

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

东亚地区大气污染物跨界输送及其相互影响与应对策略研究 (201009002)

ATMOSPHERE

WOGUO YANHAI DAQI KELIWU
TEZHENG JI LUYUAN YINGXIANG YANJIU

我国沿海大气颗粒物 特征及陆源影响研究

胡 敏 郭庆丰 郭 松 胡伟伟 / 著

我国沿海大气颗粒物特征及 陆源影响研究

胡 敏 郭庆丰 郭松 胡伟伟 著



中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

我国沿海大气颗粒物特征及陆源影响研究/胡敏等著.

—北京: 中国环境出版社, 2017.9

ISBN 978-7-5111-3315-1

I. ①我… II. ①胡… III. ①沿海—气体污染物—粒状污染物—研究 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 213756 号

出 版 人 武德凯

责任编辑 曲 婷

责任校对 尹 芳

封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境出版集团

(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn

联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司

经 销 各地新华书店

版 次 2018 年 4 月第 1 版

印 次 2018 年 4 月第 1 次印刷

开 本 787×960 1/16

印 张 15

字 数 230 千字

定 价 60.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

缩略词对照表

中文	英文	英文缩略
第 1 章		
二甲基硫	Dimethyl Sulfide	DMS
挥发性有机物	Volatile Organic Compounds	VOCs
二甲巯基丙酸内盐	Dimethylsulphonium Propionate	DMSP
云凝结核	Cloud Condensation Nuclei	CCN
非甲烷挥发性有机物	Non-methane Volatile Organic Compounds	NMVOCs
美国国家航空航天局	National Aeronautics and Space Administration	NASA
对流层污染测量	Measurements of Pollution in the Troposphere	MOPITT
气溶胶光学厚度	Aerosol Optical Depth	AOD
中分辨率成像光谱仪	Moderate Resolution Imaging Spectrometer	MODIS
国际地球大气化学计划	International Global Atmospheric Chemistry Project	IGAC
大陆间传输和化学转化	Intercontinental Transport and Chemical Transformation	ITCT
太平洋探索任务-西太平洋	The Pacific Exploratory Mission-Western Pacific	PEM-West
气溶胶表征实验-亚洲	The Asian Aerosol Characterization Experiments	ACE-Asia
太平洋区域内的传输和化学演变	The Transport And Chemical Evolution over the Pacific	TRACE-P
亚洲大陆排放作用于太平洋的探索	The Pacific Exploration of Asian Continental Emission	PEACE
持久性有机污染物	Persistent Organic Pollutants	POPs
有机气溶胶	Organic Aerosol	OA

中文	英文	英文缩略
生物活性低	Low Biological Activity	LBA
生物活性高	High Biological Activity	HBA
总有机碳	Total Organic Carbon	TOC
水溶性有机碳	Water-Soluble Organic Carbon	WSOC
水不溶性有机碳	Water-Insoluble Organic Carbon	WIOC
人为活动产生的氮	anthropogenic nitrogen	air-N ^{ANTH}
第 3 章		
我国东部沿海地区大气污染综合观测	Campaign of Air Pollution At INshore Areas of Eastern China	CAPTAIN
半挥发性有机物	Semi Volatile Organic Compounds	SVOCs
多角度吸收光度计	Multi Angle Absorption Photometer	MAAP
元素碳	Elemental Carbon	EC
有机碳	Organic Carbon	OC
吸光性碳	Light Absorbtion Carbon	LAC
黑碳	Black Carbon	BC
光热反射法	Thermal/optical reflectance	TOR
光热透射法	Thermal/optical reflectanc	TOT
美国沙漠研究所	Desert research institute	DRI
火焰离子检测器	Flame Ionization Detector	FID
离子色谱法	Ion Chromatography	IC
颗粒有机物	Particulate Organic Matter	POM
索氏提取	Soxhlet Extraction	SE
超声提取	Ultrasonic Extraction	UE
美国职业安全与健康研究所	National Institute for Occupational Safety and Health	NIOSH
固相萃取法	Solid Phase Extraction	SPE
固相微萃取	Solid Phase Microextraction	SPME
微波辅助萃取	Microwave Assisted Extraction	MAE

中文	英文	英文缩略
超临界流萃取	Supercritical Fluid Extraction	SFE
加压流体萃取	Accelerated Solvent Extraction	ASE
	Particle-Into-Liquid-Sampler Ion Chromatography	PILS-IC
	Steam Jet Aerosol Collector	SJAC
	Gas and Aerosol Collector	GAC
	Intergrated Collection and Vaporization Cell	ICVC
离子化效率	Ionization efficiency	IE
四分位距, 又称四分差	Interquartile rang	IQR
第 5 章		
总潜在源区贡献函数	Total Potential Source Contribution Function	TPSCF
潜在源区贡献函数	Potential Source Contribution Function	PSCF
中国多尺度排放源清单	Multi-resolution Emission Inventory for China	MEIC

前言

海洋是生命的摇篮，是地球系统不可或缺的组成部分。地球系统的各圈层（如岩石圈、大气圈、生物圈等）与海洋都存在着密不可分的相互作用，并在海陆界面和海气界面通过海洋生物新陈代谢、物理扩散沉降等过程进行物质交换。其中，陆源的人为污染物可通过这些界面间的物质交换进入海洋，从而影响海洋碳、氮、硫、磷等物质循环，进而影响海洋环境、海洋生态系统乃至全球气候。

在人类活动和全球气候变化的共同影响下，海洋大气环境中大气污染物的种类（如温室气体、沙尘气溶胶、营养物质、有机污染物）和数量不断增加。因此，在海洋物质来源中，大气途径——大气物质通过沉降进入海洋——越来越受到重视。目前的研究已经表明，大气物质沉降为海洋提供外源性氮、磷和铁等营养元素，能够显著影响海洋碳、氮循环过程，并加剧全球气候变化。然而对于大气与海洋相互作用的具体机制，目前仍有众多科学问题亟待解决。比如，气溶胶、云与海洋生态系统的关系；海洋释放到大气中活性气体的通量和控制因素；在沿海区域不断城市化和工业化以及气候变化的背景下，海洋与大气之间的相互作用机制；以及海洋生物地球化学过程和人为污染

物排放的相互作用以及这些相互作用对大气化学的影响等。以上这些都是大气科学和海洋科学领域重大的前沿科学问题,也是预测和应对气候与环境变化的关键科学问题。始于 2004 年的“上层海洋-低层大气研究”(SOLAS)国际研究计划的重点关注之一就是海洋与大气之间生物地球化学过程的相互作用与反馈,以阐明和量化海洋与大气相互作用在调节全球气候变化中发挥的重要作用,而在 2015—2025 年科学计划中则将“气溶胶、云和海洋生态系统之间的相互联系”列为五大核心主题之一。

从全球范围来看,我国沿海地区在海气相互作用和气候变化研究中极具代表性,这主要由两方面的因素决定的。一是自然环境因素,①沿海地区一般是陆地与海洋相互作用最为强烈的地带,而在亚洲地区尤为突出;②我国所在的东亚是主要季风气候区,季风环流强烈地影响这一地区大气污染物的转化和输送等过程,使得我国沿海及其邻近的西北太平洋地区受到大气物质沉降的影响十分显著;③源于中国西北部和内蒙古境内的沙尘气溶胶是重要的天然源气溶胶,几乎每年都从亚洲干旱地区携带大量沙尘进入到大气,而这些沙尘气溶胶在传输过程中,途经我国东部人口密集的城市区域,与人为排放的大气污染物混合并成为大气化学反应的重要载体,混合后的沙尘气溶胶在我国近海沉降可能会严重影响该海域的海洋生态系统。二是社会发展的因素,④亚洲沿海地区的超大城市和城市群人口密集,在快速且长时间的工业化和城市化进程中, NO_x 、 SO_2 、VOCs、 CO_2 、CO 和颗粒物等多种空气污染物排放量急剧增加;⑤人为源气溶胶或其气态前体物的大量排放导致近年来我国东部沿海地区重霾频发,尤其以秋冬季区域性重霾最为典型, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度可在数天内爆发式增长。不同于沙尘暴时以矿物气溶胶为主,重霾过程中大气颗粒物化学组成以有机物和二次无机组分为主,其传输和在近海的沉降对海洋生态系统和气候变

化的影响还不是很清楚,尚需在未来开展更多的相关研究。

大气污染已成为制约满足人民日益增长的美好生活需要的重要因素。大气污染改变了大气的化学组成和地球的辐射平衡,而海洋与大气、气候关系密切,对海洋与大气之间相互作用的研究应从地球系统的视角出发,关注多尺度过程和各圈层之间的相互作用。我国沿海区域以及东亚和南亚地区是大气环境污染、气候变化和大气化学研究的重点区域,其复杂性和多样性使得无论在环境监测、模式预测等研究手段方面,还是在传输过程、污染机理等研究内容方面都具有很大的挑战性。

我们的研究思路围绕“陆源污染物排放—传输与转化—海洋气溶胶—对气候变化影响—沉降对海洋循环的影响”这一主线展开,建立基于沿海地区地基观测和海洋船走航观测的大气污染物观测研究方法,重点研究海洋大气气溶胶的物理化学特性,追溯其来源及其在大气中的转化过程。

本书的主要内容包括:第1章“海洋及其生物地球化学循环”,介绍了海洋与大气之间碳、氮、硫、磷、铁等重要元素的海洋生物地球化学循环。第2章“陆源大气污染物的排放、传输及其对海洋环境的影响”,介绍了陆源气态和颗粒态污染物的排放和传输、沿海大气气溶胶特征、陆源大气污染物对海洋环境的影响。第3章“海洋大气颗粒物理化特性及其测定方法”,介绍了针对海洋大气颗粒物的研究方法和物理化学特性的测定方法。第4章“我国沿海大气污染特征”,介绍了我国东部沿海地区大气污染综合观测(Campaign of Air PolluTion At INshore Areas of Eastern China, CAPTAIN)的研究结果。第5章“我国沿海地区大气污染物来源分析”,介绍了利用总潜在源区贡献函数(TPSCF)受体模型的方法解析我国东部沿海气态和颗粒态污染物的潜在源区。第6章结语与展望,对CAPTAIN综合观测实

验进行小结以及对未来研究工作进行展望。

本书研究基于环保公益性行业科研专项重大项目(201009002)“东亚地区大气污染物跨界输送及其相互影响与应对策略研究”中“重要空气污染物污染特征及分布规律”和浙江省环境监测中心“浙江省中北部区域大气复合污染特征评估”项目的研究结果,是集成现场观测、实验室分析、数据分析和模式模拟等各种研究手段的综合研究结果。研究手段多样,研究内容丰富,研究层次深入。

本书由胡敏、郭庆丰、郭松策划,胡敏统稿,书中内容包含了郭庆丰和胡伟伟博士论文的部分内容。本书的主要读者是大专院校和研究机构大气环境、大气化学、海洋化学、大气物理和气候研究专业的科研人员、研究生和本科生。

本书作者团队长期致力于海洋与大气间大气污染物相互作用的研究,从胡敏博士论文“海洋排放二甲基硫测定方法及其海气通量研究”(1993)、刘玲莉硕士论文“河口湾区及近海海域二甲基硫的时空分布”(2002)、马奇菊博士论文“中国近海二甲基硫排放及其对硫酸盐气溶胶的贡献”(2004),到胡伟伟博士论文“我国典型大气环境下亚微米有机气溶胶来源与二次转化研究”(2012)和郭庆丰博士论文“中国东部沿海大气污染特征及其源与受体关系”(2015),研究内容从海洋释放二甲基硫到海洋大气气溶胶特性,试图探讨沿海地区大气化学过程和陆源污染对区域空气质量和气候变化的影响,并在开展海气交换的研究平台和研究方法方面进行有益的探讨。在此过程,我们也结识了很多国内外海洋化学、海洋生物和大气物理的优秀同行,可以同舟共济开展多学科交叉的研究工作。

由于作者水平有限,书中难免存在不足之处,我们敬请各界专家和读者批评指正。

目录

1 海洋及其生物地球化学循环 / 1

1.1 海洋与海洋大气 / 3

1.2 海洋的生物地球化学循环 / 8

1.2.1 碳的海洋生物地球化学循环 / 11

1.2.2 氮的海洋生物地球化学循环 / 14

1.2.3 硫的海洋生物地球化学循环 / 16

1.2.4 磷的海洋生物地球化学循环 / 18

1.2.5 铁的海洋生物地球化学循环 / 20

1.3 小结 / 22

参考文献 / 22

2 陆源大气污染物的排放、传输及其对海洋环境的影响 / 31

2.1 陆源大气污染物的排放 / 33

2.1.1 气态污染物排放 / 33

2.1.2 颗粒态污染物排放 / 37

2.2 陆源大气污染物的传输 / 40

2.3 陆源大气污染背景下的沿海气溶胶 / 45

2.4 陆源大气污染物对海洋环境的影响 / 52

2.5 小结 / 57

参考文献 / 58

3 海洋大气颗粒物理化特性及其测定方法 / 65

3.1 沿海地面站与走航科考船观测 / 67

3.2 大气颗粒物理化特性的测定 / 68

3.2.1 颗粒物质量浓度 / 69

3.2.2 颗粒物数谱分布 / 70

3.2.3 大气颗粒物光学性质 / 75

3.2.4 颗粒物化学组成 / 82

3.3 小结 / 98

参考文献 / 98

4 我国沿海大气污染特征 / 107

4.1 观测平台 / 109

4.2 我国沿海大气颗粒物的总体特征 / 111

4.2.1 观测期间的风场和污染物浓度 / 111

4.2.2 大气污染物的浓度分布特征 / 118

4.2.3 聚类分析 / 135

4.3 长岛大气颗粒物的理化特征及其有机气溶胶来源 / 137

4.3.1 长岛大气颗粒物数谱分布特征 / 137

4.3.2 长岛大气颗粒物光学特征 / 142

4.3.3 大气超细颗粒物 PM_{10} 化学组成 / 145

4.3.4 长岛有机气溶胶来源解析 / 156

4.4 小结 / 172

参考文献 / 173

5 我国沿海地区大气颗粒物来源分析 / 179

5.1 总潜在源区贡献函数模型 / 181

5.1.1 模型的基本原理 / 181

5.1.2 模型的优势及其局限性 / 185

5.1.3 模型结果与源清单的相互验证 / 186

5.1.4 结合源清单解析潜在源区的贡献 / 187

5.2 东部沿海受体点大气污染物的源区 / 188

5.2.1 长岛观测期间大气污染物的源区 / 188

5.2.2 温岭观测期间大气污染物的源区 / 192

5.2.3 TPSCF 结果及与源清单的相互验证 / 195

5.3 东部沿海受体点的源区贡献 / 200

5.3.1 与 CMAQ 扩散模型的结果比较 / 200

5.3.2 东部沿海受体点的源区贡献 / 203

5.3.3 污染物浓度变化时源区贡献的变化 / 206

5.4 小结 / 213

参考文献 / 215

6 结语和展望 / 219

6.1 结语 / 221

6.2 展望 / 223

1

海洋及其生物地球
化学循环

工业化以后,特别是进入 20 世纪以来,人类活动对与之息息相关的环境的影响和压力越来越大。时至今日,地球上已经难觅无人类印记的净土,对于广袤的海洋也是如此。人类工业活动排放的大量污染物已经彻底改变了海洋与大气的自然平衡。本章着重介绍海洋与海洋大气及其生物地球化学循环过程中的物质交换。

1.1 海洋与海洋大气

地球上连成一片的海和洋的总水域统称为海洋,地球表面积的 70.8% 为海洋所覆盖。它的中心主体部分称为洋,远离陆地,面积广阔,占海洋面积的 89%;边缘部分称为海,属于洋的附属部分,与陆地交界,占海洋面积的约 11%。尽管只覆盖海洋面积的一小部分,陆地和广袤无垠的大洋之间的狭长海岸带却为人类提供了绝大多数的海洋资源,因为这里的一些海区是世界上海洋生物生产力最活跃的地方^[1]。海洋既有底边界——海洋沉积和海底岩石圈,也有侧边界——入海口、海岸带,还有上边界——海面上的大气边界层。它的内部包罗万象,既包括海洋中的水以及溶解或悬浮于海水中的物质,也包括生存于海洋中的生物。以质量计,海水中 96.5% 是水,余下的 3.5% 基本都是溶解于海水的盐。其中超过 99% 的盐来自 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 等 7 种主要离子,这其中又以 Cl^- (55%) 和 Na^+ (31%) 为主。此外,海水中还含有次要离子 (Sr^{2+} 、 Br^- 、 F^- 等)、微量元素 (Fe、Mn 等)、营养元素 (N、P、S)、溶解气体 (O_2 、 CO_2 、 N_2) 和有机物质 (氨基酸、腐殖质、叶绿素等) 等。因此,海洋是 C、N、S、P、Fe 等生物体必不可少的基本元素生物地球化学循环的重要载体。

海洋的化学组成基本保持不变,但其内的物质与陆地、大气不断地进行物质和能量的交换、循环,从而达到动态平衡的状态。因为海气界面囊括了地球表面的很大部分,所以海洋能够主导海洋大气的化学组成。海气界面的能量、气体和颗粒物的交换由一系列生物、化学和物理过程控制,这些过程可跨越大范围的空间和时间尺度。它们影响着海洋和大气的组成、生物地球化学过程,

对海洋的生物地球化学和大气的物理化学性质极其重要^[2],并最终影响海洋、大气和气候系统的相互作用和反馈^[3]。海气界面交换对全球收支的意义是显而易见的,比如,海洋大约吸收了工业革命以来人为排放的 CO_2 总量的 48%^[4],以及 1961—2003 年大气—海洋—陆地—冰冻圈整个气候系统增加的总能量的 90%^[5]。此外,由海洋产生的 O_2 占全球总量的 50%^[6],每年有 500 Mt 的源自陆地的沙尘和气溶胶沉降到海洋^[7]。理解海气界面间的化学、生物和物理过程,对于预测海气间的气体 and 颗粒物交换,确定这些过程与全球气候变化的相互影响,将起决定性作用。

在受人类活动排放的污染物影响前,原始大气(图 1-1)中的气体和颗粒物主要来自海洋、火山、植物等的一次排放以及由它们排放的气体的二次生成。海洋通过生物或物理等过程产生大量的气体和颗粒物,源源不断地释放到大气中。海洋排放的气体主要是浮游植物新陈代谢产生的二甲基硫(Dimethyl Sulfide, DMS),它在大气中反应生成非海盐硫酸盐(non-sea-salt Sulfate, nss Sulfate);颗粒物主要是生物气溶胶和浪花飞溅产生的海盐、有机物。海洋大气边界层内,90%的气溶胶是海盐,占到了天然源气溶胶总通量的几近一半和全球总通量的 1/3 多^[8,9]。在陆地,气体包括火山喷发的 SO_2 和植物排放的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)等,颗粒物则包括沙漠沙尘和 SO_2 、VOCs 二次转化生成的硫酸盐、二次有机气溶胶等。这些天然产生的气体和颗粒物可传输至海洋大气,进入海洋的生物地球化学循环中。而在工业化时代,海洋大气受人类活动排放污染物的影响非常显著,大陆尤其是沿海地区的工业、生物质燃烧等人为排放以及由此引发的光化学烟雾和霾污染,通过大气干湿沉降向海洋输送污染物,从而影响海洋与大气间物理和化学过程及气候变化。

海洋气溶胶是由风应力与海面的机械作用产生并直接进入大气中的^[11],是源于海洋的液体和固体颗粒物的总称^[8],包括无机和有机气溶胶。风作用于海面,产生海浪以及与海浪相关的浪花、泡沫飞溅等,导致海平面溅出液滴,因此,海洋气溶胶的排放通量都是随着海面风速的增大和温度的升高而增加的。喷溅出的飞沫液滴含有水以及生物和化学组分等与海水相似的组成,但是水蒸气与大气的交换以及伴随飞沫形成的化学反应都会影响和改变它们的组成。这