

北京、郑州和深圳三城市空气中气溶胶单颗粒特征的扫描电镜分析

赵承美^{1,2}, 邵龙义¹, 侯 聪¹, 幸娇萍¹, 胡 颖¹, 王文华¹

(1. 中国矿业大学 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 信阳师范学院 城市与环境科学学院, 河南 信阳 464000)

摘要: 分别采集北京、深圳和郑州3个城市气溶胶样品, 使用场发射扫描电镜-能谱仪观察气溶胶单颗粒的显微形貌和元素组成, 并利用图像分析系统对PM_{2.5}的粒径进行了分析。结果表明, 城市气溶胶单颗粒类型以矿物颗粒、烟尘和球形颗粒(飞灰和二次粒子)为主。对比3个城市气溶胶中不同颗粒类型数量百分比发现, 矿物颗粒数量最多的城市是北京, 飞灰和烟尘数量最多的城市是郑州, 而规则矿物颗粒数量最多的城市是深圳。3个城市气溶胶单颗粒的数量-粒径分布均呈单峰分布。深圳气溶胶中颗粒物的粒径相对较小, 其次为郑州、北京。3个城市气溶胶中颗粒物来源不同程度上都受到交通污染源影响, 而燃煤源对北京和郑州气溶胶中颗粒物来源影响仍然不容忽视。

关键词: 气溶胶单颗粒; 场发射扫描电镜; PM_{2.5}; 矿物颗粒; 烟尘; 显微形貌; 粒径分布

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0925-07

Scanning electron microscopic analysis of individual aerosol particle characteristics in three cities of Beijing, Zhengzhou and Shenzhen

ZHAO Cheng-mei^{1,2}, SHAO Long-yi¹, HOU Cong¹, XING Jiao-ping¹, HU Ying¹ and WANG Wen-hua¹

(1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. College of Urban and Environmental Science, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: In this study, aerosol samples were collected in different cities, and morphologies and elemental compositions of individual particles were determined by Field Emission Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (FESEM-EDX). Size distribution of individual particles in FESEM images were further analyzed by an image analysis system. The result shows that mineral, soot, and spherical particles (fly ash and secondary particles) were dominant particles. The quantity proportion of mineral particles of Beijing aerosol was the highest, the amount of fly ash and soot of Zhengzhou aerosol was the highest, and the quantity proportion of regular mineral particles of Shenzhen aerosol was the highest in three cities. Number-size distribution of individual aerosol particles was unimodal in three cities. Particle size of Shenzhen aerosol was relatively small, followed by Zhengzhou, Beijing. Sources of individual aerosol particles of three cities were partly influenced by traffic pollution source, but the effect of coal burning on Beijing and Zhengzhou could not be ignored.

Key words: individual aerosol particle; Field Emission Scanning Electron Microscopy; PM_{2.5}; mineral particles; soot; microscopic morphology; size distribution

收稿日期: 2015-09-02; 修订日期: 2015-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41175109); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB228503)

作者简介: 赵承美(1976-), 男, 副教授, 在读博士, 主要从事大气环境科学研究; 通讯作者: 邵龙义, 教授, E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

$\text{PM}_{2.5}$ 是中国大气污染的首要污染物,近年来多个城市频繁发生的严重霾事件与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度密切相关(Huang *et al.*, 2014; 赵晨曦等, 2014; 赵娜等, 2014)。为了减少 $\text{PM}_{2.5}$ 对气候、环境及人体健康的危害,国务院于2013年9月发布《大气污染防治行动计划》,要求到2017年,全国地级及以上城市可吸入颗粒物浓度比2012年下降10%以上,优良天数逐年提高;京津冀、长三角、珠三角等区域细颗粒物浓度分别下降25%、20%、15%左右,其中北京市细颗粒物年均浓度控制在 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右。我国多数学者对气溶胶中 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究主要集中在颗粒物的浓度、化学成分、来源及二次生成等方面(于娜等, 2009; Zhao *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2013; 郑丹楠等, 2015),所使用的手段为bulk方法技术,得到的分析结果是样品的平均组分信息。单颗粒的粒径大小是表征颗粒物行为的重要参数,单颗粒的微观形貌和化学组成特征可作为判断大气颗粒物来源的证据,目前单颗粒分析技术能够提供颗粒物整体分析技术方法所无法提供的大量信息,如颗粒物的形貌、粒径分布、化学组成及混合状态(内部混合与外部混合)等,同时单颗粒分析所

需的采样时间短,所需的样品量少,这使分析大气颗粒物短期组分的变化更精确(邵龙义等, 2005)。

本研究收集北京、深圳、郑州等3个城市气溶胶样品,使用SEM-EDX观察气溶胶单颗粒的粒径、形貌和化学组成,通过对比分析不同城市气溶胶单颗粒物理化学特性的异同,进一步分析它们的来源,旨在为颗粒物的来源识别、颗粒物的污染防治等方面提供科学依据。

1 实验

1.1 样品采集

采样点分别设置于在北京中国矿业大学综合楼5楼平台、北京大学深圳研究院E栋4楼平台、郑州华北水利水电大学教学楼5楼平台。上述3个采样点样品收集的时间、数量等信息见表1。本次采样所用仪器为美国生产的Minivol便携式 $\text{PM}_{2.5}$ 大气采样器,每个样品采样流量为5 L/min。采样时间为4 h。采样滤膜为孔径0.67 μm 、直径47 mm的聚碳酸脂滤膜(英国Millipore公司生产)。采样期间用美国NK4000气象仪自动记录温度、湿度、气压等气象参数。

表1 样品信息
Table 1 Sample information

样品编号	采样日期	采样时段	平均温度/℃	平均相对湿度/%	平均气压/hPa	$\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
BJ1	2014-11-19	9:00~13:00	10.2	45.3	1 010.2	291
BJ2	2014-11-20	9:00~13:00	8.8	61.2	1 015.4	217
SZ1	2014-10-14	9:00~13:00	28.9	42.7	1 011.4	85
SZ2	2014-10-15	9:00~13:00	31.8	38.7	1 011.4	64
ZZ1	2014-11-13	9:00~13:00	17.2	31.8	1 013.0	88
ZZ2	2014-11-14	9:00~13:00	18.0	24.8	1 010.9	104

注: BJ表示北京样品; SZ表示深圳样品; ZZ表示郑州样品。

1.2 样品分析

首先,将采集的滤膜样品较均匀地部分裁下约0.5 cm×0.5 cm的小块,贴在有导电胶的2.5 cm×2.5 cm铜质金属板上,接着,在真空条件下镀金,然后将镀金样品放入样品台,最后,在低真空状态下使用场发射扫描电镜-X射线能谱仪(Field Emission Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectrometer, 以下简称FESEM-EDX)获取单颗粒的形貌和化学成分,并且每个样品随机选择位置,在相同放大倍数下拍摄10张二次电子图像。获得图像后,使用中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室的显微数字图像粒度分析系统(Leica, UK)对颗粒物进行粒度统计。图像粒度统

计分析的具体步骤详见文献(邵龙义等, 2006)。统计分析中单个颗粒的等效直径=2×(面积/π)^{0.5}。实验所用FESEM-EDX(BCPCAS4800, 日本生产)能够进行B~U范围内元素分析。测试条件为:工作电压15 kV,电流10 μA ,放大倍数为10 000倍。

2 结果与讨论

2.1 不同城市气溶胶单颗粒类型

在FESEM-EDX下,根据颗粒物的形貌和化学成分,识别出北京、深圳和郑州市气溶胶中主要有矿物颗粒、烟尘、球形颗粒(飞灰和二次粒子)、其他颗粒等单颗粒类型,其形貌和能谱如图1所示。

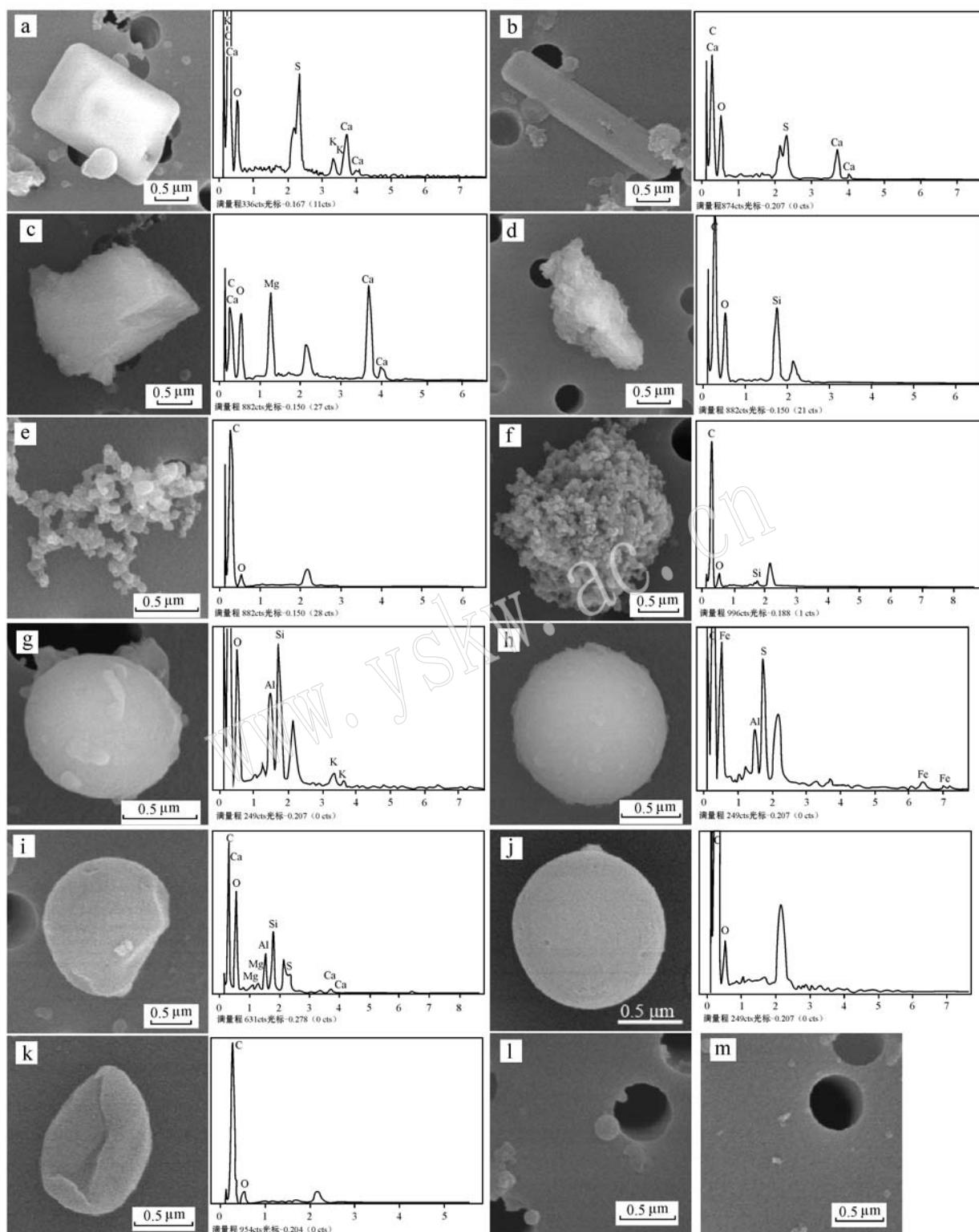


图 1 城市气溶胶中不同颗粒的显微形貌和能谱
Fig. 1 Morphologies and EDX spectra of different particles in urban aerosols

(1) 矿物颗粒

根据颗粒物形态, 矿物颗粒可分为规则状矿物

(图 1a、1b) 和不规则状矿物(图 1c、1d)。根据颗粒物的化学成分, 矿物颗粒可分为富 S、富 Ca 和富 Si 等

矿物。多数学者认为规则矿物颗粒一般是大气的一次污染物经过化学反应形成的二次颗粒,主要是硫酸盐类或硝酸盐矿物(Shao *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010),如图1a、1b中的规则硫酸盐矿物颗粒可能是由方解石与SO₃反应生成的(Mori *et al.*, 1998; Yoshio *et al.*, 2008)。也有学者认为规则硫酸盐矿物颗粒可由建筑尘等污染源排放后在空气中结晶形成,其粒径相对较大(张代洲等,1998; Zhang *et al.*, 1999)。而形状不规则的矿物颗粒主要来源于风沙、建筑扬尘等(邵龙义等,2006),如图1c中富Ca的矿物颗粒和图1d中富Si的矿物颗粒。

(2) 烟尘

城市气溶胶中烟尘通常以聚集的形式存在,称为烟尘集合体。X射线能谱(EDX)分析表明烟尘主要成分是C,有时含有少量的O、S和Si。烟尘集合体从形态上可分为链状(图1e)、蓬松状和密实状(图1f)。不同类型燃烧源排放烟尘集合体的形貌并不完全相同,但燃煤源与燃油源排放烟尘的形貌有些类似(Chakrabarty *et al.*, 2013, Swarup *et al.*, 2013)。根据烟尘集合体形貌和化学成分的变化可分为新鲜的烟尘集合体(图1e)和老化(或吸湿重组)的烟尘集合体(图1f)。其中,新鲜的烟尘集合体指由燃烧源直接排放到大气环境后,形貌保持原状;而老化(或吸湿重组)的烟尘集合体是指空气中新鲜的烟尘集合体在一定的条件下形貌或化学组分发生变化,尤其是含有硫元素或其它成分的烟尘集合体(此种类型烟尘具有一定的吸湿性)变形更加明显,同时吸湿性更强(Busecl and Pósfai, 1999; Ebert *et al.*, 2002)。

(3) 球形颗粒(飞灰和二次粒子)

球形颗粒主要是指扫描电镜下看到的球形、近球形的颗粒,主要是飞灰、二次粒子。城市气溶胶中飞灰形貌以球形颗粒为主,表面相对比较光滑,有时被其它颗粒物覆盖,有时未被其它颗粒物覆盖(图1g)。这种类型的飞灰(成分以Si、Al、O为主)在郑州、北京气溶胶中比较常见,而深圳气溶胶中这种类型颗粒不常见。这说明燃煤排放的PM_{2.5}仍影响着郑州和北京的大气环境质量。也有些球形飞灰表面并不光滑,吸附超细颗粒物或其它污染物(图1h),如进入人体,对人体健康危害更大(邵龙义等,2006)。图1i为变形飞灰,可能是飞灰进入大气环境后受外力作用形成。图1j中的颗粒也呈球形,其成分以C为主,这种颗粒类型在3个城市气溶胶中都可以见

到。气溶胶中有些成分以硫酸盐或硝酸盐为主要成分的球形或近球形颗粒(图1l),一般认为是大气化学反应形成的二次粒子。

(4) 其他颗粒

其他颗粒主要为碳质颗粒(图1k)、超细颗粒(图1m)等。本研究观察到的碳质颗粒可能为生物来源。由于FESEM-EDX无法检测超细颗粒(粒径<100 nm)化学成分,故来源尚不清楚。

2.2 不同城市气溶胶单颗粒数量-粒径分布

数量-粒径分布可以反映不同粒径大小颗粒物出现的频率及所占百分比信息。从3个城市气溶胶单颗粒的数量-粒径分布(图2)可见,3个城市气溶胶单颗粒数量-粒径分布都呈单峰分布,深圳气溶胶中颗粒物的粒径相对较小。将图2中每个样品最高峰值所处的粒径范围与表1中PM_{2.5}质量浓度对比可以看出,PM_{2.5}质量浓度分别为291(BJ1)、217(BJ2)、104(ZZ2)、88(ZZ1)、85(SZ1)和64 μg/m³(SZ2)时,最高峰值所处的粒径范围分别为0.5~0.6、0.4~0.5、0.4~0.5、0.3~0.4、0.3~0.4和0.2~0.3 μm。这表明样品最高峰值所处的粒径范围与PM_{2.5}质量浓度关系密切。PM_{2.5}质量浓度越高,最高峰值所对应的粒径越大,这也就是说PM_{2.5}质量浓度越高,粒径较大的颗粒物出现的频率越高。

2.3 不同城市气溶胶单颗粒数量百分比

北京、深圳和郑州市气溶胶中不同颗粒类型所占数量百分比如图3所示。

由图3可见,北京市气溶胶中3种典型颗粒物在数量上的贡献依次为矿物颗粒>>球形颗粒>烟尘。而2008年北京奥运会(8月)期间PM₁₀中3种典型颗粒物在数量上的贡献依次为球形颗粒(57.38%)>>矿物颗粒(29.38%)>烟尘(13.24%);2008年北京残奥会(9月)期间PM₁₀中3种典型颗粒物在数量上的贡献依次为球形颗粒(67.74%)>>烟尘(16.70%)>矿物颗粒(15.56%),并且北京奥运会期间PM_{2.5}质量浓度要低于残奥会(邵龙义等,2010)。造成球形颗粒数量急剧减少的原因可能是北京市近几年一直致力于主要污染源、污染物减排,如首钢搬迁、集中供暖、民煤改气工程、燃气电厂建设等工程,使燃煤消耗量急剧下降,从而使燃煤源排放颗粒的数量或质量浓度减少。但是,北京市气溶胶中发现部分飞灰,其形貌和化学成分与图1g、1h类似,这表明燃煤源对北京市环境质量的影响仍不容忽视。

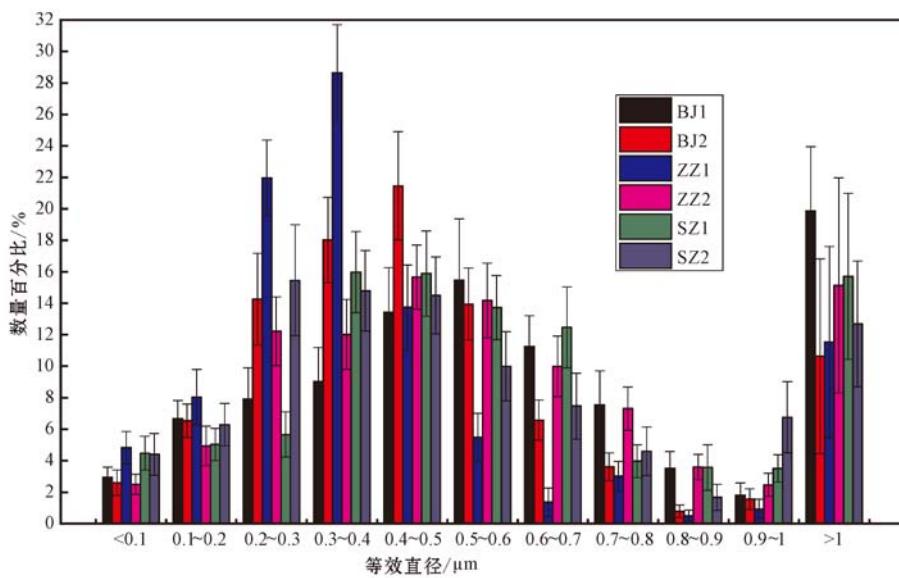


图2 不同城市气溶胶单颗粒的数量-粒径分布

Fig. 2 Number-size distribution of individual aerosol particles in different cities

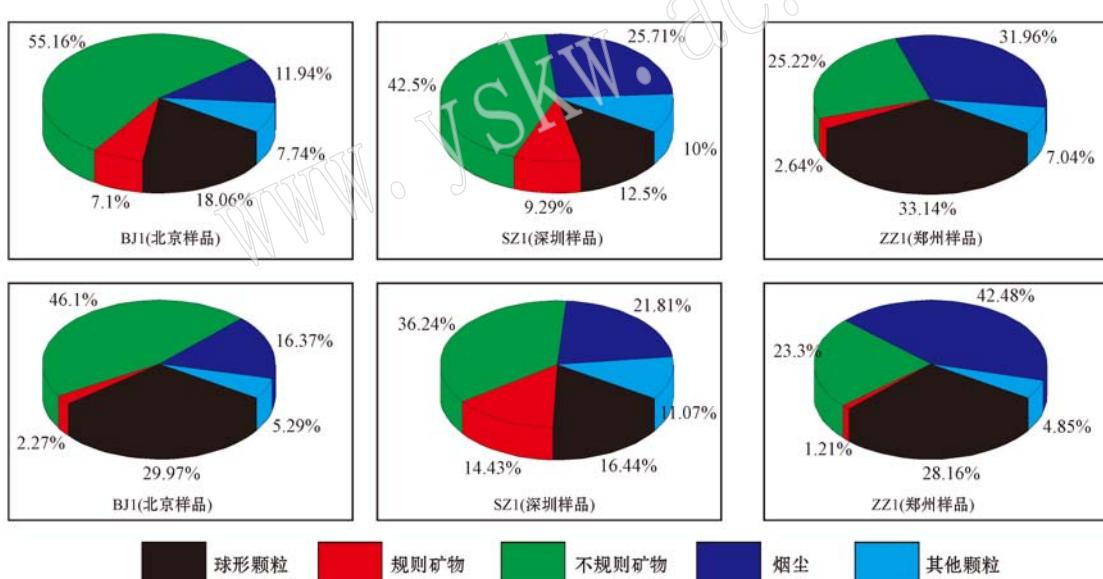


图3 不同城市气溶胶中不同颗粒类型的数量百分比

Fig. 3 Number percentage of different particle types in different cities

深圳市气溶胶中3种典型颗粒物在数量上的贡献依次为矿物颗粒>烟尘>球形颗粒,这与2011年秋季广州市城区PM_{2.5}中3种典型颗粒物在数量上的贡献有些相同(冯茜丹等,2015)。郑州市气溶胶样品(ZZ1)中3种典型颗粒物在数量上的贡献依次为球形颗粒(33.14%)>烟尘(31.96%)>矿物颗粒(27.86%);而郑州市气溶胶样品(ZZ2)中3种典型颗粒物在数量上的贡献依次为烟尘(42.48%)>球

形颗粒(28.16%)>矿物颗粒(24.51%)。但是,郑州市气溶胶中飞灰的比例在3个城市中最多,这表明燃煤源对郑州市环境质量的影响最大。

从图3中还可以看出,北京和深圳气溶胶以矿物颗粒为主,郑州市气溶胶以球形颗粒(ZZ1样品)或烟尘(ZZ2样品)为主;3个城市气溶胶单颗粒中矿物颗粒所占数量百分比最高为北京市,而规则矿物数量百分比最高为深圳市,这暗示规则矿物可

能为二次生成。3个城市气溶胶单颗粒中球形颗粒所占数量百分比最高为郑州,最低为深圳,其原因可能是采样期间郑州和北京已进入采暖季节,市区由于部分采暖还以燃煤为主,而郊区还有很多家庭使用煤作为烹饪、取暖的材料,使燃煤飞灰出现的几率相对较高。

有研究表明,燃煤和机动车尾气是中国城市大气中烟尘的两个最主要来源(邵龙义等,2006)。3个城市气溶胶单颗粒中烟尘所占数量百分比最高为郑州市,依次为深圳、北京,其原因可能是郑州气溶胶中烟尘主要来源于燃煤源,北京和深圳气溶胶中烟尘主要来源于交通污染源。深圳气溶胶中烟尘所占数量百分比要高于北京是由于深圳塘朗山隧道离采样点近,对气溶胶中烟尘贡献较大。由于烟尘是所有大气主要颗粒类型中太阳辐射最强的吸收体,产生强烈的正辐射强迫,并且烟尘能在云形成过程中起着重要作用,形成棕色云,能增强太阳辐射吸收(Buseel and Pósfai, 1999)。因此,我们应更多关注烟尘的来源及其对气候、环境的影响。

3 结论

(1) 扫描电镜下,北京、深圳和郑州气溶胶单颗粒以矿物颗粒、烟尘和球形颗粒(飞灰和二次粒子)为主。

(2) 北京和深圳气溶胶以矿物颗粒为主,郑州市气溶胶以球形颗粒(ZZ1样品)或烟尘(ZZ2样品)为主;3个城市中北京气溶胶中矿物颗粒数量百分比最高,郑州气溶胶中飞灰或烟尘数量百分比最高,深圳气溶胶中规则矿物颗粒数量百分比最高。

(3) 北京、深圳和郑州气溶胶单颗粒的数量-粒度分布呈单峰分布。深圳气溶胶中颗粒物的粒径相对较小,其次为郑州、北京。

(4) 采样期间深圳气溶胶单颗粒数量主要受交通污染源影响,北京和郑州气溶胶单颗粒数量主要受燃煤源和交通污染源共同影响。

References

- Buseel P and Pósfai M. 1999. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment[J]. Proceeding of National Academics Science USA, 96: 3 372~3 379.
- Chakrabarty R K, Arnold I, Francisco D M, et al. 2013. Black and brown carbon fractal aggregates from combustion of two fuels widely used in Asian rituals[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 122: 25~30.
- Ebert M, Inerle-Hof M and Weinbruch S. 2002. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles[J]. Atmospheric Environment, 36: 5 909~5 916.
- Feng Xidan, Ming Caibing, Liu Hui, et al. 2015. Microscopic morphology and size distribution of PM_{2.5} in Guangzhou urban area in Fall 2011[J]. China Environmental Science, 35(4): 1 013~1 018 (in Chinese with English abstract).
- Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 514(7 521): 218~222.
- Li Weijun, Shao Longyi, Wang Zhishi, et al. 2010. Size, composition, and mixing state of individual aerosol particles in a South China coastal city[J]. Journal of Environmental Sciences, 22(4): 561~569.
- Mori I, Nishikawa M, Iwasaka Y, et al. 1998. Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere[J]. Sci. Total Environ., 224: 87~91.
- Shao Longyi, Li Weijun, Xiao Zhenghui, et al. 2008. The mineralogy and possible sources of spring dust particles over Beijing [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 25(3): 395~403.
- Shao Longyi, Liu Junxia, Song Xiaoyan, et al. 2010. Characteristics of pollution and microscopic morphology of atmospheric particulate matter in Beijing during 2008 Olympics and Paralympics [J]. Geoscience, 24(2): 337~344(in Chinese with English abstract).
- Shao Longyi, Yang Shushen, Shi Zongbo, et al. 2005. Individual atmospheric particle analysis: An overview[J]. Journal of Palaeogeography, 7(4): 535~548(in Chinese with English abstract).
- Shao Longyi, Yang Shushen, Shi Zongbo, et al. 2006. A Study on Phsico-chemistry and Bioreactivity of Inhalable Particulates in Urban Air[M]. Beijing: China Meteorological Press(in Chinese with English abstract).
- Swarup C, Claudio M and Kyle G. 2013. Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles[J]. Nature Communication, 4: 1~7.
- Yoshio T, Takuro M, Sadayo Y, et al. 2008. Observation of transformation of calcite to gypsum in mineral aerosols by Ca K-edge X-ray absorption near-edge(XANES)[J]. Atmos. Environ., 42: 6 535~6 541.

- Yu Na, Wei Yongjie, Hu Min, *et al.* 2009. Characterization and source identification urban and suburban sites of Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(2): 243~251(in Chinese with English abstract).
- Zhang Daizhou and Iwasaka Yasunobu. 1999. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996[J]. *Atmospheric Environment*, 33: 3 213~3 223.
- Zhang Daizhou, Zhao Chunsheng and Qin Yu. 1998. Composition and morphology analyses of dust particles[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 18(5): 449~456(in Chinese with English abstract).
- Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* 2013. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 9 953~1 007.
- Zhao Chenxi, Wang Yunqi, Wang Yujie, *et al.* 2014. Temporal and spatial distribution of PM_{2.5} and PM₁₀ pollution status and the correlation of particulate matters and meteorological factors during winter and spring in Beijing[J]. *Environmental Science*, 25(2): 218~317 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Huijia, Che Huizheng, Zhang Xiaoye, *et al.* 2013. Characteristics of visibility and particulate matter (PM) in an urban area of Northeast China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 4: 427~434.
- Zhao Na, Yin Zhicong and Wu Fang. 2014. Characteristics of persistent fog and haze process and its forming reason in Beijing[J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 30(5): 15~20 (in Chinese with English abstract).
- Zhao X, Zhang X, Xu X, *et al.* 2009. Seasonal and diurnal variations of ambient PM_{2.5} concentration in urban and rural environments in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 43 (18): 2 893~2 900.
- Zheng Dannan, Wang Xuesong, Zhou Jun, *et al.* 2015. Formation and transport of PM_{2.5} pollution over Ningbo in January, 2013[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 35(8): 2 378~2 386 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 冯茜丹, 明彩兵, 刘晖, 等. 2015. 2011年秋季广州城区大气PM_{2.5}微观形貌和粒度分布[J]. *中国环境科学*, 35(4): 1 013~1 018.
- 邵龙义, 刘君霞, 宋晓众, 等. 2010. 奥运会及残奥会期间北京市区大气颗粒物污染特征及微观形貌类型[J]. *现代地质*, 24(2): 337~344.
- 邵龙义, 杨书申, 时宗波, 等. 2005. 大气颗粒物单颗粒分析方法的应用现状及展望[J]. *古地理学报*, 7(4): 535~548.
- 邵龙义, 杨书申, 时宗波, 等. 2006. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究[M]. 北京: 气象出版社, 28~54.
- 于娜, 魏永杰, 胡敏, 等. 2009. 北京城区和郊区大气细粒子有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 29(2): 243~251.
- 张代洲, 赵春生, 秦瑜. 1998. 沙尘粒子的成分和形态分析[J]. *环境科学学报*, 18(5): 449~456.
- 赵晨曦, 王云琦, 王玉杰, 等. 2014. 北京地区冬春PM_{2.5}和PM₁₀污染水平时空分布及其与气象条件的关系[J]. *环境科学*, 25(2): 218~317.
- 赵娜, 尹志聪, 吴方. 2014. 北京一次持续性雾霾的特征及成因分析[J]. *气象与环境学报*, 30(5): 15~20.
- 郑丹楠, 王雪松, 周军, 等. 2015. 2013年1月宁波市PM_{2.5}污染的形成过程与传输规律[J]. *环境科学学报*, 35(8): 2 378~2 386.