

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周峰, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239)	
《环境科学》征稿简则 (4369)	
信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究

顾丽军¹, 杨毅^{1*}, 刘敏¹, 聂明华¹, 李涛¹, 侯立军²

(1. 华东师范大学地理系, 教育部地理信息科学重点实验室, 上海 200062; 2. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 利用切向流超滤技术(CFUF)分离出长江口滨岸及近海水体中的胶体, 并对其稳定性和物质组成进行了定量分析. 结果表明, XP 和 WSK 胶体的尺寸和 Zeta-电位随 pH 的升高而减小, XP、WSK 胶体的等电点分别出现在 pH < 2、pH = 3.8; 所采水样的胶体有机碳(COC, $M_r 1 \times 10^3 \sim 1 \mu\text{m}$)浓度为 7.7 ~ 35.7 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 占总溶解有机碳(DOC)的 7.1% ~ 41.7%; 三维荧光光谱(3DEEM)分析发现研究区出现类色氨酸荧光峰、类紫外富里酸荧光峰和类腐殖质荧光峰; 胶体态 Na、Mg、K、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 平均分别占溶解态的 0.33%、5.7%、0.975%、1%、7.2%、7%、11.9%、15.7%、5.5%、10.5%、11.3%. Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 与 COC 的结合能力大于 Na、Mg、K、Ca. 相关分析表明, 胶体的尺寸、DOC、真溶解有机碳(UOC)与盐度呈负相关, COC 与盐度无线性关系, 胶体态痕量金属(Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Ni)总浓度与 COC 呈线性关系.

关键词: 长江口; 胶体; 胶体有机碳; 荧光物质; 痕量金属

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4195-09

Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem

GU Li-jun¹, YANG Yi¹, LIU Min¹, NIE Ming-hua¹, LI Tao¹, HOU Li-jun²

(1. Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, Department of Geography, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Cross-flow ultrafiltration (CFUF) technique was applied for isolating colloids from waters in the Yangtze estuarine and coastal ecosystem. The stability and physicochemical properties of colloids were analyzed quantitatively. Colloidal size and Zeta-potential at XP and WSK station decreased with the increasing pH, and reached the point of zero charge at pH < 2 and pH 3.8, respectively. The colloidal organic carbon (COC) concentration in the collected samples was 7.7-35.7 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, occupying 7.1% - 41.7% of the total dissolved organic carbon (DOC). Three-dimensional excitation/emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM) was used to analyze the samples and the results showed tryptophan-like fluorescence peaks, UV fulvic-like fluorescence peaks and humic-like fluorescence peaks. Concentrations of colloidal Na, Mg, K, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn and Ni accounted for 0.33%, 5.7%, 0.975%, 1%, 7.2%, 7%, 11.9%, 15.7%, 5.5%, 10.5% and 11.3% of the dissolved phase in average, and the binding capacity of Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni with COC was generally higher than that of Na, Mg, K, Ca. There were significant correlations between colloidal size and salinity, between DOC and salinity, and between UOC and salinity, but no linear relationship between COC and salinity was found. The total concentration of trace metals (Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni) and COC showed a linear relationship.

Key words: Yangtze estuary; colloids; colloidal organic carbon; fluorescence materials; trace metals

早期的水环境研究通常利用 0.45 μm 的滤膜将水样分离成悬浮颗粒相和溶解相, 忽略了胶体的存在. 天然水体中的胶体通常是指至少一维尺寸介于 1 nm ~ 1 μm 的无机物和有机物^[1,2]. 其中, 无机物包括铁、锰的氧化物及氢氧化物、黏土矿物、硫化物和碳酸盐等; 有机物包括腐殖质、多糖、蛋白质和生物活体(如细菌和病毒)^[3~5]. 水体中的胶体具有不稳定性, 易发生微观形貌的改变、聚合以及沉降^[1]. 由于它们数量大、种类丰富和比表面积巨大, 表面附着了大量的活性基团. 这些活性基团可

与水体中的营养物、痕量金属和污染物等发生强烈的吸附和络合作用^[6~8]. 同时, 胶体又影响着水体中元素在颗粒态和溶解态的迁移, 即“胶体泵”过程^[9]: 一方面, 胶体与水中的污染物结合, 聚集并发生沉降, 有利于水体的净化; 另一方面, 胶体从团聚

收稿日期: 2013-03-12; 修订日期: 2013-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271473, 40901256); 中央高校基本科研业务费专项; 华东师范大学大型精密仪器设备开放基金项目

作者简介: 顾丽军(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境中胶体的行为, E-mail: lijungu1214@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yyang@geo.ecnu.edu.cn

态分散进入水中并发生迁移,增强污染物的活性.因此,胶体在污染行为、毒理和生物有效性方面起到非常重要的作用^[10~13].随着大量的工程纳米颗粒物被广泛应用于材料、化工、医药和商业用途等,这些纳米颗粒物自身的生物有效性和潜在的环境危害也备受关注.

河口是陆海的过渡地带,其复杂的水动力条件和非均相物质之间的交互作用对有机碳、微量元素的分布和循环产生了深刻影响^[14].对河口和近岸水体中痕量金属的研究表明,胶体可与微量金属发生相互作用,进而控制微量金属的分布、迁移转化和生物有效性^[15~22].长江口是全球的重要河口之一,随着经济的高速发展和人口的迅速增长,生态环境发生了巨变.胶体作为水体中污染物、痕量金属及微生物的重要载体,其研究对深入认识水环境中污染物和痕量金属的迁移转化具有很深远的意义.但目前对长江口水体中胶体的稳定性、化学组成和痕量金属的研究鲜有报道.本研究以长江口水体中胶体为对象,对河口滨岸带和近海区 16 个采样点中胶体稳定性、胶体态有机碳、荧光物质和金属的分布进行分析,以了解该区域水环境中胶体的分布和理化性质.

1 材料与方法

1.1 取样和预处理

水样采集于 2011 年 4 月,站位包括长江口滨岸带的 YY(寅阳)、DXG(大兴港)、XP(浒浦)、LHK(浏河口)、WSK(吴淞口)、BLG(白龙港)和 LC(芦潮港)及海域的 S1~S9 站位.具体站位分布如图 1 所示.水样盐度、pH 当场测定,并采集表层水样,用不锈钢桶盛装后立即带回实验室,利用 450℃ 预灼烧的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜(直径 293 mm,孔径为 1 μm)在全不锈钢过滤器上过滤,过滤液转入棕色玻璃储样瓶中.滤膜经冷冻风干,称重,用于计算水中的悬浮颗粒物(Suspended particulate material, SPM)浓度,再利用切向超滤器(Pellicon, Millipore)将 25 L 过滤液经过再生纤维素滤膜包(相对分子质量为 1×10^3),最后将浓缩液精确保留至 1 L,停止超滤.将过滤液($<1 \mu\text{m}$,溶解相)、截留液($1 \times 10^3 \sim 1 \mu\text{m}$,胶体溶液)、超滤液($<1 \times 10^3$,真溶解相)置于 -4°C 密封保存待分析.

1.2 有机碳的测定和胶体有机碳的计算

利用总有机碳分析仪(TOC-V,日本岛津公司)同步测定所采水样中过滤液、截留液和超滤液的有

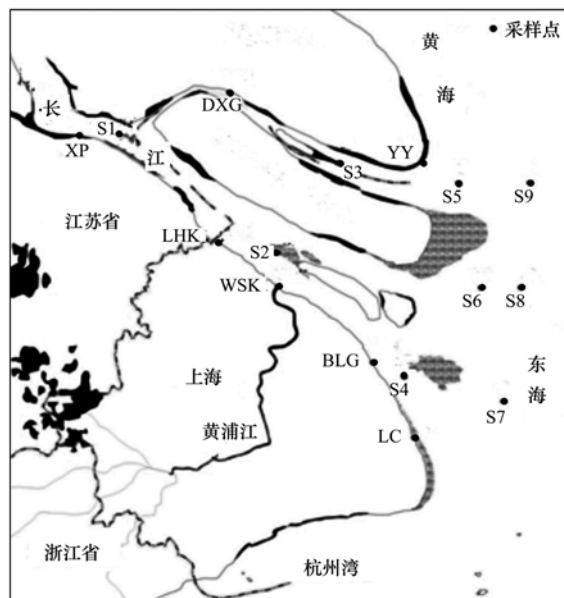


图 1 长江口滨岸及近海采样站位示意

Fig. 1 Sampling stations along the Yangtze estuarine and the coastal ecosystem

机碳浓度,分别定义为 c_{DOC} 、 c_{ROC} 、 c_{UOC} . 切向超滤过程中样品的有机碳回收率 $[R, \%]$ 见公式(1).

$$R = 100 \times [(F - 1) \times c_{\text{UOC}} + c_{\text{ROC}}] / (F \times c_{\text{DOC}}) \quad (1)$$

式中, F 指浓缩系数,设定为 25. 原水样中的胶体有机碳浓度 c_{COC} 可通过公式(2)得到,

$$c_{\text{COC}} = (c_{\text{ROC}} - c_{\text{UOC}}) / F \quad (2)$$

1.3 粒度与 Zeta 电位分析

利用激光粒度仪与 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano ZS90, Malvern)测定胶体的尺寸和 Zeta 电位. 设定温度 25°C , 样品连续测定 3 次,取均值. pH 值通过 pH 计(PHS-3C, 雷磁)测定.

以 XP 和 WSK 为例,运用其胶体原溶液,通过加入 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液的 pH 值($2.0 \sim 12.0$),观察胶体粒子的尺寸和 Zeta 电位的变化.

1.4 三维荧光光谱分析

胶体溶液的三维荧光光谱由日本日立公司生产的 F-4500 型荧光分光光度计测定. 其中 PWT 电压:700V;激发和发射夹缝宽度均为 5 nm;扫描波长范围: E_x 为 $220 \sim 400 \text{ nm}$, E_m 为 $250 \sim 550 \text{ nm}$;响应时间:2 s;扫描速度:1200 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$;扫描光谱仪器自动校正. 室温下,样品装入 1 cm 石英荧光样品池后上机测定.

1.5 金属元素的分析

本研究采用 ICP-OES 分析仪(710-ES, Varian

America)测定过滤液、截留液和超滤液液中 Na、Mg、K、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 的浓度. 根据原胶体溶液的盐度大小,样品上机前用质量分数为 5% 的硝酸(分析纯)稀释 2~15 倍. 不同的样品测试过程中,分别用质量分数为 10% 的硝酸和 Milli-Q 超纯水清洗仪器.

实验采用标准曲线(线性)法,并用混合标准储备液逐级稀释得到 500、100、50、20 和 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液. 样品测试时,Na、Mg、K 和 Ca 的测定采用空白(Milli-Q 超纯水)和浓度分别为 500、100 和 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液做工作曲线,Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn 和 Ni 的测定采用空白和浓度分别为 50、20 和 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液做工作曲线. 试剂空白中各元素背景值则极低(低于样品中浓度的 0.1%),且测定的元素浓度经过试剂空白的校正后,按照稀释比计算得到过滤液、截留液和超滤液中所有元素的浓度. 随机选取部分样品做 3 个平行样进行实验,其相对标准偏差均小于 10%.

仪器工作参数:条件组为(所有谱线共享同一条件组)功率 1.0 kW,等离子气 15.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流量 1.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化器 2.0×10^5 Pa,一次读数 5 s,稳定时间 15 s;样品导入为进样 30 s,清洗时间 10 s,泵速 15 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$;各次读数 3;相关系数限定值 0.900.

2 结果与讨论

2.1 水样的理化性质

如表 1 所示,研究区中盐度差异大,变化范围为 0.2‰~28.3‰;滨岸带 YY 盐度最高,其次是 LC、DXG. 同时,因南北支分流比不同(南支远大于北支),南支盐度明显低于北支;海域除口内 S1、S2,其余采样点盐度均高于滨岸带. 研究区 pH 变幅较小,均值为 7.86,海域区 pH 要略高于滨岸带. 而海域的悬浮颗粒物(SPM)浓度要低于滨岸带;研究表明长江口最大悬浊带附近 SPM 浓度 $>100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此区域外 SPM 浓度有所降低^[21],本研究中海域 S6 和 S7 位于最大悬浊带,SPM 浓度偏大;滨岸带 WSK 和 BLG 位于排污口,并处于最大悬浊带附近,因此 SPM 浓度偏大且大于最大悬浊带,泥沙积聚作用显著造成 DXG 的 SPM 浓度也偏高.

2.2 溶解有机碳的分布

溶解有机碳的回收率是检验超滤过程中质量平衡的依据,当 $R<100\%$ 时,表明超滤过程中有机碳有损失;反之,则表明分离过程中有污染. 本实验

中样品的回收率在 54.9%~112.1% 之间(表 2),平均为 96.2%. 除 S9 略低外,切向超滤过程中无显著的有机碳污染或损失,表明切向流超滤可以有效地分离和富集胶体.

表 1 长江口采样站位的位置及水体的理化性质
Table 1 Sampling location and physicochemical properties

of waters in Yangtze estuary				
站位	位置	盐度 /‰	pH	SPM / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
YY	121°56'E, 31°43'N	28.3	7.71	470.0
DXG	121°20'E, 31°52'N	19.2	7.63	2 241.2
XP	112°54'E, 31°45'N	0.2	7.30	46.1
LHK	121°14'E, 31°31'N	0.5	7.41	298.3
WSK	121°29'E, 31°22'N	0.3	7.65	1 097.0
BLG	121°45'E, 31°14'N	1.8	7.54	3 198.7
LC	121°51'E, 30°51'N	19.5	7.78	323.3
S1	121°03'E, 31°42'N	0.2	8.19	145.7
S2	121°24'E, 31°30'N	0.3	8.04	94.7
S3	121°30'E, 31°42'N	23.6	8.01	31.3
S4	121°51'E, 31°12'N	2.4	8.07	33.7
S5	122°03'E, 31°34'N	24.8	8.14	40.7
S6	122°06'E, 31°21'N	3.6	8.19	124.0
S7	122°18'E, 30°54'N	27.7	7.94	148.0
S8	122°24'E, 31°15'N	26.2	8.04	38.7
S9	122°27'E, 31°33'N	25.4	8.04	71.7

由表 2 可见, c_{DOC} 在 50~158.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均为 103.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,最高和最低值分别在滨岸带 XP 和 LC,海域的 c_{DOC} 相比滨岸带地区略高; c_{UOC} 在 33.3~150 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均为 79.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,最高和最低值分别在 XP 和 S5, c_{UOC} 分布与 c_{DOC} 相似; c_{COC} 偏低,在 7.7~35.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均为 18.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,最高和最低值分别在滨岸带 WSK 和 DXG,海域的 c_{COC} 相对滨岸带偏高; c_{COC} 占 c_{DOC} 的比例为 7.1%~41.7%,平均为 19.6%,最高值出现在 S5,其分布与 c_{COC} 相似.

如图 2 所示为盐度与有机碳的关系. 可看出,本研究区盐度与溶解有机碳存在一定的负相关关系,与真溶解有机碳呈显著的负相关关系. 盐度与有机碳的相关性表明有机碳的分布受水文结构的控制. 世界上的许多河口都发现了溶解有机碳与盐度较好的线性关系^[23, 24],且对赤道太平洋^[25]和北太平洋^[26]溶解有机碳的分布研究表明盐度、水温等物理参数对溶解有机碳的分布具有重要影响. 另外,本研究中胶体有机碳随盐度的增大有降低趋势,但两者并无显著相关关系.

与其它水体相比,COC 含量低于太湖(149~171 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、黄河(189 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),与缅甸湾

表 2 长江口水样中不同形态的有机碳分布

站 位	c_{DOC}	c_{ROC}	c_{UOC}	c_{COC}	$c_{\text{COC}}/c_{\text{DOC}}$	$R/\%$
	$/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\%$	
YY	58.3	366.7	41.7	13.0	22.3	93.8
DXG	108.3	275.0	83.3	7.7	7.1	84
XP	158.3	458.3	150.0	12.3	7.8	102.6
LHK	108.3	641.7	75.0	22.7	20.9	90.2
WSK	150.0	1 008.3	116.7	35.7	23.8	101.6
BLG	75.0	458.3	66.7	15.7	20.9	109.8
LC	50.0	275.0	41.7	9.3	18.7	102.1
S1	125.0	550.0	100.0	18.0	14.4	94.4
S2	141.7	733.3	133.3	24.0	16.9	111
S3	83.3	733.3	66.7	26.7	32.0	112.1
S4	100.0	550.0	83.3	18.7	18.7	102
S5	58.3	641.7	33.3	24.3	41.7	98.9
S6	100.0	641.7	75.0	22.7	22.7	97.7
S7	91.7	366.7	75.0	11.7	12.7	94.5
S8	100.0	641.7	66.7	23.0	23.0	89.7
S9	150.0	458.3	66.7	15.7	10.4	54.9
平均	103.6	550.0	79.7	18.8	19.6	96.2

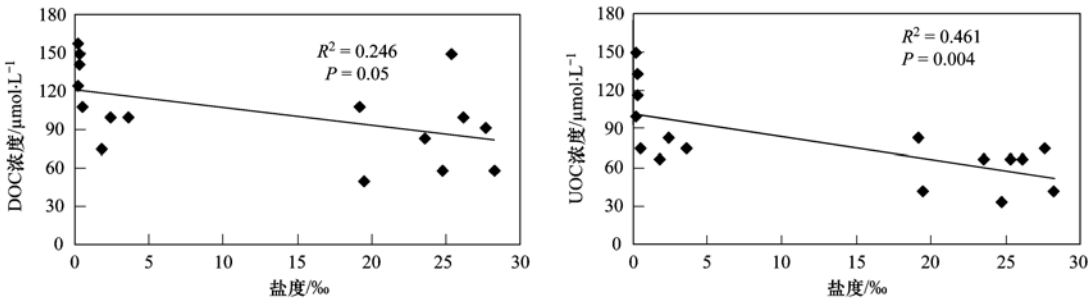


图 2 盐度与有机碳的关系

Fig. 2 Relationship between salinity and organic carbon

(11.7 ~ 28.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、罗纳河口 (7.4 ~ 43.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) COC 含量相当; c_{COC} 占 c_{DOC} 的比例高于太湖 (8.1% ~ 22.1%)、珠江河口 (2.5% ~ 32.7%)、罗纳河口 (8.2% ~ 30.4%), 低于黄河 (81.7%)、南黄海 (6.8% ~ 56.6%) [8, 27 ~ 30].

2.3 pH 和盐度对胶体尺寸和 Zeta 电位的影响

由图 3 可见,天然水体中胶体的尺寸和 Zeta 电位随 pH 的增大而减小,仅在强碱条件下 ($\text{pH} > 10$)

WSK 胶体尺寸和 Zeta 电位出现增加趋势. 表明天然水体中胶体的稳定性符合 DLVO 理论,而且随着 pH 的增大,胶体粒子趋于稳定. 本研究中还发现 XP 胶体的等电点出现在 $\text{pH} < 2$, WSK 胶体的等电点出现在 $\text{pH} = 3.8$.

运用激光粒度仪对不同采样点胶体的尺寸进行表征,并对其与盐度进行相关分析表明,两者呈显著的正相关(图 4),说明胶体在高盐度条件下发生聚

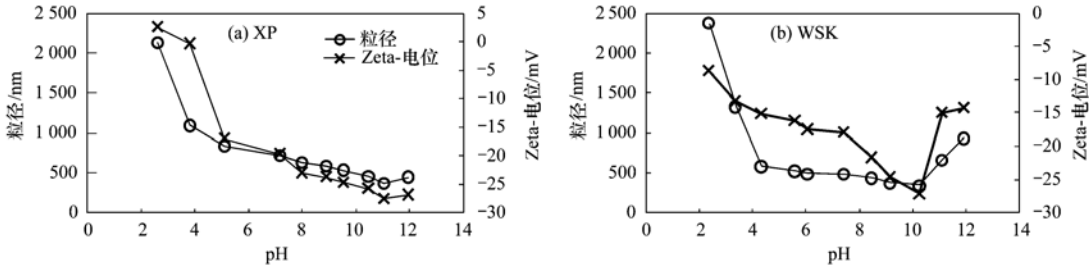


图 3 天然水体中胶体的尺寸与 Zeta 电位随 pH 的变化

Fig. 3 Variation of natural aquatic colloidal size and zeta potential as a function of pH

集并转化成大颗粒. 暗示了研究区胶体的聚集行为和稳定性主要受控于盐度. 该结果与已有的研究结论相一致^[31, 32].

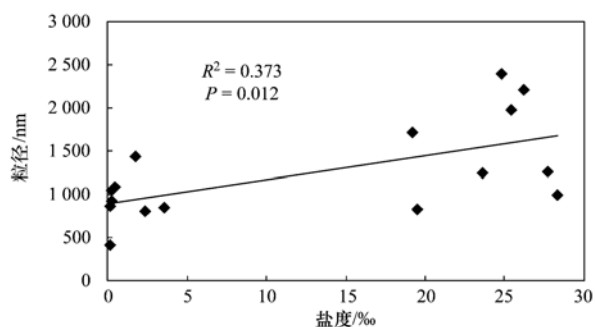


图4 长江口水体中胶体的尺寸与盐度的关系

Fig. 4 Relationship between aquatic colloidal size and salinity in Yangtze estuary

2.4 胶体态荧光有机物

研究表明, 3DEEM 可应用于区分溶解有机质的来源及组成. 一般认为类富里酸荧光可以指示陆源输入, 类蛋白荧光(包括类色氨酸荧光和类酪氨酸荧光)可以反映生物活动来源和人为活动的干扰, 其强度可以指示河流受污染的程度或水体内部的微生物活动^[33~35]. 还有研究发现受生活污水影响的河流会同时出现类富里酸荧光峰和类蛋白质荧光峰, 类富里酸荧光(包括类紫外/类可见光富里酸荧光)与腐殖质结构中的羰基和羧基有关, 类蛋白荧光与溶解有机质中的芳环氨基酸结构有关^[34, 36, 37].

对胶体进行 3DEEM 分析可以看出不同站位都出现了类色氨酸荧光峰(图 5), WSK 位于排污口, 类色氨酸荧光强度最大(1374), 其次是 S1(628.1),

暗示了 S1 水体受到了一定程度的污染, 其余站位类色氨酸荧光强度较低. WSK 还出现了强度更高的类紫外富里酸荧光峰(1850), YY 也有发现, 但荧光强度较低, 表明 WSK 和 YY 水体中都不同程度的汇入了生活污水, 污染物中含有芳环类. 除 S4 外, 上述采样点都出现了类腐殖质荧光峰, 其中 WSK 荧光强度(452.1)最高, 其次为 S1(327.6), 其余采样点类腐殖质荧光强度都较低, 暗示了胶体中存在不同浓度的含羰基和羧基的腐殖质类物质.

2.5 金属元素的分布

2.5.1 金属元素的浓度分布

胶体态金属的浓度 $c_c = (c_r - c_u)/F$, 金属元素的回收率 $R/\% = 100 \times (c_u + c_c)/c_p$ ^[21], 式中 c_p 、 c_r 、 c_u 分别表示过滤液、截留液、超滤液中金属元素的浓度. 长江口水体中溶解相、胶体相金属浓度和回收率见表 3 和表 4. 本研究的切向超滤过程中元素的回收率为 59.2% ~ 108.5%, CFUF 分离方法有效.

长江口溶解态常量金属的浓度比痕量金属高 3 ~ 4 个数量级, 其中溶解态 Na 浓度最高, 其次是 Mg、K、Ca. 溶解态痕量金属浓度为 0.02 ~ 489.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe 浓度最高, 其次是 Mn, Co 浓度最低. 空间分布上, YY 和 LC 的溶解态常量金属浓度高于其它站位; S3、S4 和 S6 的溶解态痕量金属浓度相对较高, 滨岸带的溶解态痕量金属平均浓度略高于海域.

胶体态常量金属的浓度为 2.9 ~ 14 463 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 1 681 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其分布与溶解态相

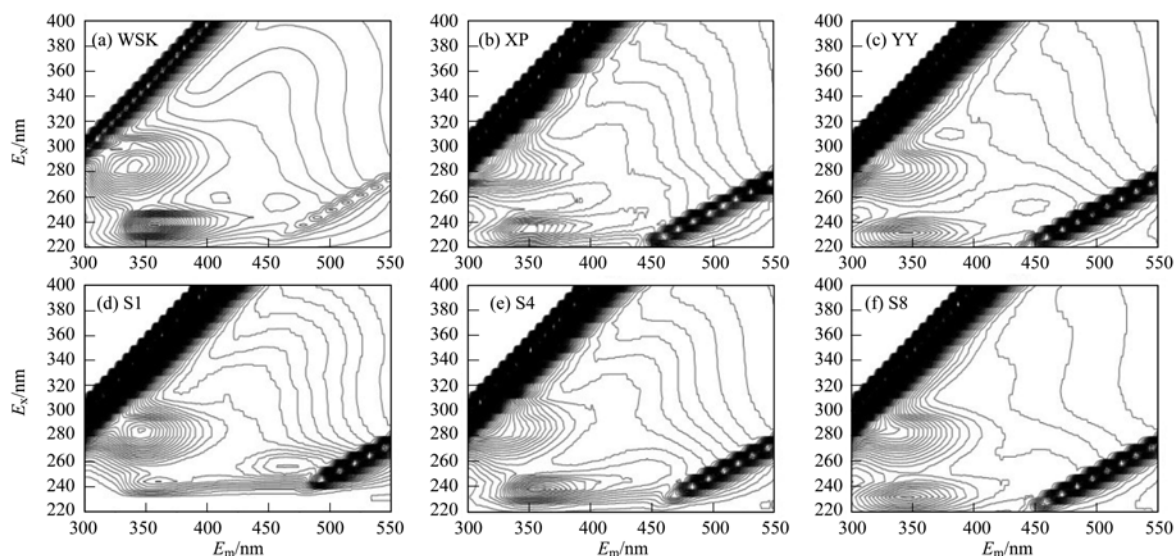


图5 长江口水体中胶体的三维荧光光谱

Fig. 5 3DEEMs of aquatic colloids in Yangtze estuary

似. 胶体态痕量金属的浓度为 0.003 ~ 19.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 1.88 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对于溶解态低 3~4 个数量级. 胶体态痕量金属的平均浓度大小为 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Li} > \text{Cr} > \text{Co}$. 空间分布上, 胶体常量金属的浓度为 S9 最高, 其次是 YY; WSK 的胶体态痕量金属浓度远高于其它站位, 其次是 S3.

胶体态常量金属 Na、Mg、K、Ca 占溶解态的比例平均值分别为 0.33%、5.7%、0.98% 和 1%, 而胶体态痕量金属 Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 占溶解态的比例平均值分别为 7.2%、7%、11.9%、15.7%、5.5%、10.5%、11.3%, 可见痕量金属与胶体的结合

能力要高于常量金属. 胶体态 Fe 和 Cu 占溶解态的比例相比其他元素偏高, 与其它关于河口金属的研究相一致^[16, 17, 38, 39]. 此外, WSK 的胶体态痕量金属占溶解态的比例很高, 范围为 58% ~ 82.1%, 表明胶体与痕量金属能发生很强烈的相互作用.

从图 6 可以看出, 胶体态 Fe 和 Mn 与 COC 呈显著的正相关, 这与对其他河口痕量金属的分布研究相一致^[19], 可能和 Fe、Mn 与胶体有机配位体的强烈络合有关. 同时, 本研究中总胶体态痕量元素浓度与 COC 呈正相关, 表明长江口水体中胶体态痕量金属的行为主要与有机胶体相关.

表 3 长江口水体中常量金属的浓度分布/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Distribution of concentrations of normal metals in Yangtze estuary/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

站位	Na			Mg			K			Ca		
	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$
YY	2 751 452.0	11 680.7	101.8	396 718.6	657.1	62.9	280 107.0	4 096.5	104.7	295 855.5	1 360.5	97.5
DXG	2 168 304.2	3 211.4	99.5	413 483.4	324.7	61.1	78 115.9	4 881.8	107.9	91 970.9	4 537.2	105.4
XP	33 077.8	47.7	100.3	6 474.4	47.2	73.8	3 098.0	9.3	98.1	24 360.7	203.5	95.3
LHK	134 611.1	128.6	99.3	11 475.5	35.7	103	6 476.3	10.1	106.7	40 253.9	15.5	99.9
WSK	76 439.6	74.5	100	4 124.1	3 301.9	91.1	6 156.3	49.6	103.8	36 088.0	315.8	105.2
BLG	480 995.4	1 769.7	97.1	50 371.1	549.9	82.9	22 429.8	149.3	91.9	42 273.3	623.3	102.4
LC	2 737 165.8	2 683.2	87.2	350 917.9	307.5	99.7	289 376.0	165.3	86.8	302 515.4	121.5	89.1
S1	29 124.7	147.5	102.6	12 557.7	133.7	95.3	2 843.5	21.4	107.6	52 955.2	711.3	82
S2	79 518.6	186.6	90.1	14 321.7	48.9	96.2	5 303.4	2.9	94.8	48 896.4	437.4	63.9
S3	1 108 653.1	8 428.4	96.9	511 765.0	1 360.0	72.7	269 485.9	3 455.7	85.1	163 670.4	961.9	96.7
S4	412 254.2	1 248.7	94.4	53 700.4	209.5	89	27 122.5	75.0	94	43 579.3	479.5	91.7
S5	1 163 905.3	2 347.0	95.5	208 342.1	6 361.9	99.8	259 112.2	42.2	94.7	182 291.4	414.4	87
S6	529 681.9	1 203.3	96.1	73 715.9	499.7	89.3	38 042.1	243.9	88.2	54 076.2	11.9	97.6
S7	1 133 474.7	636.9	104.2	392 246.4	3 524.6	77.7	247 896.9	649.5	100.3	163 579.5	541.0	101
S8	1 103 363.6	2 593.1	108.5	363 209.3	4 003.9	75.9	281 301.7	811.2	96.3	186 396.1	1 850.4	99.1
S9	1 062 832.6	14 463.6	78.3	396 389.3	102.9	60	216 973.0	5 058.0	65.2	149 796.9	2 941.4	76.2

表 4 长江口水体中痕量金属的浓度分布¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Distribution of concentrations of trace metals in Yangtze estuary/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

站位	Co			Cr			Cu			Fe			Li			Mn			Ni		
	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$	c_p	c_c	$R/\%$
YY	17.9	0.48	67.4	9.0	0.46	98.2	—	—	—	322.2	4.41	75.6	42.0	2.14	75.7	29.2	0.8	85	58.4	0.07	66.1
DXG	45.3	0.88	81.5	56.8	0.64	87.5	184.6	3.13	79.6	13.7	8.98	81.6	53.2	2.23	93.3	—	—	—	45.5	0.42	64
XP	0.9	0.04	81	2.1	0.01	91.3	10.0	0.16	94.4	35.3	0.48	79.3	3.8	0.02	84.6	1.3	0.02	95.5	3.1	0.02	76.7
LHK	1.1	0.02	100.9	4.1	0.03	99.9	20.2	0.27	88.9	86.5	3.18	96.9	6.3	0.03	93.5	10.0	0.72	97.8	4.2	0.18	72.3
WSK	1.9	1.56	96.7	1.9	1.31	95.1	8.4	6	103.8	33.7	19.56	74.3	4.8	3.21	82.8	20.2	14.86	91.6	4.8	3.46	74.7
BLG	1.9	0.13	105.3	5.8	0.19	93.2	5.6	1.3	104.1	—	—	—	17.1	0.08	75.8	—	—	—	43.0	0.06	87.9
LC	30.9	0.44	78.5	71.4	1.39	90.7	67.2	0.11	59.2	137.6	0.45	70.4	90.5	1.09	100.9	—	—	—	47.0	3.55	74
S1	3.1	0.15	93.5	10.3	0.09	95.7	17.8	2.12	105.7	40.0	13.96	96.5	18.0	0.07	97.8	5.9	1.33	74.3	1.6	1.28	107.8
S2	3.3	0.02	91.5	6.0	0.003	99.1	16.7	0.61	88.7	45.9	4.92	74.4	10.4	0.11	92.9	2.1	0.44	90.2	5.6	0.15	68.1
S3	71.8	0.93	88.4	179.5	0.76	93.8	—	—	—	71.9	18.41	108.4	167.9	0.2	91	183.9	9.25	103.5	118.9	1.53	70.2
S4	2.6	0.01	80.2	1.2	0.06	78.7	20.9	0.79	98.3	489.5	4.02	98.6	16.8	0.02	95.2	155.9	1.16	99.7	30.4	0.27	82.9
S5	16.8	0.16	69.6	3.6	0.51	77.4	—	—	—	—	—	—	65.1	0.8	62	19.4	0.11	65.5	44.6	0.29	75.3
S6	4.6	0.03	77.5	2.8	0.04	76.7	16.0	0.09	86.9	483.4	2.89	98.3	18.9	0.07	92.3	167.8	0.06	91.4	22.9	0.04	82.4
S7	32.7	0.21	88.7	16.2	0.06	61.6	—	—	—	83.0	2.09	83.3	56.6	0.6	82.2	23.0	0.04	73.2	63.6	1.66	70
S8	12.6	0.49	60.8	9.4	0.09	96.1	—	—	—	68.3	8.34	67.2	59.1	0.93	86.5	28.1	0.18	97.8	43.9	0.11	94.1
S9	4.4	0.05	72.8	—	—	—	—	—	—	194.38	4.65	74.4	49.8	1.66	66	50.2	0.36	95.7	45.0	2.89	86.7

1) “—”表示未检出,下同

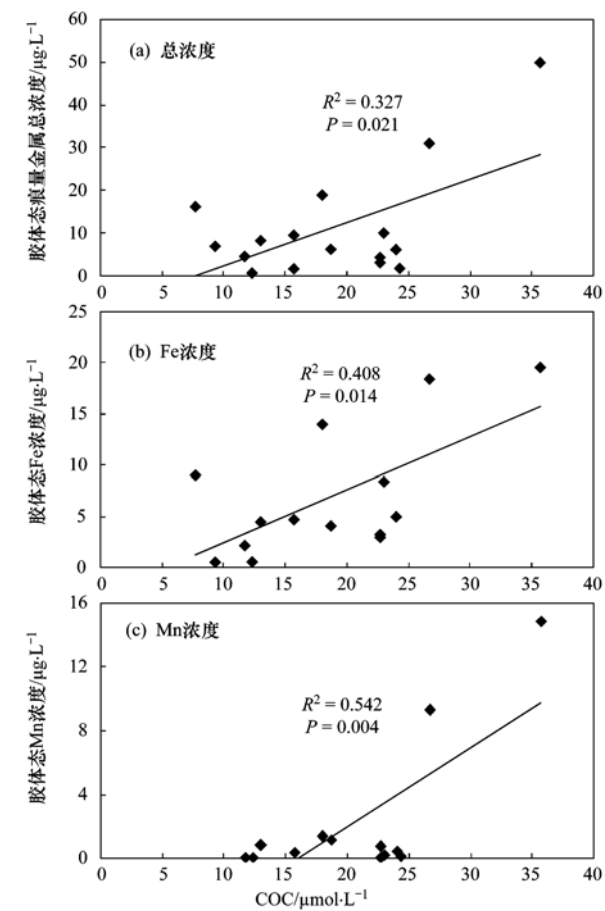


图6 胶体态痕量金属与COC的关系
Fig. 6 Relationships between colloidal metal and COC

表5 长江口水体中痕量金属在胶体有机碳和真溶解有机碳之间的分配系数

Table 5 Distribution of coefficients of trace metals between COC and UOC in Yangtze estuary											
站位	Na	Mg	K	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni
YY	0.013 4	0.008 5	0.045 4	0.015 2	0.133 3	0.175 9	—	0.059 2	0.231 3	0.107 0	0.005 8
DXG	0.016 1	0.013 9	0.665 2	0.531 0	0.264 4	0.141 1	0.235 3	43.958 0	0.509 2	—	0.158 4
XP	0.017 6	0.121 6	0.037 3	0.107 9	0.687 0	0.062 9	0.211 2	0.212 7	0.076 9	0.199 9	0.102 5
LHK	0.003 2	0.010 0	0.004 8	0.001 3	0.059 5	0.024 1	0.050 3	0.130 3	0.016 9	0.262 6	0.207 2
WSK	0.003 2	23.730 9	0.025 6	0.027 4	19.613 4	9.309 3	7.318 5	11.625 4	14.573 9	13.530 9	75.402 8
BLG	0.016 2	0.056 7	0.031 0	0.062 0	0.290 7	0.154 0	1.219 2	—	0.026 4	—	0.006 8
LC	0.005 0	0.003 9	0.003 0	0.002 0	0.082 9	0.098 4	0.012 4	0.020 9	0.054 2	—	0.510 7
S1	0.027 6	0.062 8	0.039 1	0.092 5	0.299 8	0.051 3	0.704 4	3.147 5	0.022 1	2.422 6	16.161 6
S2	0.014 5	0.019 8	0.003 2	0.078 8	0.036 9	0.002 8	0.238 4	0.934 6	0.064 0	1.721 0	0.229 5
S3	0.019 8	0.009 2	0.038 2	0.015 3	0.037 1	0.011 3	—	0.772 2	0.003 3	0.127 5	0.046 6
S4	0.014 3	0.019 6	0.013 1	0.054 1	0.021 3	0.314 4	0.178 1	0.037 4	0.005 6	0.033 5	0.048 3
S5	0.002 9	0.043 3	0.000 2	0.003 6	0.019 0	0.310 6	—	—	0.027 7	0.012 0	0.011 9
S6	0.007 8	0.025 3	0.024 2	0.000 7	0.028 2	0.062 3	0.021 6	0.020 2	0.013 4	0.001 3	0.007 0
S7	0.003 5	0.075 0	0.016 8	0.021 1	0.046 8	0.038 8	—	0.199 8	0.083 7	0.015 3	0.248 3
S8	0.006 3	0.042 7	0.008 7	0.029 4	0.197 9	0.029 3	—	0.643 8	0.053 7	0.019 1	0.007 7
S9	0.075 1	0.001 8	0.157 6	0.112 4	0.067 6	—	—	0.141 1	0.225 9	0.032 1	0.340 4

3 结论

(1)长江口滨岸及近海水体中胶体的尺寸和Zeta 电位随 pH 的变化一致,pH 越大,胶体粒子越

研究区胶体态痕量金属随盐度的分布比较复杂;滨岸带胶体态痕量金属总浓度随盐度的增加有升高趋势,但无相关性($R^2 = 0.502, P = 0.115$);海域胶体态痕量金属总浓度在低盐度区随盐度的增加呈现降低趋势,在高盐度区随盐度的增加先出现强烈的去除过程,然后呈现升高趋势,这可能与胶体的絮凝和大颗粒的再悬浮作用有关。

2.5.2 不同金属元素的 K_{cu}

定义 K_{cu} 为 COC 与 UOC 之间的分配系数,且 $K_{cu} = (c_c/c_{COC})/(c_u/c_{UOC})$. K_{cu} 值越大,表明金属与 COC 的结合能力越强,反之则相反. 由表 5 可见,总体上,痕量金属与 COC 的结合能力大于常量金属,与胶体态金属占溶解态的比例大小一致. 从空间分布看,WSK 的胶体态金属与 COC 的结合能力最强,同时,荧光分析表明,WSK 胶体中出现了高强度的类蛋白质荧光、类富里酸荧光和类腐殖质荧光,暗示了样点的胶体有机组分对金属元素的重要作用;此外 DXG 中 Fe 和 S1 中 Ni、Mn、Fe 的 K_{cu} 值大于 1,表明这些金属与 COC 的结合能力大于 UOC;其余不同站位痕量金属都倾向于与 UOC 结合. Martin 等^[7]对威尼斯泻湖胶体的研究和张战平等对太湖水体中胶体态痕量金属的研究发现 Fe 和 Mn 也表现出与 COC 很强的结合能力,其中威尼斯泻湖中 Ni 与 COC 的结合能力与本研究相当^[40].

稳定,接近等电点时,胶体趋于不稳定,天然水体中胶体的稳定性符合 DLVO 理论;胶体聚合体的尺寸与盐度呈现显著正相关关系,表明盐度对胶体的稳定性起主导作用。

(2)COC 浓度介于 $7.7 \sim 35.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 均值为 $18.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占溶解有机碳的比例为 $7.1\% \sim 41.7\%$; 溶解有机碳和真溶解有机碳与盐度呈负相关关系, COC 随盐度的升高呈降低趋势, 表明盐度对溶解有机碳的分布有着重要的调控作用。

(3)研究区胶体中发现了类色氨酸荧光峰、类紫外富里酸荧光峰和类腐殖质荧光峰, 指示了污染物的来源和组成。

(4)胶体态 Fe 和 Mn 与 COC 存在显著正相关关系, 同时, 胶体态痕量金属总浓度与 COC 也表现出了线性关系, 表明胶体态痕量金属的行为主要受 COC 的控制; WSK 胶体态痕量金属与 COC 的结合能力相对其它站位高, 表明痕量金属与 COC 的结合能力受到物质组分的影响; 胶体态痕量金属含量在不同的盐度区分布复杂, 可能受长江口复杂的水动力条件影响。

参考文献:

- [1] Buffle J, Leppard G G. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material [J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(9): 2169-2175.
- [2] Lead J R, Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends [J]. Environmental Chemistry, 2006, **3**(3): 159-171.
- [3] Doucet F J, Lead J R, Maguire L, *et al.* Visualisation of natural aquatic colloids and particles-a comparison of conventional high vacuum and environmental scanning electron microscopy [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, **7**(2): 115-121.
- [4] Wilkinson K J, Lead J R. Environmental colloids and particles: behaviour, separation and characterization[M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [5] Doucet F J, Maguire L, Lead J R. Assessment of cross-flow filtration for the size fractionation of freshwater colloids and particles[J]. Talanta, 2005, **67**(1): 144-154.
- [6] Lead J R, Hamilton-Taylor J, Davison W, *et al.* Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, **63**(11-12): 1661-1670.
- [7] Martin J M, Dai M H, Cauwet G. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy) [J]. Limnology and Oceanography, 1995, **40**(1): 119-131.
- [8] Dai M H, Martin J M, Cauwet G. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France)[J]. Marine Chemistry, 1995, **51**(2): 159-175.
- [9] Santschi P H, Guo L D, Baskaran M, *et al.* Isotopic evidence for the contemporary origin of high-molecular weight organic matter in oceanic environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, **59**(3): 625-631.
- [10] Guo L, Santschi P H. Composition and cycling of colloids in marine environments [J]. Reviews of Geophysics, 1997, **35**(1): 17-40.
- [11] Gustafsson O, Gschwend P M. Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges [J]. Limnology and Oceanography, 1997, **42**(3): 519-528.
- [12] Santschi P H, Guo L, Means J C, *et al.* Natural organic matter binding of trace metals and trace organic contaminants in estuaries [A]. In: Bianchi T S, Pennock J R, Twilley R T (Eds.). Biogeochemistry of Gulf of Mexico Estuaries [C]. New York: John Wiley & Sons, 1999. 347-380.
- [13] Muirhead D, Lead J R. Measurement of the size and structure of natural aquatic colloids in an urbanised watershed by atomic force microscopy[J]. Hydrobiologia, 2003, **494**(1-3): 65-69.
- [14] Morris A W. Kinetic and equilibrium approaches to estuarine chemistry[J]. Science of the Total Environment, 1990, **97-98**: 253-266.
- [15] Benoit G, Oktay-Marshall S D, Cantu A, *et al.* Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries [J]. Marine Chemistry, 1994, **45**(4): 307-336.
- [16] Wen L S, Santschi P, Gill G, *et al.* Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase [J]. Marine Chemistry, 1999, **63**(3-4): 185-212.
- [17] Sañudo-Wilhelmy S A, Rivera-Duarte I, Russell Flegal A. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, **60**(24): 4933-4944.
- [18] Schlegel C E, Decho A W, Chandler G T. Bioavailability of particle-associated silver, cadmium, and zinc to the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus* through dietary ingestion[J]. Limnology and Oceanography, 2000, **45**(1): 11-21.
- [19] Guo L D, Santschi P H, Warnken K W. Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments[J]. Marine Chemistry, 2000, **70**(4): 257-275.
- [20] Bertine K K, Vernon-Clark R. Elemental composition of the colloidal phase isolated by cross-flow filtration from coastal seawater samples [J]. Marine Chemistry, 1996, **55**(1): 189-204.
- [21] 付佳露, 杨毅, 彭欢, 等. 长江口水环境中纳米颗粒物初探 [J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 1924-1931.
- [22] Choe K Y, Gill G A, Lehman R. Distribution of particulate, colloidal, and dissolved mercury in San Francisco Bay estuary. 1. Total mercury[J]. Limnology and Oceanography, 2003, **48**(4): 1535-1546.
- [23] Miller A E J. Seasonal investigations of dissolved organic carbon dynamics in the Tamar estuary, UK[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1999, **49**(6): 891-908.
- [24] Goñi M A, Teixeira M J, Perkey D W. Sources and distribution

- of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, **57** (5): 1023-1048.
- [25] Copin-Montégut G, Avril B. Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1993, **40**(10): 1963-1972.
- [26] Carlson C A, Ducklow H W. Dissolved organic carbon in the upper ocean of the central equatorial Pacific Ocean, 1992; Daily and finescale vertical variations[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1995, **42**(2): 639-656.
- [27] 张战平, 孙小静, 楼章华, 等. 太湖春季水体中的胶体有机碳含量及影响因素分析[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(2): 166-170.
- [28] 李丽, 张正斌, 刘莲生, 等. 南黄海胶体有机碳和溶解有机碳的分布[J]. *青岛海洋大学学报(自然科学版)*, 1999, **29** (2): 321-324.
- [29] Dai M H, Benitez-Nelson C R. Colloidal organic carbon and ^{234}Th in the Gulf of Maine [J]. *Marine Chemistry*, 2001, **74** (2): 181-196.
- [30] Dai M H, Martin J M, Hong H S, *et al.* Preliminary study on the dissolved and colloidal organic carbon in the Zhujiang River estuary [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2000, **18**(3): 265-273.
- [31] Kobayashi M, Juillerat F, Galletto P, *et al.* Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size [J]. *Langmuir*, 2005, **21**(13): 5761-5769.
- [32] Stolpe B, Hassellöv M. Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71** (13): 3292-3301.
- [33] Wu F C, Tanoue E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (18): 3646-3652.
- [34] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **25**(12): 2024-2028.
- [35] Leenheer J A, Croué J P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(1): 18-26.
- [36] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(5): 948-953.
- [37] Fu P, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(8): 1668-1679.
- [38] Wells M L, Smith G J, Bruland K W. The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI [J]. *Marine Chemistry*, 2000, **71**(1): 143-163.
- [39] Dai M H, Martin J M. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, **131**(3): 127-141.
- [40] 张战平, 孙小静, 池俏俏, 等. 太湖春季水体中胶体态痕量金属的含量[J]. *环境化学*, 2007, **26**(2): 232-235.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost ...	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行