

Seasonal Variation and Sources of NO_x of Beibu Gulf

Airong Zheng¹, Chunlan Liu², Xuehong Zheng³, Ding Chen⁴, Yefei Wu⁵

¹Oceanography department of Xiamen University, Xiamen, China

²Oceanography department of Xiamen University, Xiamen, China

Email: Liuchunlan2003@126.com

Abstract: The concentration of NO_x of Beibu Gulf was analyzed on four voyages in four seasons respectively between 2006 and 2007. We also studied its distribution characters as well as sources in different seasons. The results showed that the concentration of NO_x of Beibu Gulf was ranging from under detection limit to 0.77 mg/m³. The annual average concentration is 0.017 mg/m³, which was lower than other reported gulfs of China. The general trend was inshore > offshore. The higher areas were Qiongzhou Bay estuary and coastal of western Hainan Island. Besides, it was relatively higher in the southern Hainan Island. It was lower in coastal of Guangxi Province and the middle of the gulf. The seasonal variation of NO_x of Beibu Gulf combined this order: winter > autumn > spring > summer. The concentration of winter and autumn was much higher than the other two seasons. Based on these above results, it was inferred that NO_x of Beibu Gulf was mainly controlled by continental air which was transported to ocean by wind. The next important source was emission from ships while natural emission was minor.

Keywords: Beibu Gulf; NO_x; Seasonal variation; source

北部湾海域大气氮氧化物的季节分布特征与来源分析

郑爱榕¹, 刘春兰², 郑雪红³, 陈丁⁴, 吴烨飞⁵

¹厦门大学海洋系, 厦门, 中国, 361005

²厦门大学海洋系, 厦门, 中国, 361005

Email: Liuchunlan2003@126.com

摘要: 本文分析了 2006 年~2007 年 4 个航次北部湾海域大气中氮氧化物 (NO_x) 的含量, 探讨了 4 个季节 NO_x 的分布特征和主要来源。结果表明, 大气 NO_x 浓度范围为未检出~0.077mg/m³, 年平均浓度为 0.017mg/m³, 比中国已报导的海湾大气中的含量低。水平分布呈现出近岸大于远岸的趋势, 高值区位于琼州海峡入海口附近海域、海南岛西部八所附近海域以及海南岛南部海域, 低值区主要出现在广西大陆沿岸海域及北部湾中部的远海区域。整个海域, NO_x 含量的季节变化为: 夏季<春季<秋季<冬季, 秋冬季节明显高于春夏季。NO_x 含量的季节分布与变化研究结果表明, 北部湾大气中 NO_x 主要来源于陆地大气的输送, 其次为船舶的排放, 自然来源较少。

关键词: 北部湾; 氮氧化物; 季节变化; 来源

1 引言

氮氧化物是造成大气污染的主要污染源之一。通常所说的氮氧化物(NO_x)主要包括 NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅ 等几种, 其中污染大气的主要是 NO 和 NO₂。此外, N₂O 也是污染大气特别是高层大气的污染物。NO_x 的过量排放会给自然环境和人类生产生活带来严重的危害。其主要危害是形成酸雨和酸雾^[1]、与碳氢化合物形成光化学烟雾和破坏臭氧层^[2]。NO_x 的来源分自然来源和人为来

本研究由国家 908 专项经费支持

源。自然来源主要是雷电和臭氧的作用, 另外还有细菌的作用; 人为来源主要是由于燃料燃烧及化学工业生产所产生的。在城市中, 自然来源大约只占 25%^[3], 因此控制 NO_x 的人为排放具有重要的意义。

国内外对陆地上的 NO_x 的含量与分布、危害与治理已有大量的研究^[4-12], 但对海洋大气中 NO_x 的研究较少^[13-14]。国内, 盛立芳等^[15]对夏季渤海湾 NO_x 浓度进行了观测, 此外, 珠江口氮氧化物也有报导^[16], 而对其它海湾 NO_x 的报导较少, 北部湾海域 NO_x 的研究迄

今未见报导。事实上, 陆地上的污染物已经通过风力搬运等作用扩散至海洋大气中, 海上来往的船只也排放较多的 NO_x , 造成了海洋大气的 NO_x 污染, 并通过酸雨等作用对海洋水体环境产生危害^[13]。因此, 本文测定了 2006 年 7 月 12 日至 2007 年 11 月 18 日四个航次北部湾海域 NO_x 的浓度, 分析了其分布特征, 并初步探讨了其来源。

2 采样站位与研究方法

2.1 采样站位

北部湾位于西太平洋南中国海大陆架的西北部, 是一个天然的半封闭浅海湾, 它是南海仅次于泰国湾的第二大海湾。本文在北部湾海域大气 NO_x 的调查共布设 32 个站位, 分 4 个航次进行。夏季航次于 2006 年 7 月 12 日~2006 年 8 月 10 日实施, 历时 30 天; 冬季航次于 2006 年 12 月 18 日~2007 年 2 月 1 日实施, 历时 46 天; 春季航次于 2007 年 4 月 10 日~2007 年 5 月 5 日实施, 历时 26 天; 秋季航次于 2007 年 10 月 10 日~2007 年 11 月 18 日实施, 历时 40 天。本研究的具体站位见图 1。

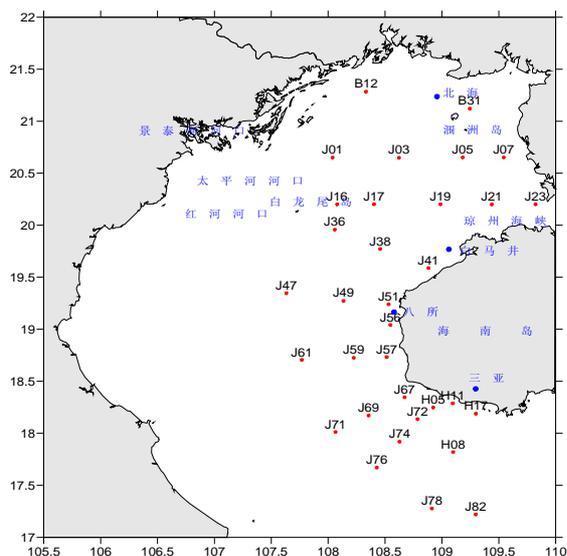


Figure 1. Sites location of of NO_x of Beibu Gulf

图 1. 北部湾大气氮氧化物采样站位图

2.2 样品采集

采样器为青岛崂山电子仪器厂生产的 KC-6D 型大气采样器, 吸收瓶采用 U 型多孔坡板棕色吸收瓶, 并填充三氧化铬-沙子(质量比为 1: 20)的混合物。大气进气口置于不受人为因素干扰的甲板桅杆顶部(高

出甲板约 10m), 并设置避雨装置。到达站位后, 在吸收瓶中加入 10mL 吸收液, 用大气采样器将空气泵入吸收瓶, 控制流量为 0.4L/min, 平衡 1h。采样后将样品溶液转入 10mL 的比色管中, 用少量吸收液冲洗吸收瓶, 定容至刻度并现场进行测定。

2.3 测定方法

本研究采用盐酸萘乙二胺法 (GB/T13906-92), 先用三氧化铬将空气中的 NO 氧化成 NO_2 , NO_2 被吸收液吸收后, 生成 HNO_3 和 HNO_2 , 其中 HNO_2 先与对氨基苯磺酸发生重氮化反应, 再与盐酸萘乙二胺偶合后呈玫瑰红色, 在 543nm 波长下进行分光测定。

2.4 质量控制方法

为确保分析质量, 每个航次前均对本研究所用仪器进行检定和校准。所有航次前及航次中工作曲线的相关系数均大于 0.999, 空白吸光值小于 0.004。通过同台仪器不同管道采集平行样, 得出实验的精密性。在采样站位中选取 10 个站位进行精密性实验, 四个航次的样品相对偏差范围为 $\pm 1.3\% \sim \pm 33.6\%$, 平均为 $\pm 12.5\%$, 能满足分析的要求。

3 结果

3.1 北部湾大气 NO_x 不同季节水平分布特征

北部湾四个航次大气 NO_x 的水平分布图如图 2 所示。

夏季 NO_x 浓度范围在未检出~ $0.015\text{mg}/\text{m}^3$ 之间, 平均值为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ 。 NO_x 的分布趋势为近岸高, 远岸低。高值出现在琼州海峡入海口、海南岛西部八所附近的近岸区域及海南岛西南部海域, 低值出现在北部湾中部和北部海域。

冬季 NO_x 浓度范围为 $0.008\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.077\text{mg}/\text{m}^3$, 平均值为 $0.029\text{mg}/\text{m}^3$ 。 NO_x 分布整体呈现出北部高南部低、近岸高远岸低的趋势, 高值区出现在琼州海峡入海口附近并一直往北延伸至涠洲岛附近海域及海南岛西南部海域。

春季 NO_x 浓度范围在未检出~ $0.019\text{mg}/\text{m}^3$ 之间, 平均值为 $0.008\text{mg}/\text{m}^3$ 。其整体分布表现为近岸海域较高, 离岸海域较低。高值出现在涠洲岛以东海域、白龙尾岛附近海域及海南岛以西海域, 低值出现在白马井附近海域及海南岛南部海域, 比较特殊的是在白龙尾岛附近靠近中线的区域存在一个高值区。

秋季 NO_x 浓度范围介于 $0.005\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.056\text{mg}/\text{m}^3$

之间,平均值为 0.024 mg/m^3 。秋季 NO_x 分布的总体趋势为高浓度区呈大块状分布,与夏季、冬季类似,海南岛南部海域有一个相对高值区。此外,秋季还出现特殊站位(J56和J21,均为近岸站位),其浓度异常高,均高于 0.050 mg/m^3 ,为其他站位的3倍。

3.1 北部湾大气 NO_x 季节变化特征

北部湾 NO_x 浓度的季节变化规律为:夏季<春季<

秋季<冬季(见图3、图4),秋、冬季远大于春、夏季,并且越靠近近岸,冬季的高浓度趋势越明显(见图3)。而春、夏季 NO_x 浓度较低,也明显存在近岸大于远岸的趋势。此外秋、冬还有另一个特征,即高浓度区呈大片状分布。

全年范围内,除秋季外, NO_x 的分布均表现出近岸大于远岸的趋势。高值主要出现在琼州海峡入海口

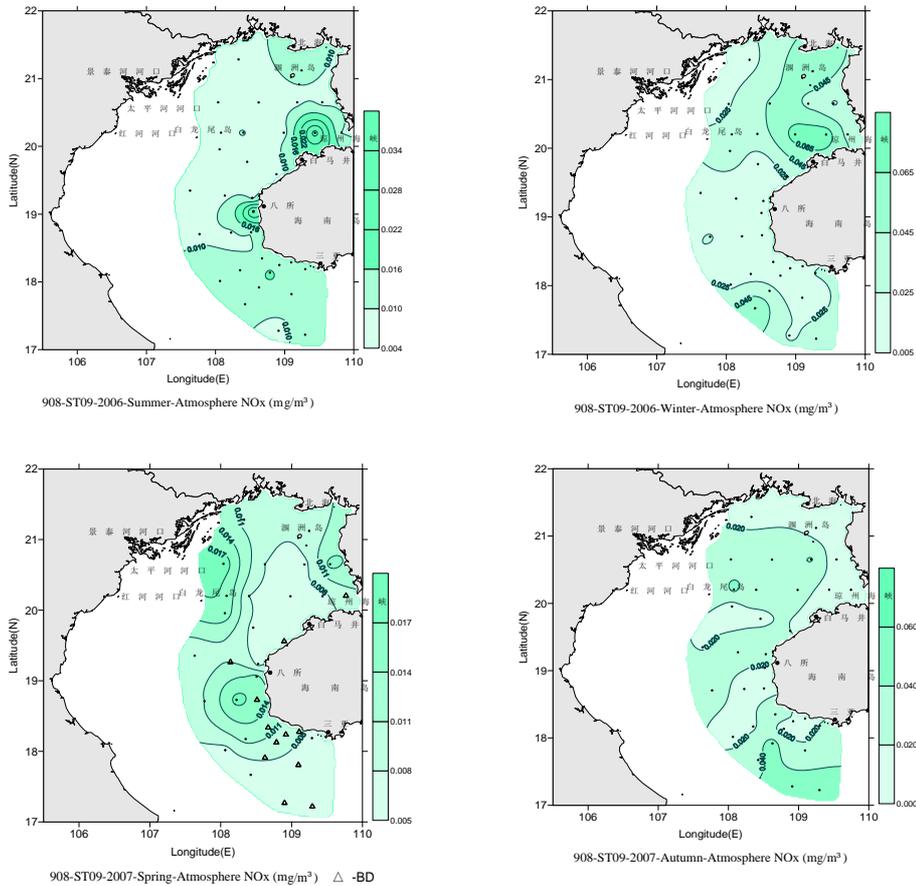


Figure 2. Distribution feature of NO_x of Beibu Gulf in different seasons
图2. 北部湾大气氮氧化物不同季节的水平分布图

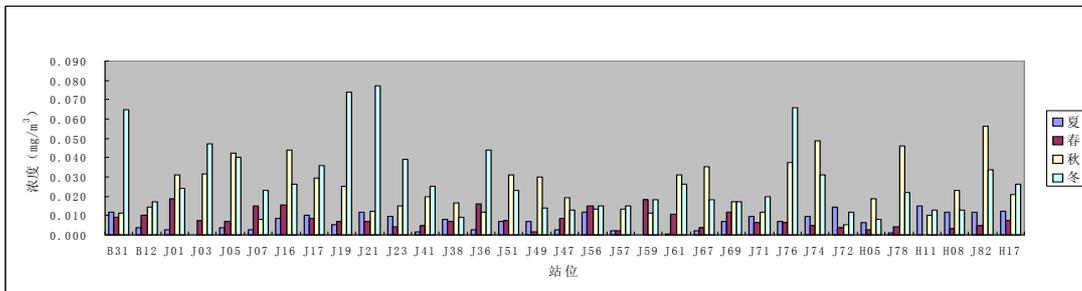


Figure 3. Seasonal variation of NO_x of different sites
图3 不同站位 NO_x 的季节变化

附近海域、海南岛西部八所附近海域及海南岛南部海域，而低值主要出现在广西大陆沿岸海域及北部湾中部的远岸海域。 NO_x 的浓度最高值为 $0.077\text{mg}/\text{m}^3$ ，出现于冬季琼州海峡以西海域白马井附近海域的 J21 站位，而春季海南岛南部大面积海域和白马井附近海域均未检测出 NO_x 。

4 讨论

夏季北部湾大气中 NO_x 浓度均值为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ ，比夏季渤海的浓度 ($0.1\text{mg}/\text{m}^3$)^[15] 小 1 个数量级。北部湾大气中 NO_x 的年平均浓度为 $0.017\text{mg}/\text{m}^3$ ，仅为珠江口 ($0.054\text{mg}/\text{m}^3$) 的 $1/3$ ^[16]。说明北部湾海域大气 NO_x 本底值较低，大气质量良好。然而，在近岸的部分站位，如冬季的 J19、J21 等， NO_x 浓度超过了 $0.070\text{mg}/\text{m}^3$ ，远大于珠江口 NO_x 浓度。说明人类活动对 NO_x 浓度有极大的影响。

分析北部湾大气中 NO_x 不同季节的分布特征，表明其主要来源为陆地大气的输送。冬季和秋季，研究区域盛行东北季风，风从陆地吹向海洋，因此，这两个季节 NO_x 较高，高浓度区呈大片状分布，而且近岸站位浓度大于远岸（见图 2 与图 3）。这说明海洋大气 NO_x 的来源中，陆地大气的输送占主导地位。对印度洋 NO_x ^[13] 的研究表明，北印度洋的 NO_x 远大于南印度洋，其主要原因是南亚和东南亚大陆气溶胶和胶体中含有大量的 NO_x ，通过风力搬运至北印度洋，造成大气中 NO_x 污染，与本文的结论一致。夏季与春季，研究区域受西南风控制，风向为从海洋吹向陆地，陆地大气的输送作用较弱，因此，这两个季节 NO_x 相对较低。但琼州海峡入海口与海南岛西部的近岸区域依然为高浓度区，说明陆地大气的输送仍占主导地位。此外，春季在白龙尾岛附近存在一个特殊的高值区，而且浓度远大于其它站位，这可能是由于白龙尾岛靠近越南的红河河口，西南季风将位于调查区域西部越南大陆的大气搬运至调查区域所致，也进一步说明陆地大气的输送对海洋大气 NO_x 的重要作用。

此外，船舶的排放也不容忽视。对船舶 NO_x 排放^[17] 的研究表明，船舶燃烧化石燃料后， NO 的排放量为 14%，排放的 NO 将停留 1~3 天，并均匀扩散至 0~1200km 的大气中，说明船舶的排放也是海洋大气中 NO_x 的主要来源之一。夏、冬、秋三季在海南岛南部海域出现的较高浓度区主要成因应为船舶自身的排放。而春季在此区域未出现高值也反证了此结论，其主要原因是春季为休渔期，来往船只较少，因此浓度

相应较低。

5 结论

北部湾大气 NO_x 含量范围为未检出 ~ $0.077\text{mg}/\text{m}^3$ ，年平均为 $0.017\text{mg}/\text{m}^3$ ，在中国已报导的海湾中较低。水平分布总体表现为近岸大于远岸。在季节变化上，夏季 < 春季 < 秋季 < 冬季，秋冬季明显高于春夏季。站位越近岸，冬季的浓度越高于其它季节。北部湾大气中 NO_x 的来源主要为陆地大气的输送，船舶自身的排放次之，自然来源较少。

致 谢

本研究由国家 908 专项支持，在采样和分析过程中得到了许多老师和同学的帮助，在此表示感谢。

References (参考文献)

- [1] Schwartz, S.E., 1989. Acid deposition: unraveling a regional phenomenon. *Science* 243, 753-763.
- [2] National Research Council, Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. National Academy Press, Washington DC, 1991.
- [3] Watson R.T. Land Use, Land-Use change and Forestry. Cambridge University Press, 2000.
- [4] Mauzerall D.L., Sultan B., Kim N. Bradford D.F. NO_x emissions from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs. *Atmospheric Environment* 39 (2005), 2851-2866.
- [5] Sun Zhongdang, Zhao Yong, Tian Chao, Li Xiaohao. Study on Grey Prediction NO_x Concentration in Atmosphere and Its Pollution. *Chongqing Environmental Science*, 2003, Vol. 25, No. 1, 52-55.
孙中党, 赵勇, 田超等. 郑州大气氮氧化物污染与灰色分析. *重庆环境科学*, 2003, Vol. 25, No. 1, 52-55.
- [6] Clapp L.J., Jenkin, M.E. Analysis of the relationship between ambient levels of O_3 , NO_2 and NO as a function of NO_x in the UK. *Atmospheric Environment* 35 (2001), 6391-6405.
- [7] Mazzeo N.A., Venegas, L.E., Choren H. Analysis of NO , NO_2 , O_3 and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmospheric Environment* 39 (2005), 3055-3068.
- [8] Gao Jie, Wang Yu, Zhang Bei. Countermeasure of Atmospheric Nitrogen Oxide Pollution in China. *Environmental Protection Science*, 2004, Vol. 30, No. 125, 1-3.
高婕, 王禹, 张蓓. 我国大气氮氧化物污染控制对策. *环境保护科学*, 2004, Vol. 30, No. 125, 1-3.
- [10] Wu Sunrong. De NO_x technologies in Taiwan and control strategies. *Electric power Environment protection*, 2007, Vol. 23, No. 3, 4-8.
吴森荣. 氮氧化物防治技术在台湾之应用及管制策略. *电力环境保护*, 2007, Vol. 23, No. 3, 4-8.
- [11] Wu Yang, Zhu Gengfu. The Research of Emission Standards of Japanese Nitrogen Oxide. *Environmental Science and Management*, 2008, Vol. 33, No. 11, 32-35.
吴阳, 朱庚富. 日本氮氧化物的排放标准研究. *环境科学与管理*, 2008, Vol. 33, No. 11, 32-35.
- [12] TANG Dagang, WANG Wei, PANG Yanbo, et al., Contribution of NO_x to Acid Rain in Minnan Area. *Research of Environmental Sciences*, 1996, Vol.9, No.5, 38-40.

- 汤大钢, 王玮, 庞燕波等。氮氧化物在闽南地区酸雨中的贡献。环境科学研究, 1996, Vol.9, No.5, 38-40。
- [13] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. Atmospheric Environment 34 (2000), 2063-2101.
- [14] Lelieveld J., Crutzen P.J., Ramanathan V. et al., The Indian Ocean Experiment: Widespread Air Pollution from South and Southeast Asia. Nature vol. 291 no. 5506 (2001), 1031-1036.
- [15] Lelieveld J., Aardenne J. van., Fischer H. et al., Increasing Ozone over the Atlantic Ocean. Nature vol. 304 no. 5676(2004), 1483-1487.
- [16] Sheng Lifang, Gao Huiwang, Zhang Yingjuan, et al., Observational Characteristics of the Concentrations of NO_x, O₃, SO₂ and CO over Bohai Sea in Summer. Chinese Journal of Environmental Science, 2002, Vol. 23, No. 6, 31-35
盛立芳, 高会旺, 张英娟等。夏季渤海 NO_x、O₃、SO₂ 和 CO 浓度观测特征。环境科学, 2002, Vol. 23, No. 6, 31-35。
- [17] Corbett J.J., and Fischbeck P. Emissions from Ships. Nature vol. 278 no. 539 (1997), 1031-1036.