

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

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

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及成因分析 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏楨, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁夏段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若琦, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝态氮水特征和成因分析 徐进, 何江涛, 彭颖, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
铅改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱河流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 储瑜, 何肖微, 曾中, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向 姚翔译, 石炬, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A²/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殿波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986) 《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量

王楠¹, 马淼¹, 石金辉^{1,2*}, 高会旺^{1,2}, 姚小红^{1,2}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 利用 2016 年 6~7 月在青岛采集的总悬浮颗粒物(TSP)样品, 分析了其中不同形态磷的浓度, 讨论了夏季气溶胶中总磷(TP)、溶解态磷(DP)、溶解态无机磷(DIP)和溶解态有机磷(DOP)的分布特征及来源, 并估算了大气 P 的沉降通量. 结果表明, 夏季青岛大气气溶胶中 TP 的浓度为 $(49.3 \pm 30.6) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 DP 浓度为 $(15.5 \pm 10.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 对 TP 的贡献为 $30.9\% \pm 11.0\%$. DP 中以 DIP 占主导, 其贡献平均约为 60%. 气溶胶中不同形态 P 的来源分析结果显示, 夏季青岛气溶胶中 P 的来源复杂, 受地壳源、人为源、生物质燃烧、农业施肥等多种源的共同影响. 其中 TP 的 38% 来自土壤源的贡献, 农业活动源和工业源的贡献分别为 20% 左右; DP 中 DIP 主要受到农业活动源及燃烧源的影响, 其贡献分别为 51% 和 24%; DOP 主要来源于土壤源及农业活动源, 其贡献分别为 41% 和 27%. 观测期间, 大气 TP 的干沉降通量为 $(51.7 \pm 31.7) \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 其中 DP 对 TP 干沉降通量的贡献为 $23.2\% \pm 8.2\%$. DP 中 DOP 有重要贡献, 约为 DP 干沉降通量的 40%. DP 的干沉降通量可支持黄海 $(0.5 \pm 0.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 浮游植物碳的生产, 对新生产力的贡献约为 1%.

关键词: 总磷; 溶解态磷; 溶解态无机磷; 溶解态有机磷; 气溶胶; 干沉降通量

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4034-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802089

Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer

WANG Nan¹, MA Miao¹, SHI Jin-hui^{1,2*}, GAO Hui-wang^{1,2}, YAO Xiao-hong^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Total suspended particulate (TSP) samples were collected in Qingdao from June to July 2016. Different forms of phosphorus in these samples—including total phosphorus (TP), dissolved phosphorus (DP), dissolved inorganic phosphorus (DIP), and dissolved organic phosphorus (DOP) were analyzed to investigate their distribution characteristics and sources, as well as their dry deposition fluxes. Results showed that the mass concentration of TP in aerosols was $(49.3 \pm 30.6) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, and the concentration of DP was $(15.5 \pm 10.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for $30.9\% \pm 11.0\%$ of TP. DIP dominated in dissolved state P, contributing about 60%. The sources of different forms of P were analyzed, showing that the P in Qingdao aerosols in summer was derived from both crustal and anthropogenic sources, with the latter including biomass burning and agricultural fertilization. TP was mainly derived from soil sources, which contributed 38%, while the contribution of agricultural activities and industrial sources was about 20%. DIP in DP was mainly derived from agricultural activities and combustion sources, with contributions of 51% and 24%, respectively. DOP was mainly derived from soil sources and agricultural activities, contributing 41% and 27% respectively. The dry deposition flux of TP in Qingdao was $(51.7 \pm 31.7) \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, of which $23.2\% \pm 8.2\%$ was the water-soluble fraction. DOP in the total dry deposition flux of DP was non-negligible, accounting for 40%. The atmospheric deposition of soluble P would support phytoplankton carbon production of $(0.5 \pm 0.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, contributing about 1% to new productivity in the Yellow Sea.

Key words: total phosphorus(TP); dissolved phosphorus(DP); dissolved inorganic phosphorus(DIP); dissolved organic phosphorus(DOP); aerosol; dry deposition flux

磷(P)通常是海洋初级生产的限制性营养元素,影响海洋浮游植物生长、群落结构和生物固氮能力^[1,2]. 大气沉降是海洋外源性P的重要来源,尽管在全球尺度上河流输入海洋的P通量高于大气沉降^[3],但河流输入影响的区域有限,在河口以外的海域、尤其是开阔大洋,海洋表层P的补充主要来自大气P沉降^[1]. 因此,为评估大气P沉降对海洋生态系统的影响,对大气气溶胶中P的浓度水

平、存在形态及来源等的研究是很有必要的.

大气气溶胶中的P来源于自然源和人为源,自然源包括地壳源、海盐源、一次生物源和火山源

收稿日期: 2018-02-10; 修订日期: 2018-03-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0200504); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2014CB953701)

作者简介: 王楠(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学, E-mail: 374476228@qq.com

* 通信作者, E-mail: engroup@ouc.edu.cn

等,人为源包括生物质燃烧、化石燃料燃烧、农业化肥释放等^[3-6]. 一直以来普遍认为,地壳源是大气 P 的最主要来源^[3],但最近的研究发现燃煤排放对大气 P 也有重要贡献^[6]. 大气 P 沉降入海后,由于矿物气溶胶在海洋真光层中的停留时间较短,因此能被海洋生物所利用的主要是大气沉降中的溶解态 P(DP)^[7]. DP 包括溶解态无机 P(DIP)和溶解态有机 P(DOP). 目前关于 DP 的研究绝大多数仅分析了 DIP^[8],这是由于人们普遍认为仅 DIP 可直接被海洋生物所利用,且其在 DP 中占主导^[3]. 但已有研究发现 DOP 通过酶介反应也可以转化为生物可利用 P^[9]. 尽管 Izquierdo 等^[10]的研究指出地中海近岸大气沉降中 DOP 对 DP 的贡献仅为 6%,但也有研究报道在全球海洋大气沉降中 DOP 的贡献为 20%~83%^[11]. 因此,研究大气气溶胶中的 P,不仅应考虑总 P(TP),还应考虑 DP 及其中的 DIP 和 DOP.

目前,有关大气气溶胶中 P 浓度的观测数据还很缺乏,在西北太平洋和中国近海鲜见报道. 另外,由于夏季海洋层化现象严重,大气 P 沉降对海洋表层水体中 P 营养盐补充的相对贡献在夏季可能最为重要^[12]. 因此,本文利用 2016 年夏季在黄海近岸城市(青岛市)采集的总悬浮颗粒物(TSP)样品,分析其中 TP、DP、DIP 和 DOP 的浓度分布特征及来源,并估算了大气不同形态 P 的沉降通量,以期为正确评价大气沉降 P 的生物可利用性及其对海洋初级生产的贡献提供有效的数据参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2016 年 6 月 20 日~2016 年 7 月 20 日在青岛采集 TSP 样品 28 个. 采集地点位于中国海洋大学崂山校区内(36°9' N, 120°29' E),附近多绿地、无明显工业污染源,距离海岸线约 7 km(图 1). TSP 样品采用 KC-1000 型大流量采样器(青岛崂山电子公司)采集,采样流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,每个样品采集时间约为 24 h,采样体积约为 1500 m^3 . 采样膜为预先酸洗处理的 Whatman 41 纤维滤膜. 采样结束后,在超净台中小心取下样品膜,对折后放入洁净的聚乙烯封口袋中,于 -20°C 冷冻保存至分析. 采样期间,记录气温、相对湿度、风向、风速等气象参数.

1.2 样品分析

裁取一定面积样品膜(8 cm^2)放入高压消解罐

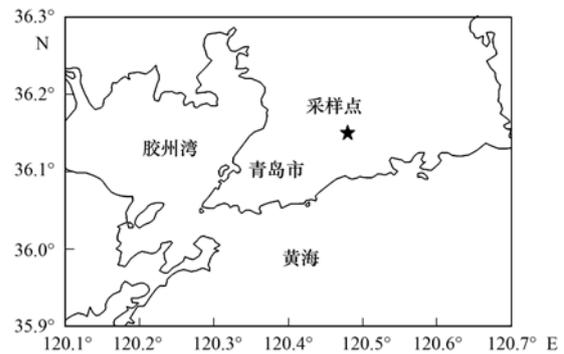


图 1 青岛近岸采样点的位置示意

Fig. 1 Aerosol sampling site at Qingdao

的聚四氟乙烯内胆中,加入 4 mL 70%的 HNO_3 和 1 mL 49%的 HF,密封消解罐,于 180°C 烘箱中消解 48 h,冷却后取出内胆置于 180°C 电热板上加热使酸完全挥发,至近干时取下冷却至室温,用超纯水把消解罐内胆中样品多次润洗转移并定容至 25 mL,用于测定 TP. 裁取一定面积样品膜(48 cm^2)放入萃取瓶中,加入 15 mL 超纯水在 0°C 下超声萃取 20 min,萃取液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后转移至容量瓶中,重复提取步骤,后润洗样品膜 3 次,定容至 50 mL,取其中 25 mL 测定 DIP. 另取 10 mL 上述萃取液,加入 2.5 mL 过硫酸钾氧化剂($0.375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.185 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.484 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ 混合溶液),于 120°C 下消解 30 min,冷却后取出定容至 25 mL 用于测定 DP. DOP 由 DP 和 DIP 差减计算得到.

不同形态 P 浓度采用磷钼蓝比色法进行测定,在上述样品预处理后的溶液中,加入 2.5 mL 显色剂(硫酸 + 钼酸铵 + 抗坏血酸 + 酒石酸锑钾混合溶液),摇匀. 显色 15 min 后,采用紫外分光光度计(北京普析通用 T6 新世纪),在 880 nm 波长处,用 5 cm 比色皿进行测定. 该方法检出限为 $0.07 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测定精密密度为 $< 3\%$. TP 消解实验中,为检验样品中 P 的消解效率,取一定量的土壤成分分析标准物质(GBW07408,地球物理地球化学勘查研究所. 因无气溶胶标准样,以土壤标准样代替)与样品膜相同方法消解,TP 的回收率为 $95\% \sim 105\%$. 样品处理过程中所用试剂均为优级纯,所用器皿均预先经过酸洗以去除可能的干扰.

样品中 Al、Mn、Fe、Ba、Sr、V、Ni、Cu、As、Cd、Pb 等其他微量元素采用 Agilent 7500c ICP-MS 分析,水溶性离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})采用 Dionex ICS-3000 离子色谱仪分析,样品的分析方法及质量控制等详见文献[13].

2 结果与讨论

2.1 青岛大气气溶胶中 TP 及 DP 的浓度

采样期间, 青岛大气中 TSP 浓度为 $28.1 \sim 224.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $(86.8 \pm 42.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 气溶胶中 TP 浓度为 $15.2 \sim 155.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $(49.3 \pm 30.6) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, DP 浓度为 $2.9 \sim 45.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $(15.5 \pm 10.4) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 2). 青岛气溶胶中 TP 浓度与夏季东海花鸟岛气溶胶中 $14 \sim 115 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 TP 浓度相当^[14], 但高于夏季南海观测的气溶胶中 $(36 \pm 22) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 TP 浓度^[15], DP 则与夏季亚喀巴湾观测的 $18.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ DP 浓度接近^[16]. 观测期间青岛气溶胶中 TP 浓度的最大值出现在 6 月 26 日采集的样品中, 最小值出现在 7 月 7 日和 8 日的样品中; 而 DP 浓度的最大值出现在 7 月 17 日的样品中, 最小值出现在 7 月 7 日和 7 月 8 日采集的样品中. 分析每个样品采集期间气团 72h 后向轨迹 (HYSPLIT 4, <http://www.arl.noaa.gov/>, 图 3), 发现影响 6 月 26 日样品的气团主要来自南方陆源, 该样品中 TSP 浓度和代表地壳源的元素 Al 浓度也最高, 而代表海洋源的 Na^+ 和 Cl^- 的浓度相对较低, 且气象参数显示, 采样期间风向为南风, 大气能见度低, 为雾天; 影响 7 月 7 日和 7 月 8 日样品的气团主要来自海洋源, 这两个样品中 TSP 浓度和地壳元素 (Al、Mn、Fe 和 Ba) 及人为源的指示元素 (Ni、As、Cd 和 Pb) 浓度均较低, 而代表海洋源的 Na^+ 和 Cl^- 浓度相对较高, 采样期间风向为东南风, 能见度较高, 为晴天; 影响 7 月 17 日样品的气团也主要来自南方陆源, 该样品中人为源元素 Ni、As、Cd 和 Pb 等浓度均较高且水溶性离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度与其他样品相比最高, 采样期间风向也为南风, 大气能见度低, 为雾天. 这些结果表明青岛大气气溶胶中 TP 及 DP 的浓度分布与采样期间气团的来源及迁移路径有很大的关系, 受陆源影响的气溶胶中 P 的浓度明显高于受海洋源影响的气溶胶.

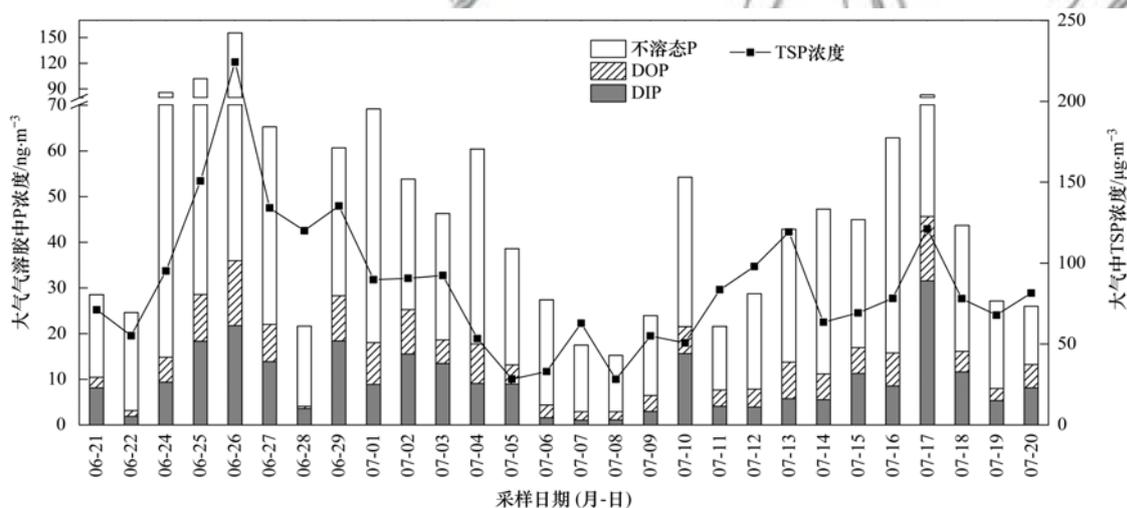


图 2 青岛大气气溶胶中不同形态磷浓度及 TSP 浓度

Fig. 2 Atmospheric concentrations of different forms of P and TSP in aerosols collected from Qingdao

青岛大气气溶胶中 DP 对 TP 的贡献为 $12.9\% \sim 54.9\%$, 平均为 $30.9\% \pm 11.0\%$ (图 2). 这与新加坡大气气溶胶中 38% 的 TP 是溶解态的结果相近^[17], 但高于东海花鸟岛大气气溶胶中 DP 的贡献为 $0.6\% \sim 63\%$ (中位值为 15%) 的结果^[14], 这可能与东海观测期间出现了沙尘天气有关. 观测期间, 青岛气溶胶中 DP 对 TP 的贡献在 7 月 17 日样品中最大, 在 6 月 22 日和 7 月 6~8 日样品中的最小, 气团的后向轨迹分析显示, 前者主要受到陆源的影响, 后者不同程度受到海洋源气团的影响 (图 3). 有研究报道, 地中海大气中受撒哈拉沙尘影响

的气溶胶中 DP 在 TP 中的比例为 $2\% \sim 20\%$, 平均为 10%, 而受混合了人为源气团影响的气溶胶中 DP 的比例为 $30\% \sim 79\%$, 平均为 50% ^[18]; 在大西洋东西断面上, 观测样品中 DP 的比例平均约为 32%, 其中受沙尘影响的气溶胶中约为 8%, 而受南美陆源气团影响的气溶胶中达 87% ^[19, 20]. 可见, 受不同来源气团影响的气溶胶中 DP 对 TP 的贡献不同.

2.2 青岛大气气溶胶中 DIP 和 DOP 的浓度

青岛大气 DIP 浓度为 $1.0 \sim 31.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $(9.6 \pm 7.1) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, DOP 浓度为 $0.5 \sim$

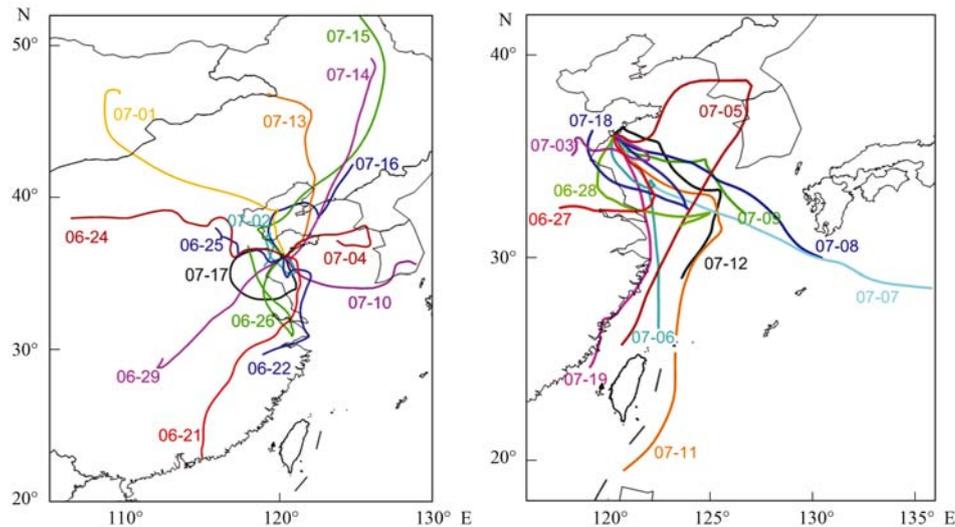


图3 青岛大气气溶胶样品采集期间气团72 h后向轨迹(500 m高度)

Fig. 3 The 72 h air mass back trajectories for aerosols collected in Qingdao (500 m above ground level)

$14.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $(5.9 \pm 3.6) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (图2). 青岛气溶胶中 DIP 浓度略低于夏季南海观测的气溶胶中 $(16 \pm 12) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 DIP 浓度^[15], 也低于夏季亚喀巴湾观测的 $(12.4 \pm 6.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ DIP 浓度^[16]. 已有研究中关于大气气溶胶中 DOP 较少, Chen 等^[16]研究了亚喀巴湾大气气溶胶中 DOP 浓度为 $(6.2 \pm 3.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 与本研究中 DOP 浓度相近.

青岛大气气溶胶中 DP 以 DIP 占主导, 其对 DP 的贡献为 35.4% ~ 88.9%, 平均为 $59.2\% \pm 13.0\%$ (图2). 但 DOP 也有重要贡献, 为 DP 的 11.1% ~ 64.6%, 平均为 $40.8\% \pm 13.0\%$, 这一结果高于亚喀巴湾大气气溶胶中 DOP 对 DP 的贡献为 31% 的结果^[16], 但与黄渤海气溶胶中 DOP 对 DP 的贡献为 $41.1\% \pm 8.6\%$ 的结果相近^[21]. 有研究报道当气团携带的海洋气溶胶增多时, 气溶胶样品中 DOP 对 DP 的贡献增大, 这可能是由于海洋气团中人为源贡献的 DIP 比例降低, 使得 DOP 在 DP 中的比例相对升高, 也可能是由于海洋生物活动释放 DOP 的结果^[22]. 因此, 大气气溶胶中 DOP 的贡献不能忽略, 尤其是在海洋气溶胶中, 不包括 DOP 贡献的 DP 浓度可能被低估 30% ~ 40%.

2.3 青岛大气气溶胶中不同形态 P 的来源

2.3.1 相关性分析

分析不同形态 P 与微量元素及水溶性离子的相关关系(表1), 结果显示夏季青岛气溶胶中的 TP 与 Al、Mn、Fe 和 Sr 等地壳元素显著相关 ($r > 0.8$, $P < 0.01$), 表明大气 P 主要来源于地壳源. 大气气溶胶中 TP 还与 Cu、As、Cd 和 Pb 等人为源元素有一定相关性 ($r > 0.4$, $P < 0.05$), 表明大气 P 还有

部分来自人为源的贡献. 另外, 气溶胶中 TP 还与 K^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等水溶性离子有相关关系, K^+ 被认为是生物质燃烧的指示性元素^[23], 大气中 NH_4^+ 主要是由农业活动和生物释放的 NH_3 转化形成的, 而 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要是由化石燃料燃烧排放的 NO_x 和 SO_2 转化而来^[24, 25], 这表明大气 P 还可能受到生物质燃烧、农业施肥以及化石燃料燃烧源的影响. Al 是典型的地壳元素, 以 Al 作为地壳源参比元素, 根据地壳中 P/Al 的比值为 0.013^[26] 估算青岛气溶胶中来自地壳源的 P 对大气 TP 的贡献约为 37%, 则人为源 P 的贡献最大约为 63%. Mahowald 等^[3] 基于模式和观测结果指出, 在全球尺度上, 地壳源是大气 P 的主要来源, 贡献约为 82%, 而人为源的贡献约为 5%. 但最近 Wang 等^[27] 的研究认为, 化石燃料燃烧和生物质燃烧排放贡献了全球大气 P 的 50%. Srinivas 等^[8] 的研究则发现印度洋北部孟加拉湾大气气溶胶中 75% 的 P 来源于与农业化肥和生物质燃烧排放有关的人为源.

气溶胶中 DP 与地壳源及人为源元素均有显著的相关关系, 表明 DP 可能受到地壳源与人为源的共同影响. DP 与水溶性离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也呈显著相关关系, 表明 DP 浓度可能受到大气酸过程的影响. 来自地壳源的 P 主要以磷灰石类矿物的形式存在, 少部分 P 与铁氧矿物结合^[28], 这些矿物态 P 很难溶解, Nenes 等^[29] 模拟大气酸化过程 ($\text{pH} = 2$ 的 H_2SO_4 溶液) 的实验显示, 酸化后的撒哈拉表层土壤和沙尘气溶胶中 DP 浓度升高了 10 ~ 40 倍. Hsu 等^[30] 在研究东海气溶胶时也发现溶解态 P 与

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 存在显著相关关系, 这些结果表明在大气传输过程中气溶胶 P 受到大气酸过程的影响, 从而提高了 DP 浓度. 与地壳源 P 相比, 人为源中的 DP 对 TP 的贡献更大^[18-20], 表明人为源 P 可能更容易溶解, 青岛气溶胶中 DP 相比于 TP 与人为源元素有更好的相关关系也说明了这一点.

与 DP 类似, 青岛气溶胶中 DIP 和 DOP 与地壳元素 Al、Mn、Fe、Ba、Sr 和人为源元素 Ni、Cu、

As、Cd、Pb 等均呈显著相关, 表明 DIP 和 DOP 受地壳源和人为源的共同影响. 另外, DIP 和 DOP 还与水溶性离子 K^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等有显著相关关系, 表明其可能来自于生物质燃烧, 农业施肥以及大气酸化过程等. 总之, 青岛气溶胶中不同形态 P 与微量元素和水溶性离子均有一定相关关系, 表明大气中不同形态 P 的来源复杂, 受到多种因素的共同影响.

表 1 青岛大气气溶胶中不同形态 P 与微量元素及水溶性离子的相关关系¹⁾

Table 1 Correlation of different forms of P with trace elements and water-soluble ions in aerosols collected from Qingdao

项目	Al	Mn	Fe	Ba	Sr	V	Ni	Cu	As	Cd	Pb	Na^+	Mg^{2+}	Cl^-	Ca^{2+}	K^+	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}
TP	0.81**	0.88**	0.90**	0.65**	0.90**	-0.40*	0.30	0.55**	0.42*	0.51**	0.68**	-0.20	0.04	0.07	0.95**	0.80**	0.58**	0.65**	0.46*
DP	0.62**	0.76**	0.78**	0.47*	0.71**	-0.18	0.54**	0.60**	0.60**	0.53**	0.86**	-0.05	0.18	0.28	0.70**	0.91**	0.82**	0.88**	0.76**
DIP	0.57**	0.70**	0.73**	0.38*	0.65**	-0.14	0.59**	0.58**	0.58**	0.49**	0.83**	-0.04	0.18	0.29	0.63**	0.90**	0.83**	0.86**	0.77**
DOP	0.66**	0.81**	0.80**	0.61**	0.77**	-0.23	0.41*	0.57**	0.56**	0.57**	0.82**	-0.07	0.17	0.25	0.77**	0.84**	0.73**	0.81**	0.65**

1) **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, *表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; $n=28$

2.3.2 正矩阵因子(PMF)分析

采用 PMF(EPA PMF 5.0)对青岛气溶胶中的不同形态 P 及其它化学成分谱进行定量的来源解析. 经多次分析比较, 发现当解析因子为 6 时各特征源谱指示明显, 各组分模型模拟值与实测值一致, 除 Ba 和 As 模型模拟值与实测值的 R^2 约为 0.7 外, 其他组分模型模拟值与实测值的 R^2 均为 > 0.8 , 模型模拟结果可以反映各分组的真实信息.

PMF 模型分析结果显示, 青岛大气气溶胶中 P 主要受到 6 个因子影响(图 4). 因子 1 中地壳源的代表元素 Al、Mn、Fe、Ba、Sr 及 Ca^{2+} 的载荷较高, 贡献了其总量的 43%~50%, 因此确定因子 1 为土壤源; 因子 2 中, 机动车燃油排放的代表性元素 Cd 和 Pb^[31] 的载荷最高, 分别贡献其总量的 72% 和 38%, 且 NO_3^- 的载荷也较高, 贡献其总量的 31%, NO_3^- 主要是由机动车燃油排放的 NO_x 转化而来^[25], 此外, 化石燃料燃烧的产物 As 及 SO_4^{2-} 也有较高的负载, 贡献其总量的 52% 和 24%, 因此确定因子 2 为燃烧源; 因子 3 中 NH_4^+ 的载荷最高, 贡献其总量的 48%, NH_4^+ 主要来自于农业活动和生物释放^[24, 25], 此外, 生物质燃烧(农业秸秆的燃烧)的指示元素 K^+ ^[23] 的载荷也较高, 贡献其总量的 34%, 且 Ni 等重金属、水溶性离子 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 的载荷也较高, 有研究表明农田土壤中 Ni 等重金属的含量较高^[32], NO_3^- 及 SO_4^{2-} 可能是由秸秆燃烧过程中释放的 NO_x 以及 SO_2 ^[33] 在大气中氧化生成的, 因此确定因子 3 为农业活动源; 因子 4 中 Cu 的载

荷最大, 贡献其总量的 91%, Cu 常被认为是金属冶炼废气排放的标志性元素^[31], 且 Mn、Fe、Ba、Sr 等的载荷也较高, 贡献其总量的 30% 左右, 因此因子 4 确定为工业源; 因子 5 中, 海盐标志性组分 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的载荷最高, 分别贡献了其总量的 72%、54% 和 43%, 因此因子 5 代表海洋源; 因子 6 中, 船舶排放的重油燃烧产物 V 和 Ni^[34] 的载荷最高, 分别贡献其总量的 60% 和 39%, 因此确定因子 6 为船舶排放源.

分析气溶胶中不同源对不同形态 P 的贡献, 发现 TP 主要来自土壤源的贡献, 为 38%, 这与依据地壳中 P/Al 比值估算的结果一致; 其次是农业活动源、工业源、船舶排放源以及燃烧源, 分别贡献其总量的 21%、19%、13% 和 8%; 海洋源对 TP 的贡献最小, 为 1%. DIP 主要来自农业活动源的贡献, 为 51%; 其次是燃烧源, 为 24%. 农业活动源和燃烧源中酸性物质 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 均有较高载荷, 这些组分的酸化作用可使气溶胶中不溶态 P 转化为溶解态 P; 工业源和土壤源对 DIP 的贡献相当, 分别为 10% 和 9%; 海洋源和船舶排放源的贡献较小, 分别为 4% 和 2%. 而对于 DOP, 土壤源是其主要来源, 其贡献为 41%, 有研究发现土壤中的细菌、真菌孢子、昆虫及植物残体等对气溶胶中 DOP 有重要贡献^[12, 35], 土壤源释放的有机 P 中有 10% 是溶解态的^[34]; 其次是农业活动源, 其贡献为 27%; 燃烧源和工业源的贡献相当, 约为 14%; 海洋源的贡献较小, 只有 4%, 船舶排放源基本无贡献.

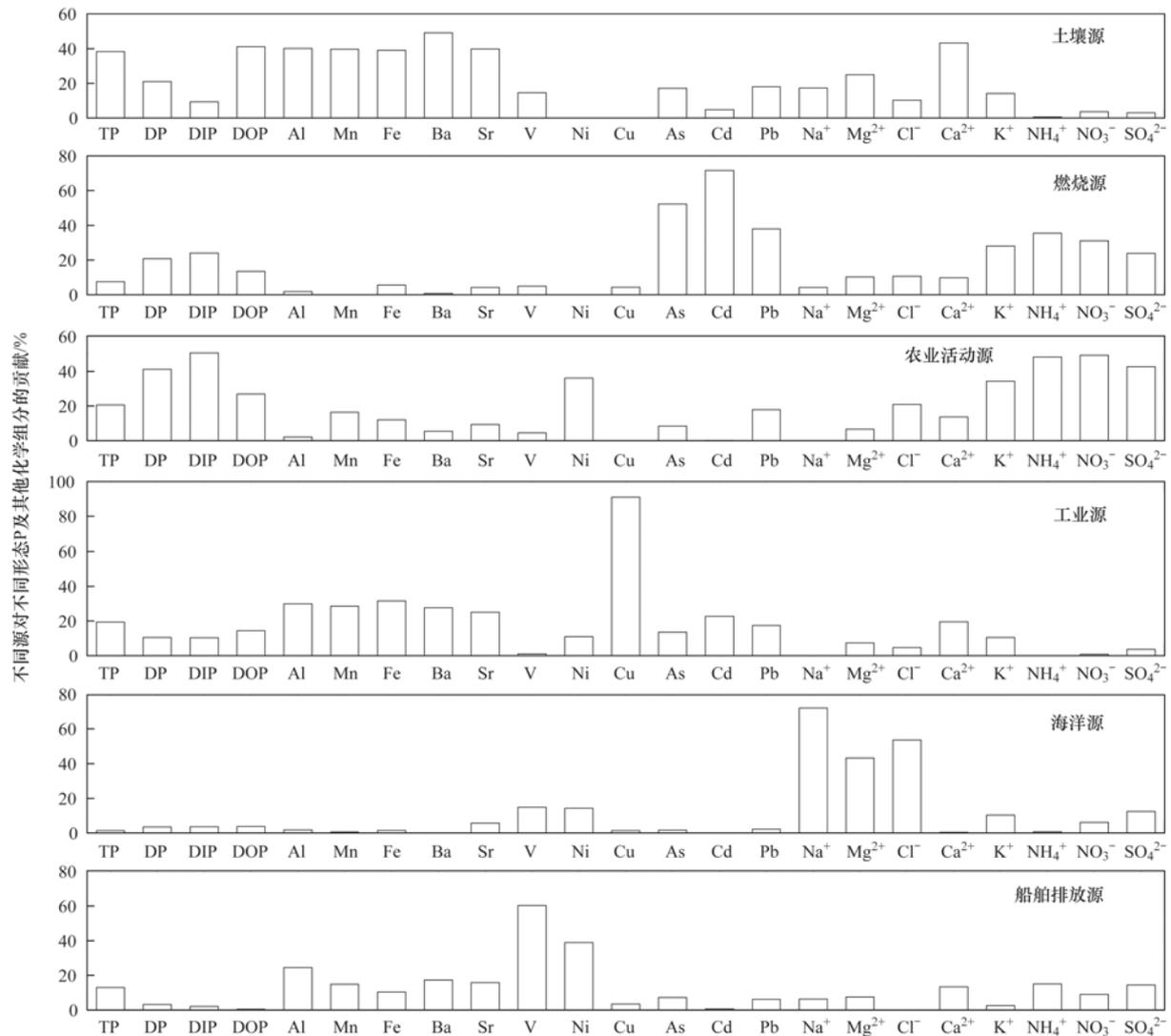


图4 青岛大气气溶胶 PMF 解析的源轮廓

Fig. 4 Source profiles of Qingdao aerosols from PMF

2.4 不同形态 P 的干沉降通量及其对海洋初级生产力的贡献

估算黄海近岸大气 P 的干沉降通量 [F , $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$], 利用方程 $F = 0.864 \times (c \times V)$ 计算, 式中, c 为气溶胶中不同形态的 P 浓度 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), V 为气溶胶中不同形态 P 的干沉降速率 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). 由于气溶胶中 TP 和 DP 的粒径分布不同, 而不同粒径颗粒物的沉降速率不同, 根据文献中 TP 更多分布在粗粒子上而 DP 更多分布在细粒子上的分布特征, 取 TP 的沉降速率为 $1.2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、DP 的为 $0.9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [13].

青岛大气中 TP 的干沉降通量为 $15.8 \sim 161.2 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均为 $51.7 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (图 5), 与东海非沙尘天气下大气 P 沉降通量为 $42 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 的结果相近 [13]. DP 的干沉降通量为

$2.2 \sim 35.5 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均为 $12.1 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 其中 DIP 的沉降通量为 $0.8 \sim 24.5 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均为 $7.5 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$; DOP 的沉降通量为 $0.4 \sim 11.1 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均为 $4.6 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. 青岛大气 DIP 的沉降通量略高于东海大气非沙尘天气下 $5.2 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 的沉降通量 [13], 但低于黄海大气春季非沙尘天气下 $(10 \pm 6) \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 的沉降通量 [12]. 已有研究中关于大气 DOP 的沉降通量鲜见报道, Zamora 等 [36] 的研究显示迈阿密大气中 DOP 的湿沉降通量为 $(4.6 \pm 2.8) \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, DOP 对 DP 湿沉降通量的贡献为 $>50\%$, 高于青岛大气 DOP 对 DP 干沉降通量约 40% 的贡献.

大气 P 沉降入海后, 只有溶解态部分可直接被浮游植物吸收利用, 从而影响海洋的初级生产. 夏

季青岛大气 TP 干沉降通量的 $23.2\% \pm 8.2\%$ 是溶解态的. 若大气沉降的 DP 能被海洋浮游植物完全利用, 由 Redfield 比值估算大气沉降的 DP 可支持黄海 $(0.5 \pm 0.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 的浮游植物碳的生产. 据报道黄海的年平均新生产力为 $68.4 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ^[37], 因此夏季大气沉降的 DP 可以支持黄海约 1% 的新生产力. 有研究指出夏季大气 P 的干沉降通量最小, 其他季节通常为夏季的 2~4 倍^[38], 尤其在沙尘天气下^[12, 13], 大气 P 对海洋的输入明显增多. 另外, 大气 P 沉降以湿沉降为主, DIP 的干沉降在总沉降通量中仅占 $< 20\%$ ^[39]. 因此, 本研究估算的大气 P 沉降对海洋初级生产的贡献可能明显低估了其实际贡献, 今后需要进一步对不同季节大气 P 的干、湿沉降通量开展研究才能准确评价大气 P 沉降对海洋初级生产的贡献.

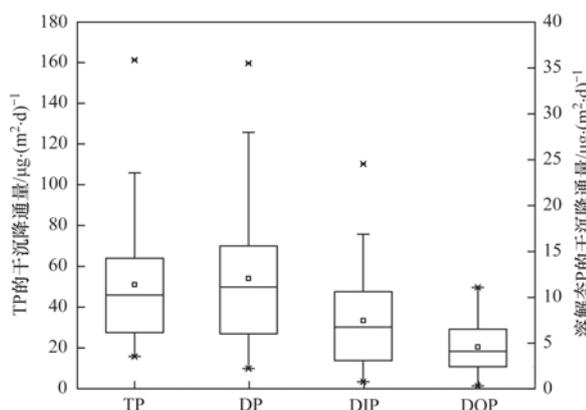


图5 青岛大气不同形态 P 的干沉降通量

Fig. 5 Atmospheric dry deposition fluxes of different forms of P in Qingdao

3 结论

(1) 夏季青岛大气气溶胶中 TP 的浓度为 $15.2 \sim 155.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $49.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 约 30% 的 TP 以溶解态的形式存在, 其中 DIP 的浓度为 $(9.6 \pm 7.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, DOP 的浓度为 $(5.9 \pm 3.6) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 不包括 DOP 贡献的溶解态 P 浓度可能被低估 30%~40%.

(2) 青岛气溶胶中不同形态 P 与微量元素和水溶性离子均存在一定相关关系. TP 主要来源于土壤源, 其贡献为 38%, 其次是农业活动源和工业源, 分别贡献 20% 左右; DIP 的 51% 来自农业活动源的贡献, 燃烧源的贡献为 24%; DOP 主要来自土壤源的贡献, 为 41%, 其次是农业活动源的贡献, 为 27%.

(3) 观测期间, 大气 TP 的干沉降通量为 $(51.7$

$\pm 31.7) \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 其中的 23% 以 DP 的形式沉降入海. 在 DP 的沉降通量中, DOP 贡献了 40%. 大气 DP 的干沉降通量可支持黄海 $(0.5 \pm 0.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 的浮游植物碳的生产, 对新生产力的贡献约为 1%.

参考文献:

- [1] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(2): 563-576.
- [2] Peñuelas J, Poulter B, Sardans J, *et al.* Human-induced nitrogen-phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe [J]. *Nature Communications*, 2013, **4**: 2934.
- [3] 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.
- [4] Anderson L D, Faul K L, Paytan A. Phosphorus associations in aerosols; what can they tell us about P bioavailability? [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 44-56.
- [5] Tipping E, Benham S, Boyle J F, *et al.* Atmospheric deposition of phosphorus to land and freshwater [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(7): 1608-1617.
- [6] Weinberger R, Weiner T, Angert A. Isotopic signature of atmospheric phosphate emitted from coal combustion [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **136**: 22-30.
- [7] Mackey K R M, Roberts K, Lomas M W, *et al.* Enhanced solubility and ecological impact of atmospheric phosphorus deposition upon extended seawater exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(19): 10438-10446.
- [8] Srinivas B, Sarin M M. Atmospheric deposition of phosphorus to the northern Indian Ocean [J]. *Current Science*, 2015, **108**(7): 1300-1305.
- [9] Mackey K R M, Mioni C E, Ryan J P, *et al.* Phosphorus cycling in the red tide incubator region of Monterey Bay in response to upwelling [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, **3**: 33, doi: 10.3389/fmicb.2012.00033.
- [10] 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.
- [11] Kanakidou M, Duce R A, Prospero J M, *et al.* Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, **26**(3): GB3026, doi: 10.1029/2011GB004277.
- [12] Myriokefalitakis S, Nenes A, Baker A R, *et al.* Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean: a 3-D global modeling study [J]. *Biogeosciences*, 2016, **13**(24): 6519-6543.
- [13] Shi J H, Zhang J, Gao H W, *et al.* Concentration, solubility and deposition flux of atmospheric particulate nutrients over the Yellow Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2013, **97**: 43-50.
- [14] Guo L, Chen Y, Wang F J, *et al.* Effects of Asian dust on the atmospheric input of trace elements to the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2014, **163**: 19-27.

- [15] Hsu S C, Gong G C, Shiah F K, *et al.* Sources, solubility, and acid processing of aerosol iron and phosphorus over the South China Sea: East Asian dust and pollution outflows vs. Southeast Asian biomass burning[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2014, **14**(15): 21433-21472.
- [16] Chen Y, Mills S, Street J, *et al.* Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqaba seawater[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D4): D04309, doi: 10.1029/2006JD007858.
- [17] 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.
- [18] Herut B, Collier R, Krom M D. The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(3): 870-878.
- [19] Baker A R, French M, Linge K L. Trends in aerosol nutrient solubility along a west-east transect of the Saharan dust plume [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(7): L07805, doi: 10.1029/2005GL024764.
- [20] Baker A R, Jickells T D, Witt M, *et al.* Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2006, **98**(1): 43-58.
- [21] 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 等. 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[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 38-48.
Zhang R F, Qi J H, Ding X, *et al.* 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 [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 38-48.
- [22] Chen H Y, Fang T H, Presto 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.
- [23] Lim J M, Lee J H, Moon J H, *et al.* Source apportionment of PM₁₀ at a small industrial area using Positive Matrix Factorization [J]. *Atmospheric Research*, 2010, **95**(1): 88-100.
- [24] Paerl H W, Dennis R L, Whitall D R. Atmospheric deposition of nitrogen: implications for nutrient over-enrichment of coastal waters[J]. *Estuaries*, 2002, **25**(4): 677-693.
- [25] Zhao X, Yan X Y, Xiong Z Q, *et al.* Spatial and temporal variation of inorganic nitrogen wet deposition to the Yangtze River Delta Region, China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, **203**(1-4): 277-289.
- [26] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, **28**(8): 1273-1285.
- [27] Wang R, Balkanski Y, Boucher O, *et al.* Significant contribution of combustion-related emissions to the atmospheric phosphorus budget[J]. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(1): 48-54.
- [28] Hudson-Edwards K A, Bristow C S, Cibin G, *et al.* Solid-phase phosphorus speciation in Saharan Bodélé Depression dusts and source sediments[J]. *Chemical Geology*, 2014, **384**: 16-26.
- [29] Nenes A, Krom M D, Mihalopoulos N, *et al.* Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(13): 6265-6272.
- [30] Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, *et al.* Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 116-127, doi: 10.1016/j.marchem.2008.10.003.
- [31] 杨卫芬, 银燕, 魏玉香, 等. 霾天气下南京 PM_{2.5} 中金属元素污染特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(1): 12-17.
Yang W F, Yin Y, Wei Y X, *et al.* Characteristics and sources of metal elements in PM_{2.5} during hazy days in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(1): 12-17.
- [32] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, *et al.* An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **311**(1-3): 205-219.
- [33] 陆炳, 孔少飞, 韩斌, 等. 2007 年中国大陆地区生物质燃烧排放污染物清单[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(2): 186-194.
Lu B, Kong S F, Han B, *et al.* Inventory of atmospheric pollutants discharged from biomass burning in China continent in 2007 [J]. *China Environmental Science*, 2011, **31**(2): 186-194.
- [34] Sholkovitz E R, Sedwick P N, Church T M. Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: empirical estimates for island sites in the North Atlantic [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(14): 3981-4003.
- [35] Kanakidou M, Duce R A, Prospero J M, *et al.* Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, **26**(3): GB3026, doi: 10.1029/2011GB004277.
- [36] Zamora L M, Prospero J M, Hansell D A, *et al.* Atmospheric P deposition to the subtropical North Atlantic: sources, properties, and relationship to N deposition [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(3): 1546-1562, doi: 10.1002/jgrd.50187.
- [37] 李杰, 吴增茂, 万小芳. 黄海冷水团新生产力及微食物网作用分析[J]. *中国海洋大学学报*, 2006, **36**(2): 193-199.
Li J, Wu Z M, Wan X F. Modelling study of the new production and the contribution of the microbial food loop in the Yellow Sea cold water mass [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2006, **36**(2): 193-199.
- [38] 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.
- [39] 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.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-jiang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)