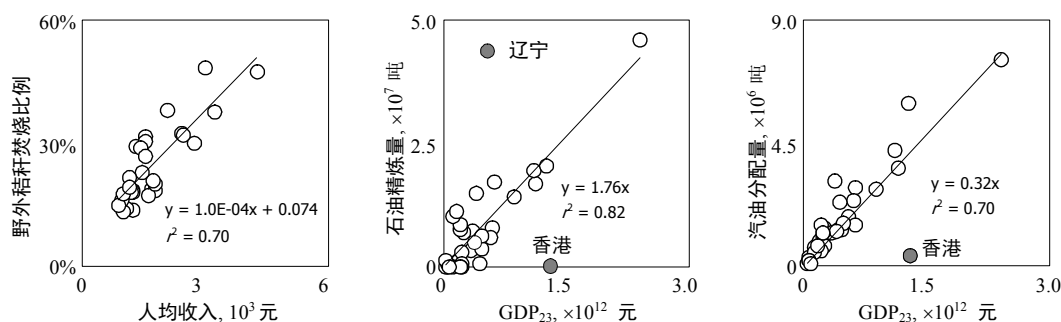


图 4.6: 野外秸秆焚烧量、石油精炼及汽油分配与农村地区人均收入、第二、三产业GDP之间的关系

上述模型回归的结果表明, 在省级分辨率前提下, 本研究进行回归的变量之间满足简单的线性或正比例关系。因此, 对于上述模型中的因变量, 可以采用相应模型中的自变量作为替代数据进行空间上的插值。对于生活用燃煤, 由于在本研究中假设同一省份各县的年均温相同, 也可以认为各县的生活煤消耗量和人口成正比。例如, 对于四川省的生物质消耗, 首先计算得出四川省的人均生物质能源消耗量, 再将其乘以各县人口即可获得该县的生物质能源消耗量。而对于野外秸秆焚烧, 在计算出该县的焚烧比例后, 还需要与本县的秸秆产量相乘才可得到秸秆焚烧量。秸秆产量由粮食产量和谷草比计算得出。

如前文所述, 由于回归模型的样本量仅有34个, 无法将样本进行进一步分为拟合点和验证点, 因此, 本研究采用了其他的验证方法。本研究收集了72个县的工业煤消耗数据、46个县的工业用油数据和120个县的生物质消耗数据并与模拟结果进行对比。图4.7显示了比较的结果。在这三类能源中, 本研究所预测的能源消耗量与实际值均较为接近, 尤其是生物质能源燃烧。对于工业燃煤和工业耗油, 数据误差与生物质能源消耗相比稍大, 但绝大部分数据点落在1:1线附近, 表明本研究所建立的方法能很好预测各县的能源消耗量, 并且没有显著的系统误差。

Xu et al. (2006) 计算得到了中国多环芳烃排放的省级分布, 并且发现东南部的省份的多环芳烃排放密度要高于其他省份。而由于各省内部巨大的社会经济差异, 很多省内部各县的多环芳烃排放也有巨大差别。在得到了各县的能源消耗数据后, 与排放因子相乘后, 即可得到各县多环芳烃的排放量。图4.8给出了中国各县的多环芳烃排放密度, 其定义为单位面积上的多环芳烃的排放量。本研究发现, 在各省内部各县的排放密度也有较大差别。对所有省份而言, 主要的城市, 包括省会城市通常都是排放密度最高的区域。例如东北地区的哈尔滨、长春和沈阳, 北

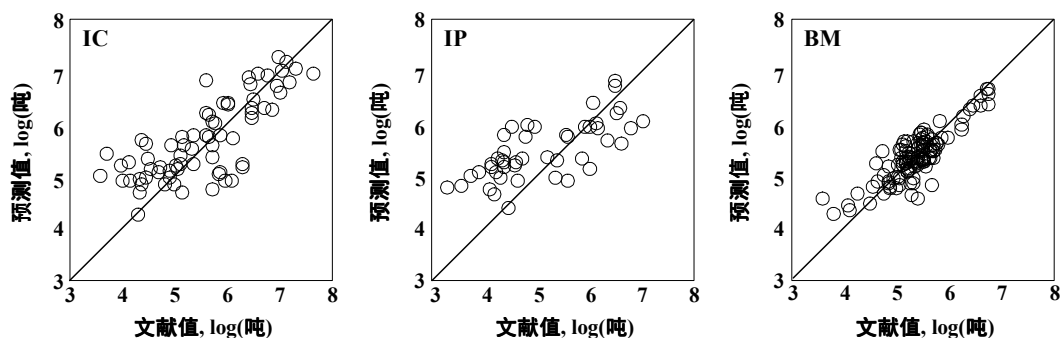


图 4.7: 模型预测值与真实能源消耗量的对比。从左至右分别为工业用煤、工业用油和生物质燃烧

部和西北部的呼和浩特、乌鲁木齐和西宁，西南部的贵阳和昆明等。值得注意的是，即使是西藏这种排放密度极低的省份，拉萨也有相对较高的排放密度。对于76个人口超过百万的大城市而言，平均的排放密度大约为158 kg/km²，大约是全国平均排放密度2.85 kg/km²的55倍。虽然这些城市的面积之和仅仅占全国总面积的0.15%，但却贡献了全国大约7.8%的多环芳烃总排放。对于农村地区而言，尽管总体排放密度较低，但个别县的排放密度却极高，如山西省的河津县，其排放密度高达479 kg/km²。该县多环芳烃排放中的大约79%都来自炼焦和电解制铝。排放密度最低的县是西藏的Rutok县，其排放密度仅有0.0000017 kg/km²，原因在于其极低的人口密度(0.095 cap/km²)。

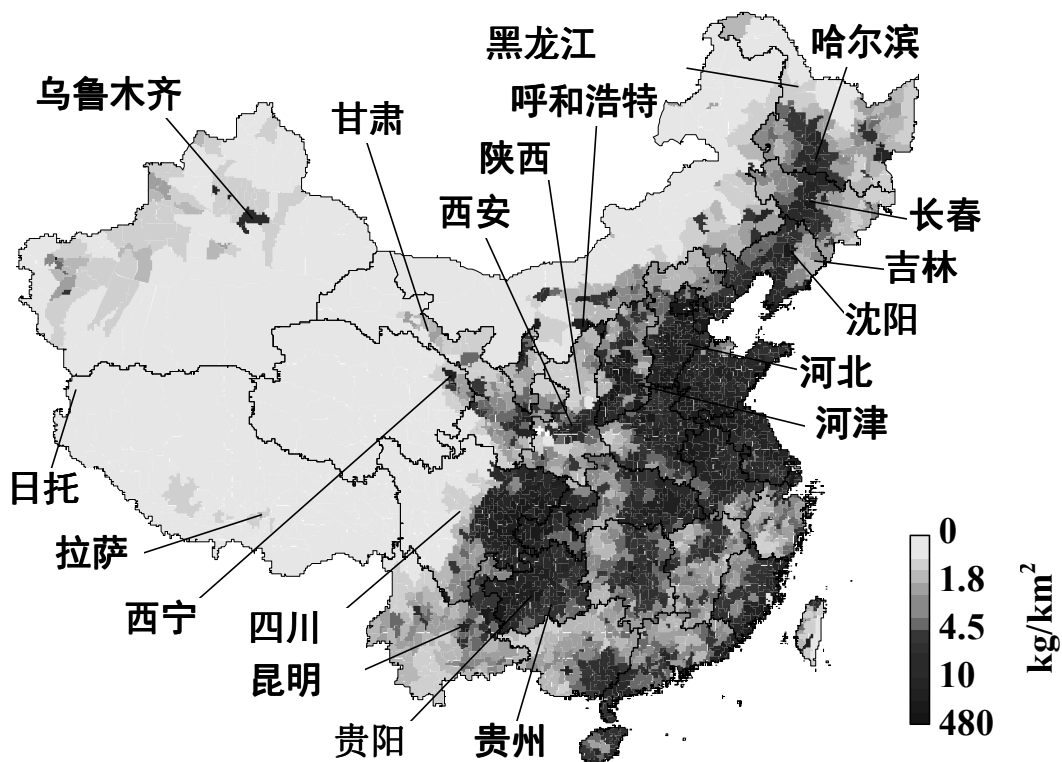


图 4.8: 中国多环芳烃排放密度（单位面积排放量）的空间分布

在一些省份内部的多环芳烃排放密度的差别也值得注意，例如，四川省的平均排放密度为5.35 kg/km²，与全国的平均密度接近。但其中处于四川盆地的105个县的平均排放密度较高，为12.7 kg/km²，而对于位于川西高原地区的47个县而言，其排放密度仅有0.624 kg/km²。类似情

形也发生在陕西省，虽然其平均排放密度仅有 0.314 kg/km^2 ，在全国而言低于平均水平，但西安及其附近地区的排放密度却高达 7.31 kg/km^2 。除四川和陕西外，本研究在黑龙江、甘肃、吉林和河北等省也发现了非常显著的省内差异。

与多环芳烃的总排放量类似，本研究也单独研究了主要源的排放密度的空间分布。图4.9分别给出了生物质燃烧、生活用燃煤及炼焦导致的多环芳烃排放密度的空间分布。大体而言，多环芳烃总排放的空间分布与生物质和生活煤燃烧排放相类似，因为这两者贡献了超过全国排放的80%。这二者的空间分布也有显著差别，四川、福建、广西和海南的生物质燃烧排放量尤其显著，而贵州和新疆的燃煤量更高。对于炼焦排放的多环芳烃而言，尽管炼焦活动遍布中国东部地区，但由于较高的煤炭产量，本研究发现其排放主要聚集在山西和贵州等省份。

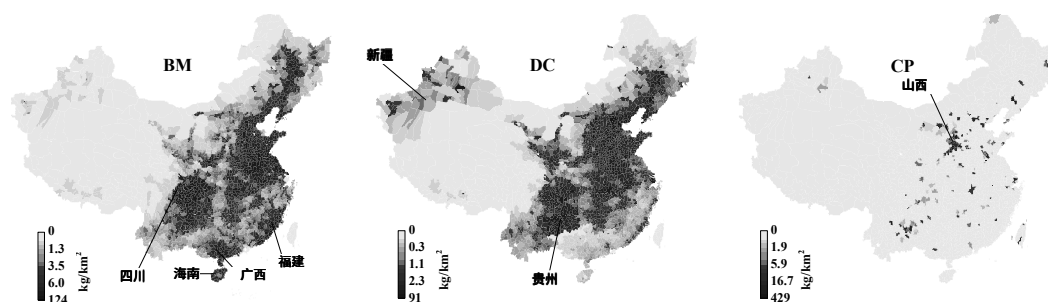


图 4.9: 中国多环芳烃主要排放源的空间分布。从左至右依次为生物质燃烧、生活用燃煤和炼焦

4.4 中国2003年公里分辨率排放清单

与省级分辨率的排放清单类似，县级分辨率的排放清单仍然存在分辨率较粗的问题。对模型研究而言，也需要分辨率更高、空间结构更规整的排放清单。因此，本研究推广了建立县级分辨率排放清单的方法，建立了1平方公里分辨率的排放清单。建立该清单的核心任务是收集分辨率为1平方公里的社会经济参数。本研究收集了中国人口资源环境数据库提供的1平方公里分辨率的人口和GDP数据 (the Chinese Natural Resource, Environment, Economic and Population Database: <http://www.data.ac.cn/index.asp>), 并将县级排放清单中建立的回归模型稍作改动, 使之适用于上述变量。为了进行图形处理, 本研究采用了ARCGIS 9.0进行数据存储和最终成图 (ESRI, inc. Redlands, CA)。与县级排放清单不同的是, 为了对一些特定源的空间位置进行区分, 本研究还收集了相应的土地利用数据, 对土地用途进行了区分。如对生活用生物质燃烧, 本研究假定其仅发生在农村地区, 而野外秸秆焚烧则仅发生在农田。对于工业源, 则假设其仅发生在城市地区。对于点源, 本研究则根据其实际位置将其分配至特定格点。

在实际处理过程中, 对点源和面源的区别则有所变通。野外秸秆焚烧、石油精炼和汽油分配均被处理成面源。尽管这三者都或多或少带有点源性质, 但由于具体地理信息的缺乏, 所以仅能被处理成面源。对于土法炼焦, 其排放活动带有非组织性、分散性和流动性等特点, 无法进行空间位置定位, 因此本研究假设其分布在大型炼焦厂附近。而由于炼焦主要是受炼焦煤来源控制, 这一假设也是合理的。图4.10给出了具有1平方公里分辨率的排放密度的空间分布。由图可见, 对与大多数省份而言, 本研究仍然发现城市作为本省的高排放地区, 其排放密度远高于周围农村地区。整体而言, 城市的排放密度大约是周围农村地区的30倍以上。在图4.10上可以清晰地看到许多城市群。例如东北的哈尔滨、长春及沈阳; 北部的天津、石家庄和济南; 珠三角城市群, 包括广州、香港等; 长江三角洲大都市圈, 包括上海、杭州等一系列城市以及西部的呼和浩特、乌鲁木齐和拉萨等城市。除上述的大城市或城市群外, 许多中小城市也可以在该图上清晰显示出来。这种城乡区别与人口密度分布的一致性在不同尺度上均存在。如Hafner et al. (2005) 在全球尺度上发现, 各地的多环芳烃浓度与当地的人口密度密切相关, 这一关系在发达

国家和发展中国家均显著存在。例外的省份是山西和贵州，这二者都有丰富的煤炭存量，炼焦都是这些省份多环芳烃排放的最主要来源。例如，山西省87%的多环芳烃排放量均来源于炼焦。因此，其空间分布上呈现出与其他省份不同的形态，排放密度与人口密度的关系并不十分密切，而更多受当地煤炭产量的影响。

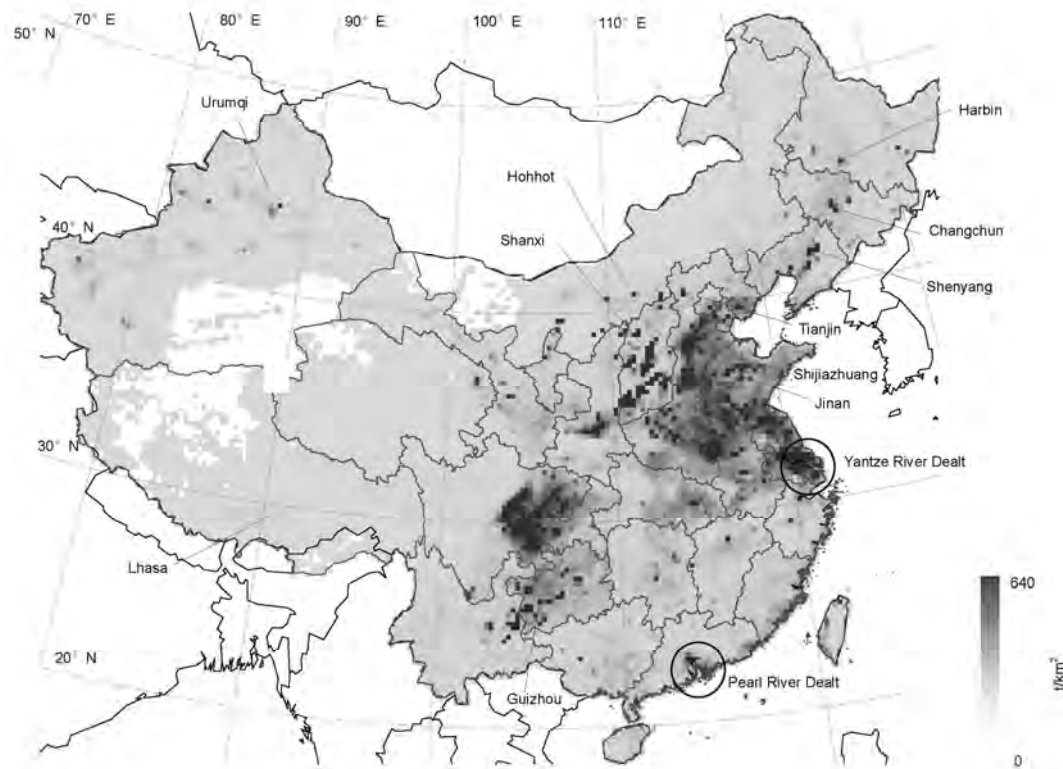


图 4.10: $1 \times 1 \text{ km}^2$ 分辨率的中国多环芳烃排放密度空间分布图

4.5 中国排放清单的不确定性

本研究采用相对变异指数 (*RVI*) 对排放的总不确定性以及排放活动数据和排放因子数据所贡献的不确定性进行表征，其定义为半内四分位数范围和中位数的比值。各分位数和中位数均来自蒙特卡罗模拟。图4.11显示了不同源的相对变异指数。为区分排放活动和排放因子数据的影响，本研究还分别计算了仅考虑这两者之一的情形下的排放量的不确定性，也一并显示在图4.11中 (OSC、OSR和OSW: 野外焚烧玉米、水稻和小麦秸秆; ISC、ISR、ISW: 室内生活用玉米、水稻和小麦秸秆; FWB: 木柴焚烧; DCA、DCN: 生活用燃烧无烟煤和非无烟煤; LCP、SCP: 工业及土法炼焦)。对不同排放源，排放量的不确定性在13.9% (室内秸秆燃烧) 到37.6% (土法炼焦) 之间变化。对室内秸秆燃烧，与排放因子相比，秸秆燃烧量是更重要的不确定来源，而对其他各源而言，排放因子的贡献则更大。与排放活动的不确定不同，排放因子的不确定性包括两方面，一部分是变异性，另一部分才是不确定性。例如，对于室内生活用燃煤的排放因子而言，其与煤炭的种类、炉具的种类和状态等因素有关。实际上，不同煤种的多环芳烃排放因子往往相差一个数量级左右。对于薪柴的室内燃烧，类似情形也存在。由于这部分变异很难定量，所以在本研究中也一并考虑为不确定性。

4.6 中国多环芳烃排放的年际变化

图4.12给出了1950至2005年间，中国多环芳烃排放及主要排放活动量的变化情况。自1950年起，中国多环芳烃排放量因能源消耗和经济总量的增长而不断增长。对于中国多环芳烃排放的

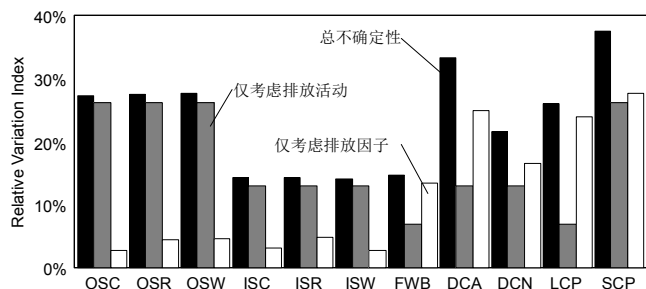


图 4.11: 不同多环芳烃排放源的RVI值, 并给出了总不确定性(绿色)、仅考虑排放活动(蓝色)和仅考虑排放因子(黄色)的RVI值。图中简写说明见正文

主要源来说, 包括薪柴和秸秆作为生活用能源的燃烧、生活用煤燃烧以及土法炼焦耗煤分别从1950年间的60、87、41和0.3百万吨增加到了1979年间的150、218、157和14.5百万吨。因此, 中国多环芳烃的总排放量也从1.9万吨增加到了6.7万吨。

在1950至1961年, 多环芳烃的总排放量增长了大约1.4倍。增长的主要原因在于生活用燃煤及土法炼焦耗煤的快速增加。在此期间, 中国正经历快速的工业化和城市化, 城市人口增长了2倍, 钢铁产量增长了4倍, 导致了对能源和工业原材料的需求的急剧增长(NBSC, 2005)。同时, 与城市人口相比, 农村人口的增长则较为缓慢, 农村居民用作生活能源的生物质基本保持平稳。在1960到1961年间, 由于巨大的自然灾害, 人口还出现了负增长(NBSC, 2005)。中国农村人口的第一次快速增长出现在1962左右, 在1960年代的十年间, 中国农村人口的平均自然增长率高达22%(NBSC, 2005)。同时, 粮食产量的增幅也非常显著(中国农业部, 2005)。因此, 多环芳烃排放, 尤其是生活用生物质能源消耗排放的多环芳烃增长迅速, 总体要快于1950s。1970年代中期以后, 随着计划生育政策的实施及持续的城市化, 农村地区人口的自然增长率从1962~1974年间的25%降低到了1975~1990年间的6%(中国国家统计局, 2005)。因而生物质燃烧排放的多环芳烃总量基本保持平稳。与之相反, 土法炼焦的快速增加则是这段时间多环芳烃排放量快速增长的重要原因。

1990年代后, 中国多环芳烃总排放量总体出现波动态势, 主要原因在于土法炼焦产量的不断改变。土法炼焦的产量首先与市场需求密切相关。在1990年代早期, 中国土法炼焦产量因当时的快速工业化而对钢铁原料的需求快速增加。比如在1993年, 中国工业消耗了超过9000多万吨的焦炭, 并且在随后的数年中, 其消耗量保持了高于10%的增长率(中国国家统计局, 2005)。从1990到1997, 焦炭消耗量增长了约3倍, 达到了6840万吨(中国国家统计局, 2005)。与此同时, 大型焦炭生产工厂很难满足如此巨大的焦炭需求, 因而, 大量的土法炼焦工厂出现在了这一时期。此后, 由于市场信号滞后等原因, 如此大的年产量持续了数年, 从而导致了供过于求的情况出现, 焦炭价格以及土法炼焦产量也随之下降(Zheng et al., 2004)。另一个原因在于中国1996年颁布实施了煤炭法, 其中明文取缔了土法炼焦等行为, 并禁止了新建土法炼焦炉和对现有焦炉进行限期拆毁(Zhang, 2005)。但由于执法力度不足及土法炼焦的分散、随意等特点, 很难进行严格控制, 在2001至2003年间, 土法炼焦产量在需求刺激下又重新上升。在这三年间, 中国生铁产量的年增长率分别为18.7%、9.8%和25.1%(中国国家统计局, 2005)。2003年之后, 尽管中国经济依然高速增长, 但由于煤炭法的颁布实施, 大量土法炼焦炉被拆毁(Zhang, 2005)。而由于其他排放源排放量基本保持稳定, 中国多环芳烃排放量出现了小幅下降。总体看来, 土法炼焦产量在过去二十年间随着市场需求和执法力度的变化而波动, 但总体来说有一个下降的过程, 尤其是近年来此趋势更加明显。由于土法炼焦自身的工艺特点, 很难对其进行快速和彻底的取缔, 因此土法炼焦被彻底治理尚需数年时间。在2003至2005年期间, 中国经济又开始了新一轮的快速增长, 中国工业煤的消耗从2000年的9.5亿吨增长到了2005年的16.5亿吨(中国国家统计局, 2005)。但由于工业用煤整体较低的排放因子, 其对多环芳烃的总排放量的

影响甚微。

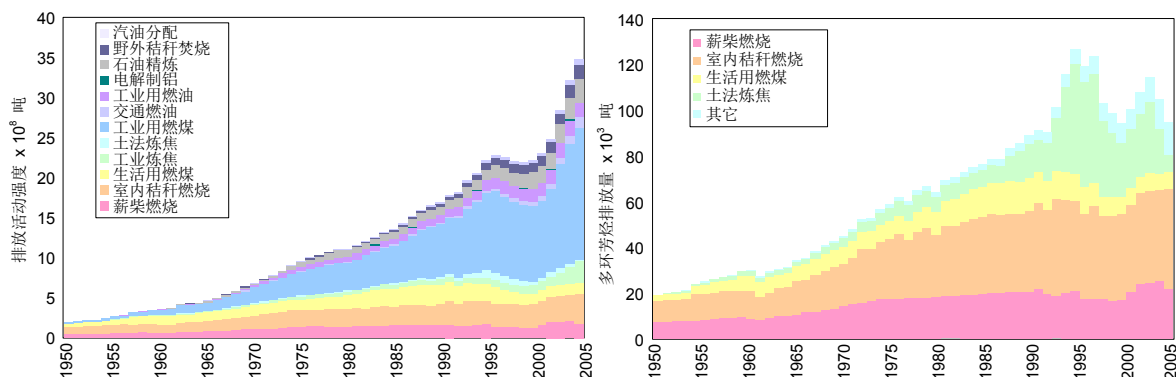


图 4.12: 中国多环芳烃主要排放源排放活动(左)及多环芳烃排放(右)的变化: 1950-2005年

根据国际能源组织的预测, 中国能源消耗量会在未来至少二十年保持增长, 煤炭和生物质的年增长率将分别为2.3%和0.3% (IEA, 2005)。另一方面, 自2004年起, 中国将会对土法炼焦采取更为严厉的执行手段, 预计超过40%的土法炼焦炉会被拆毁 (Zhang, 2005)。根据煤炭法的规定, 这一禁止措施会持续到2010年, 并在当年完全实现取缔土法炼焦。由于土法炼焦对中国多环芳烃排放的较大贡献 (1997: 38.3%, 2004: 18.5%), 如果能够严格的执行这样的措施, 将会较大地削减土法炼焦的排放量。此外, 作为中国多环芳烃排放的最大源, 室内秸秆燃烧的贡献超过了全国排放的三分之一。提高农村居民家庭炉灶的能源利用效率会极大地节省能源并削减多环芳烃排放量。尽管存在技术, 经济及管理上的障碍, 秸秆清洁化利用有着巨大的削减多环芳烃排放的潜力。

4.7 中国多环芳烃排放的季节变化

中国大气中多环芳烃的浓度存在显著的季节变化。Zhou et al. (2005) 观测发现北京地区秋冬季大气PM10中多环芳烃浓度显著高于其他季节。类似结果也在沈阳、大连、青岛、南京、广州和香港等城市发现 (Guo et al., 2003; Tang et al., 2005; Tang et al., 2005; Wang et al., 2006)。诸如较低的温度, 较少的湿沉降, 以及较慢的光降解和化学降解等原因是冬季观测到较高多环芳烃浓度的原因 (Guo et al., 2003; Tan et al., 2006; Zhou et al., 2005), 但冬季较高的排放却是出现上述季节变化的第一驱动因素, 尤其是在北方城市 (Guo et al., 2003; Tang et al., 2005; Wan et al., 2006)。

从排放源自身的角度来讲, 一些排放源的排放活动自身存在显著的季节变化, 包括生活用生物质及煤的燃烧、野外焚烧秸秆以及森林草原火灾等等。由于对取暖的需求有较大的季节变化, 冬季生活用能源, 不包括电能, 总量总体要高于其他季节。例如, 2006年北京冬半年总的生活用能源消耗量大约为540万标准煤, 而在夏半年中的消耗量仅有350万吨标准煤 (北京统计局: <http://www.bjstats.gov.cn>)。一项在100个吉林省农村家庭展开的调查也表明冬季每个家庭平均消耗的秸秆量大约为400 kg, 远高于夏季的200 kg (Qin et al., 2007)。许多排放清单已经考虑了排放源的季节变化。例如, Street et al. (2003) 估计了亚洲地区2000年气溶胶的排放量, 基于一份在印度展开的调查, 假设生活用能源消耗量在冬季和夏季之间存在大约5倍的季节差异。与之类似, 在一份关于全球碳质气溶胶的排放清单中, Lioussé (1996) 假设生活用能源消耗量在北半球的冬季和夏季之间存在大约2.8倍的差异。与生活用能源消耗类似, 野外焚烧农业废弃物, 主要包括各种秸秆, 也主要集中在粮食的收获期 (Cao, 2006)。卫星遥感监测着火点数据也发现野外秸秆焚烧主要发生在五月到七月, 尤其是六月的华北平原 (Fu, 2007)。另外, 由于野外火灾自身的偶发性, 野外火灾的季节变化无疑十分巨大。例如, 2002年中国月度最大

的过火面积是九月，达54000公顷，而最小的发生在十二月，仅有180公顷（Giglio, 2003）。因此，为更好了解中国多环芳烃排放的季节变化状况，并评估其对大气中浓度的季节变化的影响，本研究系统地考察了中国多环芳烃排放的季节变化。

本研究系统地考虑了生活部门中生物质能源和煤炭的消耗量、城市地区集中供暖设施的耗煤量，以及野外焚烧秸秆量和天然火灾的燃烧量的季节变化。其他源的季节变化本研究暂未考虑，并假设没有显著和规律性的季节变化。由于缺乏中国各地的详细的季节分辨的能源消耗和排放活动数据，本研究再次采用了回归模型的方式对各季节的能源消耗量进行了估计。在生活部门，能源主要被用于烹饪和室内取暖，对于前者，可以假设并不随季节发生变化，而后者，则与环境温度有密切联系。在中国农村地区，居民仍广泛采用薪柴、秸秆和煤等能源用于取暖和室内加热（Edwards, 2007）。因此，对于人均生活用能源消费量，本研究使用了年平均温度作为自变量建立了一个线性回归模型。对于城市地区，通常在冬季会采取集中供暖的方式，相关的统计年鉴报道了该能源消耗量（中国国家统计局，2005）。根据政府的相关规定，当环境温度低于5摄氏度时，城市地区开始集中供暖（<http://www.gov.cn>）。为简化起见，该部分煤耗被平均分布到供暖期。同时，为了验证本研究采取的模型方式的合理性，北京地区2006年各季节生活用能源消耗量及吉林省农村地区各月秸秆消耗量被用于验证本研究的估计结果。

由于野外秸秆焚烧主要发生在粮食收获期，在其他季节则几乎没有焚烧量。本研究仅考虑了小麦、水稻和玉米这三种主要粮食作物秸秆的焚烧（中国农业部，2005）。同时，本研究收集了逐月的森林和草原火灾的焚烧生物量（Global Fire Emission Database: the dataset is available online at: <http://essl.ess.uci.edu/%7Ejranders/data/GFED2/>）。该数据库具有1×1经纬度的分辨率，包括过火面积、生物量载荷、燃烧充分度以及几种污染物的排放（包括C、CO₂、CO等等）。首先本研究对其进行空间投影和插值，从而转化到模型格点系统中。其次，通过排放因子和污染物的排放，反算出了包括热带地区森林燃烧量、非热带地区森林燃烧量及草原燃烧量。但为了简单起见，合并了热带和非热带地区的森林焚烧量。

由于在各省农业产量、森林覆盖率和煤炭产量之间的巨大差异，各省的生活用能源结构差别显著。即使对于农村地区主要依赖于生物质能源，但具体的秸秆和薪柴，包括秸秆的种类仍有较大差别。例如，福建省农村生活用能源中超过90%的部分都依赖薪柴，但在江苏这一比例却小于10%（中国国家统计局，2005）。与此类似，海南省农村几乎不使用煤炭，但在河北和陕西等省，煤炭则分别贡献了超过三分之一和一半（中国国家统计局，2005）。因此，本研究采用了总的生活用能源消耗作为回归变量。同时，本研究也假设总生活能源消耗与能源结构和经济收入水平无关，而仅受环境温度的影响。就中国整体而言，人均生活用能源消耗量自1983到2005年间仅变化了不到90%，这也从侧面证明了上述假设（中国国家统计局，2005）。

图4.13 给出了各省生活用能源中用于取暖的比例与年均温的关系。回归的模型如下所示：

$$E_{aver} = -8.29 \times 10^{-3} T_{aver} + 0.406, r^2 = 0.32, n = 22 \quad (4.1)$$

其中 E_{aver} （吨标准煤每人）是各省人均生活用能源消耗量， T_{aver} （摄氏度）则是该省年均温。由图4.13可见，该模型有较大的波动和误差，这主要是由于该模型仅考虑了生物质和煤这两种能源，而对与其他能源，包括电力、液化石油气、天然气和煤气等能源则由于数据的缺乏没有考虑。而该部分能源正日渐成为一些发达省份的重要生活用能源（中国国家统计局，2005）。因此，为了研究温度对仅包括煤炭和生物质能源消耗的影响，本研究剔除了这些省份。

使用上述回归模型，则各省每月消耗的生活用能源占全年总消耗量的比例可由下式算出：

$$f_i = \frac{1}{12} \times \frac{-8.29 \times 10^{-3} \times T_i + 0.406}{-8.29 \times 10^{-3} \times T_{aver} + 0.406} \quad (4.2)$$

其中 f_i 是各月比例， T_i 是各月均温。值得注意的是，当 T_i 大于20°C，则假设其为20°C。此外，由于数据缺乏，该式计算出的比例也适用于三种不同的能源。

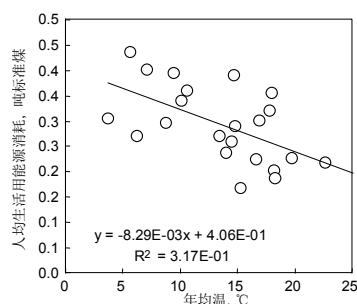


图 4.13: 中国各省人均生活用能源消耗及当地年均温的关系

为验证上式计算得出的结果，本研究采用了Qin et al. (2007) 在吉林地区农村调查的结果，并把每月消耗的秸秆量占全年消费量的比例与模拟值进行比较，图4.14左给出了比较的结果。如图所见，数据点均落在1:1线附近，表明本研究所建立的模型能准确模拟能源消耗的季节变化。同时，本研究也与北京地区各季生活用能源量比例进行了比较（图4.14右）。本研究高估了第一季度的比例并低估了第三季度，但总体还是能准确地模拟北京市生活用能源的季节变化。

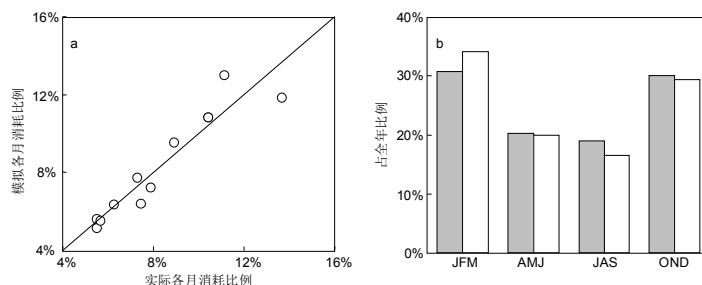


图 4.14: 模型预测的各月能源消耗比例和实际值的比较，a: 吉林省的调查数据；b: 北京统计局公布数据（JFM: 1-3月；AMJ: 4-6月；JAS: 7-9月；OND: 10-12月）

基于上述模型，本研究将各地2003年生活用能源消耗，包括薪柴、秸秆和煤，分配到各月，并计算了各月的多环芳烃排放量。对于其它考虑了季节性的排放源，也用相应方法进行了处理。对于未考虑季节性的排放源，则平均分配到各月。

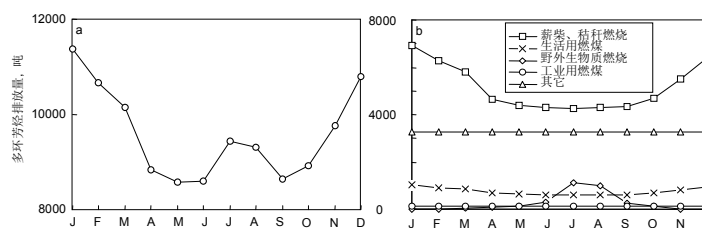


图 4.15: 中国多环芳烃逐月排放量 (a: 总排放；b: 各源排放)

图4.15显示了中国2003年各月PAH16排放量，为显示各排放源的差别，也给出了主要源的季节变化。总体来说，冬季的排放要高于夏季，峰值出现在1月。夏半年的排放远低于冬半年，最低值出现在五月、六月和九月。但在七月和八月则出现了一个小峰。总体来说，在最高值和最低值之间存在大约1.3倍的差别。本研究估计的季节变化幅度与Cao (2006) 的结果颇为接近。Cao建立了中国炭黑和有机碳的排放清单，这些物质的排放也与生活用能源利用密切相关，并发现中国这些能源的季节变化大约为1.4倍。但是，本研究及Cao提出的比例却显著低于其他一些文献的报道。如Streets et al. (2003) 假设亚洲生活用能源在最冷月和最热月之间存在大约5倍

的差异，而Lioussse et al. (1996) 则假设北半球平均存在2.8倍的差异。从本研究的结论来看，这些研究或许高估了中国生活用能源的季节变化。

总体看来，中国排放多环芳烃的季节变化主要受生活用能源的影响，因为这些源是中国多环芳烃排放最为重要的源 (Zhang et al., 2007a)。另一个重要因素则是野外秸秆焚烧及森林、草原火灾。野外秸秆焚烧主要发生在夏秋季的作物收获期，大量的作物秸秆缺乏有效的利用手段，为节约农时，大量秸秆被直接焚烧。这一现象在发达地区尤为严重 (Cao, 2006)。如果仅从年排放角度考虑，野外秸秆焚烧仅贡献全年总排放的2.4%，但在野外秸秆集中焚烧的时期，其对总排放的贡献则显著得多，在特定情况下还能形成偶发式的污染事件。与之类似，天然火灾排放也有较大的季节变化，其受当地的降雨量和风速的影响。一般来说，夏季和冬季的强降雨和降雪过程能阻碍森林和草原火灾的发生 (Qin et al., 2005)。而秋季较大的风速以及大量累计的生物质则能造成较为普遍的森林和草原火灾。因此，天然火灾排放的峰值出现在春季和秋季。与野外秸秆焚烧相比，天然火灾的排放量甚至更低，但由于其偶发性更强，在空间和时间上也更集中，更容易形成污染事件 (Yuan et al., 2008)。

为了便于模型研究者使用，本研究还将各季节的排放进行了空间插值，图4.16给出了中国多环芳烃排放主要源空间分布的季节变化。对于室内生物质燃料及煤的燃烧 (图4.16第1、2排)，与年排放一样，其空间分布仍然与人口密切相关。但由于受到环境温度的影响，在不同季节之间能看到不同纬度地区排放量有显著差别。总体来看，生物质燃烧和燃煤的空间分布很相似，但在城市地区有显著差别。因此，许多研究者都发现在城市地区，尤其是冬季，燃煤是多环芳烃的重要来源 (Guo et al., 2003; Tang et al., 2006)。2003年，城市地区消耗的生活用燃煤大约占全国总生活用燃煤量的36% (NBSC, 2005a)，考虑到城市地区仅占全国总面积的0.15%，因此，在生活用燃煤排放图上，城市地区非常明显，尤其是冬季 (National Construction Agency of China, <http://www.cin.gov.cn/>)。对于野外秸秆焚烧及天然火灾 (图4.16第3排)，各季节的空间分布有显著差别。由于小麦秸秆的排放因子显著高于其他秸秆，小麦产区收获季节的排放密度显著高于其他地区及季节，主要包括华北平原和四川盆地，这两个区域的小麦产量占全国小麦产量的64% (中国农业部, 2005)。尽管华南地区焚烧了大量的水稻秸秆，但由于其较低的排放因子，华南地区的排放密度总体较低。玉米秸秆则处于二者之间。天然火灾的排放量比野外秸秆焚烧要小得多，但集中于东北地区的春季，尤其是黑龙江和内蒙古；另一个天然火灾的高值出现在华南地区的冬季。由于天然火灾排放的偶发性，在天然火灾发生地区，其多环芳烃的排放密度高达45.7 kg/km²y，甚至高于中国多环芳烃排放的最重要源室内秸秆燃烧，其排放密度仅为34.3 kg/km²y。

4.8 中国清单推广：全球多环芳烃排放清单

尽管目前有较多的区域尺度的排放清单发表，包括美国、欧洲及前苏联国家等 (Galarneau et al., 2007; Pacyna et al., 2003; Tsibulsky, 2001; USEPA, 1998; Van der Gon et al., 2007; Wenborn et al., 1999)，但全球的清单依然非常缺乏，仅有的一个全球尺度的多环芳烃排放清单发表于1976年，对上个世纪60年代末期全球BaP排放进行了估计 (Suess, 1976)。随着全球工业活动和能源消耗的持续增长，多环芳烃排放量增长显著，并成为重要的污染物质。为了了解全球多环芳烃排放现状以及多环芳烃排放与社会经济参数、经济发展和能源消耗的关系，非常有必要对全球尺度的多环芳烃排放进行进一步的估计和更新。这样的清单可用于多环芳烃迁移和归趋模拟，了解其环境行为并评估其对全球生态环境和人体健康的影响。

本研究采取了与建立中国排放清单类似的方法来建立全球多环芳烃排放清单。该清单具有国家尺度。本研究收集了国际能源组织 (IEA, 2006a; IEA, 2006b) 提供的135个国家的能源消耗数据，包括煤炭、石油及生物质能源的消耗和转化量。其中煤被进一步化为分无烟煤、褐煤和泥炭等，对于石油则分为汽油、柴油和煤油。对于生物质能源，国际能源组织将其报道为

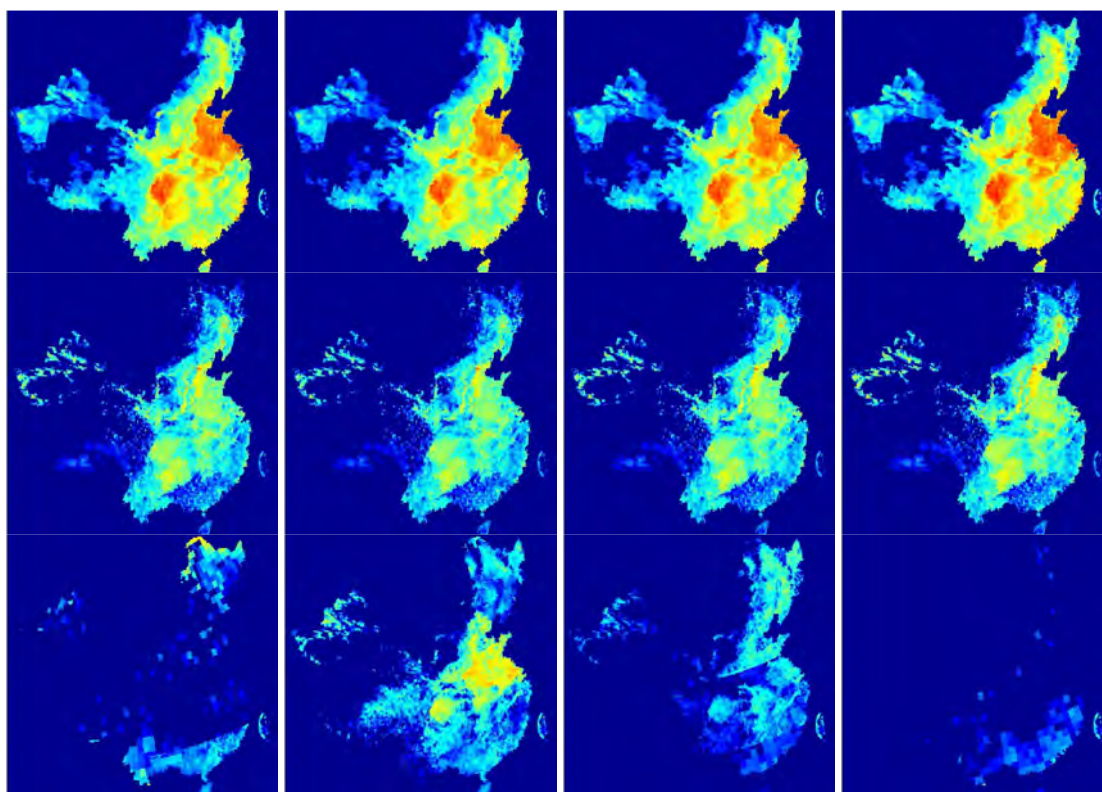


图 4.16: 中国各季节多环芳烃排放的空间分布, 各行分别为室内生物质燃料燃烧, 生活用燃煤及野外焚烧 (包括野外人为秸秆焚烧和天然火灾), 各列从左至右分别为春、夏、秋、冬

统一的能源种类, 并未进行进一步的细分。各国生物质能源中秸秆、薪柴及动物粪便的比例收集自联合国粮农组织 (UN FAO, <http://www.fao.org>), 并用该组织提供的粮食产量数据估计了不同种类秸秆的比例。森林和草原火灾数据来自全球火灾排放数据库 (Giglio, 2003)。其他数据, 包括野外秸秆焚烧量、金属生产、焦炭产量、钢铁产量、飞机产量以及吸烟量均收集自相关文献 (Bond et al., 2004; EBYAIC, 1999; EBYISIC, 2005; IEA, 2006; IEA, 2006; NMII, 2005)。对于木材处理, 木材使用量来自 UN FAO, 并假设发达国家处理率为 1%, 发展中国家为 0.1%。

为了建立去全球多环芳烃排放清单, 本研究在中国多环芳烃排放因子数据库的基础上建立了适合于全球的排放因子数据库。新加入的源包括生活部门动物粪便的燃烧、木材处理、二次金属生产、垃圾焚烧、钢铁熔融、宇航工业及吸烟等。由于不同国家在能源种类、燃烧装置及其他技术环境上的巨大差别, 多环芳烃的排放因子差别也极为显著。尤其是工业行业的排放。但由于数据的缺乏, 目前还无法对不同国家的排放因子进行区分。随着数据的积累, 这一问题将在后续研究中得到解决。对于一些重要的工业源, 为体现不同国家的差别, 本研究作了相应的假设。对于炼焦, 本研究将其按照环境保护措施和工艺的差别区分为大规模和小规模炼焦, 后者的排放因子较高 (Bond et al., 2004), 并假设在美国、日本和欧洲的小工业炼焦的比例为 0.001, 中国为 0.15, 印度为 0.05, 其他国家均为 0.01 (Bond et al., 2004)。

基于上述方法, 本研究计算得出 2004 年全球多环芳烃总排放量为 520 Gg/y。其中亚洲排放为 290 Gg/y, 占全球排放比例为 55%。中国和印度分别排名第一和第二, 其排放量分别为 114 Gg/y 和 90 Gg/y。非洲、北美、欧洲、南美和大洋洲分别贡献了全球总排放的 18.8%、8.0%、9.5%、6.0% 和 1.5%。美国排放量为 32 Gg/y, 排名第三。尼日利亚、印度尼西亚、巴西、巴基斯坦、刚果和俄罗斯分列第 4 到 9 位。全球排放前九的国家贡献了超过全球排放的 60%。

本研究还将一些国家的排放量与其他清单进行了对比。图4.17显示了对比的情况，对比的清单包括美国、英国、前苏联国家及一系列欧洲国家。对于美国和欧洲，本研究对比了不同源的排放量，而对其他国家由于国家数量较多，则仅比较了国家总排放量。如图可见，总体而言，绝大多数数据点都落在1:1线附近，证明本研究的结果与其他文献报道结果可比。值得注意的是，这里仍有少数异常点差别较大。对于美国清单，本研究与USEPA（1998）建立的1990年美国多环芳烃排放清单相比，中间相隔14年，垃圾焚烧和交通油排放因子在此期间的下降是主要原因。对于英国排放清单，本研究仍在垃圾焚烧、电解制铝及工业煤燃烧上有显著差别。与美国的情形类似，由于英国的清单是针对1995年，由于环境保护法律的完善和技术的进步，远高于目前水平。例如电解制铝，由于在1990年代中期，英国对有色金属工业排放进行了更为严格的控制，其排放因子在随后数年显著下降（Wenborn et al., 1999）。

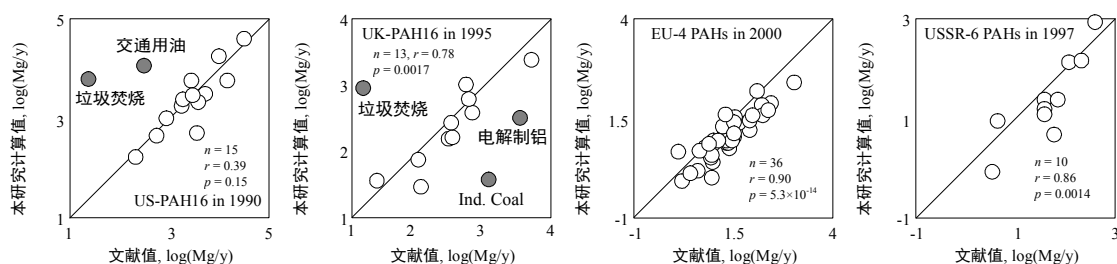


图 4.17: 本研究估计的各国多环芳烃排放量与文献报道值比较。从左至右分别为：美国各源多环芳烃排放，英国各主要源多环芳烃排放量，欧洲36国4种多环芳烃（BaP、BbF、BkF、IcdP）排放量，以及10个前苏联国家6种多环芳烃（BaP、BbF、BkF、BghiP、FLA、IcdP）排放量

与中国排放清单类似，本研究也采用过了蒙特卡罗模拟的方式对全球多环芳烃排放的不确定性进行了分析。图4.18给出了相应结果（OSC、OSR和OSW：野外焚烧玉米、水稻和小麦秸秆；ISC、ISR、ISW：室内生活用玉米、水稻和小麦秸秆；FWB：木柴焚烧；DCA、DCN：生活用燃烧无烟煤和非无烟煤；LCP、SCP：工业及土法炼焦；APP、APN：预焙阳极电解制铝及同步阳极电解制铝；TG、TD、TK：交通用汽油、柴油和煤油；ICE、ICI：电厂用煤及非电厂工业用煤；NTP：非交通部门耗煤；PR：石油精炼；GD：汽油分配；CPU：消费品消费；ADC：动物粪便燃烧；WI：垃圾焚烧；AI：宇航工业；IB：工业用生物质燃烧；IPI：炼铁；SMP：二次金属冶炼；WT：木材处理；GF：草原火灾）。本研究发现，排放因子是全球多环芳烃排放的不确定性的主要因素。不同种类的源的不确定性差别显著。对于不同排放源而言，预先烘焙阳极的电解制铝、非交通用燃油、工业燃煤及交通行业用汽油和煤油有较高RVI值，分别为314%、228%、161%、173%和179%。由于排放因子对总排放的不确定性的较大贡献，因此，更为精确的测定排放因子能有效降低清单的不确定性。

图4.19给出了全球及不同国家多环芳烃排放的主要来源。生物质燃料燃烧和天然火灾是全球排放的最重要源，其贡献分别为56.7%和17.0%。其他重要的源包括消费品使用、交通油燃烧以及生活用燃煤，其比例分别为6.9%、4.8%和3.7%。工业活动仅排放了不到10%，其中炼焦排放最为重要（3.6%）。不同国家多环芳烃排放的来源有显著区别，并与其能源结构、发展状况、人口密度及森林、草原覆盖率等因素有关，图4.19给出了几个典型国家的排放来源贡献。对于印度，由于该国的能源结构中薪柴、秸秆、牲畜粪便占据了重要地位，生物质燃料燃烧的贡献超过了全国总排放的90%。2004年，印度生活部门能源结构中，生物质能源和煤油分别贡献了82.6%和11.5%（IEA，2006a）。与印度不同的是，由于有丰富的煤炭储量，中国广泛使用煤炭作为工业燃料、炼焦原料及生活用能源（IEA，2006a）。2004年，煤炭燃烧占据中国能源消耗总量的60%（IEA，2006b）。因此，尽管生物质能源消耗依然是中国多环芳烃排放最重要的源，其相对贡献仅为66.4%，显著低于印度的水平。炼焦和生活煤燃烧分别是第二和第三重要的排放来源。对于巴西和苏丹，生物质燃料的贡献却分别被森林和草原火灾超过，因为在这两

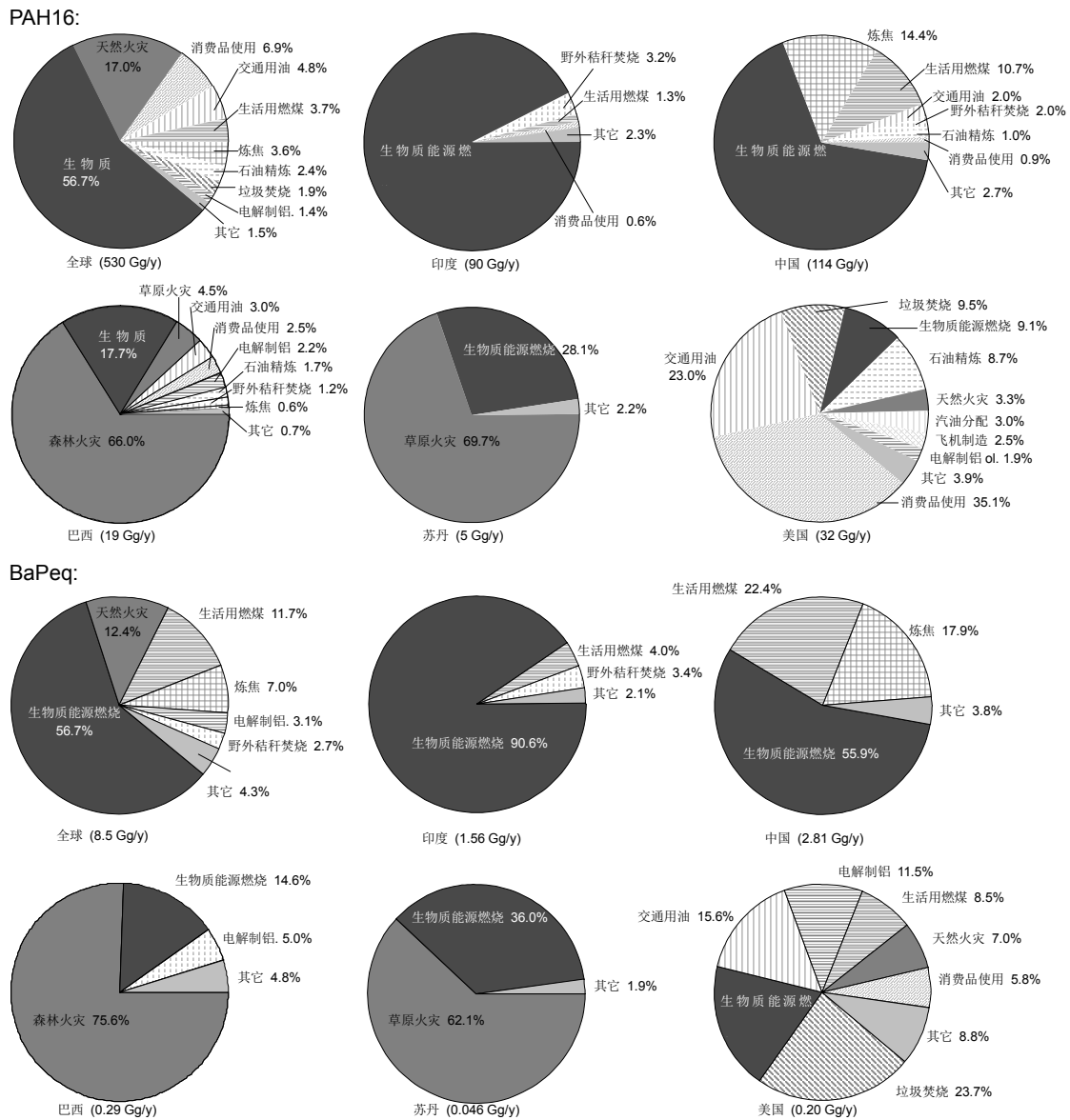


图 4.19: 全球及代表性国家，包括中国、印度、巴西、苏丹和美国多环芳烃排放的源贡献

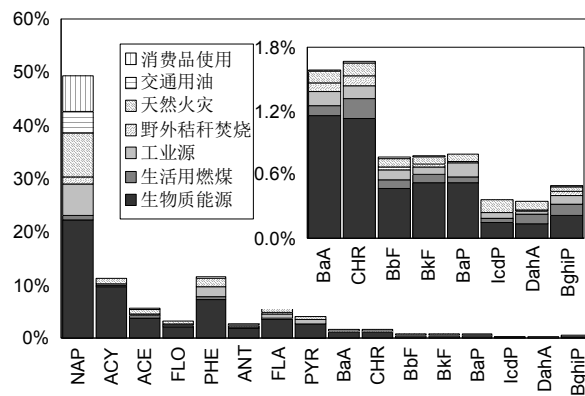


图 4.20: 全球多环芳烃排放的化合物谱，右上角区域为高环多环芳烃所占比例

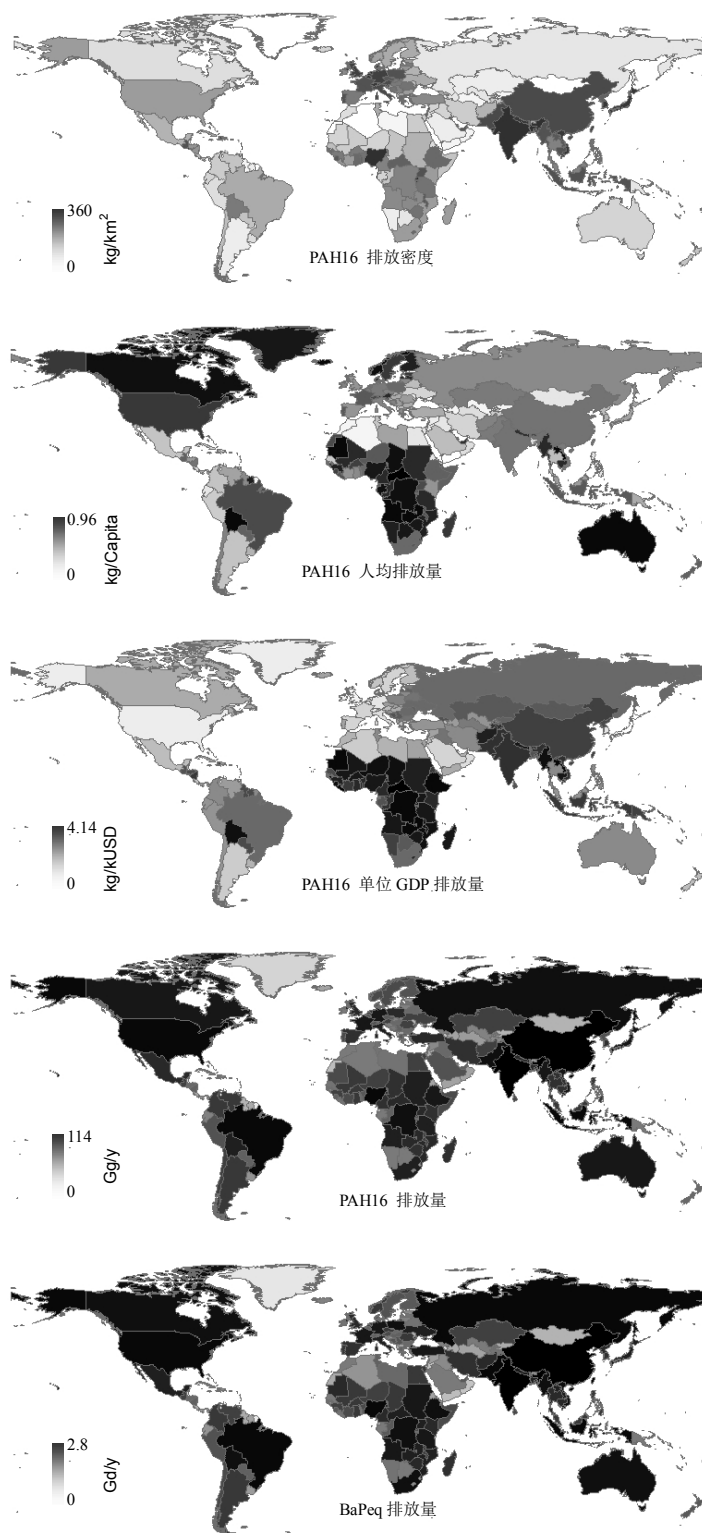


图 4.21: 全球多环芳烃排放密度的空间分布 (包括单位面积、人均及单位GDP的排放量)

位GDP的排放量。各国多环芳烃的单位面积排放量差别显著，世界平均的多环芳烃排放密度为3.98 kg/km²y，其变化范围从福克兰群岛的0.0013 kg/km²y到新加坡的360 kg/km²y。不仅总量较高，印度（30.2 kg/km²y）和中国（12.2 kg/km²y）的单位面积排放量也远高于世界平均水平。其他单位面积排放量较高的国家包括一些面积较小但人口密度较高的国家，诸如新加

坡 ($360 \text{ kg/km}^2\text{y}$)、巴林 ($320 \text{ kg/km}^2\text{y}$) 和直布罗陀 ($180 \text{ kg/km}^2\text{y}$)。一般而言, 东亚和南亚、西欧和中非地区国家的单位面积排放量要高于世界其他地区, 而前苏联国家、蒙古、澳大利亚、加拿大、格陵兰岛、北非国家及阿根廷的单位面积排放量则是最低的。对于人均多环芳烃排放量而言, 北美、欧洲和澳洲的发达国家的人均排放量显著高于发展中国家和全球平均水平。这主要是由于其较高的消费品消费排放量。同时, 一些南美国家, 包括巴西和玻利维亚以及非洲国家的人均排放量也较高, 这主要是由于天然火灾较高的贡献。尽管BaP_{eq}占PAH₁₆的比例在不同国家间变化很大, 但他们的空间分布却非常相似。实际上二者间有显著的正相关关系 ($n=229, p=2.61 \times 10^{-139}$)。

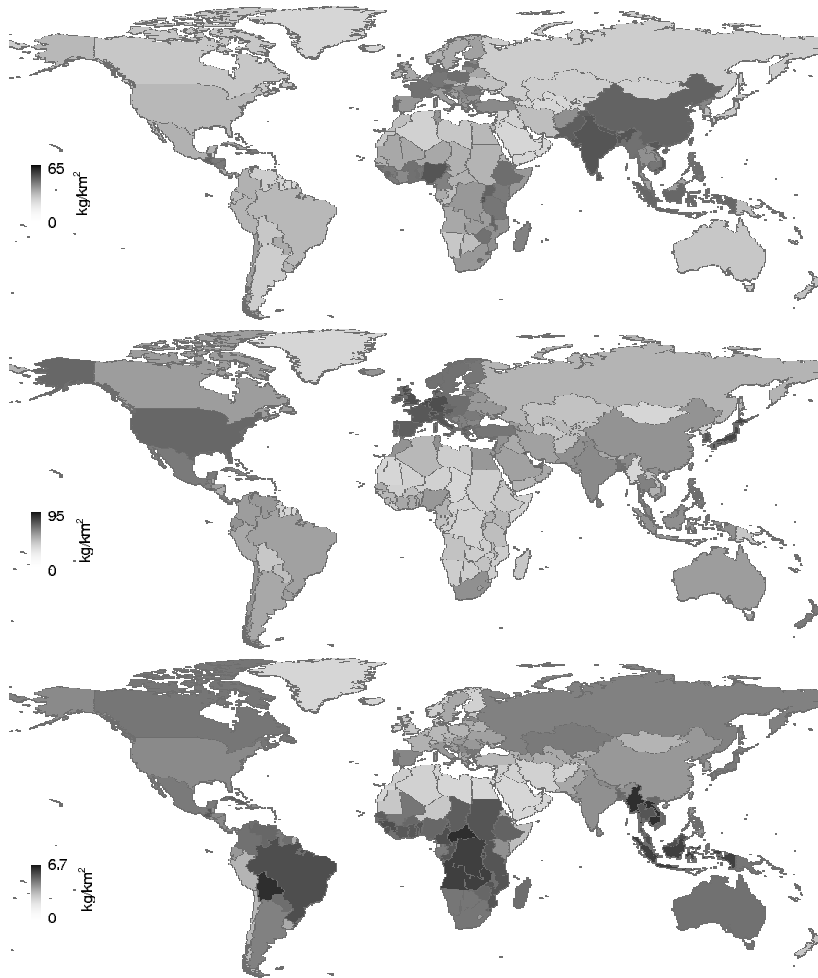


图 4.22: 全球多环芳烃各主要源排放的空间分布 (从上至下分别为生物质燃料、消费品消费及天然火灾)

与总排放的排放密度类似, 本研究也给出了各主要源的排放密度的空间分布。为简便起见, 仅给出了生物质燃料燃烧、消费品消费和天然火灾单位面积排放的空间分布 (图4.22)。一般而言, 生物质燃料燃烧在亚洲和非洲, 尤其是中国、印度、印度尼西亚和尼日利亚以及西欧国家, 尤其是人口密度较高的国家, 诸如法国和德国, 其排放密度较高。对于消费品消费而言, 发达国家的排放密度要高于发展中国家, 尤其是北美和西欧。而天然火灾的空间分布规律则和森林和草原的空间分布有关。总体来讲, 南美、中非和东南亚排放密度较高。

各国多环芳烃排放量与其社会、经济参数密切相关。图4.23 (A) 给出了各国PAH₁₆总排放量和GDP之间的关系。对于所有数据点而言, 在对数变换后, 存在着显著的正相关关系,

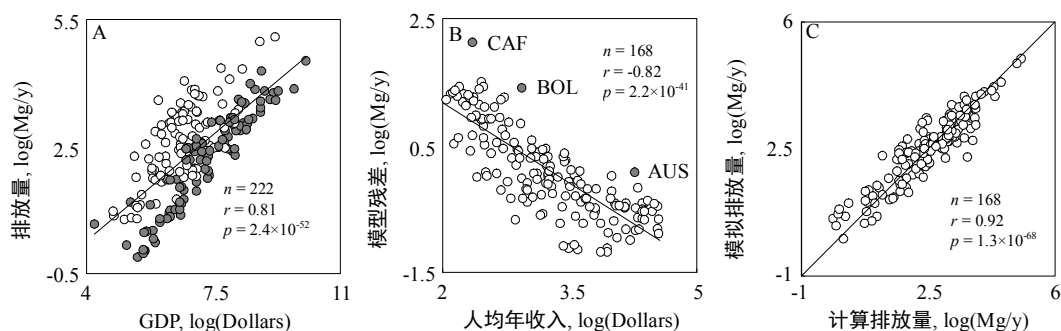


图 4.23: 对数转换的多环芳烃总排放 ($\lg E$) 和GDP ($\lg GDP$) 之间的关系 (A); 上述模型残差与人均收入的关系 (B); 以及建立的双变量模型的模拟值 ($\lg E_{pred}$) 与实际计算值 ($\lg E_{calc}$) 之间的关系 (C)

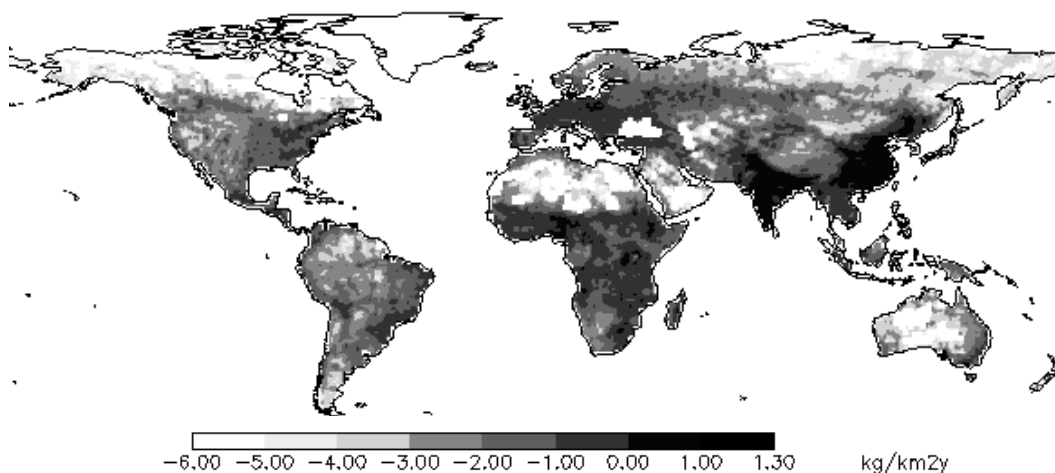


图 4.24: 全球BaP排放的空间分布, 对数尺度

Pearson相关系数为0.750 ($p < 10^{-39}, n = 214$)。虽然GDP与能源消耗之间关系密切, 而后者是多环芳烃排放的主要来源, 但不同国家在能源消耗上存在巨大差别 (IEA, 2006a; IEA, 2006b)。例如, 中国、日本和美国的单位GDP能耗分别为 1.12×10^{-3} 、 1.06×10^{-4} 和 2.15×10^{-4} 吨标准油每美元, 之间差别达一个数量级 (IEA, 2006a; IEA, 2006b)。在上述回归中, 本研究发发现发达国家 (白色点) 大多出现在回归线的下方, 而发展中国家 (灰色点) 则大多出现在回归线的上方。因此, 本研究计算了该模型的残差, 并考察了其与人均收入水平的关系 (图4.23 (B))。由图可见, 在这两者间存在负相关关系。因此, 本研究利用GDP和人均收入水平 ($Income$), 建立了预测各国多环芳烃排放的回归模型:

$$\lg E = 1.016 \lg GDP - 0.961 \lg Income - 4.582, r^2 = 0.843, n = 168 \quad (4.3)$$

其中 E 是16种多环芳烃的排放量, 单位为Gg/y, $Income$ 和GDP单位为USD/y。图4.23 (C) 显示了实际排放值和预测值之间的关系。总体看来该模型能准确预测各国的排放量。一系列其他参数, 包括植被覆盖率和人口等, 也被发现和排放间存在显著的正相关关系, ($p = 3.14 \times 10^{-182}, 6.14 \times 10^{-8}, n = 229$)。但在建立回归模型方面, 却并不能显著改进上述模型。

使用上述模型, 本研究还对全球各国的多环芳烃排放进行了插值。由于缺乏具有空间分辨率的人均收入和GDP数据, 本研究采用了人口作为替代数据进行插值。图4.24以BaP为例显示了全球多环芳烃排放密度的空间分布, 其空间分辨率为1经纬度。由图可见, 各国内部均存在显著的空间差异。该清单可用于后续全球多环芳烃的迁移和归趋模拟及风险评价的工作。

4.9 小结

2003年中国向大气中排放的多环芳烃的总量为11.4万吨，其中生物质能源燃烧是中国环境中多环芳烃的最重要来源，对中国多环芳烃排放的贡献约为57%，其中秸秆占35%，薪柴占22%。其次是炼焦，2003年炼焦过程排放的多环芳烃占总排放的比例为28.1%。其后贡献较大的源依次是生活用煤、交通用油、秸秆焚烧，所占比例分别为6.8%、2.5%、2.5%。其他源所占比例不高，仅占3.5%左右。

中国多环芳烃排放存在显著的空间和季节分异。在空间上，中国多环芳烃的排放主要集中在华北、华东及西南地区，东部地区的平均排放密度比西部地区要高一个量级左右。在时间上，由于采暖耗能的影响，中国冬季多环芳烃排放量要远高于夏季。

2004年全球多环芳烃总排放为520 Gg/y，其中亚洲排放为290 Gg/y，占全球排放比例为55%。中国和印度分别排名第一和第二，其排放量分别为114 Gg/y和90 Gg/y。非洲、北美、欧洲、南美和大洋洲分别贡献了全球总排放的18.8%、8.0%、9.5%、6.0%和1.5%。美国排放量为32 Gg/y，排名第三。尼日利亚、印度尼西亚、巴西、巴基斯坦、刚果和俄罗斯分列第4到9位。生物质燃料燃烧和天然火灾是全球排放的最重要源，其贡献分别为56.7%和17.0%。其他重要的源包括消费品使用、交通油燃烧以及生活用燃煤，其比例分别为6.9%、4.8%和3.7%。工业活动仅排放了不到10%，其中炼焦排放最为重要（3.6%）。

第五章 中国多环芳烃的迁移和归趋

5.1 模型验证

5.1.1 大气浓度验证

为了对模型结果进行验证，本研究收集了文献中报道的大气中多环芳烃浓度观测值，并与之进行对比。图5.1给出了对比的情况，由于文献中报道值绝大多数为颗粒态多环芳烃浓度，因此本研究中仅比较了分子量较大的化合物，包括BaP、CHR、BbF、BkF、DahA、IcdP、BghiP以及所有检测到的多环芳烃化合物总浓度（P16）。由图可见，模拟值与观测值之间具有显著的相关性，表明模型能准确模拟实际浓度的变化趋势。但如果从定量角度来看，模拟浓度平均要比实测浓度低半个量级。这一差别很大程度是由模型较粗糙的分辨率引起的。由于本研究使用模型的分辨率是 $24 \times 24 \text{ km}^2$ ，要大于绝大多数的城市，因此这些城市所在的格点都应包含有一部分非城市地区，模拟浓度应是该格点内部城市地区和非城市地区大气浓度的平均值。相反，本研究收集到的绝大多数观测都是在城市进行的，城市地区的多环芳烃排放密度远高于周围的郊区和农村，由于多环芳烃类化合物总体比较短的寿命，其大气中多环芳烃浓度也是城市高于农村地区。因此，观测点并不能很好代表模型整个格点范围，模拟值比观测值低是合理的。同时，本研究也收集到了两个背景点的观测数据，包括瓦里关和Gosan站，这些地区周围多环芳烃排放密度的空间分异不大，因而观测点具有足够的代表性。本研究模型很好地预测了这两个站点的多环芳烃浓度水平，这也证明了其他站点因尺度原因而导致的代表性差别问题的解释。

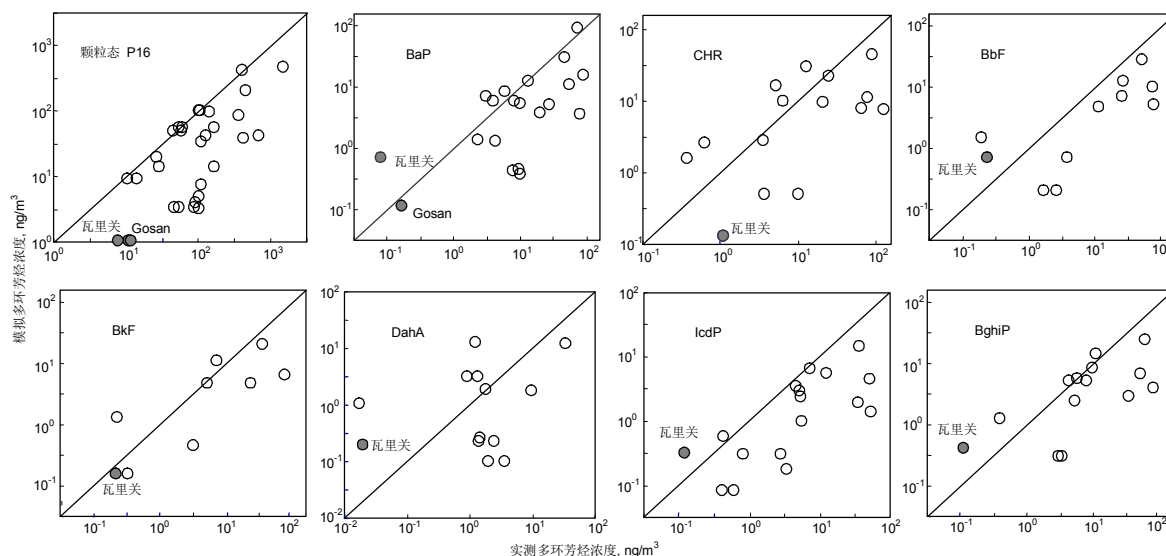


图 5.1: 模型模拟多环芳烃浓度与实测值的对比

由于本模型计算得出的近地面大气浓度数据会用于风险评价，因此，本研究详细的对该数据进行了模型验证。为此，本研究特别计算了相关的统计数据，并给出了原始数据。

表5.1给出了各站点的观测值和模拟值的统计数据，包括均值、标准差、变异系数以及误差倍数。其中误差倍数定义为模拟值和观测值中较大值和较小值之间的商。由表5.1可见，观测值和模拟值的误差倍数变化范围在1.8~8.2之间。

表 5.1: 模型模拟及观测浓度的平均值、标准差、变异系数及误差倍数 (EQ)

PAH	CHR		BbF		BkF		BaP					
	mean± S.D. ^a	CV ^b	EQ ^c	mean± S.D.	CV	EQ	mean± S.D.	CV	EQ			
Observed	26.9± 40.3	150		22.8± 29.7	130		33.1± 63.3	190		21.6± 27.3	130	
24×24 km ^{2d}	9.2± 12.3	130	2.9	5.4± 8.4	150	4.2	4.1± 6.1	150	8.2	6.0± 7.3	120	3.6
PAH	IcdP			DahA			BghiP			P16		
Observed	13.5± 19.3	140		4.9± 9.4	190		19.3± 26.5	140		136± 162	120	
24×24km ^{2d}	2.6± 3.7	150	5.3	2.8± 4.5	160	1.8	5.2± 6.6	130	3.7	54.5± 86.6	160	2.5

a 平均值和标准差, ng/m³; b 变异系数, %; c 误差指数, 定义为观测浓度和模拟浓度之间的商, 并用二者中较高的数为除数; d 24×24 km² 分辨率下的直接观测浓度。

表5.2也列出了上述各观测站点的实测各多环芳烃物质的浓度数据以及相应的模型模拟值。其他相关数据包括采样时间、地点、介质、样点数、样本数、采样方法及对应的文献。

表 5.2: 本研究中涉及各站点模型模拟及观测浓度的对比

PAH	采样地点	介质	日期 年.月.日	样点数	样品数	采样方法 ^a	实测浓度 ng/m ³	计算浓度 ng/m ³
CHR	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.4	1.56
CHR	Lanzhou	TSP	96.3, 96.7	4	64	HiV, GC-MS	128.3	7.71
CHR	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	1.1	0.13
CHR	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	1.1	0.13
CHR	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	6.4	10.10
CHR	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	10.1	0.50
CHR	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	89.6	44.25
CHR	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	12.9	30.49
CHR	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	3.6	2.79
CHR	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	5.2	16.23
CHR	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.7	0.50
CHR	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	1.0	0.91
CHR	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	78.3	11.31
CHR	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.6	2.60
CHR	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	20.9	9.73
CHR	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	67.5	7.93
BbF	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.2	0.72
BbF	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	1.7	0.20
BbF	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	2.6	0.20
BbF	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	51.0	28.66
BbF	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	26.0	6.98
BbF	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.7	0.69
BbF	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	5.6	0.61
BbF	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	72.9	10.19
BbF	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.2	1.51
BbF	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	11.3	4.70
BbF	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	75.9	5.31
BkF	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.0	0.80
BkF	Lanzhou	TSP	96.3~96.7	4	64	HiV, GC-MS	211.0	4.46
BkF	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	0.3	0.16
BkF	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	0.2	0.16
BkF	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	35.9	20.96
BkF	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.2	0.45
BkF	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	9.2	0.44
BkF	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	75.5	6.36
BkF	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.2	1.34
BkF	Shenyang	TSP	04.1~04.10			MeV, HPLC	5.2	4.86
BkF	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	23.6	4.68
BaP	Qingdao	TSP	00.11~01.3 01.6~01.8	1	22	HiV, GC-MS	3.1	7.03
BaP	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.1	0.70
BaP	Gosan	TSP	02.3~02.5	1	16	HiV, GC-MS	0.2	0.12
BaP	Guangzhou	TSP	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	2.3	1.37
BaP	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	9.9	0.37
BaP	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	5.9	8.55
BaP	Dalian	TSP	98.1~98.8	15	120	HiV, GC-MS	8.0	0.44
BaP	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	3.9	5.83
BaP	Datong	TSP	02.1~02.8	3	126	HPLC	90.4	15.51
BaP	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	27.2	5.25
BaP	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	9.8	0.46
BaP	Maanshan	TSP	00.1~00.11	9	1080	HPLC	10.2	5.55
BaP	Nanjing	TSP	02.7, 02.12	5	50	HiV, GC-MS	8.2	5.83
BaP	Shenyang	TSP	04.1~04.10	2	8	MeV, HPLC	20.4	3.74
BaP	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	55.5	11.07
BaP	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	4.3	1.31
BaP	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	47.6	30.83
BaP	Lanzhou	TSP	96.3~96.7	4	64	HiV, GC-MS	81.0	3.65
IcdP	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.1	0.32

续下页

PAH	采样地点	介质	日期 年.月.日	样点数	样品数	采样方法 ^a	接上页	
							实测浓度 ng/m ³	计算浓度 ng/m ³
IcdP	Lanzhou	TSP	96.3~96.7	4	64	HiV, GC-MS	35.8	1.93
IcdP	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	2.8	0.31
IcdP	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	36.2	14.61
IcdP	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	7.5	6.67
IcdP	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	5.6	1.00
IcdP	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	5.2	2.98
IcdP	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	0.8	0.31
IcdP	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	3.4	0.17
IcdP	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	52.7	4.51
IcdP	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.4	0.57
IcdP	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	5.5	2.40
IcdP	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	54.1	1.37
IcdP	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	0.4	0.08
IcdP	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	0.6	0.08
IcdP	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	4.6	3.49
DahA	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.02	0.20
DahA	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	2.5	0.23
DahA	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	33.7	12.02
DahA	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	1.2	12.49
DahA	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	1.8	1.86
DahA	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	1.3	3.13
DahA	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	1.4	0.23
DahA	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	1.5	0.27
DahA	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	9.6	1.79
DahA	Xiamen	PM10	04.12.~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.02	1.05
DahA	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	2.0	0.10
DahA	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	3.6	0.10
BghiP	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.1	0.42
BghiP	Lanzhou	TSP	96.3~S 96.7	4	64	HiV, GC-MS	81.0	3.97
BghiP	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	5.6	5.64
BghiP	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	3.0	0.30
BghiP	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	60.9	24.14
BghiP	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	10.8	14.12
BghiP	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	5.2	2.40
BghiP	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	4.3	5.23
BghiP	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.3	0.30
BghiP	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	2.8	0.28
BghiP	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	51.8	6.66
BghiP	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.4	1.23
BghiP	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	7.7	5.13
BghiP	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	33.8	2.95
PAH16	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.30 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	10.7	1.06
PAH16	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	53.8	3.39
PAH16	Hong Kong	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	7.9	99.40
PAH16	Guangzhou	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	167	14.20
PAH16	Xiamen	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	14.3	3.39
PAH16	Chongqing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	361	41.57
PAH16	Hangzhou	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	26.8	9.39
PAH16	Wuhan	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	60.4	1.06
PAH16	Shanghai	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	46.0	55.88
PAH16	Xi'an	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	403	1.06
PAH16	Qingdao	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	45.6	14.20
PAH16	Tianjin	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	77.0	9.39
PAH16	Beijing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	108	87.34
PAH16	Changchun	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	111	19.89
PAH16	Yulin	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	103	55.67
PAH16	Jinchang	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	109	3.39
PAH16	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	57.7	418.73
PAH16	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	462	50.43
PAH16	Dalian	TSP	98.1, 98.8	15	120	HiV, GC-MS	92.5	202.76
PAH16	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	102	99.40
PAH16	Nanjing	TSP	02.7,02.12	5	50	HiV, GC-MS	164	34.33
PAH16	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	126	4.98
PAH16	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	427	7.59

续下页

PAH	采样地点	介质	日期 年.月.日	样点数	样品数	采样方法 ^a	接上页	
							实测浓度 ng/m ³	计算浓度 ng/m ³
a:HiV: 大流量采样 (~1 m ³ /min), MeV: 中流量采样 (~20 L/min), 通常有较长的采样时间。 绝大多数研究均采用了美国环保局标准方法。								

从表5.2可见, 本研究收集的观测集中在2000到2005年, 在此期间中国多环芳烃排放并不剧烈 (Zhang et al., 2008b), 并且这些观测也采用类似的采样方法 (High or medium volume sampler) 及分析方法 (GC-MS or HPLC)。虽然采集的样品包括TSP、PM10或PM2.5, 但由于多环芳烃类化合物多集中在较细粒径的颗粒物上 (Wu et al., 2006), 这些观测结果之间在技术上是是可以比较的。

值得指出的是, 观测结果也存在较大的时间和空间上的变异, 而这也是导致观测和模拟结果之间差别的一大原因。基于广州地区一个时间序列观测, BaP浓度的日均浓度的变化范围在0.2~10 ng/m³, 最大和最小值之间差别达到50倍 (Tan, 2006)。此外, 多环芳烃浓度的日变化也不容忽视, 据观测, 北京地区2004年夏季两周内多环颗粒态芳烃浓度的变化范围为30~250 ng/m³ (Liu et al., 2007)。另一方面, 据报道, 马鞍山地区不同站点 (空间尺度小于100km²) BaP浓度变化范围为0.3~50 ng/m³, 变化幅度超过两个量级 (Wang, 2002)。由于本研究用于模型验证的观测多集中在大城市中, 并且样本量较小, 采样时间长度也有限, 因而其对整个区域多环芳烃浓度水平的代表性也非常有限。但是, 对于本研究而言, 由于收集到大量的这样的数据, 作为整体与模拟值进行对比, 其与模拟值之间的整体符合要比单个数据点的偏离更能说明问题。例如, 厦门地区的BghiP, DahA, 和CHR2004年观测浓度仅分别为0.6 ng/m³、0.02 ng/m³ 和0.4 ng/m³, 这一浓度水平比其他同类城市要低1~2个数量级 (Ye et al., 2006)。深入的数据分析发现, 这一数据的采样时间仅为1周左右, 而由于这段时间盛行风向为东风, 后向轨迹分析表明, 厦门市气团主要来自海上, 因此在此期间观测到的多环芳烃很难代表厦门市长期的大气浓度水平。

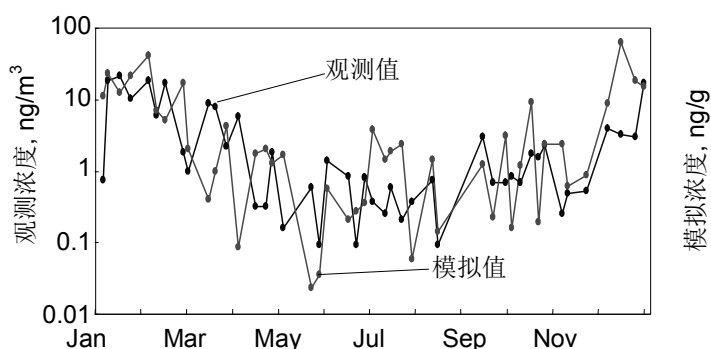


图 5.2: Gosan站点多环芳烃观测浓度和模拟值的对比

除在全国尺度上对空间上随机分布的观测点对比外, 本研究也将模拟值与Gosan站点的多环芳烃长期观测浓度进行了对比 (Lee et al., 2006)。Gosan位于韩国最南部的济州岛上, 处于中国大陆东面。图5.2显示了对比的情况。由图可见, 模拟值与观测值之间基本吻合, 尤其是季节变化趋势。这一结果表明模型能在季节尺度上模拟多环芳烃的时间变化。但在更短的时间尺度上, 模型结果与观测之间有较大误差。例如, 2003年8月和9月的模拟浓度显著低于观测值。这一差别主要是由于中国以外的排放源导致的, 尤其是韩国和日本, 其排放未在本研究中考虑。为证明这一点, 本研究计算了这一时段Gosan站点出发的48小时后向轨迹, 的确观测到了来源于韩国和日本的轨迹 (图5.3)。

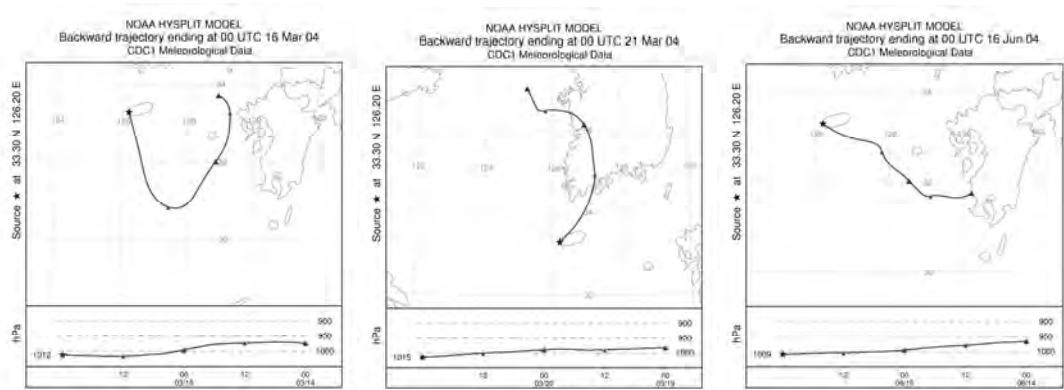


图 5.3: Gosan 站点在特定时期的反向轨迹, 在这些时刻模型显著低估该地多环芳烃浓度, 其与轨迹来自日本和韩国或其它海面有关

5.1.2 其他介质浓度及迁移通量验证

本研究也对表层土壤中多环芳烃浓度数据以及大气向土壤的沉降通量进行了验证, 如图5.4所示。总体而言, 模拟结果与观测值较为接近。需要特别指出的是, 本研究中收集的土壤浓度测定大多数为区域研究, 样本量较大, 结果的区域代表性较强, 因此并未出现大气浓度结果对比中出现的模拟结果低估问题。由图5.4左可见, 绝大部分点落在1:1线周围, 并且没有显著的系统误差。对于干沉降数据, 模拟结果和观测值均有显著的季节变化, 冬季沉降通量远高于夏季值。但是, 除了冬季外, 本研究高估了干沉降通量。但由于本研究仅收集到了一个观测结果 (Zhang et al., 2008a), 还无法对模拟结果进行更进一步的系统评估。

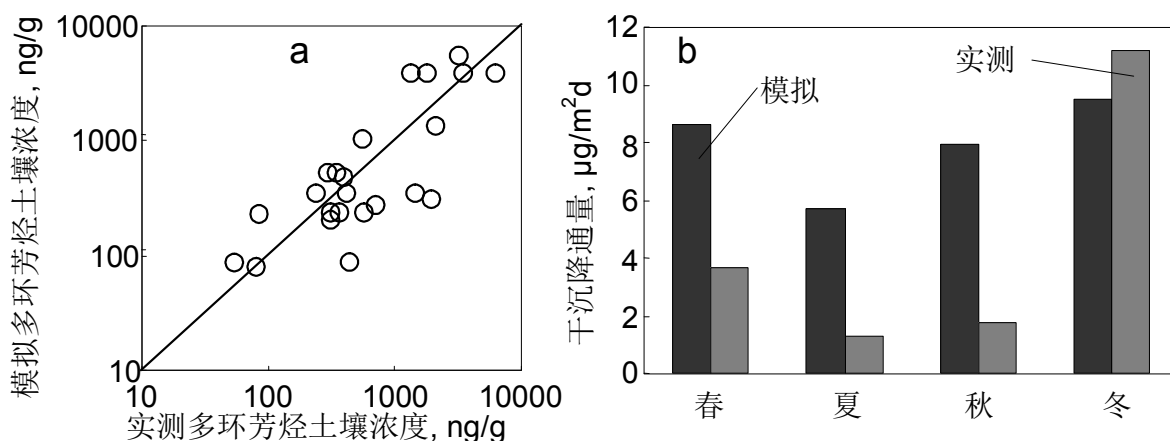


图 5.4: 模型模拟的多环芳烃土壤浓度及干沉降通量和实测值的对比

5.2 中国环境中多环芳烃的空间分布

图5.5给出了模型模拟得到的近地面层多环芳烃大气浓度数据, 作为代表, 仅给出了BaP的分布, 其他物质显示在图5.6中。由于多环芳烃较短的大气半衰期 (Hafner et al., 2005), 其空间分布格局主要受排放控制。大体而言, 中国东部多环芳烃浓度要显著高于西部。特别是华北平原、四川盆地以及贵州北部的多环芳烃浓度较高。尽管这些区域的面积仅占全国面积的12%, 其生物质能源消耗量及炼焦用煤分别占全国的48%和66%, 而这两者一共贡献了中国多环芳烃排放的83% (Zhang et al., 2008b)。另外, 在山西省太原到临汾地区, 多环芳烃浓度极高, 在某些格点上BaP浓度高达400 ng/m³。实际上, 在这些区域曾观测到高达1~2 g/m³的BaP浓度

(Huangpu et al., 2002)。由于较大的煤炭存量，山西省2003年煤炭产量超过3亿吨 (Zhang et al., 2008b)，这些地区的高浓度很大程度上受当地的土法炼焦行业较高的多环芳烃排放的影响。类似情形也发生在贵州西北部。与之相反，在西部包括西藏和内蒙等区域，BaP浓度极低，在 10^{-4} ng/m³ 到0.1 ng/m³之间。结果表明，中国东部排放的多环芳烃很难向西部迁移，原因在于盛行西风，而夏季季风的影响则很难到达这一区域 (Zhang, 1991)。

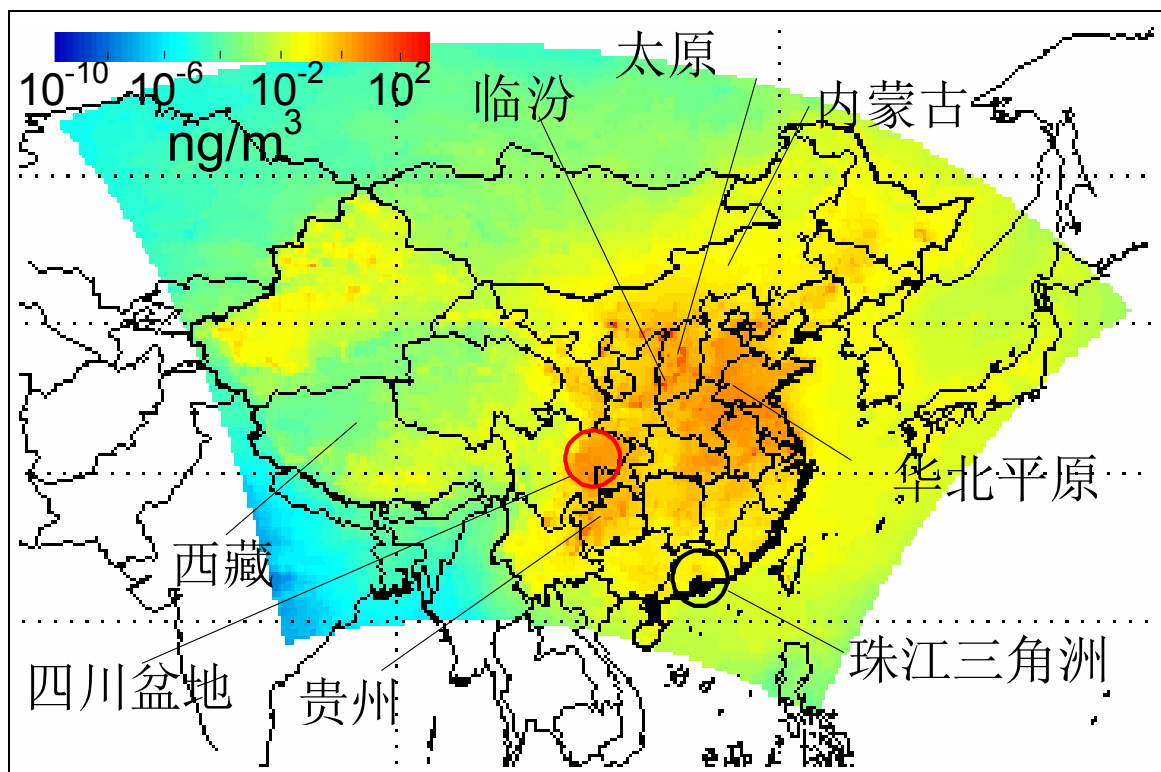


图 5.5: 中国地表BaP的年均浓度的空间分布

根据模型预测结果，表5.3给出了16种多环芳烃的全国浓度，包括算数平均值、几何均值以及中位数和25和75分位数。

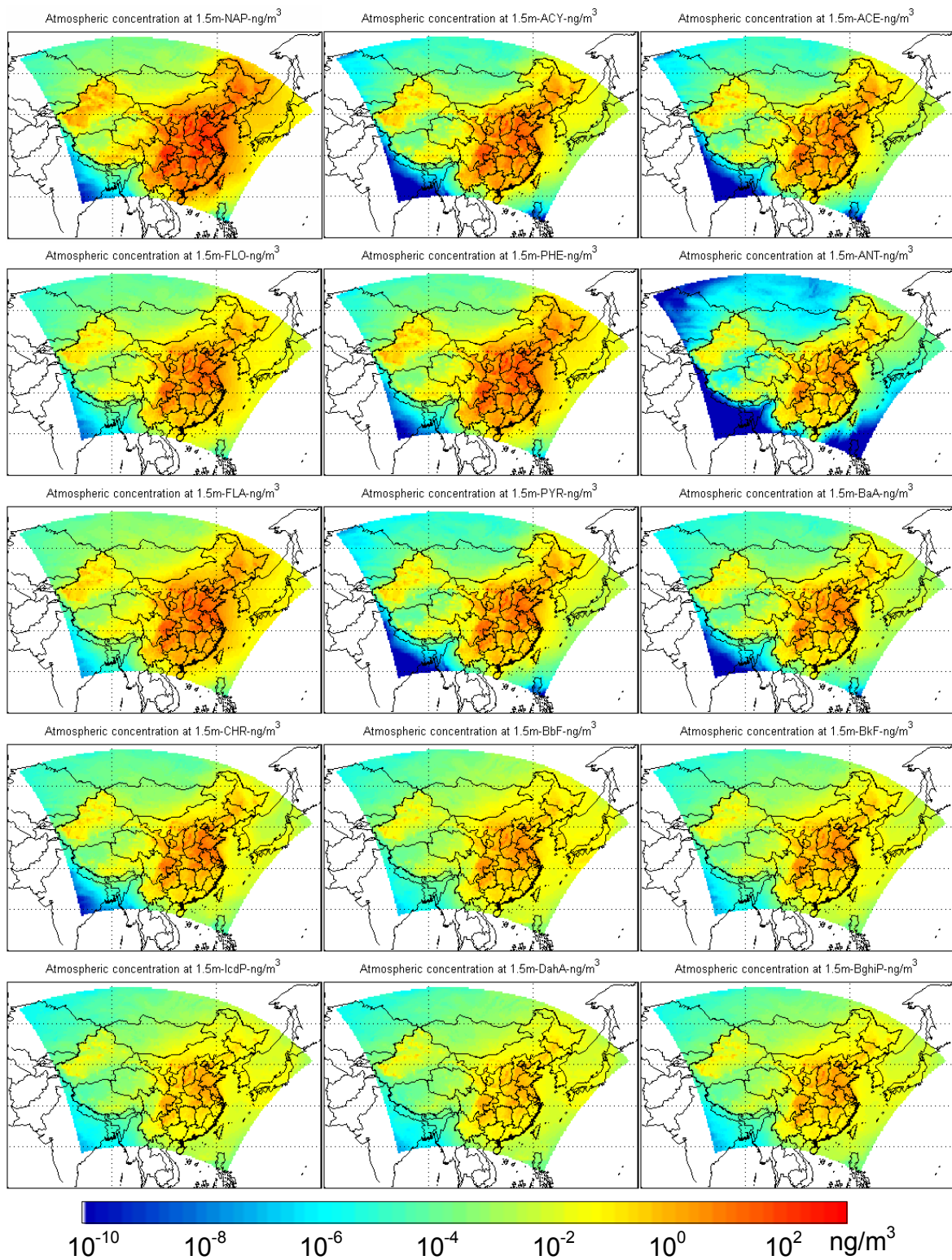


图 5.6: 中国地表除BaP外的多环芳烃年均浓度的空间分布

表 5.3: 模型模拟中国多环芳烃浓度的统计值, ng/m³

	NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP
算术均值	97	19	9.6	13	29	3.4	16	9.4	2.6	2.3	1.3	1.1	1.2	0.38	0.54	0.79
几何均值	12	1.9	1.3	1.8	3.0	0.30	2.1	0.81	0.25	0.32	0.21	0.19	0.17	0.08	0.09	0.14
P25	2.3	0.33	0.21	0.42	0.54	0.062	0.45	0.17	0.059	0.09	0.05	0.05	0.04	0.02	0.02	0.04
P50	21	3.3	2.4	2.5	5.1	0.59	3.3	1.3	0.33	0.37	0.28	0.23	0.20	0.12	0.12	0.17
P75	90	17	10	11	23	2.7	14	6.0	1.5	1.7	1.2	1.0	1.0	0.45	0.50	0.76

本模型也模拟了中国周边部分地区的多环芳烃浓度水平。这一浓度水平反映了中国多环芳烃向外输送的程度,以及在去除本地排放的情况下,中国多环芳烃排放导致的这些国家多环芳烃浓度水平的升高。在西风带和东亚季风的影响下,部分多环芳烃向东迁移并向该方向的国家输出多环芳烃。以BaP为例,中国多环芳烃排放导致邻国BaP浓度水平的升高在 $0.1\sim 1\text{ ng/m}^3$ 之间,并与该邻国的位置以及距离有关。

除近地面大气多环芳烃浓度外,图5.7也给出了多环芳烃大气柱浓度、沉降通量、土壤浓度及海洋浓度。为简便起见,图5.7仅列出了NAP、PYR和BaP的分布。如前所述,地表大气多环芳烃浓度主要受本地排放和气象条件的影响(Zhang et al., 2009b)。受中层和高层对流层盛行的西风影响,图5.7(a、b、c)上可以清晰看到中国排放多环芳烃的烟羽,起于中国华北平原,被西风带到东中国海、朝鲜半岛、日本以及到达西太平洋。由于快速的降解、扩散及沉降,多环芳烃柱浓度在离开排放源地区后迅速下降。例如,北中国海附近大气中NAP的柱浓度大约为 $10^4\sim 10^5\text{ ng/m}^2$,在离海岸线大约1000 km的地方迅速下降到 $10^2\sim 10^3\text{ ng/m}^2$ 。

对于其他化合物,其迁移情况大体与给出的三种化合物类似,但由于理化参数的不同也有细微差别。为此,本研究定义了两个指数来对不同多环芳烃化合物的迁移性质进行描述:相对变异指数(RVI)及平均持久性指数(API),其定义分别为近地面浓度25th~75th分位数的差与中位数的比值,以及年平均近地面浓度与排放通量的比值。图5.8给出了这两个指数与多环芳烃各化合物理化性质参数之间的关系。如图5.8左所示,RVI随着饱和蒸汽压的增加而降低,这主要是由于饱和蒸汽压较高的高分子量化合物更易与大气中颗粒物结合,从而沉降更快,迁移距离更短(Pankow, 1987)。除沉降过程外,降解及地气交换过程也对多环芳烃的迁移行为有较大影响。因此,本研究定义了另一个参数,总去除速率(TLR),其定义为多环芳烃各物质排放量中被降解、沉降及被土壤吸收部分的比例。图5.8右比较了其与API之间的关系。发现API的确随TLR的增加而减小。例如,ANT的API值为 $3.6\times 10^{-15}\text{ yr/m}^3$,是16种多环芳烃化合物中最低的,这与其较快的与OH自由基反应有关,而这是低分子量化合物从大气中去除的主要路径。但仍有两个化合物尽管有中等的TLR值,其API值却较高。作为16种母体多环芳烃化合物中毒性最强的化合物之一,BaP较大的API值意味着较高的健康风险。

此外,土壤和大气之间的交换也与多环芳烃的归趋和迁移密切相关。根据大气和土壤间逸度大小关系的不同,土壤既可能成为大气的源,也可以成为大气的汇。例如,对于NAP而言,大气向土壤的迁移通量是整体向下的,即从大气向土壤迁移(图5.7d),2003年年均的迁移通量大约为 $0.30\mu\text{g/m}^2\text{d}$,大气的平均逸度为 $1.88\times 10^{-6}\text{ pa}$,高于土壤的 $1.57\times 10^{-6}\text{ pa}$ 。与之相反,对于BaP而言,则总体向上迁移,即从土壤向大气迁移(图5.7f),年均迁移通量为 $0.023\mu\text{g/m}^2\text{d}$ 。但如果包括干、湿沉降,总的迁移通量仍然是从大气向土壤迁移。土壤中BaP的平均逸度为 $1.36\times 10^{-8}\text{ pa}$,远高于大气中的 $5.19\times 10^{-10}\text{ pa}$ 。

图5.7m、n、o给出了大气中多环芳烃的垂直廓线。如图所见,多环芳烃浓度从近地面到边界层下降了大约一半,而在自由大气中下降的更为迅速。此外,图5.7也给出了颗粒态和气态多环芳烃浓度的垂直廓线,总体而言,其垂直变化模式与总浓度大体相同,但前者随高度变化的速度则缓慢许多。仍以BaP为例,虽然气态BaP浓度从地面到700 m高度时,其浓度下降到了原来的三分之一,而颗粒态BaP浓度在700 m处则基本仍与地面浓度持平。这主要与高空较低的温度多环芳烃更易向颗粒态富集,从而造成较慢的降解速率有关。

大气向土壤的沉降是土壤中多环芳烃的主要来源,因此土壤中多环芳烃浓度(图5.7d、e、f)的空间分布特征与大气浓度和沉降通量(图5.7g、h、i)都很类似。例如,PYR的总沉降通量在中国东部、四川盆地以及新疆部分地区等地大约为 $0.1\mu\text{g/m}^2\text{d}$,与之对应,这些地区土壤中浓度水平也在 $1\sim 100\text{ ng/g}$ 之间。而在山西和贵州等地土法炼焦地区则可以看到更高的沉降通量以及土壤浓度(分别 $> 1\mu\text{g/m}^2\text{d}$ 和 $> 10^3\text{ ng/g}$)。另一方面,由于极低的本地排放,以及从其他地区输入也极其有限,在青藏高原等地区则可观察到极低的土壤浓度($< 0.1\text{ ng/g}$)。据报道,土壤中有机质含量和大气排放是控制土壤中多环芳烃浓度的两个最重要的控制因素(Zuo et al.,

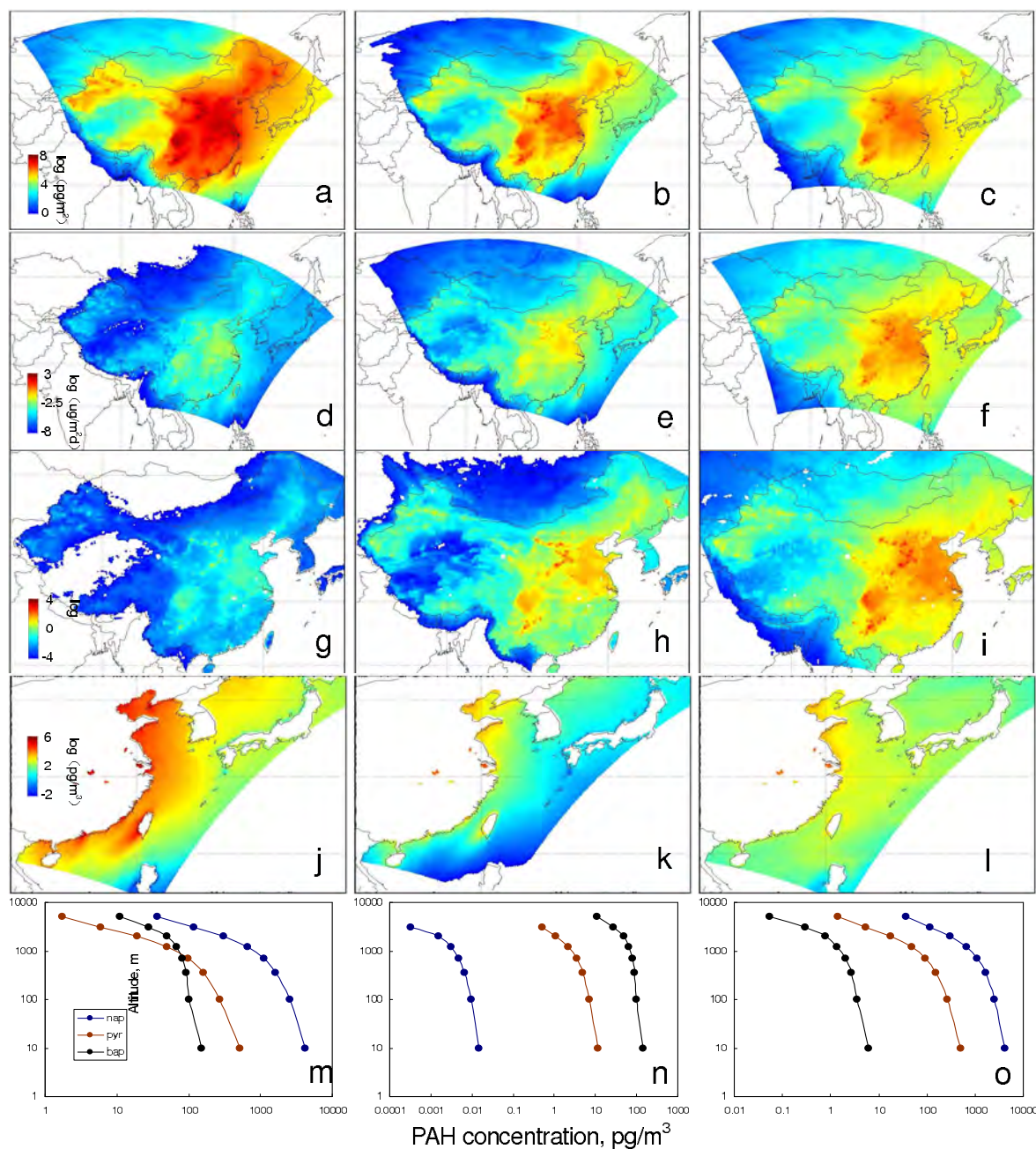


图 5.7: 中国多环芳烃大气柱浓度 (a、b和c), 总 (干/湿) 沉降通量 (d、e和f), 表层土壤浓度 (g、h和i) 及表层海水浓度 (j、k和l), 以及大气多环芳烃垂直剖面 (m、n and o)。为简便起见, 本研究仅列出了3种代表性化合物 (NAP、PYR和BaP)

2007)。但由于缺乏具有空间分辨率的土壤属性数据, 本研究目前还无法对土壤中有机质含量对土壤浓度的影响进行评估。

与土壤类似, 海洋中多环芳烃的主要来源也是大气的沉降和直接的海气交换。由于较高的沉降速率, 渤海和黄海多环芳烃浓度水平也较高 (图5.7j、k、l), 但在中国多环芳烃排放和输出烟羽带之外的海域, 其浓度则要低得多。例如, 靠近海岸线的渤海表层海水中NAP的浓度在0.1~1 ng/L之间, 但在东海和南海的浓度则很少超过0.1 ng/L。在厦门港采集的海水样品中BghiP的年均浓度大约为10 ng/L (Tian et al., 2004), 远高于模拟结果 (约0.4 ng/L)。这一差别主要是由多环芳烃从河流的输入以及船舶的排放造成的。据估计, 经岷江河流冲刷入海

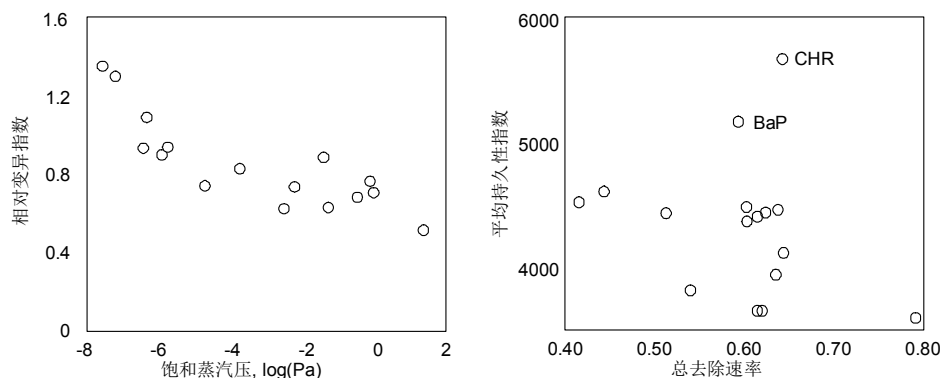


图 5.8: 相对变异指数 (*RVI*) 和饱和蒸汽压的关系 (左), 以及平均持久性指数 (*API*) 和多环芳烃大气总去除速率的关系 (右)

的BghiP年通量大约为100 ton/yr (Zhang et al., 2004b), 远大于通过大气沉降进入这片海域的BghiP流量, 大约为0.2 ton/yr (如果考虑面积为104 km² 的海域)。从沿海地带向东到太平洋, 海水中多环芳烃浓度快速下降, 从近海到西海岸浓度下降了约2个数量级。值得注意的是, 由于本研究使用的模型并未考虑进海洋的平流和扩散, 因此海洋相关的结果存在极大的不确定性。

5.3 国内各区域间的输送特征

国内各区域间的源汇关系对中国多环芳烃的风险管理和排放控制有重要意义, 并且研究国内源汇关系亦与多环芳烃的输出密切相关。Lang et al. (2007) 使用轨迹模型模拟了中国广东地区多环芳烃的迁移, 发现冬季该地区排放的多环芳烃向南中国海, 以及在夏季向北中国的迁移路径。在另一个研究中, Liu et al. (2007) 将从中国北部出发的正向轨迹分为两类, 分别为向东和向南。由于中国不同地区的多环芳烃排放密度以及气象数据有巨大差别, 因此, 急需系统的对评估中国不同区域之间多环芳烃的迁移和输出作出评估。

为了评估和了解中国多环芳烃的迁移和输出, 本研究计算了各地多环芳烃的迁移通量, 其定义为当地的浓度乘以风速, 并对水平和垂直通量都进行了计算。图5.9给出了行星边界层顶处的夏季和冬季的水平迁移速率。中国BaP年均的水平迁移速率大约为125 pg/m²s, 并且有较大的空间分异, 在山西和贵州地区迁移速率较大。在贵州土法炼焦附近BaP的迁移速率高达2000 pg/m²s, 远高于整个中国的平均值。由于在中、高对流层的风速为盛行的西风, 中国多环芳烃主要向东输送, 并向西太平洋输出。与较大的水平风速相比, 垂直风速要低得多, 因此多环芳烃的垂直传输通量要比水平通量要小得多, 大约为0.02 pg/m²s (正/负分别对应向上和向下的迁移通量)。另一个影响中国多环芳烃大气迁移的气象因素是东亚季风, 并且导致中国多环芳烃大气传输在冬季和夏季之间显著的季节差别 (图5.9)。在夏季, 东部中国在40°N以南的地区均盛行南风 and 西南风, 而同时在中国北部仍盛行西风, 因此, 中国排放的多环芳烃总体向北和东北方向迁移。夏季平均的水平 and 垂直迁移通量分别为50 pg/m²s和-0.1 pg/m²s, 远小于年均值。而负的垂直迁移通量意味着垂直扩散可能是将地表排放的多环芳烃从边界层向自由大气总传输的更为重要的传输机制。在冬季, 在冬季大气环流的影响下, 如增强的西伯利亚高压, 中国的盛行风向为西北风 (> 15°N) 和东北风 (< 15°N)。这一气象系统将中国北方排放的多环芳烃向东南和西南方向传输 (Liu et al., 2007)。冬季平均的水平 and 垂直传输通量分别为285 pg/m²s和0.15 pg/m²s, 远大于夏季的通量。原因在于冬季较大的风速以及较高的多环芳烃人为排放, 另一主要原因是中国东南部冬季频发的大气上升运动也能将多环芳烃抬升到较高的高度 (Liu et al., 2003)。

同时, 本研究定义了不同高度处不同多环芳烃的平均迁移距离 (*ATD*), 其定义为平均浓度

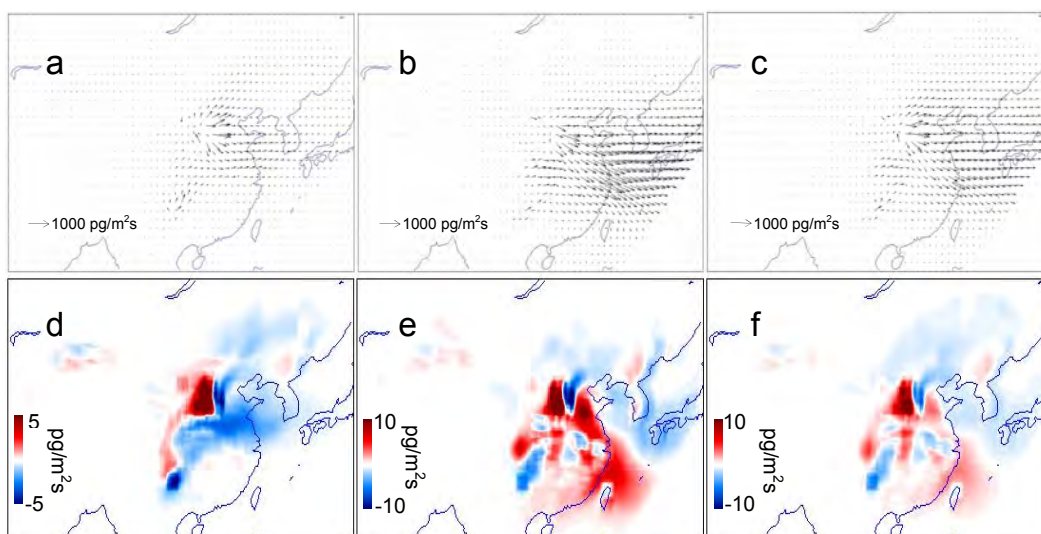


图 5.9: 夏季 (a, c) 和冬季 (b, e) 季节平均的水平 (a, b 和c) 和垂直 (d, e 和f) 的BaP迁移通量, 以及相应的年均值 (c, f). 对于垂直迁移通量, 正值 (负值) 分别代表向上 (向下) 的输送

场和排放场的重心距离。图5.10给出了不同化合物不同高度的 ATD 值。这一参数最先被Leip and Lammel (2004) 使用。在本研究中, 该参数被用于衡量中国多环芳烃的迁移能力。如图所示, 因为高空较高的风速, ATD 值从接近地面处的接近0增加到了高空的数百公里。仍以BaP为例, 其 ATD 值在1.5 m处大约为20 km, 但在7000 m处则增加到了大约1000 km。图5.10给出了年均的经向和纬向的迁移通量分布 (分别为b和c)。迁移通量大约在3000 m高空, 在 120°E , 33°N 附近达到最大值。根据前文讨论, 平均浓度随高度增加而下降, 但平均风速则随高度增加而增加, 因此, 最大迁移通量位于中低对流层处。总体来看, 中国多环芳烃的迁移为东南向, 这与东亚冬季季风和西风带密切相关 (Zhang, 1991)。同时, 在中国东南部 ($18^{\circ}\sim 36^{\circ}\text{N}$, 100°E) 也可以观察到微弱得多的向西北方向的传输, 这主要反映了夏季季风的影响 (Zhang, 1991)。

为更好了解中国国内的迁移情景, 本研究也计算了中国不同区域间的源汇关系。本研究对中国进行了适当的分区, 并在考虑某一分区的排放的情景下考察其他区域的浓度, 上述过程对不同区域轮流进行。大体而言, 中国多环芳烃以向东和向南传输为主, 在1200 m高度, 不同区域间有显著的大气传输。另一方面, 在近地面则以当地排放为主。由于本研究采用的模型中相关过程均为线性, 因此, 不同区域单独排放形成的浓度场的加和应与全部排放形成的浓度场相等。因此, 通过这种方式能计算得出某地多环芳烃的主要来源区域。图5.11给出了高度为1200 m处中国不同区域大气中BaP的主要来源。根据上文讨论, 该高度处的 ATD 值大约为400 km, 显示了中等的长距离迁移能力。因此, 总体而言, 大多数地区的多环芳烃依然以本地排放源为主。但对于区域1, 区域4贡献了52%, 成为该区域最大的排放来源。这主要是由于夏季较强的向东北方向的传输。与之类似, 在冬季也有较强的向南传输, 导致了从区域2到区域3的强烈输运, 导致区域3的多环芳烃中大约有30%来源于区域2。对于区域3而言, 另一个主要的源区是区域6。区域4是中国多环芳烃排放最大的一个区域, 其对周围区域的贡献均较为显著 (Zhang et al., 2008b)。由于区域4中大部分多环芳烃均来源于土法炼焦 (Zhang et al., 2008b), 因此对此区域内土法炼焦炉的治理不仅能减轻当地的多环芳烃污染, 也能减轻几乎整个中国的多环芳烃污染。另一方面, 尽管区域5所在的四川盆地也有较大排放密度, 该地区排放的多环芳烃却因为地形阻碍和气象条件的原因很难向外界输运 (Zhang, 1991)。最后, 对于区域7和8而言, 由于极低的多环芳烃排放, 其对其他区域的影响甚微。

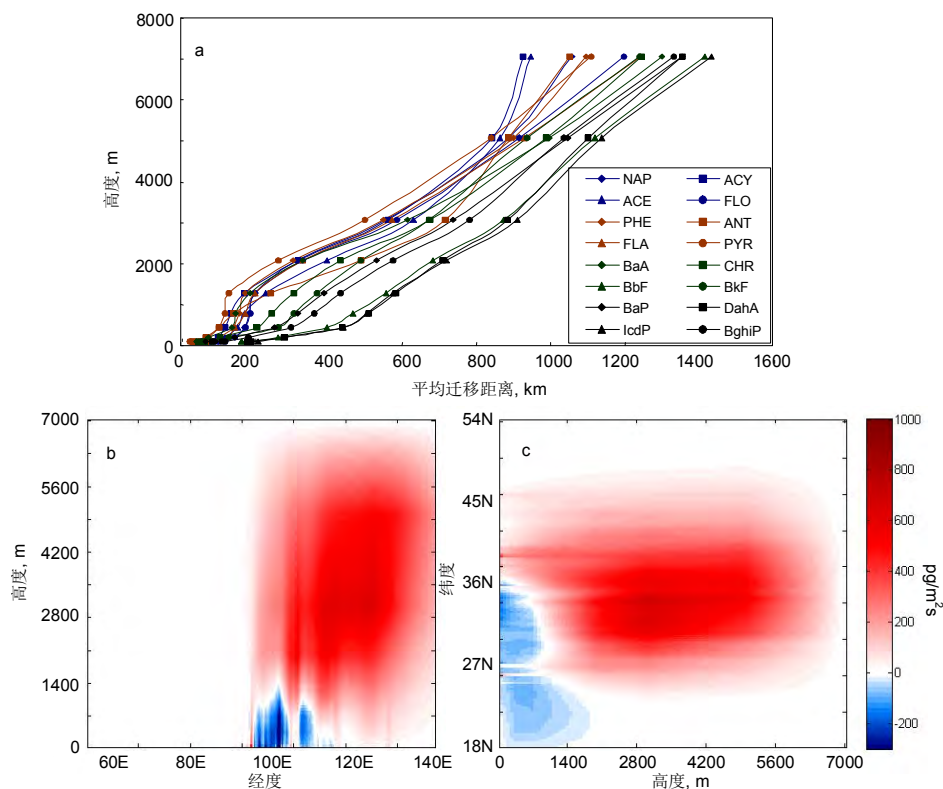


图 5.10: 中国多环芳烃在不同高度的平均迁移距离 (a) 以及不同高度处BaP平均的经向 (b) 和纬向 (c) 的迁移通量速率

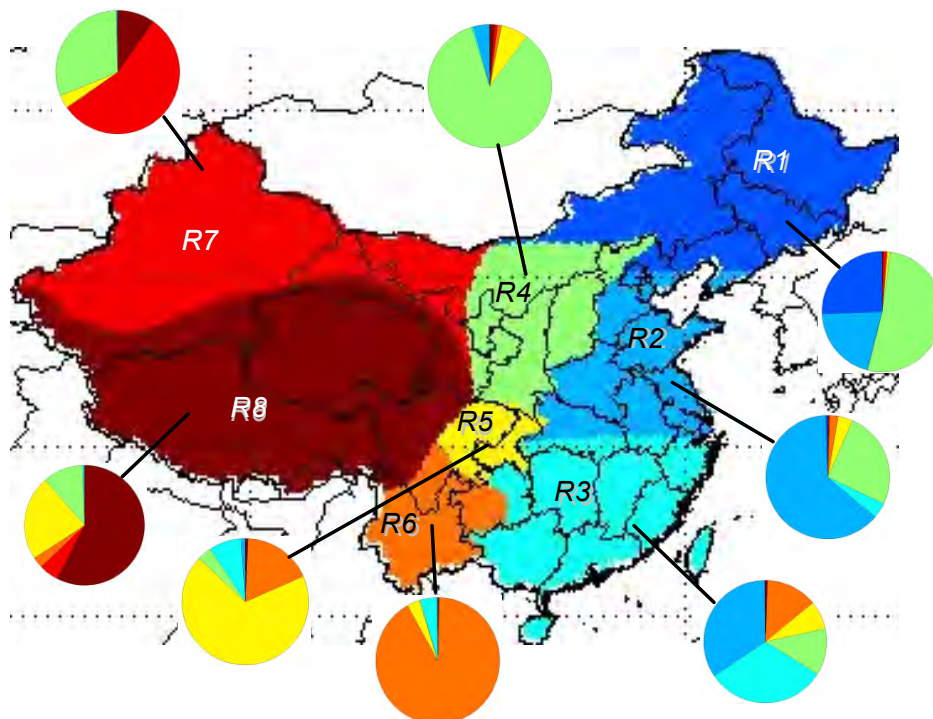


图 5.11: 中国不同区域大气中多环芳烃的来源, 饼图给出了各区域排放对某一特定区域大气多环芳烃浓度的贡献, 作为例证, 本图仅给出了BaP的浓度贡献, 参考高度为1200 m

5.4 迁移模型的不确定性

本研究使用了蒙特卡罗模拟的方式对模型的不确定性进行了估计，由于计算量较大，本研究仅对BaP进行了评估，其他化合物的不确定性也很接近。图5.12给出了蒙特卡罗模拟得到的结果的频率分布，由图可见，其结果成对数正态分布，并有较宽的不确定性范围，可能的结果差别在1~2个数量级，半内四分位数范围和中位数的比值在半个数量级左右。值得指出的是，由于本研究仅考虑了包括排放、沉降、降解和分配等过程中的不确定性，因此这里计算得出的不确定性结果仅为模型真实不确定性的下界。

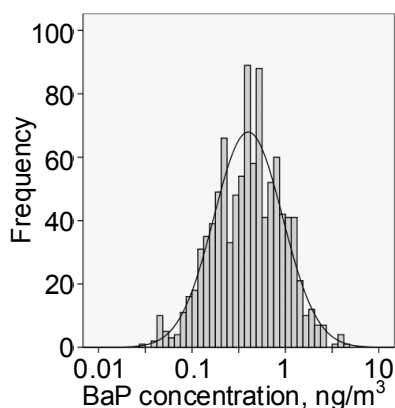


图 5.12: 蒙特卡罗模拟得出的全国地表平均浓度的频率分布，横轴为对数转换后的浓度

5.5 小结

本研究采用和修改了一个基于欧拉视角的大气迁移扩散模型CanMETOP对中国大气中多环芳烃的归趋和迁移进行模拟。本模型与一个多介质模型耦合，并以前文建立的公里分辨率的多环芳烃排放清单为输入数据。本研究也对模拟结果和实际观测值进行了比较验证，包括各介质浓度及相关介质间迁移通量。研究表明大气中多环芳烃浓度空间分布主要受排放和气象条件的影响。在山西、贵州、华北平原及四川盆地等高排放地区处各介质浓度均较高。中国排放的多环芳烃在西风带的影响下形成了一个向东的烟羽，从中国北部出发并深入到西太平洋。中国不同季节多环芳烃的迁移规律有显著的季节变化，冬季的迁移量要远大于夏季。本研究还计算了不同化合物在不同高度的平均迁移距离，发现其在高空的值要远高于在近地面。

第六章 中国及亚洲多环芳烃的输出

6.1 中国排放多环芳烃的输出

由于气象条件及排放的空间分布，中国多环芳烃主要向东输出。2003年共有大约3800吨多环芳烃被大气迁移输出了国界，而其中有大约80%是向东侧输出的。这一数据要小于Lang et al. (2008) 通过轨迹模型 (PRIF) 计算得出的大约8000吨的结果。这一差别的主要原因在于计算方法的不同。PRIF首先计算污染物在特定时间段内从源位置迁移到达受体位置的概率，然后通过计算中国国界外部的PRIF之和占总PRIF值的比例来估计中国多环芳烃的输出量。本研究发现大约有2000吨多环芳烃在输出中国后又重新进入了国界，这一部分多环芳烃在PRIF方法里也被计算为输出量。其他一些因素，包括PRIF方式里没有包括湍流扩散和地气交换，并且使用的气象数据的不同也可能是上述差别发生的原因。为了更细致的了解中国多环芳烃的输出，本研究考察了中国多环芳烃输出的纬度、高度和季节变化。当中国排放的多环芳烃被迁移到了西太平洋，其迁移速率由于风速的增加而大大加快，并对下风向的区域和洲产生显著的影响。考虑到向东输送是中国多环芳烃输出的主要路径，本研究将会着重讨论中国多环芳烃的向东输出。

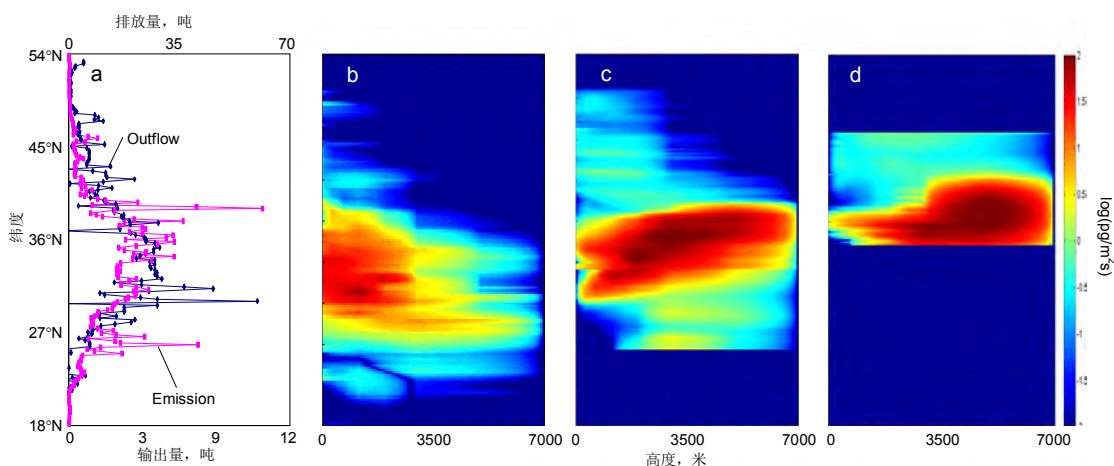


图 6.1: 中国BaP输出的变化; a) 不同纬度处输出量与对应的国内该纬度的多环芳烃排放量对比; b, c,和d分别为120°E、130°E 和140°E处的平均纬向迁移通量

图6.1a比较了中国BaP排放和输出的纬向变化。中国多环芳烃排放的峰值出现在39°N和26°N处，分别对应着山西和贵州。此外，在31°N和40°N之间有一个较高的高值平台，分别对应着中国多环芳烃排放较高的两个区域华北平原和四川盆地 (Zhang et al., 2008b)。与之相对应，中国BaP输出量大约为290 Mg/yr，并且在30°N附近有两个峰值，并向两侧递减。总体而言，输出通量集中在27°N和40°N之间，该区域内的输出总量贡献了中国总输出量的80%以上。值得注意的是，排放和输出量的峰值是错位的，其主要原因在于中国高排放地区的空间分布以及当地的气象条件。为了更为详细的探讨这一点，本研究也考察了中国不同区域排放的多环芳烃的输出，图6.2给出了中国不同区域 (编号分别为R1~8, 图6.2a) 排放多环芳烃的迁移和输出路径。区域4、2、5、3、6和1分别贡献了全国总输出的大约33%、32%、10%、6.8%、5.1%和4.2%，而其他区域仅贡献了大约7.6%。不同区域传输和输送的路径有显著区别。如前所述，东亚季风和中高对流层的西风带是影响中国多环芳烃迁移的最重要的两个气象因素。

华北平原 (R2) 排放的多环芳烃被直接向东传输并输出到西太平洋。但是, 冬季频发的来自西伯利亚和蒙古的寒潮往往能将中国北部排放的多环芳烃迁移到南方, 并到达 30°N 附近。在此过程中, 这些化合物也被进一步抬升, 最终也被西风带迁移到西太平洋 (Liu et al., 2003)。Liu et al. (2007) 曾经使用正向轨迹聚类的方式对这一区域多环芳烃的输送和归趋作了系统研究, 并将迁移分为了纬向和经向两类, 分别对应着东向和南向的输送。这也解释了输出的峰值发生在 30°N 附近, 虽然该处并非中国多环芳烃排放的最高值。类似情形也发生在R4, 包括山西省及周围地区, 尽管该地与海岸线距离较远, 冬季伴随着极峰南下而形成的低空强烈的纬向风仍能将该区域排放的多环芳烃带出中国, 排放主要发生在 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{N}$ 之间。

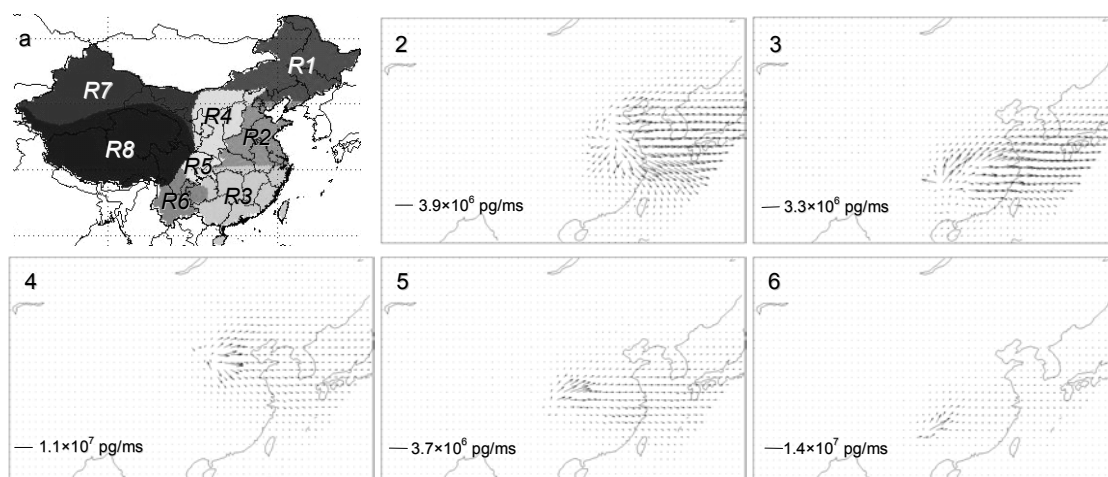


图 6.2: 中国不同区域多环芳烃迁移和输出路径比较。为简单起见, 本图仅列举了排放较为重要的几个地区。中国分区图见左上角

与中国北方地区 (R2、4) 主要向南和向东输送不同, 中国南方 (R3、5、6) 地区则主要向北输送。区域3就是一个典型的例子。尽管该区域主要分布在 30°N 以南, 却仍然能在 30°N 看到强烈和显著的输出; 在湖南和贵州等省能看到显著的北向输送, 在这一区域排放的多环芳烃能在边界层内输送到 30°N 以北, 并在此之后被输出到西太平洋。在R3的东部, 向北的输送则没有那么强烈, 主要是向东的输送。Lang et al. (2007) 使用PRIF的方法也发现广东地区排放的多环芳烃在夏季主要向北输送, 在冬季向南输送, 因此在年久的PRIF分布图上能分别看到向南和向北的烟羽。对于区域R5和6 (包括云南、四川和贵州部分地区), 虽然在源附近输送通量较大, 但由于其离海岸线较远的距离, 其向东的输送却要比区域R1、2要小得多。但总体来说, 由于这两个区域较高的排放密度, 这两个区域的输出量仍大于区域R3。

本研究也考察了中国多环芳烃输出烟羽的垂直结构。为此, 本研究分别在 120°E 、 130°E 和 140°E 经线上取了三个横截面, 图6.1b、c、d分别显示了上述截面上BaP输送通量的分布。如此图所示, BaP输出在 120°E 时在 $27^{\circ}\sim 36^{\circ}\text{N}$ 、 $0\sim 3500\text{ m}$ 处最为强烈。近地面处较强的输送通量意味着边界层输送, 尤其是在中国北方的冬季是多环芳烃输出的重要机理。此外, 在中高对流层输出也很显著, 并且这一强烈输出带能向上延展到 7000 m 。总体来看, 在 30°N 边界层顶输出通量最大。在中国多环芳烃向东输出后, 其烟羽的重心不断向北移动, 并在 130°E 到 140°E 处分别到达 36°N 和 40°N 。同时, 烟羽重心也在这两个纬度分别爬升到了 3500 m 和 5000 m 。由于向北移动的暖气团爬升越过南下的西伯利亚冷气团, 这一大范围的上升气流能将中国输出的多环芳烃抬升到高空, 并被高空的西风带向东输送, 在几天内跨过太平洋, 对北美的大气环境造成影响 (Lang et al., 2008; Zhang et al., submitted)。

6.2 全球传输模型及验证

由于前文模型格点系统的限制, 不能对西太平洋(大约 140°E)以东地区的迁移进行模拟, 为此, 本研究扩展了原模型, 将格点拓展到了全球。新模型采用经纬度格点系统, 水平分辨率为 1° , 除平流采用了新算法外, 主要的大气迁移和多介质过程与原模型基本一致。输入的排放清单则采用了前文中国和全球多环芳烃排放的结果。

为验证此模型, 本研究仍然在一些观测站点将模拟结果和观测值进行了比对, 包括长岛、Gosan、Kanazawa、Okinawa、Cheeka Peak Observatory (CPO), 及Mountain Bachelor Observatory (MBO) (Ding et al., 2007; Feng et al., 2007; Kaneyasu and Takada, 2004; Killin et al., 2004; Primbs et al., 2008; Primbs et al., 2007; Simoneit et al., 2004; Tamamura et al., 2007)。上述站点均位于东亚至北美的输送通道上, 因此, 如果模拟值能在上述站点与观测结果达到很好的验证, 就能有效的证明本研究所采用模型对多环芳烃跨太平洋迁移的模拟。图6.3a给出了上述站点的位置。长岛位于山东省附近, 本研究比较了其2003~2004年间浓度的季节变化, 见图6.3b。除冬季外, 本模型很好地模拟了该地的多环芳烃浓度, 其原因主要在于当地多环芳烃排放的季节性的低估。类似的情况也发生在Gosan站点。本研究比较了该地2001~2004年间BaP的浓度, 采样周期约为1周 (Pearson correlation coefficient $r=0.67$), 模型与观测之间最大的误差发生在2003年12月。大体而言, 随着与中国距离的加大, 本模型对观测值的模拟误差逐渐增大。尽管在西太平洋本模型仍能对多环芳烃迁移作出很好的模拟 (Okinawa, 2004年春季, $r=0.37$, Kanazawa, 2003~2004, $r=0.80$), 模型对北美浓度的预测的误差则要大得多。对于CPO站点的观测, 本模型没有重现观测到的2002-4-26的峰值, 而在5日和17日却给出了并没被观测到的峰值。当然, 北美本地源以及其它区域向此站点的输送是不可忽视的原因, 但也在一定程度上反映了模型以及相关气象数据的不确定性。但是, 模型很好地模拟了该站点2002-5-3之后的浓度, 并很好地模拟出了2002-5-12的运输事件 (如果仅考虑这段时间, 观测和模拟之间的相关系数能达到 $r=0.98$)。在这段时间, 在北美西海岸也进行ITCT 2K2观测试验, 进行了一系列的航测, 关于此项目目前已有多篇论文发表 (Allan et al., 2004; de Gouw et al., 2004; Forster et al., 2004; Goldstein et al., 2004; Millet et al., 2004; Nowak et al., 2004; Parrish et al., 2004; Patris et al., 2007; Roberts et al., 2004; VanCuren et al., 2005)。本模型对此事件较好的模拟使得本研究能就此次输送事件与上述文献进行对比。而对于在MBO的观测, 本模型的模拟结果和观测的误差较大 ($r=0.09$)。其主要原因在于该站点较高的海拔 (2700 m), 本地的风场条件较多的受到次网格尺度的地形条件影响, 而本模型很难对此进行模拟。总体来看, 本模型的模拟的结果与观测值之间的比对较好, 本模型可用于研究亚洲包括中国排放的多环芳烃的跨太平洋迁移。

6.3 背景传输

图6.4a给出了3000m处BaP的模拟浓度及风场矢量, 与之对应, 图6.4b也给出了经向平均的浓度和风场, 平均的范围包括 $25^{\circ}\sim 55^{\circ}\text{N}$ 。如图所示, 显著的输运过程发生在海拔1000 m以上, 这也是图6.4a给出了3000 m处浓度分布的原因。本研究在 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{E}$ 和 $100^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{E}$ 观察到了明显的抬升, 分别对应西亚和东亚。对于后者, 在垂直对流和中纬度气旋的影响下, 含有来自西伯利亚、蒙古、中国北部和东北部排放的多环芳烃的气团被抬升至自由大气并被向东南输送, 同时也向西太平洋输出。这一机理也被很多文献报道 (Lang et al., 2008; Liang et al., 2004; Zhang et al., submitted)。对于位于 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{E}$ 的抬升区域, 其抬升则要轻微得多, 并局限于3 km以下, 这也能解释在图6.4a中观察到的该区域的低值。这一区域的抬升多与青藏高原相关的经向环流有关, 青藏高原上空冬季的辐散气流能引起该区域南部气团的上升运动 (Zhang, 1991)。虽然在南亚和东南亚的多环芳烃排放密度很高, 但在副热带地区平均的下沉气流限制了该区域气团的上升, 并最终限制了该区域多环芳烃的进一步抬升 (Wallace and Hobbs, 2005)。

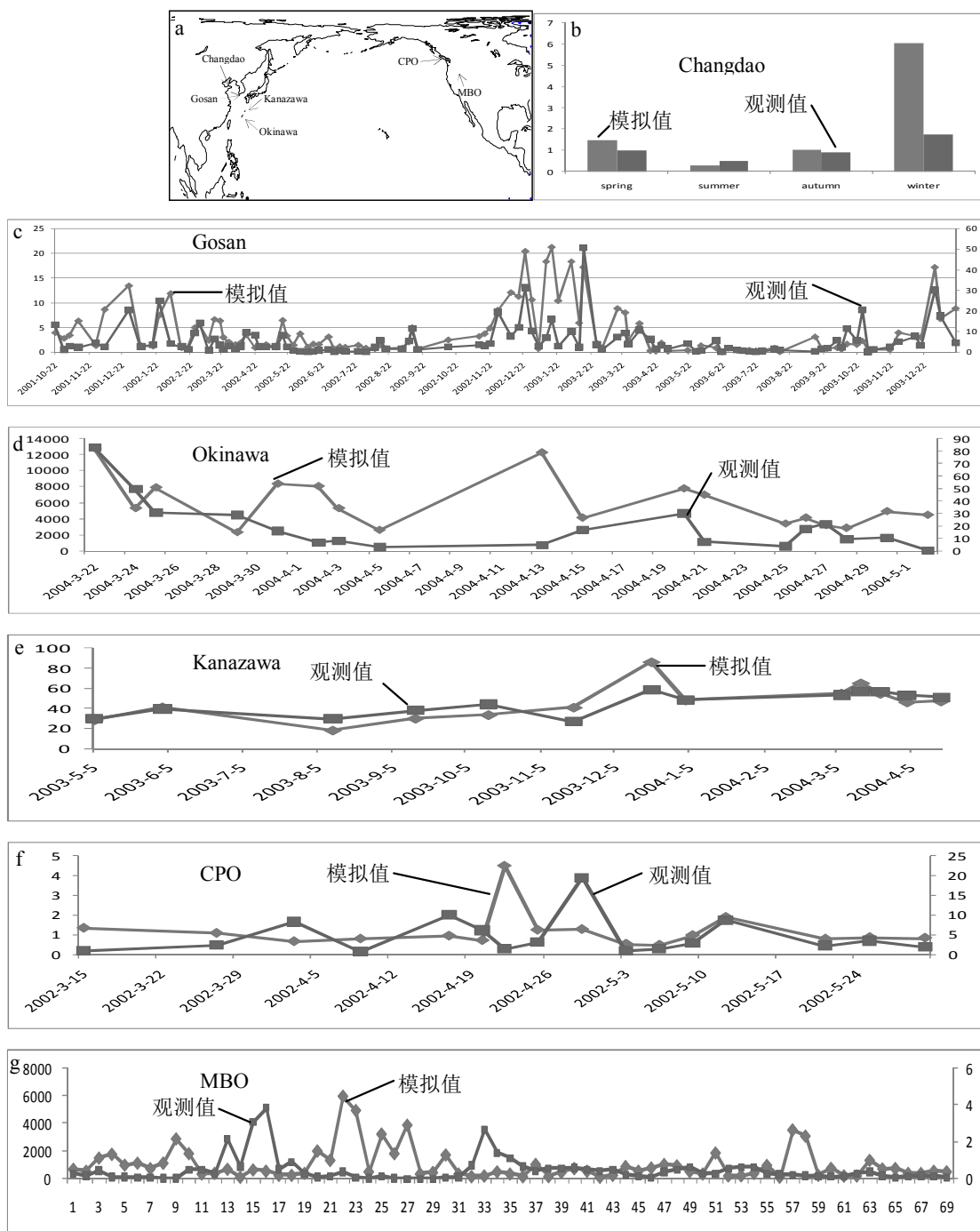


图 6.3: 全球迁移模型模拟值与观测值的对比

得到抬升后, 这些含有多环芳烃类化合物的气团被西风带向东输送。Liang et al. (2004) 概括了跨太平洋输送的两类主要机理: 在对流层自由大气中的平流输送 (I1) 以及直接的边界层输送 (I2)。尽管在特定的偶发性气象条件下, 跨太平洋输送被限制在 3 km 以下的大气层中 (Jaffe et al., 2004), 本模型则显示在年均尺度上最为强烈的输运发生在 3~5 km, 并在 300~700 m 高度处也能看到输运现象的发生。在达到北美西侧海岸附近的地区后, 由于冷峰后的干气流的影响, 当地盛行下沉气流, 此外, 当地的山脉也对气流有所干扰, 从而将高空的多环芳烃带到较低的大气层, 甚至能到近地面。同时, 阿留申低压以及太平洋高压也将这一气流分为两支, 其中北支被传送到阿拉斯加和加拿大北部, 而南支则向东南传输, 并到达北美南部。

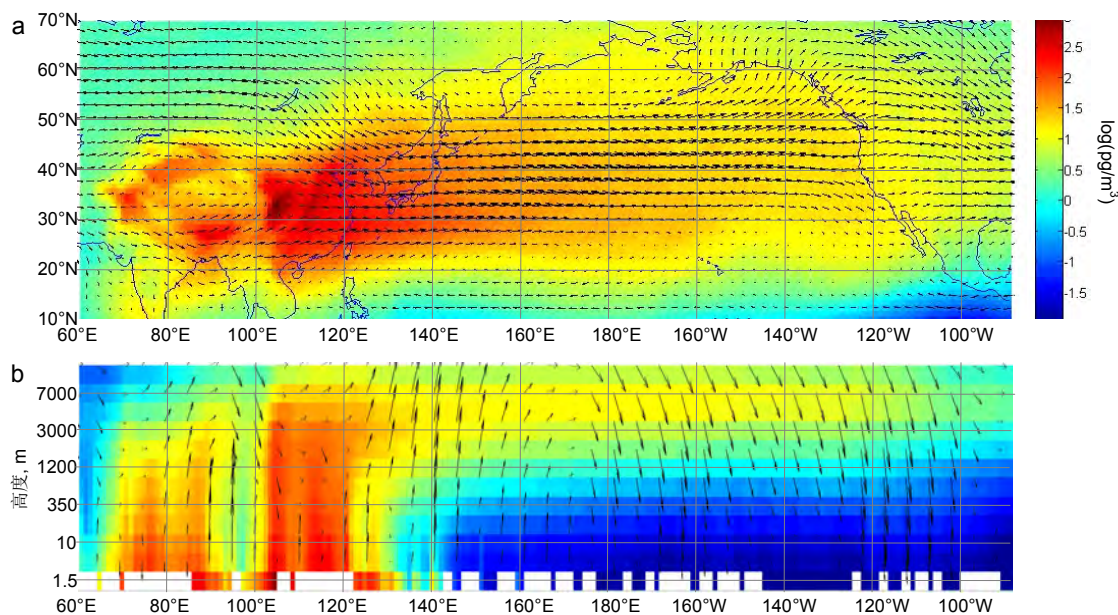


图 6.4: 太平洋上空多环芳烃年均浓度。a) 2004年3000 m高度处BaP的年均浓度；b) 25~55°N平均的经向平均浓度随高度和经度的变化。为便于对比，本图也给出了对应的风场。其中垂直风速是放大1000倍的结果

6.4 亚洲及中国源排放在北太平洋的贡献

图6.4a给出了模型模拟的BaP在3000 m处的浓度分布图。模型显示了显著的亚洲多环芳烃输出，在25°N~45°N之间有显著的烟羽输出，并向西太平洋延展。这一烟羽结构与东亚排放密切相关。如果计算北美西侧海岸地区的近地面的平均浓度，并以此作为太平洋输送的指标的话，东亚排放的多环芳烃对此的贡献能达到97%，其他区域，包括北亚、南亚、印度支那半岛、东南亚以及西亚分别贡献了0.68%、1.3%、0.33%、0.0052%和1.1%。为更好了解亚洲不同区域对北美地表浓度的贡献，本研究将亚洲不同区域划分为了不同网格，每个网格大小为10°×10°，每一格点对北美浓度的贡献被分别计算，图6.5a显示了这一结果。由于较高的排放和有利的气候条件，位于20°N~50°N和70°E~140°E之间的区域是北美地表多环芳烃浓度的最大贡献者。尽管位于10°N~30°N和60°E~90°E之间的区域也有较高的排放，但其对北美地表浓度的贡献甚微，这与该区域地处副热带，盛行东风，缺乏抬升以及青藏高原的阻碍有关（Wallace and Hobbs, 2005）。同时，位于70°E以西的区域的贡献也较小，这主要与其相对较低的排放有关。

6.5 输出的季节变化

图6.6a显示了亚洲排放多环芳烃跨太平洋输送量的季节变化。同理，如果仍然采取北美地表多环芳烃浓度作为指标，则该浓度在不同季节间变化幅度为 $5.3 \times 10^4 \sim 3.3 \times 10^5$ pg/m²，接近一个数量级。由于多环芳烃排放的主要来源是能源消耗，其排放也存在显著的季节变化，尤其是中高纬度地区。总体而言，亚洲BaP排放的冬夏差别在160和320 t/month之间，差别约为2倍。另一个导致夏季较低的输送量的原因在于夏季较高的OH自由基浓度，这导致了夏季较高的BaP降解，其夏季的月降解量为120 t/month，冬季则仅为70 t/month。

除排放和降解的影响外，与亚洲多环芳烃输出和跨太平洋输送有关的半永久气压系统以及西风带的季节性移动也是重要的原因。图6.6b、c分别给出了2004年1月和7月的平均浓度分布图以及对应的风场。在冬季，西伯利亚高压附近的顺时针气流将中国北方排放的多环芳烃输出到西太平洋，在阿留申低压和西风带的影响下被进一步向东输送。而在东太平洋，在阿留申低压

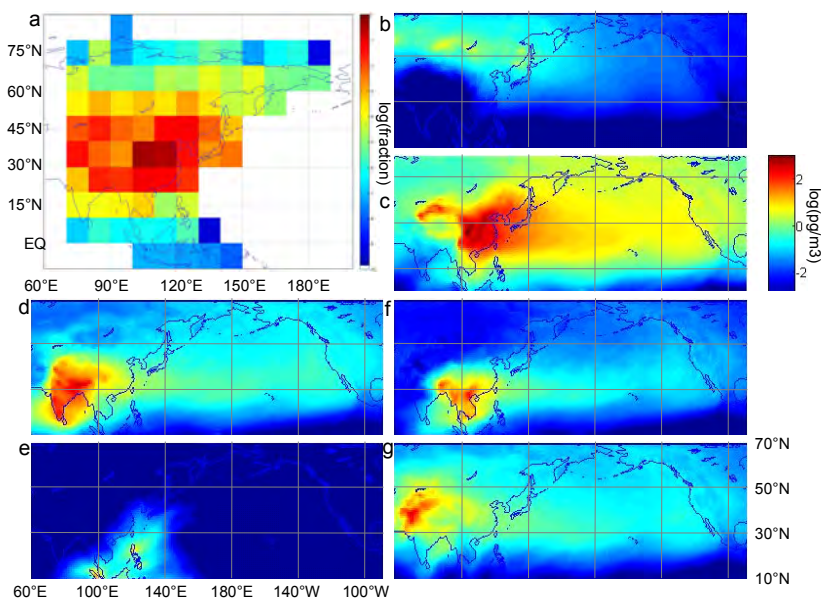


图 6.5: 不同区域排放对北美地表平均浓度的贡献以及各区域BaP排在1200 m高度导致的浓度增量的空间分布。a: 10°格点; b: 北亚; c: 东亚; d: 印度支那半岛; e: 东南亚; f: 南亚; g: 西亚

和太平洋高压之间的向东气流最终将这些气团传输到北美西侧。另一方面, 由于夏季赤道辐合带的北移, 上述气压系统也相应北移 (Wallace and Hobbs, 2005)。欧亚大陆形成热低压系统不利于中国北方排放的多环芳烃的输出。夏季的东亚季风能将少量南亚排放的多环芳烃向北输送到西太平洋。上述北移的太平洋高压在夏季变得更加深厚, 扩展至15~60°N之间, 并阻挡了向东到达北美的输送通道。

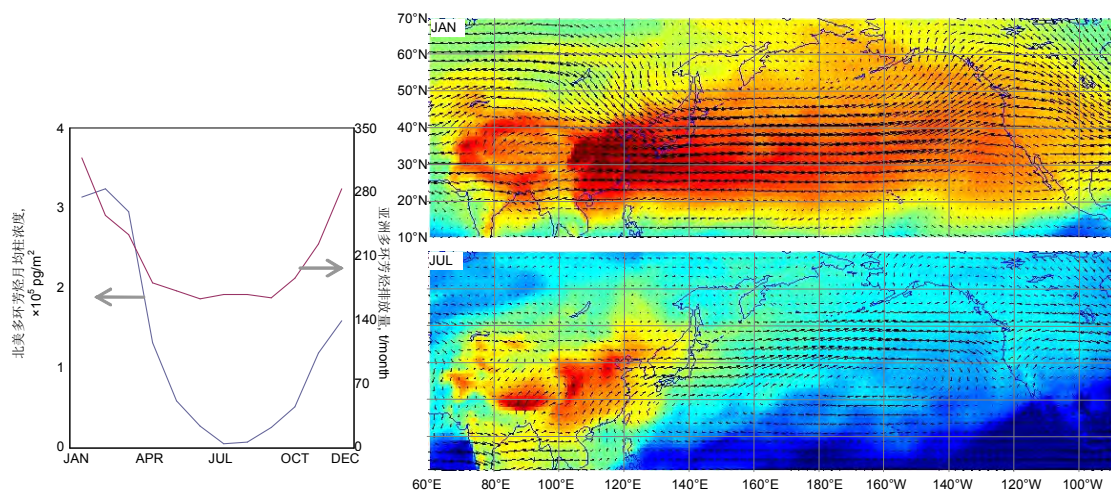


图 6.6: 2004年亚洲多环芳烃跨太平洋输送的季节变化, 作为例证, 本图给出了1月和7月的平均浓度场及风场。其中浓度场的色带与图6-5相同

6.6 输出量及北美浓度

图6.7显示了北美地表10 m高度处BaP的年均浓度分布。如图所示, 由亚洲多环芳烃排放源导致的北美近地面BaP浓度增加值在1~20 pg/m^3 之间。来自亚洲的气团携带的多环芳烃

在25~70°N之间的一个带状区域上引起多环芳烃浓度升高。此外，在西海岸附近的广大区域的多环芳烃浓度也有明显升高。由于跨太平洋输送主要发生在较高的高空，因此地面浓度升高必然伴随着下沉气流。该区域的下沉气流导致了平均的大气多环芳烃浓度升高到了6 pg/m³左右，远高于北美中部和东部的~2 pg/m³。同时，由于山地地区较强的大气摩擦，下沉气流较为旺盛，因此在落基山脉附近也能看到较高的近地面BaP浓度。在冰面上的大气浓度最低，其原因在于较低的大气与地面的摩擦，因而湍流混合较弱，不能有效地将高空的多环芳烃传输到近地面。在30~70°N、75~125°W、0~7 km 之间的大气BaP年平均存量大约为1.4 t，同样区域内的降解和沉降量分别为6.7和0.6 t。本研究也计算了本地土壤再挥发对大气BaP浓度的贡献，发现其仅为~10-4 pg/m³。

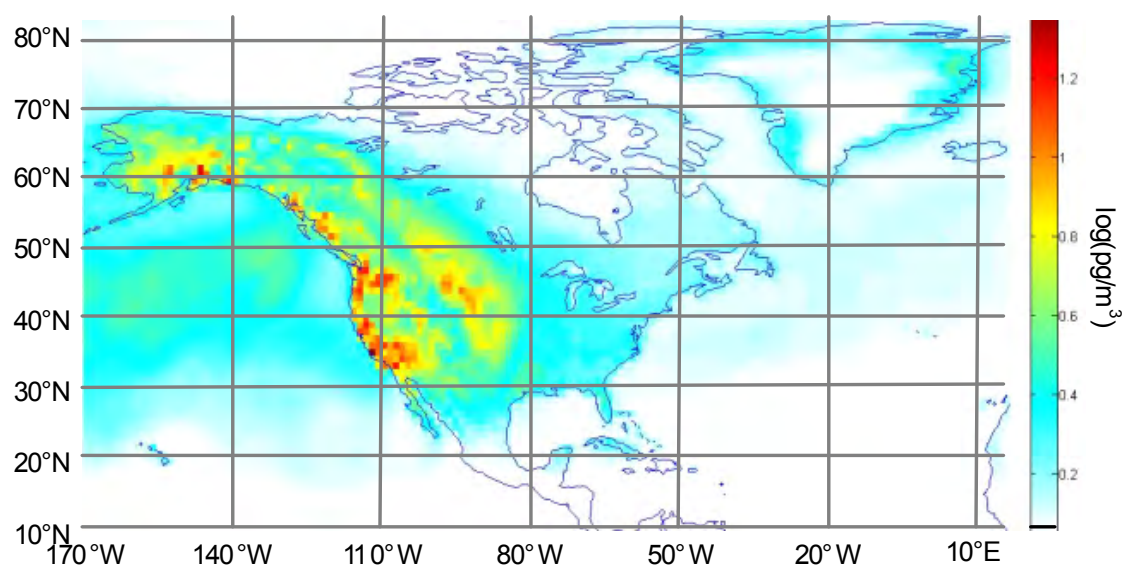


图 6.7: 2004年由于亚洲排放导致的北美地表10 m高度处的BaP浓度增量的空间分布

6.7 偶发式输送及机理

很多研究都发现跨太平洋传输具有偶发性，这意味着在特定的气候条件下的输送要远大于背景传输。研究者在太平洋两端都进行了一系列的工作来证明这一点 (Killin et al., 2004; Primbs et al., 2008; Tamamura et al., 2007)。在2002-5-5开始的ITCT 2K2项目就是其中一例，该项目包括飞机的航测，在北美西海岸测量了一系列化合物的浓度水平，航迹位于32~44°N, 122~125°W和0~8 km。同时，Killin et al. (2004) 在ITCT 2K2期间在CPO长期观测了多环芳烃的浓度，项目名称为PHOEBa2，并在2002-5-12观测到了一个输送事件。在本研究中，本模型也成功地模拟到了几个跨太平洋传输事件，包括上述事件。同时，由于本次传输事件与2002-5-5发生的输送事件密切相关，后者已经被文献广泛讨论，这一事件被作为跨太平洋传输的代表性事件，并在本研究中详细讨论。

图6.8给出了这一事件前后的1200 m 高度的BaP浓度分布图。在中国东北地区出现低压中心，以及围绕低压中心的逆时针风场系统。被低压系统抬升的气团将大量的BaP带到高空，在接下来的72小时中，该低压系统向东移动，将被抬升的气团首先向东南然后向东北移动，并到达了170°E。根据Cooper et al., (2004) 的结果，在4月30日在东亚释放的轨迹粒子向东迁移，并在迁移过程中逐渐分散，一部分跟随气旋移动，而另一部分则仍然在东亚地区。在图6.8b中高浓度区域呈逗号形状，表明该段事件的输送受气旋影响，这也表示与暖湿输送带相关的输送机理的重要性。在48小时的持续抬升和输运后，这一低压系统到达140~160°W遂开始消失 (图6.8c)，

并在此图上变得不可辨识。这一低压系统从中北太平洋（150°W）扩展到美国西海岸（120°W），并且其中一些气团甚至能到达北美中部（100°W）。这一传输事件也被在5月5-6日之间北美西部的航测观测到。但是，这些亚洲来的气团并未到达CPO，因此在当地的观测结果中并未显示出来。本研究的模型也成功地模拟了这一现象（图6.8c）。

同时，一部分被抬升的气团在该暖湿输送带后传输，并在5月5日仍继续保持在东亚和西北太平洋以西（图6.8b）。上述气团传输的速度较慢，并在后续几天内到达北太平洋的中部（5月5日到达180°E，7日到达135°W，分别参见图6.8c和d）。受位于东太平洋的半永久性太平洋高压的影响，这些气团后续向东南迁移，并在后续72小时到达东太平洋（图6.8e），在CPO的浓度在5~10日开始上升（图6.8f）。此后，位于140°W的低压槽变得更深并阻拦了上述高压系统（图6.8f），而该低压槽的东部也继续将从东亚迁移过来的BaP向北输送。在5~12日，在美国西北部和加拿大形成较高浓度区域（图6.8f），并在CPO站点发现显著的峰值。

在本研究中，除上述输送事件外，本研究也对跨太平洋输送进行了系统的研究。本研究采用了北美BaP浓度的11天滑动平均值的偏差来定义偶发性，并用上述方式在1948~2007的北美浓度进行处理。结果表明超过滑动平均值0.5、1.0、1.5和2.0倍的浓度对这段时期的平均浓度的贡献分别为9.4%、0.72%、0.06%和0.01%。这意味着虽然偶发式输送能在特定地点和时段显著提高北美的地表多环芳烃浓度，但背景传输却依然是跨太平洋输送的主要贡献者。

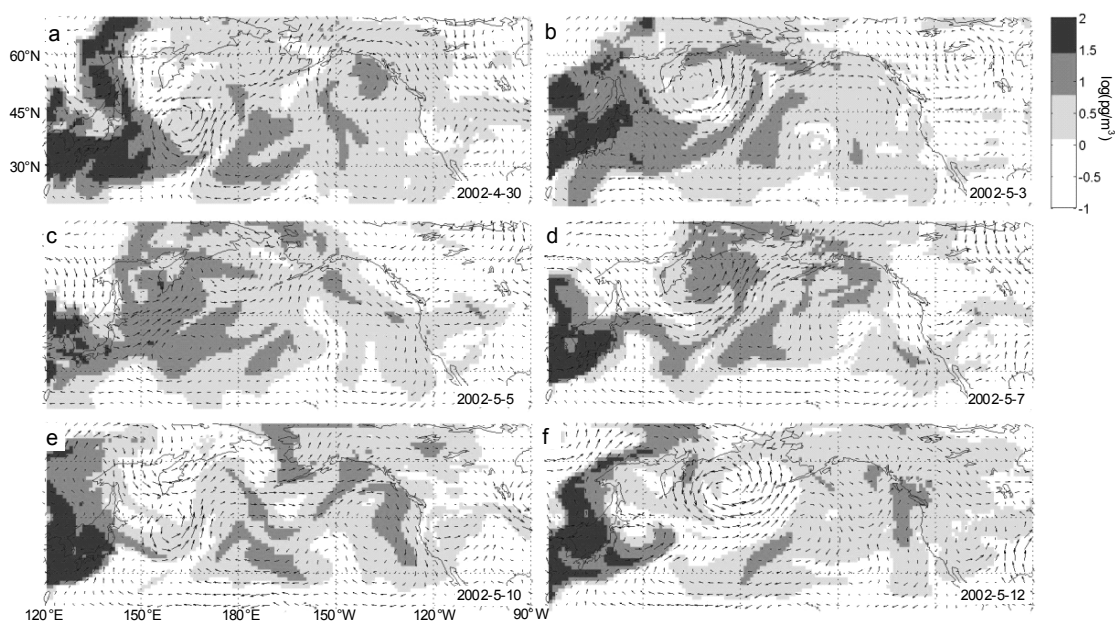


图 6.8: 2002-5-12日传输事件前后的浓度和风场的空间分布

6.8 中国多环芳烃输出的年际变化

由于过去几十年东亚多环芳烃排放的快速增长及年际波动，其对北美的输送必然也存在较大的年际变化。图6.9a给出了北美平均年均浓度的年际变化，为便于对照，也给出了东亚排放量的变化。总体来看，输送与排放之间存在显著的正相关关系（ $r = 0.98$ ），传输量自1950年以来增长迅速，并在最近十年略有波动。但是，如果将排放的年际波动的影响剔除，跨太平洋输送则存在非常显著的年际波动。本研究引入了一个跨太平洋传输指数（*TPI*），定义为单位排放的传输量。本研究计算了自1948~2007的上述指数值，图6.9b给出了上述指数相对于平均值的年际波动。同时，本研究也给出了其滑动的11年平均值。尽管存在显著的年际波动，其滑动平均值在1970年有较为显著的下降趋势，表明跨太平洋传输的能力有所下降。其可能的原因在于

自1980年代起太平洋激流的减弱，以及较强的西风带和东亚冬季季风 (Nakamura et al., 2002)。据估计，未来气候会更加趋向静止，全球大气循环减弱，中纬度气旋频度下降，而这些都是影响跨太平洋迁移的关键气候因素，因此，长期而言，*TPI*有下降的趋势 (Jacob and Winner, 2009)。

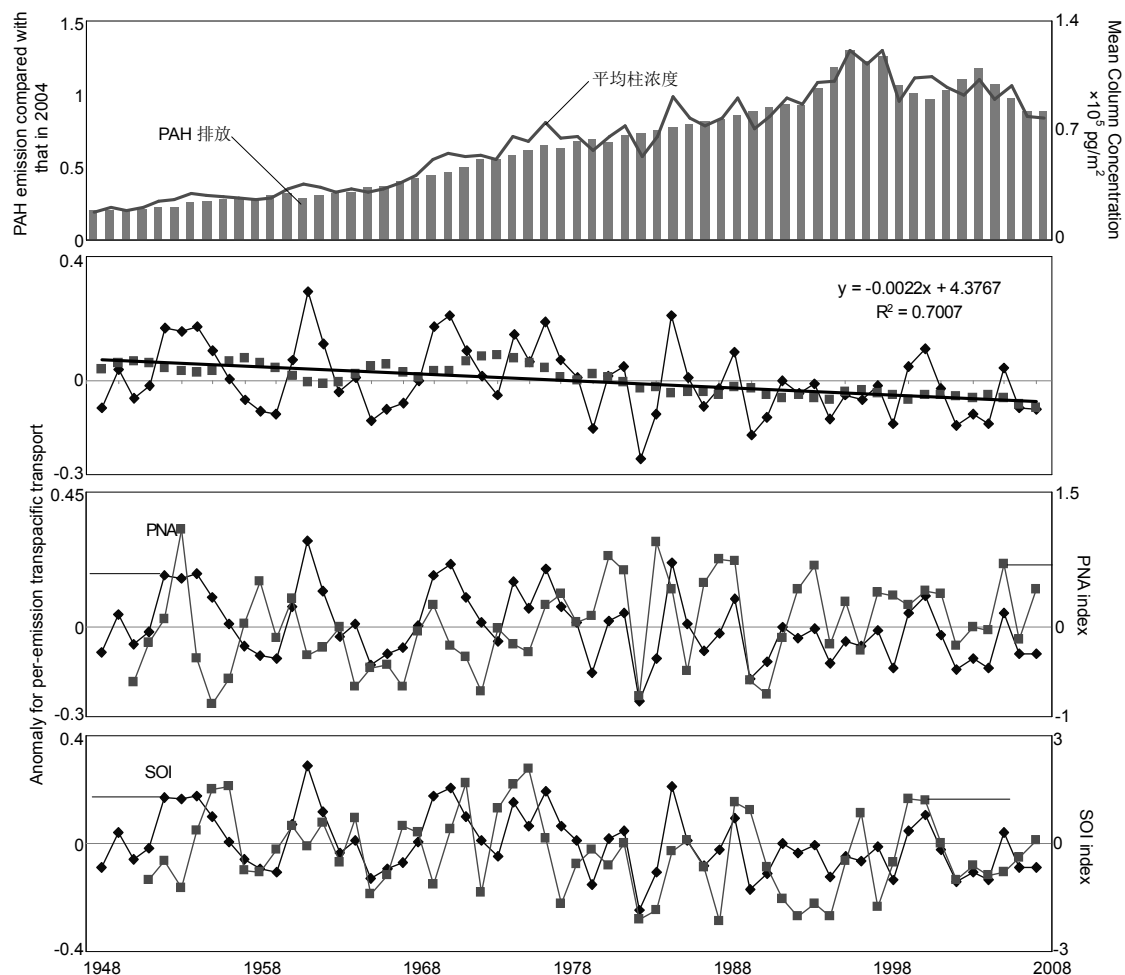


图 6.9: 1948~2007年间亚洲排放多环芳烃跨太平洋输送的年际变化及其与相关的气候指数 (*PNA*、*SOI*) 的关系

如上文讨论，跨太平洋输送与北太平洋的大气环流状况密切相关。因而，*TPI*必然也受该地大气环流状况的影响。本研究将两个指数太平洋北美指数 (*PNA*) 和南方涛动指数 (*SOI*) (分别是对北太平洋南北和东西方向环流的变化趋势的描述) 的年际变化情况与 *TPI* 值进行了对比。Lang et al. (2008) 发现在 *PNA* 和跨太平洋输送之间存在相关性，Liang et al. (2004) 也发现了类似结果。本研究也检查了 *PNA* 和 *TPI* 的相关关系，但并未发现显著的结果 (图6.9c, Spearman 相关系数 $r = 0.12$)。但是，如果仅考虑最近的14年 (Lang et al. 也是分析的这段时间)，这一相关关系却能极大的提高 (Spearman 相关系数 $r = 0.52$, $p = 0.009$)。另一方面，本研究发现在 *TPI* 和 *SOI* 存在显著的正相关关系 (图6.9d, Spearman 相关系数 $r = 0.38$, $p = 0.004$)。由于 *SOI* 与东亚冬季冷锋的发生频率密切相关，*TPI* 与 *SOI* 之间的联系意味着跨太平洋输送量与东亚输出密切相关，而海上传输过程则与上述两个指标密切相关。因此，本研究引入了第三个指数，是上述两个指数的线性组合 ($PNA + 0.68 SOI$)，该指数与 *TPI* 存在显著的正相关关系 (Spearman 相关系数 $r = 0.45$, $p = 0.001$)，并优于单独使用上述两个参数时的相关性。

6.9 小结

中国排放的多环芳烃有显著的输出，并在西风带和东亚季风的影响下以向东输出为主。2003年共有大约3800吨多环芳烃被大气迁移输出了国界，而其中有大约80%是向东侧输出的。中国多环芳烃输出主要集中在30°N附近，对输出贡献最大的区域为华北平原和西侧的山西等省市，其对中国多环芳烃总输出的贡献超过65%。在平均气象条件下，东亚，包括中国排放的多环芳烃在西风带及位于欧亚大陆和北太平洋的一些半永久性气压中心的影响下，先被抬升到边界层以上，然后被向东输送到太平洋。位于20°N~50°N和70°E~140°E之间的区域的多环芳烃排放是北美地表多环芳烃浓度的最大贡献者。亚洲多环芳烃输出具有显著的季节变化，冬春季显著高于夏秋季节，变化幅度接近1个数量级，排放、OH自由基浓度、温度以及相关的气压系统的季节性移动均是上述季节变化的重要原因。亚洲输出的多环芳烃很少到达北美地面，造成的年均的地面BaP浓度仅为1~20 pg/m³之间，并有显著的空间差别。但在特殊的气象条件下，通常与中纬度气旋有关，亚洲或中国排放的多环芳烃能在特定时间和位置引起北美地面多环芳烃浓度的显著升高。中国多环芳烃输出和跨太平洋输送具有显著的年际变化，并与PNA和SOI等气候指数有显著相关关系。

第七章 中国环境大气多环芳烃呼吸暴露的肺癌风险

7.1 BaP等效当量浓度

如前文所述，本研究所采用的模型间分辨率为 $24\text{ km}\times 24\text{ km}$ ，不能很好地解析较小空间尺度的多环芳烃浓度分异。为此，本研究采用了此前建立的 $1\text{ km}\times 1\text{ km}$ 分辨率的排放清单，对上述 $24\text{ km}\times 24\text{ km}$ 的浓度场进行插值。由于多环芳烃较短的大气半衰期，可以认为在大气浓度和排放之间存在正比例关系。图7.1给出了插值后的验证情况。由图可见，尽管波动有所增大，插值后在模拟值和观测值之间的系统误差已被消除。

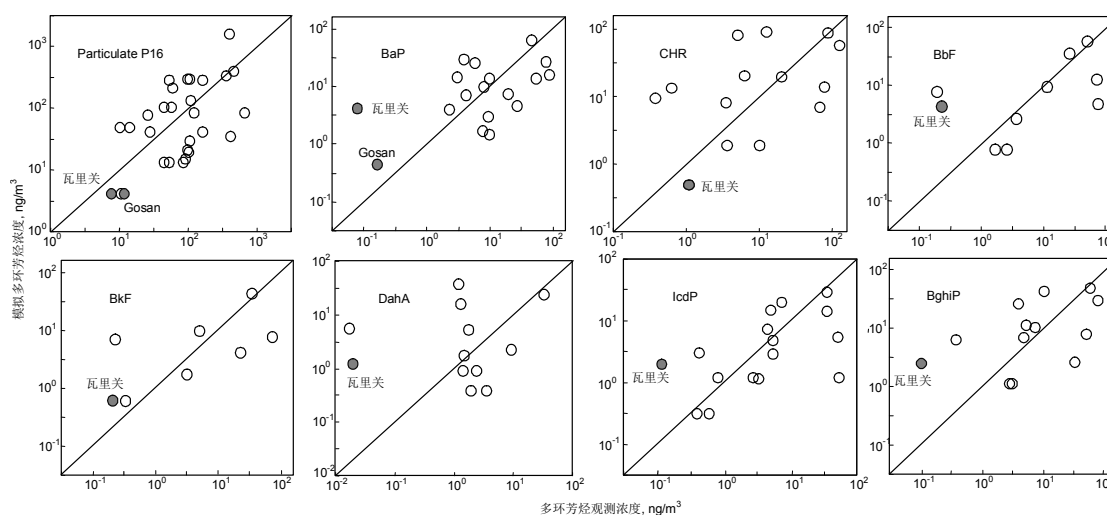


图 7.1: 插值后中国多环芳烃浓度与观测值的对比，包括颗粒态CHR、BbF、BkF、DahA、IcdP和BghiP以及16种多环芳烃的总量

表7.1给出了模拟值和观测值浓度数据一些统计量。整体看来，在模拟值和观测值之间的平均浓度都较为接近，误差倍数（EQ，定义为模拟值和观测值以较大者为被除数的商）在 $1\sim 3.3$ 之间，并且大多数物质的EQ都小于2，这表明模拟值的确与观测值较好符合。

表 7.1: 插值后中国国内多环芳烃浓度及实测浓度的若干统计量对比

PAH	CHR ^a		BbF		DahA		BghiP		P16			
	mean± S.D.	CV ^b	EQ ^c	mean± S.D.	CV	EQ	mean± S.D.	CV	EQ	mean± S.D.	CV ^b	EQ
Observed	26.9± 40.3	150		22.8± 29.7	130		33.1± 63.3	190		21.6± 27.3	130	
1×1 km ^{2d}	25.8±32.4	130	1.0	12.3±17.2	140	1.9	10.2±13.5	130	3.3	13.3± 14.2	110	1.6
PAH	IcdP											
Observed	13.5± 19.3	140		4.9± 9.4	190		19.3± 26.5	140		136± 162	120	
1×1km ^{2d}	6.7±8.3	120	2.0	7.8± 11.6	150	1.6	13.9±15.5	110	1.4	164± 294	180	1.2

^a平均值和标准差, ng/m³^b变异系数, %^c误差系数, 模拟值和观察值的商, 用较大的数作为除数, 因此该系数恒大于等于1^d用1×1 km² 分辨率清单插值后的浓度

为便于进行逐点比较，表7.2也给出了本研究使用的观测点的详细数据，事实上，如果去除掉一些极端的异常点，模拟值和观测值多环芳烃浓度之间的EQ值为 4.7 ± 1.3 。

表 7.2: 本研究中涉及各站点模型模拟及观测浓度的对比

PAH	采样地点	介质	日期 年.月.日	样点数	样品数	采样方法 ^a	实测浓度 ng/m ³	插值浓度 ng/m ³	误差 E.Q.
CHR	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.4	9.3	24.4
CHR	Lanzhou	TSP	96.3, 96.7	4	64	HiV, GC-MS	128.3	56.1	2.3
CHR	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	1.1	0.5	2.3
CHR	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	1.1	0.5	2.3
CHR	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	6.4	20.2	3.2
CHR	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	10.1	1.9	5.4
CHR	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	89.6	86.3	1.0
CHR	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	12.9	89.8	7.0
CHR	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	3.6	7.9	2.2
CHR	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	5.2	79.5	15.3
CHR	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.7	1.9	2.0
CHR	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	1.0	5.8	5.8
CHR	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	78.3	13.5	5.8
CHR	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.6	13.3	20.8
CHR	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	20.9	18.9	1.1
CHR	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	67.5	6.8	9.9
BbF	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.2	4.2	17.7
BbF	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	1.7	0.8	2.3
BbF	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	2.6	0.8	3.5
BbF	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	51.0	55.9	1.1
BbF	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	26.0	34.2	1.3
BbF	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.7	2.6	1.4
BbF	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	5.6	3.8	1.5
BbF	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	72.9	12.1	6.0
BbF	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.2	7.7	38.6
BbF	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	11.3	9.1	1.2
BbF	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	75.9	4.6	16.5
BkF	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.0	4.8	476.0
BkF	Lanzhou	TSP	96.3~96.7	4	64	HiV, GC-MS	211.0	32.5	6.5
BkF	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	0.3	0.6	1.8
BkF	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	0.2	0.6	2.7
BkF	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	35.9	40.9	1.1
BkF	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.2	1.7	1.9
BkF	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	9.2	2.8	3.3
BkF	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	75.5	7.6	10.0
BkF	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.2	6.9	29.2
BkF	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	5.2	9.4	1.8
BkF	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	23.6	4.0	5.8
BaP	Qingdao	TSP	00.11~01.3 01.6~01.8	1	22	HiV, GC-MS	3.1	14.1	4.6
BaP	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.1	4.2	51.9
BaP	Gosan	TSP	02.3~02.5	1	16	HiV, GC-MS	0.2	0.4	2.6
BaP	Guangzhou	TSP	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	2.3	3.9	1.7
BaP	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	9.9	1.4	7.0
BaP	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	5.9	25.2	4.3
BaP	Dalian	TSP	98.1~98.8	15	120	HiV, GC-MS	8.0	1.6	4.9
BaP	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	3.9	28.6	7.3
BaP	Datong	TSP	02.1~02.8	3	126	HPLC	90.4	15.6	5.8
BaP	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	27.2	4.5	6.0
BaP	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	9.8	2.9	3.4
BaP	Maanshan	TSP	00.1~00.11	9	1080	HPLC	10.2	13.4	1.3
BaP	Nanjing	TSP	02.7, 02.12	5	50	HiV, GC-MS	8.2	9.5	1.2
BaP	Shenyang	TSP	04.1~04.10	2	8	MeV, HPLC	20.4	7.3	2.8
BaP	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	55.5	13.2	4.2
BaP	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	4.3	6.7	1.6
BaP	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	47.6	60.1	1.3
BaP	Lanzhou	TSP	96.3~96.7	4	64	HiV, GC-MS	81.0	26.6	3.0
IcdP	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.1	1.9	15.8

续下页

PAH	采样地点	介质	日期 年.月.日	样点数	样品数	采样方法 ^a	实测浓度 ng/m ³	接上页	
								插值浓度 ng/m ³	误差 E.Q.
IcdP	Lanzhou	TSP	96.3~96.7	4	64	HiV, GC-MS	35.8	14.1	2.5
IcdP	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	2.8	1.2	2.4
IcdP	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	36.2	28.5	1.3
IcdP	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	7.5	19.6	2.6
IcdP	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	5.6	2.8	2.0
IcdP	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	5.2	14.6	2.8
IcdP	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	0.8	1.2	1.4
IcdP	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	3.4	1.1	3.0
IcdP	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	52.7	5.4	9.8
IcdP	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.4	2.9	6.8
IcdP	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	5.5	4.7	1.2
IcdP	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	54.1	1.2	45.6
IcdP	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	0.4	0.3	1.3
IcdP	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	0.6	0.3	2.0
IcdP	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	4.6	7.0	1.5
DahA	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.02	1.2	58.2
DahA	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	2.5	0.9	2.8
DahA	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	33.7	23.4	1.4
DahA	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	1.2	36.8	29.7
DahA	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	1.8	5.2	2.9
DahA	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	1.3	15.3	11.6
DahA	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	1.4	0.9	1.6
DahA	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	1.5	1.7	1.1
DahA	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	9.6	2.1	4.5
DahA	Xiamen	PM10	04.12.~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.02	5.4	307
DahA	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.3 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	2.0	0.4	5.3
DahA	Hong Kong	PM10	00.11~01.3 01.6~01.8	2	11	HiV, GC-MS	3.6	0.4	9.6
BghiP	Waliguan	total	05.4~05.5	1	26	HiV, GC-MS	0.1	2.5	22.7
BghiP	Lanzhou	TSP	96.3~S 96.7	4	64	HiV, GC-MS	81.0	28.9	2.8
BghiP	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	5.6	11.3	2.0
BghiP	Shanghai	PM10	03.4~04.1	1	144	MeV, GC-MS	3.0	1.1	2.6
BghiP	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	60.9	47.1	1.3
BghiP	Beijing	PM10	03.1~03.11	2	8	MeV, GC-MS	10.8	41.6	3.8
BghiP	Guangzhou	PM10	02.6~03.6	2	112	HiV, GC-MS	5.2	6.8	1.3
BghiP	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	4.3	25.6	6.0
BghiP	Shanghai	PM10	04.11~05.9	3	18	HiV, GC-MS	3.3	1.1	2.9
BghiP	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	2.8	1.7	1.6
BghiP	Urumqi	TSP	04.12~05.1	1	6	HiV, GC-MS	51.8	7.9	6.5
BghiP	Xiamen	PM10	04.12~04.12.29	4	40	MeV, GC-MS	0.4	6.3	16.0
BghiP	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	7.7	10.0	1.3
BghiP	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	33.8	2.5	13.3
PAH16	Hong Kong	PM2.5	00.11~01.30 01.6~01.8	2	30	HiV, GC-MS	10.7	4.0	2.7
PAH16	Nanjing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	53.8	274	5.1
PAH16	Hong Kong	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	7.9	4.0	2.0
PAH16	Guangzhou	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	167	40.0	4.2
PAH16	Xiamen	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	14.3	48.1	3.4
PAH16	Chongqing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	361	328	1.1
PAH16	Hangzhou	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	26.8	74.8	2.8
PAH16	Wuhan	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	60.4	209	3.5
PAH16	Shanghai	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	46.0	12.8	3.6
PAH16	Xi'an	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	403	419	3.9
PAH16	Qingdao	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	45.6	101	2.2
PAH16	Tianjin	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	77.0	395	5.1
PAH16	Beijing	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	108	293	2.7
PAH16	Changchun	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	111	129	1.2
PAH16	Yulin	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	103	18.7	5.5
PAH16	Jinchang	PM2.5	03	14	28	HiV, GC-MS	109	28.5	3.8
PAH16	Qingdao	total	01.6~02.5	1	22	HiV, GC-MS	57.7	101	1.8
PAH16	Tianjin	TSP	03	13	26	MeV, GC-MS	462	395	1.2
PAH16	Dalian	TSP	98.1, 98.8	15	120	HiV, GC-MS	92.5	14.8	6.2
PAH16	Liuzhou	TSP	02.12~03.3	4	48	HiV, GC-MS	102	20.2	5.0
PAH16	Nanjing	TSP	02.7, 02.12	5	50	HiV, GC-MS	164	274	1.7
PAH16	Shenyang	TSP	04.1~04.10	1	9	MeV, HPLC	126	80.7	1.6
PAH16	Fushun	TSP	02.7~03.4	3	18	MeV, HPLC	427	33.6	12.7

续下页

PAH	采样地点	介质	日期 年.月.日	样点数	样品数	采样方法 ^a	实测浓度 ng/m ³	插值浓度 ng/m ³	接上页
									误差 E.Q.
a: HiV: 大流量采样 (~1 m ³ /min), MeV: 中流量采样 (~20 L/min), 通常有较长的采样时间。 绝大多数研究均采用了美国环保局标准方法。									

为便于后续的暴露研究，本研究计算了大气中多环芳烃的BaP等效毒性浓度 (BaP_{eq})。其计算方法为各物质浓度与对应的BaP等效毒性因子乘积之和。在计算过程中使用了全国浓度的算术均值。各物质的BaP等效毒性因子 (TEFs) 收集自文献 (Nisbet and Lagoy, 1992)。表7.3给出了相应的TEF值、浓度和BaP等效浓度。

根据计算得出1×1 km²分辨率的多环芳烃浓度，本研究也可计算得出各点的BaP_{eq}值。图7.2给出了其空间分布。

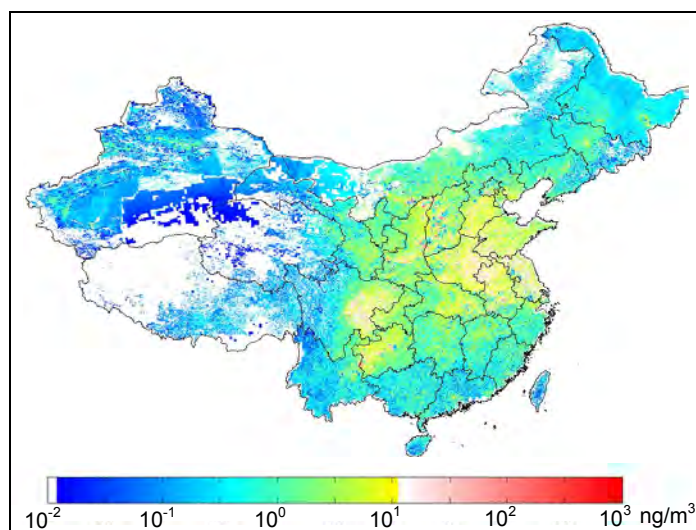


图 7.2: 年均BaP_{eq} (ng/m³) 浓度的空间分布

为强调多环芳烃暴露在高人口密度地区较高的健康危害，本研究使用了当地的人口占全国人口的比例为加权对BaP_{eq}浓度进行平均。人口数据收集自中国人口、环境、自然、资源数据库 (<http://www.data.ac.cn/index.asp>)。用此方法本研究计算了各化合物的全国人口加权的平均浓度，也包括平均的BaP_{eq}浓度。由于排放和人口分布在空间分布上的重叠，人口加权后的多环芳烃浓度值要大于加权前。表7.4给出了相关详细结果。

表 7.3: 中国各多环芳烃化合物的等效毒性当量 (TEFs) 及BaP等效浓度 (BaP_{eq})

	NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	PAH16
Conc. ng/m ³	97	19	9.6	13	29	3.4	3.4	16	9.4	2.6	2.3	1.3	1.1	1.2	0.38	0.54	0.79	97
TEFa	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.1	0.01	0.1	0.1	1	1	0.1	0.01	
BaP _{eq} , ng/m ³	0.097	0.019	0.0096	0.013	0.029	0.034	0.034	0.016	0.0094	0.26	0.023	0.13	0.11	1.2	0.38	0.054	0.0079	2.4
BaP _{eq} , %	4.1	0.79	0.40	0.54	1.2	1.4	1.4	0.67	0.39	11	0.96	5.4	4.6	50	16	2.2	0.33	

a 等效毒性当量系数根据Nisbet and Lagoy (1992).

表 7.4: 人口加权的多环芳烃浓度、不同化合物的等效毒性当量 (TEFs) 以及BaP等效毒性浓度 (BaP_{eq})

	NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	PAH16
Conc. ng/m ³	355	60	33	41	95	12	12	53	31	8.7	7.9	3.7	3.6	3.7	1.2	1.6	2.4	713
TEFa	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.1	0.01	0.1	0.1	1	1	0.1	0.01	
BaP _{eq} , ng/m ³	0.35	0.060	0.033	0.041	0.095	0.12	0.12	0.053	0.031	0.87	0.079	0.37	0.37	3.7	1.2	0.16	0.024	7.6
BaP _{eq} , %	4.6	0.79	0.43	0.53	1.2	1.5	1.5	0.69	0.41	11	1.0	4.9	4.8	49	15	2.1	0.32	

7.2 暴露评价及与标准对比

本研究计算了中国地表多环芳烃BaP等效浓度，并将之作为多环芳烃毒性的指标，图7.3左给出了其空间分布。2003年中国人口加权的BaP_{eq}浓度为7.64（4.05~14.1为不确定性导致的半内四分位数，IR）ng/m³，远高于直接计算的全国平均BaP_{eq}浓度（2.43、1.29~4.50 ng/m³）。对其有较大贡献的化合物包括Benzo(a)Pyrene(49.2%)，dibenz(a,h)anthracene (15.9%)和benz(a)anthracene (11.5%)，其次是benzo(b)fluor anthene (4.9%)和benzo(k)fluoranthene (4.8%)。作为排放及浓度最高的化合物，naphthalene (355 ng/m³)和phenanthrene (94.5 ng/m³)对总BaP_{eq}浓度的贡献可以忽略。

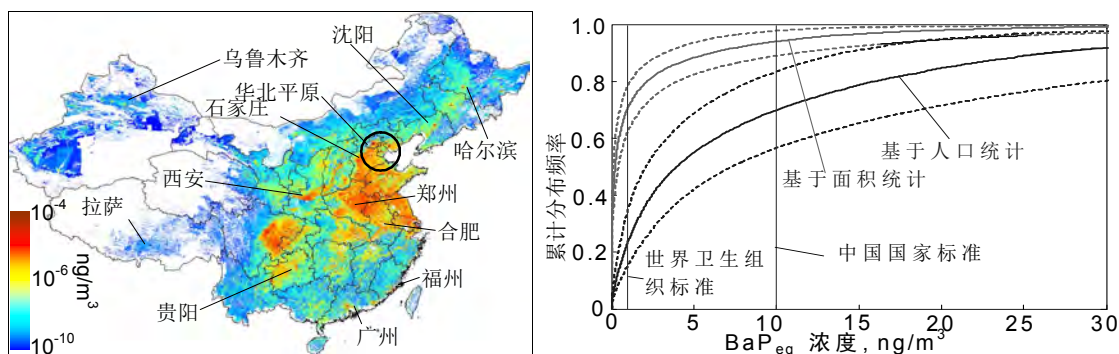


图 7.3: 人口加权后的年均地表BaP_{eq}浓度的空间分布（左），以及该浓度基于面积（蓝色）和人口（褐色）的累积分布概率（右）。虚线给出了不确定性范围，红线分别给出了BaP_{eq}的中国国家标准（10 ng/m³）及WHO标准（1 ng/m³）

由于排放和人口分布较大的相似性，人口加权后的BaP_{eq}浓度与直接计算的BaP_{eq}浓度在空间分布上非常相似。但在人口加权的BaP_{eq}浓度图上，华北平原、四川盆地东部以及珠三角地区的浓度会更加突出，主要原因在于该地区既有较高的排放，也有较高人口密度。同时，在一些城市也能看到较高人口加权的BaP_{eq}浓度值，包括东北的沈阳和哈尔滨，东南部的广州和福州，甚至在中国西部也有一些城市，包括乌鲁木齐和拉萨。尽管在一些中小城市的人口加权BaP_{eq}浓度值要大于周围的农村地区，其城乡差别却要小于发达国家。在发达国家，多环芳烃排放的主要来源包括汽车尾气、垃圾焚烧及消费品消费，上述各源均主要发生在城市，导致其排放在城市要远高于农村（Zhang and Tao, 2009）。例如，在美国芝加哥地区城市和农村15种多环芳烃的几何均值分别为200 ng/m³和14 ng/m³（Cotham and Bidleman, 1995）。与之相反，中国多环芳烃最重要的源是生物质能源燃烧，其主要发生在农村地区，并集中在村庄（Zhang et al., 2007a）。基于2004~2005冬季在华北平原地区进行的观测，村庄和农村地区的多环芳烃浓度与城市地区浓度水平非常接近（Liu et al., 2008）。由于农村地区直接采用炉灶来进行烹饪和取暖，如果将室内空气污染也纳入计算，农村地区的呼吸暴露风险会更高。

图7.3（右）给出了中国BaP_{eq}浓度的累积分布曲线，为进行对照，同时给出了基于人口和基于面积的分布。本图也给出了BaP_{eq}中国国家标准，10 ng/m³（Indoor Air Quality Standards (GB/T 18883-2002, 2003-03-01) : Ministry of Environmental Protection of China: <http://www.zhb.gov.cn>)和WHO标准，1 ng/m³（Ravindra et al., 2008），以红线标出。由图可见，大约5.8%（IR, 2.0%~11%）的领土和30%（IR, 17%~43%）的人口，对应着56（IR, 19~110）万km²的领土，及4（IR, 2.3~5.7）亿的人口，暴露于超过国家标准的多环芳烃水平。值得注意的是，中国国家标准要远高于WHO标准，上述超标面积将增加到为30%（IR, 22%~38%），超标的人口增加到77%（IR, 66%~85%）。

为了评估源汇关系，本研究单独计算了不同源对多环芳烃的暴露的贡献。不同源对排放的贡献与其对暴露的贡献有显著区别。表7.5采用BaP为例子展现了上述区别。同时，本研究也计

表 7.5: BaP不同源对排放、呼吸暴露以及人口加权的暴露量的贡献比例

排放源	源高 ^a		排放 ^b		直接模拟浓度 ^c		人口加权浓度 ^d		吸入比例 ^e
	m	t/y	%	ng/m ³	%	ng/m ³	%	per million	
biomass burning	1.5	753	47	5.2×10^1	43	1.8×10^0	48	27	
Small-scale coke production	10	625	39	5.5×10^1	46	1.3×10^0	36	24	
Domestic coal combustion	1.5	133	8.3	9.7×10^2	8.0	4.0×10^1	11	35	
industrial sources	100	62.5	3.9	2.1×10^2	1.7	1.1×10^1	2.9	20	
open fire straw burning	10	11.9	0.74	1.3×10^2	1.1	4.5×10^2	1.2	43	
traffic gas combustion	1.5	4.01	0.25	4.4×10^3	0.36	3.7×10^2	1.0	106	
wild fires	10	1.12	0.07	1.2×10^3	0.10	7.2×10^4	0.02	7.4	

^a排放源高度; ^b年排放量及占总排放量比例; ^c、^d年均环境大气中浓度及各排放源对此的贡献, 分别为直接计算和人口加权; ^e 排放中被人吸入的比例

算了BaP的吸入率 (IF), 其定义为排放的污染物被人体吸入的比例, 并在表7.5中给出了不同排放源的IF值 (Bennett et al., 2002; Tainio et al., 2009)。不同源对暴露的贡献与其空间分布和排放高度密切相关。一个典型例子是工业源 (排放高度: 100 m, 下同) 和土法炼焦 (10 m)。后者对排放源的贡献为39%, 对暴露的贡献则增加到了46%, 而前者则从对源的贡献为3.9减少到了对暴露的贡献的1.7%。由此看出排放高度较低的排放源更利于在地表传输, 但是对于地表源, 由于排放高度太低, 其扩散的能力被限制。因此, 生物质能源燃烧对暴露的贡献 (43%) 要小于其对排放的贡献 (47%)。另外, 排放源对暴露的贡献也与其空间分布有关, 例如, 天然火灾对暴露的贡献仅为0.02%, 远小于其对排放的贡献0.07%, 一个重要原因在于其空间分布上远离人口密集区域。总体而言, 中国多环芳烃的IF大约为27 ppm, 不同源有较大差别, 如天然火灾为7.4 ppm, 交通油则为106 ppm。

7.3 基因易感性及呼吸率变化

中国人群的呼吸率和体重分布来自一个在2001至2004年开展的全国性的调查。调查对象包括来自北京、河北、浙江和广西四省市的大约30,000名城乡居民 (Zhu, 2006)。除一些常规信息, 包括性别年龄外, 本研究收集了体重和呼吸率的数据。由于单位体重呼吸率满足伽马分布, 本研究根据上述统计数据计算了其相关参数。这些参数被用于构建单位体重呼吸率的概率分布函数 (f_{ir})。由于这些数据都是年龄和性别区分的, 本研究最后采用的 f_{ir} 也考虑了年龄和性别的影响。但是, 上述数据却不足以建立单位体重呼吸率的空间分布, 因此对于全国各处, 均使用了一致的单位体重呼吸率数据。

此外, 诸多证据表明, 多环芳烃的基因毒性与其在体内被代谢成最终致毒产物以及后续的和DNA相关位点结合有关 (Bostrom et al., 2002)。许多酶, 包括细胞色素P450, 微粒体环氧化水解酶 (mEH), 过氧化谷胱甘肽酶和S-转移酶 (GST) 都能影响上述的肿瘤发生过程 (Bostrom et al., 2002; Kiyohara et al., 2002)。因此, 不同个体间上述酶活性的差别无疑是影响个体对多环芳烃基因毒性的易感性的重要原因 (Bostrom et al., 2002)。

为纳入上述因素对风险评估的影响, 本研究收集了与上述PAH代谢和DNA修复的基因的多态性的定量信息。由于有大量的此类文献发表, 本研究仅收集了一些总结类似研究成果的论文。对于所有收集到的数据, 本研究仅采用了数据量较大、有显著统计意义的数据。但是, 整体来看, 目前收集到的数据仍然不够, 当前得到的结果仍具有较大的不确定性。本研究一共收集了8个与多环芳烃致癌有关的基因的一共13组多态性数据。表7.6给出了这些数据的细节, 包括涉及的基因名称、研究对象人群、不同的基因型、不同基因型的发生频率以及相关的参考文献。

基于上述基因型在人群中的发生频率, 本研究随机产生了100万个个体。对于每个个体而言, 本研究需要对一共13种基因多态性设定基因型。对每个基因多态性, 本研究均根据表7.6的人群发生频率为其随机产生基因型。对每个个体, 本研究统计了其总体的遗传信息中危险的基因型数量, 最终, 通过这种方法得到了危险基因型数量的人群分布。

表 7.6: 本研究涉及的8个肺癌相关基因的13组多态性数据

基因	人群	多态性	风险基因比例 ^a	参考文献
Cytochrome p450 (CYP1A1)	Chinese	CYP1A1 MspI polymorphism (B and C) versus A	58.60%	Shi et al., 2008
	Chinese	CYP1A1 exon7 polymorphism (the combined Ile/Val and Val/Val genotypes versus the Ile/Ile genotype)	38.30%	Shi et al., 2008
Glutathione S-transferase M1 (GSTM1)	Chinese	null versus present	48.86%	Shi et al., 2008
Glutathione S-transferase M1 (GSTT1)	Asian	null versus present	51.00%	Ye et al., 2006
DNA nuclear excision repair gene xeroderma pigmentosum complementation group C (XPC)	All	XPC Lys939Gln	38.00%	Qiu et al., 2008
	All	XPC Ala499Val	32.00%	Qiu et al., 2008
	All	XPC PAT+/- versus PAT-/-	39.00%	Qiu et al., 2008
XPD	Asian	CC versus AA	2.45%	Hu et al., 2004
	Asian	AA versus GG	0.11%	Hu et al., 2004
Microsomal epoxide hydroxylase (HYL1)	Chinese	(wt/*2 and */*2) versus wt/wt	71.43%	Yin et al., 2001
Microsomal epoxide hydroxylase (HYL1)	Chinese	(wt/*3 and */*3) versus wt/wt	17.86%	Yin et al., 2001
NAD(P)H quinone oxidoreductase	Chinese	(wt/vt and vt/vt) versus wt/wt	30.95%	Yin et al., 2001
Myeloperoxidase (MPO)	Japanese	AA versus GG	10%	Kiyohara et al., 2002

^a 具有较高肺癌风险的基因型在人群中的比例

根据一项在欧洲进行的流行病学研究，在危险的基因型数量和人体血液中DNA加合物浓度间存在显著的剂量效应关系 (Matullo et al., 2003)。由于DNA加合物浓度水平通常被用于致症风险的指标 (Bostrom et al., 2002)，本研究采用了这一剂量效应关系，并在DNA加合物和危险基因型数量之间建立了线性回归模型，并用后者来对前者进行预测。图7.4 (左) 给出了该回归模型的情况，由图可见，危险基因型数量能够很好地回归预测DNA加合物水平，拟合的可绝系数高达0.93。

使用前文建立的危险基因型数量的人群分布以及线性回归模型，可以获得DNA加合物水平的人群分布，并在后续工作中将之用作人群多环芳烃致癌易感性频率分布的表征。本研究对上述产生的DNA加合物浓度水平利用人群几何均值浓度进行归一化，从而得到了相对的易感性指数。图7.4 (右) 给出了其概率分布函数 (f_{sus})。由图可见，易感性指数在人群中呈现对数正态分布。半数人口的基因易感性在平均值的35%和280%之间，最具易感性的5%人口的易感性是普通人群的10倍以上，同时，易感性最低的5%人口的易感性则只有普通人群的7.7%。

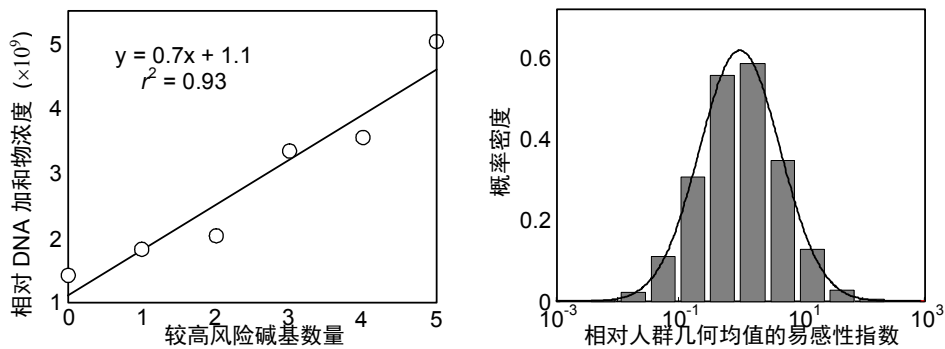


图 7.4: DNA加合物的浓度水平与具有风险的基因型数目的回归关系 (左)，以及由此计算得出的人群易感性指数的频率分布曲线 (右)

7.4 多环芳烃呼吸暴露肺癌风险评价

为评估中国人群呼吸暴露多环芳烃造成的肺癌风险，本研究采用了总的人群风险归因危险度百分比（*PAF*）来对此进行表征。根据人口加权平均的BaP浓度水平，直接计算得到的总*PAF*为0.53%（IR, 0.29%~0.95%）。但是，当考虑到呼吸率及基因易感性的差异后，由于这些分布都是非对称的，中国算数平均的*PAF*增长到了1.6%（IR, 0.91%~2.6%），这表明，如果不考虑这些因素，会低估上述风险。图7.5给出了在考虑和不考虑易感性和呼吸率暴露的人群分布的情况下计算得出的*PAF*的人群分布。由于上述曲线在0.1%和1%之间斜率最大，并且超过半数的中国人的*PAF*值在此范围，本研究使用了这两个值作为阈值来对此进行考察。在考虑了呼吸率和基因易感性后，*PAF*值超过1%的人口比例从原来的13.7%（IR, 4.5%~27.5%）增加到了24.5%（IR, 16.4%~34.1%），而*PAF*值低于0.1%的人口比例却并没有较大变化。由于2003年中国整体的肺癌发病率为 40.7×10^{-5} （Zhao et al., 2006），由此可以计算得出由于中国多环芳烃呼吸暴露率导致的额外肺癌发病率为 0.65×10^{-5} 。

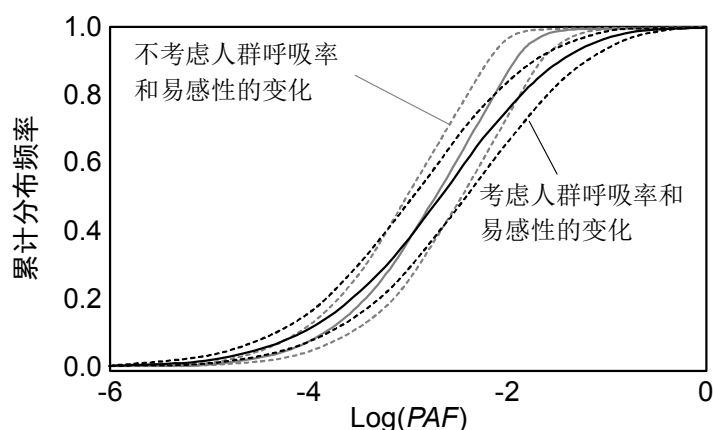


图 7.5: 中国人群中因多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌风险的*PAF*值的人群累计频率分布（褐色），虚线为其不确定性范围，本研究采用了半内四分位数范围作为表征。作为对比，本研究也列出了不考虑易感性和呼吸率变异的情形（蓝色）

图7.6给出了本研究计算得出的*PAF*值的空间分布。总体而言，其空间分布规律与排放和大气浓度非常一致，此处就不详述了。

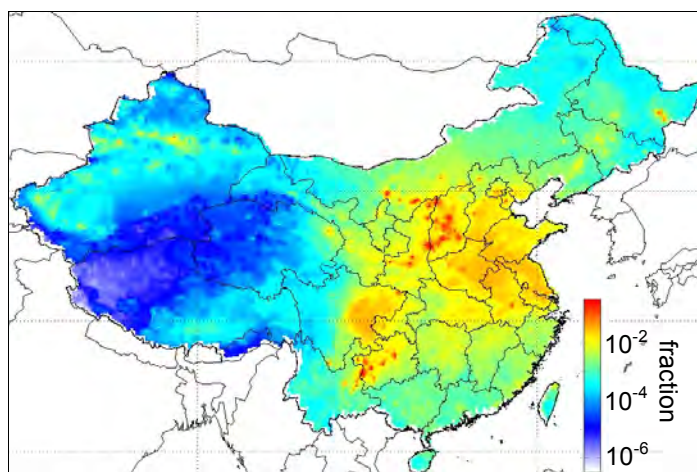


图 7.6: 中国多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌风险的*PAF*值的空间分布

虽然中国人群整体的 PAF 值仅为1.6%，在一些区域却能看到高达44%的 PAF 值，尤其是在山西和贵州等省的土法炼焦区域。这些地区的年均 BaP 浓度值高达 400 ng/m^3 ，甚至可以与一些焦炉工人的职业暴露水平相当 (Armstrong et al., 1994)。根据一项在山西运城地区进行的调查，由于该地土法炼焦较为常见，焦炭产量较高，其农村地区的肺癌发病率高达 117.6×10^{-5} (Zhang and Li, 1998)，远高于中国平均的 40.7×10^{-5} (Zhang et al., 2007b)。上述的局部高致癌风险对于当地的易感人群，包括儿童及具有较高基因易感性的人群而言风险尤其较高。较高的 PAF 值仍然可以在一些主要的城市观察到，包括天津、石家庄、西安、郑州、合肥和哈尔滨等，这些地区的 PAF 大约在1%~10%之间。对于整个东部而言，其 PAF 值大约为3%，远高于西部平均的0.2%。在实际调查数据中也看到了类似的空间分布规律。如Zhang et al. (2007)总结了2003年中国35个癌症登记点的流行病学数据，发现各地的肺癌发病率在 10.1×10^{-5} 到 69.9×10^{-5} 之间。这一调查也发现在主要的大城市，其肺癌发病率大约为 45.9×10^{-5} ，远高于较小城市的 26.6×10^{-5} ，东部的癌症发病率 (36.1×10^{-5}) 也远高于西部 (17.5×10^{-5}) (Zhang SW, 2007)。

本研究也计算了上述癌症登记点的 PAF 值 (Zhang et al., 2007b)，这些地区的 PAF 值在0.08%~8.33%之间，表明存在其他的肺癌致病原因，包括吸烟、呼吸系统疾病以及其他大气污染物等 (Jiang et al., 2008; Zhao et al., 2006)。例如，一个全国范围的调查表明大约有分别50%和35%的超过35岁的死于肺癌的男性和女性，均可以归因与吸烟 (Jiang et al., 2008)。虽然多环芳烃呼吸暴露造成的肺癌风险要远小于吸烟，但前者却是无意识的暴露，并且发生于全体人群。此外，本研究计算的 PAF 是基于不变的多环芳烃浓度，由于多环芳烃排放的显著年际变化，本研究计算得出的 PAF 值无疑存在较大的不确定性。

表7.7给出了上述35个登记点的肺癌发病率以及模拟的多环芳烃暴露导致的额外肺癌风险。为便于比较，也给出了模拟的 BaP 浓度和计算的 PAF 值。由表可见，上述各登记点的实际肺癌发病率在 10.1×10^{-5} 和 69.9×10^{-5} 之间波动，表现了较强的空间分异。由于整体较低的 PAF 值，因此在 BaP 浓度和癌症发病率间没有显著的相关关系 ($p = 0.844$)。

由于生物质燃料燃烧和生活用煤燃烧一共贡献了中国多环芳烃总排放的63%，而这两者均为室内源 (Zhang et al., 2007a)，因此，可以认为室内多环芳烃呼吸暴露可能要远大于环境空气暴露。在极端条件下，由于广泛使用烟煤作为室内烹饪和取暖的燃料，据报道中国云南省宣威地区的厨房室内 BaP 浓度可以高达 14.7 g/m^3 (RIVM, 1989)。在中国农村地区，女性由于更多的厨房暴露于生物质燃烧和煤烟，其在非吸烟人群中的肺癌死亡率也高于男性，这也从侧面提供了另一个证据 (Zhang and Li, 1998)。由于当前的研究是基于环境中多环芳烃的浓度，为准确估计多环芳烃在室外和室内环境中的总风险，目前还急需相关的观测和研究，另外需要指明的是，除呼吸暴露外，食物暴露也是多环芳烃人体暴露的重要途径。由于中国环境中较为严重的多环芳烃污染，可以预料食物中也有较高的多环芳烃含量 (Li et al., 1991; Tao et al., 2004)。再加上烹饪过程中产生的多环芳烃，这些暴露导致的风险目前也急需评估。

7.5 政策讨论

尽管在接下来的十年中，中国能源消耗有较大的增长，但由于其主要是工业使用煤炭的增长，多环芳烃的增长并不会十分迅速 (Zhang et al., 2007a)。与之相反，由于在土法炼焦上更严格的控制，中国2010年多环芳烃的排放量可能仅为2003年排放量的73% (Zhang et al., 2007a)。在这样的排放情境下，并假设在短时间内气象因素的变化并不十分显著，或至少对多环芳烃的迁移没有十分显著的影响，据估计中国多环芳烃的超标率会从2003年的30% (IR, 22%~38%) 下降到2010年的22% (IR, 10%~37%)，同时多环芳烃呼吸暴露对肺癌的 PAF 值也会从1.6% (IR, 0.91~2.6%) 下降到1.2% (IR, 0.70~2.0%)。

生活用燃煤和室内的生物质燃料燃烧是中国多环芳烃排放的重要源，同时，也是中国多环芳烃呼吸暴露的重要来源，其对暴露的贡献分别为11%和48%。在过去几十年中，北京地区数以

表 7.7: 实际肺癌发病率与模拟因多环芳烃呼吸暴露导致的肺癌发病率的对比

省份	地区	实际发病率 ^a	BaP年均浓度 ^b	计算PAF值 ^c	计算发病率 ^d
北京	北京	51	8.5	2.66	1.35
天津	天津	69	30	8.33	5.75
辽宁	大连	65	0.44	0.18	0.12
辽宁	鞍山	51	1.6	0.58	0.30
黑龙江	哈尔滨	56	0.97	0.37	0.21
上海	上海	56	0.31	0.13	0.07
浙江	杭州	51	2	0.72	0.37
湖北	武汉	34	3	1.03	0.35
广东	广州	54	0.87	0.34	0.18
广东	深圳	10	0.37	0.16	0.02
广东	中山	27	0.17	0.08	0.02
重庆	重庆	27	5.7	1.85	0.50
江苏	海门	61	2.2	0.78	0.48
江苏	启东	48	1	0.38	0.18
江苏	淮南	18	7.1	2.26	0.41
江苏	大丰	36	4.2	1.40	0.50
江苏	扬州	27	7.4	2.34	0.63
浙江	嘉兴	45	2.2	0.78	0.35
浙江	海宁	38	1.7	0.62	0.23
安徽	马鞍山	17	1.2	0.45	0.08
福建	常乐	20	1.2	0.45	0.09
山东	肥城	25	3.8	1.28	0.32
河南	林州	10	5.6	1.82	0.18
云南	个旧	30	0.31	0.13	0.04
甘肃	武威	14	1.1	0.42	0.06
河北	磁县	27	6.3	2.02	0.55
河北	涉县	15	3.8	1.28	0.19
山西	阳城	12	4	1.34	0.16
江苏	金坛	19	3.9	1.31	0.25
江苏	赣榆	14	2.1	0.75	0.10
浙江	嘉善	51	2.2	0.78	0.40
山东	临朐	50	3.1	1.06	0.53
广东	四惠	24	0.43	0.18	0.04
广西	富水	12	0.31	0.13	0.02
四川	盐亭	31	4.6	1.52	0.47

^a实际肺癌年发病率 ($\times 10^{-5}$)^b模型计算BaP年均浓度, ng/m^3 ^c计算PAF值, %^d通过PAF方法计算得出的肺癌年发病率 ($\times 10^{-5}$)

十万计的燃煤炉被以天然气和煤为主要燃料的供暖方式所取代, 极大地降低了该地区的多环芳烃排放 (Xu et al., 2006)。到目前为止, 上述改进还仅局限于北京等大城市, 向其他中小城市

或城镇的推广还需要时间。

虽然生物质燃烧在相当长的时间内仍然是中国农村地区的主要生活用能源，其多环芳烃排放量却极大地依赖于燃烧利用方式 (Zhang et al., 2008b)。自1980年代至1990年代中期，中国政府在农村地区大力推行了节柴灶计划 (Zeng et al., 2007)。尽管对于燃煤炉的改造并非上述计划的重点，且上述计划的成果并非如预期显著 (Zhang and Smith, 2007)，却证明了能通过应用简单、便宜、实际和有效的手段有效实现节能减排。除节柴灶外，生物质燃料燃烧的多环芳烃排放能通过转化为沼气和混合燃料极大降低 (Zhang et al., 2008)。实际上，户用沼气池的数量在过去几年中增长迅速 (Zeng et al., 2007)。据报道，政府对新建沼气池的补贴增长了25%，并且在近期将规划建设有超过5百万户用沼气池 (中国中央人民政府: <http://www.gov.cn/>)。在不断增长的能源短缺、环境污染以及污染减排义务的压力下，推广上述技术有着明朗的前景。但是为了达到持续性的利用上述技术，如何在技术上、财政上以及管理上提供持续的支持也是一个巨大的挑战。

7.6 小结

中国2003年地表的BaP等效毒性当量浓度为2.43 (半内四分位范围为1.29~4.50, IR) ng/m^3 。由于排放和人口在空间分布上的相似性，人口加权的BaP_{eq}浓度增加到7.64 (IR, 4.05~14.1) ng/m^3 。约5.8% (IR, 2.0% ~ 11%) 的领土和30% (IR, 17 ~ 43%) 的人口，对应着56 (IR, 19~110) 万 km^2 ，及4 (IR, 2.3~5.7) 亿的人口暴露于超过国家标准的多环芳烃水平。本研究还建立了与多环芳烃呼吸暴露导致肺癌过程中有关的基因易感性分布，发现半数人口的基因易感性在平均值的35%和280%之间，最具易感性的5%人口的易感性是普通人群的10倍以上，同时，易感性最低的5%人口的易感性则只有普通人群的7.7%。在考虑到呼吸率及基因易感性的差异后，由于这些分布都是非对称的，中国多环芳烃呼吸暴露导致的平均人群风险可归因度百分比 (PAF) 增长到了1.6% (IR, 0.91%~2.6%)，中国多环芳烃呼吸暴露率导致的额外肺癌发病率为 0.65×10^{-5} 。由于较大的空间变异，中国东部的肺癌风险要远高于西部，并在一些土法炼焦观测到极高的超过44%PAF值。

结 论

2003年中国向大气中排放的多环芳烃的总量为11.4万吨，其中生物质能源燃烧和炼焦是中国环境中多环芳烃的最重要来源，贡献分别约为57%和28.1%，其后贡献较大的源依次是生活用煤、交通用油、秸秆焚烧，所占比例分别为6.8%、2.5%、2.5%。在空间上，中国多环芳烃的排放主要集中在华北、华东及西南地区，东部地区的平均排放密度比西部地区要高一个量级左右。在时间上，由于采暖耗能的影响，中国冬季多环芳烃排放量要远高于夏季。

2004年全球多环芳烃总排放为520 Gg/y，其中亚洲排放为290 Gg/y，占全球排放比例为55%。非洲、北美、欧洲、南美和大洋洲分别贡献了全球总排放的18.8%、8.0%、9.5%、6.0%和1.5%。生物质燃料燃烧和天然火灾是全球排放的最重要源，其贡献分别为56.7%和17.0%。其他重要的源包括消费品使用、交通油燃烧以及生活用燃煤，其比例分别为6.9%、4.8%和3.7%。工业活动仅排放了不到10%，其中炼焦排放最为重要（3.6%）。

研究结果表明大气中多环芳烃浓度空间分布主要受排放和气象条件的影响。在山西、贵州、华北平原及四川盆地等高排放地区处各介质浓度均较高。中国排放的多环芳烃在西风带的影响下形成了一个向东的烟羽，从中国北部出发并深入到西太平洋。中国不同季节多环芳烃的迁移规律有显著的季节变化，冬季的迁移量要远大于夏季。本研究还计算了不同化合物在不同高度的平均迁移距离，发现其在高空的值要远高于在近地面。

在西风带和东亚季风的影响下，中国排放的多环芳烃以向东输出为主。2003年共有大约3800吨多环芳烃被大气迁移输出了国界。中国多环芳烃输出主要集中在30°N附近。亚洲多环芳烃输出具有显著的季节变化，冬春季显著高于夏秋季节，变化幅度接近1个数量级。亚洲输出的多环芳烃很少到达北美地面，造成的年均的地面BaP浓度仅为1~20 pg/m³之间，并有显著的空间差别。

中国2003年地表的BaP等效毒性当量浓度为2.43（半内四分位范围为1.29~4.50，IR）ng/m³，人口加权的BaP_{eq}浓度增加到7.64（IR, 4.05~14.1）ng/m³。约5.8%（IR, 2.0%~11%）的领土和30%（IR, 17%~43%）的人口暴露于超过国家标准的多环芳烃水平。本研究还发现半数人口的基因易感性在平均值的35%和280%之间。在考虑到呼吸率及基因易感性的差异后，中国多环芳烃呼吸暴露导致的平均人群风险可归因度百分比（PAF）增长到了1.6%（IR, 0.91%~2.6%），中国多环芳烃呼吸暴露导致的额外肺癌发病率为0.65×10⁻⁵。

参 考 文 献

- 丁爱芳, 潘根兴, 张旭辉. 2005. 吴江市水稻土中多环芳烃含量及来源的研究. 农业环境科学学报24(6): 1166-1170.
- 中国农业部. 2005. 中国农业统计年鉴. 北京, 北京统计出版社.
- 中国国家统计局. 2005a. 中国统计年鉴. 北京, 中国统计年鉴.
- 中国国家统计局. 2005b. 中国能源统计年鉴2004. 北京, 中国统计出版社.
- 张天彬, 杨国义, 万红富, 饶勇, 高原雪, 夏运生. 2005. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源. 土壤37(3): 265-271.
- 张祥志, 赵永刚, 胡冠九, 章勇, 范迪富, 廖启林. 2006. 江苏省典型生态示范区土壤中多环芳烃的含量与风险评价. 土壤38(6): 790-793.
- 曲健, 宋云横, 苏娜. 2006. 沈抚灌区上游土壤中多环芳烃的含量分析. 中国环境监测22(3): 29-31.
- 曹国良, 张小曳, 郑方成. 2006. 中国大陆秸秆露天焚烧量的估算. 资源科学28: 9-13.
- 曾凡刚, 王关玉, 田健, 虞统, 张红远. 2002. 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨. 环境科学学报22: CNKI:SUN:HJXX.0.2002-03-002.
- 段小丽, 魏复盛, 杨洪彪. 2004. 不同工作环境人群多环芳烃的日暴露总量. 中国环境科学24(5): 515-518.
- 祁士华, 张干, 刘建华, 张伟玲. 2003. 拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃. 中国环境科学23(4): 349-352.
- 葛成军, 安琼, 董元华, 俞花美. 2005. 南京某地农业土壤中有机污染物分布状况研究. 长江流域资源与环境15(3): 361-366.
- 郝蓉, 彭少麟, 宋艳曦, 杨国义, 万洪富. 2004. 汕头经济特区土壤中优控多环芳烃的分布. 生态环境13(3): 323-326.
- 郭晓立, 谢文明, 罗松光, 李奇, 张光第. 2004. 北京密云房山地区土壤中多环芳烃的组成和分布特征. 岩矿测试23(2): 132-136.
- 郭红连, 陆余琦, 陈立民. 2004. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃(PAHs)的污染特征研究. 复旦学报(自然科学版) 43: 1107-1112.
- Bureau of Statistics of Taiwan. from <http://www.stat.gov.tw>.
- Adolf V, Zdenek F, Veronique C. 2000. Assessment of multipathway exposure of small children to PAH. Environmental Toxicology and Pharmacology 8: 111-118.
- Allan JD, Bower KN, Coe H, Boudries H, Jayne JT, Canagaratna MR, Millet DB, Goldstein AH, Quinn PK, Weber RJ, Worsnop DR. 2004. Submicron aerosol composition at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 109(D23).
- Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. 2004. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review and meta-analysis. Environmental Health Perspectives 112(9): 970-978.
- Armstrong B, Tremblay C, Baris D, Theriault G. 1994. Lung-Cancer Mortality and Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons - a Case-Cohort Study of Aluminum Production Workers in Arvida, Quebec, Canada. American Journal of Epidemiology 139(3): 250-262.

- Bai YJ, Li XQ, Liu WX, Tao S, Wang L, Wang JF. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in the dissolved, particulate, and sediment phases in the Luan River watershed, China. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 43(4): 365-374.
- Becker S, Halsall CJ, Tych W, Hung H, Attewell S, Blanchard P, Li H, Fellin P, Stern G, Billeck B, Friesen S. 2006. Resolving the long-term trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Canadian Arctic atmosphere. *Environmental Science and Technology* 40: 3217-3222.
- Bennett DH, McKone TE, Evans JS, Nazaroff WW, Margni MD, Jolliet O, Smith KR. 2002. Defining intake fraction. *Environmental Science and Technology* 36(9): 206A-211A.
- Berdowski JJM, Baas J, Bloos JPJ, Visschedijk AJH, Zandveld PYJ. 1997. The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990, TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation.
- Berger J, Manz A. 1992. Cancer of the Stomach and the Colon-Rectum among Workers in a Coke Gas Plant. *American Journal of Industrial Medicine* 22(6): 825-834.
- Bey I, Jacob DJ, Logan JA, Yantosca RM. 2001a. Asian chemical outflow to the Pacific in spring: Origins, pathways, and budgets. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106(D19): 23097-23113.
- Bey I, Jacob DJ, Yantosca RM, Logan JA, Field BD, Fiore AM, Li QB, Liu HGY, Mickley LJ, Schultz MG. 2001b. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106(D19): 23073-23095.
- Beyer A, Mackay D, Matthies M, Wania F, Webster E. 2000. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 34(4): 699-703.
- Bhatt BP, Sachan MS. 2004. Firewood consumption along an altitudinal gradient in mountain villages of India. *Biomass and Bioenergy* 27: 69-75.
- Bond TC, Streets DG, Yarber KF, Nelson SM, Woo JH, Klimont Z. 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D14).
- Bostrom CE, Gerde P, Hanberg A, Jernstrom B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Tornqvist M, Victorin K, Westerholm R. 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives* 110: 451-488.
- Bucheli T, Blum F, Desaulles A, Gustafsson O. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56(11): 1061-1076.
- Bye T, Romundstad PR, Ronneberg A, Hilt B. 1998. Health survey of former workers in a Norwegian coke plant: part 2. Cancer incidence and cause specific mortality. *Occupational and Environmental Medicine* 55(9): 622-626.
- Cammarano G, Crosignani P, Berrino F, Berra G. 1986. Additional Follow-up of Cancer Mortality among Workers in a Thermoelectric-Power Plant. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health* 12(6): 631-632.
- Cao GL, Zhang, X.Y., Zheng, F.C. 2006. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. *Atmospheric Environment* 40: 6516-6527.
- Cao HY, Tao S, Xu FL, Coveney RM, Cao J, Li BG, Liu WX, Wang XJ, Hu JY, Shen WR, Qin BP, Sun R. 2004. Multimedia fate model for hexachlorocyclohexane in Tianjin, China. *Environmental Science and Technology* 38(7): 2126-2132.
- Catania P. 1999. China's rural energy system and management. *Applied Energy* 64: 229-240.
- Chau N, Bertrand JP, Mur JM, Figueredo A, Patris A, Moulin JJ, Pham QT. 1993. Mortality in Retired

- Coke-Oven Plant Workers. *British Journal of Industrial Medicine* 50(2): 127-135.
- Chen LG, Ran Y, Xing BS, Mai BX, He JH, Wei XG, Fu JM, Sheng GY. 2005a. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere* 60(7): 879-890.
- Chen YJ, Sheng GY, Bi XH, Feng YL, Mai BX, Fu JM. 2005b. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China. *Environmental Science and Technology* 39(6): 1861-1867.
- Cheng JP, Yuan T, Wu Q, Zhao WC, Xie HY, Ma YG, Ma J, Wang WH. 2007. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and cancer risk estimation in the atmosphere surrounding an industrial area of Shanghai, China. *Water Air and Soil Pollution* 183(1-4): 437-446.
- Coleman PJ, Lee RGM, Alcock RE, Jones KC. 1997. Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in UK urban air, 1991-1995. *Environmental Science and Technology* 31: 2120-2124.
- Cook R, Somers J. 2001. Revised Methodology and Emission Factors for Estimating Mobile Source PAH Emissions in the National Toxics Inventory. Memorandum to Laurel Driver OoAQPaSUSEPA, U.S. Environmental Protection.
- Cooper OR, Forster C, Parrish D, Trainer M, Dunlea E, Ryerson T, Hubler G, Fehsenfeld F, Nicks D, Holloway J, de Gouw J, Warneke C, Roberts JM, Flocke F, Moody J. 2004. A case study of transpacific warm conveyor belt transport: Influence of merging airstreams on trace gas import to North America. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Costantino JP, Redmond CK, Bearden A. 1995. Occupationally Related Cancer Risk among Coke-Oven Workers - 30 Years of Follow-Up. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 37(5): 597-604.
- Cotham WE, Bidleman TF. 1995. Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons and Polychlorinated-Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site near Lake-Michigan. *Environmental Science and Technology* 29(11): 2782-2789.
- Cui YX, Wen ZY. 2003. The Distribution of PAHs in the Ambient Air in Xuzhou. *Research of Environmental Sciences* 16(2): 16-18.
- Dachs J, Lohmann R, Ockenden WA, Mejanelle L, Eisenreich SJ, Jones KC. 2002. Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 36(20): 4229-4237.
- Dai ZX, Chen ZX, Wang GH, Wang LS. 2006. Atmospheric Pollution of PAHs in Typical Chinese Cities. *Environmental Science and Technology (in Chinese)* 29(2): 29-31.
- David HP. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research* 443: 139-147.
- de Gouw JA, Cooper OR, Warneke C, Hudson PK, Fehsenfeld FC, Holloway JS, Hubler G, Nicks DK, Nowak JB, Parrish DD, Ryerson TB, Atlas EL, Donnelly SG, Schauffler SM, Stroud V, Johnson K, Carmichael GR, Streets DG. 2004. Chemical composition of air masses transported from Asia to the U. S. West Coast during ITCT 2K2: Fossil fuel combustion versus biomass-burning signatures. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Diao CN, Gao LJ, Li G, Zhen DM, Wang JD. 2005. GC/MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol in Urumuqi Areas. *Environmental Monitoring in China* 21(5): 45-48.
- Dimashki M, Lim, L.H., Harrison, R.M., Harrad S. 2001. Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 35: 2264-2267.
- Dimitroulopoulou C, Ashmore M, Byrne M, Kinnersley R. 2001. Modelling of indoor exposure to nitrogen dioxide in the UK. *Atmospheric Environment* 35: 269-279.

- Ding X, Wang XM, Xie ZQ, Xiang CH, Mai BX, Sun LG, Zheng M, Sheng GY, Fu JM, Poschl U. 2007. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification. *Atmospheric Environment* 41(10): 2061-2072.
- Dipple A. 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbon carcinogenesis. An introduction. Washington, DC, American Chemical Society.
- Donato F, Monarca S, Marchionna G, Rossi A, Cicioni C, Chiesa R, Colin D, Boffetta P. 2000. Mortality from cancer and chronic respiratory diseases among workers who manufacture carbon electrodes. *Occupational and Environmental Medicine* 57(7): 484-487.
- Du G, Liu Y. 2006. Study on Pollution Characteristic of PAHs in PM10 in Shenyang City. *Modern Scientific Instruments* 3: 77-78.
- Duncan BN, Martin RV, Staudt AC, Yevich R, Logan JA. 2003. Interannual and seasonal variability of biomass burning emissions constrained by satellite observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D2).
- EBYAIC. 1999. The Yearbook of aerospace industry of China. Beijing, China Aerospace Industrial Press.
- EBYISIC. 2005. The Yearbook of Iron and Steel Industry in China 2005. Beijing, Metallurgical Industry Press.
- Edwards RD, Liu, Y., He, G., Yin, Z., Sinton, J., Peabody, J., Smith, K.R. 2007. Household CO and PM measured as part of a review of China's National Improved Stove Program. *Indoor Air* 17: 189-203.
- Evanoff BA, Gustavsson P, Hogstedt C. 1993. Mortality and Incidence of Cancer in a Cohort of Swedish Chimney Sweeps - an Extended Follow-up-Study. *British Journal of Industrial Medicine* 50(5): 450-459.
- Feng JL, Guo ZG, Chan CK, Fang M. 2007. Properties of organic matter in PM2.5 at Changdao Island, China - A rural site in the transport path of the Asian continental outflow. *Atmospheric Environment* 41(9): 1924-1935.
- Feng SY, Yuan YY, Tong Q, Zhao TJ, Yang F. 1999. The Distribution of Some polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere Particulates. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis NeiMongol* 30(4): 518-522.
- Forastiere F, Pupp N, Magliola E, Valesini S, Tidei F, Perucci CA. 1989. Respiratory Cancer Mortality among Workers Employed in Thermolectric-Power Plants. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health* 15(6): 383-386.
- Forster C, Cooper O, Stohl A, Eckhardt S, James P, Dunlea E, Nicks DK, Holloway JS, Hubler G, Parrish DD, Ryerson TB, Trainer M. 2004. Lagrangian transport model forecasts and a transport climatology for the Intercontinental Transport and Chemical Transformation 2002 (ITCT 2K2) measurement campaign. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D7).
- Frank A. 2001. Human exposure model comparison study: state of play. *Land contamination and reclamation* 9(1): 101-106.
- Friedrich R, Wickert B, Blank P, Emeis S, Engewald W, Hassel D, Hoffmann H, Michael H, Obermeier A, Schafer K, Schmitz T, Sedlmaier A, Stockhause M, Theloke J, Weber FJ. 2002. Development of emission models and improvement of emission data for Germany. *Journal of Atmospheric Chemistry* 42(1): 179-206.
- Fu TM, Jacob, D.J., Palmer, P.I., Chance, K., Wang, Y.X.X., Barletta, B., Blake, D.R., Stanton, J.C., Pilling, M.J. 2007. Space-based formaldehyde measurements as constraints on volatile organic compound emissions in east and south Asia and implications for ozone. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112: DOI: 10.1029/2006JD007853.
- Galarneau E, Makar PA, Sassi M, Diamond ML. 2007. Estimation of atmospheric emissions of six semivolatile

- polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Canada and the United States by use of an emissions processing system. *Environmental Science and Technology* 41(12): 4205-4213.
- Gibbs GW. 1997. Estimating Residential Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Related Lung Cancer Risks Using Occupational Data. *Ann Occup Hyg* 41(S1): 49-53.
- Giglio L, Descloitres, J., Justice, C.O., Kaufman, Y.J. 2003. An enhanced contextual fire detection algorithm for MODIS. *Remote Sensing of Environment* 87: 273-282.
- GLC. 2007. Assessment of Benzo(a)pyrene Air Emissions In the Great Lakes Region, Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory Steering Committee.
- Goldstein AH, Millet DB, McKay M, Jaegle L, Horowitz L, Cooper O, Hudman R, Jacob DJ, Oltmans S, Clarke A. 2004. Impact of Asian emissions on observations at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Gong SL, Huang P, Zhao TL, Sahsuvar L, Barrie LA, Kaminski JW, Li YF, Niu T. 2007. GEM/POPs: a global 3-D dynamic model for semi-volatile persistent organic pollutants - Part 1: Model description and evaluations of air concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7: 4001-4013.
- Grimmer G, Brune H, Deutch-Wenzel R, Naujack K-W, Misfeld J, Timm J. 1983. On the contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogenic impact of automobile exhaust condensate evaluated by local application onto mouse skin. *Cancer Lett* 21: 105-113.
- Grimmer G, Brune H, Deutsch-Wenzel R, Dettbarn G, Misfeld J. 1984. Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogenic impact of gasoline engine exhaust condensate evaluated by implantation into the lungs of rats. *J Natl Cancer Inst* 72(3): 733-739.
- Gullett BK, Touati A, Hays MD. 2003. PCDD/F, PCB, HxCBz, PAH, and PM emission factors for fireplace and woodstove combustion in the San Francisco Bay region. *Environmental Science and Technology* 37(9): 1758-1765.
- Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, Zou SC. 2003a. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37(38): 5307-5317.
- Guo HL, Lu CG, Yu Q, Chen LM. 2004. Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Airborne Particulate in Shanghai. *Journal of Fudan University (Natural Science)* 43(6): 1107-1112.
- Guo ZG, Sheng LF, Feng JL, Fang M. 2003b. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment* 37(13): 1825-1834.
- Gustavsson P, Reuterwall C. 1990. Mortality and Incidence of Cancer among Swedish Gas Workers. *British Journal of Industrial Medicine* 47(3): 169-174.
- Hafner WD, Carlson DL, Hites RA. 2005. Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. *Environmental Science and Technology* 39(19): 7374-7379.
- Halsall CJ, Sweetman AJ, Barrie LA, Jones KC. 2001. Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment* 35(2): 255-267.
- Hammond EC, Selikoff IJ, Lawther PL, Seidman H. 1976. Inhalation of Benzopyrene and Cancer in Man. *Annals of the New York Academy of Sciences* 271(MAY28): 116-124.
- Hanahan D, Weinberg R. 2000. The hallmarks of cancer. *Cell* 100: 57-70.
- Hansen ES. 1989. Cancer Mortality in the Asphalt Industry - a 10 Year Follow up of an Occupational Cohort. *British Journal of Industrial Medicine* 46(8): 582-585.
- Hansen ES. 1991. Mortality of Mastic Asphalt Workers. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health* 17(1): 20-24.
- Harrison RM, Smith, D.J.T., Luhana, L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hy-

- drocarbons collected from an urban location in Birmingham U.K. *Environmental Science and Technology* 30: 825-832.
- Hassett C, Aicher L, Sidhu JS, Omiecinski CJ. 1994. Human Microsomal Epoxide Hydrolase - Genetic Polymorphism and Functional Expression in-Vitro of Amino-Acid Variants. *Human Molecular Genetics* 3(3): 421-428.
- He XC, Chen ML, Yang CY, Hong WL, Ni XM, Ye YP. 2005. Phyletic and Spatio-temporal distribution and sources of PAHs on atmospheric particulates in Liuzhou city. *Environmental Monitoring in China* 21(3): 73-75.
- Heywood E, Wright J, Wienburg C, Black H, Long S, Osborn D, Spurgeon D. 2006. Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soil. *Environmental Science and Technology* 40(24): 7629-7635.
- Hosgood HD, Berndt SI, Lan Q. 2007. GST genotypes and lung cancer susceptibility in Asian populations with indoor air pollution exposures: A meta-analysis. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research* 636: 134-143.
- Hou SM, Falt S, Angelini S, Yang K, Nyberg F, Lambert B, Hemminki K. 2002. The XPD variant alleles are associated with increased aromatic DNA adduct level and lung cancer risk. *Carcinogenesis* 23(4): 599-603.
- Hu Z, Wei Q, Wang X, Shen H. 2004. DNA repair gene XPD polymorphism and lung cancer risk: a meta-analysis. *Lung Cancer* 46(1): 1-10.
- Huangpu G, Qiu M, Liang XP, Li YE. 2002. Relationship between Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution and Lung Cancer Incidence in Datong City, China. *Shanxi Preventive Medicine* 11(2): 132-134.
- Hurley JF, Archibald RM, Collings PL, Fanning DM, Jacobsen M, Steele RC. 1983. The Mortality of Coke Workers in Britain. *American Journal of Industrial Medicine* 4(6): 691-704.
- IARC. 1983. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemicals, Environmental and Experimental Data. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer.
- IEA. 2005. Energy Balances of non-OECD countries, 2002 2003. Paris, Organization for Economic Co-operation and Development.
- IEA. 2006a. Energy Statistics and Balances of Non-OECD Countries, 2003-2004. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development.
- IEA. 2006b. Energy Statistics and Balances of OECD Countries, 2003-2004. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development.
- IGHRC. 2004. The Interdepartmental Group on Health Risks from Chemicals. Guidelines for good exposure assessment practice for human health effects of chemicals. Leicester, Institute for Environment and Health.
- IPCS. 1994. Environmental health criteria 170: Assessing human health risks of chemicals: The derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.
- Jacob DJ, Winner DA. 2009. Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment* 43(1): 51-63.
- Jacob J, Grimmer G, Hildebrand A. 1997. Long-term decline of atmospheric and marine pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in Germany
Chemosphere 34: 2099-2108.
- Jaffe D, Bertschi I, Jaegle L, Novelli P, Reid JS, Tanimoto H, Vingarzan R, Westphal DL. 2004. Long-range transport of Siberian biomass burning emissions and impact on surface ozone in western North America.

- Geophysical Research Letters 31(16): 4.
- Jenkins BM, Jones AD, Turn SQ, Williams RB. 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science and Technology* 30(8): 2462-2469.
- Jiang JM, Liu BQ, Nasca PC, Chen JS, Zeng XP, Wu YP, Zou XL, Zhao P, Li JY. 2008. Age-related effects of smoking on lung cancer mortality: A nationwide case-control comparison in 103 population centers in China. *Annals of Epidemiology* 18(6): 484-491.
- Jones KC, Stratford JA, Waterhouse KS, Furlong ET, Giger W, Hites RA, Schaffner C, Johnston AE. 1989. Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil over the Last Century. *Environmental Science and Technology* 23(1): 95-101.
- Kaneyasu N, Takada H. 2004. Seasonal variations of sulfate, carbonaceous species (black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons), and trace elements in fine atmospheric aerosols collected at subtropical islands in the East China Sea. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D6).
- Kannari A, Tonooka Y, Baba T, Murano K. 2007. Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan. *Atmospheric Environment* 41(16): 3428-3439.
- Killin RK, Simonich SL, Jaffe DA, DeForest CL, Wilson GR. 2004. Transpacific and regional atmospheric transport of anthropogenic semivolatile organic compounds to Cheeka Peak Observatory during the spring of 2002. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Kiyohara C, Otsu A, Shirakawa T, Fukuda S, Hopkin JM. 2002. Genetic polymorphisms and lung cancer susceptibility: a review. *Lung Cancer* 37(3): 241-256.
- Klumpp DW, Hong H, Humphrey C, Wang X, Codi S. 2002. Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic pollutants in mussel and fish tissues. *Marine Pollution Bulletin* 44(8): 752-760.
- Lang C, Tao S, Liu W, Zhang Y, Simonich S. 2008a. Atmospheric Transport and Outflow of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from China. *Environmental Science and Technology* 42(14): 5196-5201.
- Lang C, Tao S, Wang XJ, Zhang G, Li J, Fu JM. 2007a. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pearl River Delta region, China. *Atmospheric Environment* 41(37): 8370-8379.
- Lang C, Tao S, Wang XJ, Zhang G, Fu JM. 2008b. Modeling polycyclic aromatic hydrocarbon composition profiles of sources and receptors in the Pear River Delta, China. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(1): 4-9.
- Lang C, Tao S, Zhang G, Fu J, Simonich S. 2007b. Outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from Guangdong, Southern China. *Environmental Science and Technology* 41(24): 8370-8375.
- Lee CC. 2005. Energy consumption and GDP in developing countries: a cointegrated panel analysis. *Energy Econ* 27: 415-427.
- Lee J, Kim Y, Kang C, Ghim Y, Kaneyasu N. 2006. Temporal trend and long-range transport of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at Gosan in northeast Asia between 2001 and 2004. *J Geophys Res* 111: D11303.
- Lee RGM, Coleman P, Jones JL, Jones KC, Lohmann R. 2005. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the UK. *Environmental Science and Technology* 39(6): 1436-1447.
- Leip A, Lammel G. 2004. Indicators for persistence and long-range transport potential as derived from multicompartment chemistry-transport modelling. *Environmental Pollution* 128(1-2): 205-221.
- Li QB, Jacob DJ, Logan JA, Bey I, Yantosca RM, Liu HY, Martin RV, Fiore AM, Field BD, Duncan BN, Thouret V. 2001. A tropospheric ozone maximum over the Middle East. *Geophysical Research Letters* 28(17): 3235-3238.

- Li S, Pan D, Wang G. 1991. Analysis of the Bap and DBahA content in food oil before and after cooking process. *Shanghai Environ Sci* 10: 35-36.
- Li XH, Wang SX, Duan L, Hao JM, Nie YF. 2009. Carbonaceous Aerosol Emissions from Household Biofuel Combustion in China. *Environmental Science and Technology* 43(15): 6076-6081.
- Liang Q, Jaegle L, Jaffe DA, Weiss-Penzias P, Heckman A, Snow JA. 2004. Long-range transport of Asian pollution to the northeast Pacific: Seasonal variations and transport pathways of carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23): 20.
- Liebmann B, Camargo SJ, Seth A, Marengo JA, Carvalho LMV, Allured D, Fu R, Vera CS. 2007. Onset and end of the rainy season in South America in observations and the ECHAM 4.5 atmospheric general circulation model. *Journal of Climate* 20(10): 2037-2050.
- Lin G, Sun GF, Tamura K, Tang N, Song L, Qu W. 2005. Analysis on concentrations of atmospheric particles and PAHs/ NPAHs in Fushun. *China Journal of Public Health* 21(5): 604-606.
- Liousse C, Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H. 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 101: 19411-19432.
- Liu HY, Jacob DJ, Bey I, Yantosca RM, Duncan BN, Sachse GW. 2003. Transport pathways for Asian pollution outflow over the Pacific: Interannual and seasonal variations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D20).
- Liu N, Wang ZX, Dong DP, Chen KJ, Qin LJ. 1997. Cancer mortality among carbon workers in China: Retrospective cohort study. *Journal of Occupational Health* 39(4): 325-330.
- Liu S, Tao S, Liu W, Dou H, Liu Y, Zhao J, Little MG, Tian Z, Wang J, Wang L, Gao Y. 2008. Seasonal and spatial occurrence and distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural and urban areas of the North Chinese Plain. *Environmental Pollution* 156(3): 651-656.
- Liu SZ, Tao S, Liu WX, Liu YN, Dou H, Zhao JY, Wang LG, Wang JF, Tian ZF, Gao Y. 2007a. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in north China: A winter-time study. *Environmental Science and Technology* 41(24): 8256-8261.
- Liu WX, Chen JL, Lin XM, Tao S. 2006. Distribution and characteristics of organic micropollutants in surface sediments from Bohai Sea. *Environmental Pollution* 140(1): 4-8.
- Liu WX, Chen JL, Lin XM, Tao S. 2007b. Spatial distribution and species composition of PAHs in surface sediments from the Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin* 54(1): 113-116.
- Liu YN, Tao S, Yang YF, Dou H, Yang Y, Coveney RM. 2007c. Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China. *Science of the Total Environment* 383(1-3): 98-105.
- Liu ZH. 2005. Discussion on China's machine coke capacity. *Fuel Chem. Processes* 36: 1-4.
- Lung SCC, Hu SC. 2003. Generation rates and emission factors of particulate matter and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons of incense sticks. *Chemosphere* 50(5): 673-679.
- Ma JM, Daggupaty S, Harner T, Li YF. 2003. Impacts of lindane usage in the Canadian prairies on the Great Lakes ecosystem. 1. Coupled atmospheric transport model and modeled concentrations in air and soil. *Environmental Science and Technology* 37(17): 3774-3781.
- Ma JM, Hung H, Blanchard P. 2004. How do climate fluctuations affect persistent organic pollutant distribution in North America? Evidence from a decade of air monitoring. *Environmental Science and Technology* 38(9): 2538-2543.
- Ma JM, Li YF. 2006. Interannual variation of persistent organic pollutants over the Great Lakes induced by tropical Pacific sea surface temperature anomalies. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*

- 111(D4).
- Ma JM, Li YF, Harner T, Cao ZH. 2007. Assessing the relationship between extensive use of organochlorine pesticides and cooling trend during the mid-20th century in the southeastern United States. *Environmental Science and Technology* 41(21): 7209-7214.
- Ma JM, Venkatesh S, Li YF, Cao ZH, Daggupaty S. 2005a. Tracking toxaphene in the North American Great Lakes Basin. 2. A strong episodic long-range transport event. *Environmental Science and Technology* 39(21): 8132-8141.
- Ma JM, Venkatesh S, Li YF, Daggupaty S. 2005b. Tracking toxaphene in the North American Great Lakes Basin. 1. Impact of toxaphene residues in United States soils. *Environmental Science and Technology* 39(21): 8123-8131.
- Ma LL, Chu SG, Wang XT, Cheng HX, Liu XF, Xu XB. 2005c. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China. *Chemosphere* 58(10): 1355-1363.
- MacKay D. 1991. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. Chelsea MI, Lewis Publishers.
- Mackay D. 2001. *Environmental Multimedia Models: The fugacity approach*. Boca Raton, Lewis Publishers.
- Mackay D, Shiu W, Ma K. 1992. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. FL, Lewis Publishers.
- Maclaren WM, Hurley JF. 1987. Mortality of Tar Distillation Workers. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health* 13(5): 404-411.
- MaliszewskaKordybach B. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry* 11(1-2): 121-127.
- Mark N, Dennis P, Raquel D-D. 2006. New developments in exposure assessment: The impact on the practice of health risk assessment and epidemiological studies. *Environment International* 32: 996-1009
- MASTRAL A, CALLE?N M. 2000. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *ENVIRONMENTAL SCIENCE and TECHNOLOGY* 34: 3051-3057.
- Matullo G, Peluso M, Polidoro S, Guarrera S, Munnia A, Krogh V, Masala G, Berrino F, Panico S, Tumino R, Vineis P, Palli D. 2003. Combination of DNA repair gene single nucleotide polymorphisms and increased levels of DNA adducts in a population-based study. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention* 12(7): 674-677.
- Mazur A. 1994. How does population-growth contribute to rising energy-consumption in America? *Popul. and Environ* 15: 371-378.
- Menichini E, Monfredini F, Merli F. 1999. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmospheric Environment* 33: 3739-3750.
- Menzler S, Piller G, Gruson M, Rosario AS, Wichmann HE, Kreienbrock L. 2008. Population attributable fraction for lung cancer due to residential radon in Switzerland and Germany. *Health Physics* 95(2): 179-189.
- Milham S. 1979. Mortality in Aluminum Reduction Plant Workers. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 21(7): 475-480.
- Millet DB, Goldstein AH, Allan JD, Bates TS, Boudries H, Bower KN, Coe H, Ma YL, McKay M, Quinn PK, Sullivan A, Weber RJ, Worsnop DR. 2004. Volatile organic compound measurements at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Analysis of sources, atmospheric composition, and aerosol residence times. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Millet DB, Jacob DJ, Boersma KF, Fu TM, Kurosu TP, Chance K, Heald CL, Guenther A. 2008. Spatial

- distribution of isoprene emissions from North America derived from formaldehyde column measurements by the OMI satellite sensor. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 113(D2).
- Motelay-Massei A, Ollivin D, Garban B, Teil M, Blanchard M, Chevreuil M. 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere* 55(4): 555-565.
- Moulin JJ, Clavel T, Buclez B, Laffitte-Rigaud G. 2000. A mortality study among workers in a French aluminium reduction plant. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 73(5): 323-330.
- Moulin JJ, Wild P, Mur JM, Lafontaine M, Lefer M, Merciergallay M, Villemot P, Whebi V, Coulon JP. 1989. Risk of Lung, Larynx, Pharynx and Buccal Cavity Cancers among Carbon Electrode Manufacturing Workers. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health* 15(1): 30-37.
- Mur JM, Moulin JJ, Meyerbisch C, Massin N, Coulon JP, Loulergue J. 1987. Mortality of Aluminum Reduction Plant Workers in France. *International Journal of Epidemiology* 16(2): 257-264.
- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL. 2004. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental Pollution* 132(1): 1-11.
- Nakamura H, Izumi T, Sampe T. 2002. Interannual and decadal modulations recently observed in the Pacific storm track activity and east Asian winter monsoon. *Journal of Climate* 15(14): 1855-1874.
- Nathwani JS, Siddall E, Lind NC. 1992. *Energy for 300 Years*. Waterloo, Ontario, Canada, Institute for Risk Research, University of Waterloo.
- Naumova YY, Eisenreich, S.J., Turpin, B.J., Weisel, C.P., Morandi, M.T., Colome, S.D., Totten, L.A., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Shendell, D., Jones, J., Maberti, S., Wall, S.J. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the U.S. *Environmental Science and Technology* 36: 2552-2559.
- NBSC. 2005a. *China Energy Statistical Yearbook 2004*. Beijing, China Statistics Press.
- NBSC. 2005b. *China Statistical Yearbook*. Beijing, China Statistics Press.
- Nebert D, Puga A, Vasiliou V. 1993. Role of the Ah receptor and the dioxin-inducible [Ah] gene battery in toxicity, cancer and in signal transduction. *Ann NY Acad Sci* 685: 624-640.
- Nielsen MI, J. B.; Kristensen, P. G.; Jensen, J.; Jacobsen, H. H.; Johansen LP. 2001. *Emission Factors for CHP Plants; 25Mwe*. Roskilde, Denmark, National Environmental Research Institute.
- Nisbet ICT, Lagoy PK. 1992. Toxic Equivalency Factors (Tefs) for Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons (Pahs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16(3): 290-300.
- Niu HY, Wang H, Wang GH, Liu SS, Gao SX, Wang LS. 2005. Source identification and pollution evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols in Nanjing City. *China Environmental Science* 25(5): 544-548.
- NMII. 2005. *The Yearbook of Nonferrous Metals Industry of China 2005*. Beijing, Nonferrous Metals Industry Institute.
- Nowak JB, Parrish DD, Neuman JA, Holloway JS, Cooper OR, Ryerson TB, Nicks DK, Flocke F, Roberts JM, Atlas E, de Gouw JA, Donnelly S, Dunlea E, Hubler G, Huey LG, Schauffler S, Tanner DJ, Warneke C, Fehsenfeld FC. 2004. Gas-phase chemical characteristics of Asian emission plumes observed during ITCT 2K2 over the eastern North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Oanh NTK, Albina DO, Ping L, Wang XK. 2005. Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove-fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy* 28(6): 579-590.
- Oanh NTK, Reutergardh LB, Dung NT. 1999. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. *Environmental Science and Technology* 33(16): 2703-2709.

- Pacyna JM, Breivik K, Młach J, Fudala J. 2003. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. *Atmospheric Environment* 37(Supplement 1): 119-131.
- Pankow JF. 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* (1967) 21(11): 2275-2283.
- Park M, Randel WJ, Emmons LK, Livesey NJ. 2009. Transport pathways of carbon monoxide in the Asian summer monsoon diagnosed from Model of Ozone and Related Tracers (MOZART). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 114.
- Parrish DD, Kondo Y, Cooper OR, Brock CA, Jaffe DA, Trainer M, Ogawa T, Hubler G, Fehsenfeld FC. 2004. Intercontinental Transport and Chemical Transformation 2002 (ITCT 2K2) and Pacific Exploration of Asian Continental Emission (PEACE) experiments: An overview of the 2002 winter and spring intensives. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Patris N, Cliff SS, Quinn PK, Kasem M, Thiemens MH. 2007. Isotopic analysis of aerosol sulfate and nitrate during ITCT-2k2: Determination of different formation pathways as a function of particle size. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112(D23).
- Pen L, Chen ML, Zhang CM. 2000. Identifying the Distribution and Pollution Sources of PAH in Airborne Particulate in Lanzhou. *JOURNAL OF TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY* 31(2): 126-128.
- Pen L, Zeng FG, Chen ML, Liu YM. 2003. Distribution Characteristics and Source Analysis of n-alkanes (C14~C31) and PAHs in Total Suspended Particulates in Urban Area of Taiyuan City. *ROCK AND MINERAL ANALYSIS* 22(3): 206-210.
- Persson I, Johansson I, Lou YC, Yue QY, Duan LS, Bertilsson L, Ingelman-Sundberg M. 1999. Genetic polymorphism of xenobiotic metabolizing enzymes among Chinese lung cancer patients. *International Journal of Cancer* 81(3): 325-329.
- Petrelli G, Mennitiipolito F, Taroni F, Raschetti R, Magarotto G. 1989. A Retrospective Cohort Mortality Study on Workers of 2 Thermoelectric-Power Plants - 14-Year Follow-up Results. *European Journal of Epidemiology* 5(1): 87-89.
- Phuleria HC, Geller MD, Fine PM, Sioutas C. 2006. Size-resolved emissions of organic tracers from light- and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel. *Environmental Science and Technology* 40(13): 4109-4118.
- Ping LF, Luo YM, Zhang HB, Li QB, Wu LH. 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China. *Environmental Pollution* 147(2): 358-365.
- Pott P. 1775. Chirurgical observations, Reproduced in: *National Cancer Inst Monogr* 1963:7-13.
- Primbs T, Piekarz A, Wilson G, Schmedding D, Higginbotham C, Field J, Simonich SM. 2008a. Influence of Asian and Western United States urban areas and fires on the atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, and fluorotelomer alcohols in the Western United States. *Environmental Science and Technology* 42(17): 6385-6391.
- Primbs T, Simonich S, Schmedding D, Wilson G, Jaffe D, Takami A, Kato S, Hatakeyama S, Kajii Y. 2007. Atmospheric outflow of anthropogenic semivolatile organic compounds from East Asia in spring 2004. *Environmental Science and Technology* 41(10): 3551-3558.
- Primbs T, Wilson G, Schmedding D, Higginbotham C, Simonich SM. 2008b. Influence of Asian and Western United States Agricultural Areas and Fires on the Atmospheric Transport of Pesticides in the Western United States. 42: 6519-6525.
- Prinn R, Cunnold D, Rasmussen R, Simmonds P, Alyea F, Crawford A, Fraser P, Rosen R. 1987. Atmospheric Trends in Methylchloroform and the Global Average for the Hydroxyl Radical. *Science* 238(4829): 945-950.

- Qin DH, Chen YY, Li XY. 2005. *The Climate and Environmental Change*. Beijing, Science Press.
- Qin F, Liu HY, Jin L, Liu W, Yin J, Wei XD. 2007. The Investigation of Energy Consumption in the Village of Jilin Province. *Journal of Jilin Architectural and Civil Engineering Institute* 24: 37-40.
- Qiu L, Wang ZX, Shi XQ, Wang ZZ. 2008. Associations between XPC polymorphisms and risk of cancers: A meta-analysis. *European Journal of Cancer* 44(15): 2241-2253.
- Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42(13): 2895-2921.
- Reddy MS, Venkataraman C. 2002. Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India. *Atmos. Environ.* 36: 677-697.
- RIVM. 1989. *Integrated Criteria Document PAHs*, National Institute of Public Health and Environmental Protection.
- Roberts JM, Flocke F, Chen G, de Gouw J, Holloway JS, Hubler G, Neuman JA, Nicks DK, Nowak JB, Parrish DD, Ryerson TB, Sueper DT, Warneke C, Fehsenfeld FC. 2004. Measurement of peroxydicarboxylic nitric anhydrides (PANs) during the ITCT 2K2 aircraft intensive experiment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D23).
- Robertson JM, Inman KJ. 1996. Mortality in carbon black workers in the United States. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 38(6): 569-570.
- Rockette HE, Arena VC. 1983. Mortality Studies of Aluminum Reduction Plant Workers - Potroom and Carbon Department. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 25(7): 549-557.
- Romundstad PR, Ronneberg A, Leira HL, Bye T. 1998. Health survey of former workers in a Norwegian coke plant: part 1. Estimation of historical exposures. *Occupational and Environmental Medicine* 55(9): 616-621.
- San Jose R, Perez JL, Morant JL, Prieto F, Gonzalez RM. 2009. Improved modelling experiment for elevated PM10 and PM2.5 concentrations in Europe with MM5-CMAQ and WRF/CHEM. *Air Pollution XVII*: 377-386.
- Schauer C, Niessner R, Poschl U. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation and sampling artifacts. *Environmental Science and Technology* 37: 2861-2868.
- Scheringer M, Stroebe M, Wania F, Wegmann F, Hungerbuehler K. 2004. The effect of export to the deep sea on the long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* 11(1): 41-48.
- Sehili AM, Lammel G. 2007. Global fate and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from Europe and Russia. *Atmospheric Environment* 41: 8301-8315.
- Selin NE, Jacob DJ, Yantosca RM, Strode S, Jaegle L, Sunderland EM. 2008a. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochemical Cycles* 22(2).
- Selin NE, Jacob DJ, Yantosca RM, Strode S, Jaegle L, Sunderland EM. 2008b. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition (vol 22, artn no GB3099, 2008). *Global Biogeochemical Cycles* 22(3): 1.
- Sexton K, Kleffman D, Callahan M. 1995. An introduction to the national human exposure assessment survey. *Expo Anal Environ Epidemiol* 5: 229-232.
- Shi XQ, Zhou SH, Wang ZX, Zhou ZC, Wang ZZ. 2008. CYP1A1 and GSTM1 polymorphisms and lung cancer risk in Chinese populations: A meta-analysis. *Lung Cancer* 59(2): 155-163.
- Simoneit BRT, Kobayashi M, Mochida M, Kawamura K, Huebert BJ. 2004. Aerosol particles collected on

- aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D19).
- Sims P, Grover P. 1974. Epoxides in polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism and carcinogenesis. *Adv Cancer Res* 20: 165-275.
- Sorahan T, Hamilton L, van Tongeren M, Gardiner K, Harrington JM. 2001. A cohort mortality study of UK carbon black workers, 1951-1996. *American Journal of Industrial Medicine* 39(2): 158-170.
- Spinelli JJ, Band PR, Svirchev LM, Gallagher RP. 1991. Mortality and Cancer Incidence in Aluminum Reduction Plant Workers. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 33(11): 1150-1155.
- Streets DG, Bond TC, Carmichael GR, Fernandes SD, Fu Q, He D, Klimont Z, Nelson SM, Tsai NY, Wang MQ, Woo JH, Yarber KF. 2003. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D21).
- Suess MJ. 1976. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science and Total Environment* 6: 239-250.
- Sun P, Basu I, Hites RA. 2006a. Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation and air at Chicago. *Environmental Science and Technology* 40(4): 1178-1183.
- Sun P, Blanchard P, Brice KA, Hites RA. 2006b. Trends in polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the Great Lakes atmosphere. *Environmental Science and Technology* 40: 6221-6227.
- Swaen GMH, Slangen JJM, Volovics A, Hayes RB, Scheffers T, Sturmans F. 1991. Mortality of Coke Plant Workers in the Netherlands. *British Journal of Industrial Medicine* 48(2): 130-135.
- Swaen GMH, Slangen JMM. 1997. Mortality in a group of tar distillery workers and roofers. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 70(2): 133-137.
- Tainio M, Sofiev M, Hujo M, Tuomisto JT, Loh M, Jantunen MJ, Karppinen A, Kangas L, Karvosenoja N, Kupiainen K, Porvari P, Kukkonen J. 2009. Evaluation of the European population intake fractions for European and Finnish anthropogenic primary fine particulate matter emissions. *Atmospheric Environment* 43(19): 3052-3059.
- Tamamura S, Sato T, Ota Y, Wang XL, Tang N, Hayakawa K. 2007. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the eastern Asian continent to Kanazawa, Japan with Asian dust. *Atmospheric Environment* 41(12): 2580-2593.
- Tan J. 2006. Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research* 80(4): 250-262.
- Tan JH, Bi XH, Duan JC, Rahn KA, Sheng GY, Fu JM. 2006. Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research* 80(4): 250-262.
- Tang L, Tang XY, Zhu YG, Zheng MH, Miao QL. 2005a. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environment International* 31(6): 822-828.
- Tang LL, Niu SJ, Zhu YG, Xu XF, Chen K, Li F. 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and foliage in Beijing. *Journal of Nanjing Institute of Meteorology* 29(6): 750-755.
- Tang N, Hattori T, Taga R, Igarashi K, Yang X, Tamura K, Kakimoto H, Mishukov VF, Toriba A, Kizu R, Hayakawa K. 2005b. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment* 39(32): 5817-5826.
- Tao S, Cao HY, Liu WX, Li BG, Cao J, Xu FL, Wang XJ, Coveney RM, Shen WR, Qin BP, Sun R. 2003. Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China. *Environmental Science and Technology* 37(11): 2453-2459.

- Tao S, Cui YH, Xu F, Li BG, Cao J, Liu W, Schmitt G, Wang XJ, Shen W, Qing BP, Sun R. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *Science of the Total Environment* 320(1): 11-24.
- Tao S, Li XR, Yang Y, Coveney RM, Lu XX, Chen HT, Shen WR. 2006. Dispersion modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of biomass and fossil fuels and production of coke in Tianjin, China. *Environmental Science and Technology* 40(15): 4586-4591.
- Tian Y, Zheng TL, Wang XH. 2004. Concentration, composition and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Xiamen Harbor. *Acta Scientiae Circumstantiae* 24(1): 50-55.
- Torben N, Hans EJ, John CL. 1996. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, source and health effects. *The Science of the Total Environment* 189/190: 41-49.
- Tran K. 2001. ACEHWCF-A Comprehensive Health Risk Assessment Model for Hazardous Waste Combustors. the Hazardous Waste Combustors Specialty Conference. Kansas City.
- Tsai P-J, Shieh H-Y, Lee W-J. 2001. Health-risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 278: 137-150.
- Tsibulsky V, Sokolovsky, V., Dutchak, S. 2001. MSC-E contribution to the HM and POP emission inventories, Technical Note 7/2001. from <http://www.msceast.org/publications.html>.
- UNECE. web. United Nations Economic Commission. from <http://www.unece.org/env/lrtap/pops.h1.htm>.
- UNEP. 2003. Global Report 2003: Regionally Based Assessment of Toxic Substances. Switzerland.
- USEPA. 1992. Exposure factors handbook. Washington, DC, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency.
- USEPA. 1998a. 1990 EMISSIONS INVENTORY OF SECTION 112(c)(6) POLLUTANTS: POLYCYCLIC ORGANIC MATTER (POM), 2,3,7,8-TETRACHLORODIBENZO-P-DIOXIN (TCDD)/2,3,7,8-TETRACHLORODIBENZOFURAN (TCDF), POLYCHLORINATED BIPHENYL COMPOUNDS (PCBs), HEXACHLOROBENZENE, MERCURY, AND ALKYLATED LEAD. Emission Factor and Inventory Group (MD-14) Emissions MaADUSEPA.
- USEPA. 1998b. Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities. USEPA.
- USEPA. 1999. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
- Van den Berg R, 1994: 1-93. 1994. Human exposure to soil contamination: a qualitative analysis towards proposals for humane toxicological intervention values. *Protection NNIoPhaE*.
- Van der Gon HD, Van het Bolscher M, Visschedijk A, Zandveld P. 2007. Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. *Atmospheric Environment* 41: 9245-9261.
- VanCuren RA, Cliff SS, Perry KD, Jimenez-Cruz M. 2005. Asian continental aerosol persistence above the marine boundary layer over the eastern North Pacific: Continuous aerosol measurements from Intercontinental Transport and Chemical Transformation 2002 (ITCT 2K2). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 110(D9).
- Vineis P. 2004. Individual susceptibility to carcinogens. *Oncogene* 23(38): 6477-6483.
- von Volkman R. 1875. Beitr?ge zur Chirurgie. Leipzig, Germany.
- Walcek CJ, Aleksic NM. 1998. A simple but accurate mass conservative, peak-preserving, mixing ratio bounded advection algorithm with Fortran code. *Atmospheric Environment* 32(22): 3863-3880.

- Wallace MJ, Hobbs PV. 2005. Atmospheric science: an introductory survey Elsevier.
- Wan XL, Chen JW, Tian FL, Sun WJ, Yang FL, Saiki K. 2006. Source apportionment of PAHs in atmospheric particulates of Dalian: Factor analysis with nonnegative constraints and emission inventory analysis. *Atmospheric Environment* 40(34): 6666-6675.
- Wang GH, Kawamura K, Lee S, Ho KF, Cao JJ. 2006a. Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities. *Environmental Science and Technology* 40(15): 4619-4625.
- Wang J, Tian SF, Feng YS. 2006b. Pollution situation of polynuclear aromatic hydrocarbons in partial vegetable soil around tianjin suburbs. *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction* 12(3): 207-210.
- Wang JL, Maurer L. 2005. Positron emission tomography: Applications in drug discovery and drug development. *Current Topics in Medicinal Chemistry* 5(11): 1053-1075.
- Wang L. 2002a. Study on Distribution and Change of BaP in Atmospheric Environment of Maanshan. *Environmental Monitoring Management and Technology* 14(5): 14-17.
- Wang LH. 2002b. Study on Distribution and Change of BaP in Atmospheric Environment of Maanshan. *Environmental Monitoring Management and Technology* 14(5): 14-17.
- Wang R, Tao S. 2009a. Personal Communication.
- Wang W, Tao S. 2009b. Personal Communication.
- Wang XJ, Zheng Y, Liu RM, Li BG, Cao J, Tao S. 2003. Medium scale spatial structures of polycyclic aromatic hydrocarbons in the topsoil of Tianjin area. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* 38(3): 327-335.
- Wang XL, Tao S, Xu FL, Dawson RW, Cao J, Li BG, Fang JY. 2002. Modeling the fate of benzo[a]pyrene in the wastewater-irrigated areas of Tianjin with a fugacity model. *Journal of Environmental Quality* 31(3): 896-903.
- Wang XP, Mauzerall DL, Hu YT, Russell AG, Larson ED, J.H.; W, Streets DG, Guenther A. 2005. A high-resolution emission inventory for eastern China in 2000 and three scenarios for 2020. *Atmos. Environ.* 39: 5917-5933.
- Wang YXX, McElroy MB, Jacob DJ, Yantosca RM. 2004. A nested grid formulation for chemical transport over Asia: Applications to CO. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D22).
- Wania F. 2003. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions. *Environmental Science and Technology* 37(7): 1344-1351.
- Wania F. 2006. Potential of degradable organic chemicals for absolute and relative enrichment in the arctic. *Environmental Science and Technology* 40(2): 569-577.
- Wania F, Dugani CB. 2003. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(6): 1252-1261.
- Wania F, Mackay D. 1993. Modeling the Global Distribution of Toxaphene - a Discussion of Feasibility and Desirability. *Chemosphere* 27(10): 2079-2094.
- Wania F, Mackay D. 1995. A Global Distribution Model for Persistent Organic-Chemicals. *Science of the Total Environment* 161: 211-232.
- Wenborn M, Coleman P, Passant N, Lymberidi E, Sully J, Weir R. 1999. Speciated PAH inventory for the UK. Department of the Environment TatR.
- WHO. 1987. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series No. 23. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.
- WHO. 1996. Guideline for drinking water quality. Geneva, World Health Organization.

- WHO/IPCS. 1998. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Health Criteria 202. Geneva, World Health Organization.
- Wilcke W, Amelung W. 2000. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Science Society of America Journal* 64(6): 2140-2148.
- Wilcke W, Lilienfein J, Lima S, Zech W. 1999. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil. *Journal of Plant nutrition and soil science* 162(5): 539-548.
- Wilkening KE, Barrie LA, Engle M. 2000. Atmospheric science - Trans-Pacific air pollution. *Science* 290(5489): 65-+.
- Wilson SJ, Steenhuisen F, Pacyna JM, Pacyna EG. 2006. Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. *Atmospheric Environment* 40(24): 4621-4632.
- Witherington PD, R.; Claiborn, C.; Corkill, J. 2002. Particulate and gaseous pollutants from wheat stubble in eastern Washington. Pullman, WA, Center for Multiphase Environmental, Washington State University.
- Wu S-P, Tao S, Zhang Z-H, Lan T, Zuo Q. 2005. Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China. *Atmospheric Environment* 39(38): 7420-7432.
- Wu SL, Mickley LJ, Leibensperger EM, Jacob DJ, Rind D, Streets DG. 2008. Effects of 2000-2050 global change on ozone air quality in the United States. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 113(D6).
- Wu SP, Tao S, Liu WX. 2006. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China. *Chemosphere* 62(3): 357-367.
- Xu SS, Liu WX, Tao S. 2006. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Science and Technology* 40(3): 702-708.
- Xu X, Thomas MM, Jeffrey DL, Clifford PW. 2002. Percutaneous Absorption of Trihalomethanes, Haloacetic Acids, and Haloketones. *Toxicology and Applied Pharmacology* 184(1): 19-26.
- Xu ZY, Brown LM, Pan GW, Liu TF, Gao GS, Stone BJ, Cao RM, Guan DX, Sheng JH, Yan ZS, Dosemeci M, Fraumeni JF, Blot WJ. 1996. Cancer risks among iron and steel workers in Anshan, China .2. Case-control studies of lung and stomach cancer. *American Journal of Industrial Medicine* 30(1): 7-15.
- Yamaji K, Ohara T, Akimoto H. 2003. A country-specific, high-resolution emission inventory for methane from livestock in Asia in 2000. *Atmospheric Environment* 37(31): 4393-4406.
- Yang HH, Lee WJ, Chen SJ, Lai SO. 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60(2): 159-174.
- Ye C, Wang X, Yin H, Yuan W, Hong H. 2006a. Characteristics of PAHs in PM10 aerosols collected from different districts in Xiamen. *Acta Scientiae Circumstantiae* 26(9): 1532-1538.
- Ye CX, Wang XH, Yin HL, Yuan WM, Hong HS. 2006b. Characteristics of PAHs in PM10 aerosols collected from different districts in Xiamen. *Acta Scientiae Circumstantiae* 26(9): 1532-1538.
- Ye Z, Song HL, Higgins JPT, Pharoah P, Danesh J. 2006c. Five glutathione S-transferase gene variants in 23,452 cases of lung cancer and 30,397 controls: Meta-analysis of 130 studies. *Plos Medicine* 3(4): 524-534.
- Yin L, Pu Y, Liu TY, Tung YH, Chen KW, Lin P. 2001. Genetic polymorphisms of NAD(P)H quinone oxidoreductase, CYP1A1 and microsomal epoxide hydrolase and lung cancer risk in Nanjing, China. *Lung Cancer* 33(2-3): 133-141.
- Yuan HS, Tao S, Li BG, Lang C, Cao J, Coveney RM. 2008. Emission and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from wildfires in China. *Atmospheric Environment* 42(28): 6828-6835.
- Zeng X, Ma Y, Ma L. 2007. Utilization of straw in biomass energy in China. *Renew Sust Energy Rev* 11: 976-987.

- Zhang LS, Ma JM, Tian CG, Li YF. submitted. Atmospheric transport of persistent semi-volatile organic pollutants to the Arctic at the mid-troposphere: 2 Model and episodic atmospheric transport.
- Zhang JC. 1991. *China Climate*. Beijing, China Meteorological Press.
- Zhang SN, Li X. 1998. Survey of Lung Cancer Incidence in Suburban Areas. *Actual Medical Technique* 5(12): 982-982.
- Zhang QY, Zhang YC, Ding ZH, Li XZ, Yang ZM, Zhao ZH. 2004a. Diurnal Change of Particulate Associated Benzo[a]pyrene in Datong City, China. *North Environment* 29(4): 17-20.
- Zhang ZL, Hong HS, Zhou JL, Yu G. 2004b. Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China. *Science of the Total Environment* 323(1-3): 71-86.
- Zhang GJ. 2005. Advice for revision for the Coal Law. *China Coal* 31: 14-16.
- Zhang XL, Tao S, Liu WX, Yang Y, Zuo Q, Liu SZ. 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. *Environmental Science and Technology* 39(23): 9109-9114.
- Zhang HB, Luo YM, Wong MH, Zhao QG, Zhang GL. 2006. Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils. *environmental Pollution* 141: 107-114.
- Zhang JJ, Smith KR. 2007. Household air pollution from coal and biomass fuels in China: Measurements, health impacts, and interventions. *Environmental Health Perspectives* 115(6): 848-855.
- Zhang YX, Tao S, Cao J, Coveney RM. 2007a. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county. *Environmental Science and Technology* 41(3): 683-687.
- Zhang SW, Chen WQ, Kong LZ, Li GL, Zhao P. 2007b. An Annual Report: Cancer Incidence in 35 Cancer Registries in China, 2003. *Chinese Tumor (in Chinese)* 16(7): 494-507.
- Zhang SC, Zhang W, Shen YT, Wang KY, Hu LW, Wang XJ. 2008a. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. *Atmospheric Research* 89(1-2): 138-148.
- Zhang YX, Dou H, Chang B, Wei ZC, Qiu WX, Liu SZ, Liu WX, Tao S. 2008b. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Indoor Straw Burning and Emission Inventory Updating in China. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1140: 218-227.
- Zhang P, Song J, Yuan H. 2009a. Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: an overview. *Environment International* 35(3): 632-646.
- Zhang YX, Shen HZ, Tao S, Ma JM. 2009b. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population. *Proceedings of National Academy of Sciences* 106(50):21063-21067.
- Zhang YX, Tao S. 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43(4): 812-819.
- Zhao Y, Wang SX, Aunan K, Seip HM, Hao JM. 2006. Air pollution and lung cancer risks in China - a meta-analysis. *Science of the Total Environment* 366(2-3): 500-513.
- Zheng WH, Liu HC, Zhou K. 2004. Present situation and development of coke production in China. *Iron Steel* 39: 67-73.
- Zhou JB, Wang TG, Huang YB, Mao T, Zhong NN. 2005. Seasonal variation and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM10 of Beijing, people's republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 74(4): 660-666.
- Zhu GJ. 2006. *Physical and Psychological Status of Chinese Population*. Beijing, Peking Union Medical College Press.

- Zienolddiny S, Campa D, Lind H, Ryberg D, Skaug V, Stangeland L, Phillips DH, Canzian F, Haugen A. 2006. Polymorphisms of DNA repair genes and risk of non-small cell lung cancer. *Carcinogenesis* 27(3): 560-567.
- Zuo Q, Duan YH, Yang Y, Wang XJ, Tao S. 2007. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. *Environmental Pollution* 147(2): 303-310.

致 谢

此论文是在陶澍教授悉心指导下完成的。陶先生为我博士阶段的研究和本论文的完成倾注了大量的心血。先生渊博的知识、活跃的学术思想、勤勉的工作态度以及大度、坦诚的胸怀都是我终生的榜样；先生对科学真理的执着精神，以及正直、无私的品格也时刻激励着我。此论文的完成也得到了马建民老师的悉心指导。马老师为我模型的建立、数据的分析和论文的写作提供了大量意见。马老师谦和的性格令我如沐春风，在学术上的深厚造诣令我受益良多；马老师在学术上勇于创新、敢于冒险的精神也极大拓展了我的学术视野。在此我对两位先生给予的指导、关心和帮助表示衷心的感谢。此外，还要特别感谢陶先生对我个人的宽容和理解，这是本论文得以完成的前提。

感谢众多师兄姐妹在我求学的道路上的陪伴。他们有的是我的良师益友，引导我进入科研的大门；有的是我的学术搭档，和我共同面对科研中的难题，分享成功的喜悦；有的经常和我就学术问题进行讨论，你们智慧的闪光给了我许多灵感；有的是我闲暇的玩伴，不管是游戏、乒乓还是纸牌，都留下了快乐的回忆。

感谢生我、养我、教我的父母和一直陪伴在我身边的妻子。父亲是我踏上学术之路的引路人，以身作则让我学会了负责任的工作态度；母亲的宠爱永远是我避风的港湾；妻子的鼓励和鞭策是我追求卓越的不竭动力。

感谢所有关心、支持和帮助我的老师、同学、亲人和朋友！

