

# 广义加性模型研究青岛沿海夏季大气汞的浓度变化特征

王国静<sup>1</sup>, 李涛<sup>1,2\*</sup>, 甄洁博<sup>1</sup>, 聂晓玲<sup>1,3</sup>, 巩超凡<sup>1</sup>, 王艳<sup>1</sup>

(1.山东大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266237; 2.香港科技大学环境及可持续发展学部, 香港 九龙 999077; 3.济南大学水利与环境学院, 山东 济南 250022)

**摘要:**为研究青岛沿海大气汞的污染特征,解析污染源和气象条件的影响,本研究于2023年夏季在青岛小麦岛开展了气态总汞(total gaseous mercury, TGM)的在线监测,构建广义加性模型(generalized additive model, GAM),以研究TGM质量浓度与空气污染物浓度和气象参数的线性与非线性关系。结果表明,TGM平均质量浓度为 $(2.94 \pm 0.75) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,范围为 $1.74 \sim 6.49 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,属中等污染水平。TGM受人为源排放、气象条件以及海陆风因素影响显著。单因素GAM模型结果表明,CO质量浓度、相对湿度(relative humidity, RH)和海平面气压( $P_0$ )对TGM质量浓度变化影响较大,且CO和 $\text{NO}_x$ 质量浓度与TGM之间呈现递增关系,表明人为源排放对TGM有显著贡献;而RH和 $P_0$ 与TGM之间呈递减关系,代表有利的气象条件对TGM的稀释或扩散作用。常规污染物-气象参数多因素GAM模型进一步提高拟合效果,对TGM质量浓度变化的解释度达到84.6%。空气污染物质量浓度与风向(wind direction, WD)、RH和边界层高度(boundary layer height, BLH)存在明显的交互作用。本研究可视化定量分析各因素及其交互作用对青岛沿海TGM质量浓度变化的影响,揭示污染传输和气象条件的共同作用,对沿海大气汞循环理解和污染控制有重要意义。

**关键词:**大气汞;广义加性模型;人为排放;气象因素;交互作用

**中图分类号:**O29 **文献标志码:**A

**引用格式:**王国静,李涛,甄洁博,等. 广义加性模型研究青岛沿海夏季大气汞的浓度变化特征[J]. 山东大学学报(理学版),2025,60(5):133-142.

## Generalized additive models for characterizing atmospheric mercury variations in the coastal area of Qingdao in summer

WANG Guojing<sup>1</sup>, LI Tao<sup>1,2\*</sup>, ZHEN Jiebo<sup>1</sup>, NIE Xiaoling<sup>1,3</sup>, GONG Chaofan<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, Shandong, China; 2. Division of Environment and Sustainability, The Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon 99907, Hong Kong, China; 3. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China)

**Abstract:** To study the characteristics of atmospheric mercury pollution in coastal Qingdao and evaluate the influences of pollution sources and meteorological conditions, an online measurement of total gaseous mercury (TGM) was conducted on Xiaomai Island in Qingdao during the summer of 2023. A generalized additive model (GAM) was constructed to investigate the linear and nonlinear relationships between TGM and air pollutants as well as meteorological parameters. The results showed an average concentration of TGM was  $(2.94 \pm 0.75) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , within a range of  $1.74 \sim 6.49 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , indicating a moderate pollution level in China. TGM concentrations were significantly affected by anthropogenic emissions, meteorological conditions, and sea-land breezes. In the univariate GAM model results, CO concentration, relative humidity (RH), and sea-level pressure ( $P_0$ ) had substantial effects on TGM variations. Specifically, CO and  $\text{NO}_x$  concentration exhibited increasing relationships with TGM, indicating that anthropogenic emissions significantly contribute to TGM levels. While RH and  $P_0$  showed decreasing relationships, indicating that favorable meteorological conditions contribute to the dilution or dispersion of TGM. Multivariate GAM model incorporating conventional pollutants and meteorological parameters further improved the fitting results, achieving an explanatory power of 84.6% for TGM variations. The interactions between atmospheric pollutants, WD, RH, and boundary layer height (BLH) significantly influenced TGM variability. This study quantitatively visualizes the complex impacts of various factors and their interactions on TGM variations, revealing the combined effects of pollution transport and meteorological conditions, which is critical for understanding the atmospheric mercury cycle and pollution control in coastal areas.

**Key words:** atmospheric mercury; generalized additive model; anthropogenic emissions; meteorological factors; interaction effects

收稿日期:2025-01-13;网络出版时间:2025-03-06 15:17:28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42107116,22176112);山东省自然科学基金资助项目(ZR2020QB136)

第一作者:王国静(1999—),女,硕士研究生,研究方向为大气汞观测和模拟. E-mail: 202212885@mail.sdu.edu.cn

\*通信作者:李涛(1990—),男,研究员,博士,研究方向为大气汞的多相迁移转化. E-mail: lt@sdu.edu.cn

## 0 引言

汞(Hg)是一种具有挥发性和高毒性的全球性重金属污染物<sup>[1-2]</sup>。大气汞寿命长达6~24个月<sup>[3-4]</sup>,在地球化学循环中起着重要作用。近年来,国内外研究者对大气汞质量浓度进行监测与分析<sup>[5-12]</sup>。大约一半的世界人口居住着沿海地区,高强度的人类活动、自然排放以及强烈的海陆大气相互作用导致沿海地区大气汞污染特征和迁移转化机制复杂。同时,东亚排放的大气汞流出对下风向沿海地区也产生了重要影响<sup>[13-16]</sup>。因此,了解中国沿海地区大气汞浓度变化特征和驱动因素非常必要。

大气汞与常规空气污染物、气象条件等影响因素之间构成一个复杂的非线性相关关系。为了定量描述人为汞排放对环境大气汞变化的影响,以往的研究通常使用基于欧拉模型的大气汞迁移模型,如 GLEMOS、ECHMERIT、GEOS-Chem 和 CMAQ-汞等<sup>[17-19]</sup>。这些模型在全球和区域尺度上均表现出良好的模拟性能<sup>[20-22]</sup>。然而,在应用于单一站点的大气汞观测数据解释时,其表现受到显著限制。首先,模型机制的不确定性导致模拟结果与观测数据之间存在偏差,难以充分解释局地尺度的汞质量浓度变化特征。其次,由于网格化处理的空间分辨率限制,大气汞质量浓度的稀释效应使得城市站点的模拟值普遍低于实测质量浓度<sup>[22]</sup>。回归分析是一种用于估计因变量与自变量之间关系的统计过程,常被用于研究影响空气污染物变化的因素。基于回归分析的广义加性模型(generalized additive model, GAM)是广义线性模型和可加模型的结合,该模型使用一个链接函数建立期望变量与非参数形式的预测变量之间的关系<sup>[23-24]</sup>。与传统简单的线性回归模型和神经网络等更复杂的黑箱模型相比,该模型通过平滑函数有效地拟合非线性关系,并通过半参数化兼顾可视化与可解释性<sup>[25-26]</sup>,因此 GAM 已被广泛应用于大气污染研究中,例如模拟硫和氮物质、颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)质量浓度的长期变化趋势<sup>[25]</sup>、监测苯和1,3-丁二烯质量浓度<sup>[27]</sup>以及每日8小时平均臭氧最大值<sup>[28-29]</sup>。Wu等<sup>[30-31]</sup>使用单因素 GAM 模型探究了大气汞质量浓度与各因素之间的关系。此外,GAM 不仅可以进行单影响因素的拟合,还能分析多因素交互作用的影响。例如,贺祥等<sup>[32]</sup>利用 GAM 模型分析了交互作用对 PM<sub>2.5</sub>质量浓度水平影响。

小麦岛是一座位于青岛沿海地区的连路岛屿。该地区的本地人为污染较低,能够反映来自陆地的污染气团和来自海洋的清洁气团的传输影响。本研究在小麦岛开展了高时间分辨率的 TGM 质量浓度连续测量,结合气象和空气质量数据,构建单因素和多因素 GAM 模型,分析了小麦岛夏季 TGM 质量浓度的时间变化、影响因素以及多因素的交互作用贡献。

## 1 实验方法

### 1.1 监测站点

小麦岛位于山东省青岛市东南部(36.03°N, 120.25°E),地处华东沿海地区。该岛位于海陆交界处,南向黄海,北靠青岛,属于海洋温带季风气候类型,其夏季受海陆风的影响显著,具有明显的海洋性气候特征。小麦岛是一个环形岛屿,与陆地之间通过一条栈道相连,是一个市民休闲健身的开放性生态绿岛。监测站点位于小麦岛内。除了驻扎在岛上的青岛海洋腐蚀研究所和国家海洋局小麦岛海洋环境监测站外,岛上无大型建筑,也无人居住。小麦岛远离主要的工业园,周围 10 km 范围内没有大型工业企业或港口,岛屿附近 100 m 处有机动车排放。距离岛屿东南 10.6 km 处有一个南姜渔港码头,虽有部分渔船通航,但并未发现与汞排放直接相关的工业活动。南部黄海区域是重要的海上航道,常有大型货轮经过。

### 1.2 仪器方法

使用大气痕量汞自动分析仪(Tekran 2537 X)连续监测 TGM 质量浓度<sup>[33]</sup>,工作原理为金管捕集-热解吸-冷原子荧光法,时间分辨率为 5 min。采样流量设置为 1 L·min<sup>-1</sup>,采样入口位于地面以上 1.5 m 处。采集的气体进入仪器前,先经过装有碱石灰的特氟龙干燥管,去除气体中的水蒸气以及酸性气体,碱石灰颗粒每两周更换一次。在采样管路的末端,使用聚四氟乙烯(PTFE)滤膜(直径 47 mm,孔径 2 μm)过滤颗粒物,每两周更换一次,以防止颗粒物进入仪器。仪器每隔 47 h 通过内置汞源自动校准,以保证仪器的稳定性和两个金管的平行性。监测时间为 2023 年 5 月 24 日至 2023 年 7 月 28 日。

同步监测相关空气污染物 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub> 和 O<sub>3</sub>,时间分辨率为 1 h。使用荧光紫外线脉冲法(型号 43i,美国热电公司)测量 SO<sub>2</sub> 质量浓度,相关红外吸收法(型号 48i,美国热电公司)测量 CO 质量浓度,化学发光

法(型号 42i,美国热电公司)测量  $\text{NO}_x$  质量浓度,紫外线光谱吸收法(型号 49i,美国热电公司)测量  $\text{O}_3$  质量浓度。同步观测的气象参数包括气温( $T$ )、风向(wind direction, WD)、风速(wind speed, WS)、相对湿度(relative humidity, RH)和海平面气压( $P_0$ ),边界层高度(boundary layer height, BLH),数据提取自欧洲中期天气预报中心(ECMWF)再分析数据集(ERA5)。

### 1.3 广义加性模型(GAM)

GAM 在神经网络框架内构建了一个简洁的响应预测关系<sup>[25]</sup>。为了量化 TGM 的来源和影响因素,我们利用 R 软件中的“mgcv”包,建立了 TGM 与各变量之间的关联模型。GAM 方程如下:

$$g(u_i) = X_i\theta + f_1(x_{1i}) + f_2(x_{2i}) + \dots + f_n(x_{ni}) + \xi_i,$$

其中, $i$  表示第  $i$  天, $u_i$  是因变量的期望, $g$  是链接函数,指定了方程右侧线性公式与响应  $u_i$  之间的关系,TGM 质量浓度符合对数正态分布,故本文使用具有高斯分布的“log”链接函数。 $X_i\theta$  是模型的常数部分,为不受非线性变换影响的预测因子呈现一种分类关系。 $f(x)$  是预测因子的平滑函数。 $\xi_i$  表示随机误差项或噪声项,该项用于捕捉数据中的随机波动,反映了在实际观测中,响应变量  $\mu_i$  与模型预测值之间的差异,通过引入  $\xi_i$ ,模型能够更好地拟合实际数据,并处理所有未能通过自变量和平滑函数解释的部分,且它是模型中不可解释的部分,通常假设其服从正态分布。

GAM 模型建立所使用的数据集包括每小时的 TGM 质量浓度、常规污染物( $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{O}_3$ ) 质量浓度、气象参数( $T$ 、 $\text{RH}$ 、 $\text{WS}$ 、 $\text{WD}$ 、 $P_0$ ) 和 BLH,共计 1 187 个有效数据。为了确保每个输入变量的有效性,采用赤池信息准则(AIC)作为模型选择的评估标准。赤池信息准则(AIC)为

$$\text{AIC} = (2K - 2L) / n,$$

其中, $K$  为拟合模型中参数的数量, $L$  为对数似然值, $n$  为观测值的数量。AIC 的大小受到  $L$  和  $K$  的影响,其中  $K$  越小,AIC 越小; $L$  越大,AIC 值越小。 $K$  值较小表明模型简洁, $L$  值较大则表明模型拟合精确。对数似然值  $L$  可表示为

$$L = -(n/2) \times \ln(2 \times p_i) \times \ln(\text{RSS}/n) - n/2,$$

其中, $n$  为样本量,RSS 为残差平方和。该公式表明,随着自由参数数量的增加,模型拟合的优良性有所提高,但 AIC 旨在避免过度拟合(over fitting)。为了确保所有选择参数的显著性,将向后选择与双重惩罚方法相结合,选择 AIC 值最小的参数组合,获得模型的独立参数。

模型结果的  $p$  和  $F$  统计量用于确定独立变量的显著性,其中  $p$  值小于 0.01 表示因素显著。显著因素的  $F$  检验值被用来评估每个因素的重要性。独立变量的部分响应用于解释其与 TGM 的非线性/线性关系。使用 10 倍交叉验证来评估 GAM 模型的准确性。10 倍交叉验证将模型数据集分为 10 个子集,每次使用其中 9 个子集训练模型,剩下的 1 个子集进行测试,重复 10 次,确保每个子集都作为测试集一次。最终,通过计算每次测试的平均性能,得到模型的稳定性和泛化能力评估,有效地减少单次数据划分带来的偏差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TGM 质量浓度变化

观测期间,TGM 质量浓度、常规污染物质量浓度及气象参数的时间序列如图 1 所示。TGM、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  质量浓度分别用  $c(\text{TGM})$ 、 $c(\text{CO})$ 、 $c(\text{SO}_2)$ 、 $c(\text{NO}_x)$ 、 $c(\text{NO}_2)$ 、 $c(\text{O}_3)$  表示。小麦岛 TGM 质量浓度范围为  $1.74 \sim 6.49 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,平均值为  $(2.94 \pm 0.75) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,中位数为  $2.84 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。TGM 质量浓度呈典型的对数正态分布,超过 80% 的样本数据落在  $2.00 \sim 4.00 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  的范围内,最高频率发生在  $2.00 \sim 2.50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  之间,占总数据样本约 29.5%。

本研究观测到的 TGM 质量浓度约为北半球大气汞背景质量浓度( $1.5 \sim 1.75 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的 1.9 倍<sup>[8]</sup>。与其他国家不同城市相比,本研究 TGM 质量浓度高于北美洲( $(1.46 \pm 0.54) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[11]</sup>、欧洲( $(1.45 \pm 0.24) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[12]</sup> 和日本( $(2.33 \pm 0.49) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[34]</sup>。与国内城市相比,TGM 质量浓度略高于北京( $2.36 \pm 0.90) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[30]</sup>、石家庄( $(2.64 \pm 1.04) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[7]</sup> 和兰州( $(2.74 \pm 0.70) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[7]</sup>,低于贵阳( $(7.4 \pm 4.8) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[35]</sup> 和成都( $(4.56 \pm 1.21) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[7]</sup> 等内陆地区。与东部沿海城市上海( $(2.65 \pm 0.99) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[10]</sup>、宁波( $2.50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[36]</sup>、大连( $3.72 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[37]</sup> 和厦门( $(4.04 \pm 1.01) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[38]</sup> 相比,本研究 TGM 质量浓度处于中等水平。

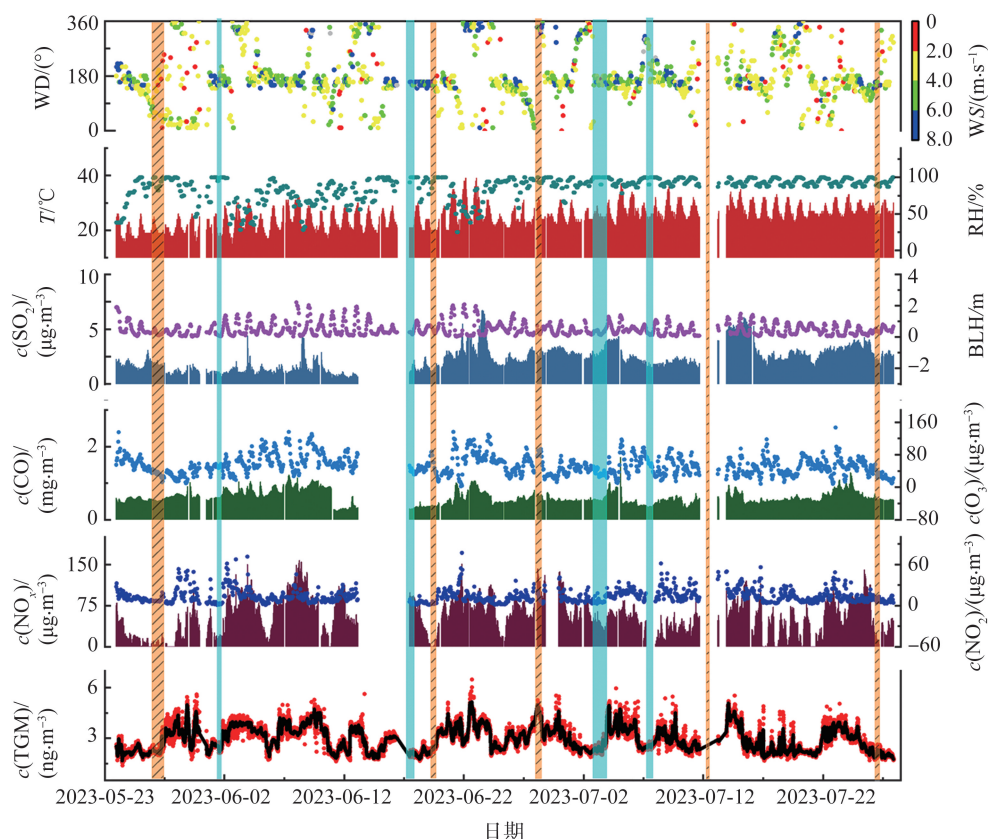


图1 小麦岛 TGM 质量浓度、常规空气污染物 CO、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 质量浓度及气象参数的时间序列图(橙色阴影为降雨时期,青色阴影为海雾时期)

Fig.1 Time series of TGM concentration, air pollutants (CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) concentration and meteorological parameters on the Xiaomai Island (The orange and cyan shading areas represent the rainfall and sea fog periods, respectively)

与本课题组 2018 年在青岛另一沿海站点(石老人站点,小麦岛以东 6.6 km 处)监测的 TGM 质量浓度 ( $2.28 \pm 0.87 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[39]</sup> 相比,2023 年小麦岛大气 TGM 质量浓度高出 2018 年青岛石老人站点的 29%,表明青岛沿海站点 TGM 质量浓度近年来有所升高。在青藏高原<sup>[40]</sup> 和意大利阿尔卑斯山<sup>[41]</sup> 等偏远的高海拔地区研究,TGM 质量浓度均呈现年际升高的趋势,地表再释放、垂直混合和气团输送是暖季 TGM 质量浓度较高的主要原因。这一相似现象表明,气象条件可能对地表自然源汞释放产生显著影响,需要进一步探究。

在本次研究中,海雾期间 TGM 的平均质量浓度为  $2.47 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,明显低于晴天的  $2.97 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这一现象可能与海雾气团来向有关,由于海雾的水汽主要来自海洋蒸发,气团较为清洁,TGM 质量浓度也相应较低。此外,海雾高湿环境下大气汞的氧化清除过程也可能有所贡献。相比之下,降雨期间的 TGM 质量浓度为  $3.16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,高于海雾期和晴天,因为单质汞的溶解度很低,短期的降雨对 TGM 的去除作用不明显,TGM 可能更多地受到污染气团的影响。

图 1 中,常规污染物 CO、NO<sub>x</sub> 和 NO<sub>2</sub> 质量浓度趋势与 TGM 相似,整体比较稳定。而风向的转变以及边界层高度的变化则较为显著,可能会对污染物浓度产生影响。从日变化特征可以看出(图 2(a)),小麦岛 TGM 质量浓度最高值出现在中午,下午 17:00 达到最低值,与 SO<sub>2</sub>(图 2(b))和 CO(图 2(e))具有相似的日变化趋势,这表明 TGM 的日变化受人为源排放的影响。相关性分析发现,TGM 与 CO 质量浓度呈现显著正相关关系 ( $R^2 = 0.58, p < 0.05$ ),CO 常作为远距离传输的指示物<sup>[42]</sup>,故 TGM 质量浓度可能与污染排放的远距离传输有关。NO<sub>x</sub> 在早高峰时段(上午 8 点—10 点)出现相对较高值(图 2(c)),并且 TGM 与 NO<sub>x</sub> 质量浓度呈现一定的相关性 ( $R^2 = 0.44, p < 0.05$ ),这表明小麦岛 TGM 可能一定程度上受到早高峰机动车等移动源的影响。O<sub>3</sub>(图 2(d))水平在下午持续达到峰值,促进了大气中更多氧化剂的形成,这一过程有利于 Hg<sup>0</sup> 向 Hg<sup>2+</sup> 的转化,进一步导致 TGM 质量浓度下降,至下午达到最低值<sup>[43]</sup>。较低的夜间边界层高度(图 2(h))有助于 TGM 的积累,导致夜间 TGM 质量浓度较高,清晨左右出现一个小峰值,而白天 BLH 升高,对 TGM 质量浓度有稀释作用。

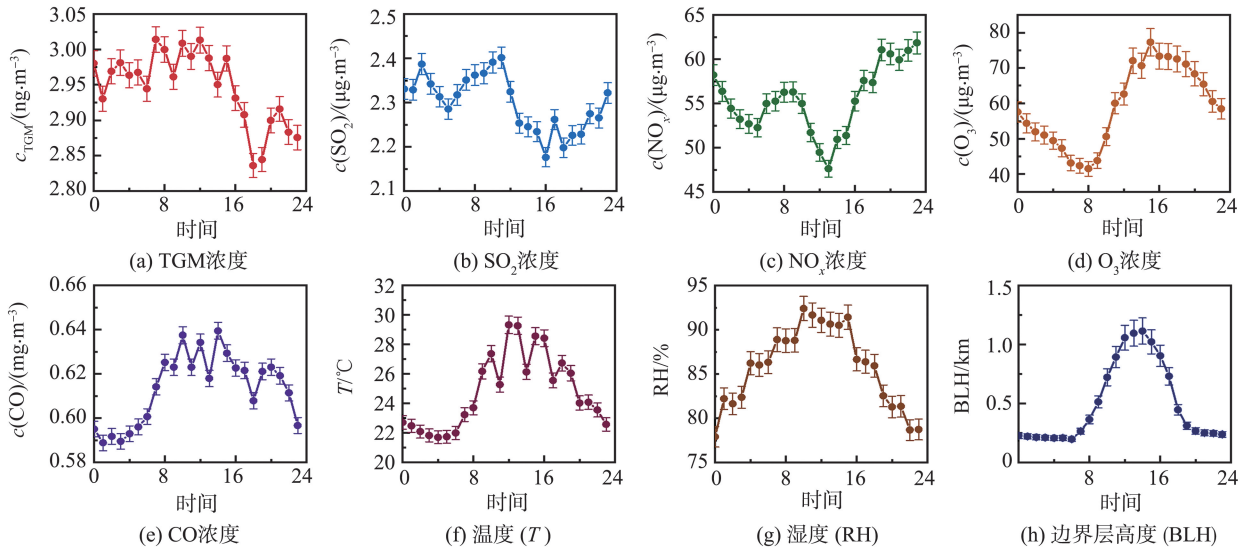


图2 TGM、空气污染物质量浓度及气象因素的日变化特征

Fig.2 Diurnal variations of TGM, air pollutants concentrations and meteorological parameters

### 2.2 TGM 质量浓度变化的影响因素分析

为了定量分析 TGM 与不同因素之间的关系,根据 AIC 多重共线性分析,将  $c(\text{CO})$ 、 $c(\text{SO}_2)$ 、 $c(\text{NO}_x)$ 、 $c(\text{O}_3)$ 、 $T$ 、 $\text{RH}$ 、 $\text{WD}$ 、 $\text{WS}$ 、 $P_0$  和  $\text{BLH}$  共 10 个参数作为影响因素,采用样条平滑函数构建单因素 GAM 模型,并分析每个因素对响应变量(TGM)的影响显著性(表 1)。

表 1 TGM 质量浓度变化的单因素 GAM 模型检验结果

Table 1 Univariate GAM model hypothesis test results between TGM concentration and influencing factors

因素	估计自由度	参考自由度	$F$	$p$
$c(\text{SO}_2)$	8.015	8.728	4.496	$3.8 \times 10^{-4} ***$
$c(\text{CO})$	7.837	8.637	39.779	$< 2.0 \times 10^{-15} ***$
$c(\text{NO}_x)$	1.874	2.366	6.325	$1.2 \times 10^{-3} **$
$c(\text{O}_3)$	5.345	6.534	7.169	$< 2.0 \times 10^{-16} ***$
$T$	7.298	8.307	4.845	$4.2 \times 10^{-6} ***$
$\text{RH}$	1.001	1.001	27.873	$8.2 \times 10^{-7} ***$
$\text{WD}$	2.276	2.813	6.777	$3.0 \times 10^{-4} ***$
$\text{WS}$	1.000	1.001	5.590	$1.8 \times 10^{-2} *$
$P_0$	6.596	7.733	16.945	$< 2 \times 10^{-16} ***$
$\text{BLH}$	4.637	5.697	4.219	$5.2 \times 10^{-4} ***$

注: \* $p < 0.1$ , \*\* $p < 0.05$ , \*\*\* $p < 0.01$ 。

单因素 GAM 统计模型可以解释 TGM 浓度方差的 69.5%,调整后的  $R^2$  为 0.681。在以往的研究中,使用 GAM 来量化影响空气污染物质量浓度或趋势的因素时,调整后的  $R^2$  范围为 0.35~0.86<sup>[2]</sup>,因此,本研究的拟合效果是可接受的,自变量可以解释因变量的变异性。观测与拟合的 TGM 时间序列之间的整体一致性良好,并且残差几乎遵循正态分布。十倍交叉验证结果也证实了 GAM 模型的可靠性( $R^2 = 0.665$ )。显著性结果表明,除  $\text{WS}$  外,其他影响因素均在  $p < 0.01$  水平下对 TGM 变化影响显著。 $c(\text{CO})$ 、 $\text{RH}$  和  $P_0$  的  $F$  检验值较大(16.9~39.8),表明这三个因素对 TGM 变化影响较高;其他因素对 TGM 变化解释较低( $F$  检验值为 4.2~7.2),但均通过显著性检验,具有统计学意义。

图 3 展示了各影响因素对 TGM 质量浓度变化的贡献。其中,CO 对 TGM 变化的影响最为显著,指示该站点 TGM 质量浓度主要贡献源为人为源排放的远距离传输,CO 影响趋势的转变表明存在 TGM 来源的变化。风向是 TGM 变化的重要影响因素,尤其在 7 月份,频繁的东南风-西北风转变导致 TGM 变化较大,其中西北风呈现明显的正贡献。风玫瑰图(图 4)显示青岛沿海夏季主导风向为东南风(即海风,58%),次主导风向为北-西北风(即陆风),然而,陆风条件下 TGM 平均质量浓度为  $3.16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,海风条

件下则为  $2.88 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 相差约为  $0.28 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 表明海陆风转变带来的清洁或污染气团对 TGM 质量浓度变化的贡献差异。

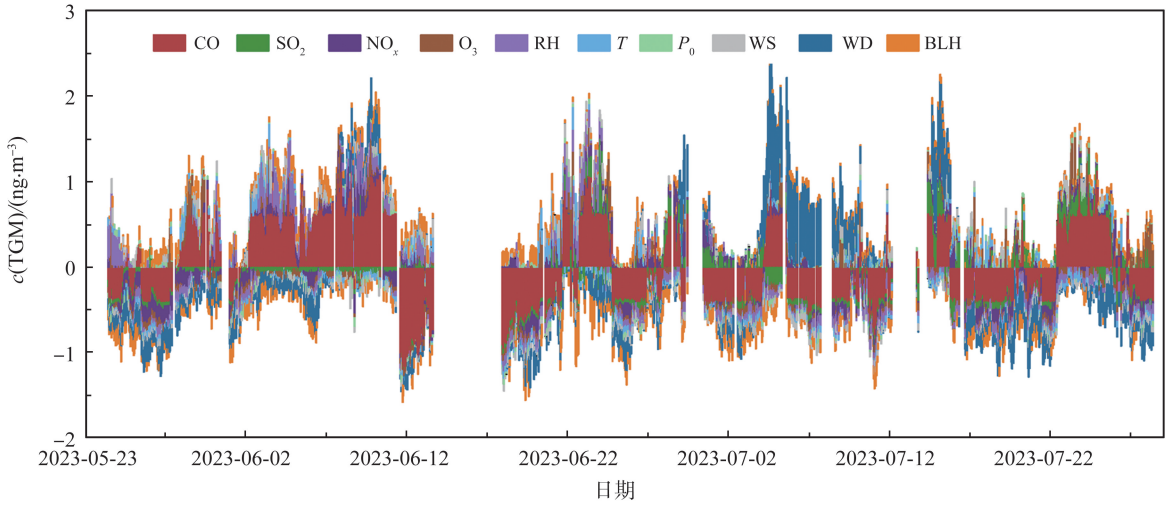


图3 各因素对 TGM 质量浓度变化影响的时间序列图

Fig.3 Time series of the effect of individual factors on TGM variations during the observation period

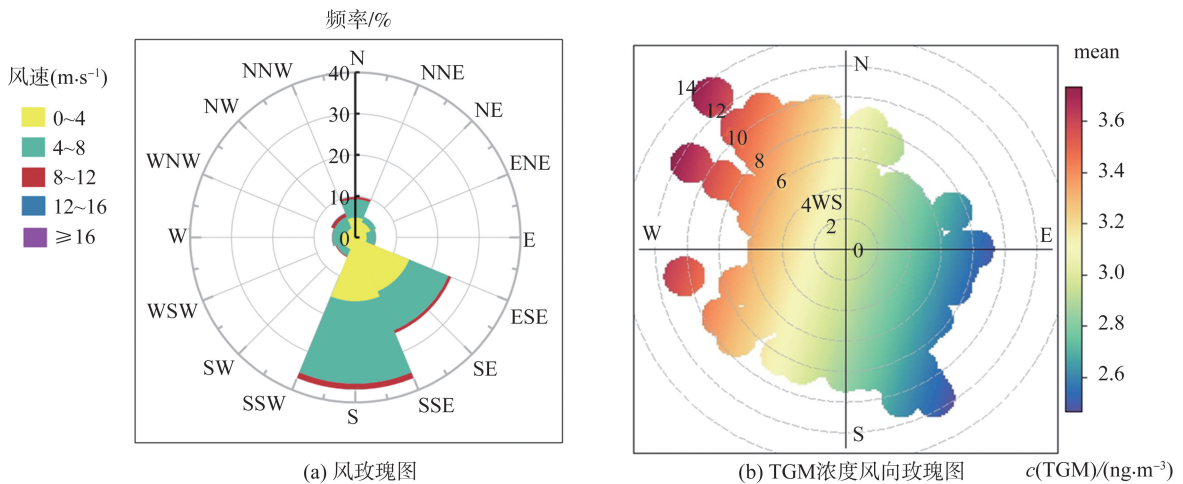
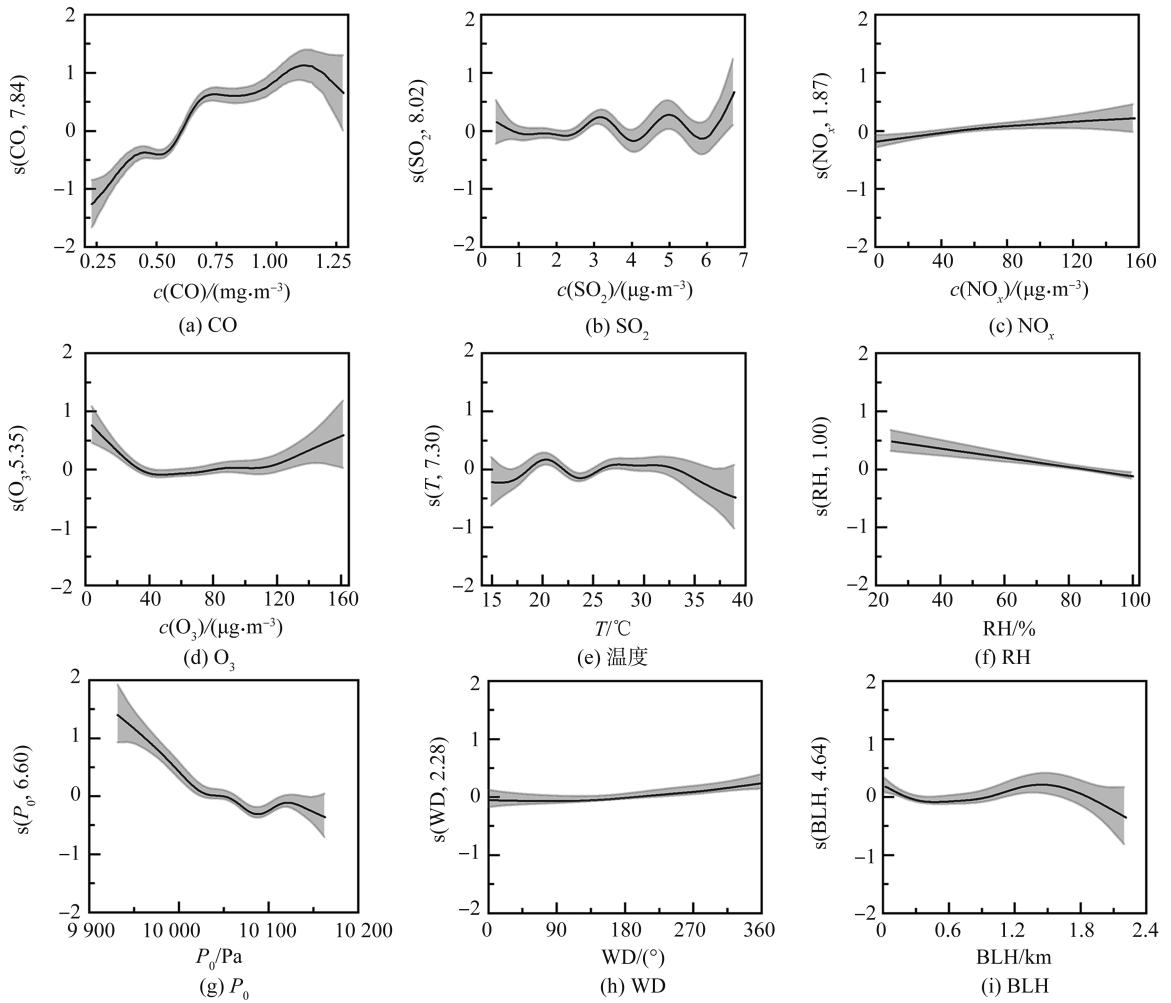


图4 风玫瑰图和 TGM 质量浓度风向玫瑰图

Fig.4 Wind rose and TGM wind direction rose diagrams during the observation period

进一步利用平滑样条曲线可视化研究 TGM 与各影响因素之间的线性和非线性响应关系(图6)。结果表明, TGM 随着 CO 水平的升高而显著波动增加, 显示 TGM 与 CO 有同源贡献, 但是当 CO 质量浓度在  $0.5$  和  $0.75 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  时, TGM 质量浓度较为平稳, 当 CO 质量浓度大于  $1.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  时, 随着 CO 质量浓度的增加, TGM 质量浓度呈减少趋势, 这可能是因为较高的 CO 促进大气汞的氧化<sup>[43]</sup>, 或者是存在其他因素的交互影响。

$\text{SO}_2$  与 TGM 表现为复杂的非线性波动影响, 当  $\text{SO}_2$  质量浓度高于  $3.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  时, 尤为显著。  $\text{NO}_x$  对 TGM 的影响为线性关系, 随着  $\text{NO}_x$  增加, TGM 持续升高, 表明了化石燃料燃烧对 TGM 的贡献。  $\text{O}_3$  是二次污染物, 当  $\text{O}_3$  质量浓度超过  $120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , TGM 质量浓度随着  $\text{O}_3$  质量浓度增加而显著升高, 可能与污染传输事件有关。  $T$  对 TGM 的影响为复杂的非线性, 尽管  $T$  整体对 TGM 质量浓度变化影响不显著, 但当  $T$  高于约  $27^\circ\text{C}$ , TGM 质量浓度出现下降拐点, 这可能与白天气温升高, BLH 增加有关。例如, 高温驱动对流扩散增强, BLH 升高, 稀释作用增强, 使 TGM 质量浓度明显降低。 RH 与 TGM 呈现线性关系, TGM 质量浓度随着 RH 的增加而单调递减, 一方面可能是高湿环境促进了大气汞的氧化和沉降<sup>[44]</sup>, 另一方面可能与海陆风有关, 一般情况下海风来向气团的湿度高于陆风, 相应地 TGM 表现出高湿度情况下质量浓度下降, 这也说明了影响因素之间存在交互作用。  $P_0$  对 TGM 的变化整体呈负贡献, TGM 随着  $P_0$  的升高而减少, 表明随着高压辐散增加, 气流下沉, 大气稳定性增加, 污染气团从陆地排放源向监测点的扩散传输减弱, 导致 TGM 下降<sup>[45]</sup>。



注:阴影表示 95%置信区间。纵坐标表示平滑函数值,数字是定义的自由度。

图5 各因素对 TGM 影响的样条函数曲线

Fig.5 Spline curves of individual factors

### 2.3 交互作用对 TGM 质量浓度变化的影响程度

TGM 受多种因素的共同作用,因此,大气污染与气象条件的交互作用可能对 TGM 变化产生较大影响。通过将常规污染物-气象参数两两交互,共 24 个交互项( $c(\text{CO})-T$ 、 $c(\text{CO})-\text{RH}$ 、 $c(\text{CO})-\text{WD}$ 、 $c(\text{CO})-P_0$ 、 $c(\text{CO})-\text{BLH}$ 、 $c(\text{CO})-\text{WS}$ 、 $c(\text{SO}_2)-T$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{RH}$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{WD}$ 、 $c(\text{SO}_2)-P_0$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{BLH}$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{WS}$ 、 $c(\text{NO}_x)-T$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{RH}$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{WD}$ 、 $c(\text{NO}_x)-P_0$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{BLH}$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{WS}$ 、 $c(\text{O}_3)-T$ 、 $c(\text{O}_3)-\text{RH}$ 、 $c(\text{O}_3)-\text{WD}$ 、 $c(\text{O}_3)-P_0$ 、 $c(\text{O}_3)-\text{BLH}$ 及 $c(\text{O}_3)-\text{WS}$ ),构建了包含交互作用的 GAM 模型。模型的  $F$  检验结果表明,交叉项的估计自由度几乎都大于 1,说明交互项与 TGM 浓度水平有显著的非线性关系;模型可以解释 TGM 质量浓度方差的 84.6%,调整后的  $R^2$  为 0.815,模型拟合效果提高。其中, $c(\text{CO})-T$ 、 $c(\text{CO})-\text{WD}$ 、 $c(\text{CO})-P_0$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{RH}$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{WD}$ 、 $c(\text{SO}_2)-P_0$ 、 $c(\text{SO}_2)-\text{BLH}$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{RH}$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{WD}$ 、 $c(\text{NO}_x)-P_0$ 、 $c(\text{NO}_x)-\text{BLH}$ 、 $c(\text{O}_3)-\text{WD}$ 和 $c(\text{O}_3)-P_0$ 共 13 个交互项通过显著性检验,即在  $p < 0.01$  水平下,交互作用显著影响 TGM 变化。

选取通过显著性检验交互项中  $F$  检验值较高的 9 个交互项进行可视化绘图(如图 6 所示)。由图 6(a)可知,当 CO 质量浓度一定时,随着  $T$  的增加,TGM 质量浓度基本没有变化;当  $T$  一定时,随着 CO 质量浓度增加,TGM 质量浓度快速增加。这说明  $c(\text{CO})$  和  $T$  的交互作用对 TGM 质量浓度变化的影响较弱。由图 6(b)、6(d)、6(g)可知,污染物 CO、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  质量浓度与 WD 有明显的交互作用,当风向为偏北风,污染物对 TGM 变化贡献增加,当风向为偏南风且污染物质量浓度较低,TGM 响应降低,再次说明了风向与污染气团的交互影响对 TGM 变化的贡献显著。由图 6(c)和 6(e)可知, $c(\text{CO})-P_0$ 和 $c(\text{SO}_2)-P_0$ 交互作用对 TGM 变化呈现较弱的负影响。由图 6(f)可知,随着湿度和  $\text{NO}_x$  的降低,交互作用使 TGM 呈快速增加趋势,这可能是与污染传输的减少和干燥的空气抑制了  $\text{Hg}^0$  的氧化与湿沉降有关<sup>[44]</sup>。由图 7h 可知,当  $P_0$  较

高时,辐散效应导致大气稳定性强,不利于本地污染物的扩散和外部污染物的侵入<sup>[45]</sup>,而此时  $\text{NO}_x$  的增加促进了 TGM 升高,反映了部分局地排放源对 TGM 的正影响。有意思的是,  $\text{NO}_x$  与 BLH 的交互作用对 TGM 变化有明显的正影响,边界层较高情况下稀释作用不明显,然而较低的  $\text{NO}_x$  仍能造成 TGM 显著增加,可能代表 TGM 存在非  $\text{NO}_x$  排放源的贡献,需要今后进一步探究。

本研究结果表明,通过常规污染物与气象参数交互作用的 GAM 建模,能够更好地分析 TGM 的影响因素。TGM 变化受多因素共同作用,因此后续还可开展控制变量的模拟研究,在假定其他因素不变的情况下,量化单个因素对 TGM 变化的贡献。

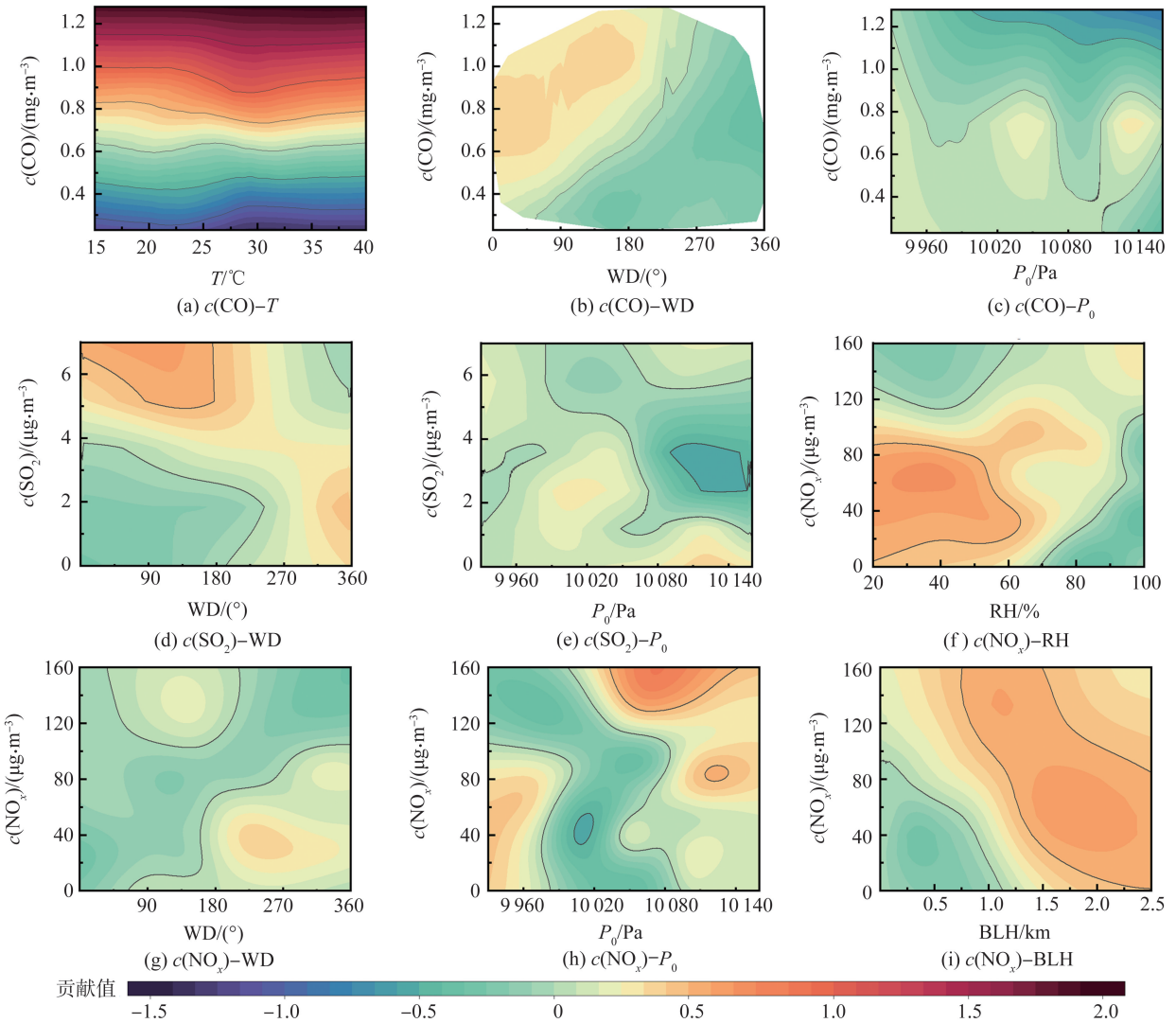


图6 交互项对 TGM 浓度变化的影响

Fig.6 Effect of interaction termson TGM concentration variations

### 3 结论

本研究通过对青岛沿海夏季大气汞的质量浓度变化特征和 GAM 模拟结果分析,明确了该地区大气汞的污染特征,可视化分析了各个因素对大气汞浓度变化的贡献,揭示了污染来源和气象条件交互作用的影响,得到结论如下:

(1) 观测期间, TGM 质量浓度平均为  $(2.94 \pm 0.75) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 与中国东部其他沿海城市污染水平相当。TGM 质量浓度日变化特征显示了人为源排放、气象条件和海陆风对 TGM 水平有显著影响。

(2) 单因素 GAM 模型拟合结果量化了不同因素对 TGM 变化的贡献,其中 CO、WD 和 RH 的影响最为明显。平滑样条曲线则有效展示了 TGM 浓度对各因素的线性和非线性响应,整体上, CO、 $\text{NO}_x$  等污染物浓度对 TGM 浓度有正贡献,表明了 TGM 的人为污染来源; RH 和 BLH 对 TGM 浓度有负贡献,代表了 TGM

的氧化沉降和扩散稀释作用;而风向对 TGM 浓度的影响则与内陆污染气团和海洋清洁气团传输密切相关。

(3) 考虑常规污染物-气象因子交互作用的 GAM 模型拟合效果进一步得到提升,其中的 9 个交互项显著影响 TGM 浓度变化,明确了大气污染传输与气象因素的交互作用对 TGM 产生复杂的非线性影响。因此,结合单因素和多因素交互作用构建 GAM 模型,分析各因素对 TGM 浓度变化的影响,对沿海大气汞来源和传输的研究具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] DRISCOLL C T, MASON R P, CHAN H M, et al. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10):4967-4783.
- [2] ARIYA P A, AMYOT M, DASTOOR A, et al. Mercury physicochemical and biogeochemical transformation in the atmosphere and at atmospheric interfaces: a review and future directions [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10):3760-802.
- [3] SCHROEDER W H, MUNTHE J. Atmospheric mercury: an overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5):809-822.
- [4] SHIA R L, SEIGNEUR C, PAI P, et al. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D19):23747-23760.
- [5] PACYNA E G, PACYNA J M, STEENHUISEN F, et al. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(22):4048-4063.
- [6] PACYNA E G, PACYNA J M, SUNDSETH K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20):2487-2499.
- [7] FU X W, LIU C, ZHANG H, et al. Isotopic compositions of atmospheric total gaseous mercury in 10 Chinese cities and implications for land surface emissions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(9):6721-6734.
- [8] SPROVIERI F, PIRRONE N, BENCARDINO M, et al. Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(18):11915-11935.
- [9] PRETE D, DAVIS M, LU J L. Factors affecting the concentration and distribution of gaseous elemental mercury in the urban atmosphere of downtown Toronto[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 192:24-34.
- [10] KENTISBEER J, LEESON S R, CLARK T, et al. Influences on and patterns in total gaseous mercury (TGM) at Harwell, England[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(3):586-595.
- [11] SUN P, SONG Z C, QIN Y H, et al. Declines of gaseous element mercury concentrations at an urban site in eastern China caused by reductions of anthropogenic emission[J]. *Atmospheric Environment*, 2024, 317:120199.
- [12] 陈筱佳,汪国瑞,霍俊涛,等. 上海郊区大气中汞的形态分布特征[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(9):1196-1201.  
CHEN Xiaojia, WANG Guorui, HUO Juntao, et al. Speciation and distribution characteristics of mercury in the atmosphere in the suburbs of Shanghai[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2022, 44(9):1196-1201.
- [13] JAFFE D, PRESTBO E, SWARTZENDRUBER P, et al. Export of atmospheric mercury from Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(17):3029-3038.
- [14] PAN L, CARMICHAEL G R, ADHIKARY B, et al. A regional analysis of the fate and transport of mercury in east Asia and an assessment of major uncertainties[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(6):1144-1159.
- [15] LIU M D, ZHANG Q R, YU C H, et al. Observation-based mercury export from rivers to coastal oceans in east Asia[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20):14269-14280.
- [16] NGUYEN L S P, HIEN TT. Long-range atmospheric mercury transport from across east Asia to a suburban coastal area in southern Vietnam[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2023, 112(1):14.
- [17] PACYNA J M, TRAVNIKOV O, DE SIMONE F, et al. Current and future levels of mercury atmospheric pollution on a global scale[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(19):12495-12511.
- [18] SELIN N E, JACOB D J, YANTOSCA R M, et al. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, 22(2):GB2011.
- [19] YE Z Y, MAO H T, DRISCOLL C T, et al. Evaluation of CMAQ coupled with a state-of-the-art mercury chemical mechanism(CMAQ-newHg-Br)[J]. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 2018, 10(3):668-690.
- [20] HOROWITZ H M, JACOB D J, ZHANG Y X, et al. A new mechanism for atmospheric mercury redox chemistry: implications for the global mercury budget[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(10):6353-6371.
- [21] SAIZ-LOPEZ A, SITKIEWICZ S P, ROCA-SANJUÁN D, et al. Photoreduction of gaseous oxidized mercury changes global atmospheric mercury speciation, transport and deposition[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):4796.
- [22] ZHANG Y Q, ZHANG J F, XIAO Y J, et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302:526-534.

- [23] HASTIE T, TIBSHIRANI R. Generalized additive models[J]. *Statistical Science*, 1986, 1(3):11-22.
- [24] 贾彬,王彤,王琳娜,等. 广义可加模型共曲线性及其在空气污染问题研究中的应用[J]. *第四军医大学学报*, 2005(3):280-283.  
JIA Bin, WANG Tong, WANG Linna, et al. Concurvity in generalized additive models in study of air pollution[J]. *Journal of the Fourth Military Medical University*, 2005(3):280-283.
- [25] ALDRIN M, HAFF I H. Generalised additive modelling of air pollution, traffic volume and meteorology[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(11):2145-2155.
- [26] RUTTERFORD L A, SIMPSON S D, JENNINGS S, et al. Future fish distributions constrained by depth in warming seas[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5:569-573.
- [27] REISS R. Temporal trends and weekend-weekday differences for benzene and 1,3-butadiene in Houston, Texas[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(25):4711-4724.
- [28] DAVIS J M, SPECKMAN P. A model for predicting maximum and 8 h average ozone in Houston[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(16):2487-2500.
- [29] GONG X, KAULFUS A, NAIR U, et al. Quantifying O<sub>3</sub> impacts in urban areas due to wildfires using a generalized additive model[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(22):13216-13223.
- [30] WU Q R, TANG Y, WANG L, et al. Impact of emission reductions and meteorology changes on atmospheric mercury concentrations during the COVID-19 lockdown[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750:142323.
- [31] WU Q R, TANG Y, WANG S X, et al. Developing a statistical model to explain the observed decline of atmospheric mercury[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 243:117868.
- [32] 贺祥,林振山. 基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(1):22-32.  
HE Xiang, LIN Zhenshan. Interactive effects of the influencing factors on the changes of PM<sub>2.5</sub> concentration based on GAM model[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):22-32.
- [33] LI T, MAO H T, WANG Z, et al. Field evidence for Asian outflow and fast depletion of total gaseous mercury in the polluted coastal atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(10):4101-4112.
- [34] MARUMOTO K, HAYASHI M, TAKAMI A. Atmospheric mercury concentrations at two sites in the Kyushu Islands, Japan, and evidence of long-range transport from East Asia[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 117:147-155.
- [35] LIU N, QIU G L, LANDIS M S, et al. Atmospheric mercury species measured in Guiyang, Guizhou province, southwest China[J]. *Atmospheric Research*, 2011, 100(1):93-102.
- [36] 王珊珊,于瑞莲,赵莉斯,等. 宁波市不同形态大气汞含量特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(2):274-281.  
WANG Shanshan, YU Ruilian, ZHAO Lisi, et al. Characteristics and sources of atmospheric species mercury in a coastal city, Ningbo, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(2):274-281.
- [37] 李铭巾. 大连市大气中气态总汞的影响因素研究[J]. *环境与发展*, 2017, 29(1):66-70.  
LI Mingjin. Research on influence factors of total gaseous mercury in the atmosphere of Dalian City[J]. *Environment and Development*, 2017, 29(1):66-70.
- [38] SHI J Y, CHEN Y P, XU L L, et al. Measurement report: atmospheric mercury in a coastal city of south east China-nter-annual variations and influencing factors[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(17):11187-11202.
- [39] NIE X L, MAO H T, LI P Y, et al. Total gaseous mercury in a coastal city (Qingdao, China): Influence of sea-land breeze and regional transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 235:117633.
- [40] YIN X F, KANG S C, DE FOY B, et al. Multi-year monitoring of atmospheric total gaseous mercury at a remote high-altitude site (Nam Co, 4 730 m a.s.l.) in the inland Tibetan Plateau region[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(14):10557-10574.
- [41] VARDÈ M, BARBANTE C, BARBARO E, et al. Characterization of atmospheric total gaseous mercury at a remote high-elevation site (Col Margherita Observatory, 2 543 m a.s.l.) in the Italian Alps[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 271:118917.
- [42] JIANG J H, LIVESEY N J, SU H, et al. Connecting surface emissions, convective uplifting, and long-range transport of carbon monoxide in the upper troposphere: new observations from the aura microwave limb sounder[J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(18):2007GL030638.
- [43] SNIDER G, RAOFFIE F, ARIYA P A. Effects of relative humidity and CO(g) on the O<sub>3</sub>-initiated oxidation reaction of Hg<sup>0</sup>(g): kinetic & product studies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(36):5616-5623.
- [44] GRATZ L E, KEELER G J, MILLER E K. Long-term relationships between mercury wet deposition and meteorology[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(39):6218-6229.
- [45] ZHU W Z, FU X W, FENG X B, et al. Annual time-series analyses of total gaseous mercury measurement and its impact factors on the Gongga Mountains in the southeastern fringe of the Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Journal of Mountain Science*, 2008, 5(1):17-31.