

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何品晶 (467)

青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征

张瑞峰, 祁建华*, 丁雪, 谢丹丹

(中国海洋大学环境科学与工程学院, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 于2016年6~7月采集了青岛近岸以及黄渤海大气气溶胶样品, 并于8月6~15日连续采集了青岛近岸气溶胶昼夜样品, 分别测定了不同形态的氮磷(溶解无机氮、溶解无机磷、溶解态总氮、溶解态总磷、总氮和总磷)质量浓度, 并分析了气溶胶中这些不同形态氮磷的组成特征。结果表明, 青岛近岸大气气溶胶中不同形态氮磷的浓度明显高于同时期黄渤海气溶胶中氮磷浓度。青岛近岸气溶胶总氮中溶解态占比为56%, 溶解态与不溶态差别不大; 黄渤海气溶胶总氮中溶解态为主要部分, 所占比例达72%。青岛以及黄渤海气溶胶中, 无机氮是溶解态总氮的主要贡献者, 分别占溶解总氮的67%和75%。青岛以及黄渤海气溶胶总磷中, 溶解态与不溶态磷的贡献相近, 溶解态分别占总磷的49%和58%; 气溶胶溶解总磷中无机磷的贡献略高于有机磷, 青岛以及黄渤海占比分别为56%和59%。气团来源对青岛以及黄渤海气溶胶中不同形态氮磷的浓度和组成特征有一定程度的影响, 南方气团来源气溶胶中溶解无机氮(DIN)、溶解有机氮(DON)、总氮(TN)、溶解无机磷(DIP)和溶解有机磷(DOP)的浓度均高于北方和海上气团来源。青岛近岸气溶胶中溶解有机氮浓度昼夜差别不大, 而溶解无机氮和总氮浓度则白天相对较高。白天和夜间气溶胶总氮中溶解态氮占主要部分, 所占比例达到79%, 且无昼夜变化; 无机氮是溶解总氮的主要贡献者, 且晚上无机氮所占比例(61%)较白天(70%)略有降低。青岛近岸气溶胶中的溶解无机磷和有机磷昼夜浓度差别不大, 而总磷浓度则白天明显高于晚上。昼夜气溶胶样品中不溶态磷是总磷的主要组成部分, 占比分别为83%、62%, 夜间气溶胶中溶解态磷的贡献远高于白天; 不论昼夜, 无机磷均是溶解总磷的主要部分, 所占比例在71%~77%。

关键词: 青岛; 黄海; 渤海; 大气气溶胶; 氮; 磷

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0038-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706021

Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea

ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua*, DING Xue, XIE Dan-dan

(Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The total suspended particulate (TSP) samples were collected in the Qingdao coastal region and over the Yellow and Bohai Sea from June to July in 2016. The diurnal and nightly TSP samples were also continuously collected in the Qingdao coastal region from August 6 to 15. The concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN), dissolved inorganic phosphorus (DIP), dissolved total nitrogen (DTN), dissolved total phosphorus (DTP), total nitrogen (TN), and total phosphorus (TP) in the TSP samples were analyzed. Results showed that the concentrations of different forms of nitrogen and phosphorus in Qingdao were higher than those over the Yellow and Bohai Sea during the same sampling period. The contribution of dissolved N was similar to that of insoluble N to TN in Qingdao, with the ratio of DTN to TN of 56%. However the DTN was the dominant contributor of TN over the Yellow and Bohai Sea, accounting for 72% of TN on average. The inorganic nitrogen was the dominant species of DTN in Qingdao and over the Yellow and Bohai Sea (YBS), accounting for 67% and 75% of DTN, respectively. The contribution of dissolved P to TP was similar to that of insoluble P to TP in Qingdao and over the Yellow and Bohai Sea, and the DTP accounted for 49% and 58% of TP in Qingdao and over YBS, respectively. The ratio of IP to DTP was slightly higher than that of OP, with values of 56% and 59% in Qingdao and over the YBS, respectively. The origin of the air mass affected the concentrations and compositions of nitrogen and phosphorus in the aerosols. The concentrations of DIN, dissolved organic nitrogen (DON), TN, DIP, and dissolved organic phosphorus (DOP) in the aerosols from southern air mass were higher than those from northern and marine air masses. The concentration of DON in the diurnal aerosol samples was similar to that in the nightly samples; however, the concentrations of DIN and TN were higher in the diurnal aerosols than those in the nightly aerosols. The DTN was the dominant species of TN in the diurnal and nightly aerosol samples, accounting for 79%

收稿日期: 2017-06-04; 修订日期: 2017-07-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2014CB953701); 中央高校基本科研业务费专项(201762006)

作者简介: 张瑞峰(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: 1905585516@qq.com

* 通信作者, E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

of TN on average. Inorganic nitrogen was the dominant species of DTN in the diurnal and nightly aerosols. The ratio of DIN to DTN decreased from 70% in diurnal samples to 61% in nightly samples. The concentrations of DIP were close to that of DOP in the diurnal and nightly aerosols; however, the concentrations of TP were higher in the diurnal aerosols than in the nightly ones. The insoluble P was the dominant form of TP in the aerosols, accounting for 83% and 62% of TP during the day and night, respectively. The contribution of DTP to TP in the nightly aerosols samples was much higher than that in the diurnal aerosols. For both day and night samples, inorganic phosphorus was the dominant species of DTP in aerosols, with a ratio of 71%-77%.

Key words: Qingdao; the Yellow Sea; the Bohai Sea; atmospheric aerosol; nitrogen; phosphorus

氮和磷可以限制生物生长,在生态系统中起着至关重要的作用^[1]. 氮磷可以通过大气沉降形式输入到湖泊、海洋及森林等生态系统中,氮磷输入增加可以加快水体富营养化,影响浮游植物群落组成,并改变生物地球化学循环以及生物多样性^[2],尤其对贫营养地区(如地中海、热带森林和草原生态系统等)初级生产力的维持起着重要作用^[3]. 因此,大气氮磷沉降对营养元素的生物地球化学循环具有重要影响.

许多研究表明,气溶胶沉降输入,在海洋尤其是近海的外源输入中占有不可忽视的贡献. 从全球尺度看,大气沉降向海洋的氮输入量通常等于或大于河流的输入量^[4];在有些近岸海域,大气沉降的氮磷输入超过其河流输入量^[5,6];在氮或磷限制的开阔海域,重要营养元素的大气沉降对于海洋的初级生产力有着更为重要的作用^[7]. 在过去的几十年里,全球人口增长和工业化极大地增加了氮磷的人为排放^[8]. 目前全球范围内,磷的排放值比自然背景值增加了 2.5~5 倍^[9],而大气氮的年排放均值 2030 年将增加到 2000 年的 125%^[10]. 大气气溶胶中氮磷浓度的增加会导致氮磷沉降通量的增加,由此会引起一系列环境问题,如氮磷营养盐过度富集,温室气体排放,水体富营养化,干扰生态系统的平衡与健康等^[11]. 为了明确大气氮磷输入对海洋和陆地生态系统的影响,对气溶胶中氮磷的浓度、分布特征和来源等进行研究是非常必要的,也有助于了解氮和磷在生物地球化学循环中的形成、转化和输运机制.

近年来,大气气溶胶中氮磷的研究取得了较大进展. 研究表明,陆地大气气溶胶中不同形态氮磷的浓度高于海洋大气气溶胶,且近海大气气溶胶中氮磷的浓度明显高于开阔大洋. 不同地区,大气气溶胶中主要氮组分浓度有所差异. 青岛市伏龙山大气气溶胶中 NH_4^+ -N 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ -N 的年平均浓度分别为 $(3.75 \pm 2.82) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(2.51 \pm 2.39) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, DON 的年均浓度为 $(1.72 \pm 1.12) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约占 DTN(溶解性总氮)的 22% 左右^[12].

新加坡大气颗粒物中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、DON 和 DTN 的平均浓度为 $0.48 \sim 0.64$ 、 $0.22 \sim 0.27$ 、 $0.76 \sim 0.95$ 和 $1.47 \sim 1.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,气溶胶中 $\text{DON} > \text{NO}_3^-$ -N $> \text{NH}_4^+$ -N, NH_4^+ -N 与 NO_3^- -N 有明显的相关性^[13]. 日本北部阔叶林大气气溶胶 DON 的平均浓度为 $(2.20 \pm 1.78) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 DTN 的 $20\% \pm 19\%$, NH_4^+ -N 在 DTN 中所占的比重最大,达到 $62\% \pm 19\%$ ^[14]. Mace 等^[15]的研究发现,地中海沿岸大气气溶胶中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、DON 的浓度分别为 (0.50 ± 0.28) 、 (0.69 ± 0.53) 、 $(0.41 \pm 0.59) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; DON 约占 DTN 的 26%,与气溶胶中的 Ca^{2+} 有显著相关,表明沙尘可能是大气气溶胶 DON 的来源. 西北太平洋大气气溶胶中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、DON 的浓度分别为 (0.36 ± 0.45) 、 (0.76 ± 0.63) 和 $(0.15 \pm 0.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,并且大气中 DON 的浓度与风速呈正相关^[16]. 而大西洋 DON 的平均浓度范围为 $0.01 \sim 0.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,受到来自陆地空气团的影响^[17].

同时,陆地和海洋大气气溶胶中磷的浓度均远低于氮的浓度,而且磷浓度具有明显的季节变化,并随地区不同而有所差异,这些季节变化与磷的来源(如春季和冬季的地壳风化和生物大暴发)有关. Luo 等^[18]的研究表明,中国太湖东北部气溶胶中的 TP(总磷)浓度范围为 $54 \sim 300 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,其中 DIP 约占 TP 的 4.9%~83.4%,并且冬季和秋季气溶胶中磷的浓度高于夏季和春季. 北京大气颗粒物中 DTP(溶解性总磷)的浓度为 $(145 \pm 47) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,具有明显的季节变化,冬季较高,夏季较低,主要来源于土壤扬尘、煤和生物质燃烧等^[19]. 新加坡大气颗粒物中 TP 和 OP(有机磷)浓度分别为 $(320 \pm 260) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(220 \pm 190) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[13]. 台湾地区气溶胶 TP 的浓度范围为 $24.80 \sim 74.40 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,OP 浓度范围为 $5.58 \sim 17.98 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,气溶胶磷以无机态为主,占 TP 的质量分数为 60%~87%;TP 和 TIP(总无机磷)均是春末夏初最小,冬末达到最大值^[20]. Izquierdo 等^[21]的研究表明,2002 年 3~12 月地中海海岸气溶胶中 TP 平均浓度为 (22.94 ± 1.09)

$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季最低, 夏季较高, 主要来源于土壤、生物和生物质燃烧, 其中 DTP 仅占 TP 的 11.2%. 西北太平洋、北太平洋中部大气气溶胶中 TP 浓度分别为 $(7.3 \pm 4.3) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(2.5 \pm 1.2) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [7]. 而 Sun 等 [22] 的研究发现, 东亚海域、西北太平洋和北冰洋大气气溶胶中 TP 的平均浓度分别为 (7.09 ± 6.45) 、 (6.87 ± 6.66) 和 $(7.13 \pm 6.76) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 长距离传输的沙尘是大气磷的重要来源.

尽管大气气溶胶中氮磷的研究对于营养元素的生物地球化学循环具有重要作用, 但是目前的研究主要集中在水溶性无机氮磷的浓度和分布特征, 对大气气溶胶中不同形态氮磷的系统研究仍很缺乏, 尤其是沿海地区和中国海域. 青岛处于陆源气溶胶向黄海输送的通道 [23], 而且黄渤海海域大气沉降对营养物质的输入占有相当大的贡献 [24]. 因此, 本研究以青岛沿海和黄渤海作为研究区域, 采集了大气气溶胶样品, 分析了大气气溶胶中不同形态 (无机态、有机态、总态) 氮和磷的浓度、组成特征及影响因素, 并讨论了青岛近岸不同形态氮磷浓度的昼夜变化.

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

大气气溶胶 TSP (总悬浮颗粒物) 样品采集使用 KC-1000 型大流量颗粒物采样器 (青岛崂山电子仪器总厂有限公司), 流量为 $1.05 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$. 采用两种滤膜同步采集气溶胶样品用以不同组分分析: Whatman QM-A 石英膜采集的样品用于大气颗粒物浓度的计算; Whatman 41# 纤维滤膜采集的样品用于水溶性无机离子 (Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 以及 DTN、TN (总氮)、DIP、DTP 及 TP 的测定. 2016 年 6 ~ 7 月在中国海洋大学鱼山校区达尔文馆楼顶 ($36^\circ 6' \text{N}$, $120^\circ 19' \text{E}$) 采集了青岛沿海地区大气气溶胶样品, 每隔 10 d 采集一个样品, 每个样品采样时长 24 h. 该采样点的

海拔高度为 65 m, 距离最近的海岸线约 620 m, 受人为影响小. 同时, 为了解黄海近岸大气气溶胶中氮磷浓度的昼夜变化, 于 2016 年 8 月 6 ~ 15 日在青岛流清河海湾岸边 ($36^\circ 8' \text{N}$, $120^\circ 37' \text{E}$, 采样位置离海约 100 m) 进行了大气气溶胶加强观测, 连续采集了每日 TSP 昼夜样品, 昼、夜样品采样时间分别为 08:00 ~ 18:00 和 19:00 ~ 次日 05:00. 2016 年 6 月 29 日 ~ 7 月 20 日搭载东方红 2 号科学考察船采集了黄渤海气溶胶样品. 航次观测时, 采样器安装于船顶层驾驶甲板前沿. 为避免船体自身污染, 海上样品采取走航观测, 停船时不采样. 图 1 为陆地采样点和海上样品的采样航行轨迹图. 采样信息详见表 1. 采样结束后用经过预处理的铝箔 (450°C 灼烧 5 h) 将样品包好后放在自封袋中, 在 -20°C 下进行冷冻保存.

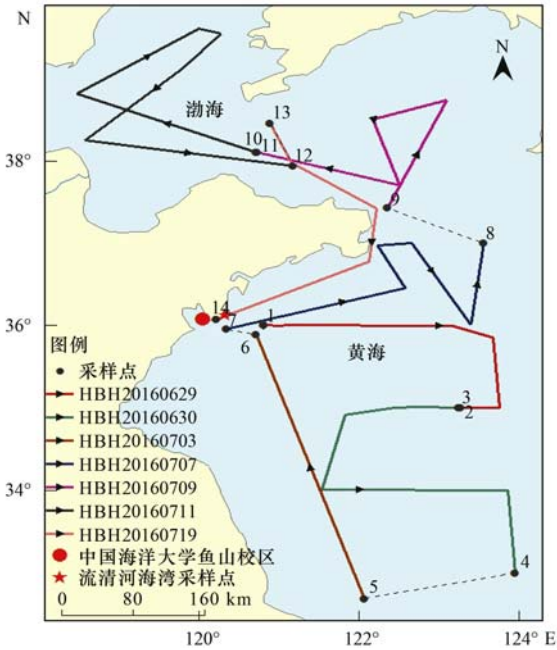


图 1 青岛近岸采样点及 2016 年 6 月 29 日至 7 月 20 日黄渤海气溶胶样品采集航线轨迹

Fig. 1 Locations of sampling sites in Qingdao and cruise routes for samples collected over the Yellow and Bohai Sea from June 29 to July 20 of 2016

表 1 青岛以及黄渤海大气颗粒物样品采集信息

Table 1 Sampling information for the aerosol samples collected in Qingdao and over the Yellow and Bohai Sea

采样日期	采样点	每个样品累计采样时长/h	采集样品数
2016-06-15 ~ 2016-07-29	中国海洋大学鱼山校区达尔文馆楼顶	24	5
2016-06-29 ~ 2016-07-20	黄渤海	24	8
2016-08-06 ~ 2016-08-15	青岛流清河	10 (分昼夜采样)	19

1.2 样品处理与分析

1.2.1 TN 的测定

截取一定面积的 Whatman 41# 样品膜, 参照文

献 [25] 的方法, 加入 25 mL 氧化剂 (20 g 过硫酸钾, 3 g 氢氧化钠, 溶于无氨水中, 稀释至 1 000 mL), 定容到 50 mL, 放入灭菌锅中, 在 120°C 条件下消解 30

min, 取出冷却。移取一定量的上清液, 定容后用紫外法测定氮化合物消解转化产物 NO_3^- , 得到 TN 浓度。6 份平行样的测定结果显示, 该方法的标准偏差为 2.56%, 回收率为 96.37%。

1.2.2 TP 的测定

截取一定面积的 Whatman 41# 样品膜, 放入聚四氟乙烯消解罐中, 加入 3 mL 浓 H_2SO_4 (优级纯, 天津市进丰化工有限公司) 和 2 mL HClO_4 (优级纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), 在 180°C 下消解至近干时, 取下冷却, 定容后采用磷钼蓝法测定磷化合物转化产物 PO_4^{3-} , 得到 TP 浓度^[26]。6 份平行样的测定结果显示, 该测定方法的标准偏差为 1.63%, 回收率为 96.03%。

1.2.3 DIN 和 DIP 的测定

截取一定面积的 Whatman 41# 样品膜, 加入 10 mL 的 Mill-Q 水, 冰水浴超声振荡萃取 40 min 后, 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤、定容。取一定体积萃取液, 参照文献[27]的方法, 用离子色谱仪(美国 Dionex, ICS-1100)测定无机水溶性离子(Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}), 经计算得到 DIN (溶解无机氮) 浓度, 即 $\text{DIN} = \text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N}$ 。磷酸根浓度运用紫外分光光度计(北京普析通用, T6 新世纪紫外分光光度计)采用磷钼蓝法^[28,29]测定, 得到气溶胶中 DIP 浓度。

1.2.4 DTN 和 DTP 的测定

另移取一定量的上述萃取液(1.2.3 节)到 50 mL 比色管中, 参照文献[30,31]的方法, 加入 5 mL 氧化剂, 在 120°C 条件下消解 30 min, 将氮、磷化合物分别转化为 NO_3^- 和 PO_4^{3-} , 冷却后取出, 加入 1 mL (体积比 1:9) HCl 溶液, 定容。分别取一定量的溶液, 采用紫外可见分光光度法测定 NO_3^- ^[32] 从而得到 DTN 浓度, 采用磷钼蓝法测定 PO_4^{3-} 得到 DTP。氧化剂配制方法为: 40 g 过硫酸钾(分析级, 德国默克股份两合公司), 15 g 氢氧化钠(片状分析级, 德国默克股份两合公司)溶于无氨水中, 稀释至 1 000 mL。6 份平行样的测定结果显示, DTN 和 DTP 测定方法的标准偏差分别为 0.55% 和 0.57%, 回收率分别为 96.12% 和 97.88%。已有的研究结果^[33]显示, 不同形态氮的测定方法存在一定的系统差, 但 t 检验显示方法差别无统计学意义, 结果具有可比性。

2 结果与讨论

2.1 青岛近岸与黄渤海大气气溶胶中氮、磷浓度及组成特征

2.1.1 青岛近岸与黄渤海大气气溶胶中氮浓度及组成特征

青岛近岸大气气溶胶中 DIN、DON 以及 TN 浓度分别为 (10.65 ± 4.64) 、 (5.51 ± 2.50) 和 $(27.71 \pm 8.07)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 黄渤海气溶胶中 DIN、DON 以及 TN 浓度分别为 (3.24 ± 1.48) 、 (0.86 ± 0.44) 和 $(5.50 \pm 1.83)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。图 2 为 2016 年 6~7 月青岛近岸与黄渤海大气气溶胶中不同形态氮(DIN、DTN、TN)浓度, 其中横坐标为样品编号。除 QD20160705 这个样品外, 青岛地区气溶胶中不同形态氮浓度明显高于同时期黄渤海气溶胶中浓度。青岛近岸和黄渤海气溶胶中 TN 占颗粒物质量的比例分别为 $29.72\% \pm 10.86\%$ 和 $20.27\% \pm 14.23\%$, 可见, 青岛近岸氮对颗粒物的贡献高于黄渤海。研究发现, 气溶胶中氮的主要来源为地表扬尘、化肥使用、工业生产以及化石燃料燃烧等^[34]。由于近岸受扬尘和人为活动影响大, 空气中含有大量土壤扬尘和人为化合物^[35], 因此青岛近岸各形态氮的浓度相对较高。黄渤海的气溶胶尽管同时受海洋和陆地的影响, 但是随着离陆地距离的增加影响不断被减弱。青岛近岸和黄渤海气溶胶中 DTN 占 TN 的比例分别为 $55.57\% \pm 12.12\%$ 和 $71.61\% \pm 11.70\%$, 这说明青岛气溶胶中溶解态氮略高于不溶性氮, 而黄渤海气溶胶中溶解态氮的贡献远高于不溶态氮, 主要以溶解性氮存在。

气溶胶中溶解态氮由溶解无机氮和溶解有机氮组成, 青岛近岸和黄渤海大气气溶胶中 DON 占 DTN 的比例分别为 $33.02\% \pm 5.75\%$ 和 $24.99\% \pm 15.45\%$, 与东中国海的研究结果(约 24%)一致^[36], 而与南海的研究结果(约 33%)相比则较低^[37], 这是因为黄渤海及沿岸地区处于强 NO_x 排放区的下风向, 通过气粒转化生成的无机氮的浓度较高所致^[38]。青岛以及黄渤海气溶胶中无机氮均是溶解态氮的主要组分, 贡献远高于有机氮, 这可能与我国无机氮排放源较强^[39]有关。黄渤海气溶胶中氮的浓度虽然明显低于青岛, 但是其 DTN/TN、DIN/DTN 都明显高于青岛。

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 是气溶胶中无机氮的主要组分, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对 DTN 的贡献很小, 在青岛近岸和黄渤海样品中均低于 0.60%。青岛气溶胶中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 占 DIN 的比例分别为 $48.62\% \pm 4.43\%$ 和 $51.38\% \pm 4.43\%$, 两种氮对无机氮的贡献相当, 而黄渤海 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 对无机氮的贡献有所增加, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别占 $51.59\% \pm 23.75\%$ 和 $48.35\% \pm$

24.32%。这可能是因为随着气溶胶从陆地向海洋的传输,主要源于人为或生物扰动的氨氮浓度逐渐降低,因此对无机氮的贡献有所降低。

表2对比了一些研究地区大气气溶胶中不同形态氮的浓度。青岛气溶胶中不同形态氮的浓度明显高于新加坡^[13]、土耳其^[15]等地区,可能是由于当地的排放源强度差异所致,以及降水冲刷影响差异的存在。青岛的 NO_x 排放量($1\,759\text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$)明显高于新加坡($193\text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$)^[40],而采样期间青岛(390 mm)与新加坡的降雨量(383 mm)^[13]没有明显差别,因此这两个地区气溶胶中不同形态氮浓度的差异主要受排放源强度差异的影响。黄渤海气溶胶中DIN的浓度明显高于南海^[41],因为南海受人为和陆地影响相对较小,主要表现为受海洋影响的特征。2006年4月黄海气溶胶中DIN和DON的浓度^[37]都明显高于本研究,一方面与近年来中国控制大气颗粒物排放和控制化肥施用量有关^[42],另一方面可能是2006年部分气溶胶样品受到沙尘的影响,而沙尘可以作为污染物的传输介质,导致氮浓度较高^[41]。

表2 不同地区大气气溶胶中不同形态氮的浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

采样点	采样时间	类型	$\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$	DIN	DON	TN	文献
青岛	2016年6~7月	TSP	5.42 ± 2.14	5.22 ± 2.53	10.65 ± 4.64	5.51 ± 2.50	27.71 ± 8.07	本研究
黄渤海	2016年6~7月	TSP	1.80 ± 0.87	1.44 ± 0.96	3.24 ± 1.48	0.86 ± 0.44	5.50 ± 1.83	本研究
新加坡	2007年4月~2008年3月	TSP	0.62 ± 0.46	0.22 ± 0.27	0.84	0.95 ± 0.82	—	[13]
土耳其	2000年3~5月	TSP	0.50 ± 0.28	0.69 ± 0.53	—	0.41 ± 0.59	—	[14]
黄海	2005年3月	TSP	—	—	13.23	2.86 ± 0.17	—	[37]
黄海	2006年4月	TSP	—	—	6.86	1.22 ± 0.81	—	[37]
南海	2005年4月	TSP	—	—	1.83	0.91	—	[37]

2.1.2 青岛与黄渤海大气气溶胶中磷浓度及组成特征

青岛近岸大气气溶胶中DIP、DTP和TP浓度分别为(19.41 ± 10.77)、(35.09 ± 18.94)和(72.70 ± 31.89) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$;黄渤海气溶胶中DIP、DTP和TP浓度分别为(5.24 ± 2.55)、(8.58 ± 3.54)和(14.64 ± 5.67) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。青岛近岸与黄渤海气溶胶中TP对大气颗粒物的贡献差别不大,分别为 $0.07\% \pm 0.02\%$ 和 $0.06\% \pm 0.05\%$ 。图3为2016年6~7月青岛近岸与黄渤海大气气溶胶中不同形态磷(DIP、DTP、TP)浓度,其中横坐标为样品编号。除QD20160705之外,青岛近岸气溶胶样品中不同形态磷(DIP、DTP、TP)浓度明显高于同期黄渤海气溶胶中的浓度,这是因为气溶胶磷的主要来源为土壤扬尘、生物质燃烧、煤燃烧等,其中土壤

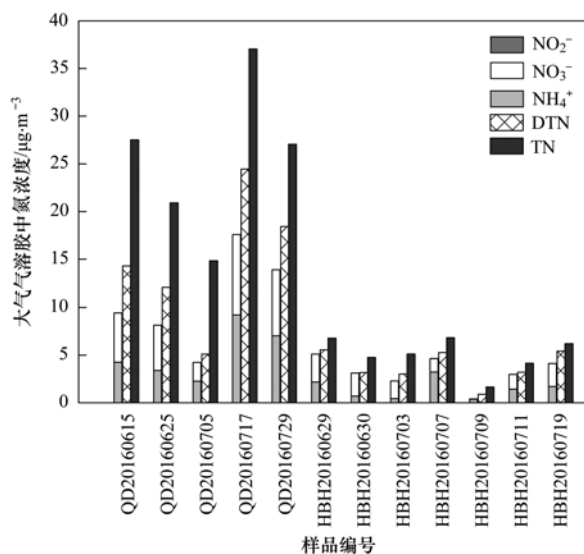


图2 2016年6~7月青岛近岸与黄渤海大气气溶胶中不同形态氮(DIN、DTN、TN)浓度

Fig. 2 Concentrations of nitrogen species (DIN, DTN, and TN) in the aerosol samples collected in the Qingdao coastal region and over the Yellow and Bohai Sea from June to July, 2016

扬尘对气溶胶磷的贡献尤为重要^[19],青岛近岸受陆地影响明显因而磷的浓度较高。青岛近岸气溶胶中溶解态磷DTP占TP的比例为 $49.3\% \pm 15.34\%$,表明青岛大气气溶胶溶解态磷与颗粒态磷对总磷的贡献接近;而黄渤海气溶胶中溶解态磷对总磷的贡献较高,占TP的比例为 $58.44\% \pm 6.53\%$ 。青岛和黄渤海气溶胶中溶解态有机磷DOP占溶解态总磷的比例分别为 $44.25\% \pm 9.54\%$ 和 $41.12\% \pm 8.65\%$,表明青岛与黄渤海气溶胶DTP中无机磷的贡献略高于有机磷,但是有机磷的作用也不可忽视。与青岛气溶胶测定值相比,黄渤海气溶胶中DTP/TP以及DIP/DTP都较高。

表3列出了青岛、黄渤海以及其他地区大气气溶胶中不同形态磷的浓度。北京大气气溶胶^[19]中DTP的浓度水平较高,约为青岛的3倍,但北京

为年平均值,而青岛的采样时间为 6、7 月份,已有研究表明冬季气溶胶中磷的浓度明显高于夏季,另一方面可能由于北京空气污染比青岛严重,即使在夏季颗粒物浓度($150\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[43]也明显高于青岛($95\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),产生磷的污染源也较多. 青岛气溶胶中 TP 浓度与太湖^[17]比较接近,而 DIP 仅为太湖的 40%. 这是因为太湖东部 DIP 主要来源于附近的两个燃煤发电厂,煤中的磷主要以磷灰石以及其他复杂的磷化合物形态存在,这些形态的磷在煤燃烧过程中不能够挥发,而是变成飞灰的一部分,当飞灰颗粒物向远处传输时,大气中的酸(如 H_2SO_4 和 HNO_3)吸附在颗粒物表面,导致这些含磷化物转化为溶解磷. 本研究测得的黄渤海气溶胶中 DIP 浓度与 2008 年 7~9 月东亚海域、西北太平洋以及北冰洋^[22]的观测浓度差别不大,而 TP 浓度约为它们的两倍,可能由于黄渤海为陆架边缘海,受陆地影响相对较大而颗粒物浓度较高所致.

表 3 不同地区大气气溶胶中不同形态磷(DIP、DTP、TP)浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Concentrations of phosphorus species in atmospheric aerosols in different study regions/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$						
采样点	时间	类型	DIP	DTP	TP	文献
青岛	2016 年 6~7 月	TSP	19.41 ± 10.77	35.09 ± 18.94	72.70 ± 31.89	本研究
黄渤海	2016 年 6~7 月	TSP	5.24 ± 2.55	8.58 ± 3.54	14.64 ± 5.67	本研究
太湖东部	2003 年 7~8 月	TSP	49 ± 11	—	64 ± 11	[18]
北京	2008 年 1~12 月	TSP	—	145 ± 47	—	[19]
东亚海域	2008 年 7~9 月	TSP	6.67 ± 5.02	—	7.09 ± 6.45	[22]
西北太平洋	2008 年 7~9 月	TSP	6.07 ± 6.58	—	6.87 ± 6.66	[22]
北冰洋	2008 年 7~9 月	TSP	6.23 ± 6.96	—	7.13 ± 6.76	[22]
北太平洋	2005 年 8~9 月	TSP	0.40	—	2.51 ± 1.20	[7]

2.1.3 气团来源对气溶胶中氮磷浓度及组成特征的影响

采用 Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HY-SPLIT) 模型,对青岛近岸以及黄渤海气溶胶样品气团 48h 后向轨迹进行了分析(图 4),根据气团来源,可将样品气团分成 3 类,分别为北方来源、南方来源和海上来源.

表 4 为 3 种气团来源下青岛近岸以及黄渤海气溶胶中不同形态氮浓度. 对于青岛气溶胶而言,南方气团来源气溶胶中 DIN、DON、TN 的浓度都高于北方来源和海上来源. 这与之前的研究^[44]结果一致,即陆源气溶胶中 DIN 和 DON 的浓度明显高于海洋源气溶胶. 其中,海上来源气溶胶的 DIN/DTN 最高(77%),而 DTN/TN(34%)则明显低于其余两类来源气溶胶,这说明海洋来源气溶胶中 DIN 对总氮贡献较高. 对于黄渤海气溶胶,南方来源气溶胶

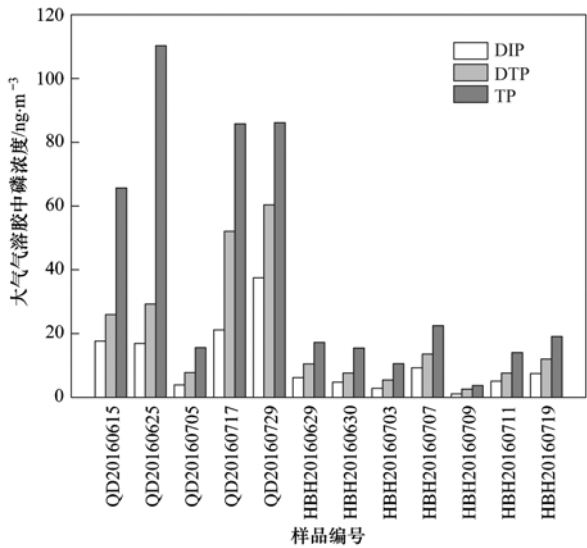


图 3 2016 年 6~7 月青岛近岸与黄渤海大气气溶胶中不同形态磷(DIP、DTP、TP)浓度

Fig. 3 Concentrations of phosphorus species (DIP, DTP, and TP) in the aerosol samples collected in the Qingdao coastal region and over the Yellow and Bohai Sea from June to July, 2016

样品中 DIN、TN 的浓度均高于北方来源和海上来源. 其中,南方、北方和海上来源气溶胶中 DIN/DTN 的平均值分别为 86%、87% 和 66%,而 DTN/TN 均值分别为 74%、77% 和 69%,可见南方和北方来源气溶胶中 DTN 和 DIN 在总氮中的贡献没有明显差别,均明显高于海上来源气溶胶,应该与陆地源中人为活动(工业生产、化肥使用、化石燃料燃烧等)以及自然源(土壤扬尘以及生物活动等)的影响有关.

表 5 为青岛近岸以及黄渤海三种气团来源气溶胶中不同形态磷浓度. 结果表明,对于青岛近岸气溶胶样品,南方来源气溶胶中 DIP、DOP 的浓度都分别高于北方来源气溶胶和海上来源气溶胶;同时,南方与北方来源气溶胶中 TP 浓度差别不大,都明显高于海上来源气溶胶. 这与韩丽君^[45]对千里岩气溶胶的研究结果一致,即陆地源气溶胶中 DIP

以及 TP 的浓度明显高于海洋源气溶胶. 其中,北方来源气溶胶中 DIP/DTP(63%) 在三类来源气溶胶中最高,而 DTP/TP 最低(33%),即北方源气团中无机磷酸盐的贡献较高. 对于黄渤海气溶胶样品,南方来源气溶胶中 DIP、DOP、TP 的浓度均高于北方及海上来源气溶胶,而后两类来源气溶胶中不同形态磷的浓度没有明显差别. 其中,北方来源气溶胶中 DIP/DTP(67%) 高于南方来源气溶胶(61%),也

显著高于海上来源气溶胶(41%),而 DTP/TP(54%) 是最低的(南方:55%;海上:61%). 青岛与黄渤海气团轨迹的分析结果一致,这说明北方陆地源气溶胶中总溶解态磷较低,且主要以磷酸盐存在,可能与磷的土壤扬尘、化石燃料燃烧以及生物质燃烧等来源有关.

后向轨迹分析结果表明,气团来源对青岛以及黄渤海大气气溶胶中氮磷浓度和组成特征有较大影响.

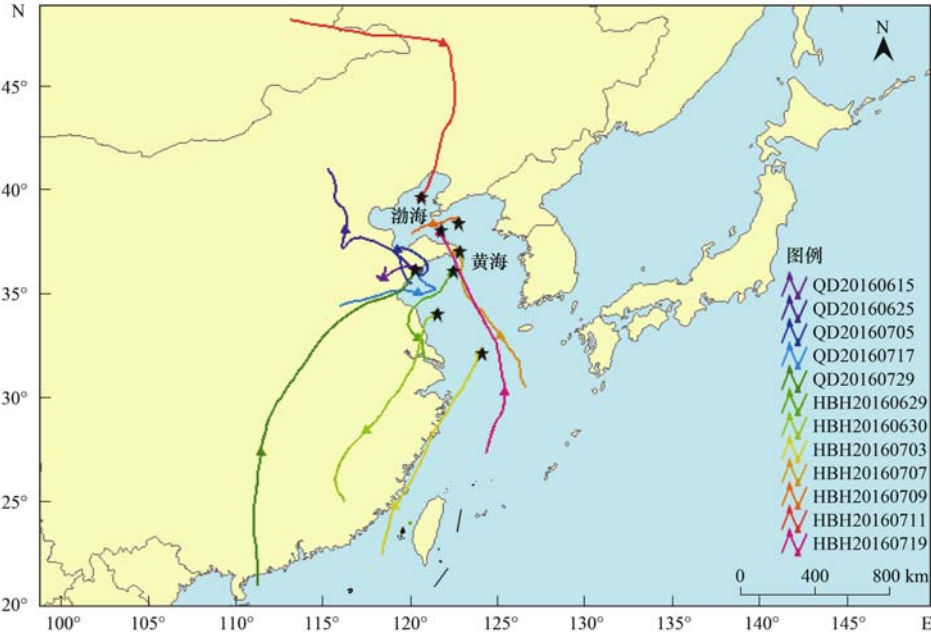


图 4 气溶胶样品空气团 48 h 后向轨迹

Fig. 4 The 48 h air mass back trajectories for the aerosol samples

表 4 青岛近岸以及黄渤海 3 种气团来源气溶胶中不同形态氮浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Concentrations of nitrogen species in aerosol samples from different air mass sources in the Qingdao coastal region and over the Yellow and Bohai Sea/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

气团来源	青岛近岸			黄渤海		
	DIN	DON	TN	DIN	DON	TN
北方	8.77	5.54	26.33	2.97	0.48	4.49
南方	15.74	7.57	34.88	4.11	0.61	6.25
海上	4.25	1.28	16.13	2.86	1.08	5.37

表 5 青岛近岸以及黄渤海 3 种气团来源气溶胶中不同形态磷浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 5 Concentrations of phosphorus species in aerosol samples from different air mass sources in the Qingdao coastal region and over the Yellow and Bohai Sea/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

气团来源	青岛近岸			黄渤海		
	DIP	DOP	TP	DIP	DOP	TP
北方	17.26	10.34	87.99	5.09	2.53	14.01
南方	29.31	26.93	85.97	5.47	3.59	16.34
海上	3.90	3.83	15.59	5.16	3.24	13.95

2.2 青岛近岸大气气溶胶中氮磷浓度的昼夜变化

2.2.1 青岛近岸大气气溶胶中氮浓度的昼夜变化

图 5 为 2016 年 8 月 6~15 日青岛流清河海湾大气气溶胶昼夜样品中不同形态氮的浓度变化. 白

天气溶胶中 DON、DIN 和 TN 的浓度分别为(1.57 ± 0.85)、(3.30 ± 0.58)和(6.23 ± 1.46) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 夜晚气溶胶中 DON、DIN 和 TN 的浓度分别为(1.70 ± 0.75)、(2.61 ± 0.87)和(5.56 ± 1.61)

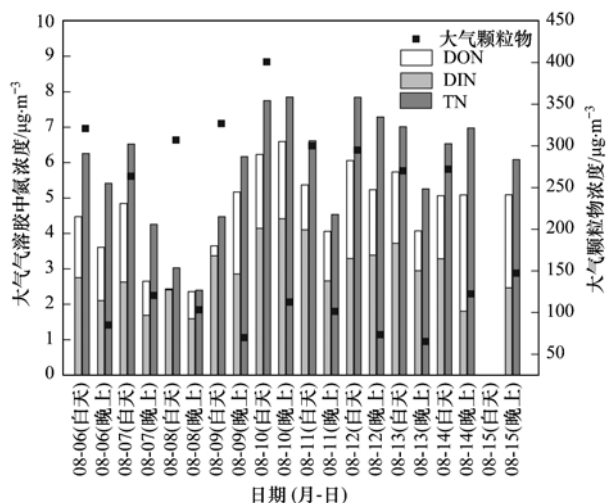


图5 2016年8月6~15日青岛流清河湾大气气溶胶昼夜样品中不同形态氮的浓度

Fig. 5 Concentrations of nitrogen species in the day and night aerosol samples collected in the Liutinghe Bay, Qingdao, from August 6 to August 15 of 2016

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 气溶胶中 DON 浓度昼夜差别不大, 而 DIN、TN 浓度则白天相对较高. 相关性分析显示 DIN 与温度、风速呈明显的正相关, 与湿度呈明显的负相关(表6), 白天温度较高(白天: 29.3°C , 晚上: 27.3°C), 风速较大(白天: $2.81\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 晚上: $1.83\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 湿度较小(白天: 80%, 晚上: 90%), 加上 DIN 的前体物排放强度高于夜晚^[46], 有利于气溶胶中 DIN 形成. 气溶胶中 TN 浓度白天较高可能是由于白天大气颗粒物浓度 $[(306.16 \pm 39.48)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 比晚上 $[(97.52 \pm 25.45)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 高引起的. 白天和夜间气溶胶中 DTN/TN 分别为 $78.57\% \pm 3.42\%$ 和 $78.71\% \pm 10.86\%$, 说明总氮中溶解氮占主要部分, 且无显著昼夜变化. 白天和夜间气溶

胶中 DIN/DTN 分别为 $70.47\% \pm 10.87\%$ 和 $61.19\% \pm 10.21\%$, 可见, 不论白天还是晚上气溶胶中无机氮都是 DTN 的主要贡献者, 且晚上无机氮所占比例较白天降低, 原因是 DIN 的浓度白天明显较高. 相关性分析表明, DIN、DTN、TN 都与 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} 有明显的正相关关系(表6), 表明氮有相当一部分来自土壤源和人为源.

白天气溶胶中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度分别为 $(0.34 \pm 0.14)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(2.96 \pm 0.54)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夜间气溶胶中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度分别为 $(1.05 \pm 0.63)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(1.56 \pm 0.47)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 夜间气溶胶中 NH_4^+-N 浓度明显高于白天. NH_4^+ 是由 NH_3 与气相或者气溶胶中的酸反应生成的. 这些反应在很大程度上受到环境条件的影响, 晚上湿度较高, 温度相对较低, 热力学有利于形成颗粒态 NH_4^+ ^[46,47]. 气溶胶中 NO_3^--N 的浓度白天明显高于晚上, 这与 Fisseha 等^[48]的研究结果一致. 白天 NO_x 交通排放量较大, 导致白天 NO_x 的浓度较高, 光化学(NO_2 与 OH 自由基反应)反应使得大气中 HNO_3 的浓度较高^[46]. 白天 NO_3^--N 浓度较高与大气中较高浓度的 NO_x 与 HNO_3 等前体物的气粒转化有关. 同时, 相关性分析表明 NO_3^--N 与颗粒物浓度有明显的正相关关系($r=0.854^{**}$), 同时与风速有明显的正相关, 与湿度有明显的负相关(表6), 这说明白天硝酸盐氮浓度较高, 主要是源于风致扬尘产生的大量颗粒物携带硝酸盐悬浮在空气中引起的. 白天无机氮中 NH_4^+-N 浓度高于 NO_3^--N , 而晚上 NH_4^+-N 浓度与 NO_3^--N 比较接近. 无论白天还是晚上 NO_2^--N 浓度都很低, 其占 DIN 的比例 $<0.4\%$.

表6 不同形态氮与主要气象因子和 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Mg^{2+} 、 nss-Ca^{2+} 的相关性分析¹⁾ ($n=18$)

Table 6 Pearson coefficients between nitrogen species and main meteorological factors, nss-SO_4^{2-} , nss-Mg^{2+} , and nss-Ca^{2+} ($n=18$)

不同形态氮	nss-SO_4^{2-}	nss-Mg^{2+}	nss-Ca^{2+}	温度	风速	湿度
DIN	0.785 **	0.412	0.483 *	0.671 **	0.555 *	-0.616 **
DON	0.499 *	0.316	0.459	0.125	0.117	-0.007
DTN	0.844 **	0.475 *	0.614 **	0.522 *	0.441	-0.410
TN	0.777 **	0.410	0.581 *	0.444	0.397	-0.348
NH_4^+-N	0.506 *	-0.254	-0.305	-0.385	-0.268	0.481 *
NO_3^--N	0.441	0.561 *	0.663 **	0.894 **	0.705 **	-0.906 **

1) * 表示在 0.01 水平上显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关

2.2.2 青岛近岸大气气溶胶中磷浓度的昼夜变化

图6为2016年8月6~15日青岛流清河湾大气气溶胶昼夜样品中不同形态磷的浓度变化. 白天气溶胶中 DIP、DTP、TP 浓度分别为 (15.31 ± 4.07) 、 (20.26 ± 4.58) 和 (143.87 ± 51.28)

$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 夜晚气溶胶中 DIP、DTP、TP 浓度分别为 (14.39 ± 4.66) 、 (20.45 ± 3.94) 和 $(57.95 \pm 21.41)\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 气溶胶中的 DIP、DOP 浓度白天与晚上差别不大, 而 TP 则白天明显大于晚上. 通过相关性分析发现, TP 浓度与大气颗粒物浓度($r =$

0.745^{**})呈明显的正相关,同时与风速也呈明显的正相关,与相对湿度呈明显的负相关,表明白天气溶胶中 TP 浓度较高是由于风致扬尘产生的颗粒物较多,从而携带大量的 TP 到空气中引起的. 白天和夜间气溶胶中 DTP 占 TP 的比例分别为 $16.91\% \pm 10.47\%$, $37.55\% \pm 8.27\%$, 表明白天和夜间气溶胶中不溶态磷是总磷的主要部分,白天 TP 的浓度较高,不溶态磷较多,相对夜间溶解态磷的贡献降低. 白天和晚上气溶胶中 DIP 占 DTP 的比例分别为 $77.15\% \pm 20.15\%$ 和 $70.81\% \pm 21.46\%$, 可见,不论白天还是夜间无机磷都是 DTP 的主要部分,且晚上无机磷所占比例较白天略有降低.

通过相关性分析发现,气溶胶中 TP 与 Cl^- ($r = 0.516^*$)、 nss-Ca^{2+} ($r = 0.715^{**}$)、 nss-Mg^{2+} ($r = 0.675^{**}$)呈明显的正相关, DIP 与 nss-SO_4^{2-} ($r = 0.481^*$)的相关性较为明显,表明气溶胶磷受土壤扬尘、海洋源及人为源的影响. 这与之前的研究结果相一致,大气气溶胶磷主要来自于生物质燃烧、燃料燃烧、沙尘(土壤和沙漠)、海洋气溶胶等^[49].

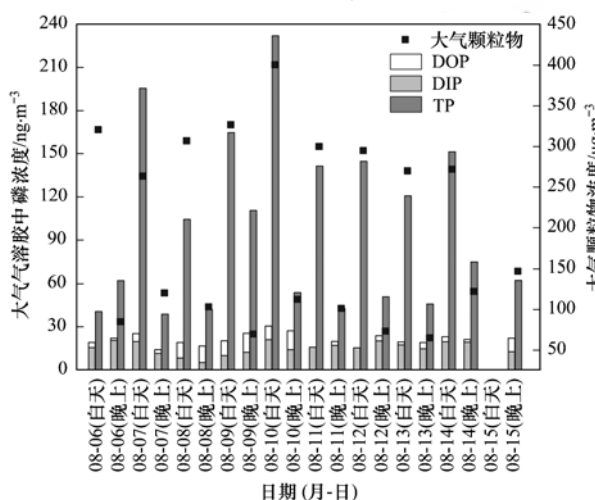


图6 2016年8月6日~15日青岛流清河湾大气气溶胶昼夜样品中不同形态磷的浓度

Fig. 6 Concentrations of phosphorus species in the day and night aerosol samples collected in Liuqinghe Bay, Qingdao from August 6 to August 15 of 2016

3 结论

(1)青岛近岸大气气溶胶中不同形态氮磷的浓度均明显高于黄渤海,无机氮磷对气溶胶溶解性氮磷浓度的贡献高于有机氮磷. 黄渤海气溶胶颗粒物中溶解性氮磷的质量比高于青岛近岸. 气团来源对气溶胶中不同形态氮磷的浓度和组成特征有一定影响.

(2)青岛近岸气溶胶中溶解有机氮的浓度无明显

昼夜变化,而溶解无机氮以及总氮的浓度昼间明显高于夜间. 溶解氮对总氮浓度的贡献高于不溶氮,且无昼夜变化;无机氮对溶解氮的贡献高于有机氮,昼间气溶胶中无机氮的比例高于夜间.

(3)青岛近岸气溶胶中溶解无机磷、溶解有机磷的浓度无昼夜变化,而总磷的浓度昼间高于夜间. 不溶磷对总磷浓度的贡献高于溶解磷,且昼间不溶磷的贡献高于夜间;无机磷对溶解总磷浓度的贡献高于有机磷,昼间无机磷的比例略高于夜间.

参考文献:

- [1] Elser J J, Bracken M E S, Cleland E E, *et al.* Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems [J]. *Ecology Letters*, 2007, **10**(12): 1135-1142.
- [2] Elser J J, Andersen T, Baron J S, *et al.* Shifts in lake N: P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition[J]. *Science*, 2009, **326**(5954): 835-837.
- [3] Okin G S, Mahowald N, Chadwick O A, *et al.* Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, **18**(2): GB2005.
- [4] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, *et al.* The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, **5**(3): 193-259.
- [5] Zhang J. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: correlation with harmful biological blooms in northwest pacific coastal zones[J]. *Ambio*, 1994, **23**(8): 464-468.
- [6] Zhang J, Liu M G. Observations on nutrient elements and sulphate in atmospheric wet depositions over the Northwest Pacific coastal oceans-Yellow sea [J]. *Marine Chemistry*, 1994, **47**(2): 173-189.
- [7] Furutani H, Meguro A, Iguchi H, *et al.* Geographical distribution and sources of phosphorus in atmospheric aerosol over the North Pacific ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(3): L03805.
- [8] Schaefer S C, Alber M. Temporal and spatial trends in nitrogen and phosphorus inputs to the watershed of the Altamaha river, Georgia, USA[J]. *Biogeochemistry*, 2007, **86**(3): 231-249.
- [9] Smil V. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences [J]. *Annual Review of Energy and the Environment*, 2000, **25**(1): 53-88.
- [10] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, *et al.* Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean[J]. *Science*, 2008, **320**(5878): 893-897.
- [11] Tipping E, Henrys P A, Maskell L C, *et al.* Nitrogen deposition effects on plant species diversity; threshold loads from field data [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **179**: 218-223.
- [12] 朱玉梅. 东、黄海大气沉降中营养盐的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011. 19-20.
- [13] Zhu Y M. Nutrients in atmospheric deposition of the Yellow and East China seas [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011. 19-20.
- [13] He J, Balasubramanian R, Burger D F, *et al.* Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore

- [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(16): 2760-2768.
- [14] Miyazaki Y, Fu P Q, Ono K, *et al.* Seasonal cycles of water-soluble organic nitrogen aerosols in a deciduous broadleaf forest in northern Japan [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(3): 1440-1454.
- [15] Mace K A, Duce R A, Tindale N W. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, **108**(D11): 4338.
- [16] Luo L, Yao X H, Gao H W, *et al.* Nitrogen speciation in various types of aerosol in spring over the northwestern Pacific ocean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2015, **15**(18): 25583-25625.
- [17] Lesworth T, Baker A R, Jickells T. Aerosol organic nitrogen over the remote Atlantic ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1887-1893.
- [18] Luo J, Wang X R, Yang H, *et al.* Atmospheric phosphorus in the northern part of lake Taihu, China [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(6): 785-791.
- [19] Okuda T, Gunji Y, He K, *et al.* Persulfate wet oxidation method for the determination of total phosphorus in atmospheric aerosols and its application for a year-round observation in Beijing [J]. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 2013, **7**(3): 169-175.
- [20] Chen H Y, Fang T H, Preston M R, *et al.* Characterization of phosphorus in the aerosol of a coastal atmosphere: Using a sequential extraction method [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(2): 279-289.
- [21] Izquierdo R, Benítez-Nelson C R, Masqué P, *et al.* Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine productivity [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **49**: 361-370.
- [22] Sun C, Xie Z Q, Kang H, *et al.* Phosphorus in the aerosols over oceans transported offshore from China to the Arctic ocean: speciation, spatial distribution, and potential sources [J]. *Advances in Polar Science*, 2015, **26**(3): 232-238.
- [23] 陈兴茂, 冯丽娟, 张安慧, 等. 青岛地区总悬浮颗粒物中金属元素沉降通量 [J]. *海洋环境科学*, 2003, **22**(4): 18-20.
- [23] Chen X M, Feng L J, Zhang A H, *et al.* Deposition fluxes of several metals in TSP in Qingdao region [J]. *Marine Environmental Science*, 2003, **22**(4): 18-20.
- [24] Zhang Y, Yu Q, Ma W C, *et al.* Atmospheric deposition of inorganic nitrogen to the eastern China seas and its implications to marine biogeochemistry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D7): D00K10.
- [25] 丘星初, 刘国平, 朱盈权. 土壤全氮的快速测定 [J]. *干旱环境监测*, 1990, **4**(1): 13-17.
- [25] Qiu X C, Liu G P, Zhu Y Q. Rapid determination of total nitrogen in soil [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 1990, **4**(1): 13-17.
- [26] 黎国有, 王雨春, 陈文重, 等. 两种消解法测定沉积物总磷的对比 [J]. *中国环境监测*, 2013, **29**(3): 112-116.
- [26] Li G Y, Wang Y C, Chen W Z, *et al.* Comparison of two kinds of digestion method for the determination of total phosphorus in sediment [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, **29**(3): 112-116.
- [27] 陈晓静. 青岛沿海大气气溶胶中水溶性离子和金属元素的分布特征及其来源解析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014. 13-14.
- [27] Chen X J. Distribution characteristics of water-soluble inorganic ions and metal elements and source apportionment of atmospheric aerosols in Qingdao coastal region [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014. 13-14.
- [28] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, **27**: 31-36.
- [29] Pai S C, Yang C C, Riley J P. Effects of acidity and molybdate concentration on the kinetics of the formation of the phosphoantimonymolybdenum blue complex [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, **229**: 115-120.
- [30] 徐明家, 林晓青, 曲仁乐, 等. 同时分解法测定水中总氮和总磷 [J]. *中国环境监测*, 2005, **21**(5): 35-36.
- [30] Xu M J, Lin X Q, Qu R L, *et al.* To measure the total nitrogen and total phosphorus in the water with the method of decomposed at the same time [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, **21**(5): 35-36.
- [31] 孙娜娜, 石金辉, 伯绍毅, 等. 过硫酸盐氧化-紫外分光光度法测定气溶胶中的总氮 [J]. *化学分析计量*, 2007, **16**(3): 21-24.
- [31] Sun N N, Shi J H, Bo S Y, *et al.* Determination of total nitrogen in aerosol by potassium persulfate oxidation-UV spectrophotometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2007, **16**(3): 21-24.
- [32] Cornell S E, Jickells T D. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(5): 833-840.
- [33] 张贵灵, 王娟, 张波, 等. 紫外分光光度法和离子色谱法测水中硝酸盐氮的比较 [J]. *医学信息旬刊*, 2010, **23**(7): 2448-2449.
- [34] 石金辉. 中国近海大气沉降中氮组分的分布特征及对春季水华事件的影响分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011. 5-6.
- [34] Shi J H. Atmospheric deposition of nitrogen species over the China sea and its impact on a spring bloom [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011. 5-6.
- [35] Guo Z G, Feng J L, Fang M, *et al.* The elemental and organic characteristics of PM_{2.5} in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(6): 909-919.
- [36] Nakamura T, Ogawa H, Maripí D K, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China sea and western North Pacific [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(37): 7259-7264.
- [37] Shi J H, Gao H W, Qi J H, *et al.* Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D17): D17303.
- [38] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow sea and East China sea [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, **57**(1): 41-57.
- [39] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.
- [40] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, *et al.* Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5131-5153.

- [41] Kim W, Doh S J, Yu Y, *et al.* Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **153**(2): 333-341.
- [42] 李杨. 2000-2007 年中国重点城市 PM_{10} 的时空变化特征[J]. *干旱区资源与环境*, 2009, **23**(9): 51-54.
- Li Y. The space-time variations of PM_{10} concentration in major cities of China during 2000-2007 [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2009, **23**(9): 51-54.
- [43] 李令军, 王英, 李金香. 北京清洁区大气颗粒物污染特征及长期变化趋势[J]. *环境科学*, 2011, **32**(2): 319-323.
- Li L J, Wang Y, Li J X. Study on atmospheric particles and their long-term trend in Beijing cleaning area [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(2): 319-323.
- [44] 姜晓璐. 东、黄海的大气干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009. 22-23.
- Jiang X L. Atmospheric dry and wet deposition of nutrient in East China sea and Yellow sea and it's impact on marine primary production[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009. 22-23.
- [45] 韩丽君. 东黄海大气干湿沉降营养盐的化学组分特征和来源解析研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013. 16-17.
- Han L J. Nutrient characteristics and source apportionment in atmospheric deposition of the Yellow sea and East China sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013. 16-17.
- [46] Trebs I, Meixner F X, Slanina J, *et al.* Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon basin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2004, **4**(4): 967-987.
- [47] 王珉, 胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成[J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 6-9.
- Wang M, Hu M. Mass concentration and major inorganic compositions of coastal aerosol in Qingdao [J]. *Environmental Science*, 2001, **22**(1): 6-9.
- [48] Fisseha R, Dommen J, Gutzwiller L, *et al.* Seasonal and diurnal characteristics of water soluble inorganic compounds in the gas and aerosol phase in the Zurich area[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(7): 1895-1904.
- [49] Mahowald N, Jickells T D, Baker A R, *et al.* Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, **22**(4): GB4026.

环境科学

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> (1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> (27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> (38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> (49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (57)
Simulation of Nitrate Isotopic (δ ¹⁵ N and δ ¹⁸ O) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> (68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> (77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> (109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> (130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> (137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> (152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> (161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> (170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> (187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> (195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i> (202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> (212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i> (219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (239)
Combined Process of DNB-F-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> (247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> (269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> (276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> (284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> (292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> (310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> (321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> (339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> (355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> (363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> (379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> (389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> (399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> (406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapiougou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> (422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> (430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> (438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> (450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> (460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> (467)