

2009 届研究生硕士学位论文

学校代码: 10269

学 号: 51060801065

華東師範大學

上海城市大气 PAHs 排放特征与 多介质归趋模拟

院 系: 资源与环境科学学院

地理学系

专 业: 环境科学

研究方向: 城市环境过程

刘 敏 教授

指导教师: 许世远 教授

研究生: 谢雨杉

2009 年 5 月完成

**The Emission Characterization of PAHs in
Urban Atmosphere and Multimedia Fate
Simulation in Shanghai**

By Yu-shan Xie
Advisor: Prof. Min Liu, Prof. Shi-yuan Xu

**A Dissertation Submitted to
In Partial Fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master of Science**

**The Department of Geography
East China Normal University
May, 2009**

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是我在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名： 洪雨杉 日期： 2009.6.12

学位论文授权使用声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名： 洪雨杉

导师签名： 刘敏

日期： 2009.6.14

日期： 2009.6.14

谢雨杉硕士学位论文答辩委员会成员名单

姓 名	职 称	单 位	备 注
郑祥民	教授 博导	华东师范大学	主 席
蒋辉	教授 博导	华东师范大学	
陆敏	副教授	华东师范大学	
杨毅	副教授	华东师范大学	秘 书

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪 论	1
1.1 问题的提出及研究意义	1
1.2 国内外研究进展	2
1.3 研究思路与创新点	5
第二章 研究区与研究方法	7
2.1 上海市自然地理概况	7
2.2 上海市社会经济状况	7
2.3 上海市大气环境状况	8
2.4 样品采集	9
2.5 样品测定	11
2.6 排放量估算方法	11
2.7 模拟方法	13
第三章 上海 PAH _s 年排放量估算	17
3.1 上海各类燃料消耗量	17
3.2 PAH _s 主要排放源的排放因子	19
3.3 上海 PAH _s 年排放量水平	19
3.4 小结	25
第四章 城市 PAH _s 多介质归趋模拟	26
4.1 城市 PAH _s 多介质归趋特征	26
4.2 模拟验证	43
4.3 模型灵敏度分析	43
4.4 模拟结果分析	43
4.5 小结	47
第五章 典型区大气悬浮颗粒物 PAH _s 污染特征	48

6

5.1 TSP 浓度特征.....	48
5.2 大气悬浮颗粒物 PAH _s 含量水平.....	48
5.3 大气悬浮颗粒物 PAH _s 空间分布.....	50
5.4 PAH _s 来源初判.....	51
5.5 小结.....	53
第六章 城市 PAH _s 多介质归趋预测.....	54
6.1 上海地区 PAH _s 年排放量预测.....	54
6.2 模型环境参数变化预测.....	57
6.3 上海 PAH _s 多介质归趋预测.....	58
6.4 小结.....	60
第七章 城市 PAH _s 生态风险评价及控制对策.....	65
7.1 城市大气 PAH _s 生态风险评价.....	65
7.2 城市土壤及不透水层中 PAH _s 生态风险评价.....	66
7.3 对策建议.....	67
第八章 结论与展望.....	68
8.1 主要结论.....	68
8.2 研究展望.....	69
附录 1.....	71
附录 2.....	77
附录 3.....	83
参考文献.....	84
后 记.....	92

摘要

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是环境中普遍存在的持久性有机污染物 (POPs), 具有致畸、致癌、致突变效应, 受到国内外研究的极大关注。其主要来源于化石燃料和生物质燃料的不完全燃烧。PAHs 先以气态和颗粒物形态进入大气, 然后通过干湿沉降、扩散等途径进入水体、土壤等其他介质, 最终直接或间接对生态环境和人体健康构成严重威胁。本研究估算了上海城市大气 PAHs 排放量, 运用城市多介质模型模拟了 PAHs 在城市多介质环境中的迁移归趋, 探讨了 PAHs 在城市多介质环境系统中的迁移、转化、分配等过程的行为特征, 并预测了未来上海地区 PAHs 的多介质迁移归趋, 揭示了城市环境变化对 PAHs 迁移行为的影响, 最后对介质中 PAHs 进行了生态风险评价, 为上海市环境保护和城市合理发展提供了良好的科学依据。

上海大气 PAHs 排放量估算结果表明, 上海地区 PAHs 主要排放源的年排放量 2000 年为 580.47 吨, 2007 年为 528.66 吨, 2000 年至 2007 年 PAHs 年排放量基本呈下降趋势。各组分中萘和菲的排放量最大, 高分子量的 PAHs 组分排放量较小。主要排放源中炼焦用煤和民用燃煤的贡献率占主导地位, 天然气和工商业用煤对 PAHs 排放贡献率最小。但随着社会经济的发展, 交通燃油排放量呈上升趋势, 说明交通源排放日益严重。

通过应用模型 MUM 模拟发现, PAHs 主要累积在沉积物与土壤中, 但在不透水层的膜中浓度达到最大; PAHs 在沉积物、土壤和水体中的停留时间最长; 直接排放输入是 PAHs 进入环境系统的主要途径, 而平流输出则是 PAHs 在系统中损失的主要途径, 但随着环数的增加, PAHs 在水体、植被、土壤中降解损失所占的比例逐渐增大, 而在大气中降解损失明显减少; 从大气向植被及不透水层的迁移通量最为显著。PAHs 组分的不透水层向水体的迁移通量随着环数的增加而增加。

对普陀区各采样点大气悬浮颗粒物中 PAHs 分析表明, 大气悬浮颗粒物中 PAHs 总量在 $119.85\text{--}237.84\text{ng/m}^3$, 平均值为 175.65ng/m^3 , 低于国内其他城市大气 PAHs 含量, 但普遍高于国外城市大气 PAHs 含量。各组分中以萘的含量为高, 其次为菲, 高环组分含量较低。各功能区中大气悬浮颗粒物 PAHs 含量差异不大, 校园区的高 PAHs 含量与周边的环境有密切关系。

通过运用 LMW/HMW 及多特征值对各采样点的 PAHs 进行来源初判, 表明校园区和居民区 PAHs 的来源为石油类和不完全燃烧的混合源, 而内环、外环、

校园区和居民区 PAHs 的来源为石油类和不完全燃烧的混合源，而内环、外环、工业区和商业区主要来源木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧。

预测了上海 2008 年大气 PAHs 排放量为 461 吨，根据相关政策确定了 2008 年上海的环境参数，运用 MUM 模拟得到大气中 PAHs 含量为 157.42ng/m^3 ，与实测值具有较好的一致性。根据此方法，模拟了 2020 年上海 PAHs 多介质迁移归趋，发现 2020 年各介质中 PAHs 浓度均低于 2008 年，PAHs 在沉积物和土壤中的累积量分别为 80.4 吨和 64.5 吨，与 2008 年相比，沉积物中 PAHs 质量下降显著。

2008 年与 2020 年 PAHs 多介质迁移行为对比表明，不透水层的存在增强了 PAHs 在整个系统中的可迁移性，并且通过大气—不透水层—水体系统增加了水体中 PAHs 的含量，造成地表水的污染，PAHs 通过大气—植被—土壤系统被固定在土壤中，从而降低了可迁移性，因此植被有助于改善大气环境污染状况。

通过将模型模拟得到的 2005 年、2008 年及 2020 年 BaP 浓度及 BaPE 与国标和 WHO 推荐值相比对，均没有超过国家标准值，但都高于国际推荐值。各采样点实测的大气悬浮颗粒物中的 PAHs，BaP 浓度未超国家规定值，但大大高于 WHO 的标准值，而且外环和工业区的浓度接近于规定值。从 BaPE 来看，外环和工业区已经超过了国标的标准值，对大气环境产生污染，对当地居民具有致癌风险。而 2005 年、2008 年及 2020 年上海土壤中 PAHs 各组分基本都未超过治理标准。但是覆盖在不透水层上的膜中的 PAHs 组分含量达到标准值的 10-20 倍，具有极高的生态风险。

为防止 PAHs 今后的污染进一步加剧，通过引进先进设备，改进加工生产工艺，对生产产生的废气进行无害化处理是减少炼焦用煤和炼油用油向环境中排放 PAHs 的主要途径；而减少民用煤炭的消耗量是削减民用燃煤排放 PAHs 的主要途径；调整机动车数量的合理增长、制定机动车道路行驶模式以及通过提高技术含量来减少汽车尾气排放则是减少交通源排放 PAHs 的主要途径；微生物降解、物化技术及植物修复等处理技术可用以消除土壤和沉积物中富集的 PAHs。

关键词：PAHs；城市大气；多介质归趋；排放量估算；模拟预测；上海市

Abstract

As a set of POPs (Persistent Organic Pollutants), PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) widely exist in the environment. They can lead to cancer, abnormality and genic mutation, so they are of great concern. Their main human sources are fossil fuel and biomass incompletely combustion. At first, PAHs was emitted into atmosphere, then transfer to water, soil and other medium by wet/dry deposition and diffusion, finally harm for human directly or indirectly. Taking shanghai city as an example, PAHs emission amount in atmosphere have been estimated, then the urban multimedia model has been used to simulate the fate of PAHs in urban multimedia environment and analyze behavior characterization of transfer, transformation and distribution. The PAHs fate in future has been forecasted, which indicate the effect to PAHs fate by the change of urban environmental condition. At last, PAHs ecological risk assessment has been given, providing science bases for urban development and environmental protection.

The results have shown that annual emission amount from main source achieved 580.47t in 2000 and 528.659t in 2007, which present a decline trend. Nap and Phe emission amount are the biggest in 16 kinds of PAHs compounds, while high molecular weight compounds emission are smaller.

By using MUM, it shown that the organic film achieved very high concentration but held minimal chemical mass, in contrast to soil and sediment, and high persistence were present in sediment, soil and water. The mainly input approach into environment system was emission, while flow output as the main loss. With the ring increasing, the percentage of reaction loss in water, vegetation and soil raise gradually. From atmosphere to vegetation and impervious surface transfer flux was the biggest and transfer flux from impervious surface to water increased with the ring.

The results have shown that the concentration of PAHs in TSP ranged from 119.85 to 237.84 ng/m³, with a mean value of 175.65ng/m³, which lower than other domestic city, higher than overseas city. The PAHs concentration in various function areas were closed to each other, and high contents in campus related to around environment.

The results of various methods of source identification suggested that, PAHs

were predominated by pyrogenic compound and incomplete combustion in campus and resident area, while by wood, coal and biomass incomplete combustion in traffic, industry and business area.

The simulation results shown PAHs concentration in atmosphere was 157.42 ng/m³, consistent with the real value. Based on this, PAHs multimedia fate in 2020 has been modeled and the estimated values were lower than that in 2008. The accumulation mass in sediment and soil achieved 80.4t and 64.5t, respectively. Compared with values in 2008, PAHs mass in sediment declined obviously.

The transfer behavior comparison between 2008 and 2020 suggested that the film increased the PAHs mobility in system, and the process of surface- or film-air exchange elevated concentration of PAHs in urban surface water, while air – vegetation – soil transfer is one of the most important mechanisms with respect to reducing PAHs mobility in multimedia system. Vegetation played an important role in amelioration the effect of air pollution.

Estimated concentration of BaP and BaPE in 2005, 2008 and 2020 were all lower than domestic standards, higher than WHO standards. The detected concentration of BaP in TSP was closed to domestic standards in outer cycle and industry area, but concentration of BaPE has exceeded the standards. Concentration of PAHs compounds in soil was all lower than soil repair standards, but concentration in film was 10-20 times higher than the standards, with very high ecological risk.

For avoiding the pollution of PAHs serious, the main emission reduce approach for coking and oil refining was introducing advanced equipment, improving product technology and harmless working on waste gas. For reducing civil coke combustion emission, decrease the civil coke consumption would be useful. Controlling the number increase of mobile, making reasonable traffic policy and reducing waste gas emission by advanced technology were the useful methods to debase traffic emission of PAHs. Microorganism decomposition, physical-chemical technology and plant restoration can used to remove the PAHs accumulated in soil and sediment.

Key Words: PAHs; urban atmosphere; multimedia fate; emission estimate;

Simulation and forecast; Shanghai city

第一章 绪论

1.1 问题的提出及研究意义

多环芳烃 (PAHs) 是环境中普遍存在的持久性有机污染物 (POPs), 具有致畸、致癌、致突变效应, 受到国内外研究的极大关注。其主要人为来源于化石燃料和生物质燃料的不完全燃烧(Edward, 1983)。PAHs对人体和生态系统健康的不利影响已得到多方证实, 最近一项研究表明PAHs能抑制硅藻类的生长, 从而甚至影响全球的碳循环 (Bopp等,2007)。在印度、墨西哥以及其他发展中国家的大气中都检测出高含量的PAHs, 并发现存在明显的生态风险 (Sharma等,2007; Marr等,2004)。Tao等 (2006) 的PAHs扩散模拟研究结果表明天津地区大气中PAHs的BaP等效浓度已超过了国家标准。PAHs除了对局部地区造成污染外, 还可以通过大气的长距离运输在大范围区域以及洲际间迁移, 如从俄罗斯排放的PAHs影响到北极地区大气中的PAHs含量, 亚洲东部排放的PAHs在一定气象条件下能迁移到美国西海岸 (Becker等,2006; Killin等,2003)。

城市已经成为人类生产生活的主要场所, 人类通过工业和民用燃煤、机动车排放、作物秸秆燃烧等人为活动向城市环境中排放了大量的PAHs(UK NETC, 1999)。PAHs以气体和颗粒物形态进入大气后, 通过干湿沉降、扩散等途径进入水体、土壤等其他介质, 从而在城市多个介质中循环, 最终直接或间接对生态环境和人体健康构成严重威胁 (Douben, 2003)。目前有关PAHs环境行为的研究报告多针对于单一介质, 而考虑到PAHs跨介质迁移的特性及受环境因素的影响, 有必要通过有效的模型模拟来宏观地把握PAHs的环境行为。逸度模型是目前应用最广泛的多介质模型, 美洲、欧洲等都应用多介质逸度模型对POPs的环境行为进行评价和预测 (Devillers J,1994;Booty W G,1996; Dionmand M L,2001; Kwamena N A,2007)。

2007年4月14日, 国务院批准了《中国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划》, 标志着我国针对持久性有机污染物 (POPs) 开始了履约承诺, 消除和减少持久性有机污染物的工作已经进入实质性阶段。上海作为国际大都市, 2010年将举办世博会, 为避免环境和人体健康免受POPs危害, 上海市环保局在2008年申请并经国家环保部组织专家评审同意后加入国家履行斯德哥尔摩公约能力建设示范省(市)项目。上海将在未来四年, 重点围绕地方履约实施计划编制、相关标准、技术规范政策研究制定、宣传和机构监测能力提

高等方面开展工作,并结合上海实际,重点组织和推进钢铁等行业二恶英类 POPs 控制和减排等方面最佳环境实践、激励政策等研究,推动本市深层次污染减排。而本研究通过分析城市大气中 PAHs 的排放模式,估算 PAHs 年排放总量,并结合模型模拟预测 PAHs 在城市环境中多个介质中的环境行为,对管理和控制城市 POPs 污染提供了科学依据,具有重要的理论和现实意义。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 城市大气 PAHs 污染特征

1.2.1.1 时空分布及影响因素

Prevedouros 等(2004)检测了英国、瑞典、芬兰和加拿大北极地区大气中 PAHs 的含量,发现英国市区大气 PAHs 含量比欧洲乡村高 1-2 个数量级,比加拿大北极地区高 3 个数量级,且 PAHs 含量特别是高分子量 PAHs 表现出冬季大于夏季的趋势,这与季节性变化的来源有关,如不完全燃烧过程,家庭燃烧木材和煤炭的量等。Fang 等(2004)同步监测台中市大气和悬浮颗粒物 PAHs 含量,并对 PAHs 的干沉降通量进行估算,结果显示市区浓度远大于郊区,且市区 PAHs 干沉降通量介于工业区和郊区之间。Vardar 等(2004)监测了美国芝加哥湖面与陆地上空的大气中 PAHs,结果显示风向对大气中 PAHs 含量有重要影响。Fang 等(2004)分析了台湾中部工业区和城市郊区以及繁忙交通线的大气及地表灰尘中 PAHs,发现气温是影响 PAHs 分配的重要因素。Vasilakos 等(2007)对雅典郊区大气中 PAHs 进行了监测,14 种 PAHs 被检出,颗粒物中含量达 $0.44-13.2\text{ng}/\text{m}^3$,并发现 PAHs 与 NO , NO_2 呈正相关关系,与 O_3 呈负相关。Tham 等(2008)研究了日本 Higashi Hiroshima 地区气象条件对大气 PAHs 的影响,发现颗粒物中 PAHs 含量与环境温度、日照强度有显著负相关关系,与风速、湿度没有明显相关关系,但与硫氧化物、氮氧化物显著正相关。张逸等(2004)对北京市城乡结合带和郊区采暖期大气颗粒物中 PAHs 分布进行了研究,结果表明城乡结合带含量为 $74.86-436.87\text{ng}/\text{m}^3$,郊区为 $119.93-397.86\text{ng}/\text{m}^3$ 。郭红连等(2004)对上海大气颗粒物中 16 种 PAHs 进行了定量研究,结果显示冬季 PAHs 浓度最高,夏季最低,绝大多数 PAHs 存在于 $0.43-2.1\mu\text{m}$ 的粒径范围内。张进等(2007)对上海市某工业区中大气颗粒物 (PM_{10}) PAHs 检测研究显示,低环化合物占优势,煤炭燃烧是该区 PAHs 的主要来源。刘向等(2007)利用 PUF 大气被动采样技术,对中国 32 个城市大气中 PAHs 进行了观测,结果表明中国城市大气 PAHs

的浓度与组成主要受城市所处地理位置、气候条件及能源消费结构的影响。西北、华北、西南和华中地区部分城市含量较高，华南和东南沿海一带则较低。程书波等（2008）在上海市灰尘 PAHs 累积与迁移过程的影响因素的研究中发现，风向能直接影响 PAHs 在空间上的分布趋势，夏季时大气中的 PAHs 借助风向积累在西北城区，东南部污染源释放的 PAHs 由于距离较远，到达中部时大部分 PAHs 已沉降到地表，于是城市中心区形成“空心效应”。

1.2.1.2 排放量估算

Berdowski 等（1997）利用各种排放因子和排放源的统计资料估算出 1990 年欧洲 36 国 6 种 PAHs 的年排放量为 15800 吨。Tsibulsky 等（2001）也估算出 1990-1997 年间前苏联 10 个主要国家和地区 6 种 PAHs 的年均排放量。而在英国 2000 年仅苯并[a]芘的年排放量就达 9.578 吨（Coleman P,2001）。Yong 等（2004）计算了台湾地区 21 种 PAHs 排放量，结果表明来源于燃重油、燃天然气、燃煤、燃柴油、机动车排放和市政固体废物焚化的排放分别达到 10.2,2.0,5.7,0.003,28.5 和 0.06kg/day。Breivik 等（2006）研究了包括 PAHs 在内的 POPs 现有排放清单，计算了各排放源的相对贡献率。结果表明，从 1990 年到 2003 年 PAHs 排放量减少了 47%，但剩余部分仍是主要的贡献源。许姗姗等（2005）估算了来源于化石燃料的 16 种 PAHs 全国年排放量，1999 年达到 9799 吨，其中 7 种致癌性 PAHs 约 2000 吨。孙慧超等（2005）估算大连市内 4 区 17 种 PAHs 年排放量约为 34 吨，燃煤、燃柴油或汽油机动车和工业燃柴油或重油排放分别占 80%、14%和 6%。不同排放源对单个 PAHs 的排放量贡献率不同。

1.2.2 PAHs 排放因子的研究

Yang 等（1998）研究了台湾南部各种工业烟囱（风炉、氧气顶吹转炉、焦炉、电弧炉、重油厂、电厂、水泥厂）排放 PAHs 的排放因子。结果表明，重油燃烧产生大量的 4,5,6,7 环的 PAHs，而且浓度要高于其它锅炉。焦炉、电弧炉、重油燃烧产生高浓度的高分子量的 PAHs。Li 等（1999）对 25 种锅炉排放的 PAHs 进行了研究。这 25 种锅炉使用的燃料包括 21 种重油，2 种柴油，重油和天然气的混合燃烧，焦炉气和鼓风炉气的混合燃烧。应用烟囱采样系统。结果表明，气相中多集中了低分子量的 PAHs。重油锅炉 PAHs 的 EF 是最高的。Yang 等（2002）对台湾南部 12 个钢铁工业的 PAHs 排放进行了表征。样品根据 USEPA 采样方法 5 采样，应用 Hewlet-Packard 5890 气相色谱和质谱检测器分析样品。研究把钢铁工业进行了

分类:第一类使用煤作为燃料;第二类使用重油作为燃料;第三类使用电弧炉。结果表明,低分子量的PAHs主要集中在气相,而颗粒相中主要集中了高分子量的PAHs。Keshtkar等(2007)检测了加利福尼亚地区杏树修剪物和水稻秸秆燃烧排放的颗粒物中PAHs分布,得到两者的排放因子,发现燃烧温度是影响颗粒物中PAHs组成的重要因素,水稻秸秆的总PAHs排放因子为18.6mg/kg,杏树剪枝的排放因子为8.03 mg/kg。王伯光等(2007)对广州市珠江隧道进行了汽车尾气中颗粒相PAHs的排放因子进行了测定,研究了汽车组成、交通流量、隧道内微气象对PAHs排放的影响。窦晗等(2007)模拟国内民用燃煤过程,确定燃煤排放烟气中PAHs的排放因子、PAHs在烟气气相与颗粒相之间的分配、特征排放谱以及不同燃烧方式的影响。排放因子和有毒PAHs组份排放量由高至低依次为烟煤、蜂窝煤和无烟煤,主要毒性成份存在于颗粒相中。燃煤类型和燃煤中挥发组份对烟气PAHs排放因子、气-固相分配以及排放谱分布具有决定性作用。李久海等(2008)研究了稻草焚烧时15种PAHs排放因子,并对江苏省2000-2005年来源于稻草焚烧产生的PAHs排放量进行了估算。

1.2.3 多介质环境模型的应用

目前,多介质逸度模型在环境污染的模拟与预测、污染管理与控制决策、污染暴露与风险评价等多方面得到了应用。

Wania等(1995)将全球环境分为9个连续的气候带,建立持久性有机污染物的非稳态多室模型(IV逸度模型),描述有机氯的归趋,并分析了影响持久性污染物全球扩散的主要因素。Mackay等(2000)成功地应用逸度模型,模拟5种多环芳烃化合物在魁北克省Lac Saint Louis地区的环境归趋,并评估工业、市政及大气排放的效应,为污染控制措施规划提供科学依据。Wania等(2001)应用基于逸度算法的非稳态多介质质量平衡模型描述了森林对吸收半挥发性有机污染物(SOCs)的作用。Cousins等(2001)在多介质环境(包括植物相)中,应用Level I、Level II、Level III逸度算法的质量平衡模型预测了12种性质差别较大的有机化合物的环境风险情况,与不包括植物相的模型模拟情况进行了比较,结果表明,植物相的引入对能够通过大气沉降和植物的根部逸流作用而被植物吸收的2类化合物具有较大的影响。David等(2002)基于Level III逸度模型的算法,建立了半挥发性有机污染物(SOCs)的多介质城市环境系统模型(MUM),研究了SOCs在城区的迁移情况并与森林覆盖地区中SOCs的环境行为进行了比较。Jones-otazo

等 (2005) 运用多介质城市模型 (MUM) 估算了多伦多地区 PBDEs 的排放量和归趋, 并通过结合室内和室外空气、土壤和灰尘的实测数据和模型模拟数据, 评价了 PBDEs 通过土壤、灰尘、饮食等吸入途径的暴露风险。Kwanema 等 (2007) 运用多介质城市模型 (MUM) 评价了城市大气中 PAHs 多相反应的重要性, 结果表明多相反应占到低挥发性 PAHs 反应损失的 75%, 有机膜是低挥发性 PAHs 发生反应的高效介面。王喜龙等 (2003) 建立了估算苯并芘在天津污灌区气、水、土壤及沉积物相间的迁移通量和浓度分布的逸度模型框架。曹红英等 (2003) 以天津市为研究区域, 利用稳态假设的逸度模型估算了六六六的 4 种异构体在环境各相中的浓度和相间迁移通量, 模拟结果在数量级上与实测值相吻合。唐明金等 (2006) 应用多介质逸度模型估算了广东省及港澳两地 16 种优控多环芳烃 PAHs 在环境各相中的质量浓度及跨界面迁移通量并采用实测质量浓度数据进行模型验证。模型计算结果表明化石燃料燃烧是当地 PAHs 的主要来源, 大气和土壤中的降解是其损失的主要途径, PAHs 在该地区最重要界面迁移过程是气地水交换。

1.3 研究思路与创新点

1.3.1 研究思路与技术路线

通过运用环境化学、生物地球化学和热力学等多学科交叉知识, 联合环境地球化学分析测试和模型构建等手段, 采用资料收集与实地考察相结合、宏观区域调查与微观定点观测相结合、野外采样与室内实验分析相结合、实测数据与模型模拟数值相结合、现状分析与未来预测相结合的具体研究方法, 实现对 PAHs 多介质环境行为的整体把握和控制调控。

本文选取上海作为研究区域, 估算上海市 PAHs 排放总量, 运用模型模拟 PAHs 在各介质中的迁移归宿, 通过文献实测值验证模型的适用性; 预测未来 PAHs 排放量及多介质环境行为, 并以普陀区为典型研究区, 于不同功能区采集大气悬浮颗粒物样品, 分析普陀区大气悬浮颗粒物中 PAHs 空间分布特征和排放规律, 并以实测数据验证模型预测的有效性, 在此基础上预测远期 PAHs 环境行为, 并基于此提出针对 PAHs 污染的控制对策, 以期作为对该区 PAHs 研究的重要补充。技术路线图见图 1.1。

本文的数据处理和图形绘制运用了 Origin、CorelDRAW、Word 和 Excel 等分析和绘图软件。

1.3.2 创新点

本论文选择人类高强度活动作用下的城市——上海市为研究区域, 具有典型

性和指导性；研究上海大气悬浮颗粒物中 PAHs 空间分布特征，补充了该区大气 PAHs 的研究资料；运用多介质城市模型对 PAHs 进行模拟，探讨了 PAHs 在城市多介质环境系统中的迁移、转化、分配等过程的行为特征；预测了 PAHs 在未来环境条件下的多介质迁移归趋，揭示了城市环境状况的变化对 PAHs 环境行为的影响；在模拟结果的基础上评价了多介质中 PAHs 生态风险，分析了 PAHs 的污染程度，为今后 PAHs 的控制和管理提供了理论基础。本研究作为 POPs 的削减与治理提供了示例性的科学依据，更加具有实际工作指导意义，并丰富了城市 POPs 生物地球化学循环研究内容，在选题思路具有一定的开拓性、创新性和多学科交叉的特点。

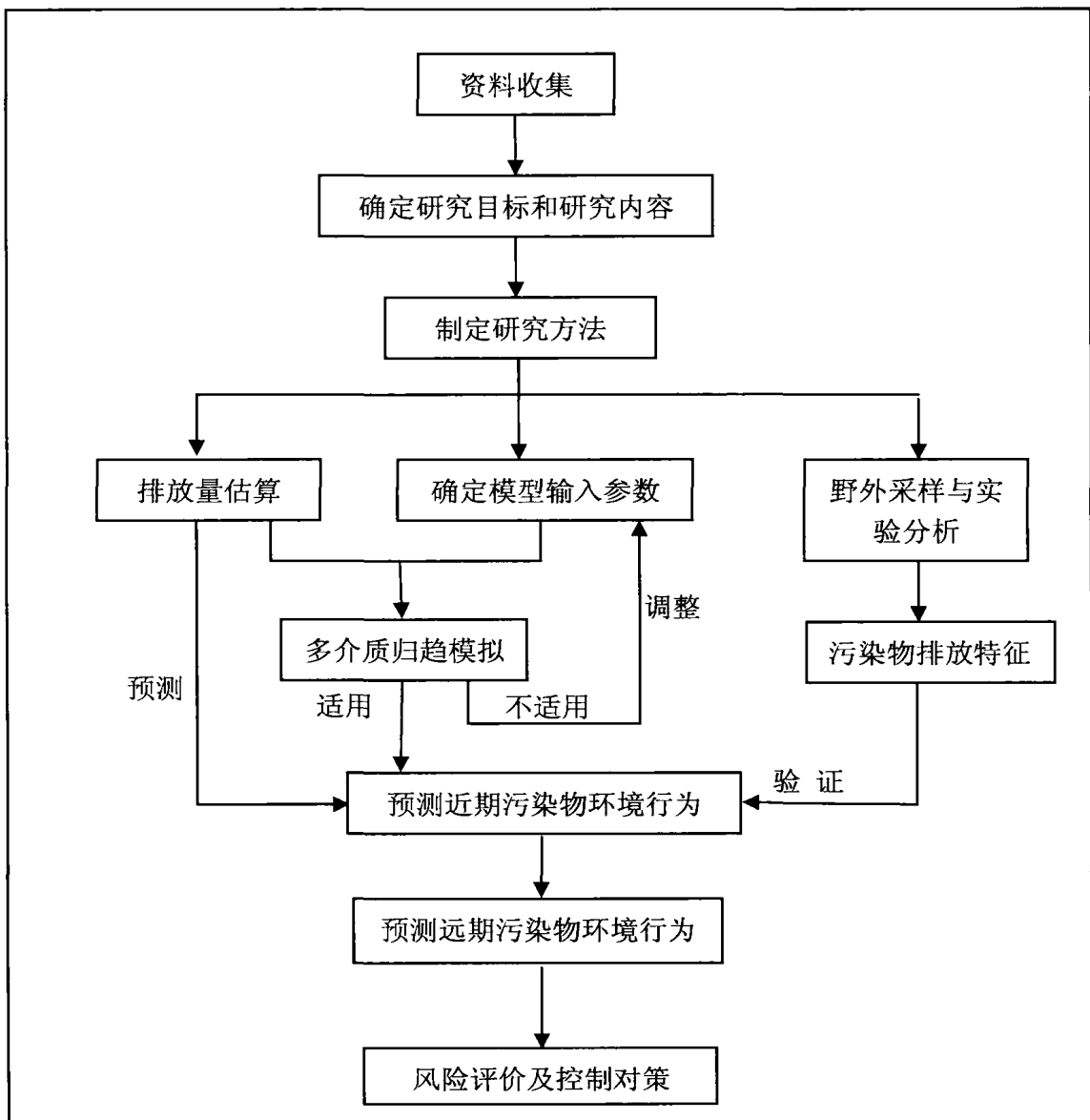


图1.1 技术路线图

Fig 1.1 Flow diagram of technic approach

第二章 研究区与研究方法

2.1 上海市自然地理概况

上海，简称沪。位于北纬 31 度 14 分，东经 121 度 29 分。它北界长江，东濒东海，南临杭州湾，西接江苏、浙江两省。地处长江三角洲东缘，是我国南北海岸的中心，长江由此入海，交通便利，腹地广阔，地理位置优越，是一个良好的江海港口。境内除西南部有少数丘陵山脉外，为坦荡低平的平原，是长江三角洲冲积平原的一部分，平均海拔高度 4 米左右。陆地地势总体呈现由东向西低微倾斜。大金山为上海境内最高点，海拔高度 103.4 米。上海地区河湖众多，水网密布，境内水域面积 697 平方公里，相当于全市总面积的 11%。上海河网大多属黄浦江水系，主要有黄浦江及其支流苏州河、川扬河、淀浦河等。黄浦江源自太湖，全长 113 公里，流经市区，江道宽度 300~770 米，平均 360 米，终年不冻，是上海的水上交通要道。苏州河上海境内段长 54 公里，河道平均宽度 45 米。上海的最大湖泊为淀山湖，面积为 62 平方公里。至 2007 年末，全市面积 6340.5 平方公里，南北长约 120 公里，东西宽约 100 公里，划分为 18 个区和 1 个县。2009 年 5 月，南汇区并入浦东新区，变为 17 个区和 1 个县。

上海地区属亚热带季风气候，四季分明，日照充分。2007 年平均气温 18.5℃，降水量 1208.8 毫米，全年降雨日达 126 天，无霜期月 331 天。

2005 年平均气温 17.5℃，降水量 1254.9 毫米，降雨日达 112 天。平均风速 3.4 米/秒。

2.2 上海市社会经济状况

至 2007 年年末，全市户籍人口 1378.86 万人。全年户籍出生人口 10.08 万人，出生率为 7.34%；死亡人口 10.22 万人，死亡率为 7.44%；人口自然增长率为 -0.1%。全市常住人口达到 1858 万人。上海 2007 年实现生产总值（GDP）12001.16 亿元，按可比价格计算，比上年增长 13.3%，已连续 16 年保持两位数增长。其中，第一产业增加值 101.84 亿元，增长 2%；第二产业增加值 5675.49 亿元，增长 11.5%；第三产业增加值 6223.83 亿元，增长 15.2%，增幅比上年提高 3.2 个百分点。第三产业增加值占全市生产总值的比重为 51.9%，比上年提高 1.3 个百分点，提升幅度为 2001 年以来最高。

工业生产稳定增长。全年实现工业增加值 5295.9 亿元，比上年增长 12.3%。其中，规模以上工业增加值 5251.05 亿元，增长 12.6%。在规模以上工业增加值中，轻工业增加值 1456.77 亿元，增长 8.2%；重工业增加值 3794.28 亿元，增长 14.4%。全年工业总产值 23108.63 亿元，比上年增长 15.7%。其中，规模以上工业总产值 21938.63 亿元，增长 16.1%。区县工业快速发展。全市区县规模以上工业总产值 13764.57 亿元，比上年增长 18.9%，占全市规模以上工业总产值的比重达到 62.7%。先进制造业保持平稳较快增长。全年电子信息产品制造业、汽车制造业、石油化工及精细化工制造业、精品钢材制造业、成套设备制造业、生物医药制造业等六个重点发展工业行业完成工业总产值 14377.29 亿元，比上年增长 19%，占全市规模以上工业总产值的比重达到 65.5%（图 2.1）。

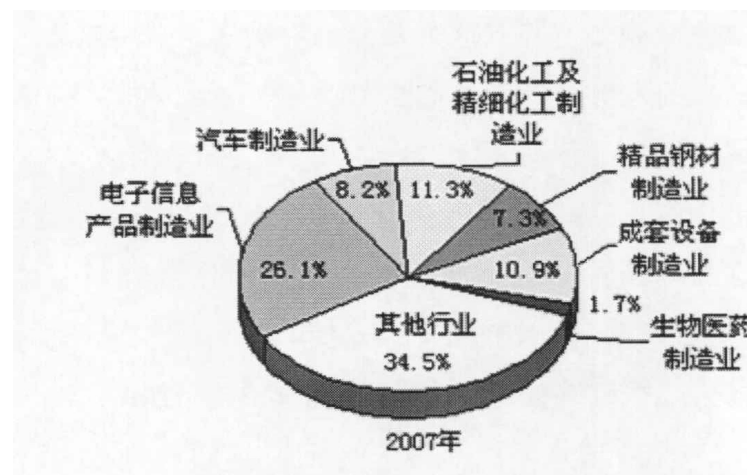


图 2.1 六个重点发展工业行业占工业总产值的比重

Fig2.1 Production percentage of six stress development industry

2.3 上海市大气环境状况

根据 2008 年上海环境状况公报，2007 年全市生态环境质量总体上稳中趋好，全市环境空气质量优良天数为 328 天，比 2006 年增加 4 天，优良率达到 89.9%，为历史最高。二氧化硫、二氧化氮年日平均浓度分别较 2006 年改善 10%和 16%，大部分区县环境空气质量优良率也较 2006 有所上升。在城市建设大规模推进的情况下，全市区域降尘量为 8.0 吨/平方公里·月，与 2006 年持平。2007 年，本市可吸入颗粒物年日均值为 $0.088\text{mg}/\text{m}^3$ ，低于《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准中的年平均限值，较 2006 年上升 $0.002\text{mg}/\text{m}^3$ 。

近 5 年（2003~2007 年）的监测数据表明，本市可吸入颗粒物年日均值均低于国家环境空气质量二级标准。二氧化硫年日均值为 $0.055\text{mg}/\text{m}^3$ ，低于《环境空气质量标准》（GB3095-1996）二级标准中的年平均限值，较 2006 年上升

0.004mg/m³。二氧化氮年日均值为 0.054mg/m³，低于《环境空气质量标准》（GB3095-1996）修改单二级标准中的年平均限值，较 2006 年下降 0.001mg/m³。全市降水 PH 平均值为 4.55，酸雨频率为 75.6%，较 2006 年上升 19.2 个百分点。全市区域平均降尘量为 8.0 吨/平方公里·月，道路降尘量年均值为 21.1 吨/平方公里·月，与 2006 年相比，区域降尘量持平，道路降尘量下降 1.0 吨/平方公里·月。

2.4 样品采集

为了对上海大气 PAHs 排放特征进行实证研究及验证模型模拟效果，结合采样条件的可行性，本文选取普陀区为典型区，采集大气悬浮颗粒物进行分析。

本文为使采集的样品具有代表性和典型性，采样时注意了以下几个原则：

- 1、能较好地反映典型区的空间分布特征特征；
- 2、能涉及到不同功能区，采样点尽量有代表性；
- 3、样品采集具有较好得可实施性

在满足以上三个原则的情况下，将普陀区以 2km×2km 的网格划分为 15 个采样单元，然后从中选取 6 个采样点位（如图 2.2），于采暖期即 2008 年 11 月至 2009 年 1 月，在每个采样点采集大气悬浮颗粒物，每次采样时间基本从早 7 点至晚 8 点，约 13h，除校园采样 4 次外其他各点均采样两次。采样高度 1.5-2m，采样点位置及周围状况如表 2.1 所示。

用 2 台便携式大气采样器在采样点共同采集样品，悬浮颗粒物被采集在玻璃纤维滤膜（47mm）上，滤膜使用前马福炉中 450℃烘 3-4h，恒重后于百万分之一的天平上称重，记录数据后保存于干燥器中。悬浮物采集后，将滤膜放置于培养皿中，在干燥器中干燥恒重后再次称重，得到 TSP 重量。

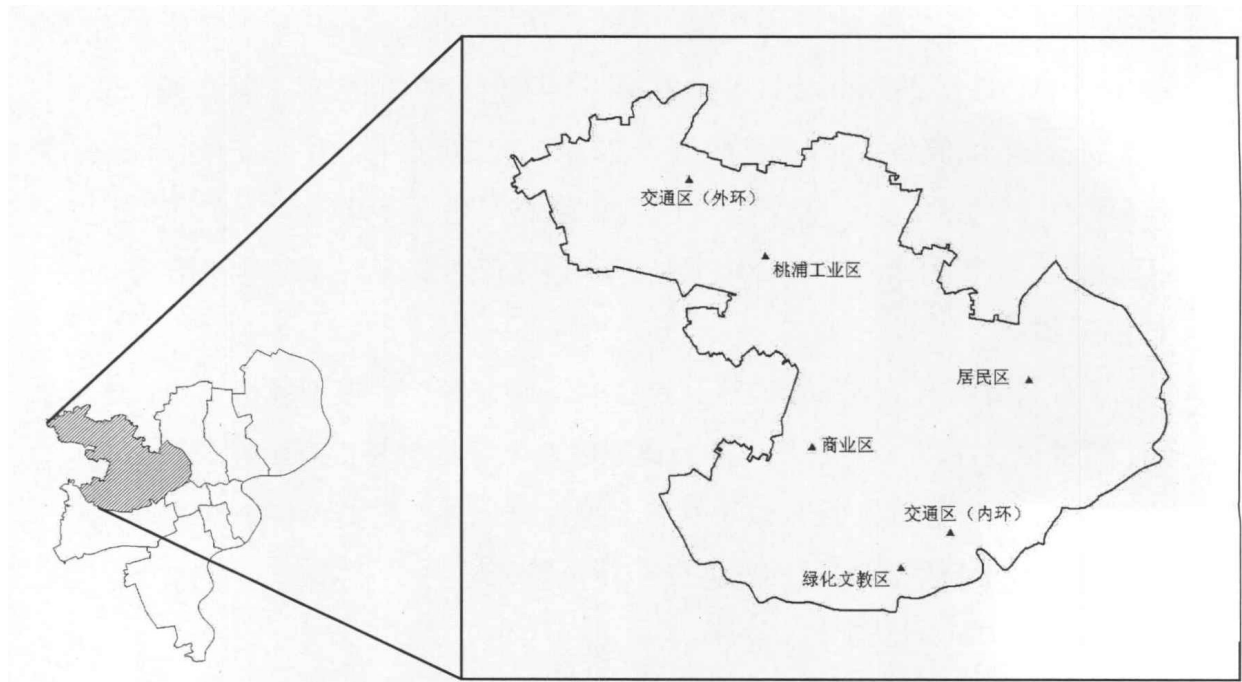


图 2.2 典型区大气悬浮颗粒物采样点示意图

Fig2.2 The sketch map of TSP sampling location in Putuo district

表 2.1 采样点位置及周围状况

Table2.1 Sampling sites and the surroundings

采样点	所属功能区	周围环境	天气条件	
			第一次采样	第二次采样
长风公园	绿化区	大面积的树林、草地、水面，环境优良	(08.11.12) 温度：12.7-17.2℃，东风5.2m/s，湿度：51%-78%，晴天，紫外线较弱	
华师大校园	文教区	校园绿化环境较好，后门枣阳路小摊贩聚集，经常堵车		(09.01.10, 01.11, 01.14) 平均温度：-3.9-3.8℃，西风，风力一般，平均湿度：26%-70%，晴天
内环	交通区	位于金沙江路与中山北路交叉口，交通繁忙，车流量约为90辆/min，机动车基本为小型车和公交车，小型车和大型车比约为7:1	(08.11.13) 温度：11.8-20.8℃，东北风，小于4.1m/s，湿度：49%-90%，晴天，紫外线较弱	(08.12.16) 温度：3.7-14.8℃，南风，湿度：38%-84%，紫外线强度：弱
外环	交通区	位于真南路与外环交叉口，交通繁忙，车流量约为40辆/min，机动车中大型卡车偏多，大型车与小型车比例约为1.2:1.	(08.11.19) 温度：6.5-10.1℃，西北风，风力3.9-10.1m/s，湿度21%-40%，晴天，紫外线强度中等	(08.12.18) 温度：6.5-11.1℃，东北风，湿度：41%-78%，紫外线强度中等
桃浦工业园	工业区	来往车辆较多，以大型车为主；有油墨厂、汽车配件制造厂、纺织厂等。随着发展调整，原有的焦化厂、染料厂等已关闭。	(08.11.20) 温度：8.2-16.3℃，北风，湿度45%-80%，晴天，紫外线强度中等。	(08.12.17) 温度：5.9-17.1℃，西北风，湿度：32%-91%，紫外线强度中等
中环百联	商业区	大型商场聚集，有中环百联购物中心、百安居、麦德龙超市等，人流量较大。	(08.11.26) 温度：6.3-13.4℃，西风，2.5m/s，湿度：50%-94%，早晨有雾，阴天，紫外线强度最弱	(09.01.12) 温度：-0.9-3.6℃，北风，风力较大，湿度：44%-73%，晴天
管弄新村	居民区	周围基本都为居住小区	(08.11.27) 温度：5.8-10.5℃，西风，风力1.5-7.2m/s，湿度：33%-88%，晴天，紫外线弱	(09.01.13) 温度：-3.9-3.8℃，西风，风力较小，湿度：26%-70%，晴天

2.5 样品测定

悬浮颗粒物前处理参考美国 EPA 方法 3545A: 将玻璃纤维滤膜剪碎, 加入约 1g 铜粉, 4-5g 石英砂混匀装入 Dionex ASE300 (加速溶剂萃取仪) 的萃取池 (34mL) 中, 空余体积用石英砂填满。溶剂选择为农残级二氯甲烷和丙酮混合溶剂 (体积分数比为 7:3) 进行萃取。ASE 操作条件如下:

表 2.2 ASE 系统萃取条件
Table 2.2 ASE extraction condition

系统压力	温度	加热时间	静态时间	溶剂	冲洗体积	N ₂ 吹扫
10Mpa (1500psi)	100°C	5min	5min	二氯甲烷/丙酮 (7:3)	60% (萃取池体积)	1Mpa (150psi) 60s

萃取液中加入 D₈-萘、D₁₀-苊、D₁₀-芴、D₁₀-菲、D₁₂-屈及 D₁₂-芘, 然后采用旋转蒸发仪 (RE -52AA) 浓缩定容至 1 mL 进行 GC-MS 分析。

悬浮颗粒物 PAHs 分析参照 USEPA8270D, 采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Agilent 6890N/5973N) 测定。色谱柱: DB5-MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 柱初温 40°C, 保持 4 min, 以 10°C/min 程序升温至 280°C, 保持 4min, 再以 10°C/min 升温至 300°C 保持 5 min; 载气: 高纯 He, 流速 1 mL/min; 注射器温度 250°C, 界面温度 280°C; 无分流进样; 电离方式: EI, 70 eV; 离子源温度为 230°C; 电流: 150 μA; 检测器电压 350V; 溶剂切除 4.5min; 扫描模式: SIM; 扫描范围: 35~400amu。16 种 PAHs 目标化合物为: 萘(Nap), 苊 (Acy), 二氢苊(Ace), 芴(Flu), 菲(Phe), 蒽(An), 荧蒽(Fl), 芘(Py), 苯并[a]蒽(BaA), 屈(Chr), 苯并[b]荧蒽(BbF), 苯并[k]荧蒽(BkF), 苯并[a]芘(BaP), 茚并[1,2,3-cd]芘(Ind), 二苯并[a,h]蒽(DahA), 苯并[g,h,i]芘(BghiP)。

采用内标法计算, 样品加标回收率为 79~96%, 平行样相对标准偏差控制在 25% 以下。

2.6 排放量估算方法

PAHs 来源于各种化石燃料及生物燃料的燃烧, 可分为自然源和人为源, 其中人为排放为主要来源。美国 EPA 的报告将污染源总结如下: “静止的外部燃烧 (居民供暖、电站或工业的燃料燃烧)、静止的内部燃烧 (往复发动机、燃气涡轮)、废物燃烧 (民用废物燃烧、工业废物燃烧)、金属工业 (初级铝产品加工、钢铁工业等)、石油精炼、沥青生产、焦炭生产、水泥制造、纸浆和造纸工业、

露天焚烧（森林火灾、露天废旧轮胎燃烧等）、移动源（机动车、飞机等）、其他源（碳黑、木材处理、吸烟等）”。

污染物排放量的估算方法一般分为三种*：

- 1) 实测法:通过环境监测手段或国家有关部门认定的连续计量设施, 测量废气、废水的流速、流量和污水及废气中污染物的浓度, 用环保部门认可的测量数据计算各种污染物排放总量的方法。这种方法的不足是:除部分重点污染源有比较准确的监测数据外, 多数污染物不能得到有效的监测, 重点污染源又不能进行连续监测, 计算的统计数据要进行统计推算。
- 2) 物料恒算法:该方法对生产过程中使用的物料情况进行定量分析。把工业污染源的排放量、生产工艺、管理、资源的综合利用和环境治理综合起来, 系统全面研究生产过程污染物产生排放的一种科学的计算方法。但该方法需要详细的企业内部资料, 工作量大, 操作性差。
- 3) 排放因子法:排放因子(EF)是在正常技术经济和管理条件下, 生产单位产品或消耗单位原料或燃料所产生的污染物数量的统计平均值。应用排放因子对PAHs排放量的估算是目前常用的一种方法。可以方便的根据燃料消耗量或产品产量估算污染物的排放量。

本研究以美国国家环保局 USEPA 推荐的 16 种优控 PAHs 为研究对象, 采用排放因子法估算上海 PAHs 年排放量。确定主要排放源的基础上, 收集相关排放数据和各种排放源的 PAHs 排放因子, 将排放源数据与相应的排放因子相乘, 来估算 PAHs 的排放量及不同源的贡献比例。

2.6.1 确定主要排放源

许多研究表明 PAHs 主要来源于化石燃料、生物质燃料的不完全燃烧以及有机物质的高温燃烧, 且绝大部分 PAHs 先以气体和颗粒物形态进入大气, 然后通过迁移、沉降等作用进入水体、土壤等介质。因此本研究针对废气排放进行, 估算囊括了绝大部分排放源。根据排放因子差异和资料可获得性确定主要的排放源包括: 发电及工商业燃煤、民用燃煤、炼焦用煤、交通燃油、非交通燃油、炼油用油、天然气燃烧和秸秆燃烧。上海化石燃料消耗量引自上海统计局数据, 秸秆燃烧量采用谷草比与作物产量相乘, 再乘以燃烧比例计算得到。作物产量引自上海统计局数据。

* 国家环境保护总局规划与财务司. 环境统计概论. 北京:中国环境科学出版社, 2003

2.6.2 排放因子的确定

为保证结果的可靠性,本研究尽量搜集上述排放源 PAHs 排放因子的数据 (Jenkins,1996; Berdowski,1997 ;Tsibulsky ,2001;Cousins,2001; EPA 报告;1998), 引用文献包括北美和欧洲的主要研究成果。对排放源中数据量较大的 PAHs 排放因子进行分布检验,证实一般遵循对数正态分布,据此,取各排放因子的中位数作为估算用值。

2.7 模拟方法

本研究采用Diamond (2001) 提出的城市多介质模型 (MUM) 来模拟PAHs 在上海多个介质中的环境行为。MUM是基于Mackay (1991) 提出的三级逸度模型改进得到的,由六种箱体介质组成:大气(A)、覆盖在不透水层上的膜(F)、土壤(S)、沉积物(Sed)、水体(W)及植被(V)。每个箱体介质又由不同的子相构成,如大气由气子相和颗粒子相组成,水相由水子相及悬浮颗粒物子相组成。该模型假设化学物质可以在各个子相之间迁移运动,并在每个箱体内达到平衡。化学物质通过直接排放(E)及水平输入进入箱体,并通过迁移及反应过程从箱体中损失。模型引入逸度 f 来表示物质从一个相进入另一个相的趋势,引入 Z 值来表示各个相对化学物质的容纳能力,引入 D 值(迁移系数)来表示化学物质在各个相之间的运动。图2.3显示了污染物在各个箱体之间的迁移行为,各过程的详细说明可参考Mackay(1991)及Diamond(2001)的阐述。

模型中的 Z 值、 D 值计算公式如下(表2.3,表2.4)(Diamond, 2001; Mackay,1991):

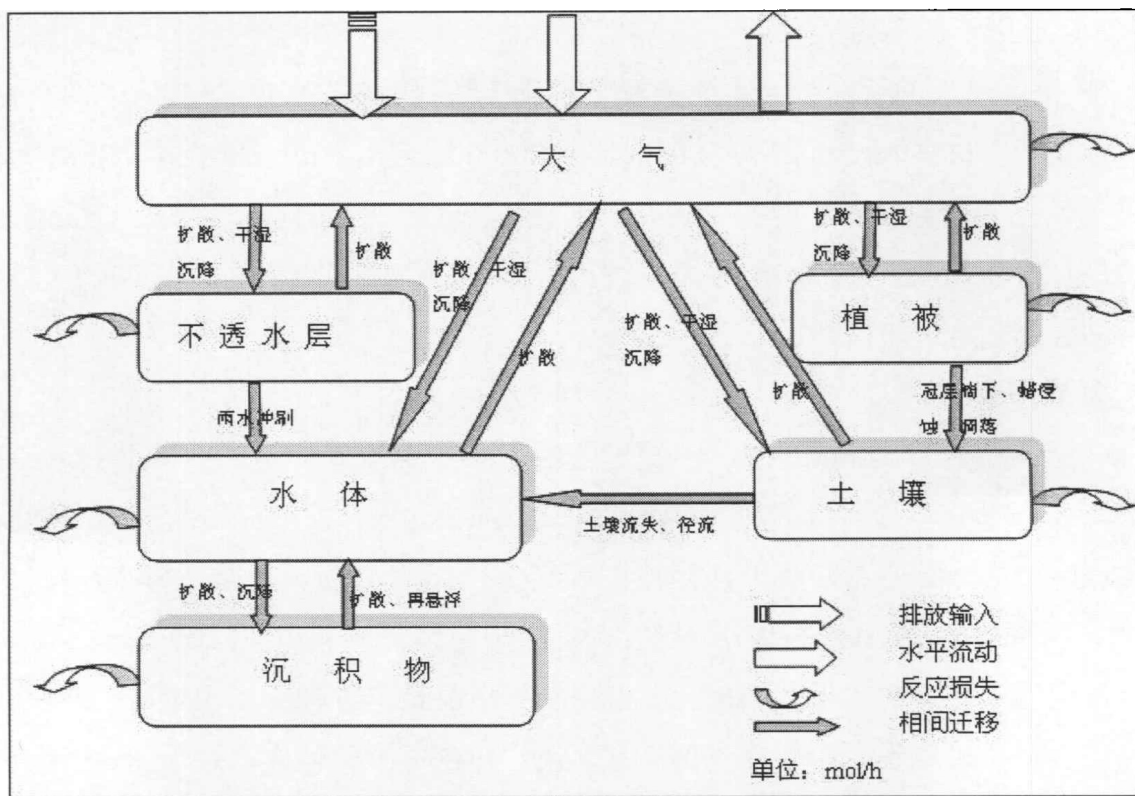


图2.3 污染物在各介质中的迁移示意图

Fig.2.3 The sketch map of component environmental behavior in multi-media

表2.3 Z值计算公式^a

Table 2.3 Z values calculating equaions

箱体	相	计算公式
大气	气相	$Z_A=1/RT$
	颗粒相	$Z_{PA}=Z_A*6*10^6/P_L^S$
	箱体	$Z_{BA}=Z_A+(Z_{PA}*V_{PA})$
水体	溶解相	$Z_W=1/H$
	悬浮颗粒物相	$Z_{PW}=Z_W*\rho_{PW}*K_{OC}*f_{OC.PW}$
	箱体	$Z_{BW}=Z_W+(Z_{PW}*V_{PW})$
土壤	土相	$Z_S=Z_W*\rho_S*0.41K_{OW}*f_{OC.S}$
	箱体	$Z_{BS}=(Z_A*V_A)+(Z_W*V_W)+(Z_S*V_S)$
	沉积物	$Z_{Sed}=Z_W*\rho_{Sed}*0.41K_{OW}*f_{OC.Sed}$
	箱体	$Z_{BSed}=(Z_W*V_W)+(Z_{Sed}*V_{Sed})$
植被	叶表皮相	$Z_V=Z_W*K_{OW}*f_{OC.V}$
	箱体	$Z_{BV}=(Z_A*V_A)+(Z_W*V_W)+(Z_V*V_V)$
膜	纯气相	$Z_F=Z_A*K_{OA}*f_{OC.F}$
	颗粒相	$Z_{PF}=Z_A*6*10^6/P_L^S$
	箱体	$Z_{BF}=(Z_F*\Phi_F)+(Z_{PF}*\Phi_{PF})$

^a A, P, W, S, Sed, V, F 分别代表了介质大气、颗粒物、水体、土壤、沉积物、植物和不透水层上的有机膜。B 代表了箱体的总体 Z 值, H 表示亨利常数 (Pa m³/mol), P^s和 P^L分别表示固态和低温冷却的蒸汽压 (Pa), f_{oc} 代表了有机碳分数, ρ 表示密度 (kg/l), v 表示体积分数, Φ 表示质量分数。

表 2.4 D 值计算公式^a
Table 2.4 D values calculation equation

迁移: 从-到	过程	公式
大气-水体	扩散	$D_{VW}=1/((1/K_{VA}A_WZ_A)+(1/K_{VW}A_WZ_W))$
	气相湿沉降	$D_{RW}=A_WZ_WU_R$
	颗粒湿沉降	$D_{PW}=A_WZ_{PA}U_RQV_{PA}$
	颗粒干沉降	$D_{DW}=A_WZ_{PA}U_PV_{PA}$
	总过程	$D_{A-W}=D_{VW}+D_{RW}+D_{PW}+D_{DW}$
水体-大气	扩散	$D_{W-A}=1/((1/K_{VA}A_WZ_A)+(1/K_{VW}A_WZ_W))$
大气-土壤	扩散	$D_{VS}=1/((1/K_{AS}A_SZ_A)+(Y_3/(A_S(B_{A3}Z_A+B_{W3}Z_W))))$
	气相湿沉降	$D_{RS}=A_SZ_WU_R$
	颗粒湿沉降	$D_{PS}=A_SZ_{PA}U_RQV_{PA}$
	颗粒干沉降	$D_{DS}=A_SZ_{PA}U_PV_{PA}$
	总过程	$D_{A-S}=D_{VS}+D_{RS}+D_{PS}+D_{DS}$
土壤-大气	扩散	$D_{S-A}=1/((1/K_{AS}A_SZ_A)+(Y_3/(A_S(B_{A3}Z_A+B_{W3}Z_W))))$
土壤-水体	土壤流失	$D_{SRW}=A_SZ_SU_{SW}$
	雨水径流	$D_{WRW}=A_SZ_WU_{WW}$
	总过程	$D_{S-W}=D_{SRW}+D_{WRW}$
沉积物-水体	扩散	$D_r=1/(1/K_{Sed}A_{Sed}Z_W+Y_4/B_{W4}A_{Sed}Z_W)$
	再悬浮	$D_{RSed}=A_{Sed}Z_{PSed}U_{RSed}$
	总过程	$D_{Sed-W}=D_r+D_{RSed}$
水体-沉积物	扩散	$D_r=1/(1/K_{Sed}A_{Sed}Z_W+Y_4/B_{W4}A_{Sed}Z_W)$
	沉降	$D_{DSed}=A_{Sed}Z_{PW}U_{DP}$
	总过程	$D_{W-Sed}=D_r+D_{DSed}$
大气-不透水层	扩散	$D_{VF}=1/((1/K_{AF}A_FZ_A)+(1/K_{FF}A_FZ_F))$
	气相湿沉降	$D_{RF}=A_FU_RZ_W$
	颗粒湿沉降	$D_{PF}=A_FZ_{PA}U_RQV_{PA}$
	颗粒干沉降	$D_{DF}=A_FZ_{PA}U_PV_{PA}$
	总过程	$D_{A-F}=D_{VF}+D_{RF}+D_{PF}+D_{DF}$
不透水层-大气	扩散	$D_{F-A}=1/((1/K_{AF}A_FZ_A)+(1/K_{FF}A_FZ_F))$
不透水层-水体	雨水冲刷	$D_{F-W}=A_FK_{FW}Z_{BF}$
大气-植物	扩散	$D_{VV}=1/((1/K_{AV}A_VZ_A)+(1/K_{VV}A_VZ_V))$
	气相湿沉降	$D_{RV}=FrUF*U_RA_VZ_W$

	颗粒湿沉降	$D_{PV}=FrUF \cdot A_v Z_{PA} U_R Q V_{PA}$
	颗粒干沉降	$D_{DV}=A_v Z_{PA} U_P V_{PA}$
	<u>总过程</u>	$D_{A-v}=D_{VV}+D_{RV}+D_{PV}+D_{DV}$
植物-大气	<u>扩散</u>	$D_{V-A}=1/((1/K_{AV} A_v Z_A)+(1/K_{VV} A_v Z_v))$
植物-土壤	冠层滴下	$D_{CD}=(1-FrUF)(D_{RV}+D_{PV})$
	蜡侵蚀	$D_{WE}=A_v K_{WE} Z_v$
	凋落物	$D_{LF}=V_v R_{LF} Z_{BV}$
	<u>总过程</u>	$D_{V-S}=D_{CD}+D_{WE}+D_{LF}$
水平流动过程		$D_{A(i)}=G_{(i)} Z_{(i)}$
降解反应过程		$D_{R(i)}=k_{(i)} V_{(i)} Z_{(i)}$

^a A 表示介面面积(m²), k 表示质量迁移系数 (m/h), U_R 表示降雨速率 (m/h), U_P 表示干沉降速率 (m/h), Q 表示清除率, v 表示体积分数, V 表示介质体积, FrUF 表示叶片截留分数, R_{LF} 表示叶片凋落速率常数, W 表示冲刷速率常数。

计算出Z、D值后，代入模型的质量平衡方程(表2.5)，得到各相的逸度f，然后通过公式C=Zf计算出污染物在各介质中的浓度。

表2.5 MUM质量平衡方程

Table 2.5 Mass balance equation in MUM

介质	质量平衡方程
大气	$(D_{A-w}+D_{A-s}+D_{A-v}+D_{A-f}+D_{R(A)}+D_{A(A)}) f_A=D_{w-A} f_w+D_{s-A} f_s+D_{v-A} f_v+D_{f-A} f_f+E_A+G_A C_A$
水体	$D_{A-w} f_A+D_{s-w} f_s+D_{f-w} f_f+D_{Sed-w} f_{Sed}=(D_{w-A}+D_{w-Sed}+D_{R(w)}+D_{A(w)}) f_w$
土壤	$D_{A-s} f_A+D_{v-s} f_v=(D_{s-A}+D_{s-w}+D_{R(s)}) f_s$
沉积物	$D_{w-Sed} f_w=(D_{sed-w}+D_{R(Sed)}) f_{Sed}$
植被	$D_{A-v} f_A=(D_{v-A}+D_{v-s}+D_{R(v)}) f_v$
膜	$D_{A-f} f_A=(D_{f-A}+D_{f-w}+D_{R(f)}) f_f$

第三章 上海 PAHs 年排放量估算

3.1 上海各类燃料消耗量

PAHs 来源于生物质燃料（主要为农作物秸秆）和化石燃料的燃烧。上海地区农作物秸秆量主要由稻谷、小麦和大麦三者构成，表 3.1 显示了由统计年鉴得到的 2000-2007 年上述粮食作物的产量。通过与谷草比及根据有关政策（吴克伟等,2000）确定的焚烧比例相乘，得到上海秸秆产量和焚烧量，如表 3.2

表 3.1 显示，上海地区粮食产量从 2000 年的 166.5 万吨下降到 2003 年的 92 万吨，2004 年略微上升，到 2007 年 4 年间基本稳定在 100 万吨左右。由于上海与国家农业部签订了上海市农作物秸秆综合利用和协议书，不断加大对作物秸秆的综合利用程度及禁止焚烧的控制力度，8 年来焚烧量呈不断下降趋势(表 3.2)，2007 年仅 19 万吨，比 2000 年减少 42.9 万吨，并且这种下降趋势将继续，预计至 2020 年秸秆露天焚烧现象将完全消失。

表 3.1 上海地区 2000-2007 年粮食生产量* 单位：万吨
Table 3.1 The crop output in Shanghai from 2000 to 2007 Unit: 10⁴t

	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年
稻谷	137.2	127.4	109.2	82.2	89.5	85.5	89.7	86.0
小麦	24.7	12.5	10.4	7.4	8.0	9.9	11.3	13.3
大麦	4.6	4.0	3.6	2.4	2.9	2.9	3.5	4.2
总计	166.5	144.0	123.2	92.0	100.3	98.2	104.5	103.5

* 上海市统计年鉴（2001-2008），上海市统计局

表 3.2 上海秸秆焚烧量年际变化 单位：万吨
Table 3.2 The annual change of open burning biomass in Shanghai unit: 10⁴t

谷草比	2000 年		2001 年		2002 年		2003 年		
	秸秆量	焚烧量	秸秆量	焚烧量	秸秆量	焚烧量	秸秆量	焚烧量	
稻谷	0.623	85.5	42.7	79.4	39.7	68.1	27.2	51.2	20.5
小麦	1.366	33.7	16.9	17.1	8.6	14.2	5.7	10.1	4.0
大麦	1	4.6	2.3	4.0	2.0	3.6	1.4	2.4	1.0
总计		123.8	61.9	100.5	50.3	85.8	34.3	63.7	25.5

(续上表)

	2004 年		2005 年		2006 年		2007 年	
	秸秆量	焚烧量	秸秆量	焚烧量	秸秆量	焚烧量	秸秆量	焚烧量
稻谷	55.7	19.5	53.2	16.0	55.9	16.8	53.6	13.4
小麦	10.9	3.8	13.6	4.1	15.5	4.6	18.2	4.6
大麦	2.9	1.0	2.9	0.9	3.5	1.0	4.2	1.1
总计	69.4	24.3	69.6	20.9	74.9	22.5	76.0	19.0

* 谷草比采用的是中国农村能源行业协会数据（CAREI, 2000, P24）

通过收集整理《上海工业能源交通统计年鉴》中数据，得到上海地区 2000-2007 年化石燃料消耗量，如表 3.3。为方便比较，将各种燃料消耗量换算为万吨标准煤，得到图 3.1，可以看出，发电与工商业用煤占据主要地位，其它依次为炼油用油、炼焦用煤、交通用油、非交通用油、天然气，民用燃煤量最少。其中，上升趋势最显著的为交通用油，说明交通运输业随着上海社会经济的发展迅速壮大。天然气所占比例很小，但增速明显，作为一种较清洁能源，其能源地位在今后的发展将不断上升。发电与工商业用煤、炼油用油也略有上升，炼焦用煤基本保持不变，民用燃煤则不断减少，这与煤气、天然气的替代作用及环境保护政策的推出有关。

表 3.3 上海 2000-2007 年化石燃料消耗量*

单位: 万吨

Table 3.3 Annual consumption of fossil fuel in Shanghai from 2000 to 2007

unit: 10^4 t

	发电与 工商业 燃煤	炼焦 用煤	民用 燃煤	非交通用油		交通 用油	炼油 用油	天然 气 ◆
				柴油 燃烧	重油 燃烧			
2000 年	3532.26	1066.12	139.49	232.58	154.53	373.41	1301.36	0.00
2001 年	3722.39	1017.91	118.38	273.80	144.30	427.61	1346.89	2.03
2002 年	3692.57	946.22	102.19	309.01	120.00	503.71	1415.23	2.73
2003 年	3920.09	1098.62	79.71	292.93	158.78	590.03	1727.43	3.63
2004 年	4113.75	1033.00	80.63	355.56	131.47	769.79	1834.26	9.80
2005 年	4369.74	1131.46	72.82	414.52	145.88	886.87	1960.39	11.98
2006 年	4307.61	1092.13	65.40	460.59	136.18	1048.38	1829.65	16.59
2007 年	4340.40	1110.44	92.30	508.24	109.32	1189.59	1859.12	17.60

*：李崇新. 上海工业交通能源统计年鉴 2001-2008 [Z]. 上海：上海市统计局.

◆：单位为亿立方米

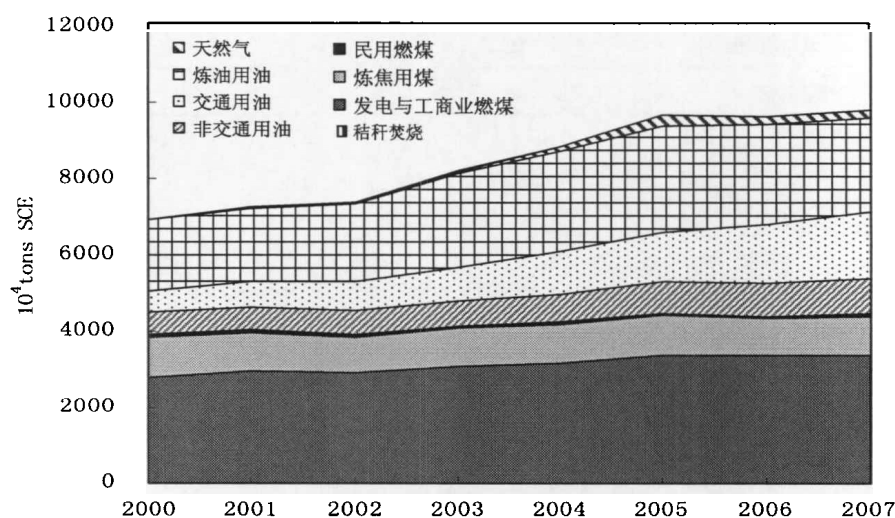


图 3.1 上海 2000-2007 年化石燃料消耗量 (万吨标准煤)

Fig 3.1 Annual consumption of fossil fuel in Shanghai from 2000 to 2007 (10^4 t SCE)

3.2 PAHs 主要排放源的排放因子

通过搜集整理文献中发表的各项排放源排放因子, 得到表 3.4。其中民用燃煤的排放因子最大, 作物秸秆及炼焦用煤其次, 发电与工商业用煤最小, 这说明民用燃煤排放 PAHs 能力最强, 而发电与工商业最小。

3.3 上海地区 PAHs 年排放量水平

3.3.1 秸秆焚烧排放 PAHs 总量

通过秸秆焚烧量与各种作物秸秆燃烧的排放因子相乘, 得到源于秸秆焚烧的 PAHs 排放量(图 3.2), 2000 年为 12.71 吨, 至 2007 年已下降到 3.92 吨。从不同环数的 PAHs 各组分来看, 2-3 环的低环 PAHs 含量较高, 平均占总量的 85% 以上, 而高环 PAHs 含量很低。不同作物秸秆对 PAHs 排放量贡献率也有所不同(图 3.3), 水稻占据主要地位, 平均达到 48.4%, 其次为小麦, 平均达到 37.7%。对比水稻和小麦的秸秆焚烧量可以发现, 小麦秸秆焚烧量远低于水稻, 但 PAHs 排放量却与水稻差别不大, 因此对控制小麦秸秆的焚烧应格外重视。

3.3.2 PAHs 年排放量估算

将化石燃料消耗量与各自的排放因子相乘, 得到源于化石燃料消耗的 PAHs 排放量, 与秸秆焚烧产生的 PAHs 相加, 得到上海地区主要排放源的 PAHs 年排放量(表 3.5, 图 3.4), 2000 年为 580.47 吨, 2007 年为 528.66 吨, 2000 年至 2006 年 PAHs 年排放量一直呈下降趋势, 到 2007 年有所上升。与 Xu 等(2006)估算的 2003 年全国 PAHs 排放水平相比, 全国 PAHs 排放平均为 $3\text{kg}/\text{km}^2$, 而上海为 $73\text{kg}/\text{km}^2$, 远远超过全国平均值, 达到全国的 24 倍, 与排放水平较高的东部各省份相比, 上海也仍居前列。对比各排放源排放量及贡献率, 发现炼焦用煤和民用燃煤占主导地位, 并且 PAHs 总量变化趋势与民用燃煤排放 PAHs 的变化趋势相符合, 而民用燃煤在各种燃料消耗量中所占比例最小, 说明民用燃煤对 PAHs 排放量影响最大。天然气和工商业用煤排放 PAHs 量一直极小, 几乎可忽略不计, 但燃料消耗量极大, 这说明两者对 PAHs 排放影响最小。从各排放源贡献率变化(图 3.5)来看, 炼焦用煤排放基本保持不变, 民用燃煤呈下降趋势, 而交通用油则呈上升趋势, 说明随着社会经济的发展交通源排放将日益重要, 值得引起重视。

表 3.4 PAHs 主要排放源排放因子

Table 3.4 The emission factor of PAHs from main emission source

单位: 克/万吨
unit: g/10⁴t

	发电与工 商业燃煤		非交通用油		其他排放源					
	炼焦用煤	民用燃煤	柴油燃烧	重油燃烧	交通用油	炼油用油	天然气	水稻秸秆	小麦秸秆	大麦秸秆
Nap	1.01E+00	4.90E+04	1.26E+04	5.35E+04	3.63E+04	4.41E+01	5.20E+04	7.33E+04	2.67E+05	1.11E+05
Acy	3.61E-02	1.02E+04	2.14E+02	4.94E+02	4.75E+01		4.01E+03	1.29E+04	2.10E+04	1.42E+04
Ace	9.18E-02	2.44E+03	4.73E+02	5.54E+02	4.57E+00		7.24E+04	9.10E+02	1.30E+02	1.79E+05
Flu	1.55E-01	6.31E+03	6.83E+02	3.14E+02	2.62E+02		2.25E+02	1.43E+03	3.33E+03	2.13E+04
Ph	1.35E+00	4.01E+04	7.88E+02	9.26E+01	4.15E+03	1.40E+04	6.39E+02	1.32E+04	2.98E+04	1.38E+05
An	6.30E-02	7.04E+03	3.08E+02	2.12E+03	7.73E+02	5.77E+02	1.96E+01	2.35E+03	8.70E+03	2.02E+04
Fl	1.82E-01	1.95E+04	1.12E+04	4.91E+02	2.19E+03	4.84E+02	3.90E+02	4.25E+03	1.21E+04	1.75E+04
Py	7.00E-02	8.87E+03	1.08E+03	3.59E+02	2.26E+02	5.38E+03	1.54E+03	3.47E+03	1.07E+04	5.03E+04
B _[a] A	1.20E-02	3.94E+03	8.10E+01	5.71E+01	2.15E+02		6.26E+02	1.45E+03	3.27E+03	1.14E+04
Chr	2.96E-02	2.44E+03	5.23E+01	5.87E+01	5.13E+02		2.28E+01	1.75E+03	4.12E+03	1.46E+04
B _[b] F	1.90E-02	3.46E+03	1.90E+02	5.87E+01	1.44E+02		2.11E+02	1.44E+03	3.21E+03	2.49E+04
B _[k] F	1.90E-02	2.23E+03	4.83E+02	7.81E+01	1.19E+02		5.23E+02	9.30E+02	3.00E+03	5.15E+03
B _[a] P	4.00E-03	6.97E+03	2.60E+02	2.41E+01	1.58E+02	1.94E+03	1.44E+02	8.80E+02	1.58E+03	8.21E+03
D _[ghi] A	3.87E-03	8.63E+02	2.58E+00	2.76E+00	1.39E+01		3.77E+01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
B _[ghi] P	3.00E-03	4.19E+03	7.53E+01	2.43E+01	1.54E+02	1.40E+03	1.59E+02	3.10E+02	0.00E+00	0.00E+00
Ind	3.00E-03	4.19E+03	2.98E+01	3.26E+01	8.82E+01		1.11E+02	7.00E+02	0.00E+00	0.00E+00
∑16PAHs	3.05E+00	1.72E+05	2.85E+04	5.82E+04	4.54E+04	2.38E+04	1.33E+05	1.19E+05	3.67E+05	6.15E+05

*: 单位为克/亿立方米

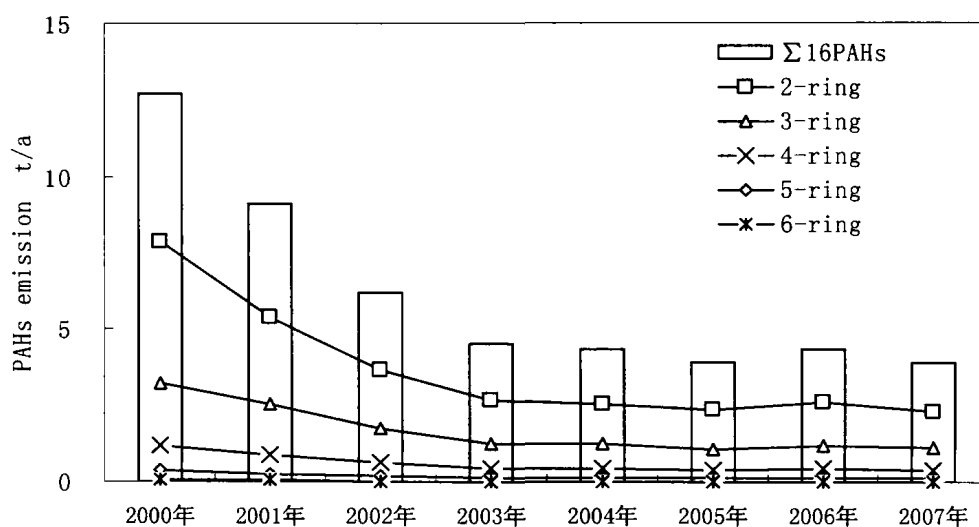


图 3.2 作物秸秆燃烧排放 PAHs 总量年度变化

Fig 3.2 PAHs emission amount from biomass burning

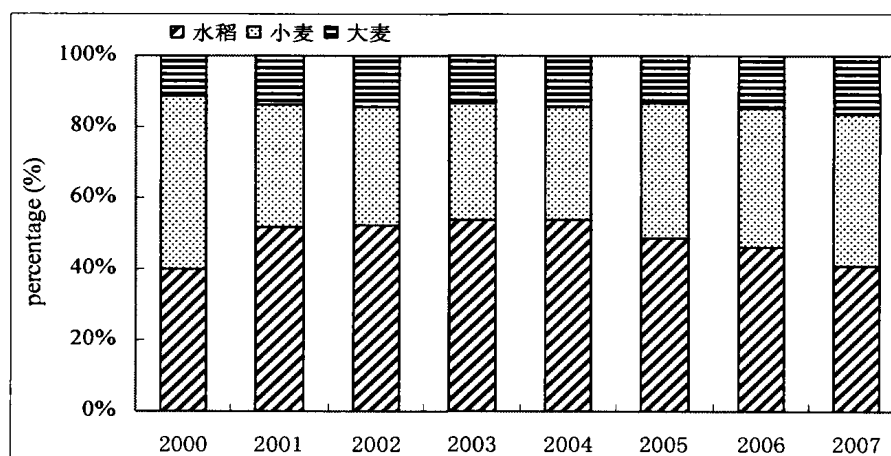


图 3.3 不同作物秸秆焚烧产生 PAHs 的贡献率

Fig3.3 PAHs emission contribution of different biomass

从 2000 年、2004 年及 2007 年 PAHs 各组分的排放量及主要排放源的贡献率来看（图 3.6-图 3.11），三个年份中萘和菲的排放量均为最高值，萘主要来源于民用燃煤（45%）和交通用油（27%），菲的排放源由炼焦用煤、燃油用油及民用燃煤三者共同构成。高分子量组分的排放量普遍较低，且主要来源于民用燃煤。其中 BaP 从 2000 年至 2007 年排放量变化不大，主要来源于炼焦用煤、民用燃煤及炼油用油三者，且民用燃煤贡献率的主导地位逐渐被炼焦用煤所代替。

表 3.5 2000 年-2007 年主要排放源排放 PAHs 总量
Table3.5 The PAHs emission amount of main PAHs sources from 2000 to 2007

年份	发电与工业燃煤		民用燃煤		非交通用油		非交通用油		交通用油		炼油用油		天然气		秸秆焚烧		总计
	发电与工业燃煤	商业燃煤	炼焦用煤	民用燃煤	柴油	汽油	重油	非交通用油	柴油	汽油	重油	交通用油	柴油	汽油	重油	天然	
2000 年	0.011	0.011	183.373	320.827	6.629	8.994	8.994	8.994	16.953	30.972	0.000	12.712	580.470				
2001 年	0.011	0.011	175.081	272.274	7.803	8.398	8.398	8.398	19.413	32.056	0.270	9.121	524.428				
2002 年	0.011	0.011	162.750	235.037	8.807	6.984	6.984	6.984	22.868	33.682	0.363	6.210	476.713				
2003 年	0.012	0.012	188.963	183.333	8.349	9.241	9.241	9.241	26.787	41.113	0.483	4.523	462.803				
2004 年	0.013	0.013	177.676	185.449	10.133	7.652	7.652	7.652	34.948	43.655	1.303	4.337	465.167				
2005 年	0.013	0.013	194.611	167.486	11.814	8.490	8.490	8.490	40.264	46.657	1.593	3.927	474.856				
2006 年	0.013	0.013	187.846	150.420	13.127	7.926	7.926	7.926	47.596	43.546	2.206	4.350	457.030				
2007 年	0.013	0.013	190.996	212.290	14.485	6.362	6.362	6.362	54.007	44.247	2.341	3.918	528.659				

单位: 吨
unit: t

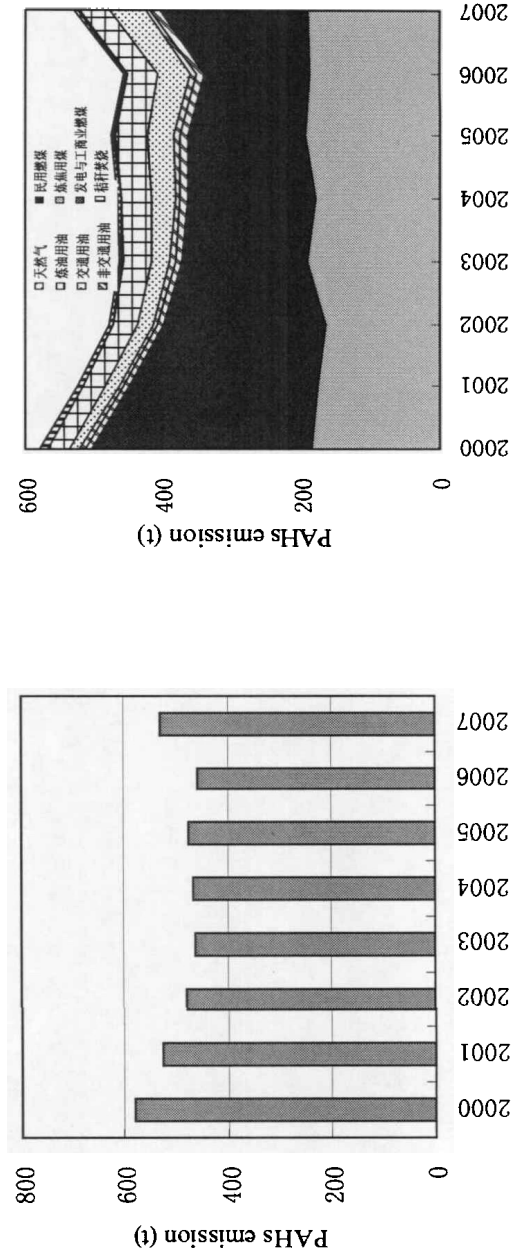


图 3.4 上海 PAHs 排放量年际变化
Fig3.4 Annual change of PAHs emission amount in Shanghai

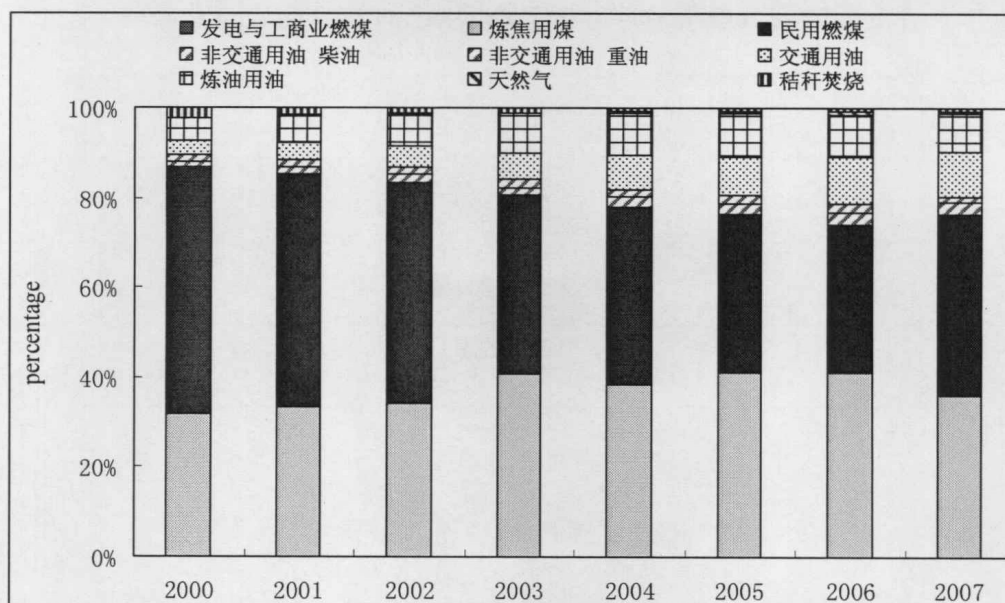


图 3.5 PAHs 主要排放源的贡献率变化

Fig3.5 The contribution annual change of PAHs main emission source

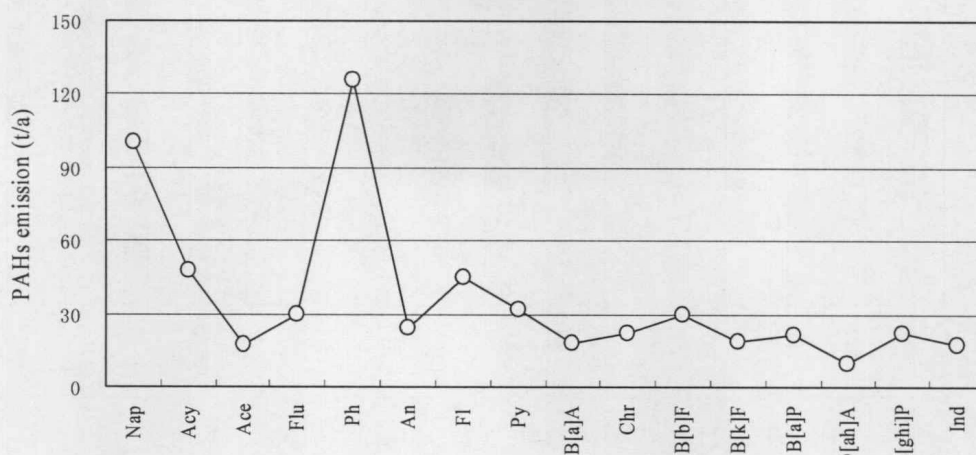


图 3.6 2000 年 PAHs 各组分排放量

Fig 3.6 PAHs emission amount in 2000

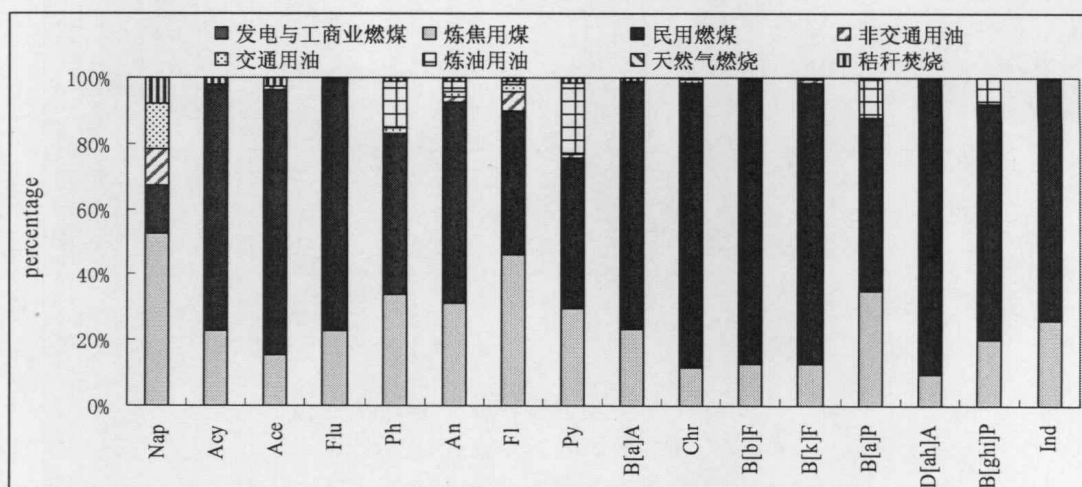


图 3.7 2000 年主要排放源对 PAHs 各组分的贡献率

Fig 3.7 The contribution of PAHs main emission source in 2000

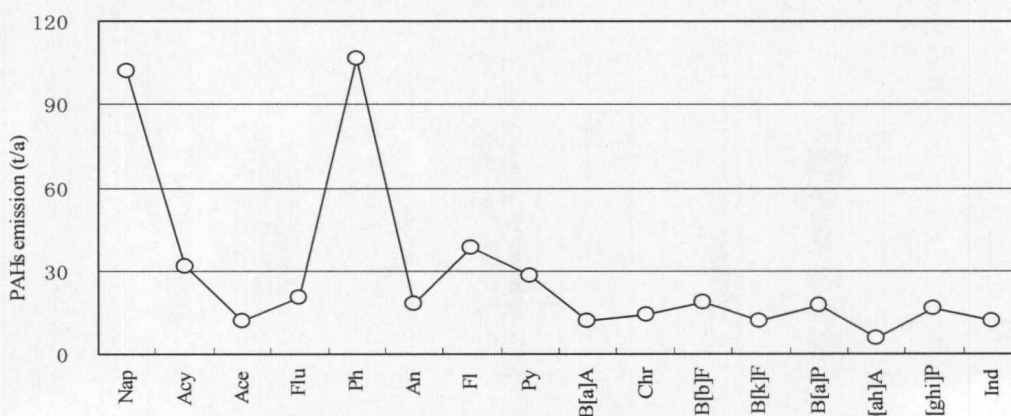


图 3.8 2004 年 PAHs 各组分排放量

Fig 3.8 PAHs emission amount in 2004

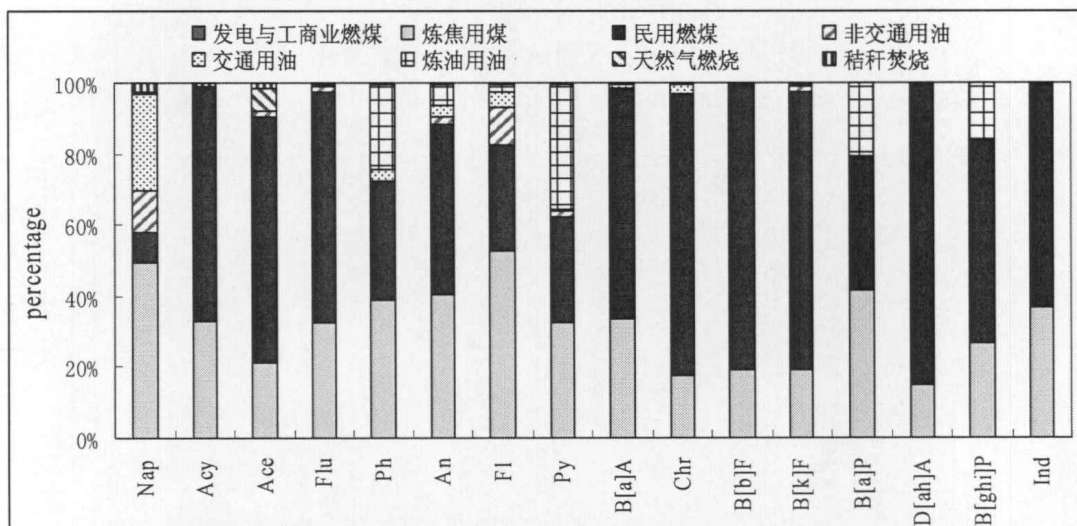


图 3.9 2004 年主要排放源对 PAHs 各组分的贡献率

Fig 3.9 The contribution of PAHs main emission source in 2004

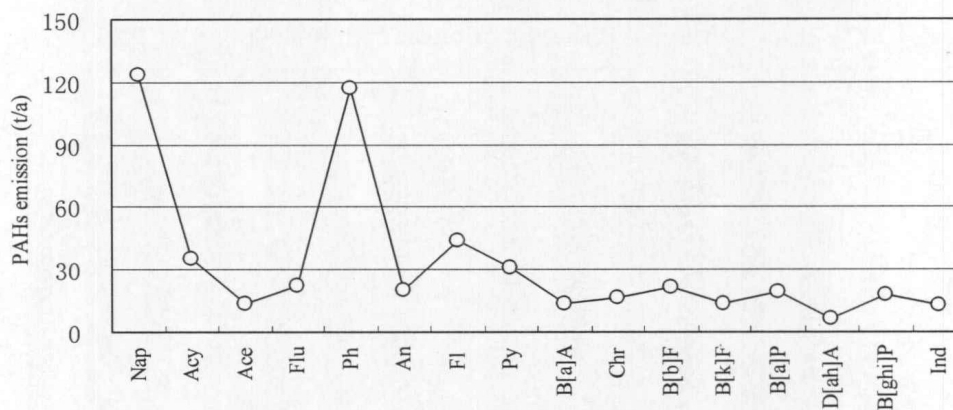


图 3.10 2007 年 PAHs 各组分排放量

Fig 3.10 PAHs emission amount in 2007

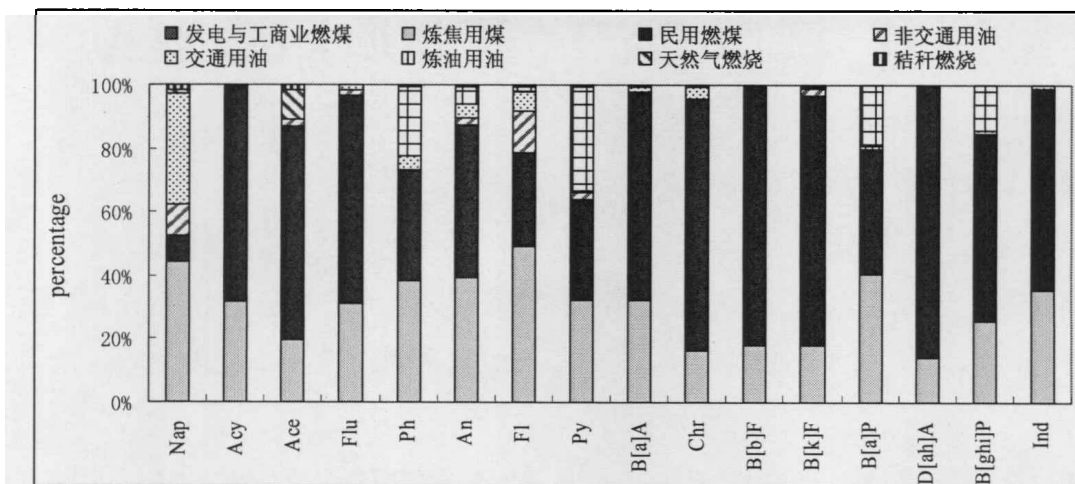


图 3.11 2007 年主要排放源对 PAHs 各组分的贡献率

Fig 3.11 The contribution of PAHs main emission source in 2007

3.4 小结

上海地区 PAHs 主要排放源的年排放量 2000 年为 580.47 吨, 2007 年为 528.66 吨, 2000 年至 2007 年 PAHs 年排放量基本呈下降趋势。各组分中萘和菲的排放量最大, 高分子量的 PAHs 组分排放量较小, 其中 BaP 从 2000 年至 2007 年排放量变化不大, 主要来源于炼焦用煤、民用燃煤及炼油用油三者, 且民用燃煤贡献率的主导地位逐渐被炼焦用煤所代替。

主要排放源中炼焦用煤和民用燃煤的贡献率占主导地位, 天然气和工商业用煤对 PAHs 排放贡献率最小。但随着社会经济的发展, 交通燃油排放量呈上升趋势, 说明交通源排放日益严重。

第四章 城市 PAHs 多介质归趋模拟

4.1 城市 PAHs 多介质归趋特征

4.1.1 模型应用

通过查找上海地区有关 PAHs 的相关文献,发现用于验证的相关介质中有关 PAHs 含量的数据 2005 年较多,因此应用 MUM 模拟 2005 年上海 PAHs 多介质归趋。

模拟区域面积为上海陆面面积,根据上海土地利用规划,扣除长江水域面积得到陆面中水体面积为 697 平方公里。2005 年上海绿化覆盖率为 37%,耕地面积达到 23.73 万公顷。由于通常污染物主要集中在上空 500-2000m 的大气中,因此根据此标准及借鉴文献的前提下,取大气高度为 1000m。大气中的悬浮颗粒物特别是气溶胶,对污染物的迁移归趋有着重要作用,如中高环 PAHs 主要吸附在大气颗粒物中,随着颗粒物的干湿沉降而迁移到其他介质中。空气中悬浮颗粒物体积分数 (V_{part}) 根据大气中总悬浮颗粒物 (TSP) 浓度和颗粒物密度 (ρ_{part}) 之比求得 (孙慧超, 2005)。 ρ_{part} 取自 Mackay 提供的经验值 $1.5 \times 10^{12} \text{ug/m}^3$ 。

表层沉积物是污染物随着颗粒物沉降、再悬浮等活动的介面,一般取表层沉积物的深度为 2cm。香樟及悬铃木是上海及周边地区的主要适地绿化树种,种植面积很大,因此选取香樟和悬铃木作为上海地区代表性植物,取两者叶面积指数的平均值作为上海地区植物的叶面积指数 (张庆费等, 2007)。

城市环境的特征是存在大面积的不透水层,不透水层包括道路及建筑物表面。美国国家环保局的研究 (1993) 表明,水文流动随着不透水层的面积变化而变化,在森林系统中,40%的水通过蒸腾作用而损失,10%通过地表径流,25%通过浅层渗透,还有 25%进入到地下水;而当不透水层覆盖达到 75%-100%时,变为 30%蒸腾损失,55%地表径流损失,10%浅层渗透及 5%进入地下水体。Diamond (2000) 的研究显示不透水层上覆盖了一层有机膜,厚度为 30-250nm。有研究表明,有机膜的存在增强了不透水层对细小颗粒的捕捉能力 (如干沉降速率) (Turner and Hering, 1987; Wu 等, 1992)。还有研究表明膜的存在增强了污染物通过雨水冲刷从不透水层到水体的运动 (Gingrich, 1999; Diamond 等, 2000)。

上海 2005 年的环境参数如下表所示。

表 4.1 模拟区域的环境参数值

Table 4.1 Model environmental parameter values for Shanghai

	大气	水	土壤	沉积物	植物	膜
表面积 (A,m ²)	6.34E+09	6.97E+08	2.66E+09	6.97E+08	5.62E+09 ^a	5.96E+09 ^b
深度(d,m)	1000	4.04	0.05	0.02	0.0002 ^c	7.00E-08 ^b
体积 (V,m ³)	6.34E+12	2.82E+09	1.33E+08	1.39E+07	1.12E+06	4.17E+02
密度 (p,kg/m ³)	1.19	1000	1320 ^d	2290 ^e	850 ^f	-
有机碳含量 (foc)	2.00E-01 ^g	2.00E-02 ^h	0.02	1.34E-02 ⁱ	2.00E-02 ^f	7.40E-01 ^j
气相体积比例 (V _a)	1	-	0.2 ^b	-	0.18 ^b	-
水相体积比例 (V _w)	-	1	0.3 ^b	0.41	8.00E-01 ^b	-
颗粒物体积比例 (V _{part})	1.04E-10	2.23E-04	0.5 ^b	0.59 ^e	-	0.7
酯类物体积比例 (V _{lipid})	-	-	-	-	2.00E-02 ^b	0.3

^a LAI=2.11, 取自张庆费等(2007) ^b 不透水表面指数 ISI=2, 取自 Diamond et al(2001)

^c Riedere (1995) ^d 方海兰等(2007) ^e 王垒辉等(2001) ^f Paterson and Mackay (1995)

^g Cotham and Bidleman (1995) ^h Law(1996) ⁱ 胡雄星等 (2005) ^j Diamond et al.(1996)

PAHs 的理化参数如表 4.2 所示。

表 4.2 PAHs 的物理化学性质^{a,b}

Table 4.2 Physical/chemical properties of PAHs at 25°C

	MW (g/mol)	VP Ps (Pa)	VP PL (Pa)	logKow	logKoa	H (Pa m ³ /mol)
萘	128.19	10.40	36.81	3.37	5.13	43.01
苊	150.20	0.90	4.14	4.00	6.47	8.40
二氢苊	154.21	0.30	1.52	3.92	6.23	12.17
芴	166.20	0.09	0.72	4.18	6.68	7.87
菲	178.20	0.02	0.11	4.57	7.45	3.24
蒽	178.20	0.00	0.08	4.54	7.34	3.96
荧蒽	202.30	0.00	0.01	5.22	8.60	1.04
芘	202.30	0.00	0.01	5.18	8.61	0.92
苯并[a]蒽	228.30	0.00	0.00	5.91	9.54	0.58
屈	228.30	0.00	0.00	5.80	8.98	1.65
苯并[b]荧蒽	252.30	0.00	0.00	5.80	11.10	0.01
苯并[k]荧蒽	252.30	0.00	0.00	6.00	11.19	0.02
苯并[a]芘	252.30	0.00	0.00	6.04	10.77	0.05
茚并芘	276.00	-	0.00	6.70	12.60	0.003
二苯并[ah]蒽	278.00	-	0.00	6.70	12.50	0.004
苯并花	276.00	-	0.00	6.50	12.50	0.002

a: illustrative handbook b: Clarke. 2006

环境迁移参数中, 气侧质量传输系数 K_{AF} , 用气中污染物扩散系数 B_{A3} 除以

边界层厚度 δ^{bl} 计算得到, 如公式(1):

$$K_{AF} = B_{A3}/\delta^{bl} \quad (1)$$

其中 δ^{bl} 用下式来计算 (Nobel, 1991):

$$\delta^{bl} = \beta(l/v)^{1/2} \quad (2)$$

式中 $l(m)$ 表示风向上的表面平均长度, $v(m/s)$ 表示风速, $\beta(mms^{-1/2})$ 是给定的值 6。

膜-水迁移过程通过质量传输系数 K_{FW} 来控制, 计算公式如下:

$$K_{FW} = T_F W \quad (3)$$

式中 T_F 为膜的厚度(m), W 为冲刷速率常数(h^{-1})。

K_{FF} 和 K_{vv} 对于不同的 PAHs 取值不同, 按公式 (4) 计算:

$$K_{FF} = K_{vv} = 3600Pc (1/K_{AW}) \quad (4)$$

式中 $Pc(m/s)$ 是渗透速率, 按照公式(5)计算:

$$\log Pc = ((0.704 \log Kow - 11.2) + (-3.47 - 2.79 \log MW + 0.970 \log Kow)) / 2 \quad (5)$$

PAHs 在各介质中的环境迁移参数如表 4.3 所示:

表 4.3 环境迁移参数

Table 4.3 Input parameters and coefficients used by MUM

符号	参数	数值	来源
K_{va}	气/水界面气侧质量传输系数 (m/h)	3	Wania et al.(1999)
K_{vw}	气/水界面水侧质量传输系数 (m/h)	0.03	Wania et al.(1999)
U_R	降水速率 (m/h)	1.43E-04	由统计年鉴计算得到
Q	清除率	200000	Wania et al.(1999)
U_p	干沉降速率 (m/h)	21.7	上海环境质量公报
K_{as}	气/土界面气侧质量传输系数 (m/h)	8	Bennett et al.(1998), 根据公式 (1) 计算
Y_3	分子在土壤中扩散路径长 (m)	0.05	Wania et al.(1999)
B_{A3}	气中分子扩散系数 (m^2/h)	0.04	Wania et al.(1999)
B_{W3}	水中分子扩散系数 (m^2/h)	4.00E-06	Wania et al.(1999)
B_{W4}	沉积物空隙水中分子有效扩散系数 (m^2/h)	2.49E-06	Wania et al.(1999)
U_{ww}	径流速率 (m/h)	4.41E-05	上海水资源公报
U_{sw}	流失速率 (m/h)	2.30E-08	Wania et al.(1999)
K_{sedw}	水/沉积物界面水侧质量传输系数 (m/h)	1.00E-02	Wania et al.(1999)
Y_4	分子在沉积物中扩散路径长度	5.00E-03	Wania et al.(1999)
U_{dp}	沉积物沉降速率 (m/h)	3.88E-07	姚书春 (2006)
U_{Rsed}	沉积物再悬浮速率 (m/h)	1.42E-07	胡春华 (2005)
U_{BS}	沉积物埋藏速率 (m/h)	2.45E-07	Wania et al.(1999)

K_{AF}	气/不透水层界面气侧质量传输系数 (m/h)	4.65E+01	公式 (1) 计算得到
R_{LF}	凋落物 (树叶) 凋落速率常数 (/h)	2.31E-04	Bennett (1998)
K_{WE}	叶子蜡侵蚀质量传输系数 (m/h)	8.05E-08	OME (1995)
W	不透水层冲刷速率常数	0.25	OME (1995)
K_{FW}	不透水层/水质量传输系数 (m/h)	3.50E-08	公式 (3) 计算得到
K_{AV}	气/植物界面边界层扩散质量传输系数 (m/h)	6.97E+01	公式 (1) 计算得到
P_{CV}	叶表皮浸透速率	2.34E-06	Wania et al.(1999)
K_{VV}	叶侧质量传输系数 (m/h)	不同 PAHs 取值不同	公式 (4) 计算得到
Fr_{UF}	叶截流分数	2.00E-01	鲍文等 (2004)
U_{AF}	颗粒干沉降于叶表面速率 (m/h)	1.50E+01	高丽娜 (2003)
P_{CF}	不透水层渗透速率 (m/h)	2.34E-06	Wania et al.(1999)
K_{FF}	不透水层侧质量传输系数 (m/h)	不同 PAHs 取值不同	公式 (4) 计算得到

4.1.2 归趋模拟

将表4.1-4.3中所得的参数，代入表2.3，表2.4中的计算公式中，得到Z、D值（表4.4，表4.5），再代入至表2.5中所列的各相平衡方程，解方程得到逸度f，进而计算各介质中PAHs的浓度（表4.6，图4.1）、质量（表4.7）、滞留时间以及各迁移过程（表4.8）。

表4.6 各介质中PAHs的浓度

Table 4.6 The PAHs concentration in each medium

	大气 (ng/m ³)	水体 (ug/l)	土壤 (ng/g)	沉积物 (ug/g)	植物 (ng/g)	膜 (ng/g)
萘	23.67	0.00	0.02	0.00	0.00	152.09
芘	11.37	0.01	0.16	0.00	0.02	97.73
二氢芘	6.12	0.00	0.05	0.00	0.01	56.98
芴	13.38	0.01	0.32	0.00	0.03	196.15
菲	45.57	0.06	3.65	0.01	0.64	585.63
蒽	5.69	0.05	1.22	0.00	0.06	655.36
荧蒽	16.75	0.22	14.56	0.09	3.08	793.61
芘	16.53	0.31	17.12	0.12	3.11	1111.43
苯并[a]蒽	3.70	0.24	16.00	0.23	4.94	834.30
屈	4.89	0.29	16.65	0.26	1.93	1205.56
苯并[b]荧蒽	3.70	0.84	105.46	0.74	14.20	2347.70
苯并[k]荧蒽	1.98	0.42	55.88	0.44	7.82	1233.98
苯并[a]芘	2.80	0.52	66.75	0.56	20.69	1653.84
茚并芘	1.96	0.58	82.26	0.82	12.47	1861.08
二苯并[ah]蒽	1.01	0.28	39.69	0.39	6.24	886.39

苯并[ghi]花	1.90	0.63	86.02	0.84	12.44	1976.99
总计	161.03	4.48	505.78	4.48	87.68	15648.83

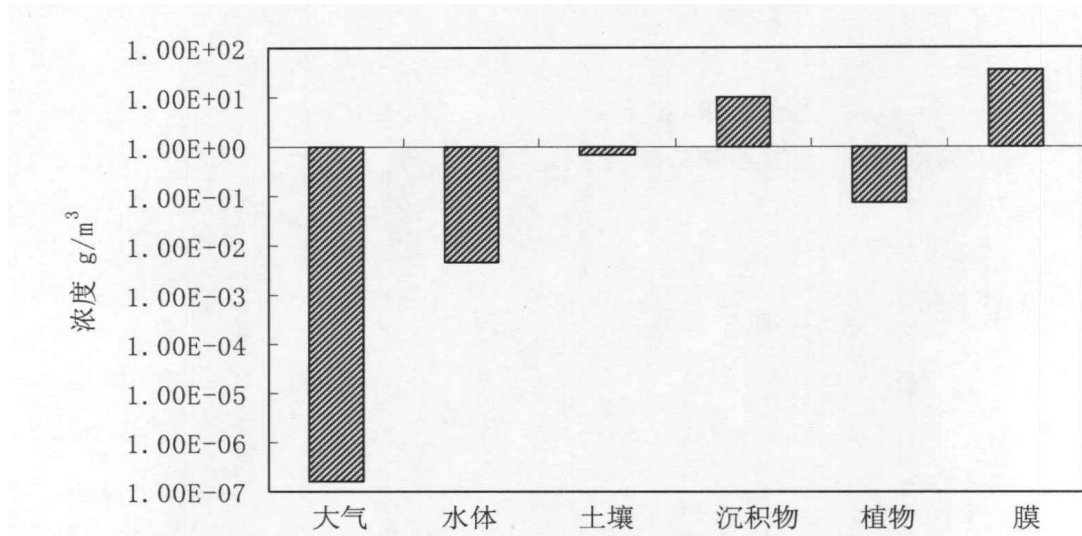


图 4.1 各介质中 PAHs 的浓度

Fig4.1 The content of total PAHs in each medium

表 4.7 PAHs 在各介质中的总量

单位：克

Table 4.7 The PAHs mass in each medium

Unit: g

	大气	水体	土壤	沉积物	植物	膜
萘	1.50E+05	1.06E+04	2.75E+03	8.56E+02	2.67E+00	1.45E+02
蒽	7.21E+04	2.13E+04	2.77E+04	7.11E+03	1.80E+01	9.34E+01
二氢蒽	3.88E+04	1.00E+04	9.03E+03	2.82E+03	5.76E+00	5.45E+01
芴	8.48E+04	3.92E+04	5.55E+04	1.89E+04	3.23E+01	1.88E+02
菲	2.89E+05	1.79E+05	6.41E+05	1.81E+05	6.10E+02	5.60E+02
葱	3.61E+04	1.48E+05	2.14E+05	1.41E+05	5.67E+01	6.27E+02
荧葱	1.06E+05	6.18E+05	2.56E+06	2.78E+06	2.94E+03	7.59E+02
芘	1.05E+05	8.77E+05	3.01E+06	3.68E+06	2.97E+03	1.06E+03
苯并[a]葱	2.35E+04	6.77E+05	2.81E+06	7.43E+06	4.72E+03	7.98E+02
屈	3.10E+04	8.26E+05	2.92E+06	8.19E+06	1.85E+03	1.15E+03
苯并[b]荧葱	2.35E+04	2.37E+06	1.85E+07	2.35E+07	1.36E+04	2.24E+03
苯并[k]荧葱	1.26E+04	1.19E+06	9.82E+06	1.40E+07	7.47E+03	1.18E+03
苯并[a]芘	1.77E+04	1.46E+06	1.17E+07	1.77E+07	1.98E+04	1.58E+03
茚并芘	1.24E+04	1.64E+06	1.44E+07	2.61E+07	1.19E+04	1.78E+03
二苯并[ah]葱	6.42E+03	7.79E+05	6.97E+06	1.24E+07	5.96E+03	8.47E+02
苯并[ghi]花	1.20E+04	1.77E+06	1.51E+07	2.68E+07	1.19E+04	1.89E+03
总计	1.02E+06	1.26E+07	8.88E+07	1.43E+08	8.37E+04	1.50E+04

表 4.4 Z 值计算结果

Table 4.4 The calculated Z values

单位: mol/m³.Pa
unit: mol/m³.Pa

箱体	相	萘	苊	二氢苊	苊	菲	蒽	蒽	苊	芘
大气	气相	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04
	颗粒相	8.58E+03	1.12E+04	1.23E+04	1.93E+04	1.37E+04	1.89E+05	1.72E+04	1.72E+04	4.81E+04
水体	箱体	4.05E-04	4.05E-04	4.05E-04	4.06E-04	4.05E-04	4.24E-04	4.06E-04	4.06E-04	4.09E-04
	溶解相	2.33E-02	1.19E-01	8.22E-02	1.27E-01	3.09E-01	2.53E-01	9.64E-01	9.64E-01	1.09E+00
	悬浮颗粒相	5.03E-01	1.10E+01	6.30E+00	1.77E+01	1.06E+02	8.08E+01	1.48E+03	1.48E+03	1.52E+03
土壤	箱体	2.34E-02	1.21E-01	8.36E-02	1.31E-01	3.32E-01	2.71E-01	1.29E+00	1.29E+00	1.43E+00
	颗粒相	5.90E-01	1.29E+01	7.40E+00	2.08E+01	1.24E+02	9.48E+01	1.73E+03	1.73E+03	1.78E+03
沉积物	箱体	3.02E-01	6.48E+00	3.72E+00	1.04E+01	6.22E+01	4.75E+01	8.66E+02	8.66E+02	8.91E+02
	颗粒相	6.86E-01	1.50E+01	8.60E+00	2.42E+01	1.44E+02	1.10E+02	2.01E+03	2.01E+03	2.07E+03
植被	箱体	4.14E-01	8.89E+00	5.11E+00	1.43E+01	8.52E+01	6.51E+01	1.19E+03	1.19E+03	1.22E+03
	叶表皮相	1.09E+00	2.38E+01	1.37E+01	3.85E+01	2.29E+02	1.75E+02	3.20E+03	3.20E+03	3.29E+03
膜	箱体	4.05E-02	5.72E-01	3.39E-01	8.71E-01	4.83E+00	3.70E+00	6.48E+01	6.48E+01	6.67E+01
	纯气相	4.04E+01	8.82E+02	5.06E+02	1.43E+03	8.50E+03	6.49E+03	1.19E+05	1.19E+05	1.22E+05
箱体	颗粒相	8.58E+03	1.12E+04	1.23E+04	1.93E+04	1.37E+04	1.89E+05	1.72E+04	1.72E+04	4.81E+04
	箱体	6.02E+03	8.07E+03	8.75E+03	1.39E+04	1.21E+04	1.34E+05	4.76E+04	4.76E+04	7.02E+04

续上表

箱体	相	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	气相	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04	4.04E-04
	颗粒相	5.25E+04	4.55E+05	1.92E+07	1.92E+07	7.38E+04	1.08E+07	1.08E+07	1.08E+07
	箱体	4.09E-04	4.51E-04	2.40E-03	2.40E-03	4.12E-04	1.52E-03	1.52E-03	1.52E-03
水体	溶解相	1.72E+00	6.06E-01	8.05E+01	6.25E+01	2.17E+01	3.20E+02	2.55E+02	4.03E+02
	悬浮颗粒相	1.29E+04	3.53E+03	4.69E+05	5.77E+05	2.20E+05	1.48E+07	1.18E+07	1.18E+07
	箱体	4.60E+00	1.39E+00	1.85E+02	1.91E+02	7.08E+01	3.62E+03	2.88E+03	3.03E+03
土壤	颗粒相	1.51E+04	4.14E+03	5.50E+05	6.77E+05	2.58E+05	1.74E+07	1.38E+07	1.38E+07
	箱体	7.57E+03	2.07E+03	2.75E+05	3.38E+05	1.29E+05	8.69E+06	6.90E+06	6.90E+06
沉积物	颗粒相	1.76E+04	4.81E+03	6.39E+05	7.86E+05	3.00E+05	2.02E+07	1.61E+07	1.61E+07
	箱体	1.04E+04	2.84E+03	3.77E+05	4.64E+05	1.77E+05	1.19E+07	9.47E+06	9.47E+06
植被	叶表皮相	2.80E+04	7.65E+03	1.02E+06	1.25E+06	4.77E+05	3.21E+07	2.55E+07	2.55E+07
	箱体	5.61E+02	1.54E+02	2.04E+04	2.51E+04	9.55E+03	6.43E+05	5.10E+05	5.11E+05
膜	纯气相	1.04E+06	2.84E+05	3.76E+07	4.63E+07	1.77E+07	1.19E+09	9.45E+08	9.45E+08
	颗粒相	5.25E+04	4.55E+05	1.92E+07	1.92E+07	7.38E+04	1.08E+07	1.08E+07	1.08E+07
	箱体	3.48E+05	4.04E+05	2.47E+07	2.73E+07	5.35E+06	3.65E+08	2.91E+08	2.91E+08

表 4.5 D 值计算结果

Table 4.5 The calculated D values

单位: mol/Pa h

unit: mol/Pa h

相	过程	萘	芘	二氢芘	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
大气-水体	扩散	3.09E+05	6.31E+05	5.66E+05	6.41E+05	7.47E+05	7.28E+05	8.11E+05	8.14E+05
	气相湿沉降	2.32E+03	1.19E+04	8.19E+03	1.27E+04	3.08E+04	2.52E+04	9.61E+04	1.08E+05
	颗粒湿沉降	1.78E+04	2.31E+04	2.55E+04	3.99E+04	2.84E+04	3.91E+05	3.56E+04	9.97E+04
	颗粒干沉降	1.35E+04	1.75E+04	1.93E+04	3.03E+04	2.15E+04	2.97E+05	2.70E+04	7.56E+04
水体-大气	总过程	3.42E+05	6.83E+05	6.19E+05	7.24E+05	8.28E+05	1.44E+06	9.70E+05	1.10E+06
	扩散	3.09E+05	6.31E+05	5.66E+05	6.41E+05	7.47E+05	7.28E+05	8.11E+05	8.14E+05
大气-土壤	扩散	7.86E+05	8.03E+05	7.96E+05	8.04E+05	8.36E+05	8.26E+05	9.48E+05	9.69E+05
	气相湿沉降	8.85E+03	4.53E+04	3.13E+04	4.84E+04	1.17E+05	9.61E+04	3.67E+05	4.14E+05
土壤-大气	颗粒湿沉降	6.79E+04	8.83E+04	9.72E+04	1.52E+05	1.08E+05	1.49E+06	1.36E+05	3.81E+05
	颗粒干沉降	5.15E+04	6.70E+04	7.38E+04	1.16E+05	8.23E+04	1.13E+06	1.03E+05	2.89E+05
	总过程	9.14E+05	1.00E+06	9.99E+05	1.12E+06	1.14E+06	3.55E+06	1.55E+06	2.05E+06
	扩散	7.86E+05	8.03E+05	7.96E+05	8.04E+05	8.36E+05	8.26E+05	9.48E+05	9.69E+05
土壤-水体	土壤流失	3.61E+01	7.89E+02	4.53E+02	1.27E+03	7.60E+03	5.80E+03	1.06E+05	1.09E+05
	雨水径流	2.73E+03	1.40E+04	9.64E+03	1.49E+04	3.62E+04	2.96E+04	1.13E+05	1.28E+05
沉积物-水体	总过程	2.77E+03	1.48E+04	1.01E+04	1.62E+04	4.38E+04	3.54E+04	2.19E+05	2.37E+05
	扩散	7.69E+03	3.94E+04	2.72E+04	4.20E+04	1.02E+05	8.35E+04	3.19E+05	3.59E+05
	再悬浮	6.79E+01	1.48E+03	8.51E+02	2.39E+03	1.43E+04	1.09E+04	1.99E+05	2.05E+05
	总过程	7.76E+03	4.08E+04	2.80E+04	4.44E+04	1.16E+05	9.44E+04	5.18E+05	5.64E+05

续上表

相	过程	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	比
水体-沉积物	扩散	7.69E+03	3.94E+04	2.72E+04	4.20E+04	1.02E+05	8.35E+04	3.19E+05	3.59E+05
	沉降	1.36E+02	2.97E+03	1.71E+03	4.80E+03	2.86E+04	2.18E+04	3.99E+05	4.10E+05
大气-不透水层	总过程	7.82E+03	4.23E+04	2.89E+04	4.68E+04	1.31E+05	1.05E+05	7.18E+05	7.70E+05
	扩散	1.05E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08
	气相湿沉降	1.98E+04	1.02E+05	7.01E+04	1.08E+05	2.63E+05	2.15E+05	8.22E+05	9.27E+05
	颗粒湿沉降	1.52E+05	1.98E+05	2.18E+05	3.42E+05	2.43E+05	3.35E+06	3.05E+05	8.53E+05
	颗粒干沉降	1.15E+05	1.50E+05	1.65E+05	2.59E+05	1.84E+05	2.54E+06	2.31E+05	6.47E+05
不透水层-大气	总过程	1.06E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.13E+08	1.13E+08	1.18E+08	1.13E+08	1.14E+08
	扩散	1.05E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08
不透水层-水体	雨水冲刷	1.26E+06	1.68E+06	1.83E+06	2.90E+06	2.53E+06	2.80E+07	9.94E+06	1.47E+07
	扩散	3.48E+07	1.56E+08	1.53E+08	1.57E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08
大气-植物	气相湿沉降	3.73E+03	1.91E+04	1.32E+04	2.04E+04	4.96E+04	4.06E+04	1.55E+05	1.75E+05
	颗粒湿沉降	2.87E+04	3.73E+04	4.10E+04	6.43E+04	4.58E+04	6.30E+05	5.74E+04	1.61E+05
植物-大气	颗粒干沉降	1.09E+05	1.41E+05	1.56E+05	2.44E+05	1.74E+05	2.39E+06	2.18E+05	6.09E+05
	总过程	3.49E+07	1.56E+08	1.53E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.61E+08	1.59E+08	1.59E+08
植物-土壤	扩散	3.48E+07	1.56E+08	1.53E+08	1.57E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08
	冠层滴下	2.59E+04	4.51E+04	4.34E+04	6.78E+04	7.63E+04	5.36E+05	1.70E+05	2.68E+05
水平流动过程	蜡侵蚀	4.93E+02	1.08E+04	6.18E+03	1.74E+04	1.04E+05	7.92E+04	1.45E+06	1.49E+06
	凋落物	1.05E+01	1.48E+02	8.80E+01	2.26E+02	1.25E+03	9.61E+02	1.68E+04	1.73E+04
降解反应过程	总过程	2.64E+04	5.60E+04	4.97E+04	8.54E+04	1.81E+05	6.17E+05	1.63E+06	1.77E+06
	降解	1.18E+08	1.18E+08	1.18E+08	1.19E+08	1.18E+08	1.24E+08	1.18E+08	1.19E+08

续上表

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]花
大气-水体	扩散	8.25E+05	7.92E+05	8.44E+05	8.44E+05	8.43E+05	8.45E+05	8.45E+05	8.45E+05
	气相湿沉降	1.72E+05	6.04E+04	8.02E+06	6.23E+06	2.17E+06	3.19E+07	2.54E+07	4.02E+07
	颗粒湿沉降	1.09E+05	9.43E+05	3.98E+07	3.98E+07	1.53E+05	2.23E+07	2.23E+07	2.23E+07
	颗粒干沉降	8.25E+04	7.16E+05	3.02E+07	3.02E+07	1.16E+05	1.69E+07	1.69E+07	1.69E+07
	<u>总过程</u>	1.19E+06	2.51E+06	7.89E+07	7.71E+07	3.28E+06	7.21E+07	6.55E+07	8.03E+07
水体-大气	扩散	8.25E+05	7.92E+05	8.44E+05	8.44E+05	8.43E+05	8.45E+05	8.45E+05	8.45E+05
大气-土壤	扩散	1.07E+06	8.87E+05	5.82E+06	5.35E+06	3.35E+06	7.65E+06	7.44E+06	7.83E+06
	气相湿沉降	6.55E+05	2.31E+05	3.06E+07	2.38E+07	8.27E+06	1.22E+08	9.69E+07	1.54E+08
	颗粒湿沉降	4.15E+05	3.60E+06	1.52E+08	1.52E+08	5.84E+05	8.53E+07	8.53E+07	8.53E+07
	颗粒干沉降	3.15E+05	2.73E+06	1.15E+08	1.15E+08	4.43E+05	6.47E+07	6.47E+07	6.47E+07
	<u>总过程</u>	2.46E+06	7.45E+06	3.04E+08	2.97E+08	1.27E+07	2.80E+08	2.54E+08	3.11E+08
土壤-大气	扩散	1.07E+06	8.87E+05	5.82E+06	5.35E+06	3.35E+06	7.65E+06	7.44E+06	7.83E+06
土壤-水体	土壤流失	9.27E+05	2.54E+05	3.37E+07	4.14E+07	1.58E+07	1.06E+09	8.45E+08	8.45E+08
	雨水径流	2.02E+05	7.12E+04	9.45E+06	7.34E+06	2.55E+06	3.76E+07	2.99E+07	4.74E+07
	<u>总过程</u>	1.13E+06	3.25E+05	4.31E+07	4.88E+07	1.83E+07	1.10E+09	8.75E+08	8.93E+08
沉积物-水体	扩散	5.69E+05	2.01E+05	2.66E+07	2.07E+07	7.19E+06	1.06E+08	8.42E+07	1.33E+08
	再悬浮	1.74E+06	4.76E+05	6.32E+07	7.78E+07	2.97E+07	2.00E+09	1.59E+09	1.59E+09
	<u>总过程</u>	2.31E+06	6.77E+05	8.99E+07	9.85E+07	3.69E+07	2.11E+09	1.67E+09	1.72E+09

续上表

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]芘	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并[1,2,3-cd]芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]花
水体-沉积物	扩散	5.69E+05	2.01E+05	2.66E+07	2.07E+07	7.19E+06	1.06E+08	8.42E+07	1.33E+08
	沉降	3.49E+06	9.55E+05	1.27E+08	1.56E+08	5.95E+07	4.01E+09	3.18E+09	3.18E+09
大气-不透水层	总过程	4.06E+06	1.16E+06	1.53E+08	1.77E+08	6.67E+07	4.11E+09	3.27E+09	3.32E+09
	扩散	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08
	气相湿沉降	1.47E+06	5.17E+05	6.86E+07	5.33E+07	1.85E+07	2.73E+08	2.17E+08	3.44E+08
	颗粒湿沉降	9.31E+05	8.07E+06	3.41E+08	3.41E+08	1.31E+06	1.91E+08	1.91E+08	1.91E+08
不透水层-大气	颗粒干沉降	7.06E+05	6.12E+06	2.58E+08	2.58E+08	9.93E+05	1.45E+08	1.45E+08	1.45E+08
	总过程	1.15E+08	1.27E+08	7.80E+08	7.64E+08	1.33E+08	7.21E+08	6.65E+08	7.92E+08
不透水层-水体	扩散	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08	1.12E+08
	雨水冲刷	7.26E+07	8.42E+07	5.16E+09	5.71E+09	1.12E+09	7.61E+10	6.08E+10	6.08E+10
大气-植物	扩散	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08
	气相湿沉降	2.76E+05	9.74E+04	1.29E+07	1.00E+07	3.49E+06	5.15E+07	4.09E+07	6.48E+07
植物-大气	颗粒湿沉降	1.75E+05	1.52E+06	6.42E+07	6.42E+07	2.46E+05	3.60E+07	3.60E+07	3.60E+07
	颗粒干沉降	6.65E+05	5.77E+06	2.43E+08	2.43E+08	9.35E+05	1.37E+08	1.37E+08	1.37E+08
植物-土壤	总过程	1.59E+08	1.66E+08	4.79E+08	4.76E+08	1.63E+08	3.82E+08	3.72E+08	3.95E+08
	扩散	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08	1.58E+08
水平流动过程	冠层滴下	3.61E+05	1.29E+06	6.17E+07	5.94E+07	2.99E+06	7.00E+07	6.15E+07	8.06E+07
	蜡侵蚀	1.26E+07	3.46E+06	4.59E+08	5.65E+08	2.16E+08	1.45E+10	1.15E+10	1.15E+10
降解反应过程	凋落物	1.46E+05	3.98E+04	5.29E+06	6.50E+06	2.48E+06	1.67E+08	1.32E+08	1.32E+08
	总过程	1.32E+07	4.79E+06	5.26E+08	6.31E+08	2.21E+08	1.48E+10	1.17E+10	1.17E+10
降解反应过程		1.20E+08	1.32E+08	7.01E+08	7.01E+08	1.20E+08	4.45E+08	4.45E+08	4.45E+08

表 4.8 PAHs 在各介质中的迁移转化速率

相	迁移速率	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	比	单位: mol/h
										Unit: mol/h
大气-水体	扩散	0.141	0.118	0.055	0.127	0.471	0.055	0.165	0.163	
	气相湿沉降	0.001	0.002	0.001	0.003	0.019	0.002	0.020	0.022	
	颗粒湿沉降	0.008	0.004	0.002	0.008	0.018	0.029	0.007	0.020	
	颗粒干沉降	0.006	0.003	0.002	0.006	0.014	0.022	0.006	0.015	
	总过程	0.156	0.128	0.061	0.144	0.522	0.109	0.198	0.219	
水体-大气	扩散	0.387	0.261	0.156	0.410	0.803	0.794	0.680	0.879	
大气-土壤	扩散	0.359	0.150	0.078	0.159	0.527	0.062	0.193	0.194	
	气相湿沉降	0.004	0.008	0.003	0.010	0.074	0.007	0.075	0.083	
	颗粒湿沉降	0.031	0.016	0.010	0.030	0.068	0.113	0.028	0.076	
	颗粒干沉降	0.024	0.013	0.007	0.023	0.052	0.085	0.021	0.058	
	总过程	0.417	0.187	0.098	0.222	0.722	0.268	0.317	0.410	
土壤-大气	扩散	0.419	0.172	0.094	0.193	0.364	0.157	0.104	0.121	
土壤-水体	土壤流失	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.012	0.014	
	雨水径流	0.001	0.003	0.001	0.004	0.016	0.006	0.012	0.016	
	总过程	0.001	0.003	0.001	0.004	0.019	0.007	0.024	0.030	
	扩散	0.009	0.015	0.007	0.024	0.087	0.073	0.264	0.384	
沉积物-水体	再悬浮	0.000	0.001	0.000	0.001	0.012	0.010	0.165	0.219	
	总过程	0.009	0.016	0.007	0.025	0.099	0.083	0.429	0.602	

(续上表)

相	过程	萘	芘	二氢芘	芴	菲	蒽	荧蒽	比
水体-沉积物	扩散	0.010	0.016	0.007	0.027	0.110	0.091	0.267	0.388
	沉降	0.000	0.001	0.000	0.003	0.031	0.024	0.335	0.443
大气-不透水层	总过程	0.010	0.018	0.008	0.030	0.140	0.115	0.602	0.831
	扩散	47.985	20.903	10.959	22.194	70.612	8.444	22.841	22.361
	气相湿沉降	0.009	0.019	0.007	0.021	0.166	0.016	0.168	0.185
	颗粒湿沉降	0.069	0.037	0.021	0.068	0.153	0.252	0.062	0.170
	颗粒干沉降	0.053	0.028	0.016	0.051	0.116	0.191	0.047	0.129
不透水层-大气	总过程	48.116	20.987	11.003	22.334	71.047	8.904	23.118	22.845
	扩散	47.506	20.663	10.819	21.750	69.413	7.037	21.122	20.053
不透水层-水体	雨水冲刷	0.567	0.311	0.177	0.564	1.571	1.758	1.875	2.626
	扩散	15.858	29.191	14.954	31.180	99.724	11.924	32.264	31.586
大气-植物	气相湿沉降	0.002	0.004	0.001	0.004	0.031	0.003	0.032	0.035
	颗粒湿沉降	0.013	0.007	0.004	0.013	0.029	0.048	0.012	0.032
	颗粒干沉降	0.050	0.026	0.015	0.048	0.109	0.180	0.044	0.122
	总过程	15.922	29.228	14.974	31.245	99.894	12.155	32.352	31.774
	扩散	15.909	29.215	14.968	31.225	99.711	12.098	31.558	30.963
植物-大气	冠层滴下	0.012	0.008	0.004	0.013	0.048	0.041	0.034	0.053
植物-土壤	蜡侵蚀	0.000	0.002	0.001	0.003	0.065	0.006	0.289	0.291
	凋落物	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003
水平流动过程	总过程	0.012	0.010	0.005	0.017	0.114	0.047	0.326	0.347
		53.917	22.097	11.593	23.508	74.678	9.331	24.178	23.857

(续上表)

各相降解速率	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	芘	蒹蒹	芘
大气	47.725	6.046	3.172	6.432	20.432	2.553	2.140	2.112	2.112
水体	0.337	0.179	0.082	0.297	1.268	1.047	1.245	1.767	1.767
土壤	0.009	0.023	0.007	0.042	0.453	0.151	0.515	0.606	0.606
沉积物	0.001	0.002	0.001	0.005	0.041	0.032	0.173	0.229	0.229
植物	0.001	0.003	0.001	0.003	0.069	0.010	0.468	0.464	0.464
膜	0.073	0.013	0.007	0.020	0.063	0.109	0.121	0.166	0.166
各相停留时间 (h)	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	芘	蒹蒹	芘
大气	11.5	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	19.9	19.9	19.9
水体	245.3	793.7	793.7	793.7	793.7	793.7	2453.1	2453.1	2453.1
土壤	2453.1	7936.5	7936.5	7936.5	7936.5	7936.5	24531.0	24531.0	24531.0
沉积物	7936.5	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	79365.1	79365.1	79365.1
植物	15.4	47.6	47.6	57.4	49.8	32.3	31.0	31.6	31.6
膜	15.4	47.6	47.6	57.4	49.8	32.3	31.0	31.6	31.6

(续上表)

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并[1,2,3-cd]芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气-水体	扩散	0.033	0.038	0.005	0.003	0.023	0.004	0.002	0.004
	气相湿沉降	0.007	0.003	0.049	0.020	0.058	0.149	0.061	0.181
	颗粒湿沉降	0.004	0.045	0.243	0.130	0.004	0.104	0.053	0.101
	颗粒干沉降	0.003	0.034	0.184	0.099	0.003	0.079	0.041	0.076
	<u>总过程</u>	0.047	0.119	0.482	0.252	0.088	0.336	0.157	0.362
水体-大气	扩散	0.189	0.731	0.015	0.007	0.025	0.000	0.000	0.001
	扩散	0.043	0.042	0.036	0.017	0.090	0.036	0.018	0.035
大气-土壤	气相湿沉降	0.026	0.011	0.187	0.078	0.223	0.568	0.232	0.692
	颗粒湿沉降	0.016	0.171	0.929	0.497	0.016	0.397	0.204	0.385
	颗粒干沉降	0.012	0.130	0.705	0.377	0.012	0.302	0.155	0.292
	<u>总过程</u>	0.097	0.354	1.856	0.969	0.341	1.303	0.608	1.404
土壤-大气	扩散	0.013	0.041	0.012	0.005	0.009	0.000	0.000	0.000
	土壤流失	0.011	0.012	0.068	0.036	0.043	0.048	0.023	0.050
土壤-水体	雨水径流	0.002	0.003	0.019	0.006	0.007	0.002	0.001	0.003
	<u>总过程</u>	0.014	0.015	0.087	0.042	0.050	0.050	0.024	0.053
沉积物-水体	扩散	0.128	0.182	0.471	0.178	0.205	0.060	0.028	0.098
	再悬浮	0.392	0.432	1.120	0.670	0.846	1.138	0.537	1.170
	<u>总过程</u>	0.519	0.613	1.591	0.847	1.051	1.198	0.566	1.268

(续上表)

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
水体-沉积物	扩散	0.130	0.185	0.480	0.181	0.209	0.062	0.029	0.100
	沉降	0.799	0.881	2.284	1.367	1.728	2.328	1.099	2.393
	总过程	0.929	1.066	2.764	1.549	1.937	2.389	1.128	2.494
大气-不透水层	扩散	4.435	5.310	0.684	0.366	3.015	0.522	0.268	0.505
	气相湿沉降	0.058	0.025	0.419	0.174	0.499	1.273	0.519	1.551
	颗粒湿沉降	0.037	0.383	2.081	1.113	0.035	0.890	0.457	0.862
不透水层-水体	颗粒干沉降	0.028	0.290	1.579	0.845	0.027	0.676	0.347	0.654
	总过程	4.558	6.008	4.762	2.498	3.577	3.361	1.590	3.572
	扩散	2.694	3.354	0.096	0.046	0.314	0.005	0.003	0.006
大气-植物	雨水冲刷	1.747	2.524	4.448	2.338	3.133	3.223	1.524	3.424
	扩散	6.265	7.500	0.966	0.517	4.260	0.737	0.378	0.713
	气相湿沉降	0.011	0.005	0.079	0.033	0.094	0.240	0.098	0.292
植物-大气	颗粒湿沉降	0.007	0.072	0.392	0.210	0.007	0.168	0.086	0.162
	颗粒干沉降	0.026	0.274	1.487	0.796	0.025	0.636	0.326	0.616
	总过程	6.309	7.851	2.923	1.555	4.385	1.780	0.888	1.783
植物-土壤	扩散	5.183	7.418	0.371	0.166	1.154	0.009	0.006	0.012
	冠层滴下	0.012	0.061	0.145	0.062	0.022	0.004	0.002	0.006
	蜡侵蚀	0.415	0.162	1.078	0.594	1.573	0.867	0.431	0.865
水平流动过程	凋落物	0.005	0.002	0.012	0.007	0.018	0.010	0.005	0.010
	总过程	0.431	0.225	1.236	0.664	1.612	0.882	0.439	0.881
		4.737	6.251	4.282	2.292	3.238	2.074	1.064	2.007

(续上表)

各相降解速率	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	0.419	0.553	0.379	0.203	0.287	0.184	0.094	0.178
水体	1.209	1.476	3.828	1.923	2.361	2.417	1.142	2.614
土壤	0.502	0.522	2.993	1.586	1.895	2.134	1.022	2.232
沉积物	0.410	0.452	1.173	0.701	0.886	1.191	0.563	1.225
植物	0.695	0.208	1.316	0.725	1.619	0.889	0.444	0.890
膜	0.118	0.130	0.218	0.114	0.130	0.133	0.063	0.142
各相停留时间 (h)	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
水体	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1
土壤	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0
沉积物	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1
植物	29.7	39.0	40.8	40.8	48.3	48.5	48.3	48.3
膜	29.7	39.0	40.8	40.8	48.3	48.5	48.3	48.3

4.2 模拟验证

将表4.6中的模拟值与相关文献中的实测值（胡雄星, 2005；郭红连, 2005；孙小静, 2008；程书波, 2007；程书波, 2008；欧冬妮, 2008）进行对比，如图4.2所示。

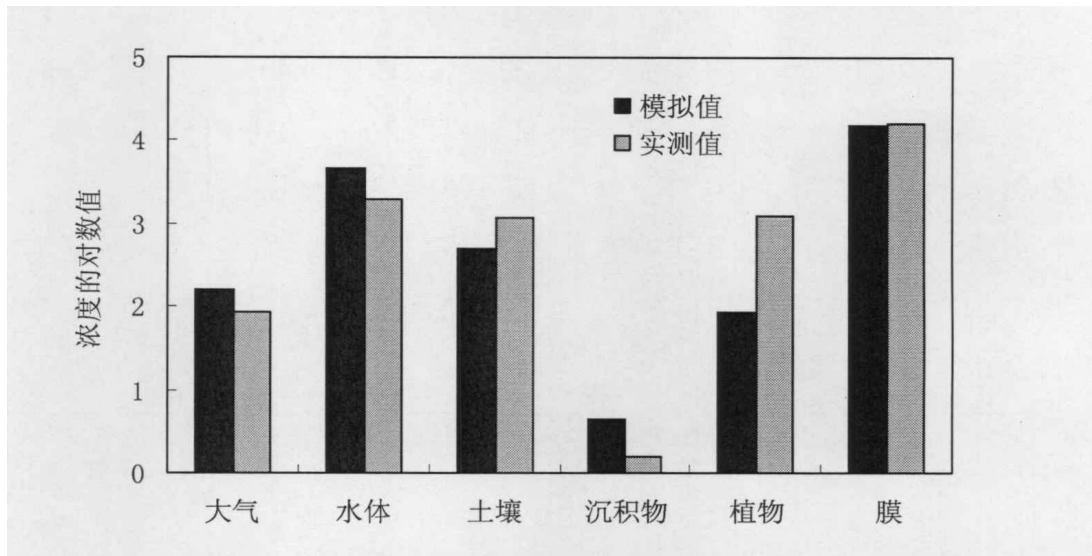


图4.2 各介质中PAHs浓度模拟值与文献实测值的比较

Fig 4.2 Comparison between calculated and measured concentration of PAHs in multimedia

相关文献中的实测值均取平均值，考虑到区域的复杂性使模型受到多种因素和不确定性的影响，模拟结果与实测值在同一数量级内均认为合理。本次模拟误差除植物相略高于一个对数，其余各介质均控制在0.5个对数范围内，表明模拟值与实测值具有较好的一致性，验证了模型的有效性。

4.3 模型灵敏度分析

为提高模型的准确性和可靠性，通常采用模型来确定输入参数对输出结果的相对贡献，即定量分析各参数的敏感性，将每个参数的s值按递减次序将它们排序，便能确定最敏感的参数。敏感性s可由式(6)得出(Mackay,1991):

$$S = [(Y_{1.01} - Y_{1.0}) / Y_{1.0}] / [(X_{1.01} - X_{1.0}) / X_{1.0}] \quad (6)$$

式中： $X_{1.01}$ 表示输入量增加1%，即参数取值为其均值的101%， $Y_{1.01}$ 、 $Y_{1.0}$ 分别为参数取均值的1.01、1.0倍时模型的输出结果。

根据已有的相关研究经验，关键参数的筛选标准为 $S > 0.2$ 。灵敏度分析结果显示，饱和蒸汽压、辛醇-水分配系数、熔点、降水速率、风速、叶面积指数等参数对PAHs在各相中的分配有较大影响。对于这些参数如果能够取得尽量精确和可靠的资料，那将使得整个区域的模拟结果更加准确，可为区域风险评价提供数据支持。

4.4 模拟结果分析

对比图4.1与表4.7,可以看出PAHs的浓度分布为不透水层上的膜>沉积物>土壤>植物>水体>大气,膜中最高,大气中最低。而质量分布却是沉积物>土壤>水体>大气>植物>不透水层上的膜,沉积物和土壤中的PAHs占据了总量的94.4%,并且PAHs在沉积物和土壤中的滞留时间最长,这说明PAHs通过大气排放进入环境系统后,沉积物和土壤成为其主要的归宿,这与Diamond等的研究结果相符合。与沉积物、土壤不同,膜中的PAHs总量虽然最少,但是浓度却最高,说明膜对PAHs具有极强的吸附能力,这与膜具有巨大的比表面积有关。

PAHs各组分在各介质中的质量分布随着分子量的增大而有所不同(图4.3),萘、苊、二氢苊和芴多分布在大气中,菲和葱多分布在土壤中,而4、5、6环PAHs则主要分布在沉积物和土壤中。

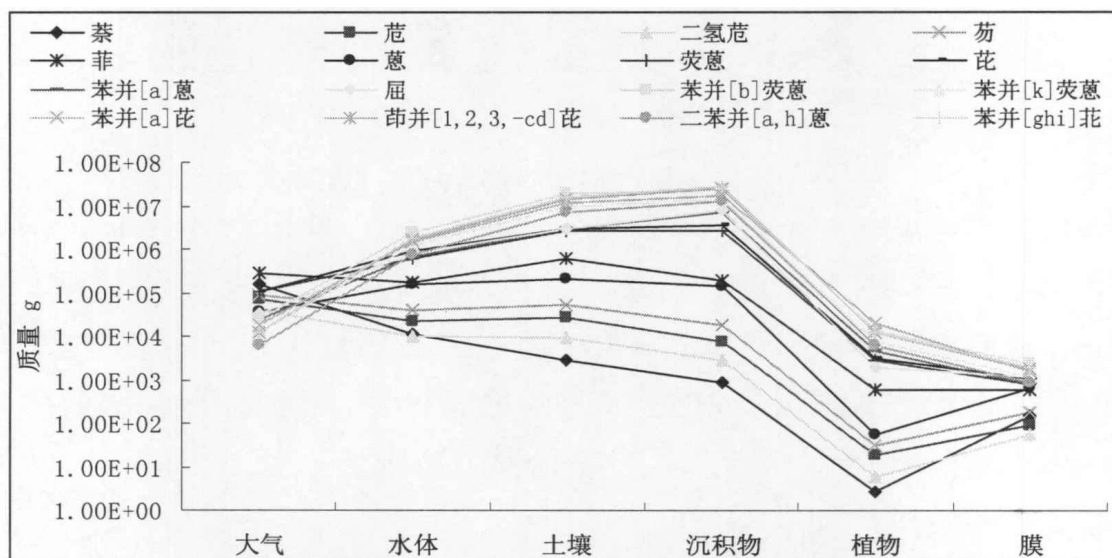


图 4.3 不同介质中 PAHs 各组分的质量分布

Fig 4.3 The PAH compounds burden in multimedia

分析表 4.8 中 PAHs 在各介质中的停留时间,可发现 16 种 PAHs 的持久性均在沉积物中最高,其次为土壤,再次为水体,在大气中的停留时间均不超过 1 天,原因主要是大气中平流输出通量非常大,且 PAHs 在大气中的半衰期比较短,容易被降解。

通过分析表 4.8 中 PAHs 各组分的环境行为特点,可将 PAHs 分为三组:第一组包括萘、苊、二氢苊、芴、菲、葱;第二组包括荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈;第三组包括苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并芘、二苯并[ah]葱、苯并[ghi]芘。每组选一个组分进行图例说明,即菲、苯并[a]蒽、苯并[a]芘。

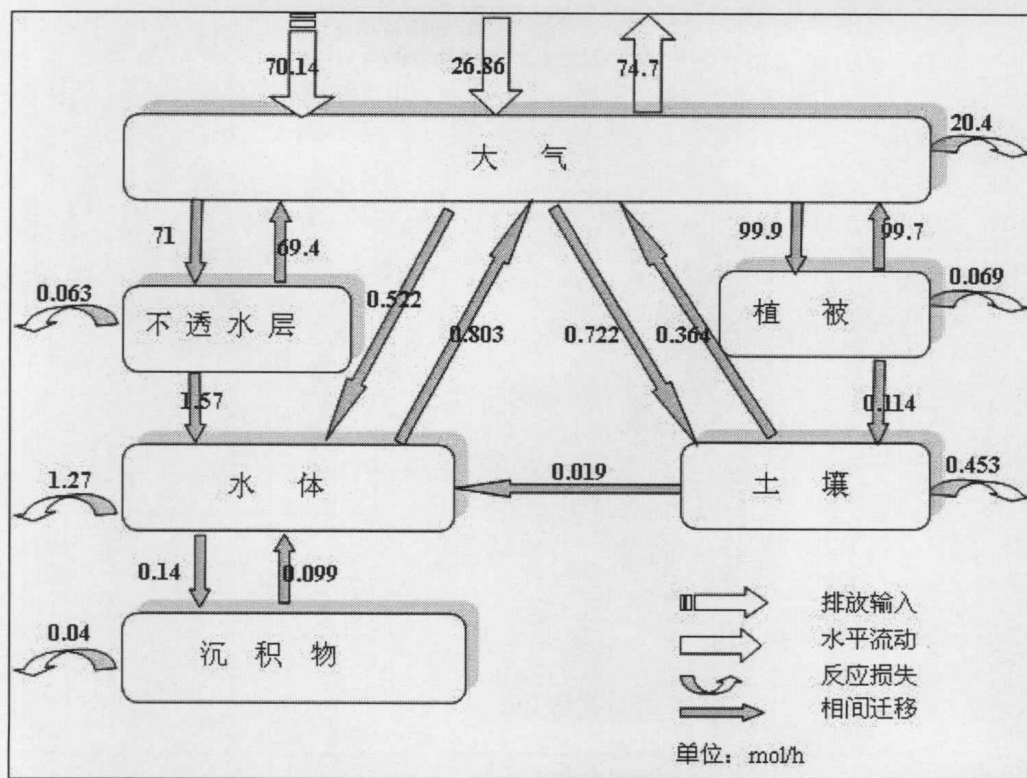


图 4.4 菲的多介质迁移归宿模拟

Fig 4.4 Estimated rates of chemical movement and transformation of Phe

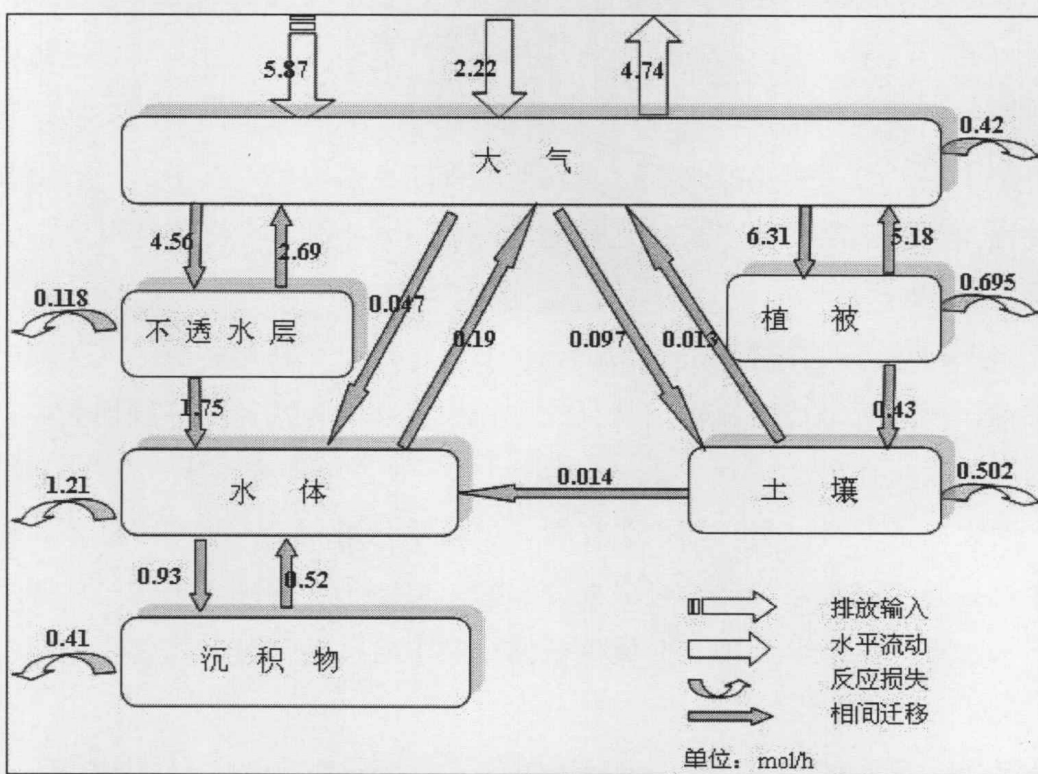


图 4.5 苯并[a]蒽的多介质迁移归宿模拟

Fig 4.5 Estimated rates of chemical movement and transformation of BaA

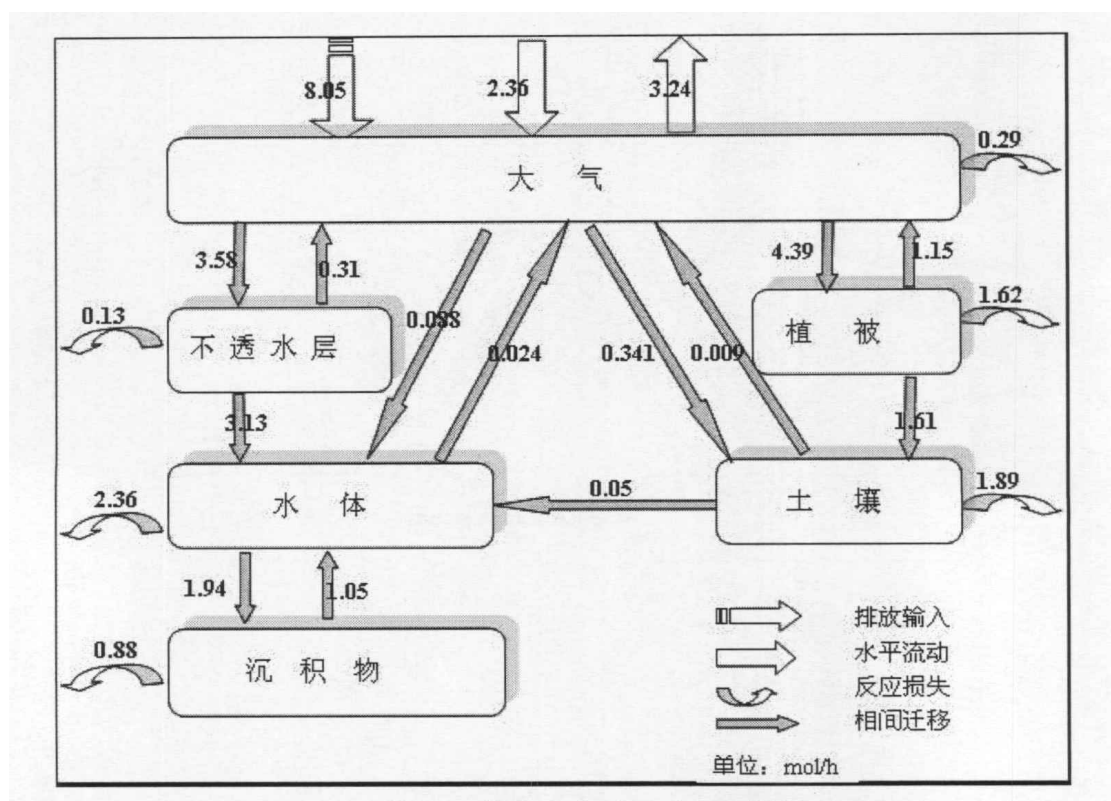


图 4.6 本并[a]比的多介质迁移归宿模拟

Fig 4.6 Estimated rates of chemical movement and transformation of BaP

以菲为代表的第二组 PAHs 组分 (图 4.4)，直接排放输入是其最主要的来源，而大气相的平流输出和反应降解是其损失的主要途径，且尤其以平流输出为主。在各介质间的迁移过程中，大气与植被、不透水层上的膜的交换通量最为显著，主要通过气相扩散来进行，其他过程通量都很小，其中另一较明显的迁移过程为不透水层中的 PAHs 通过雨水冲刷进入水体，并最终通过扩散、沉降埋藏于沉积物中。

以苯并[a]蒽为代表的第二组 PAHs 组分 (图 4.5)，直接排放输入仍然是其主要来源，但主要通过平流输出从系统中损失，其次为水体中降解损失，其他各相的降解损失比较小，但与第一组相比，其所占比例明显增大。大气与植被、不透水层之间的交换通量仍然最为显著，但与第一组相比，气相扩散不再是主要途径。并且与第一组相比，有更大比例的 PAHs 被吸附在不透水层的膜上，随着雨水冲刷进入水体当中。而被植被捕捉的 PAHs 通过叶片侵蚀、凋落等途径进入到土壤中。

以苯并[a]芘为代表的第三组 PAHs 组分 (图 4.6)，与一、二组相类似，直接排放输入仍然是其主要输入途径，平流输出为主要损失途径，而不同的是，水体、植被、土壤相中降解损失的比例明显增大，在大气中降解损失明显减少。大气与植被、不透水层间的交换通量仍然位居第一第二，但从不透水层迁移到

水体的通量增加明显，几乎与大气-不透水层间的通量相持平。

通过对 PAHs 的迁移转化分析，可以看出，对于所有的 PAHs 组分，直接排放均为主要的输入途径，平流输出为主要的损失途径。但随着环数的增加，PAHs 在水体、植被、土壤中降解损失所占的比例逐渐增大，而在大气中降解损失明显减少。对所有 PAHs 组分，大气与植被、不透水层间的交换通量均最显著，大气中 PAHs 通过扩散、干湿沉降等过程迁移到植被与不透水层，植被与不透水层中的 PAHs 通过扩散再返回到大气中，低环 PAHs 容易被“反射”回大气中，从而通过平流及大气中降解损失，而高环 PAHs 被“反射”回大气的程度较弱，更容易被吸附在不透水层的膜上，随着雨水冲刷进入水体，使得不透水层与水体间的通量逐渐增加。

与 Diamond (2001)、孙慧超 (2005) 等的模拟相对比，发现在其研究系统中大气与不透水层间的通量占据首要地位，而本研究有所不同，大气与植被间的通量要略大于不透水层，这与模型所模拟的地区环境中参数取值有关。通过前面的灵敏度分析可知，叶面积指数 (LAI) 对模型模拟的结果有较大影响，本文中 LAI 取值比其他应用 MUM 模拟的研究中要大，因此本研究中植被在整个环境系统中的作用更加突出，

4.5 小结

通过应用模型 MUM 模拟上海地区 PAHs 在多介质中的迁移归趋，得到 PAHs 在各介质中的浓度、质量、停留时间以及介质间的迁移转化通量，将模拟值与实测值相比对，证实 MUM 模型在上海地区具有有效性，从而对 PAHs 在城市环境中的环境行为有了更直观的认识。

模拟发现，PAHs 主要累积在沉积物与土壤中，但在不透水层的膜中浓度达到最大；PAHs 在沉积物、土壤和水体中的停留时间最长；直接排放到大气是 PAHs 进入环境系统的主要途径，而平流输出则是 PAHs 在系统中损失的主要途径，但随着环数的增加，PAHs 在水体、植被、土壤中降解损失所占的比例逐渐增大，而在大气中降解损失明显减少；从大气向植被及不透水层的迁移通量最为显著。PAHs 组分的不透水层向水体的迁移通量随着环数的增加而增加。

第五章 典型区大气悬浮颗粒物 PAHs 污染特征

5.1 TSP 浓度特征

如图 5.1 所示, 不同功能区大气中悬浮颗粒物含量有所不同, 总体情况为 $355\text{--}866\mu\text{g}/\text{m}^3$, 以外环最高, 绿化文教区最低, 这与外环区大型运输车辆往来频繁有关, 但均高于我国环境空气质量标准(GB3095-1996)中的二级标准(日均值 $<0.3\text{ mg}/\text{m}^3$)。商业区前后两次采样采集的 TSP 差别显著, 对比前后两次采样时的天气状况, 第一次采样时阴天, 有雾且风力不大, 第二次晴天, 风力较强, 这说明空气中总悬浮颗粒物的含量与气象条件有关, 空气对流较弱时, 悬浮颗粒物不能得到有效地扩散从而导致含量升高。除商业区外, 其他功能区第二次采样时悬浮颗粒物含量均高于第一次, 这与进入采暖期后由于燃煤向大气中排放颗粒物增多有关。

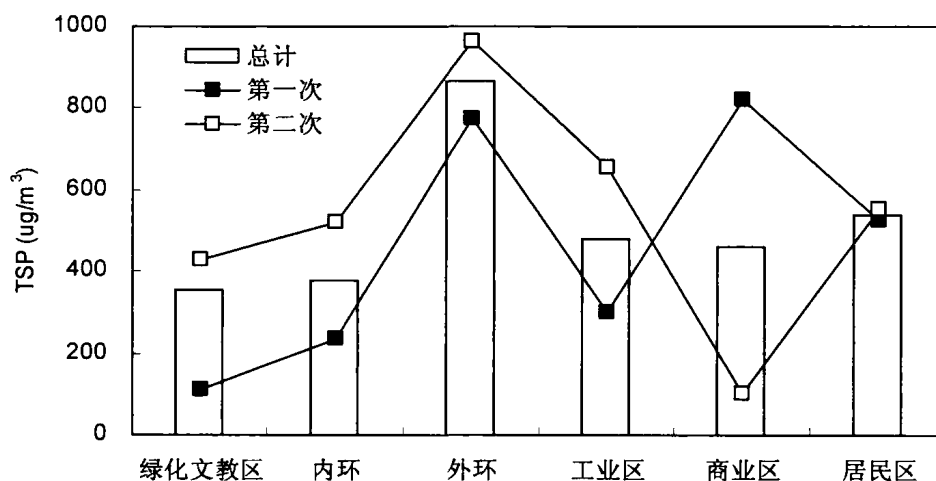


图 5.1 不同功能区 TSP 含量差异

Fig 5.1 The concentration of TSP in various functional areas

5.2 大气悬浮颗粒物 PAHs 含量水平

大气悬浮颗粒物中PAHs总量在 $119.85\text{--}237.84\text{ ng}/\text{m}^3$, 平均值为 $175.65\text{ ng}/\text{m}^3$ 。同国内外其他城市相比较, 普遍低于国内其他城市PAHs含量: 北京地区TSP中PAHs为 $0.29\text{--}1184.48\text{ ng}/\text{m}^3$, 均值为 $239.44\text{ ng}/\text{m}^3$ (张树才, 2007); 南京市气溶胶中PAHs的总浓度在 $19.73\text{--}497.40\text{ ng}/\text{m}^3$, 均值为 $270.36\text{ ng}/\text{m}^3$ (牛红云, 2005); 与大连、天津等沿海城市基本持平, 大连为 $168\text{ ng}/\text{m}^3$ (万显烈, 1998); 天津大港地区为 $169\text{ ng}/\text{m}^3$ (朱坦, 1998)。但普遍高于国外城市PAHs含量: 希腊为 $44.3\text{--}129.2\text{ ng}/\text{m}^3$, 平均为 $79.3\text{ ng}/\text{m}^3$ (Tsapakis, 2005); 芝加哥为 $428\pm 240\text{ ng}/\text{m}^3$

(Odabasia, 1999), 雅加达含量为 $61.06\text{ng}/\text{m}^3$ (Panthe,1999), 韩国汉城为 $109\text{ng}/\text{m}^3$ (Soo, 2000)。

从PAHs各组分含量来看(图5.2), 萘含量最高, 其次为菲, 高环PAHs含量较低。其中苯并[a]芘的含量为 $5.74\text{ng}/\text{m}^3$ 。除校园中萘含量为最高外, 各功能区PAHs各组分含量分布基本保持一致(图5.3)。通过图5.4可以看出, 各功能区中PAHs含量均以3、4环为主, 5环次之, 6环含量最低。

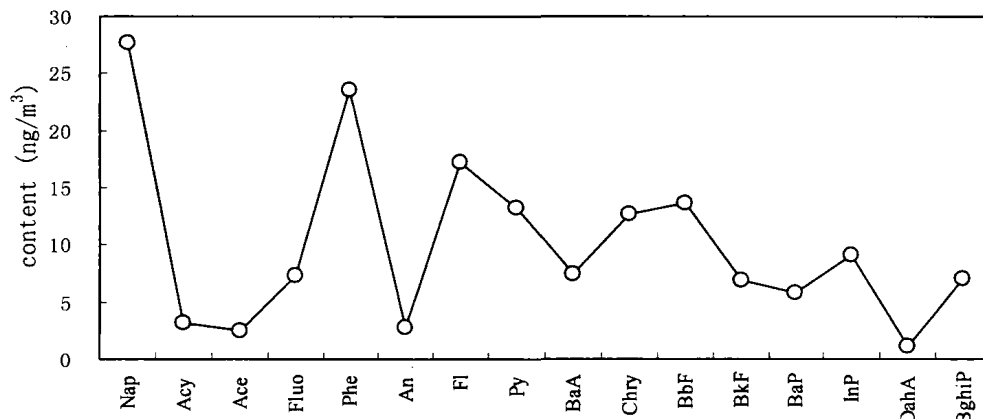


图 5.2 TSP 中 PAHs 各组分的含量

Fig 5.2 The PAHs content in TSP

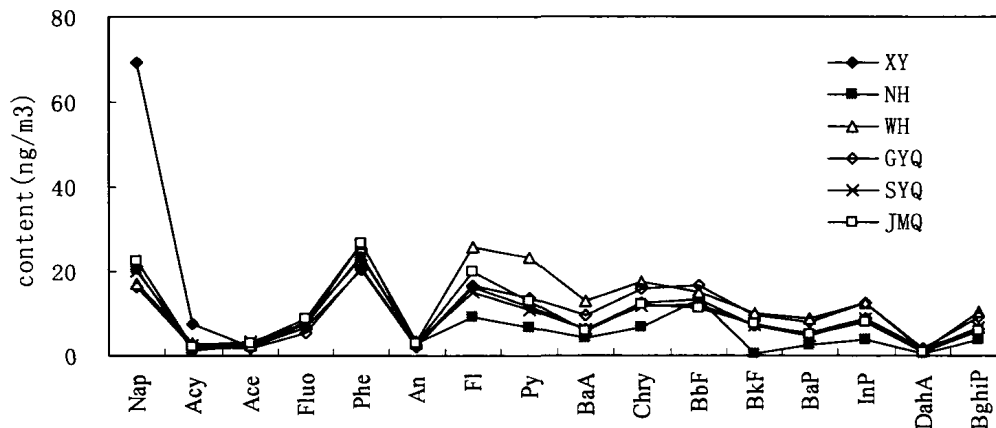


图 5.3 不同功能区 PAHs 各组分含量变化

Fig 5.3 The PAHs content in various functional areas

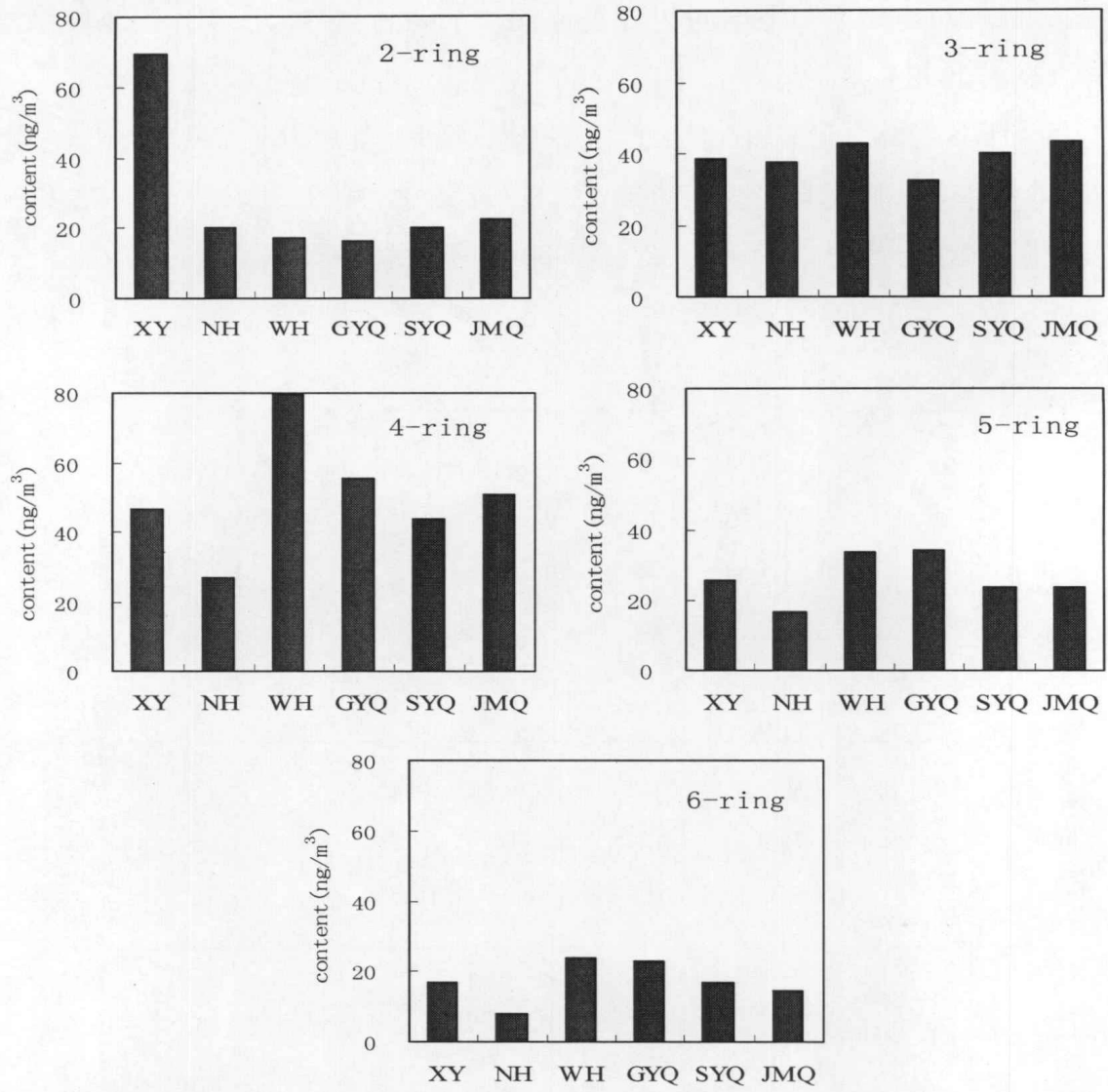


图 5.4 不同环数的 PAHs 各功能区含量差异

Fig 5.4 The PAHs content of different rings in various functional areas

5.3 大气悬浮颗粒物 PAHs 空间分布

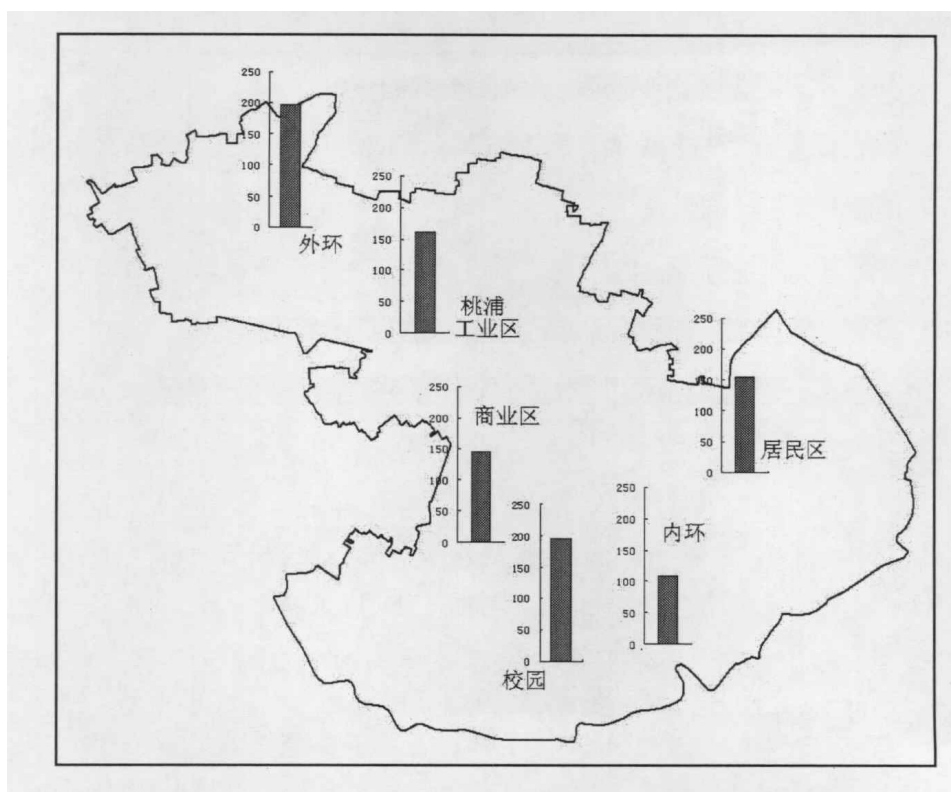


图 5.5 总悬浮颗粒物 PAHs 的空间分布特征

Fig 5.5 The space changes of PAHs in TSP

从大气悬浮颗粒物中 PAHs 的空间分布特征（图 5.5）来看，空间分布差异不大，略有从外环逐渐向内环降低的趋势。这与各采样点周围的环境有关。外环机动车往来频繁，且越靠近郊区，民用燃煤的消耗量越大，从而空气中 PAHs 含量增大。从外环到内环距离较远，从外环随大气平流运输而来的 PAHs 在迁移过程中随着颗粒物沉降而降落到地面上，因此对内环的空气影响较小。校园区出现了 PAHs 含量的一个高值，接近与外环区的含量，通过分析周围的环境，认为这与校园后门枣阳路的饮食流动摊点有关。枣阳路上聚集了大量的饮食外卖摊点，其中烧烤类、炒饭类居多，流动摊点所使用的燃料为液化气，燃烧后的烟气没有经过任何处理直接进入空气中，并且由于摊点的任意设置，造成道路交通拥堵，车辆通常均处于低速行驶状态，排放的汽车尾气中 PAHs 含量更高。两者共同造成了原本含量应最低的校园出现了高含量的 PAHs。

5.4 PAHs 来源初判

运用特征比值法对 6 个功能区大气悬浮颗粒物中 PAHs 进行来源判别。通常低分子量组分多来源于低至中温的燃烧等，高分子量组分多来源于高温热燃烧，此外，石油类产品，尤其是精炼油产品，也含有较多的低分子量 PAHs。因此两者的比值（LMW/HMW）可用来判别 PAHs 的主要来源。各采样点大气悬浮颗粒物中 PAHs 的 LMW/HMW 分布范围如图 5.6 所示。

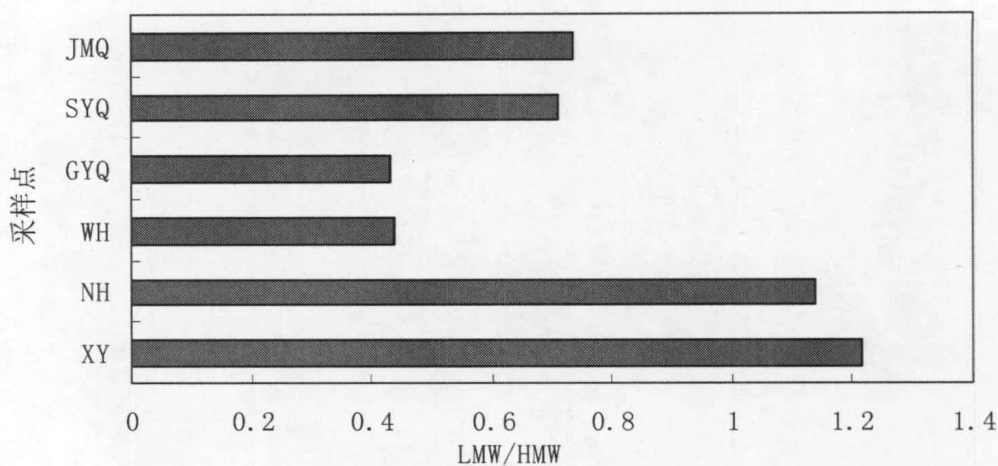


图 5.6 大气悬浮颗粒物中 PAHs 的 LMW/HMW 分布
Fig 5.6 The distribution of LMW/HMW of PAHs in TSP

从图可以看出，校园和内环两个采样点的 LMW/HMW 大于 1，表明该区域 TSP 中 PAHs 主要来源为低至中温的燃烧产物和石油残余物。通过测定这两个采样点中 TSP 中的 2-甲基萘，发现其含量很高，校园中为 $41.01\text{ng}/\text{m}^3$ ，内环为 $10.94\text{ng}/\text{m}^3$ ，说明该区域 PAHs 的主要来源为石油燃烧残余物。其他四个采样点的 LMW/HMW 均小于 1，表明其大气中 PAHs 主要来源为高温热燃烧。

大量研究积累了丰富的关于不同来源的 PAHs 的多种特征值的分布范围，这些特征比值是根据 PAHs 的理化性质而定义得到的，能够在一定程度上作为 PAHs 来源的化学指标。常用于来源辨析的特征比值有 An/178, Fl/202, BaA/228, InP/276。

国内外研究表明(程书波, 2007)，当 $\text{An}/178 > 0.1$ 时，表明主要来源于不完全燃烧，当 $0 < \text{An}/178 < 0.1$ 时表示主要为石油类来源；当 $0 < \text{Fl}/202 < 0.4$ 时表示主要为石油类来源，当 $0.4 < \text{Fl}/202 < 0.5$ 时表示主要来源于石油产品的不完全燃烧，当 $\text{Fl}/202 > 0.5$ 时，表示主要来源于木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧；当 $0 < \text{BaA}/228 < 0.2$ 时，表示主要为石油类来源，当 $0.2 < \text{BaA}/228 < 0.35$ 时表示为混合来源，当 $\text{BaA}/228 > 0.35$ 时表示主要来源于不完全燃烧；当 $0 < \text{InP}/276 < 0.2$ 时表示主要为石油类来源，当 $0.2 < \text{InP}/276 < 0.5$ 时表示主要为石油类产品的不完全燃烧，当 $\text{InP}/276 > 0.5$ 时，表示主要来源于木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧。应用这些特征比值对典型区大气悬浮颗粒物中 PAHs 进行来源辨析。各功能区样品的多特征比值如表 5.1 所示。

表 5.1 各功能区 TSP 中 PAHs 的多特征比值判源

Table 5.1 Source identification with compositional analysis of PAHs in TSP

	Fl/202	An/178	BaA/228	InP/276
校园	0.58	0.09	0.34	0.58
内环	0.59	0.11	0.38	0.51
外环	0.52	0.11	0.42	0.55
工业区	0.55	0.11	0.38	0.58
商业区	0.58	0.10	0.35	0.57
居民区	0.61	0.09	0.32	0.57

从表中可以看到, 各功能区的 $Fl/202$ 均大于 0.5, 表明主要来源于木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧; 校园和居民区的 $An/178$ 略小于 0.1, 表明两点主要为石油类来源, 其他四个采样点的 $An/178$ 均大于 0.1, 表明主要来源于不完全燃烧; 校园和居民区的 $BaA/228$ 小于 0.35, 表明为石油类和不完全燃烧的混合来源, 其他四点均大于 0.35, 表明主要来源与不完全燃烧; 各采样点的 $InP/276$ 均大于 0.5, 表明主要来源于木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧。

综合看来, 校园区和居民区 PAHs 的来源为石油类和不完全燃烧的混合源, 而内环、外环、工业区和商业区主要来源木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧。这与采样点周围的环境状况基本一致, 也与上海大气 PAHs 排放估算中各排放源的贡献率次序基本一致。

5.5 小结

通过实验分析各采样点大气悬浮颗粒物中 PAHs 含量, 得到大气悬浮颗粒物中 PAHs 总量在 $119.85-237.84\text{ng}/\text{m}^3$, 平均值为 $175.65\text{ng}/\text{m}^3$, 低于国内其他城市大气 PAHs 含量, 但普遍高于国外城市大气 PAHs 含量。各组分中以萘的含量为高, 其次为菲, 高环组分含量较低。

各功能区中大气悬浮颗粒物 PAHs 含量差异不大, 校园区的高 PAHs 含量与周边的环境有密切关系。

通过运用 LMW/HMW 及多特征值对各采样点的 PAHs 进行来源初判, 表明校园区和居民区 PAHs 的来源为石油类和不完全燃烧的混合源, 而内环、外环、工业区和商业区主要来源木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧。

第六章 城市 PAHs 多介质归趋预测

通过运用模型对 PAHs 在城市多介质环境中的归趋预测, 可为评价相关介质中 PAHs 未来的生态风险提供数据支持, 并且能够探讨城市环境状况的变化对 PAHs 多介质环境行为的影响, 从而为城市今后的健康发展提供合理依据。

6.1 上海地区 PAHs 年排放量预测

为实现 PAHs 年排放量的预测估算首先要估算预测年份中化石燃料以及生物燃料的消耗量。

由于能源消费与经济发展存在密切关系, 因此将 2000 年至 2007 年的能源消费总量(折合成标准煤)与地区生产总值(GDP)相拟合, 得到如下公式:

$$y = 3399.3\ln(x) - 21856 \quad (1)$$

其中 y 为能源消费总量, x 为当年地区生产总值。模拟得到的相关系数 $R^2=0.9659$, 说明能源消费总量与 GDP 之间具有较好的相关性, 可用 GDP 来预测能源消耗量。

在《关于上海市国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要(草案)的报告》中指出上海经济增长率为年均 9%以上。2008 年上海 GDP 增幅 9.7%, 面对金融危机的冲击, 增长率首次低于 10%。因此根据十一五规划及 2006-2008 年的实际增长, 确定 2009 年、2010 年 GDP 年均增长率为 10%。得到 2010 年上海 GDP 为 16574.76 亿元, 根据实现 2020 年上海 GDP 翻两番, 能源消耗控制在一番以下(《上海中长期科学技术发展规划》), 以及为优化产业结构, 转变经济运行方式继续实行预留空间, 自 2010 年至 2020 年 GDP 增长率确定为 9%, 得到 2020 年上海 GDP 为 39238.49 亿元。再根据公式(6)计算得到上海能源消费量(标准煤), 2008 年为 10522.39 万吨, 2010 年为 11170.36 万吨, 2020 年为 14099.80 万吨。

分析 2000 年至 2007 年各排放源在总能源消耗量中所占比重(表 6.1), 发现 PAHs 的主要排放源中炼油用油比重比较稳定, 徘徊在 27%, 炼焦用煤呈下降趋势, 民用燃煤降幅最快, 而交通用油比重上升迅速。《上海能源白皮书》中指出, 2010 年单位 GDP 能耗比 2005 年下降 20%左右, 《上海市能源发展“十一五”规划》中提出“十一五”期间全市能源消费量的年均增速要从“十五”的 8%降到 5%左右, 万元 GDP 能耗下降到 0.85 吨标煤。再根据上海能源发展十一五规划制定的多样、安全、清洁、高效的能源供应和消费体系的目标, 发

展新能源与可再生能源(氢能、风能与太阳能等),扩大清洁能源的利用的方针,煤炭比重将进一步下调,天然气比重将大幅上升,而随着国内成品油零售和批发市场逐步开放,石油交易市场的建立,国内外多种渠道油品资源的吸引流入,石油消费将保持现在的增长趋势。因此估计得到预测年份的能源消耗量,表 6.2。

表 6.1 主要排放源对应的能源消耗量所占比重

Table 6.1 Different energy consumption percentage from main PAHs emission source

年份	发电与工 商业燃煤	炼焦 用煤	民用 燃煤	非交通用油		交通 用油	炼油 用油	天然气
				柴油 燃烧	重油 燃烧			
2000	40.7%	14.8%	1.4%	5.0%	3.2%	8.0%	26.9%	0.0%
2001	41.0%	13.7%	1.2%	5.6%	2.9%	8.7%	26.6%	0.3%
2002	39.8%	12.6%	1.0%	6.2%	2.3%	10.1%	27.5%	0.5%
2003	37.8%	12.1%	0.7%	5.3%	2.8%	10.6%	30.2%	0.5%
2004	36.0%	11.4%	0.7%	5.9%	2.1%	12.8%	29.7%	1.3%
2005	35.5%	10.8%	0.5%	6.4%	2.2%	13.7%	29.4%	1.5%
2006	34.9%	10.3%	0.5%	7.0%	2.0%	16.0%	27.2%	2.1%
2007	34.5%	10.5%	0.7%	7.6%	1.6%	17.9%	25.1%	2.2%

表 6.2 PAHs 主要排放源的化石能源消耗预测量

单位:万吨

Table 6.2 Prediction data on fossil fuel consumption in Shanghai

Unit: 10⁴t

年份	发电与 工商业 燃煤	炼焦 用煤	民用 燃煤	非交通用油		交通 用油	炼油 用油	天然气*	
				柴油 燃烧	重油 燃烧				
2008	比 重 (%)	34.00%	9.80%	0.40%	7.60%	1.40%	18.80%	25.00%	3.00%
	消耗量	4610.32	1116.01	58.95	543.50	103.12	1344.44	1842.15	26.00
2020	比 重 (%)	27.95%	5.00%	0.05%	9.50%	0.50%	25.00%	23.00%	9.00%
	消耗量	5078.47	762.98	9.87	910.34	49.35	2395.64	2270.98	104.50

* 单位:亿立方米

随着惠农政策的落实以及种粮补贴力度的加大,农民种粮的积极性有所回升。并且国家对耕地红线监管力度不断加大,使得粮食播种面积得到保障,粮食产量稳定,因此预测 2008 年粮食产量与 2007 年基本持平,再根据谷草比及焚烧比例估算得到 2008 年秸秆焚烧量。而随着作物秸秆综合利用技术的不断提升,以及禁止露天焚烧政策的进一步推行,预计至 2020 年秸秆焚烧现象将消失。

通过排放因子与预测的燃料消耗量相乘,得到预测年份 PAHs 排放量:2008 年 PAHs 总排放量为 461 吨,2020 年为 359 吨。

对于 PAHs 各组分的排放量，除了萘以外，2020 年的均低于 2008 年（图 6.1）。萘和菲的排放量最大，分别达到 125.9 吨、103.0 吨（2008 年）和 145.2 吨、77.43 吨（2020 年）。而高环 PAHs 排放量较小，其中苯并[a]芘的排放量 2008 年为 16.4 吨，2020 年为 11.1 吨。

从各排放源排放的 PAHs 总量来看（图 6.2），2008 年，炼焦用煤仍居首位，其次为民用燃煤，交通燃油排放 PAHs 量位居第三，与 2005 年相比，超过了炼油用油，发电与工商业燃煤的排放量仍然最小。到 2020 年，交通燃油排放量增加迅速，成为继炼焦用煤后的第二大排放源，且与炼焦用煤排放量仅相差 23 吨。炼油用油及天然气燃烧排放 PAHs 量比 2008 年略有上升，而民用燃煤排放量迅速减少。

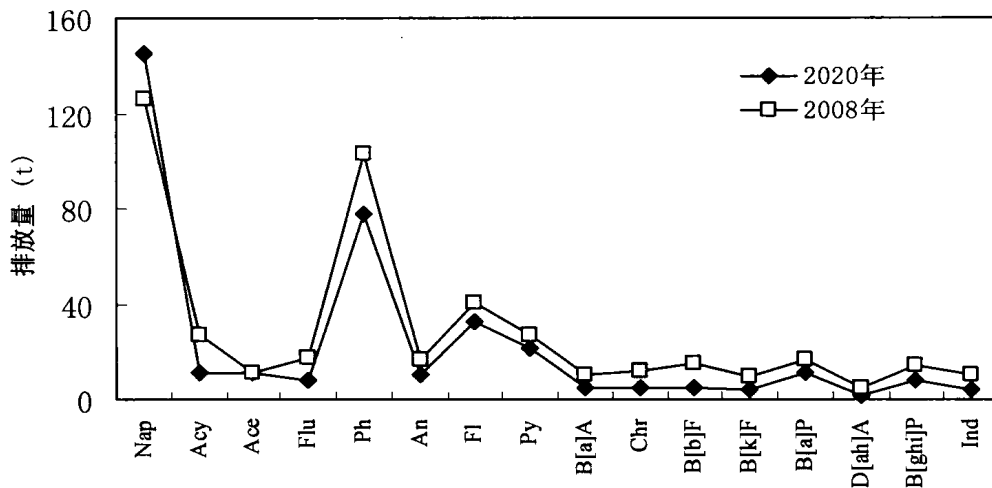


图 6.1 2008 年和 2020 年 PAHs 各单体排放量预测值
Fig.6.1 Estimated emissions of PAHs in 2008 and 2020

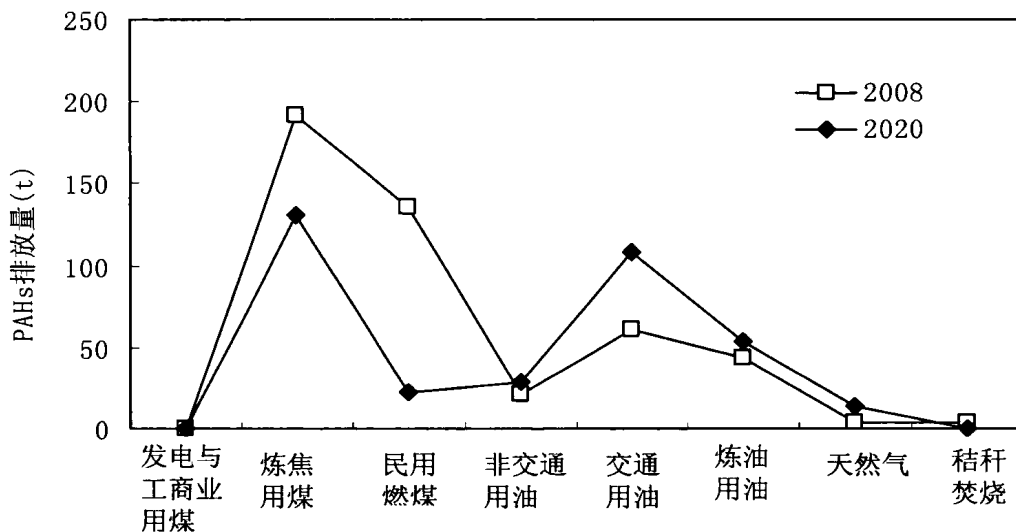


图 6.2 2008 年和 2020 年主要排放源 PAHs 排放量预测
Fig.6.2 PAHs estimated emission from main emission source

6.2 模型环境参数变化预测

根据《上海市中心城公共绿地规划》(2003)、《上海市城市总体规划(1999年-2020年)》中、近期建设行动计划及《上海市土地利用总体规划》，到2010年上海基本达到国际化大都市绿化发展水平，全市人均公共绿地达到15平方米，绿化覆盖率为40%，全市森林覆盖率达到25%，水域面积基本稳定在792平方公里，建设用地规模为2259平方公里。据此，2008年上海植被覆盖率确定为38%，水域面积按照年均递增量相同来计算，达到750平方公里，2020年上海植被覆盖率为43%，水域面积为800平方公里。2008年及2020年上海的环境参数如表6.3及表6.4所示。

表 6.3 2008 年上海的环境参数值

Table 6.3 Model environmental parameter values for Shanghai in2008

2008 年	大气	水	土壤	沉积物	植物	膜
表面积 (A,m ²)	6.34E+09	7.50E+08	2.47E+09	7.50E+08	5.21E+09	6.25E+09
深度(d,m)	1000	4.04	0.05	0.02	0.0002	7.00E-08
体积 (V,m ³)	6.34E+12	3.03E+09	1.23E+08	1.50E+07	1.04E+06	4.37E+02
密度 (p,kg/m ³)	1.19	1000	1320	2290	850	—
有机碳含量 (foc)	2.00E-01	2.00E-02	0.02	1.34E-02	2.00E-02	7.40E-01
气相体积比例 (V _a)	1	—	0.2	—	0.18	—
水相体积比例 (V _w)	—	1	0.3	0.41	8.00E-01	—
颗粒物体积比例 (V _{part})	1.04E-10	2.23E-04	0.5	0.59	—	0.7
酯类物体积比例 (V _{lipid})	—	—	—	—	2.00E-02	0.3

表 6.4 2020 年上海环境参数值

Table 6.4 Model environmental parameter values for Shanghai in2020

2020 年	大气	水	土壤	沉积物	植物	膜
表面积 (A,m ²)	6.34E+09	8.00E+08	3.00E+09	8.00E+08	6.33E+09	5.09E+09
深度(d,m)	1000	4.04	0.05	0.02	0.0002	7.00E-08
体积 (V,m ³)	6.34E+12	3.23E+09	1.50E+08	1.60E+07	1.27E+06	3.56E+02
密度 (p,kg/m ³)	1.19	1000	1320	2290	850	—
有机碳含 (foc)	2.00E-01	2.00E-02	0.02	1.34E-02	2.00E-02	7.40E-01
气相体积比 (V _a)	1	—	0.2	—	0.18	—
水相体积比 (V _w)	—	1	0.3	0.41	8.00E-01	—
颗粒物体积比例 (V _{part})	1.04E-10	2.23E-04	0.5	0.59	—	0.7
酯类物体积比例 (V _{lipid})	—	—	—	—	2.00E-02	0.3

6.3 上海 PAHs 多介质归趋预测

6.3.1 近期归趋预测

通过将预测的 2008 年上海 PAHs 排放量及未来环境状况代入 MUM 中运行, 模拟出上海 2008 年 PAHs 在多介质环境中的迁移归趋, 与本研究中实测的 2008 年大气悬浮颗粒物中 PAHs 相比较, 从而验证 MUM 在预测 PAHs 环境行为方面的有效性。继而为预测远期即 2020 年 PAHs 的多介质环境行为提供依据。

模拟得到 2008 年大气中 PAHs 总量为 $157.42\text{ng}/\text{m}^3$, 接近与实测平均值 $175.65\text{ng}/\text{m}^3$ 。图 6.3 显示了 2008 年大气中 PAHs 各组分的含量预测值与实测值的对比情况, 模拟值略低于实测值, 但两者浓度的对数差值均不超过 0.6, 因此模拟值与实测值具有较好的一致性, 说明模拟结果可用以预测分析。

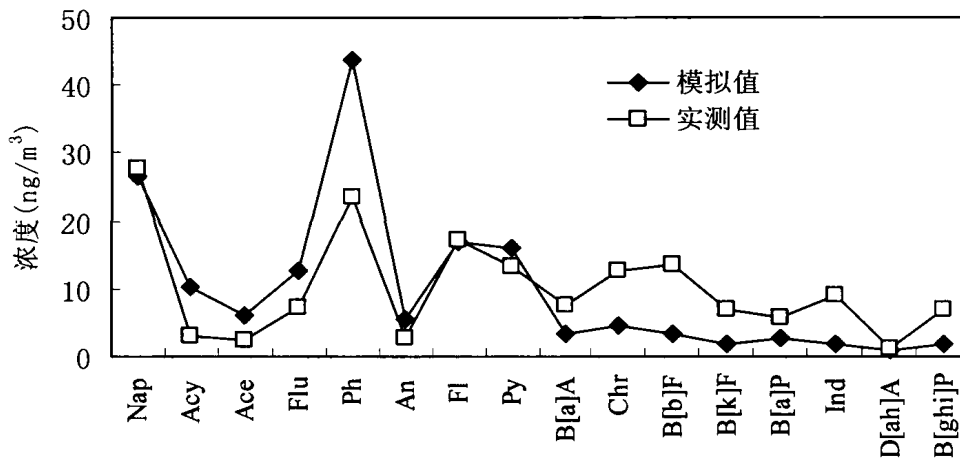


图 6.3 2008 年大气中 PAHs 单体浓度模拟值与实测值比较

Fig.6.3 Comparison between estimated value and real value of PAHs in 2008

模拟得到 2008 年大气中 PAHs 含量为 $157.42\text{ng}/\text{m}^3$, 水体中为 $4.08\text{ug}/\text{l}$, 土壤中为 $471.89\text{ng}/\text{g}$, 沉积物中为 $4070\text{ng}/\text{g}$, 植物中为 $82.08\text{ng}/\text{g}$, 不透水层上的膜中为 $15018.17\text{ng}/\text{g}$ 。PAHs 主要累积在沉积物和土壤中, 分别达到 140 吨和 76 吨 (图 6.4)。

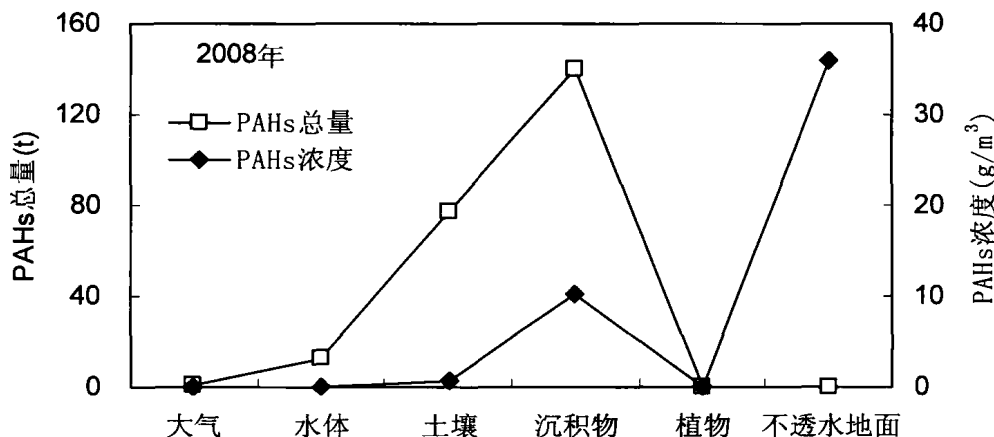


图 6.4 2008 年上海各介质中 PAHs 总量及浓度

Fig 6.4 The content and mass distribution of PAHs in multimedia in 2008

6.3.2 城市 PAHs 多介质归趋远期预测

将预测的上海 2020 年 PAHs 排放量及环境参数代入模型模拟，得到上海 2020 年 PAHs 的迁移归趋。

2020 年大气中 PAHs 含量为 $133.12\text{ng}/\text{m}^3$ ，水体中为 $2.25\text{ug}/\text{l}$ ，土壤中为 $325.92\text{ng}/\text{g}$ ，沉积物中为 $2190\text{ng}/\text{g}$ ，植物中为 $57.53\text{ng}/\text{g}$ ，不透水层上的膜中为 $10410.06\text{ng}/\text{g}$ ，均低于 2008 年各介质中 PAHs 浓度。PAHs 在沉积物和土壤中的累积量分别为 80.4 吨和 64.5 吨，与 2008 年相比，沉积物中 PAHs 质量下降显著，减少近一半（图 6.4、图 6.6）。通过对比，发现主要是由于高环 PAHs 质量的减少导致的。

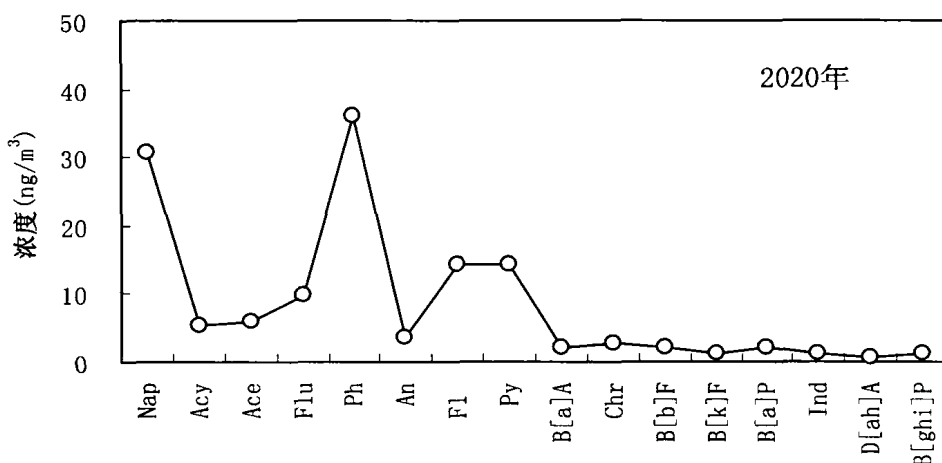


图 6.5 2020 年大气中 PAHs 单体浓度模拟值

Fig 6.5 The estimated contents of PAHs in atmosphere in 2020

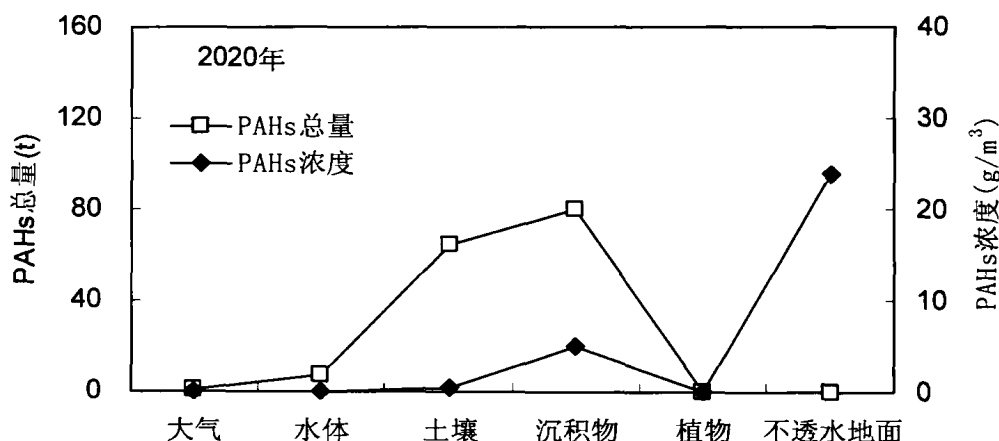


图 6.6 2020 年上海各介质中 PAHs 总量及浓度

Fig 6.6 The content and mass distribution of PAHs in multimedia in 2020

从 2008 年和 2020 年 PAHs 在多介质中的迁移转化(图 6.7、图 6.8、图 6.9), 可以看出对于三组中代表性组分均有以下规律: 虽然从 2008 年到 2020 年系统输入 PAHs 速率有所下降, 但各介质中降解速率变化不大, 从而使得各介质中累积的 PAHs 质量有所减少; 随着水面面积的增加, 大气与水体互相之间的迁移通量差值减小, 污染物更易被滞留在水体中而不被返回到大气, 从而在一定程度上降低了 PAHs 在系统中的可迁移性; 随着植被覆盖面积的增大, 不透水层面积的减少, 不透水层与大气间的迁移通量降低, 通过雨水冲刷产生的不透水层与水体间的迁移通量下降, 从而降低了 PAHs 进入水体的趋势; 植被与大气间的交换更为突出, 由植被迁移至土壤的通量增加, 从而使 PAHs 更易被“固定”在土壤中, 降低了 PAHs 的可迁移性。由此可得知, 不透水层的存在增强了 PAHs 在整个系统中的可迁移性, 并且通过大气—不透水层—水体系统增加了水体中 PAHs 的含量, 造成地表水的污染, 大气—植被—土壤系统是多介质环境中降低 PAHs 迁移的重要机制, 植被的存在有助于改善大气环境污染状况。

6.4 小结

估算了上海 2008 年大气 PAHs 排放量为 461 吨, 根据相关政策确定了 2008 年上海的环境参数, 运用 MUM 模拟得到 PAHs 总量为 157.42ng/m^3 , 与实测值具有较好的一致性。根据此方法, 模拟了 2020 年上海 PAHs 多介质迁移归趋, 发现 2020 年各介质中 PAHs 浓度均低于 2008 年, PAHs 在沉积物和土壤中的累积量分别为 80.4 吨和 64.5 吨, 与 2008 年相比, 沉积物中 PAHs 质量下降显著。

2008 年与 2020 年 PAHs 多介质迁移行为对比表明, 不透水层的存在增强了

PAHs 在整个系统中的可迁移性, 并且通过大气—不透水层—水体系统增加了水体中 PAHs 的含量, 造成地表水的污染, 大气—植被—土壤系统是多介质环境中降低 PAHs 迁移的重要机制, 植被的存在有助于改善大气环境污染状况。

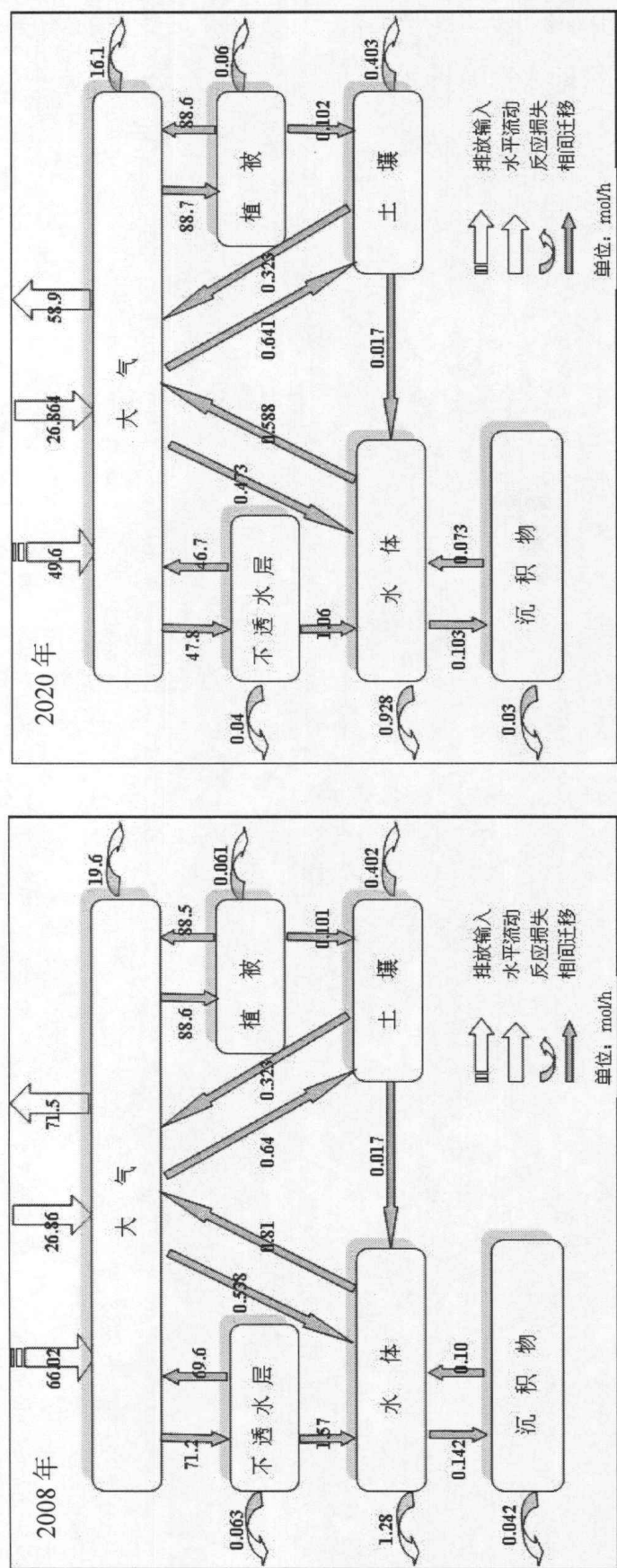


图 6.7 2008 及 2020 年菲的多介质迁移转化模拟
Fig 6.7 Estimated rates of chemical movement and transformation of Phe in 2008 and 2020

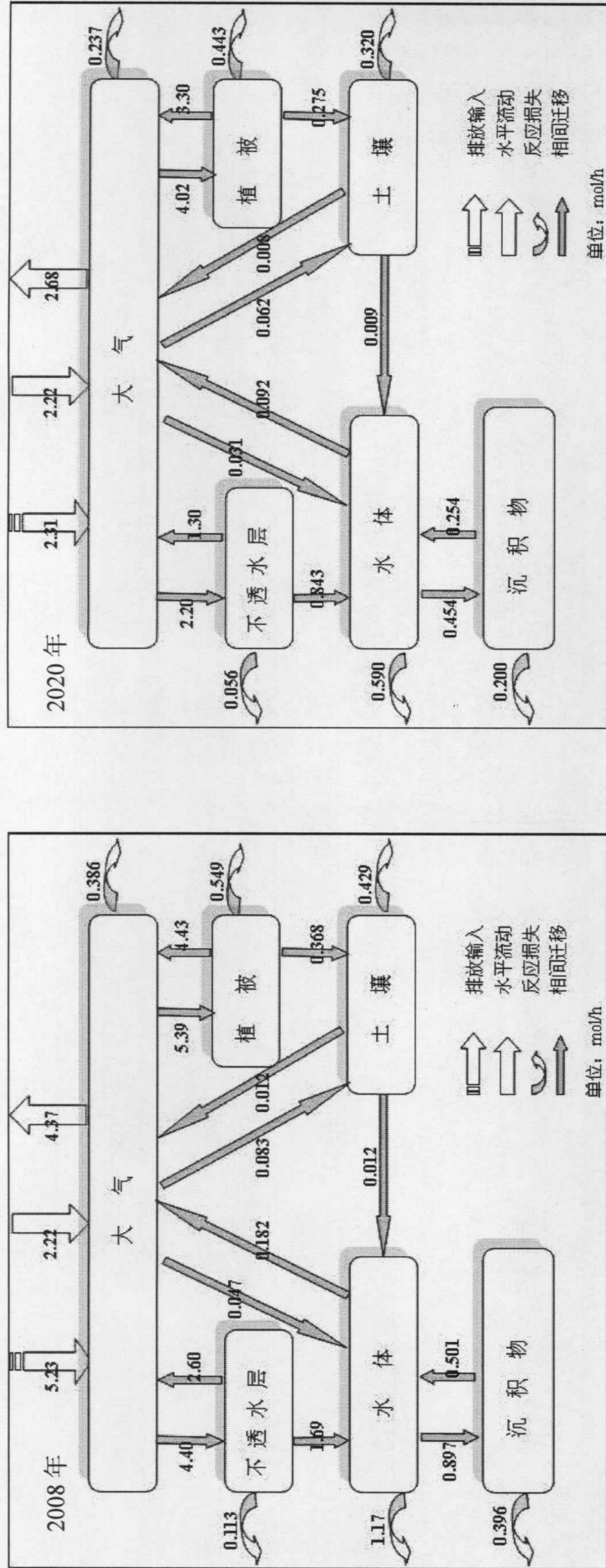


图 6.8 2008 及 2020 年苯并[a]蒽的多介质迁移转化模拟
 Fig 6.8 Estimated rates of chemical movement and transformation of BaA in 2008 and 2020

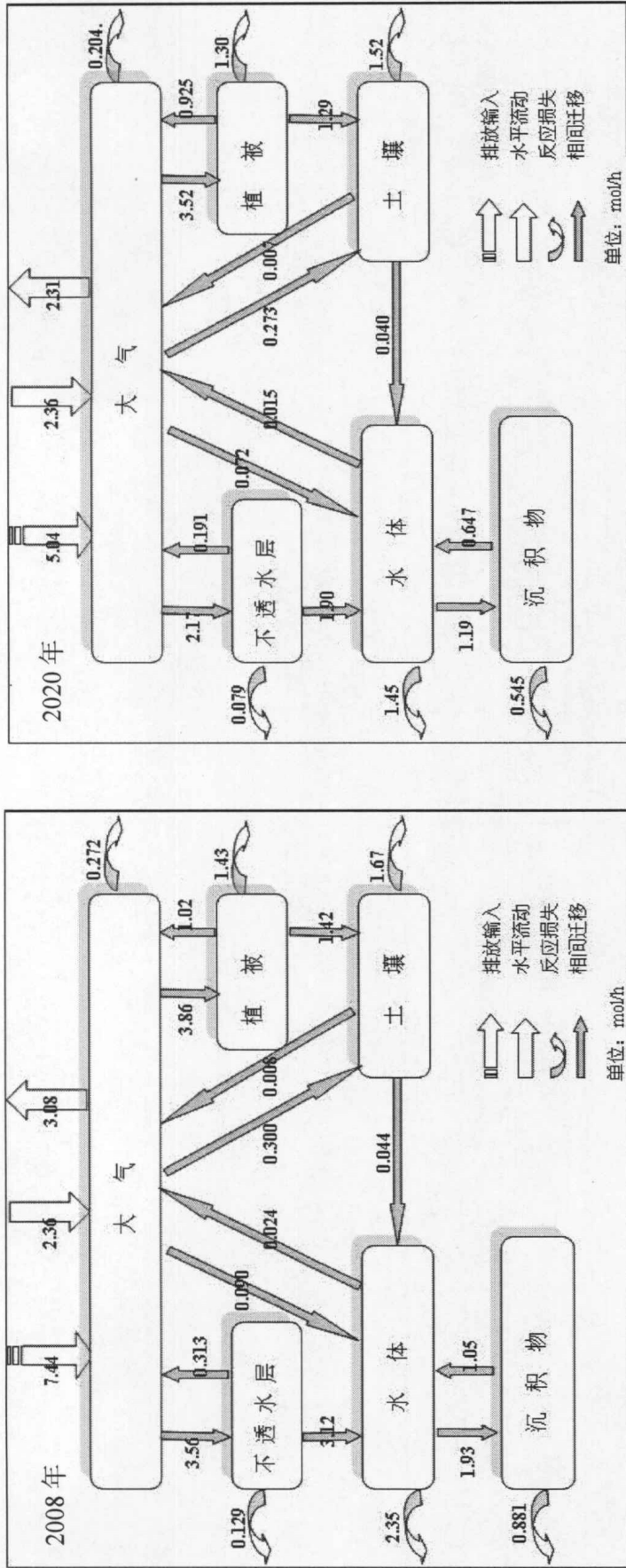


图 6.9 2008 及 2020 年苯并[a]芘的多介质迁移转化模拟
Fig 6.9 Estimated rates of chemical movement and transformation of BaP in 2008 and 2020

第七章 城市 PAHs 生态风险评价及控制对策

PAHs 排放进入大气后,除以气态形式存在外,还会被吸附在大气悬浮颗粒物上,随着干湿沉降等过程迁移到土壤、水体及不透水层等其他介质中。通过模拟发现土壤和沉积物中累积了大量的 PAHs,且存留时间很长难以降解,污染了土壤和沉积物。同时,大气中的 PAHs 容易通过人体呼吸进入鼻腔、上呼吸道,甚至最后沉积在支气管或肺泡中,对人体健康构成危害,因此需要对相关介质中 PAHs 污染进行风险评价,以判断其危险程度,为环境质量控制与管理提供重要依据。

7.1 城市大气 PAHs 生态风险评价

由于 BaP 具有强致癌性,成为 PAHs 中首要控制组分。通过模型模拟,得到 BaP 年均浓度 2005 年为 $2.80\text{ng}/\text{m}^3$,2008 年为 $2.66\text{ng}/\text{m}^3$,2020 年为 $1.99\text{ng}/\text{m}^3$,发现均低于国标 GB3095-1996 的规定值 $10\text{ng}/\text{m}^3$,但是是世界卫生组织(WHO)推荐的标准值($1\text{ng}/\text{m}^3$)的 2-3 倍,说明一定程度上还是存在危害的。

除了 BaP 外, BaA、BbF、BkF、Ind 和 DahA 等高环 PAHs 也具有致癌潜力,因此采用 Yassaa 建议的苯并[a]芘等效质量浓度 BaPE 来评价,能够更全面的反应 PAHs 的毒性。计算公式如下:

$$\text{BaPE}=0.06\text{BaA}+0.07\text{B}(b+k)\text{F}+\text{BaP}+0.6\text{DahA}+0.08\text{Ind}$$

计算得到 BaPE 年均浓度 2005 年为 $4.18\text{ng}/\text{m}^3$,2008 年为 $3.94\text{ng}/\text{m}^3$,2020 年为 $2.83\text{ng}/\text{m}^3$ 。对比可知该浓度仍然低于国标规定值,但相对危险性更大。随着 PAHs 排放量的减少以及绿化保护的加强,PAHs 的风险性也随之降低。但从 2008 至 2020 年,12 年间 BaPE 降低了 $1.11\text{ng}/\text{m}^3$,BaP 降低了 $0.67\text{ng}/\text{m}^3$,因此要想达到世界卫生组织推荐的标准值还需要很长一段时间。

对各功能区大气悬浮颗粒物采样实测得到 PAHs 含量进行风险评价,如图 7.1, BaP 浓度未超国标 GB3095-1996 规定值,但大大高于 WHO 的标准值,而且外环和工业区的浓度接近于规定值。从 BaPE 来看,外环和工业区已经超过了国标的标准值,对大气环境产生污染,对当地居民具有致癌风险。

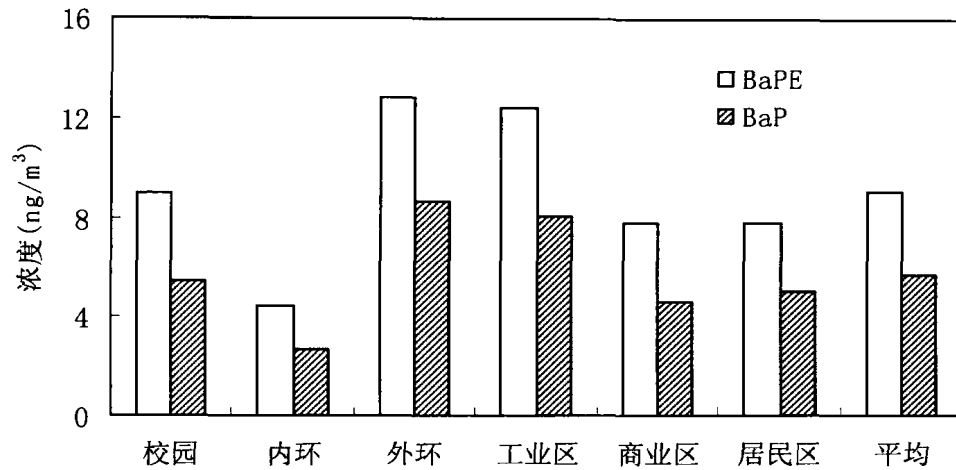


图 7.1 各功能区 TSP 中 PAHs 生态风险评价

Fig 7.1 The PAHs ecological risk assessment in various functional areas

7.2 城市土壤及不透水层中 PAHs 生态风险评价

应用 MUM 模型，得到 2005 年、2008 年、2020 年土壤和不透水层中 PAHs 的浓度，如下表。由于尚无关于地表灰尘中 PAHs 的相关标准，因此采用土壤中 PAHs 标准来反应 PAHs 的污染程度。

加拿大农业土壤 PAHs 治理标准中规定，土壤中萘、菲、芘、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、二苯并[ah]蒽、茚并芘的含量限值为 100ng/g(Annokkee,1990)。与该标准相比较，上海土壤除 2005 年中苯并[b]荧蒹略有超标外，其他各组分均未超过治理标准。但是覆盖在不透水层上的膜中的 PAHs 组分含量均大大超过标准值，达到标准值的 10-20 倍，即使 2020 年的含量有所下降，但仍远高于标准值，说明不透水层中 PAHs 具有极高的生态风险。

表 7.1 土壤和不透水层中 PAHs 含量模拟值

Table 7.1 The PAHs estimated concentration in soil and film upon impervious surface

	土壤 (ng/g)			不透水层 (ng/g)		
	2005 年	2008 年	2020 年	2005 年	2008 年	2020 年
萘	0.016	0.018	0.020	152.090	170.827	196.698
芘	0.157	0.142	0.075	97.728	88.122	46.265
二氢芘	0.051	0.050	0.050	56.982	55.931	55.663
芴	0.316	0.301	0.232	196.149	534.897	143.898
菲	3.650	3.493	2.878	585.633	560.559	461.807
蒽	1.217	1.134	0.753	655.358	610.648	405.433
荧蒹	14.556	14.556	12.522	793.610	793.610	682.721
芘	17.117	16.446	14.734	1111.426	1067.837	956.676
苯并[a]蒽	15.997	14.741	9.056	834.301	768.801	472.314
屈	16.646	15.065	9.061	1205.560	1091.045	656.209

苯并[b]荧蒹	105.455	97.422	63.282	2347.704	2168.857	1408.828
苯并[k]荧蒹	55.883	50.946	30.061	1233.985	1124.973	663.793
苯并[a]芘	66.748	63.448	47.522	1653.842	1572.068	1177.471
茚并芘	82.257	77.768	55.893	1861.082	1759.524	1264.609
二苯并[ah]蒽	39.694	36.712	24.271	886.386	819.789	541.990
苯并[ghi]花	86.018	79.652	55.504	1976.991	1830.683	1275.681

7.3 对策建议

对大气、土壤及不透水层的生态风险评价可以发现,上海存在 PAHs 污染风险,如果不采取措施加以控制,不断累积下来的危害将更大。

由于 PAHs 主要通过大气排放进入环境系统,因此对排放量的控制将直接降低 PAHs 在城市环境中的污染状况。通过对上海城市大气中 PAHs 排放量的估算与预测,炼焦用煤、民用燃煤、炼油用油是 PAHs 的最主要排放源。由于随着经济的发展和结构的调整,炼焦用煤比重虽有所下降,但消耗量不会减少太多,而上海石油工业的发展则使得炼油用油消耗量逐渐增加。因此引进先进设备,在加工生产工艺中予以改进,并对生产产生的废气进行无害化处理是减少两者向环境中排放 PAHs 的主要途径。而民用燃煤分散性强,消耗规模小,难以采取技术进行废气处理,并且随着天然气工程的建设,逐渐替代民用燃煤已成为可能,因此减少民用燃煤消耗量是削减其排放 PAHs 的主要途径。如果按照预测的能源消耗量,民用燃煤由 2005 年 72.82 万吨减少到 2020 年的 9.87 万吨,则 PAHs 将少排放 145.03 吨。值得引起注意的是,交通运输业的不断发展,交通用油消耗量不断上升已成为必然趋势,从而交通燃油排放 PAHs 的贡献率增长显著,根据本文预测,到 2020 年交通燃油排放 PAHs 贡献率已跃居第二位,成为大气中 PAHs 的主要来源。因此调整机动车数量的合理增长、制定机动车道路行驶模式(如北京奥运期间采取的单双号机动车分开行驶)以及通过提高技术含量减少汽车尾气排放是减少其排放 PAHs 的主要途径。

而累积在土壤及沉积物中的 PAHs,由于其停留时间久,不易再迁移至其他介质,因此可采用微生物降解、物化技术及植物修复等处理技术消除土壤和沉积物中富集的 PAHs(陈金发,2008)。

第八章 结论与展望

8.1 主要结论

1、上海地区 PAHs 主要排放源的年排放量 2000 年为 580.47 吨, 2007 年为 528.66 吨, 2000 年至 2007 年 PAHs 年排放量基本呈下降趋势。各组分中萘和菲的排放量最大, 高分子量的 PAHs 组分排放量较小, 其中 BaP 从 2000 年至 2007 年排放量变化不大, 主要来源于炼焦用煤、民用燃煤及炼油用油三者, 且民用燃煤贡献率的主导地位逐渐被炼焦用煤所代替。

主要排放源中炼焦用煤和民用燃煤的贡献率占主导地位, 天然气和工商业用煤对 PAHs 排放贡献率最小。但随着社会经济的发展, 交通燃油排放量呈上升趋势, 说明交通源排放日益严重。

2、通过应用模型 MUM 模拟上海地区 PAHs 在多介质中的迁移归趋, 得到 PAHs 在各介质中的浓度、质量、停留时间以及介质间的迁移转化通量, 将模拟值与实测值相比对, 证实 MUM 模型在上海地区具有有效性, 从而对 PAHs 在城市环境中的环境行为有了更直观的认识。

模拟发现, PAHs 主要累积在沉积物与土壤中, 但在不透水层的膜中浓度达到最大; PAHs 在沉积物、土壤和水体中的停留时间最长; 直接排放到大气是 PAHs 进入环境系统的主要途径, 而平流输出则是 PAHs 在系统中损失的主要途径, 但随着环数的增加, PAHs 在水体、植被、土壤中降解损失所占的比例逐渐增大, 而在大气中降解损失明显减少; 从大气向植被及不透水层的迁移通量最为显著。PAHs 组分的不透水层向水体的迁移通量随着环数的增加而增加。

3、通过实验分析普陀区各采样点大气悬浮颗粒物中 PAHs 含量, 得到大气悬浮颗粒物中 PAHs 总量在 119.85-237.84ng/m³, 平均值为 175.65ng/m³, 低于国内其他城市大气 PAHs 含量, 但普遍高于国外城市大气 PAHs 含量。各组分中以萘的含量为高, 其次为菲, 高环组分含量较低。

各功能区中大气悬浮颗粒物 PAHs 含量差异不大, 校园区的高 PAHs 含量与周边的环境有密切关系。

通过运用 LMW/HMW 及多特征值对各采样点的 PAHs 进行来源初判, 表明校园区和居民区 PAHs 的来源为石油类和不完全燃烧的混合源, 而内环、外环、工业区和商业区主要来源木材、煤炭和生物燃料的不完全燃烧。

4、预测了上海 2008 年大气 PAHs 排放量为 461 吨, 根据相关政策确定了 2008

年上海的环境参数,运用 MUM 模拟得到 PAHs 总量为 $157.42\text{ng}/\text{m}^3$,与实测值具有较好的一致性。根据此方法,模拟了 2020 年上海 PAHs 多介质迁移归趋,发现 2020 年各介质中 PAHs 浓度均低于 2008 年,PAHs 在沉积物和土壤中的累积量分别为 80.4 吨和 64.5 吨,与 2008 年相比,沉积物中 PAHs 质量下降显著。

2008 年与 2020 年 PAHs 多介质迁移行为对比表明,不透水层的存在增强了 PAHs 在整个系统中的可迁移性,并且通过大气—不透水层—水体系统增加了水体中 PAHs 的含量,造成地表水的污染,大气—植被—土壤系统是多介质环境中降低 PAHs 迁移的重要系统,植被的存在有助于改善大气环境污染状况。

5、通过将模型模拟得到的 2005 年、2008 年及 2020 年 BaP 浓度及 BaPE 与国标和 WHO 推荐值相比对,均没有超过国家标准值,但都高于国际推荐值。各采样点实测的大气悬浮颗粒物中的 PAHs, BaP 浓度未超国家规定值,但大大高于 WHO 的标准值,而且外环和工业区的浓度接近于规定值。从 BaPE 来看,外环和工业区已经超过了国标的标准值,对大气环境产生污染,对当地居民具有致癌风险。

而 2005 年、2008 年及 2020 年上海土壤中 PAHs 各组分基本都未超过治理标准。但是覆盖在不透水层上的膜中的 PAHs 组分含量达到标准值的 10-20 倍,具有极高的生态风险。

8.2 研究展望

本研究对上海大气 PAHs 排放量进行了估算,并在此基础上运用城市多介质模型模拟了 PAHs 在城市多介质环境中的迁移归宿,验证了该模型在上海地区的适用性,同时预测了 2008 年上海地区 PAHs 的多介质环境行为,并通过实测数据进行了验证,保证了预测方法的有效性,从而预测得出 2020 年 PAHs 的多介质迁移归宿,探讨了城市环境变化对 PAHs 迁移行为的影响,最后根据模拟预测浓度,对介质中 PAHs 进行了生态风险评价,为上海市环境保护和城市合理发展提供了良好的科学依据。但是由于城市环境和 PAHs 本身的复杂性,关于 PAHs 在城市环境中的生物地球化学过程还需要进一步深入研究。

1、更加全面地搜集 PAHs 来源相关的数据资料,涵盖更广泛的排放源,从而精确地估算城市大气中 PAHs 的排放量。

2、结合国内各类能源的实际使用情况,深入研究不同控制条件下各自的排放因子,为准确估算国内 PAHs 大气排放量奠定基础。

- 3、深入研究 PAHs 在城市多介质环境中的环境地球化学过程，阐明 PAHs 在城市复杂环境下迁移、转化、降解的规律，揭示这些过程中的影响因素及机制，在此基础上改进城市多介质模型，提高模拟精度。
- 4、加强空间分异模型的研究，引入空间变异因子，细化模拟区域，实现具有空间变化的多介质环境模拟，并通过与食物链（包括人在内）相结合，综合研究 PAHs 在整个有机系统内的迁移、转化和分配情况。
- 5、建立适合城市环境下 PAHs 生态风险评估标准体系，以便更好地评价 PAHs 的污染程度，为城市环境保护及污染治理提供科学依据。

附录 1

表 1 2008 年上海 PAHs 多介质迁移转化速率 (mol/h)

相	迁移速率	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
大气-水体	扩散	0.170	0.114	0.059	0.130	0.485	0.055	0.178	0.168
	气相湿沉降	0.001	0.002	0.001	0.003	0.020	0.002	0.021	0.022
	颗粒湿沉降	0.010	0.004	0.003	0.008	0.018	0.030	0.008	0.021
	颗粒干沉降	0.007	0.003	0.002	0.006	0.014	0.022	0.006	0.016
	总过程	0.189	0.124	0.064	0.147	0.538	0.109	0.213	0.227
水体-大气	扩散	0.458	0.249	0.161	0.410	0.810	0.776	0.714	0.886
大气-土壤	扩散	0.374	0.125	0.071	0.141	0.468	0.054	0.179	0.172
	气相湿沉降	0.004	0.007	0.003	0.008	0.066	0.006	0.069	0.074
	颗粒湿沉降	0.032	0.014	0.009	0.027	0.061	0.097	0.026	0.068
	颗粒干沉降	0.024	0.010	0.007	0.020	0.046	0.074	0.020	0.051
	总过程	0.434	0.157	0.089	0.196	0.640	0.231	0.294	0.365
土壤-大气	扩散	0.436	0.143	0.086	0.170	0.323	0.136	0.096	0.108
土壤-水体	土壤流失	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.011	0.012
	雨水径流	0.002	0.002	0.001	0.003	0.014	0.005	0.012	0.014
	总过程	0.002	0.003	0.001	0.003	0.017	0.006	0.022	0.026
沉积物-水体	扩散	0.011	0.014	0.007	0.009	0.088	0.071	0.277	0.386
	再悬浮	0.000	0.001	0.000	0.000	0.012	0.009	0.173	0.220
	总过程	0.011	0.015	0.007	0.009	0.100	0.081	0.451	0.607

续上表

相	过程	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	比
水体-沉积物	扩散	0.011	0.016	0.008	0.027	0.111	0.089	0.281	0.391
	沉降	0.000	0.001	0.000	0.003	0.031	0.023	0.352	0.446
	总过程	0.012	0.017	0.008	0.030	0.142	0.112	0.632	0.837
大气-不透水层	扩散	56.488	19.742	11.267	22.116	70.793	8.241	23.924	22.502
	气相湿沉降	0.011	0.018	0.007	0.021	0.166	0.016	0.176	0.186
	颗粒湿沉降	0.082	0.035	0.022	0.067	0.154	0.246	0.065	0.171
	颗粒干沉降	0.062	0.026	0.017	0.051	0.117	0.187	0.049	0.130
不透水层-大气	总过程	56.643	19.822	11.312	22.256	71.230	8.690	24.214	22.990
	扩散	55.889	19.516	11.123	62.126	69.592	6.868	22.124	20.180
不透水层-水体	雨水冲刷	0.667	0.294	0.182	1.611	1.575	1.716	1.964	2.643
	扩散	16.521	24.399	13.606	27.498	88.483	10.299	29.908	28.131
大气-植物	气相湿沉降	0.002	0.003	0.001	0.004	0.028	0.003	0.029	0.031
	颗粒湿沉降	0.014	0.006	0.004	0.011	0.026	0.041	0.011	0.029
	颗粒干沉降	0.052	0.022	0.014	0.043	0.097	0.156	0.041	0.108
植物-大气	总过程	16.588	24.430	13.624	27.556	88.633	10.498	29.989	28.299
	扩散	16.574	24.419	13.619	26.949	88.471	10.449	29.253	27.576
植物-土壤	冠层滴下	0.012	0.007	0.004	0.012	0.043	0.035	0.031	0.047
	蜡侵蚀	0.000	0.002	0.001	0.003	0.058	0.005	0.268	0.259
	凋落物	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003
	总过程	0.013	0.009	0.004	0.015	0.101	0.041	0.302	0.309
水平流动过程		60.598	19.925	11.379	22.365	71.481	8.694	24.178	22.921

续上表

各相降解速率	萘	芘	二氢芘	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
大气	53.639	5.452	3.113	6.119	19.557	2.379	2.140	2.029
水体	0.398	0.170	0.085	0.298	1.278	1.023	1.308	1.779
土壤	0.009	0.019	0.007	0.037	0.402	0.131	0.478	0.540
沉积物	0.001	0.002	0.001	0.002	0.042	0.032	0.182	0.231
植物	0.001	0.002	0.001	0.003	0.061	0.009	0.434	0.413
膜	0.086	0.012	0.008	0.056	0.063	0.106	0.127	0.167
各相停留时间 (h)	萘	芘	二氢芘	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
大气	11.518	17.049	17.049	17.049	17.049	17.049	19.948	19.948
水体	245.310	793.651	793.651	793.651	793.651	793.651	2453.102	2453.102
土壤	2453.102	7936.508	7936.508	7936.508	7936.508	7936.508	24531.025	24531.025
沉积物	7936.508	24531.025	24531.025	24531.025	24531.025	24531.025	79365.079	79365.079
植物	15.440	47.619	47.619	57.431	49.784	32.323	31.025	31.602
膜	15.440	47.619	47.619	57.431	49.784	32.323	31.025	31.602

续上表

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]花
大气-水体	扩散	0.032	0.037	0.005	0.003	0.023	0.004	0.002	0.004
	气相湿沉降	0.007	0.003	0.049	0.020	0.060	0.151	0.060	0.181
	颗粒湿沉降	0.004	0.044	0.242	0.128	0.004	0.106	0.053	0.100
	颗粒干沉降	0.003	0.033	0.183	0.097	0.003	0.080	0.040	0.076
	总过程	0.047	0.116	0.479	0.247	0.090	0.342	0.156	0.361
水体-大气	扩散	0.182	0.693	0.015	0.007	0.024	0.000	0.000	0.001
大气-土壤	扩散	0.036	0.035	0.030	0.015	0.080	0.031	0.015	0.030
	气相湿沉降	0.022	0.009	0.160	0.066	0.196	0.498	0.199	0.594
	颗粒湿沉降	0.014	0.143	0.795	0.420	0.014	0.348	0.175	0.330
	颗粒干沉降	0.011	0.109	0.603	0.319	0.011	0.264	0.133	0.250
	总过程	0.083	0.297	1.589	0.819	0.300	1.142	0.521	1.205
土壤-大气	扩散	0.011	0.035	0.010	0.004	0.008	0.000	0.000	0.000
土壤-水体	土壤流失	0.010	0.010	0.058	0.030	0.038	0.042	0.020	0.043
	雨水径流	0.002	0.003	0.016	0.005	0.006	0.001	0.001	0.002
	总过程	0.012	0.013	0.074	0.036	0.044	0.044	0.020	0.046
沉积物-水体	扩散	0.123	0.172	0.456	0.170	0.204	0.060	0.028	0.095
	再悬浮	0.378	0.409	1.084	0.640	0.842	1.128	0.521	1.136
	总过程	0.501	0.582	1.541	0.810	1.045	1.187	0.549	1.231

续上表

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	蒽并花	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
水体-沉积物	扩散	0.126	0.175	0.465	0.173	0.208	0.061	0.028	0.097
	沉降	0.771	0.835	2.212	1.307	1.719	2.307	1.066	2.323
大气-不透水层	总过程	0.897	1.011	2.676	1.480	1.927	2.368	1.094	2.421
	扩散	4.281	5.033	0.661	0.349	3.002	0.516	0.259	0.490
	气相湿沉降	0.056	0.023	0.406	0.166	0.497	1.261	0.503	1.505
	颗粒湿沉降	0.036	0.363	2.013	1.063	0.035	0.882	0.443	0.836
	颗粒干沉降	0.027	0.275	1.528	0.807	0.027	0.669	0.336	0.634
不透水层-大气	总过程	4.399	5.695	4.608	2.385	3.561	3.328	1.540	3.464
	扩散	2.600	3.179	0.093	0.044	0.313	0.005	0.003	0.006
不透水层-水体	雨水冲刷	1.686	2.393	4.304	2.232	3.120	3.192	1.476	3.321
	扩散	5.351	6.292	0.827	0.437	3.753	0.646	0.324	0.612
大气-植物	气相湿沉降	0.009	0.004	0.068	0.028	0.083	0.210	0.084	0.251
	颗粒湿沉降	0.006	0.060	0.336	0.177	0.006	0.147	0.074	0.139
	颗粒干沉降	0.023	0.229	1.273	0.672	0.022	0.558	0.280	0.529
	总过程	5.389	6.586	2.503	1.314	3.864	1.560	0.761	1.531
	扩散	4.427	6.223	0.318	0.141	1.017	0.008	0.005	0.010
植物-大气	冠层滴下	0.010	0.051	0.124	0.053	0.019	0.004	0.002	0.005
	蜡侵蚀	0.354	0.136	0.923	0.502	1.386	0.760	0.370	0.743
植物-土壤	凋落物	0.004	0.002	0.011	0.006	0.016	0.009	0.004	0.009
	总过程	0.368	0.189	1.058	0.561	1.421	0.773	0.376	0.757
水平流动过程		4.365	5.657	3.956	2.089	3.078	1.961	0.984	1.859

续上表

各相解速率	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	0.386	0.501	0.350	0.185	0.272	0.174	0.087	0.165
水体	1.166	1.400	3.707	1.838	2.348	2.396	1.107	2.537
土壤	0.429	0.438	2.563	1.340	1.669	1.870	0.877	1.916
沉积物	0.396	0.429	1.136	0.670	0.881	1.181	0.546	1.189
植物	0.594	0.174	1.127	0.612	1.427	0.779	0.380	0.764
膜	0.113	0.123	0.211	0.109	0.129	0.132	0.061	0.137
各相停留时间 (h)	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
水体	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1
土壤	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0
沉积物	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1
植物	29.7	39.0	40.8	40.8	48.3	48.5	48.3	48.3
膜	29.7	39.0	40.8	40.8	48.3	48.5	48.3	48.3

附录 2

表 1 2020 年上海 PAHs 多介质迁移转化速率 (mol/h)

相	迁移速率	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	比
大气-水体	扩散	0.209	0.064	0.062	0.107	0.426	0.039	0.163	0.161
	气相湿沉降	0.002	0.001	0.001	0.002	0.018	0.001	0.019	0.021
	颗粒湿沉降	0.012	0.002	0.003	0.007	0.016	0.021	0.007	0.020
	颗粒干沉降	0.009	0.002	0.002	0.005	0.012	0.016	0.005	0.015
	总过程	0.232	0.069	0.068	0.121	0.473	0.077	0.195	0.217
水体-大气	扩散	0.459	0.116	0.142	0.275	0.588	0.428	0.517	0.665
大气-土壤	扩散	0.523	0.080	0.086	0.132	0.468	0.043	0.187	0.188
	气相湿沉降	0.006	0.005	0.003	0.008	0.066	0.005	0.073	0.080
	颗粒湿沉降	0.045	0.009	0.010	0.025	0.061	0.078	0.027	0.074
	颗粒干沉降	0.034	0.007	0.008	0.019	0.046	0.060	0.020	0.056
	总过程	0.608	0.100	0.108	0.184	0.641	0.187	0.307	0.397
土壤-大气	扩散	0.611	0.091	0.104	0.160	0.323	0.109	0.101	0.118
土壤-水体	土壤流失	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.011	0.013
	雨水径流	0.002	0.002	0.001	0.003	0.014	0.004	0.012	0.016
	总过程	0.002	0.002	0.001	0.003	0.017	0.005	0.023	0.029
沉积物-水体	扩散	0.011	0.007	0.006	0.016	0.064	0.039	0.201	0.290
	再悬浮	0.000	0.000	0.000	0.001	0.009	0.005	0.125	0.165
	总过程	0.011	0.007	0.007	0.017	0.073	0.044	0.326	0.455

续上表

相	过程	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
水体-沉积物	扩散	0.011	0.007	0.007	0.018	0.080	0.049	0.203	0.293
	沉降	0.000	0.001	0.000	0.002	0.023	0.013	0.254	0.335
	总过程	0.012	0.008	0.007	0.020	0.103	0.062	0.458	0.628
大气-不透水层	扩散	52.949	8.438	9.128	13.883	47.478	4.454	16.754	16.411
	气相湿沉降	0.010	0.008	0.006	0.013	0.112	0.009	0.123	0.136
	颗粒湿沉降	0.077	0.015	0.018	0.042	0.103	0.133	0.046	0.125
不透水层-大气	颗粒干沉降	0.058	0.011	0.013	0.032	0.078	0.101	0.035	0.095
	总过程	53.094	8.472	9.165	13.971	47.770	4.697	16.958	16.767
	扩散	52.388	8.341	9.012	13.606	46.672	3.712	15.493	14.718
不透水层-水体	雨水冲刷	0.625	0.126	0.147	0.353	1.056	0.927	1.375	1.927
	扩散	23.115	15.565	16.453	25.765	88.576	8.309	31.263	30.623
	气相湿沉降	0.002	0.002	0.001	0.003	0.028	0.002	0.031	0.034
大气-植物	颗粒湿沉降	0.019	0.004	0.004	0.011	0.026	0.033	0.011	0.031
	颗粒干沉降	0.072	0.014	0.017	0.040	0.097	0.126	0.043	0.118
	总过程	23.209	15.585	16.476	25.819	88.726	8.470	31.348	30.806
植物-大气	扩散	23.190	15.578	16.469	25.802	88.564	8.430	30.579	30.020
	冠层滴下	0.017	0.004	0.005	0.011	0.043	0.029	0.033	0.051
	蜡侵蚀	0.000	0.001	0.001	0.003	0.058	0.004	0.280	0.282
植物-土壤	凋落物	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003
	总过程	0.018	0.006	0.005	0.014	0.102	0.033	0.316	0.337
	水平流动过程	69.775	10.461	11.325	17.246	58.888	5.773	20.799	20.535

续上表

各相降解速率	萘	芘	二氢芘	芴	菲	蒽	荧蒽	比
大气	61.762	2.862	3.098	4.718	16.112	1.579	1.841	1.818
水体	0.399	0.079	0.074	0.199	0.928	0.564	0.946	1.335
土壤	0.013	0.012	0.008	0.035	0.403	0.105	0.499	0.587
沉积物	0.001	0.001	0.001	0.003	0.030	0.017	0.131	0.173
植物	0.002	0.001	0.001	0.003	0.061	0.007	0.454	0.450
膜	0.081	0.005	0.006	0.012	0.042	0.057	0.089	0.122
各相停留时间 (h)	萘	芘	二氢芘	芴	菲	蒽	荧蒽	比
大气	11.5	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	19.9	19.9
水体	245.3	793.7	793.7	793.7	793.7	793.7	2453.1	2453.1
土壤	2453.1	7936.5	7936.5	7936.5	7936.5	7936.5	24531.0	24531.0
沉积物	7936.5	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	79365.1	79365.1
植物	15.4	47.6	47.6	57.4	49.8	32.3	31.0	31.6
膜	15.4	47.6	47.6	57.4	49.8	32.3	31.0	31.6

续上表

相	迁移速率	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气-水体	扩散	0.021	0.023	0.004	0.002	0.019	0.003	0.001	0.003
	气相湿沉降	0.004	0.002	0.034	0.013	0.048	0.116	0.043	0.134
	颗粒湿沉降	0.003	0.028	0.167	0.080	0.003	0.081	0.037	0.075
	颗粒干沉降	0.002	0.021	0.127	0.061	0.003	0.062	0.028	0.057
	<u>总过程</u>	0.031	0.074	0.332	0.156	0.072	0.262	0.110	0.268
水体-大气	扩散	0.092	0.345	0.008	0.004	0.015	0.000	0.000	0.000
大气-土壤	扩散	0.027	0.026	0.024	0.011	0.072	0.027	0.012	0.026
	气相湿沉降	0.017	0.007	0.126	0.047	0.179	0.435	0.160	0.503
	颗粒湿沉降	0.010	0.105	0.628	0.301	0.013	0.304	0.140	0.280
	颗粒干沉降	0.008	0.079	0.476	0.228	0.010	0.231	0.107	0.212
	<u>总过程</u>	0.062	0.217	1.254	0.587	0.273	0.997	0.419	1.021
土壤-大气	扩散	0.008	0.025	0.008	0.003	0.007	0.000	0.000	0.000
土壤-水体	土壤流失	0.007	0.007	0.046	0.022	0.034	0.037	0.016	0.037
	雨水径流	0.002	0.002	0.013	0.004	0.006	0.001	0.001	0.002
	<u>总过程</u>	0.009	0.009	0.058	0.026	0.040	0.038	0.016	0.039
沉积物-水体	扩散	0.062	0.086	0.251	0.085	0.126	0.036	0.015	0.056
	再悬浮	0.191	0.204	0.595	0.319	0.521	0.683	0.290	0.668
	<u>总过程</u>	0.254	0.290	0.846	0.404	0.647	0.720	0.306	0.724

续上表

相	过程	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]芘	苯并[k]芘	苯并[a]芘	茚并[1,2,3-cd]芘	二苯并[a,h]蒽	苯并[ghi]花
水体-沉积物	扩散	0.064	0.087	0.255	0.086	0.129	0.037	0.016	0.057
	沉降	0.390	0.416	1.214	0.651	1.064	1.398	0.594	1.366
	总过程	0.454	0.503	1.469	0.737	1.193	1.435	0.610	1.423
大气-不透水层	扩散	2.141	2.464	0.350	0.168	1.831	0.302	0.140	0.278
	气相湿沉降	0.028	0.011	0.215	0.080	0.303	0.738	0.271	0.854
	颗粒湿沉降	0.018	0.178	1.065	0.511	0.021	0.516	0.238	0.474
	颗粒干沉降	0.014	0.135	0.808	0.387	0.016	0.391	0.181	0.360
	总过程	2.200	2.788	2.437	1.146	2.171	1.947	0.829	1.965
不透水层-大气	扩散	1.300	1.557	0.049	0.021	0.191	0.003	0.001	0.003
不透水层-水体	雨水冲刷	0.843	1.171	2.276	1.072	1.902	1.867	0.795	1.884
	扩散	3.995	4.598	0.653	0.313	3.416	0.564	0.260	0.518
大气-植物	气相湿沉降	0.007	0.003	0.053	0.020	0.075	0.184	0.067	0.212
	颗粒湿沉降	0.004	0.044	0.265	0.127	0.005	0.128	0.059	0.118
	颗粒干沉降	0.017	0.168	1.005	0.482	0.020	0.487	0.225	0.448
	总过程	4.023	4.813	1.976	0.942	3.517	1.363	0.612	1.296
植物-大气	扩散	3.305	4.548	0.251	0.101	0.925	0.007	0.004	0.009
植物-土壤	冠层滴下	0.008	0.037	0.098	0.038	0.017	0.003	0.002	0.004
	蜡侵蚀	0.264	0.100	0.729	0.360	1.261	0.664	0.297	0.629
	凋落物	0.003	0.001	0.008	0.004	0.015	0.008	0.003	0.007
	总过程	0.275	0.138	0.835	0.402	1.293	0.675	0.302	0.641
水平流动过程		2.682	3.403	2.570	1.233	2.306	1.409	0.651	1.295

续上表

各相降解速率	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	0.237	0.301	0.227	0.109	0.204	0.125	0.058	0.115
水体	0.590	0.697	2.035	0.916	1.454	1.452	0.617	1.491
土壤	0.320	0.320	2.023	0.961	1.519	1.633	0.704	1.622
沉积物	0.200	0.213	0.623	0.334	0.545	0.715	0.304	0.699
植物	0.443	0.127	0.890	0.439	1.299	0.681	0.306	0.647
膜	0.057	0.060	0.111	0.053	0.079	0.077	0.033	0.078
各相停留时间 (h)	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒹	苯并[k]荧蒹	苯并[a]芘	茚并芘	二苯并[ah]蒽	苯并[ghi]芘
大气	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
水体	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1	2453.1
土壤	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0	24531.0
沉积物	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1	79365.1
植物	29.7	39.0	40.8	40.8	48.3	48.5	48.3	48.3
膜	29.7	39.0	40.8	40.8	48.3	48.5	48.3	48.3

附录 3

主要论文和著作:

- 谢雨杉, 刘敏. 城市非点源污染特征及其控制管理[J]. 环境保护. 2008,408: 18-20.
- 谢雨杉, 程书波, 刘敏等. 淮河沉积物中 PAHs 分布、来源与生物累积研究[C]. 持久性有机污染物 2008 论坛论文集.44-45.
- 刘敏, 谢雨杉, 欧冬妮等. 上海市 PAHs 年排放量及芘的多介质行为模拟[C]. 持久性有机污染物 2008 论坛论文集.216-218.
- 《现代地理科学词典》. 参编. 2009. 科学出版社.
- 方如康, 谢雨杉. 环境与癌症[M]. 气象出版社 (出版中) .
- M. Liu, S.B. Cheng, D.N. Ou, L.J. Hou, L. Gao, L.L. Wang, Y.S. Xie, Y. Yang and S.Y. Xu.Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China. Atmospheric Environment, 2007.41(38):8785-8795.

主要参研课题

- 自然科学基金“长江口潮滩湿地温室气体 CH₄ 和 N₂O 排放与影响机制”
- 高等学校博士学科点专项科研基金“长江口沉积物-水系统多环芳烃活化、迁移过程与生态效应”
- 自然科学基金项目“沿海城市自然灾害风险应急预案情景分析”

参考文献

- Becker S, Halsall C J, Tych W et al. Resolving the long-term trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Canadian Arctic atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 2006. 40: 3217-3222.
- Bennett D H, Mckone T E, Matthies M et al. General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998.32: 4023-4030.
- Berdowski J J M, Bass J, Bloos J P J, et al. The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants For 1990[R].USA-FB report 10402672/03.Apeldoorn: TNO Institute of Environmental Science, Energy Research and Process Innovation, 1997.239.
- Booty W G, Wong I W S. Application of a Fugacity Model for assessing Chemical Fate in Eco-districts of Southern Ontario [J]. *Ecological Modelling*, 1996.84 (3):245-263.
- Bopp S K, Lettieri T. Gene Regulation in the Marine Diatom *Thalassiosira Pseudonana* upon Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) [J]. *Gene*, 2007.396: 293-302.
- Breivik, K., Vestreng, V., Rozovskaya, O., Pacyna, J.M. Atmospheric emission of existing inventories and data need [J]. *Environmental Science and Policy* 2006.9, 663–674.
- Chapman P.M., Wang F.W. *Ecotoxicology of Metal in Aquatic Sediments: Binding and Release, Bioavailability, Risk Assessment and Remediation*. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*: 1999. 2221-2243.
- Clarke J P. Applying the multimedia urban model to measured PCBs, PAHs and PBDEs in urban areas [D].Master thesis.2006.
- Coleman P, Bush T, Conolly C, et al. Assessment of benzo[a]pyrene atmospheric concentrations in the UK to support the establishment of a national PAH objective[R].AEAT/ENV/R0620 Issue 5.1.1.Oxfordshire: AEA Technology plc Culham, 2001.Douben P E T. PAHs: an ecotoxicological perspective [M].New York: Wiley, 2003.377.
- Cotham W E, Bidleman T F. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated

-
- biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan [J]. *Environmental Science and technology*, 1995. 29:2782-2789.
- Cousins I F, Mackay D. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models [J]. *Chemosphere*, 2001. 44(4): 643-65.
- David A P, Diamond M. Application of the multimedia to compare the fate of SOCs in an urban and forested watershed [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002. 36: 1004-1013.
- Devillers J, Bintein S. Chemrance: a Regional Level III fugacity model applied to France [J]. *Chemosphere*, 1994. 30 (3): 457-475.
- Diamond M L, Gingrich S E, Fertuck K et al. Evidence for organic film on an impervious urban surface: characterization and potential teratogenic effects [J]. *Environmental Science and technology*, 2000. 34:2900-2908.
- Diamond M L, Gingrich S E, Stern G A et al. Wash-off of SOCs from organic film on an urban impervious surface [J]. *Organohal compound*, 2000. 45:272-275.
- Diamond M L, Mackay D, Poulton D J et al. Assessing chemical behavior and developing remedial actions using a mass balance model of chemical fate in the Bay of Quinte [J]. *Water Research*, 1996. 30: 405-421.
- Diamond M L, Priemer D A, Law N L. Developing a Multimedia Model of Chemical Dynamics in an Urban Area [J]. *Chemosphere*, 2001. 44 (7):1755-1767.
- Edward N T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the terrestrial environment-a review [J]. *J Environ Qual*, 1983. 112: 427-438.
- Fang G C, Chang C N, Wu Y S et al. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung [J]. *Science of the Total Environment*, 2004. 327: 135-146.
- Fang G C, Chang K F, Lu C et al. Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichuan [J]. *Chemosphere*, 2004. 55: 787-796.
- Gingrich S E. Atmospherically Derived Organic Films On Impervious Surfaces: Detection and Characterization [D]. Masters Thesis, Department of Geography, University of Toronto, 1999:135.
- Illustrative handbook of physical chemical properties and environmental fate of

organic chemicals. Vols.1I, 208-252.

Jenkins B M, Jones A D, Turn S Q et.al. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning [J]. Environmental Science and Technology, 1996. 30, 2462-2469.

Jones-Otazo H A, Clarke J P, Diamond M L et al. Is House Dust the Missing Exposure Pathway for PBDEs? An Analysis of the Urban Fate and Human Exposure to PBDEs [J]. Environmental Science and Technology, 2005. 39: 5121-5130.

Keshtkar H, Ashbaugh L L. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning [J]. Atmospheric Environment, 2007. 41: 2729–2739.

Killin R K, Simonich S L, Jaffe D A et al. Transpacific and Regional Atmospheric Transport of Anthropogenic Semivolatile Organic Compounds to Cheeka Peak Observatory during the Spring of 2002 [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2003.109: 386 D23S15.

Kwamena N A, Clarke J P, Kahan T F et.al. Assessing the importance of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere using the Multimedia Urban Model [J]. Atmospheric Environment, 2007.41: 37–50.

Law N. A Preliminary Multi-media Model to Estimate Contaminant Fate in an Urban Watershed [D].Masters Thesis, Department of Geography, University of Toronto,1996.79.

Li C T, Mi H H, Lee W J et a]. PAH Emission from the Industrial Boilers [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999.69 (1):1- 11.

Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management, 1995.19:81-97.

Mackay D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach [M]. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1991.

Mackay D, Hickie B. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis Quebec [J]. Chemosphere, 2000. 41: 681-692.

-
- Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: a level III fugacity model [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991.25: 427-436.
- Marr L C, Grogan L A , Woahrnschimmel H et al. Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico city metropolitan area [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004.38:2584-2592.
- Mastral A M, Callen M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emission from energy generation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000.34: 3051-3057.
- National Environmental Technology Center. National Atmospheric Emission Inventory[R]. UK, NETC, 1999.
- Nobel P S. *Physicochemical and Environmental Plant Physiology* [Z]. Academic Press, San Diego, CA.1991.
- Office of air quality planning and standards research. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic mater, EPA-454/R-98-014.U.S. Environmental Protection Agency,1998
- Ontario Ministry of the Environment(OME),1995.Metropolitan Toronto Waterfront Wet Weather Outfall Study-phase I .Queen's Printer,Toronto,ON.
- Paterson S, Mackay D. Interpreting chemical partitioning in soil-plant-air systems with a fugacity model. In: Trapp S, Mcfarlane J (Eds.), *Plant Contamination, Modelling and Simulation of Organic Chemical Processes* [M]. Lewis Publishers, Boca Taton, FL, 1995:191-213.
- Prevedouros K, Brorstrom-Lunden E, Halsall C J, et al. Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: Evidence and implications[J]. *Environmental Pollution*, 2004.128: 17-27.
- Riederer M. Partitioning and transport of organic chemicals between the atmospheric environment and leaves. In: Trapp S, Mcfarlane J (Eds.), *Plant Contamination, Modelling and Simulation of Organic Chemical Processes* [M]. Lewis Publishers, Boca Taton, FL, 1995. 153-189.
- Sharma H , Jain V K , Khan Z H. Characterization and source identification of

polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, 2007.66:302-310.

Tao, S., Li, X.R., Yang, Y. et al. Dispersion modeling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Combustion of Biomass and Fossil Fuels and Production of Coke in Tianjin, China. *Environmental Science and Technology [J]*, 2006.40, 4586-4591.

Tham Y W F, Takeda K, Sakugawa H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations [J]. *Atmospheric Research*, 2008.88: 224–233.

Toronto Waterfront Wet Weather Outfall Study-phase I .Queen's Printer, Toronto, ON.

Tsibulsky V, Sokolovsky V, Dutchak S. MSC-E contribution to the HM and POP emission inventories[R]. Technical Note 7/2001. Moscow: Meteorological Synthesizing Centre-East, 2001: 7-25.

Turner J R, Hering S V. Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1987. 18:215-224.

United States Environmental Protection Agency. Guidance Specifying Management Measures for Sources of Nonpoint Source Pollution in Coastal Waters. United States Environmental Protection Agency, # 840-B-92-002. Washington DC. 1993.

USEPA Office of Air Quality Planning and Standards. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter [R]. EPA-154/ R-98-014. Washington, D.C.: USEPA Office of Air Quality Planning and Standards, 1998. 3-3,4-1,4-576.

USEPA. Compilation of Air Pollutant Emission Factor, AP-42, Fifth Edition, Volume I : Stationary Point and Area Sources, with supplements files in 1996-2004 [OL].1995 [2003.04.30], <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42>.

Vardar N, Tasdemir Y, Odabasi M et al. Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere [J]. *Science of the Total Environment*, 2004.327: 163-164.

-
- Vasilakos Ch, Levi N, Maggos Th et al. Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007.140: 45-51.
- Wania F M. Estimating the influence of forests on the overall fate of semi-volatile organic compounds using a multimedia fate model [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001. 35(3):582-590.
- Wania F, Mackay D. A Global Distribution Model for Persistent Organic Chemicals [J]. *The Science of Total Environment*, 1995. 160/161: 211-232.
- Wania F, Mackay D. The evolution of Mass Balance models of Persistent Organic Pollutant Fate in the Environment [J].*Environmental Pollution*, 1999.100(3):223-240.
- Wu Y L, Davidson C I, Dolske D A et al. Dry deposition of atmospheric contaminants: the relative importance of aerodynamic, boundary layer, and surface resistances [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1992.16:65-81.
- Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China [J].*Environmental Science and Technology*, 2006.40:702-708.
- Yang H.H., Chen C.M. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2004. 56, 879-887.
- Yang H H, Lai S O, Hsieh L T et al. Profiles of PAH Emission from Steel and Iron Industries [J]. *Chemosphere*, 2002.48 (10):10 61-1074.
- Yang H H ,Lee W J, Chen S J et al .PAH Emission from Various Industrial Stacks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998.60 (2):159-174.
- 鲍文, 何丙辉, 包维楷等. 森林植被对降水的截留效应研究[J]. *水土保持研究*, 2004.11(1): 193-197.
- 曹红英, 曹军. 天津地区六六六的归宿和跨界面迁移[J]. *环境化学*, 2003.22(6): 548-554.
- 陈金发, 崔亚伟. 多环芳烃(PAHs)处理技术研究进展[J]. *广西师范学院学报(自然科学版)*, 2008.25(1):92-96.
- 程书波, 刘敏, 欧冬妮等. 城市灰尘PAHs累积与迁移过程的影响因素研究[J]. *环境科学*, 2008. 29(1): 179-182.

-
- 程书波, 刘敏, 欧冬妮等. 上海市地表灰尘中 PAHs 的来源辨析[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 589-593.
- 窦晗, 常彪, 魏志成等. 国内民用燃煤烟气中多环芳烃排放因子研究[J]. 环境科学学报, 2007. 27(11): 1783-1788.
- 方海兰, 陈玲, 黄懿珍等. 上海新建绿地的土壤质量现状和对策[J]. 林业科学, 2007.43 (Sp.1) :89-94.
- 高丽娜. 典型多环芳烃的QSPR和在大连市的污染状况研究[D]. 大连:大连理工大学, 2003.
- 郭红连, 陆晨刚, 余琦等. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃的污染特征研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2004.43(6):1107-1112.
- 胡春华, 胡维平, 张发兵. 太湖沉积物再悬浮观测[J]. 科学通报, 2005, 50(22): 2541-2545.
- 胡雄星, 周亚康, 韩中豪等. 黄浦江表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源[J]. 环境化学, 2005.24(6):703-706.
- 李久海, 董元华, 曹志洪. 稻草焚烧产生的多环芳烃排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2008. 28(1): 23-26.
- 刘向, 张干, 李军等. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃[J]. 环境科学, 2007.28(1): 26-31.
- 牛红云, 王荟, 王格慧等. 南京大气气溶胶中多环芳烃源识别及污染评价[J]. 中国环境科学, 2005.25(5): 544—548.
- 欧冬妮, 刘敏, 许世远等. 长江口近岸水体悬浮颗粒物多环芳烃分布与来源辨析[J]. 环境科学, 2008.29(9): 2392-2398.
- 上海统计局. 上海统计年鉴2001-2008 [OL]. <http://www.stats-sh.gov.cn/2004shtj/tjnj>.
- 孙慧超. 大连市区部分多环芳烃(PAHs)的来源和多介质环境行为[D]. 硕士毕业论文, 2005.
- 孙小静, 石纯, 许世远等. 上海北部郊区土壤多环芳烃含量及来源分析[J]. 环境科学研究, 2008.21(4):140-144.
- 唐明金, 徐志新, 左谦等. 粤港澳地区多环芳烃的多介质归趋[J]. 生态环境, 2006. 15(4): 670-673.
- 万显烈, 杨凤林. 大连市区大气中PAHs来源、分布及随季节变化分析[J]. 大连理工大学学报, 2003.43(2): 160~163.

-
- 王伯光, 吕万明, 周炎等. 城市隧道汽车尾气中多环芳烃排放特征的研究[J]. 中国环境科学, 2007.27(4): 482-487.
- 王垒辉, 洗庆红, 雄伟民. 关于黄浦江水系表层沉积物的现状研究[J]. 上海环境科学. 2001.20(1), 11-15.
- 王喜龙, 徐福留, 王学军等. 天津污灌区苯并(a)芘的分布和迁移通量模型[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 88-93.
- 吴克炜, 刘明华, 金英. 上海秸秆焚烧和综合利用的目标与对策[J]. 环境保护, 2000.9: 8-11.
- 许姗姗, 刘文新, 陶澍. 全国多环芳烃年排放量估算[J]. 农业环境科学学报, 2005.24(3): 476-479.
- 姚书春, 李世杰, 刘吉峰等. 太湖 THS 孔现代沉积物¹³⁷Cs 和²¹⁰Pb 的分布及计年[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26 (2) :79-83.
- 张进, 程金平, 许谭等. 上海市某工业区大气颗粒物 (PM₁₀) 中多环芳烃的来源和分布特征[J]. 环境化学, 2007. 26(5): 689-692.
- 张庆费, 郑思俊, 夏楠等. 上海城市绿地植物群落降噪功能及其影响因子[J]. 应用生态学报. 2007, 18(10): 2295—230.
- 张树才, 张巍, 王开颜等. 北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃浓度特征与影响因素[J]. 环境科学, 2007.28(3):460-465.
- 郑一, 王学军, 刘瑞民等. 天津地区土壤多环芳烃的克里格插值与污染评价[J]. 中国环境科学, 2003.23 (2) : 113-116.
- 朱坦, 孙韧, 张林等. 大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究[J]. 中国环境科学, 1998.18(4): 289-292.

后 记

三年的读书生活犹如白驹过隙，即将在这个时节画上句号。滚动着鼠标，翻看着论文中的点点滴滴，不禁感慨良多。三年的时间，让我学会了如何在科学的世界中探索，体会到了科研的不易，也品尝到了收获的甘甜。这期间，有过苦苦思索而不得要领的时候，有过尝试良久却遭受挫折的时候，但记忆中更多的是坚持不懈而小有收获的兴奋以及得到指点看到未来的喜悦。

本论文从一开始选题到最后的撰写，导师刘敏教授给予了无数的指点和帮助，这当中的每一个环节都凝聚了先生的心血，从先生身上我切实地感受到严谨的治学态度和高度的敬业精神。先生在为人师表及科学研究的道路上为我树立了典范与榜样，这些都让我受益终生！在此我要对刘敏教授表示衷心地感谢！同时亦要感谢师母金明霞老师在平时的学习、工作和生活中对我的诸多关心和帮助！

研究生学习期间，我还得到了许世远教授、周乃晟教授、陈振楼教授、郑祥民教授等的教导和关心。他们谦逊的人品，渊博的学识、执着的科研精神及乐观的生活态度都令学生敬佩。同时还要感谢陆敏老师、范安康老师、沈铭能老师给予我的关心和帮助。特向他们致以最诚挚的谢意！

感谢师兄侯立军、程书波、林啸，师姐杨毅、欧冬妮、常静、刘玉燕，师弟权瑞松、彭欢、张谦栋、李勇，师妹王丽丽、陈晖、张丽佳、王静静，以及同甘共苦的向圣兰、徐彬等为论文的野外工作、实验分析、方法探讨等付出的大量无私辛劳，是你们的陪伴让我战胜了无数困难，谢谢你们！感谢寝室好友季夏薇、刘明花、李杰、徐越，我们一起度过的快乐时光永远是最美好的回忆！

还要深深地感谢我的父母、男友和亲友，你们对我无私的奉献和关爱使我顺利地完成学业，我会铭记于心，不断进取，竭力回报！

最后，向上述未提及的所有曾给予我教导、关心、帮助的师长、朋友和亲人们表示最诚挚的谢意！

谢雨杉

2009年5月于丽娃河畔