

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

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

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对 PM _{2.5} 影响	段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)
京津冀内陆平原区 PM _{2.5} 浓度时空变化定量模拟	郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响	刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)
华山地区 PM _{2.5} 中无机离子垂直分布特征	曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 成分图谱	谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)
长三角地区中小燃煤锅炉 PM _{2.5} 成分谱特征	徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子	严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑容, 杨国威, 吴方琪 (1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素	张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度	李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配	张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露	李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平	王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响	杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例	曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨	曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)
三峡澎溪河水华期间水体 CH ₄ 浓度及其通量变化特征初探	秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源	苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价	张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析	刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟	高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)
河道水旁路处理中试工艺中 PPCPs 的去除效果及机制	李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑思 (1637)
蔡普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价	樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国 (1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质	孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生	蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆鸢鹤 (1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律	徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)
海水优化 ANAMMOX 包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能	单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能	于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究	盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)
分段进水对改良 A ² /O-BAF 双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响	南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化	梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)
智能化曝气控制 A/O 工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制	徐旻昶, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响	李玥, 胡奇, 高文 (1731)
污泥臭原位置量工艺中抗生素的去除	汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响	杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响	陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性	张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)
复合菌株 YH01 + YH02 强化 SBR 好氧反硝化脱氮及菌群结构分析	陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化	贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)
1 株铜绿假单胞菌对砷的降解特性及代谢途径	李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子	李磊, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响	黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响	陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化 (Feammox) 脱氮机制的探究	丁帮琛, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化	展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征	沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)
香港周边海域野生鱼体内 DDTs 和 PCBs 的含量分布和食用风险评估	苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)
偏远高山湿地土壤中 PAHs 污染特征: 以神农架大九湖为例	胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征	孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估	宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响	张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响	辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)
稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系	王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤 Cu、Zn 形态转化和白菜吸收的影响	赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响	贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响	王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素	田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤 CO ₂ 释放的影响	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)
《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)	

辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配

张玉凤^{1,2,3}, 宋永刚^{1,2}, 田金^{1,2}, 赵海勃^{1,2}, 杨爽^{1,2}, 吴金浩^{1,2*}

(1. 辽宁省海洋水产科学研究院, 大连 116023; 2. 辽宁省海洋环境监测总站, 大连 116023; 3. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100)

摘要: 2016 年 5 月和 8 月对辽东湾大气环境中气相和颗粒相样品进行了走航和定点采集, 并对 24 种 PAHs 在气相和颗粒相中的含量和组成进行探讨, 对 15 种 PAHs 的气粒分配过程进行了分析. 结果表明: 5 月和 8 月辽东湾大气气相和颗粒相中 $\sum_{24}$ PAHs 总平均含量分别为 $28.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $24.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 气相中 $\sum_{24}$ PAHs 含量 5 月小于 8 月, 颗粒态 $\sum_{24}$ PAHs 含量 5 月大于 8 月, 低分子量 PAHs 主要分布在气相中, 高分子量 PAHs 组分主要分布在颗粒相, 中等分子量 PAHs 的气粒分配更容易受到气温等环境条件影响; 气粒分配系数 K_p 随着 PAHs 分子量增加而增加; $\lg K_p - \lg P_L$ 模型和 $\lg K_p - \lg K_{OA}$ 模型的斜率 m 分别为 -0.35 和 0.37 , 偏离平衡态 m 为 -1 或 $+1$, 辽东湾气粒分配未达到平衡; 假设达到平衡态时的 $\lg K_p - \lg K_{OA}$ 模型、 $\lg K_p - \lg P_L$ 模型和碳黑-空气模型均表明, 5 环 PAHs 的模型预测结果与实际测定结果之间的吻合程度较好, 15 种 PAHs 的碳黑-空气模型能够更好地接近野外实际测定值, 低分子量和中等分子量 PAHs 的气粒分配受到碳黑影响较大.

关键词: 多环芳烃; 大气; 气粒分配; 辽东湾; 分布

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1527-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708148

Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay

ZHANG Yu-feng^{1,2,3}, SONG Yong-gang^{1,2}, TIAN Jin^{1,2}, ZHAO Hai-bo^{1,2}, YANG Shuang^{1,2}, WU Jin-hao^{1,2*}

(1. Liaoning Ocean and Fisheries Science Research Institute, Dalian 116023, China; 2. Liaoning Ocean Environment Monitoring Station, Dalian 116023, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The gas-and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were collected from the air of Liaodong Bay in May and August to investigate their occurrence and gas/particle distribution. The 24 PAHs were analyzed for gas-and particle-phase samples, and the concentrations of total gas-and particle-phase PAHs were found to be $28.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and $24.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The concentrations of the gas-phase PAHs were higher in August than in May, and the concentrations of the particle-phase PAHs were higher in May than in August. The low molecular weight PAHs were mainly distributed in the gas-phase, and the high molecular weight PAHs were mainly distributed in the particle-phase; the medium molecular weight PAHs were more easily affected by the environmental conditions than the low and high molecular weight PAHs. The value of K_p increased with an increase in the molecular weight. The slopes m for regressed $\lg K_p - \lg P_L$ and $\lg K_p - \lg K_{OA}$ plots were -0.35 and 0.37 , deviated from -1 and $+1$ for the equilibrium states of gas/particle partitioning. The equilibrium states of the $\lg K_p - \lg K_{OA}$, $\lg K_p - \lg P_L$, and soot-air models were applied; the predicted results of the 5-ring PAHs fitted well with the field measure results. The predicted results of the soot-air model were much closer to the field measure results than the results of the $\lg K_p - \lg K_{OA}$ and $\lg K_p - \lg P_L$ models; compared to their heavier counterparts, the low and medium molecular weight PAHs were influenced to a greater extent by soot.

Key words: PAHs; atmosphere; gas-particle partitioning; Liaodong Bay; distribution

多环芳烃(PAHs)是一种普遍存在于环境中的半挥发性有机物污染物, 并可以通过大气远距离迁移传输^[1], 大气的迁移作用会影响 PAHs 在环境中的归宿^[2,3]. PAHs 主要来源于石油的不完全燃烧、原油和石油制品的泄漏、工业生产和交通运输的燃油等^[4], 由于 PAHs 具有潜在毒性、致畸、致癌的特性受到了广泛的关注^[1]. 16 种 PAHs 已经列入了美国环保署优先控制污染物名录. 近十几年来, 随着人口和经济的迅速增长, 我国 PAHs 的排放量也大幅增加, 我国正承受着 PAHs 的严重污染, 并有

可能进一步威胁到生态系统和人类的健康^[5]. 气粒分配即污染物在大气气相和颗粒相之间的分配, 是影响 PAHs 在大气中传输和沉降的主要因素, 也会影响大气中 PAHs 的沉降方式、速度和降解过

收稿日期: 2017-08-18; 修订日期: 2017-09-26

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(201602409); 辽宁省国家大型仪器设备共享服务能力建设补贴项目(2016); 辽宁省海洋与渔业厅科研项目(201416)

作者简介: 张玉凤(1982~), 女, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为海洋化学与生态学, E-mail: yufeng-09@163.com

* 通信作者, E-mail: jinhaow@126.com

程^[6-8]. 一直以来, 半挥发性有机污染物气粒分配过程是一个比较复杂的科学问题.

辽东湾位于渤海北部, 是我国纬度最高的海域, 是我国著名的对虾、毛虾、河蟹、海蜇的产卵场、国家级水产种质资源保护区, 也是斑海豹在我国海域唯一的繁殖区^[9]. 近些年来, 随着辽东湾城市化进程加快、陆源排放、海洋石油开发活动、海上通行、捕捞作业及溢油事故等均对辽东湾大气环境中 PAHs 的分布和气粒分配过程产生影响. 目前对辽东湾海水、沉积物中 16 种 PAHs 的研究较多^[9-13], 而对于大气中 PAHs 的研究却鲜有报道. 因此, 本文通过对大气中气相和颗粒相中 24 种 PAHs (包括烷基化的 PAHs) 的含量、组成和气粒分配过程进行研究, 以期能够对海湾环境中半挥发性有机污染物的研究提供基础数据, 也为海洋环境管理和保护工作提供技术支持.

1 样品的采集与分析

1.1 样品采集

大气样品采样时间为 2016 年 5 月 13~20 日和 8 月 10~14 日, 对辽东湾海域采集大气气相和颗粒相的 PAHs 样品, 图 1 为采样走航线路, 其中 5 月采集 G1~G8 站位, 8 月采集 G9~G15 站位, 样品采集覆盖整个辽东湾区域, 采用走航和定点采集相结合的采样方式, 大气采样范围为东经 120°~122°, 北纬 38°~40°. 大气采样使用大流量气体采样器 (青岛金仕达电子科技有限公司, 金仕达 KB-1000 型), 气体采样器置于船的上风向, 尽量减少船体对样品采集的污染, 采样器瞬时流量设置为 $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 平均采样体积为 1000 m^3 左右, 采

集颗粒相样品每次使用一张玻璃纤维膜 (Whatman 公司, GFF, $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$, 450°C 烘 7 h), 气相样品采集使用两块聚氨酯泡沫 (PUF, 直径 9.5 cm, 高度 5 cm, 进行了穿透实验测试); 气相和颗粒相样品采集后置于 -20°C 冷冻保存.

1.2 样品前处理与分析

1.2.1 样品前处理

大气气相和颗粒相样品的前处理采用快速溶剂萃取法, 将采集大气样品的 PUF 和 GFF 分别放入快速溶剂萃取仪, 加入 100 ng 替代标准使用液 (D_{10} -萘烯、 D_8 -萘、 D_{10} -芴、 D_{10} -菲、 D_{10} -蒽、 D_{10} -荧蒽、 D_{10} -苊、 D_{12} -苯并[a]蒽、 D_{12} -蒽、 D_{12} -苯并[b]荧蒽、 D_{10} -苯并[k]荧蒽、 D_{12} -苯并[a]苊、 D_{12} -茚并[1,2,3-cd]苊、 D_{14} -二苯并[a,h]蒽、 D_{12} -苯并[g,h,i]苊) 后, PUF 样品用丙酮/正己烷混合溶液 (体积比为 1:1) 进行提取, GFF 样品用二氯甲烷溶液进行提取, GFF 的提取液中加入 10 mL 正己烷, 用氮吹仪浓缩至 3 mL 完成溶剂置换, PUF 的提取液则直接氮吹至 3 mL; 提取液净化采用中性硅胶层析柱净化法去除样品中的干扰物质, 具体步骤为: 将玻璃层析柱固定, 先加入一定量的二氯甲烷溶液, 然后依次加入脱脂棉、活化后的硅胶、2~3 cm 无水硫酸钠, 轻微敲击玻璃柱外壁以便排出气泡, 之后打开底端控制阀放出二氯甲烷, 待顶端二氯甲烷即将流干时, 再加入 30 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶液 (体积比为 1:1) 清洗层析柱, 待清洗溶液即将流干时即可加入上述提取液, 再加入 70 mL 正己烷/二氯甲烷混合液洗脱目标物质; 净化后的溶液用氮吹仪浓缩至 1~2 mL, 最后加入 2 mL 异辛烷在氮吹仪上吹至 0.9 mL, 加入内标物质 (D_{14} -p-三联

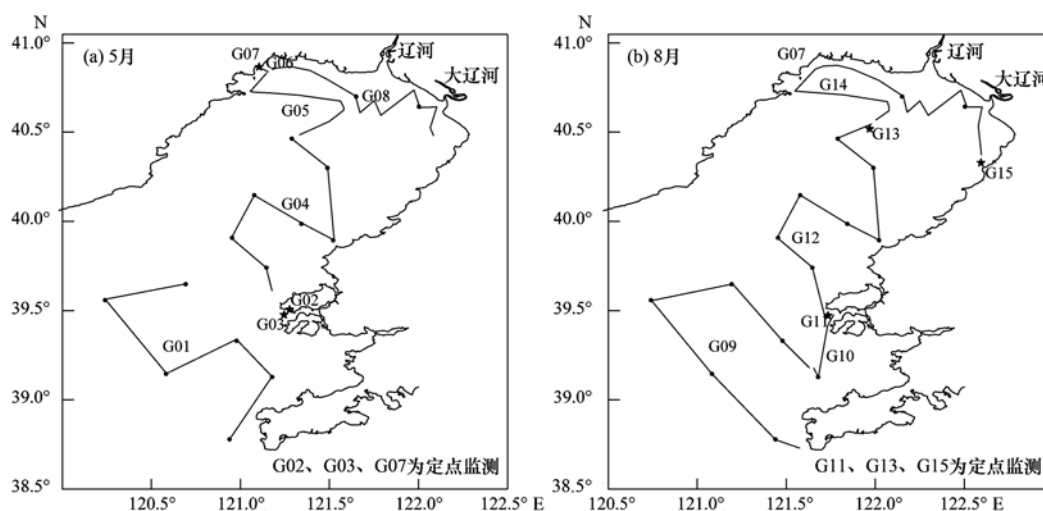


图 1 5 月和 8 月辽东湾大气采样线路

Fig. 1 Gas phase and particle phase samples collected across Liaodong Bay in May and August

苯), 混匀, 定容至 1 mL, 转移至棕色色谱瓶中密封待测。

1.2.2 仪器分析

采用气相色谱-三重串联四极杆质谱仪(安捷伦公司 Agilent 7000C 型)作为分析检测 PAHs 的仪器设备。色谱条件如下: Agilent DB-EUPAH 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为高纯氮气, 载气流速为 1.0 mL·min⁻¹, 不分流进样, 进样体积为 1 μL, 进样口温度为 320℃, 升温程序为: 初始温度为 50℃, 保持 1 min, 以 25℃·min⁻¹ 的速度由 50℃ 升至 180℃, 保持 5 min; 以 5℃·min⁻¹ 的速度升至 300℃, 保持 40 min, 电离方式采用电子轰击离子源, 离子源温度为 310℃, 采用多反应监测(MRM)分析采集方式。分析测定的 24 种 PAHs 分别为萘(NaP)、苊(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(An)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并[c]菲(BcPhe)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[j]荧蒽(BjF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)、二苯并噻吩(DBT)、2-甲基菲(2-MePhe)、3,6-二甲基菲(3,6-DimePhe)、1-甲基芘(1-MePyr)、三亚苯(Triple)和芘(Pery)。PAHs 根据环数可分为低分子量 PAHs(3 环 PAHs)、中分子量 PAHs(4 环 PAHs)和高分子量 PAHs(5 环和 6 环 PAHs)。

1.2.3 质量控制

样品分析过程中所用玻璃器皿均经过严格的前处理, 超声清洗、高温灼烧、有机试剂润洗后才能进行实验, 实验过程中添加空白样品来监控实验室有机试剂和分析全过程引入的污染, 通过添加 GFF 和 PUF 的空白样品、内标物质以及替代标准样品来进行质量控制; 所有样品替代标准品的回收率为 40.9%~98.3%, 方法采用 3 倍信噪比确定 PAHs 组分的方法检测限, 大气样品的检测限为 0.001~2.47 pg·m⁻³, 所有空白样品均符合实验分析要求。研究的数据结果均进行了内标和回收率校正和去除空白计算。

2 结果与讨论

2.1 大气中 PAHs 含量水平及组成

5 月辽东湾海域大气气相和颗粒相中 $\sum_{24}$ PAHs 平均含量分别为 $(11.6 \pm 5.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和

$(16.9 \pm 13.8) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 8 月辽东湾大气气相和颗粒相中 $\sum_{24}$ PAHs 平均含量分别为 $(19.1 \pm 8.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(4.93 \pm 4.53) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。5 月和 8 月大气中 $\sum_{24}$ PAHs (气相和颗粒相之和) 平均含量分别为 $(28.8 \pm 18.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(24.0 \pm 12.8) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。气相中 PAHs 含量 5 月低于 8 月(见图 2), 颗粒相中 PAHs 含量 5 月高于 8 月(见图 3), 这种季节变化与其他研究^[14]具有一致性。8 月温度高, PAHs 组分挥发作用高于 5 月, 导致 8 月气相中的 PAHs 组分含量要明显高于 5 月。大气中 PAHs 含量(气相和颗粒相之和)5 月略高于 8 月, 特别是高分子量 PAHs(5 环和 6 环 PAHs)表现出 5 月明显高于 8 月(见图 4), 高分子量 PAHs 主要来源于燃烧源, 这种原因可能与渤海禁渔期有一定的关系, 禁渔期可能会对其季节变化产生影响, 渤海禁渔期为每年的 6 月 1 日到 9 月 1 日, 8 月正处于渤海禁渔期, 辽东湾拥有渔港 100 余个, 渔船 3 万余艘, 高强度的捕捞作业会产生大量的废油和燃料燃烧废气, 可能会对大气中 PAHs 产生一定程度的影响。

图 2 和图 3 表明, 5 月和 8 月辽东湾气相中 Phe 的含量最高, 其次为 2-MePhe、Flu 和 Pyr; 颗粒相中 BeP 的含量最高, 其次为 Phe、Flu、Pyr 和 BbF; 图 4 表明, 大气(气相和颗粒相之和)中含量最高的组分为 Phe, 其次是 2-MePhe、Flu 和 Pyr。5 月和 8 月气相中低分子量 PAHs(3 环 PAHs) 占总 PAHs 的百分比分别 77.0% 和 78.6%, 低分子量 PAHs 为主要组分; 5 月和 8 月颗粒相中分子量 PAHs(4 环) 占总 PAHs 的质量分数分别为 33.8% 和 25.9%, 高分子量 PAHs(5 环和 6 环) 占总 PAHs 的质量分数分别为 54.7% 和 51.3%; 5 月和 8 月大气(气相和颗粒相之和)中 PAHs 总含量中低分子量 PAHs(3 环) 所占质量分数最大, 分别为 41.6% 和 67.6%(见图 5)。

大气颗粒相中 PAHs 的质量分数用 Φ 值来表示:

$$\Phi = c_p / (c_p + c_g) \quad (1)$$

式中, Φ 为颗粒相中 PAHs 的质量分数; c_p 为颗粒相的 PAHs 浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; c_g 为气态的 PAHs 浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

5 月辽东湾大气颗粒相 PAHs 的质量分数 Φ 范围为 14%~97%, 平均值为 $63\% \pm 32\%$, 8 月 Φ 值范围为 5%~88%, 平均值为 $47\% \pm 35\%$ 。大气颗粒相 PAHs 的质量分数 Φ 值 5 月高于 8 月, 这种季

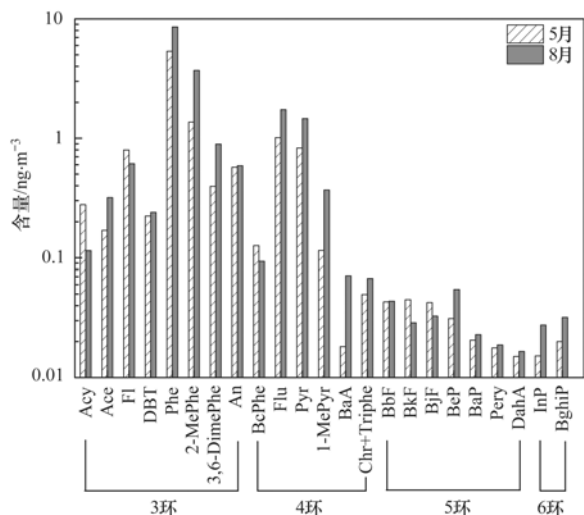


图2 5月和8月辽东湾大气气相中24种PAHs含量

Fig. 2 Concentrations of the 24 gas phase PAHs in May and August

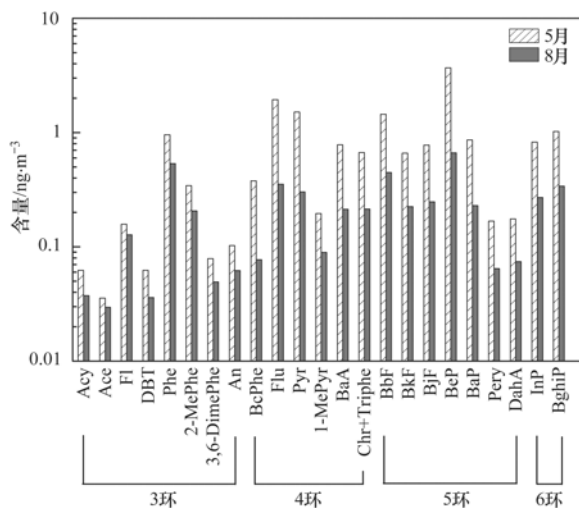


图3 5月和8月辽东湾大气颗粒相中24种PAHs含量

Fig. 3 Concentrations of the 24 particle phase PAHs in May and August

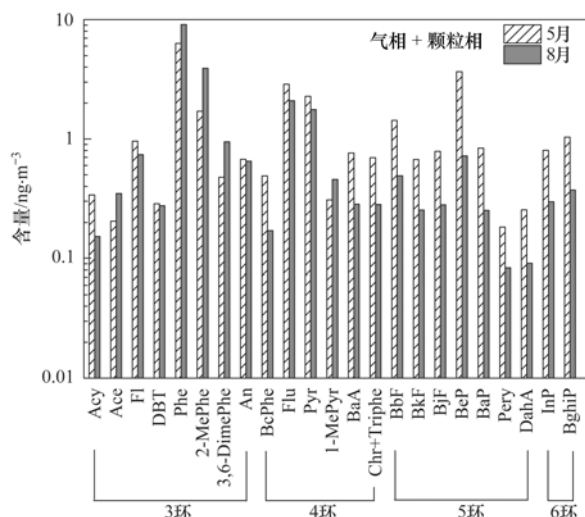


图4 5月和8月辽东湾大气中24种PAHs含量

Fig. 4 Concentrations of the 24 PAHs in the air in May and August

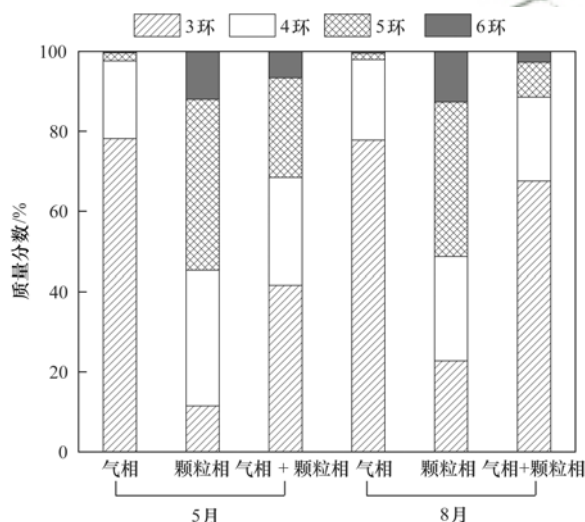


图5 5月和8月辽东湾大气中24种PAHs含量百分比

Fig. 5 Composition of PAHs by ring size in the air of Liaodong Bay in May and August

节变化可能与8月温度高有关, 温度高使大气中PAHs更容易从颗粒相中挥发, 使结合在颗粒相上的PAHs含量较5月有所减少。5月和8月3环、4环、5环和6环大气颗粒相的质量分数 Φ 平均值分别为23%、73%、89%、95%和11%、38%、83%、87%, Φ 值随着PAHs分子量的增加而增加, 5月高于8月; 大气颗粒相PAHs的质量分数 Φ 容易受到气温和总悬浮颗粒物(TSP)含量的影响, 5月辽东湾采样气温范围为11.0~17.6℃, 平均气温为14.7℃; 8月辽东湾采样气温范围为26.9~28.1℃, 平均气温为27.4℃; 5月辽东湾TSP含量范围为41.9~286.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为109.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 8月辽东湾TSP含量范围为65.5~141.1

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为105.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。大气颗粒相PAHs的质量分数 Φ 与气温和TSP相关性分析表明(见表1), 大气颗粒相PAHs的质量分数 Φ 与气温表现出显著负相关($R = -0.694$, $P < 0.01$), 中等分子量的PAHs(4环PAHs)与气温的相关性较为显著; 大气颗粒相PAHs的质量分数 Φ 与TSP表现出正相关性(除Acy、Ace、Fl和DBT外), 但未表现出显著正相关。颗粒相PAHs的质量分数 Φ 与气温和TSP的相关性主要与PAHs的物理化学性质有关系, 低分子量PAHs(3环PAHs)具有低沸点, 主要存在于气相中, 更容易从颗粒相中挥发, 同时, 高分子量PAHs(5环和6环PAHs)主要存在于颗粒相中, 并且很难从颗粒相中解吸下来; 但中等分子量

表 1 大气颗粒相 PAHs 的质量分数 Φ 与气温和 TSP 的 Pearson 相关性¹⁾

Table 1 Pearson's correlation coefficient of Φ and temperature/TSP

PAHs	气温	TSP	PAHs	气温	TSP	PAHs	气温	TSP
Acy	-0.332	-0.263	BcPhe	-0.439	0.295	BjF	-0.186	0.252
Ace	-0.808 **	-0.218	Flu	-0.871 **	0.209	BeP	-0.525 *	0.268
Fl	-0.464	-0.266	Pyr	-0.782 **	0.198	BaP	-0.223	0.322
DBT	-0.686 **	-0.083	1-MePyr	-0.634 *	0.446	Pery	-0.137	0.361
Phe	-0.511	0.301	BaA	-0.692 **	0.190	DahA	0.226	0.175
2-MePhe	-0.636 *	0.359	Chr + Triphe	-0.589 *	0.386	InP	-0.560 *	0.208
3,6-DimePhe	-0.320	0.394	BbF	-0.380	0.153	BghiP	-0.058	0.116
An	-0.242	0.217	BkF	-0.011	0.314	PAHs	-0.694 **	0.233

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

PAHs(4 环 PAHs) 更容易受到气温等环境条件影响,并在颗粒相和气相之间发生再分配。

辽东湾大气中 PAHs 含量与国内外不同地区相比,略高于北黄海沿岸的小麦岛($102\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[15]和獐子岛($27\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[15]、舟山青浜岛($5.09\sim 5.41\text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$)^[16]和大西洋($0.23\sim 2.56\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[17],与地中海^[14](气态: $13\sim 86\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;颗粒态: $0.5\sim 3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)和黑海^[14](气态: $22\sim 40\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;颗粒态: $0.8\sim 2.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)已有的研究结果相近,略低于北黄海老虎滩($102\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[15]、珠江口和南海近岸($49.6\sim 256\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[18],远低于环渤海西部地区($298\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[4]。

2.2 大气中 PAHs 的气粒分配

2.2.1 气粒分配模型

PAHs 在大气的分配可以分为吸附和吸收两个过程,一般认为大气中的吸附和吸收均处于平衡状态。气粒分配一般用基于平衡态的气粒分配系数 K_p 来表示:

$$K_p = \frac{c_p/c_g}{\text{TSP}} \tag{2}$$

式中, K_p 为气粒分配系数, $\text{m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$; c_p 为颗粒相的 PAHs 浓度, $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; c_g 为气态的 PAHs 浓度, $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; TSP 为总悬浮颗粒物浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

目前常用的气粒分配模型可以分成 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型、 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型和碳黑-空气模型来计算 PAHs 的 K_p 。

$\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型为^[19, 20]:

$$\lg K_p = m \lg P_L + b \tag{3}$$

$$\lg P_L = m_L/T + b_L \tag{4}$$

式中, P_L 为物质的过冷饱和蒸气压; m 和 b 为 $\lg K_p$ 和 $\lg P_L$ 线性回归拟合的斜率和截距; m_L 和 b_L 参考文献[21]的值(见表 2), T 为采样时的平均温度, K。一般认为 $m = -1$ 时,化合物在气粒之间的分配

达到了平衡状态^[20],平衡状态的 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型可简化为^[22]:

$$\lg K_p = -\lg P_L + \lg f_{\text{tom}} - 5.22 \tag{5}$$

式中, f_{tom} 为颗粒物种有机质的质量分数, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

$\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型^[23]为:

$$\lg K_p = m \lg K_{OA} + b \tag{6}$$

$$\lg K_{OA} = A + B/T \tag{7}$$

式中, K_{OA} 为辛醇-空气分配系数; m 和 b 为 $\lg K_p$ 和 $\lg K_{OA}$ 线性回归拟合的斜率和截距; A 和 B 参考文献[21]的值,见表 2, T 为采样时的平均温度, K。一般认为 $m = +1$ 时,化合物在气-粒之间的分配达到了平衡状态^[20]。若假设 PAHs 被大气颗粒物中有机质所吸收,吸收机制为主要因素时,则 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型可以简化为经典的 Harner-Bidleman 吸收模型:

$$\lg K_p = \lg K_{OA} + \lg f_{\text{tom}} - 11.91 \tag{8}$$

碳黑-空气模型:碳黑对 PAHs 的气粒分配起到重要的作用,碳黑是生物质和燃油燃烧的副产物,燃烧过程中 PAHs 和碳黑同时产生,为了研究碳黑对 PAHs 气粒分配的影响,引入了碳黑-空气分配系数 K_{SA} ,利用 K_{SA} 来消除有机碳吸收和碳黑吸附的影响^[24]。若考虑到碳黑对气粒分配系数的影响,那么 K_p 为^[24]:

$$K_p = 10^{-12} \times K_{OA} \times f_{\text{tom}} \times (\gamma_{\text{oc}}/\gamma_{\text{tom}}) \times (M_{\text{OC}}/M_{\text{tom}})/\rho_{\text{oc}} + 10^{-12} \times f_{\text{EC}} \times \alpha_{\text{EC}} \times K_{SA}/\alpha_{\text{AC}} \tag{9}$$

式中, f_{tom} 为颗粒物中有机质的质量分数, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; γ_{oc} 和 γ_{tom} 分别为 PAHs 在辛醇和颗粒物有机物中的活度系数; M_{OC} 和 M_{tom} 分别为辛醇和颗粒物中有机质的相对分子质量; ρ_{oc} 为辛醇密度 (20°C 时,取 $0.82\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$); f_{EC} 为气溶胶中元素碳的质量分数; α_{EC} 和 α_{AC} 为元素碳和活性碳的表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中 K_{SA} 计算公式为^[25]:

$$K_{SA} = -0.85\lg P_L + 8.94 - \lg(998/\alpha_{\text{EC}}) \tag{10}$$

表 2 25℃时 PAHs 的 lgK_{OA}、lgP_L，以及随温度变化的斜率和截距

Table 2 Value of lgK_{OA} and lgP_L at 25℃ and the slope and intercept with temperature variation

PAHs	lgK _{OA}	B	A	lgP _L	m _L	b _L	PAHs	lgK _{OA}	B	A	lgP _L	m _L	b _L
Acy	6.34	2 476	-1.97	0.35	-2 855	9.93	Chr	10.30	4 754	-5.65	-3.89	-5 294	13.87
Ace	6.52	2 597	-2.20	0.17	-2 979	10.17	BbF	11.34	5 285	-6.40	-4.80	-5 148	12.48
Fl	6.90	2 833	-2.61	-0.24	-3 233	10.61	BkF	11.37	5 301	-6.42	-4.82	-5 165	12.50
Phe	7.68	3 293	-3.37	-1.08	-3 726	11.43	BaP	11.56	5 382	-6.50	-5.04	-5 252	12.59
An	7.71	3 316	-3.41	-1.11	-3 750	11.47	InP	12.43	5 791	-7.00	-5.97	-5 691	13.13
Flu	8.76	3 904	-4.34	-2.24	-4 382	12.47	DahA	12.59	5 887	-7.17	-6.14	-5 794	13.31
Pyr	8.81	3 985	-4.56	-2.27	-4 164	11.70	BghiP	12.55	5 834	-7.03	-6.10	-5 737	13.15
BaA	10.28	4 746	-5.64	-3.46	-4 269	10.87							

在平衡状态下，假设 $\gamma_{oc}/\gamma_{tom} = M_{oc}/M_{tom} = \alpha_{EC}/\alpha_{AC} = 1$ ， α_{EC} 取 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [26]，公式(9) K_p 为：
$$K_p = 10^{-12} \times K_{OA} \times f_{tom}/\rho_{oc} + 10^{-12} \times f_{EC} \times K_{SA}$$
 (11)

2.2.2 气粒分配

根据公式(2)计算 5 月和 8 月辽东湾大气中气粒分配系数 K_p ，研究表明：5 月和 8 月辽东湾大气的 K_p 值均表现在随着 PAHs 分子量增加而增加，5 月和 8 月大气中 3~6 环 PAHs 的 K_p 平均值分别为 0.61×10^{-2} 、 20.0×10^{-2} 、 59.9×10^{-2} 、 81.0×10^{-2} 和 0.17×10^{-2} 、 1.86×10^{-2} 、 8.71×10^{-2} 、 10.9×10^{-2} ，表明高分子量的 PAHs 更容易在颗粒态中分布。辽东湾大气气粒分配系数 K_p 值 8 月小于 5 月， K_p 值受到了季节变化的影响，8 月气温高，PAHs 更容易趋向在气相中分布。

2.2.3 气粒分配模型应用

根据公式(4)和公式(7)分别对不同温度下的

$\lg P_L$ 和 $\lg K_{OA}$ 进行计算，利用公式(3)和公式(6)对辽东湾大气气相和颗粒相中 PAHs 进行拟合，拟合结果见表 3， $\lg K_p = m \lg P_L + b$ ，斜率 $m = -0.35$ ，偏离了平衡状态 $m = -1$ ； $\lg K_p = m \lg K_{OA} + b$ ，斜率 $m = 0.37$ ，偏离了平衡状态 $m = +1$ ，部分学者 [27] 认为斜率 m 偏离 -1 或 +1 也不能说明气-粒分配未达到平衡，采样过程中如果有新的污染源输入、温度降低、有机质在颗粒物上的不可逆吸附都可能导致斜率 m 偏离平衡状态，辽东湾海域斜率 m 偏离平衡状态可能与辽东湾海湾存在 PAHs 的污染源有关，大气中的 PAHs 需要经历气粒反应和去除机制过程等才能达到平衡，而这些过程需要较长时间 [28]。5 月和 8 月拟合结果斜率 m 值一致，并与总体的拟合结果的斜率 m 值接近。3~6 环 PAHs 的拟合结果表明，4 环的斜率 m 值最接近平衡状态，因此，大气中 4 环 PAHs 更接近平衡状态。

表 3 辽东湾大气 lgK_p-lgP_L 和 lgK_p-lgK_{OA} 拟合结果

Table 3 Regression results of the lgK_p-log P_L model and the lgK_p-lgK_{OA} model computed based on air sampling data of Liaodong Bay

项目	lgK _p -lgP _L 拟合曲线	lgK _p -lgK _{OA} 拟合曲线
全年	$\lg K_p = -0.35 \lg P_L - 2.85 \quad (r = -0.80)$	$\lg K_p = 0.37 \lg K_{OA} - 5.33 \quad (r = 0.80)$
5 月	$\lg K_p = -0.34 \lg P_L - 2.62 \quad (r = -0.77)$	$\lg K_p = 0.36 \lg K_{OA} - 5.00 \quad (r = 0.77)$
8 月	$\lg K_p = -0.34 \lg P_L - 3.03 \quad (r = -0.86)$	$\lg K_p = 0.35 \lg K_{OA} - 5.42 \quad (r = 0.85)$
3 环	$\lg K_p = 0.15 \lg P_L - 2.63 \quad (r = 0.21)$	$\lg K_p = -0.17 \lg K_{OA} - 1.52 \quad (r = -0.21)$
4 环	$\lg K_p = -0.83 \lg P_L - 4.31 \quad (r = -0.82)$	$\lg K_p = 0.85 \lg K_{OA} - 9.94 \quad (r = 0.85)$
5 环	$\lg K_p = 0.08 \lg P_L - 0.43 \quad (r = 0.09)$	$\lg K_p = -0.07 \lg K_{OA} - 0.07 \quad (r = -0.07)$
6 环	$\lg K_p = -0.59 \lg P_L - 4.44 \quad (r = -0.45)$	$\lg K_p = 0.59 \lg K_{OA} - 8.23 \quad (r = 0.45)$

2.2.4 假设平衡态的气粒分配模型

公式(8) Harner-Bidleman 吸收模型为假设平衡态时 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型，即 $\lg K_p = \lg K_{OA} + \lg f_{tom} - 11.91$ ；公式(5)为平衡态时 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型，即 $\lg K_p = -\lg P_L + \lg f_{tom} - 5.22$ 。根据平衡态的模型对辽东湾大气中 PAHs 气粒分配系数 K_p 进行预测研究，其中，有机质质量分数取平均值为 0.1，预测结果如图 6 和图 7，其中黑色的线为平衡态模型计算

出来的 $\lg K_p$ 值的拟合曲线，黑色的散点为根据实验数据计算的 3~6 环的 $\lg K_p$ 实测值。从拟合结果中发现，5 环 PAHs 的模型预测结果与实际测定结果之间的吻合程度较好，而 3 环和 4 环 PAHs 的模型预测结果低于实际测定结果，6 环 PAHs 的模型预测结果略高于实际测定结果。因此，假设气粒分配达到平衡态时，5 环 PAHs 的气粒分配更适合平衡态时的模型。

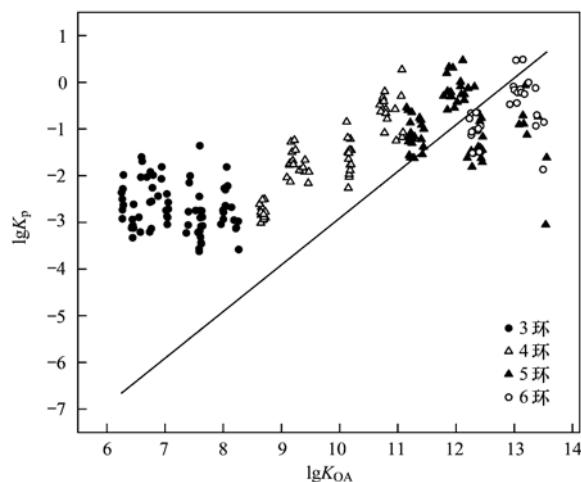


图6 不同环数 PAHs 的 $\lg K_p$ 实测值与 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型平衡态时预测值比较

Fig. 6 Comparison of the field measure results and the predicted results of the equilibrium states of the $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ model from the different ring PAHs

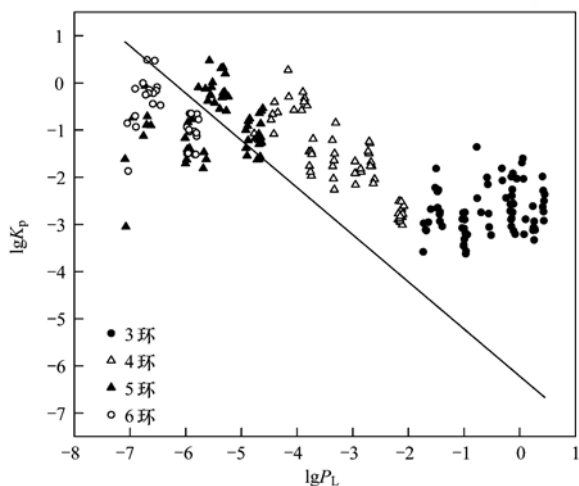


图7 不同环数 PAHs 的 $\lg K_p$ 实测值与 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型平衡态时预测值比较

Fig. 7 Comparison of the field measure results and the predicted results of the equilibrium states of the $\lg K_p$ - $\lg P_L$ model from the different ring PAHs

2.2.5 碳黑-空气模型

碳黑对 PAHs 的气粒分配起到重要的作用, 为了研究碳黑在 PAHs 气粒分配的灵敏度, 本研究选取不同的 f_{tom} 和 f_{EC} 值, f_{tom} 分别取 0.1 和 0.3, f_{EC} 分别取 0.02 和 0.05, 通过公式 (10) 和公式 (11) 计算 K_{SA} 和 K_p , 图 8 中列出了在 f_{tom} 分别取 0.1 和 0.3, f_{EC} 分别取 0.02 和 0.05 时的 $\lg K_p$ 预测值以及 $\lg K_p$ 实测值, 结果表明, BbF、BkF 和 BaP 的 $\lg K_p$ 预测值与 $\lg K_p$ 实测值接近; 与其他模型一致, 碳黑-空气模型更适合进行 5 环 PAHs 的气粒

分配研究。

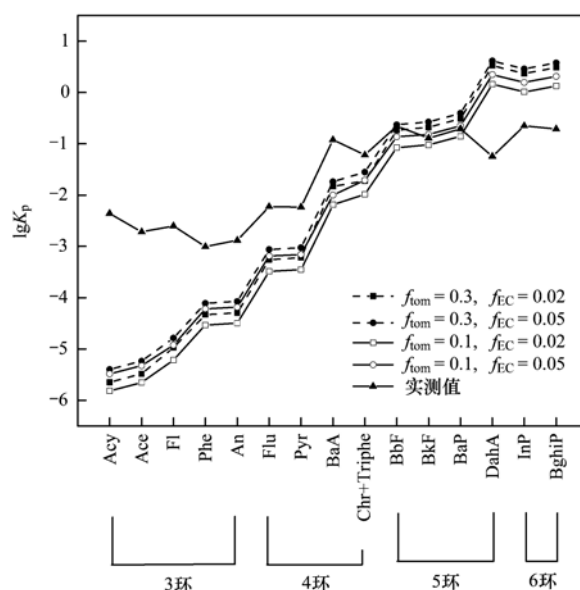


图8 不同 f_{tom} 和 f_{EC} 值下预测的 $\lg K_p$ 值

Fig. 8 Predicted results of $\lg K_p$ under different values of f_{tom} and f_{EC}

根据公式 (1) 和公式 (2), 颗粒相 PAHs 的质量分数 Φ 值还可以表示为:

$$\Phi = (K_p \times \text{TSP}) / (K_p \times \text{TSP} + 1) \quad (12)$$

利用公式 (12) 和 $\lg K_p$ 预测值可以计算颗粒相 PAHs 的质量分数 Φ 值, 不同 f_{tom} 和 f_{EC} 值下的野外测定的 Φ 值 (Φ_{meas}) 与预测的 Φ 值 (Φ_{pred}) 的比值 ($\Phi_{\text{meas}} / \Phi_{\text{pred}}$) 列于表 4 中, 表 4 和图 8 表明不同的 f_{tom} 和 f_{EC} 值对于低分子质量 PAHs 和中等分子质量 PAHs 的 $\Phi_{\text{meas}} / \Phi_{\text{pred}}$ 值影响较大, 而对于高等分子质量的 PAHs 影响较小. 有机质和元素碳均对 $\Phi_{\text{meas}} / \Phi_{\text{pred}}$ 值产生影响, 但未表现出显著的差异, 有部分研究^[29-31] 表明虽然气溶胶中 f_{EC} 值比有机质的含量小, 但碳黑对 PAHs 有更强的吸附能力, 元素碳对 PAHs 较有机质更加敏感, 本研究有机碳对 PAHs 的吸附能力与元素碳相似, 未表现出明显的差异, 但大气气溶胶中碳黑对 PAHs 吸附作用对 PAHs 的气粒分配起到了重要作用。

2.3 3 种模型比较

根据假设平衡状态的 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型、 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型和碳黑-空气模型预测的 $\lg K_p$ 值, 对颗粒相 PAHs 的质量分数 Φ 进行计算, 计算结果见表 5, 图 9 为 BaA 通过 3 种模型计算的颗粒相的质量分数 Φ 值, 表 5 和图 9 表明, 碳黑-空气模型预测的 Φ 值更接近于真正野外实际测定值, 同时通过对 3 种模型的 $\Phi_{\text{meas}} / \Phi_{\text{pred}}$ 进行比较, 也可以发现 15 种 PAHs 的碳黑-空气模型比 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型、 $\lg K_p$ -

$\lg K_{OA}$ 模型能够更好地接近野外实际测定 $\lg K_p$ 值, 低分子质量 PAHs 和中等分子质量的 PAHs 3 种模型的预测值相差很大, 而高分子质量 PAHs 的 3 种预测值相差不大, 这主要与低分子质量和中等分子

质量的 PAHs 的气粒分配受到碳黑影响较大有关, 此结论与其他研究^[29~31] 相一致. 因此, 碳黑对 PAHs 气粒分配影响很大, 特别是对低分子质量和中等分子质量的 PAHs.

表 4 不同 f_{tom} 和 f_{EC} 值下 $\Phi_{\text{meas}}/\Phi_{\text{pred}}$ 比较

Table 4 Comparison of $\Phi_{\text{meas}}/\Phi_{\text{pred}}$ under different values of f_{tom} and f_{EC}

PAHs	$f_{\text{tom}}=0.10$		$f_{\text{tom}}=0.30$		PAHs	$f_{\text{tom}}=0.10$		$f_{\text{tom}}=0.30$	
	$f_{\text{EC}}=0.02$	$f_{\text{EC}}=0.05$	$f_{\text{EC}}=0.02$	$f_{\text{EC}}=0.05$		$f_{\text{EC}}=0.02$	$f_{\text{EC}}=0.05$	$f_{\text{EC}}=0.02$	$f_{\text{EC}}=0.05$
Acy	2 559.54	1 190.31	1 746.26	978.45	Chr	1.80	1.33	1.35	1.17
Ace	877.54	411.60	589.04	334.74	BbF	1.06	1.00	0.98	0.96
Fl	406.98	209.19	234.28	151.74	BkF	1.00	0.94	0.92	0.91
Phe	37.91	18.46	23.92	14.39	BaP	1.00	0.97	0.95	0.94
An	52.02	25.35	32.78	19.74	InP	0.94	0.93	0.93	0.93
Flu	11.73	6.11	7.12	4.64	DahA	0.79	0.79	0.79	0.79
Pyr	11.06	5.84	6.59	4.37	BghiP	0.91	0.91	0.91	0.91
BaA	2.41	1.84	1.53	1.39					

表 5 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 、 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 、碳黑-空气模型 ($f_{\text{tom}}=0.1, f_{\text{EC}}=0.05$) 下 $\Phi_{\text{meas}}/\Phi_{\text{pred}}$

Table 5 Summarized data of $\Phi_{\text{meas}}/\Phi_{\text{pred}}$ for the three models, $\lg K_p$ - $\lg P_L$, $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ and the soot-air model ($f_{\text{tom}}=0.1, f_{\text{EC}}=0.05$)

PAHs	$\lg K_p$ - $\lg P_L$	$\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$	碳黑-空气	PAHs	$\lg K_p$ - $\lg P_L$	$\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$	碳黑-空气
Acy	10 444	10 893	1 190	Chr	2.06	3.23	1.33
Ace	3 324	3 550	412	BbF	1.10	1.18	1.00
Fl	1 631	1 093	209	BkF	1.04	1.09	0.94
Phe	100	128	18.5	BaP	1.02	1.07	0.97
An	137	175	25.4	InP	0.93	0.94	0.93
Flu	21.4	33.2	6.11	DahA	0.79	0.80	0.79
Pyr	20.6	29.7	5.84	BghiP	0.91	0.92	0.91
BaA	4.40	3.36	1.84				

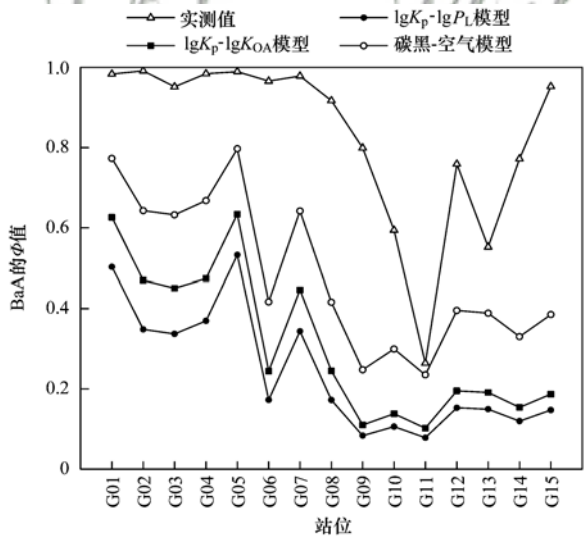


图 9 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 、 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 、碳黑-空气模型

($f_{\text{tom}}=0.1, f_{\text{EC}}=0.05$) 下 BaA Φ 的实测值和预测值

Fig. 9 Measured and predicted values of Φ of BaA for the three models, $\lg K_p$ - $\lg P_L$, $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$, and the soot-air model ($f_{\text{tom}}=0.1, f_{\text{EC}}=0.05$)

3 结论

(1) 5 月和 8 月辽东湾海域大气(气相和颗粒相

之和)中 $\sum_{24}$ PAHs 总含量平均值分别为 $(28.8 \pm 18.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(24.0 \pm 12.8) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 5 月和 8 月气相中 $\sum_{24}$ PAHs 平均含量分别为 $(11.6 \pm 5.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(19.1 \pm 8.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 5 月和 8 月颗粒相中 $\sum_{24}$ PAHs 平均含量分别为 $(16.9 \pm 13.8) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(4.93 \pm 4.53) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

(2) 辽东湾气相中 $\sum_{24}$ PAHs 含量 5 月小于 8 月, 颗粒相中 $\sum_{24}$ PAHs 含量 5 月大于 8 月, 大气(气相和颗粒相之和)中 $\sum_{24}$ PAHs 含量 5 月大于 8 月; 低分子量 PAHs 主要分布在气相中, 高分子量 PAHs 组分主要分布在颗粒相, 中等分子量的 PAHs 更容易受到气温等环境条件影响, 在颗粒相和气相之间发生再分配.

(3) 气粒分配系数 K_p 随着 PAHs 分子量增加而增加, 8 月小于 5 月; $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型和 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型的斜率 m 分别为 -0.35 和 0.37 , 偏离平衡态的 $m = -1$ 或 $+1$, 辽东湾大气中 PAHs 气粒分配过程未达到平衡.

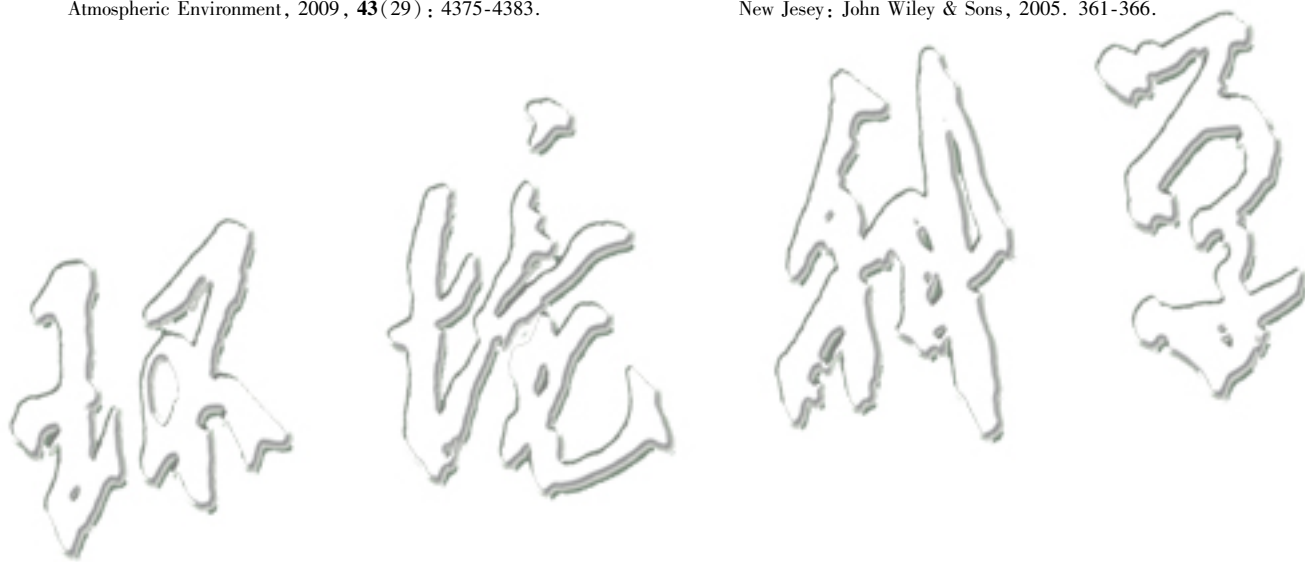
(4)假设达到平衡态时 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型、 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型和碳黑-空气模型的预测结果均表明, 5 环 PAHs 的模型预测结果与实际测定结果之间的吻合程度较好; 15 种 PAHs 的碳黑-空气模型比 $\lg K_p$ - $\lg P_L$ 模型、 $\lg K_p$ - $\lg K_{OA}$ 模型能够更好地接近野外实际测定值; 低分子量和中等分子量 PAHs 的气粒分配受到碳黑影响较大。

致谢: 本实验的现场采样和分析工作由大连市环境监测中心杨萌工程师和国家海洋环境监测中心马新东副研究员等协助完成, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Latimer J S, Zheng J. The sources, transport and fate of PAHs in the marine environment [M]//Douben P E T. PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 7-33.
- [2] Bamford H A, Offenberg J H, Larsen R K, *et al.* Diffusive exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of the Patapsco river, an urbanized subestuary of the Chesapeake Bay [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(13): 2138-2144.
- [3] Odabasi M, Sofuoglu A, Vardar N, *et al.* Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(3): 426-434.
- [4] 刘书臻. 环渤海西部地区大气中的 PAHs 污染 [D]. 北京: 北京大学, 2008.
Liu S Z. Atmospheric PAH contamination in the western watershed of Bohai Sea, China [D]. Beijing: Peking University, 2008.
- [5] Xu S S, Liu W X, Shu T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 702-708.
- [6] Terzi E, Samara C. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western Greece [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(19): 4973-4978.
- [7] Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(1): 64-73.
- [8] Simcik M F, Franz T P, Zhang H X, *et al.* Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(2): 251-257.
- [9] Zhang A G, Zhao S L, Wang L L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, **113**(1-2): 592-599.
- [10] Men B, He M C, Tan L, *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, **58**(6): 818-826.
- [11] 张玉凤, 吴金浩, 李楠, 等. 渤海北部表层沉积物中多环芳烃分布与来源分析 [J]. 海洋环境科学, 2016, **35**(1): 88-94, 122.
- [12] 张玉凤, 吴金浩, 宋永刚, 等. 辽东湾海水中 PAHs 分布与来源特征及风险评估 [J]. 环境科学研究, 2017, **30**(6): 892-901.
Zhang Y F, Wu J H, Song Y G, *et al.* Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater in Liaodong Bay, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(6): 892-901.
- [13] 张玉凤, 吴金浩, 于帅, 等. 辽东湾表层海水中多环芳烃时空分布与源分析 [J]. 水产科学, 2016, **35**(4): 420-425.
Zhang Y F, Wu J H, Yu S, *et al.* Distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface seawater from Liaodong Bay [J]. Fisheries Science, 2016, **35**(4): 420-425.
- [14] Castro-Jiménez J, Berrojalbiz N, Wollgast J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Mediterranean Sea: atmospheric occurrence, deposition and decoupling with settling fluxes in the water column [J]. Environmental Pollution, 2012, **166**: 40-47.
- [15] 任培芳. 北黄海沿岸大气中多环芳烃沉降特征及气/固分配研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2012.
Ren P F. Atmospheric deposition and gas/particle partitioning of PAHs in the North Yellow sea [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2012.
- [16] 郑煌, 邢新丽, 顾延生, 等. 舟山青浜岛不同环境介质中 PAHs 的分布特征 [J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 513-519.
Zheng H, Xing X L, Gu Y S, *et al.* Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in different environmental media from Qingbang island, Zhoushan, China [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 513-519.
- [17] Nizzetto L, Lohmann R, Gioia R, *et al.* PAHs in air and seawater along a North-South Atlantic transect: trends, processes and possible sources [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(5): 1580-1585.
- [18] 刘国卿, 张干, 李军, 等. 珠江口及南海近海海域大气多环芳烃分布特征 [J]. 海洋环境科学, 2009, **28**(5): 531-534.
Liu G Q, Zhang G, Li J, *et al.* Distribution characteristic of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pearl River estuary and adjacent South China Sea [J]. Marine Environmental Science, 2009, **28**(5): 531-534.
- [19] Cindoruk S S, Esen F, Tasdemir Y. Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey [J]. Atmospheric Research, 2007, **85**(3-4): 338-350.
- [20] 杨萌. 中国大气中多溴联苯醚的含量组成及气粒分配 [D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
Yang M. Levels, compositions, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in air across China [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013.
- [21] Odabasi M, Cetin E, Sofuoglu A. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(34): 6615-6625.

- [22] 孙艳, 王震, 马新东, 等. 北黄海大气多环芳烃干沉降通量研究[J]. 海洋环境科学, 2011, **30**(4): 499-503.
Sun Y, Wang Z, Ma X D, *et al.* Dry deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in North Yellow Sea [J]. Marine Environmental Science, 2011, **30**(4): 499-503.
- [23] Finizio A, Mackay D, Bidleman T, *et al.* Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(15): 2289-2296.
- [24] Dachs J, Eisenreich S J. Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(17): 3690-3697.
- [25] Xiao H, Wania F. Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(20): 2867-2878.
- [26] He J, Balasubramanian R. A study of gas/particle partitioning of SVOCs in the tropical atmosphere of Southeast Asia [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(29): 4375-4383.
- [27] Wang F W, Lin T, Li Y Y, *et al.* Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} over the East China Sea, a downwind domain of East Asian continental outflow [J]. Atmospheric Environment, 2014, **92**: 484-492.
- [28] Chen Y J, Lin T, Tang J H, *et al.* Exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface in the Bohai and Yellow Seas [J]. Atmospheric Environment, 2016, **141**: 153-160.
- [29] Wang Z, Na G S, Ma X D, *et al.* Occurrence and gas/particle partitioning of PAHs in the atmosphere from the North Pacific to the Arctic Ocean [J]. Atmospheric Environment, 2013, **77**: 640-646.
- [30] Lohmann R, Lammel G. Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: state of knowledge and recommended parametrization for modeling [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(14): 3793-3803.
- [31] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental organic chemistry (3rd ed.) [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 361-366.



CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinge'er-Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajihu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)