

长江口水环境中纳米颗粒物初探

付佳露¹ 杨毅^{1*}, 彭欢¹, 周立旻¹, 侯立军², 刘敏¹

(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:利用抽滤及切向超滤(cross-flow ultrafiltration, CFUF)技术对长江口水环境中的纳米级颗粒物(NP)进行了有效地分离, 对其理化性质进行表征, 进而初步探讨了水环境因子对 NP 理化特性的影响机制. 结果表明, 长江口水环境中 NP 粒径变化范围为 69.5 ~ 263.5 nm, 平均值为 157.3 nm; Zeta-电位为 -40.1 ~ 196.0 mV; NOC 的浓度在 0.3 ~ 1.5 mg/L 之间, 平均为 0.7 mg/L, NOC 在 DOC 中的质量分数为 5.1% ~ 30.5%, 平均为 16.7%; 金属元素与 NP 结合能力的大小依次为 Zn > Cu > 总 Cr > Co > Ni > Mn > Fe > Li > Al > B > K > Ba > Sr > Mg > Ca > Na, 显示了陆源物质输入可能为长江口水体中 NOC 的主要来源; NP 与痕量金属结合的能力大于常规金属元素. 相关分析表明 NP 粒径与盐度、DOC、NOC、SPM 及 Zeta-电位均无显著相关性, 相对于 NOC 和 UOC, DOC 及盐度对 NP 形态痕量金属含量有较大的影响.

关键词:长江口; NP; 切向超滤; 痕量金属; 环境因子

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-1924-08

Study on Nanoparticles in Yangtze Estuary

FU Jia-lu¹, YANG Yi¹, PENG Huan¹, ZHOU Li-min¹, HOU Li-jun², LIU Min¹

(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: Filtration and cross-flow ultrafiltration (CFUF) was applied for the effective separation of NPs in the Yangtze Estuary. The physiochemical properties of NP were characterized, and their relationships with environmental factors were further studied in the present study. The results show that NP size in Yangtze Estuary ranged from 69.5 to 263.5 nm with the average value of 157.3 nm and Zeta-potential values ranged from -40.1 mV to 196.0 mV. NOC concentrations ranged from 0.3 mg/L to 1.5 mg/L and the average value was 0.7 mg/L. NOC account for 5.1% to 30.5% of DOC, with an average of 16.7%. The binding capacity of metals with NP in the Yangtze River Estuary was in the order of Zn > Cu > total Cr > Co > Ni > Mn > Fe > Li > Al > B > K > Ba > Sr > Mg > Ca > Na, which reveals that terrigenous input may be the main source of NOC in the Yangtze River. The binding capacity of NP with trace metal is generally higher than the conventional metallic element. There was no significant correlation between NP size and salinity, DOC, NOC, SPM and Zeta-potential, respectively. Compared to NOC and UOC, better correlation was investigated between DOC, salinity and NP bound trace metals.

Key words: Yangtze estuary; nanoparticles; cross-flow ultrafiltration (CFUF); trace metals; environmental factors

NP 即尺度在 1 ~ 100 nm 的颗粒^[1], 其往往是指人工设计合成和环境中自然存在的直径 < 100 nm 的物质总称. 人工制备的 NP 也可通过工业生产、纳米产品分解、水体污染等途径进入到水体中, 并与水中各种化学污染物、重金属、各种细粒子结合、反应形成二次粒子, 增强其毒性作用^[2]. 在水中, 由于布朗运动等作用, NP 很难沉降, 能使水形成悬浊状态, 水生动物, 如水蚤和鱼能富集 NP, 使之进入食物链^[3], 另外由于 NP 具有特定的表面活性, 使颗粒本身具有较大的吸附力, 与水中污染物质产生吸附作用及络合作用, 即结合并传输有毒物质, 同时也可通过产生活性基团而使自身具有毒性^[4-5]. 已有研究表明, 水环境中的 NP 较传统的污染物质具有更大的潜在危害性^[6-8]. 张元勋等^[9]及陈国永等^[10]也分别从不同角度阐述了 NP 的性质, 但国内对水环境

中 NP 的研究还相对匮乏. 长江口是重要的运输、商业枢纽, 也是一个高度城市化、工业化的地区, 其水环境中的 NP 对水体性质有着不可忽视的影响, 因此对长江口水环境中的 NP 研究具有更加深远的意义. 本研究以长江口为研究区域, 对 6 个点表层水体中 NP 的基本形态, 水体性质进行分析, 并对水中 NP 的性质, 与水体中部分污染物的赋存机制进行了探讨与浅析, 以了解该区域水体中 NP 的存在情况与可能带来的风险, 以期应对策略提供理论基础

收稿日期: 2010-07-14; 修订日期: 2010-09-02

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(40901256); 中央高校基本科研业务费专项资金项目; 上海市教委“晨光计划”项目(09CG19)

作者简介: 付佳露(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境中持久性有机污染物的污染机制, E-mail: jialufu0428@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yiyang.ecnu@gmail.com

和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

2009年11月对长江口海域进行调查取样,共抽取6个点,其中滨岸带3个,分别为A点、B点和C点,B点靠近白龙港排污口,而A点位于白龙港排污口的上游,C点位于白龙港排污口的下游,及最大悬浊带,长江口内,长江口外采样点各一,具体的站位分布见图1。现场用不锈钢采水器采集表层水样后,立即测定水温、pH值、盐度等指标,然后盛于棕色玻璃瓶中,马上运回实验室,用450℃预灼烧4h以上的Whatman GF/F玻璃纤维滤膜(0.7 μm)在全抽滤装置上过滤,滤膜置于玻璃干燥皿中自然风干,称重,计算水中悬浮颗粒物(suspended particulate material, SPM)浓度。滤液转移至预灼烧的棕色玻璃瓶中,用Milipore大型切向流超滤器(美国Milipore公司生产)进行超滤。所用的超滤膜包能截流相对分子质量1000以上的粒子或大分子级分,当浓缩液体积约为1L时,停止超滤,准确读取浓缩液体积,并计算切向超滤浓缩系数 F , $F = V_{\text{预}} / V_{\text{液}}$ 。浓缩液置于-4℃保存。每1L超滤透过液加5 mL × 2 mol/L NaN₃保存^[11]。

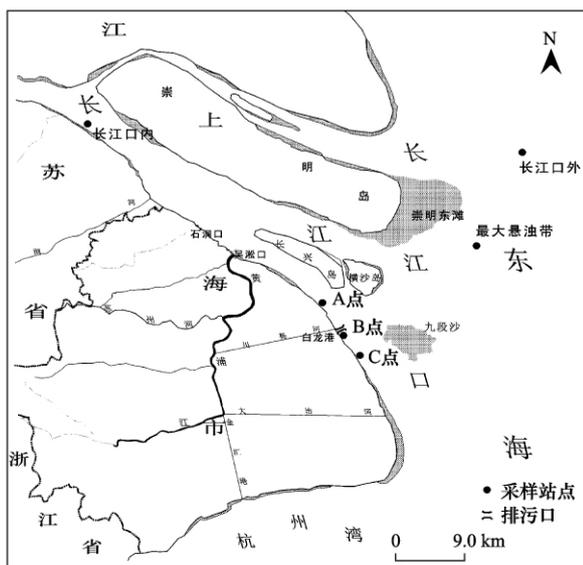


图1 长江口采样示意

Fig. 1 Sampling locations in the Yangtze Estuary

1.2 扫描电镜

扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)是水处理过程中NP形态分析的重要手段之一,因其图像清晰度高的优点广泛应用于研究水中NP的

形态、分布、聚集情况等特征,曹标等^[12]通过3种NP粒径测量方法的对比实验得出结论,即扫描电镜法是最准确的NP粒径测量方法。本实验选取典型点位水样浓缩液少许,滴于干净的硅片上,置于干燥皿中自然风干,于扫描电镜下观察NP分散情况。

1.3 溶解有机碳的测定

采用高温燃烧法同步测定了采集水样的溶解有机碳和透过液及浓缩液中的有机碳浓度,根据公式 $R(\%) = 100 \times [(F - 1) \times c_p + c_r] / (F \times c_t)$ ^[13]计算出样品回收率 $R(\%)$,并分析操作方法精确度。式中 F 是浓缩系数, c_p 是真溶解态即透过液中有机碳(UOC)浓度, c_r 是浓缩液中有机碳浓度, c_t 是溶解态即抽滤液中有机碳(DOC)的浓度。根据 $[NOC] = (c_r - c_p) / F$ ^[14,15],进一步计算出NP形态有机碳(NOC)的浓度。

1.4 微量金属元素的分析

采用美国瓦里安公司的710-ES型ICP-OES仪器分别测定抽滤液、超滤液及浓缩液中NP形态金属元素离子浓度。控制分析精度,重复测定3次,控制RSD均小于20%,其工作参数,条件组:功率1 kW;等离子气15 L/min;辅助气流量1.5 L/min;雾化气200 kPa;一次读数时间5 s;稳定时间:15 s。样品导入:进样30 s;清洗时间10 s;泵速15 r/min;各次读数3;标样数3;相关系数限定值0.995。

1.5 NP粒径及Zeta电位的测定

采用ZetaPALS测定浓缩液中NP的粒径及Zeta-电位。

2 结果与分析

2.1 水体的理化性质

研究区各采样点的温度、盐度和SPM含量如表1所示。

盐度值长江口外最高,为30.5‰,其次为最大悬浊带,为18.5‰,边滩地带A、B、C处次之,依次为1.5‰、2.5‰、6.5‰,盐度值最小的为长江口内,只有0.2‰,与逻辑值相符。各采样点温度相差不大。

最大悬浊带广泛存在于世界的许多河口地区,作为河口“过滤器”作用的突出表现,其成因、时空变化规律及效用受到了研究者的广泛关注。已有的研究表明长江口的最大悬浊带范围约为25~46 km。表层SPM浓度>100 mg/L,最大悬浊带区域以外SPM有所降低。本研究测得最大悬浊带的SPM为298.9 mg/L,其临近区域口内及口外SPM均有所

表 1 水体的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of water

项目	A	B	C	最大悬浊带	口外	口内
温度/°C	13.2	12.7	13.6	10.9	14.8	14.0
盐度/‰	1.5	2.5	6.5	18.5	30.5	0.2
SPM/mg·L ⁻¹	218.1	219.8	352.2	298.9	108.1	39.1

降低,分别为 39.1 mg/L 和 108.1 mg/L,即长江口外的 SPM 值相对长江口内来说较高,但两者均低于最大悬浊带,这与林晶等^[16]报道的结果完全一致,SPM 值显示的分布特征可能与最大悬浊带的水动力因素较复杂有关。即由表 1 可看出,C 点 SPM 呈现最高的浓度值,为 352.2 mg/L,这可能是由于 C 点位于白龙港排污口下游,同时该点亦位于最大浑浊带,这里泥沙的积聚及再悬浮的作用较强烈,甚至比最大浑浊带采样点更典型^[17],因此其复杂的水动力条件可能导致悬浮颗粒物含量较高,而 A 点及 B 点 SPM 值居中,依次为 218.1 mg/L、219.8 mg/L。

2.2 水体中有机碳的分布

2.2.1 回收率的测定

在超滤过程中,通常以 DOC 的质量平衡作为判断 NP 形态有机碳分离情况的依据^[18]。溶液的浓度和样品的性质不同时,超滤系统的效率也不尽相同。若回收率 $R(\%) > 100\%$,表明超滤系统被污染;若 $R(\%) < 100\%$,表明在分离过程中有机碳有损失。长江口各采样点计算所得回收率如表 2 所示。

表 2 切向超滤过程中样品的回收率

Table 2 Recovery of the cross-flow ultrafiltration for all samples

采样点	浓缩倍数 F	UOC /mg·L ⁻¹	NOC /mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	R /%
A	42.8	4.0	1.5	5.0	109.7
B	42.6	3.9	1.1	4.0	122.3
C	34.7	3.4	0.5	4.6	85.2
最大悬浊带	47.5	2.8	0.3	2.8	110.8
长江口外	47.2	3.0	0.3	5.9	55.7
长江口内	43.0	3.0	0.5	3.5	101.6

由表 2 可见,样品的回收率在 55.7% ~ 122.3% 之间,平均为 97.5%,所得回收率的范围与 Guo 等^[19]研究得出的结果大体一致,除了长江口外样点回收率略低外,在本次超滤过程中有机碳的污染或损失并不显著,表明用切向超滤实验来定量地分离水中的 NP 是可行的。

2.2.2 NP 形态有机碳(NOC)

有机碳在各种形态中的浓度和分配如表 2 所示,可以看出,DOC 的浓度在 2.8 ~ 5.9 mg/L 之间,平均为 4.3 mg/L,其中最大值出现在长江口外处,

而最小值出现在最大悬浊带处,A、B、C 三点 DOC 值相差不大,均小于长江口外处而大于最大悬浊带和长江口内。

UOC 的浓度在 3.0 ~ 4.0 mg/L 之间,平均为 3.3 mg/L,A、B、C 三点 UOC 相对较大,而长江口外处、最大悬浊带处及长江口内处 UOC 相对较小。NOC 的浓度较低,在 0.3 ~ 1.5 mg/L 之间,平均为 0.7 mg/L,NOC 在 DOC 中占有的比例为 5.1% ~ 30.5%,平均为 16.7%,即 NP 在有机碳的循环中具有一定重要的作用。

有研究显示,水体中的 NOC 来源相当复杂^[20],李丽等^[21]认为,一方面小颗粒溶解有机碳后,可以通过物理化学过程聚集成为胶体,另一方面胶体有机碳又可以通过絮凝等作用转化为大颗粒沉积出去。Wells 等^[22]和 Kpkay 等^[23]认为,浮游生物的生命活动和陆源物质的输入是水体中 NOC 的主要来源,而本研究显示边岸带的 A 点及 B 点的 NOC 含量较高,故可能陆源物质输入是长江口水体中 NOC 的主要来源。

2.3 水中 NP 的形态特征

观察 NP 的方法通常有原子力显微镜法(atomic force microscopy,AFM),透射电镜法(transmission electron microscope,TEM),扫描电镜法(scanning electron microscope,SEM)等,也可用粒径测定,浓度测定等方法表征水中含有 NP 情况。本研究采取 SEM 法,粒径测定法来定量的表征长江口水样中含有 NP 的情况。

2.3.1 扫描电镜观察结果

以 B 点为代表,分别在工作条件为 15.0 kV,6.0 mm × 100 k SE(U) 和 15.0 kV,6.0 mm × 5.00 k SF(U) 情况下,得到电镜扫描图片,如图 2 所示。由照片可看出长江口 B 点水样中 NP 约呈圆形或椭圆形,粒径分布在 25 ~ 500 nm 之间,多为粒径 > 100 nm 的 NP 团聚体。研究表明 NP 广泛地以大/小团聚体形式广泛存在于长江口水样中。

2.3.2 粒径和 Zeta-电位

采用 ZetaPALS 测定 6 个采样点的粒径,其中以 B 点和最大悬浊带样品为代表,粒径分布如图 3 所

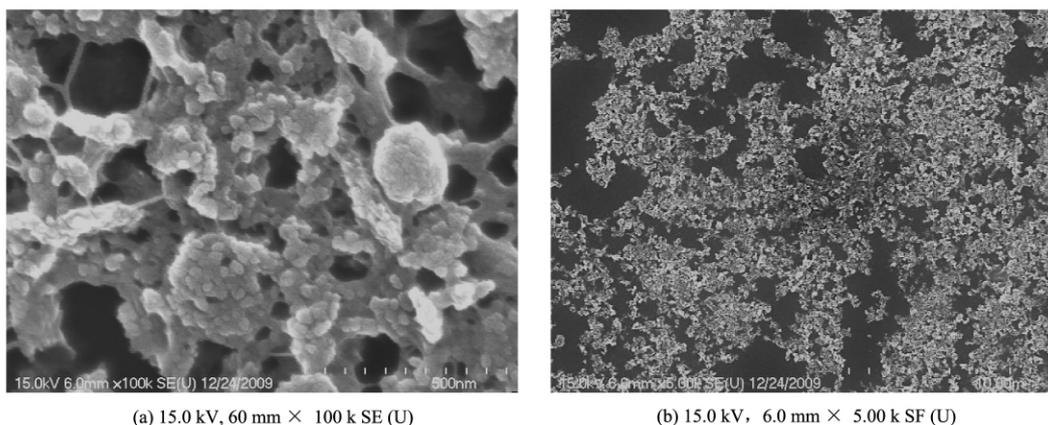


图 2 B 点水中 NP 电镜扫描图片

Fig. 2 SEM images of NPs in water sample at site B

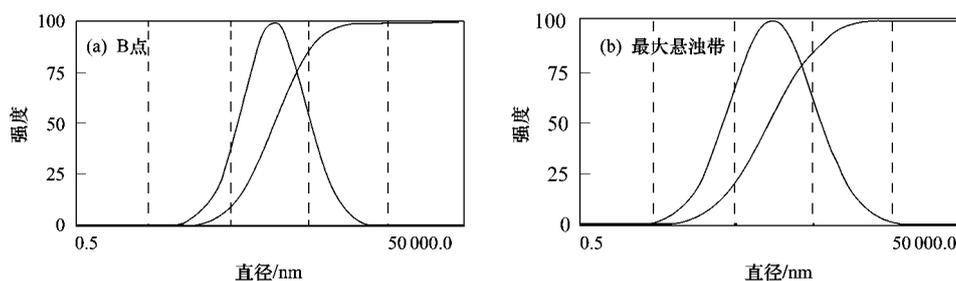


图 3 粒径测定曲线图

Fig. 3 Image of particle size by ZetaPALS

示.结果显示长江口水体中 NP 团聚体粒径平均值为 157.3 nm,其中长江口内水中 NP 团聚体均值粒径最大,为 263.5 nm,而粒径最小的点为口外,其均值粒径为 69.5 nm.边滩样品 A、B、C 及最大悬浊带水中 NP 团聚体粒径均值居中,依次为 142.4、183.8、112.9、171.4 nm.其中 B 点的粒径值与电镜扫描观察结果一致,具可信度.笔者把造成粒径值差异分布的原因归结为长江口水环境的盐度及复杂的水动力因素差异等.

最大悬浊带的 NP 具有最高的 Zeta-电位,其值高达 196.0 mV,反映其 NP 溶液稳定度最高,其次为长江口外样品,Zeta-电位值为 107.6 mV,而长江口内处较低,为 -40.1 mV,A、B、C 采样点依次为 57.1、-29.5 及 81.1 mV.根据 DLVO 理论^[24],颗粒带有的电荷数的绝对值越高,则颗粒的分散体系越稳定,即水相中颗粒的 Zeta-电位越接近零点,则该分散体系应该越不稳定.因此可得出结论,最为靠近排污口的 B 点,其水环境中的 NP 相比其它点较为不稳定.

2.4 NP 中金属元素的含量和分布

2.4.1 NP 形态金属元素的浓度

$c_{(NP形态)} = [c_{(浓缩液)} - c_{(透过液)}] / F$,式中 F 为样品切向超滤浓缩系数, $F = V_{预} / V_{液}$ ^[25].由表 3 可看出,长江口水中 NP 形态的钾、钠、钙、镁、钡等常规金属元素的含量在 0.2 ~ 64.3 $\mu\text{g/L}$,且 NP 形态的镁、钠、钾浓度值相对较大.其中 NP 形态镁的浓度范围为 2.2 ~ 64.3 $\mu\text{g/L}$,平均值为 31.4 $\mu\text{g/L}$,NP 形态钠的浓度范围为 5.3 ~ 60.5 $\mu\text{g/L}$,平均值为 26.4 $\mu\text{g/L}$,而钡、钙相对较少,其中 NP 形态钡的浓度范围为 0.2 ~ 2.1 $\mu\text{g/L}$,平均值为 0.9 $\mu\text{g/L}$,而 NP 形态钙的浓度范围为 2.8 ~ 11.3 $\mu\text{g/L}$,平均值为 6.8 $\mu\text{g/L}$.因此,长江口水中 NP 形态常量金属元素浓度为镁 > 钠 > 钾 > 钙 > 钡.

空间分布来看,长江口外处 NP 形态常规金属元素浓度最高,为 104.3 $\mu\text{g/L}$,而长江口内处 NP 形态常规金属元素浓度最低,仅为 24.5 $\mu\text{g/L}$.A、B、C 三点居中,且相差不大,其中 B 点略高于 A 点和 C 点,最大悬浊带仅次于 A、B、C 三点.

表 3 NP 形态常规金属元素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 3 Concentrations of NP bound normal metals/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

采样点	A	B	C	最大悬浊带	长江口外	长江口内	平均值
Na	17.1	33.1	60.5	5.3	32.0	10.4	26.4
K	29.5	16.4	2.0	11.0	37.5	3.9	16.7
Ca	9.0	11.3	2.8	5.0	4.9	7.9	6.8
Mg	34.7	32.3	25.4	64.3	29.6	2.2	31.4
Ba	2.1	1.4	0.8	0.8	0.2	0.2	0.9
总和	92.3	94.4	91.5	86.4	104.3	24.5	82.2

由表 4 可看出, NP 形态的锌、铁、锂、锶、镍等痕量元素含量较高, 而 NP 形态的总铬、铜、锰等痕量元素含量相对较低, NP 形态痕量金属浓度变化范围相对较小, 在 $0.1 \sim 11.8 \mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 其中 NP 形态锌的浓度范围为 $0.3 \sim 11.8 \mu\text{g}/\text{L}$, 平均值为 $3.9 \mu\text{g}/\text{L}$, NP 形态铁的浓度范围为 $0.3 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{L}$, 平均值为 $0.7 \mu\text{g}/\text{L}$, 而 NP 形态总铬的浓度范围为 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{g}/\text{L}$, 平均值为 $0.4 \mu\text{g}/\text{L}$, NP 形态铜的浓度范围为 $0.1 \sim 0.9 \mu\text{g}/\text{L}$, 平均值为 $0.4 \mu\text{g}/\text{L}$. 本研究显示, NP 形态铜、锌的浓度值均较张恩仁等^[26]测得

的 1997 年南沙群岛海域 NP 形态铜、锌的值 $0.03 \sim 0.26 \mu\text{g}/\text{L}$, $0.16 \sim 1.68 \mu\text{g}/\text{L}$ 高, 而较张战平等^[27]测得的 2005 年太湖春季水体中 NP 形态铜、锌的 $0.46 \sim 0.86 \mu\text{g}/\text{L}$, $2.06 \sim 8.24 \mu\text{g}/\text{L}$ 低.

从分布范围看, 同样是长江口外处 NP 形态痕量金属元素浓度最高, 为 $15.8 \mu\text{g}/\text{L}$, 其次为 C 点和 A 点, NP 形态痕量金属元素浓度依次为 $10.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $9.5 \mu\text{g}/\text{L}$, 而 B 点 NP 形态痕量金属元素浓度最低, 仅为 $4 \mu\text{g}/\text{L}$, 最大悬浊带及长江口内略高于 B 点, 依次为 $4.6 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $6.7 \mu\text{g}/\text{L}$.

表 4 NP 形态痕量金属元素浓度¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 4 Concentrations of NP bound trace metals/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

采样点	A	B	C	最大悬浊带	长江口外	长江口内	平均值
B	0.2	0.7	0.5	0.5	0.2	0.5	0.4
Sr	0.1	0.6	0.4	0.7	0.8	0.8	0.6
Al	0.3	0.2	0.7	0.7	0.4	0.2	0.4
Co	0.2	0.2	0.9	0.1	0.2	1.0	0.4
Cr	0.5	0.3	0.4	0.1	0.1	0.7	0.4
Cu	0.1	0.9	0.4	0.2	0.2	0.5	0.4
Fe	0.7	0.3	1.7	0.3	1.0	0.5	0.7
Li	0.2	—	1.3	0.6	0.4	—	0.6
Mn	0.1	0.2	0.5	0.2	0.3	1.2	0.4
Ni	0.6	0.2	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4
Zn	6.4	0.3	2.7	1.0	11.8	0.9	3.9
总和	9.5	4.0	10.1	4.6	15.8	6.7	8.45

1) “—”表示未检出, 下同

2.4.2 不同金属元素 $K_{(c/s)}$ 的差异

用公式 $K_{(c/s)} = c_{(\text{NP形态})} / c_{(\text{真溶解态})}$ 计算金属元素在 NP 形态和真溶解态间的分配, $K_{(c/s)}$ 值大小反映了金属与 NP 结合的程度和强度, $K_{(c/s)}$ 值越大, 相应金属元素与 NP 结合的程度越高, 强度也越大, 反之亦然.

由表 5 可看出, 痕量元素的 $K_{(c/s)}$ 值总体上要大于常规元素的 $K_{(c/s)}$ 值, 其中, 锌、铜、总铬、钴、镍、锰的 $K_{(c/s)}$ 值最大, 而钠、钙、镁、钡等 $K_{(c/s)}$ 值相对要小很多, 这说明痕量金属元素相对于常规金属元素来说更易于与水中的 NP 结合, 且结合程度大, 强度

高, 而常规金属元素与 NP 则表现出较弱的结合特性. 从空间分布来看, 长江口外水环境中金属元素的 $K_{(c/s)}$ 值总体较大, 而最大悬浊带水环境中金属元素的 $K_{(c/s)}$ 相对最小, 这很可能和 NP 的组成和形态有关, 咸水环境、淡水环境、以及咸淡水交替环境使得水环境中 NP 在形态、数量和来源上存在一定的差异, 且各采样点处水动力条件不同也可导致 NP 形态痕量金属元素含量上的差异^[28].

由本研究所测数据可得出结论, 长江口水中金属元素与 NP 结合能力的大小依次为 锌 > 铜 > 总铬 > 钴 > 镍 > 锰 > 铁 > 锂 > 铝 > 硼 > 钾 > 钡 > 锶 > 镁

表 5 不同金属元素的 $K_{(c/s)}$ 值
Table 5 Different $K_{(c/s)}$ of metal elements

元素	A	B	C	最大悬浊带	长江口外	长江口内	平均值
Na	0.000 5	0.000 8	0.000 8	0.000 1	0.000 3	0.001 7	0.000 7
K	0.002 0	0.001 2	—	0.010 3	0.000 6	0.003 0	0.002 9
Ca	0.001 5	0.001 9	0.000 4	0.001 3	0.001 0	0.002 3	0.001 4
Mg	0.003 2	0.002 5	0.000 8	0.002 2	0.001 3	0.002 2	0.002 0
Ba	0.002 9	0.002 1	0.001 4	0.005 9	0.002 2	0.001 5	0.002 7
B	0.000 2	0.000 7	0.000 2	0.002 1	0.000 6	0.037 7	0.006 9
Sr	0.003 3	0.002 4	0.000 9	0.002 4	0.001 9	0.003 0	0.002 3
Al	0.051 5	0.469 1	0.257 0	0.314 3	0.301 1	0.025 1	0.236 4
Co	0.366 7	0.744 5	1.667 4	0.163 5	0.161 1	0.102 7	0.534 3
Cr	3.275 7	0.398 8	0.621 0	0.188 0	0.238 5	1.381 8	1.017 3
Cu	0.391 4	0.349 9	1.482 0	0.769 5	2.092 8	1.190 6	1.046 0
Fe	0.581 0	0.626 3	0.237 4	0.078 9	0.333 7	0.490 2	0.391 3
Li	0.216 9	—	0.041 1	0.188 1	0.622 0	—	0.267 0
Mn	0.878 0	0.271 2	0.462 3	0.180 2	0.427 7	0.187 0	0.401 1
Ni	0.142 6	0.078 1	0.239 9	0.357 0	0.545 4	1.385 7	0.458 1
Zn	0.862 1	0.508 3	3.523 0	0.650 0	8.429 4	0.497 9	2.411 8
总和	6.779 5	3.457 9	8.535 4	2.913 9	13.159 5	5.312 3	6.693 1

> 钙 > 钠, 其中与 Wen 等^[29] 得出的结论即锌与河口水体中 NP 形态的结合能力高于铜相一致. 而与张恩仁等^[26] 得出的结论, 南沙群岛海水中铜与 NP 形态物质结合能力比锌高不一致.

2.5 NP 理化性质相关分析

2.5.1 水环境因子对 NP 理化特性的影响

NP 粒径随盐度、DOC 含量和 Zeta-电位的增加均有减低的趋势(图 4), 但相关性并不显著. 另外, NOC 与 NP 粒径之间并无相关性 ($r = 0.097$, $p = 0.855$). 盐度对长江口水中 NP 粒径变化的影响可能主要是通过影响 NP 表面活性而实现的, 研究表明, 水体盐度变化是制约水体中细颗粒絮凝的主要因素之一, 即盐度可通过降低细颗粒表面的稳定性而影响其絮凝作用^[30-32]. Zeta-电位的绝对值随 NP 粒径的增加而呈现出下降趋势, 但相关性不显著 ($r = 0.298$, $p = 0.566$), 说明本研究中 NP 溶液稳定度

越高, 其颗粒则越小. 然而 Zeta-电位受 pH 值、溶解电导率及水中 NP 组成影响也较大, 因此不同样品的 Zeta-电位值与 NP 粒径显示出较大的差异性. 如朱冬生等^[33] 发现不同 pH 值、不同分散剂条件下 Zeta-电位与 NP 粒径的关系不同. 相关分析表明, DOC 与 NP 粒径大小显示出较弱的负相关, 而 NOC 与 NP 的粒径则无相关关系, 这可能与长江口复杂的水动力条件导致有机碳与 NP 的吸附无法达到平衡以及 NP 复杂的来源和物质组成有关.

2.5.2 NP 形态痕量金属元素含量的影响因素

NP 形态痕量金属的含量与 DOC 含量呈显著正相关关系 ($r = 0.880$, $p = 0.021$), 而与 NOC ($r = 0.217$, $p = 0.68$)、UOC ($r = 0.138$, $p = 0.79$) 无显著相关性(图 5). 即长江口水体中 DOC 对 NP 形态痕量金属显示出一定的制约作用, 但其机制还有待于进一步探讨. 由于常规金属元素的 $K_{(c/s)}$ 值极小, 即

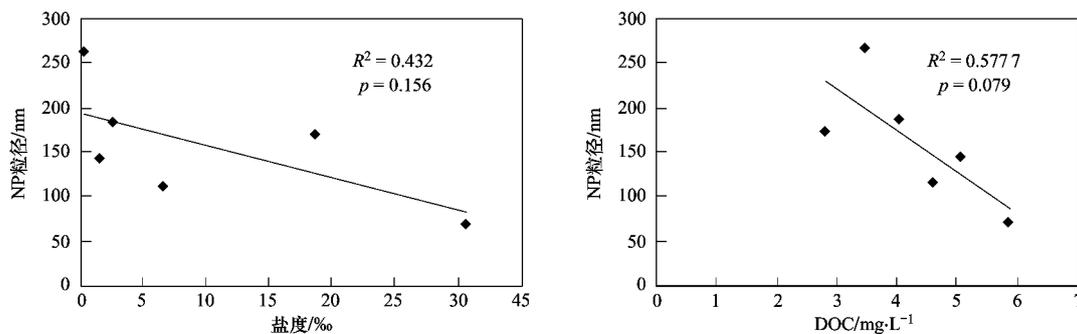


图 4 水环境因子对 NP 理化特性的影响

Fig. 4 Influence of aquatic environmental factors on NP physicochemical properties

与有机碳的结合能力极弱,这里不做重点分析.另外,NP形态痕量金属元素的含量与水体中NP粒径呈较弱负相关关系($r = 0.752$, $p = 0.083$),即NP粒径越小,表面吸附的NP形态痕量金属元素相对较多,这是由于NP粒径越小,其相对比表面积越大,

吸附能力越强.NP形态痕量金属元素的含量与水体中盐度呈正相关趋势($r = 0.583$, $p = 0.221$),但相关性并不显著,即盐度是影响水环境中NP形态痕量金属元素含量的影响因素之一,但不是主要影响因素.

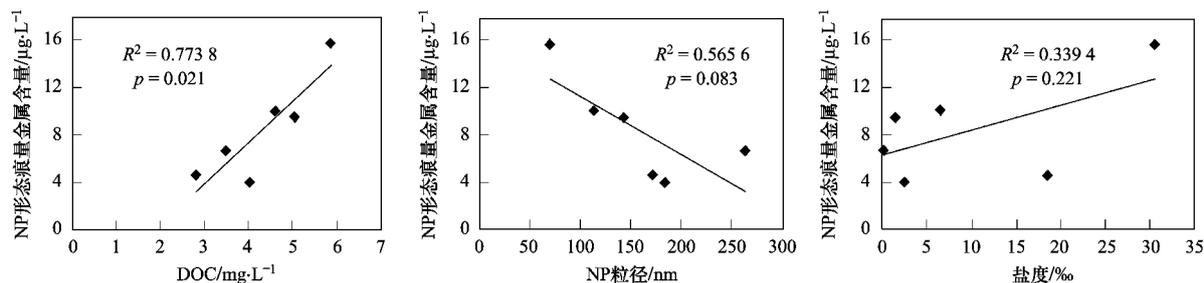


图5 NP形态痕量金属元素含量的影响因素

Fig. 5 Influence of environmental factors on NP bound trace metal concentrations

3 结论

(1) 长江口水环境中NP粒径为69.5~263.5 nm,平均值为157.3 nm. Zeta-电位为-40.1~196.0 mV,揭示了靠近排污口的B点,其水环境中的NP相比其它点较为不稳定.

(2) NOC的浓度在0.3~1.5 mg/L之间,平均为0.7 mg/L,其在DOC中的质量分数为5.1%~30.5%,平均为16.7%,分布趋势显示陆源物质输入可能为长江口水体中NOC的主要来源.

(3) 金属元素与NP结合能力的大小依次为锌>铜>总铬>钴>镍>锰>铁>锂>铝>硼>钾>钡>锶>镁>钙>钠,显示了NP与痕量金属结合的能力大于常规金属元素.

(4) 相关分析结果表明,NP粒径与盐度、DOC、NOC、SPM及Zeta-电位均无显著相关性,相对于NOC与UOC,DOC及盐度对NP形态痕量金属含量有较大的影响作用.

参考文献:

[1] Wigginton N S, Haus K L, Hochella Jr M F. Aquatic environmental nanoparticles [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2007, 9(12): 1306-1316.

[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] Moore M N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? [J]. Environment International, 2006, 32(8): 967-976.

[4] Howard A G. On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment [J]. Journal of

Environmental Monitoring 2010, 12(1): 135-142.

- [5] Baun A, Sorensen S N, Rasmussen R F, et al. Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C(60) [J]. Aquatic Toxicity, 2008, 86(3): 379-387.
- [6] Christian P, Von-der-Kammer F, Baalousha M, et al. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media [J]. Ecotoxicology, 2008, 17(5): 326-343.
- [7] Gustafsson O, Gschwend P M. Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges [J]. Limnology and Oceanography, 1997, 42(3): 519-528.
- [8] Farre M, Gajda-Schranz K, Kantiani L, et al. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393(1): 81-95.
- [9] 张元勋, 杨传俊, 陆文忠, 等. 室内空气溶胶纳米颗粒物的粒径分布特征 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(5): 705-709.
- [10] 陈国永, 廖岩, 马昱, 等. 0.48 纳米颗粒物生物安全性研究进展 [J]. 国外医学: 卫生学分册, 2007, 34(4): 206-209.
- [11] Hibberd A, Maskaoui K, Zhang Z, et al. An improved method for the simultaneous analysis of phenolic and steroidal estrogens in water and sediment [J]. Talanta, 2009, 77(4): 1315-1321.
- [12] 曹标, 陈明, 周崎. 三种纳米颗粒粒径测量方法的比较 [J]. 物理测试, 2005, 23(6): 27-29.
- [13] Dai M H, Martain 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 Rhone delta (France) [J]. Marine Chemistry, 1995, 51(2): 159-175.
- [14] 王江涛, 赵卫红, 谭丽菊. 海水中胶体有机碳的测定——高温燃烧法和紫外/过硫酸钾法的比较 [J]. 海洋学报, 2000, 22(2): 67-70.
- [15] 谭丽菊, 王江涛. 海水中胶体有机碳研究简介 [J]. 海洋科学,

- 1999, (4): 27-29.
- [16] 林晶,吴莹,张经,等.最大浑浊带对长江口有机碳分布的影响初探[J].海峡科学,2009,(6):150-159.
- [17] 潘安定,沈焕庭,茅志昌,等.长江口浑浊带的形成机理与特点[J].海洋学报,1999,21(4):62-69.
- [18] Carlson D J, Mayer L M, Brama M L, *et al.* Binding of monomeric organic compounds to macromolecular dissolved organic matter in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1985, 16(2): 141-153.
- [19] Guo L D, Coleman Jr C H, Santschi P H. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 45(1-2): 105-119.
- [20] Wells M L, Goldberg E D. The distribution of colloids in the North Atlantic and Southern Oceans [J]. *Limnology and Oceanography*, 1994, 39(2): 286-302.
- [21] 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,1999,29(2):321-324.
- [22] Wells M L, Goldberg E D. Occurrence of small colloids in sea water [J]. *Nature*, 1991, 353: 342-344.
- [23] Kpky P E, Nivens E H, Milligan T G. Low molecular weight and colloidal DOC production during a phytoplankton bloom [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1993, 100: 233-244.
- [24] 王果庭.胶体稳定性[M].北京:科学出版社,1990.
- [25] Liu R, Wilding A, Hibberd A, *et al.* Partition of endocrine-disrupting chemicals between colloids and dissolved phase As determined by cross-flow ultrafiltration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(8): 2753-2761.
- [26] 张恩仁,张正斌,田玉红.南沙群岛海域海水中胶体形态铜、锌、铅[J].海洋学报,2003,25(2):136-160.
- [27] 张站平,孙小静,池俏俏,等.太湖春季水体中胶体形态痕量金属的含量[J].环境化学,2007,26(2):232-235.
- [28] 张站平,朱广伟,秦伯强,等.风浪扰动对太湖水体中胶体形态痕量金属含量的影响[J].中国环境科学,2006,26(6):662-666.
- [29] 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.
- [30] 吉顺利,周晶晶,金鹰.南汇边滩的泥沙特性实验分析[J].中国水运,2006,6(10):1-5.
- [31] 蒋国俊,姚炎明,唐子文.长江口细颗粒泥沙絮凝沉降影响因素分析[J].海洋学报,2002,24(4):51-57.
- [32] 张志忠,王允菊,徐志刚.长江口细颗粒泥沙絮凝若干特性探讨[A].见:第二届河流泥沙国际学术讨论会论文集[C].北京:水利电力出版社,1983.274-285.
- [33] 朱冬生,李华,王先菊,等.不同分散剂条件下氧化铝纳米颗粒的稳定性研究[J].中山大学学报,2007,46(B06):254-255.