

近海化学活性铁的检测研究进展

潘大为¹, 王晨晨¹, 魏红¹, 孟翔鹏^{1,2}, 盖国卫²

(1.中国科学院 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2.山东盐碱地现代农业有限责任公司, 山东 东营 257347)

摘要:铁是海洋浮游动物、植物生长所必需的营养金属元素,对海洋初级生产力有着重要的影响。活性铁是溶解态铁的重要组成部分,最容易被浮游植物吸收利用。尽管海水中铁的检测方法已经取得了很大进展,但铁形态分析方法的建立仍有较大的发展空间。本文系统总结了海水中铁的形态分析方法,尤其是化学活性铁的电化学检测研究进展,并对电化学方法在海水活性铁现场、快速分析方面的发展及应用进行了展望,以期对海水中铁的存在形态、分布规律和转化机制等方面的深入研究提供技术参考,提高人们对铁的生物地球化学循环和近海环境生态效应的认识。

关键词:化学活性铁; 海水; 形态分析; 电化学方法

中图分类号:P734.4; X132

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)05-0817-08

Research progress on chemical reactive iron in seawater

PAN Dawei¹, WANG Chenchen¹, WEI Hong¹, MENG Xiangpeng^{1,2}, GAI Guowei²

(1.CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2.Shandong Saline-Alkali Land Modern Agriculture Company, Dongying 257347, China)

Abstract: Iron is an essential element for the growth of marine phytoplankton and has an important impact on marine primary productivity. Dissolved chemical reactive iron is an important component of total dissolved iron and most easily absorbed and utilized by phytoplankton. Although great progress has been made in the determination of iron in seawater, there is still large space for development in the method of iron speciation analysis. This paper systematically summarized the speciation analysis methods of iron in seawater, especially the research progress of electrochemical detection of chemical reactive iron, and looked forward to the development and application of electrochemical methods in the field and rapid analysis of dissolved reactive iron in seawater. This review aims to provide technical reference for the in-depth study of the existing forms, distribution rules and transformation mechanism of iron in seawater, and improve our understanding of the biogeochemical cycle of iron and the ecological effects of offshore environment.

Key words: chemical reactive iron; seawater; speciation analysis; electrochemical method

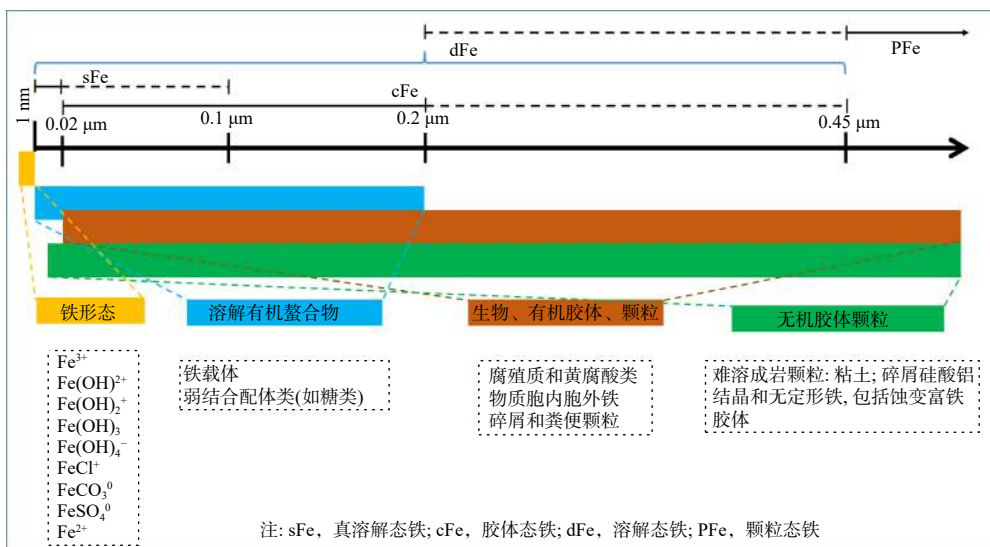
收稿日期:2023-09-28, 修订日期:2023-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(42177443); 中国科学院基础前沿科学研究计划从 0 到 1 原始创新项目(ZDBS-LY-DQC009); 黄三角国家农高区科技专项(2022SZX01); 山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202103133); 烟台市省级以上领军人才专项配套经费

作者简介:潘大为(1980—),男,江西萍乡人,研究员,博士,主要研究方向为海岸带营养元素监测及环境监测设备研制, E-mail: dwpan@yic.ac.cn

水中;并且由于Fe的化学不稳定性,海洋中只有很少一部分Fe是以游离态或无机结合态形式存在的,大部分以有机络合态形式存在^[10]。此外,不同的物理和化学形态的Fe之间有显著的重叠,即不同化学形态的Fe(包括无机态、有机络合态等)存在于不同粒径的物理Fe形态中(图2)^[11],并可以通过有机络合、光还原降解、生物吸收和净化等方式相互转化(图3)^[12]。

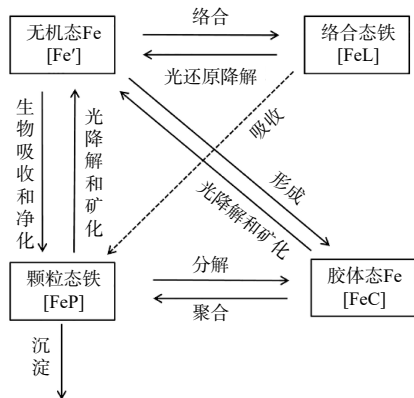
但由于海洋的复杂性,金属的化学赋存形态还存在多种可能性。例如,无机溶解态Fe(III)的化学存在形式有 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe^{3+} 等,而无机溶解态的Fe(II)能够以 Fe^{2+} 、 FeCl^+ 、 FeSO_4^0 、 FeCO_3^0 等化学形式存在。无机溶解态Fe(III)和Fe(II)的总和为无机态Fe(Fe')。



注: 此图修改自参考文献 [11]

图2 不同粒径的物理形态铁中对应的化学形态铁

Fig. 2 Corresponding chemical iron speciations in physical iron speciations in different size fractions



注: 此图修改自参考文献 [12]

图3 不同形态铁之间的相互转化

Fig. 3 The transformation of different iron species

目前关于海水中Fe的测定方法,主要有电感耦合等离子体发射光谱及质谱法、原子吸收法、化学发光法、分光光度法和电化学分析法

等。电感耦合等离子体发射光谱及质谱法和原子吸收法是测定海水中Fe的最常用方法,但仪器价格昂贵,操作复杂,难以实现船载现场检测^[12];化学发光法检测Fe灵敏度高,测定之前需要试剂纯化,检测时需要添加发光试剂^[13-14];分光光度法是选用合适的络合剂络合水样中的Fe后进行分光光度测定,但对络合剂的要求较高,络合剂必须可以络合Fe(II)或Fe(III),并能与其形成具有较高吸光度值的显色络合物^[15]。电化学分析法是根据电化学信号对待测物质进行定性、定量分析的方法,其操作简单、检测灵敏度高、仪器便携^[16]。

与其他方法相比,电化学分析方法能够实现不同形态Fe的检测,易于微型化,方便携带,可用于Fe的现场/在线甚至原位检/监测,可以最大程度地避免样品采集和储存过程中造成的污染

和 Fe 形态原有的平衡被破坏以及容器吸附等问题^[16]。近年来,在线预富集-流动注射分析方法已用于近海以及某些大洋海水中总 Fe 的船载现场测定^[17]。尽管有关海水中 Fe 的测定方法的研究,已通过国际“痕量元素及其同位素的海洋生物地球化学研究计划(GEOTRACES 计划, www.geotraces.org)”的开展取得较大进步,但 Fe 形态的分析检测方法的建立和数据比对仍有较大的探索发展空间。

2 化学活性 Fe 概念的提出

近几十年来的科学研究发现,与浮游动、植物直接作用,反映金属生物可利用性、毒性的并非总溶解态金属,而是其中的一部分,被定义为活性金属(labile metal)^[18-20]。活性金属由于与海洋生态系统紧密相关,逐渐成为海洋研究的热点。早在 1995 年,美国环境保护署(US EPA)就在水质标准(Water Quality Criteria)中指出,淡水或者海水中金属的监测应该侧重于生物可利用的部分,而不是总溶解态^[21-22]。由于水体中活性金属的检测难度较大,目前还没有通用的分析方法,所以未能列入常规水质监测项目^[22]。

为了更好地对海洋沉积环境进行研究,中国科学院海洋研究所宋金明教授提出了“活性 Fe”的说法。当时的“活性 Fe”^[23]是指在沉积环境变化稍剧烈时能通过化学作用被利用的 Fe,后来则是指自然粒度沉积物用 5% HCl 浸取出的 Fe。沉积物分析领域的活性金属主要采用化学连续分步提取法进行研究,如 DTPA(二乙烯三胺五乙酸)法和稀 HCl 法^[24]。水环境分析领域活性金属(labile metals)主要是指更容易被生物体吸收利用的部分,包括游离态金属和不稳定络合态金属^[25]。英国利物浦大学的 van den Berg 教授曾指出,活性 Fe 包括所有溶解的无机 Fe [Fe(II)、Fe(III)] 和部分不稳定有机络合态的 Fe,而溶解性 Fe 包括所有溶解的无机和有机态 Fe^[26-27]。van den Berg 教授以 2,3-二羟基萘(2,3-Dihydroxynaphthalene, DHN)作为络合剂,采用催化吸附阴极溶出伏安法测量得到了海水中活性 Fe 的浓度^[28]。

根据多年研究工作成果以及活性金属检测

的方法差异,本文对活性金属的概念重新进行了界定:(1)自然活性金属(natural labile metals, M_{labile})是指自然海水状态下(不添加任何的化学试剂)能够通过电化学分析方法或其他方法检测出的金属,包括游离态的金属离子和不稳定络合态金属(或者称为容易解离的络合态金属)^[29-30]。海水中的铜、铅、镉、锌等的电化学检测不需要向水体中添加任何试剂即可完成,因此,检测得到的活性金属为自然活性金属^[30-32]。(2)化学活性金属(chemical reactive metals, M_{reactive})是指向自然海水中添加络合剂、缓冲溶液等试剂,但没有经过消解处理,通过电化学分析方法或其他方法检测出的金属。这两种活性金属定义的区别在于,在检测过程中是否向海水样品中加入试剂,破坏海水中金属元素的自然平衡状态。活性金属和溶解态金属(dissolved metals)的区别在于样品是否经过消解处理。目前的活性 Fe 的电化学检测需要通过向水体中添加络合剂完成,因此,检测到的活性 Fe 为化学活性 Fe(chemical reactive iron)。

3 近海化学活性 Fe 检测的研究现状

目前,对海水 Fe 形态的研究多集中在 Fe 的物理形态(真溶解态、胶体态和颗粒态等)和化学形态[有机络合态、电活性态、酸溶解态、Fe(II)、功能性配体/树脂提取态等]^[33-35]。由于在海洋中 99% 以上的溶解态 Fe 是以有机络合态形式存在的^[36],活性 Fe 仅占溶解态 Fe 的一小部分,因此对有机络合态 Fe 的研究颇多^[9],但专门针对活性 Fe 的研究较少。然而,近海活性 Fe 的浓度与开阔大洋(从皮摩尔每升到 2~3 nM)相比浓度较高。由于陆源输入、海洋生物需求量、Fe 的溶解度差异等多种原因,近海活性 Fe 的浓度也随之升高,溶解态 Fe 的浓度为 3 nM~5 μM (大概范围),在高度工业化区域可能会更高^[37]。因此对近海活性 Fe 的分布规律和转化机制等方面的研究尚需要进一步探索与补充。

海水(特别是近岸海水)中活性 Fe 的检测并没有统一的标准方法,而且在测定方面仍存在诸多问题。(1)目前,《海洋监测规范 第 4 部分:海水分析》(GB 17378.4—2007)中没有明确规范近

海 Fe 的检测方法和标准检测流程。(2)现有很多方法还难以实现活性 Fe 的分析检测。例如,光谱法受限于较高的检出限,且易受盐度等因素干扰;质谱法预处理过程复杂,测试费用高,且只能测定总量。(3)近海基质复杂,会受到高浊度的入海河水、高浓度有机物的废水和混浊的养殖水的影响。(4)活性 Fe 浓度低。近海溶解态 Fe 的浓度最高为上百纳摩尔每升(一般在冬季),最低为十几至几十纳摩尔每升(一般在夏季),而活性 Fe 浓度会更低。(5)近海活性 Fe 的浓度容易受人为活动影响。因此,为获取近海复杂环境下活性 Fe 的浓度及形态转化规律,提高人们对 Fe 的生物地球化学循环机制的认识,有必要发展灵敏、稳定、高效的活性 Fe 现场检测分析方法和技术。

由于活性 Fe 的浓度极低(纳摩尔每升级别甚至更低),所以相应的检测方法非常有限。最常用的两种检测活性 Fe 的方法为电化学方法和扩散梯度膜-电感耦合等离子质谱法(DGT-ICPMS)^[25]。由于目前这两种检测方法在检测时均需要添加试剂,故检测得到的结果为化学活性 Fe(chemical reactive iron, $\text{Fe}_{\text{reactive}}$)的浓度。DGT-ICPMS 可以实现痕量活性 Fe 的检测,而电化学方法也能实现包括 Fe 在内的几种活性金属的同时检测^[25,29-30]。用 DGT 技术对水体中的活性金属进行原位采样可以避免污染和扰动效应对金属形态产生的影响,吸附在 DGT 树脂上的活性金属等其他痕量元素经过浓硝酸洗脱处理后方可进行定量分析。但这一吸附-洗脱过程对于含量低且化学不稳定的痕量 Fe 元素的检测来说,无疑是一大挑战。

电化学方法是公认的最适用于现场快速检测金属形态的方法之一。电化学传感器携带方便、快速简便、灵敏度高,能对多种元素进行准确的定量分析,在环境、临床、食品安全等领域得到广泛应用。此外,电化学方法还有富集步骤,可以有效富集海水中的痕量金属,还具有选择性好、操作简单等优点。其中,基于电化学方法的伏安极谱仪可以实现海水中极低浓度(纳摩尔每升级别甚至更低)Fe 的精准检测^[38]。研究表明,溶出伏安法所测定的活性 Fe 浓度与生物

可利用的 Fe 浓度(即具有生物活性的 Fe 浓度)是一致的^[39-40]。此外,电化学方法可以在海水样品采集后直接对活性 Fe 进行检测,避免了在吸附-洗脱过程中,因样品污染或容器吸附而造成的活性 Fe 含量及形态的变化。

目前关于电化学方法检测化学活性 Fe 的报道较少。Aldrich 等^[41]用阴极溶出伏安法测定了两个湖泊中不同氧化还原态的 Fe,在 Blelham Tarn 湖表层水体中, $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度为 40 nM 左右,而 Gossenköllesee 湖的 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度为 1 nM 左右。Gledhill 等^[42]测定了北海北部海域的 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$,其浓度范围为 0.5 ~ 3.4 nM,由于大陆径流增加的影响, $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度在调查区域南部增大;由于有机物再矿化作用, $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度在营养跃层(40 m)以下增加。林明月等^[43]用阴极溶出伏安法对烟台近海溶解态总 Fe、总化学活性 Fe、活性 Fe(III)、活性 Fe(II)以及有机络合态 Fe 等不同形态 Fe 的浓度进行了分析检测,检测流程如图 4 所示,该方法适用于海水中不同形态 Fe 的检测。丁小艳等^[44]同样使用阴极溶出伏安法,在 2019 年 5 月 1 日—30 日对黄海近岸海水中的 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 在高潮、低潮时进行了连续 30 d 的定点监测,探讨了潮汐作用对 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度变化的影响,结果表明(图 5^[44]),高潮时 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度略高于低潮; $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度一个月内变化差异不大,月初偏高,随后有下降的趋势。这些研究表明,活性 Fe 在不同区域不同盐度水体的浓度有明显差异,可能原因是 Fe 的来源不同,Fe 经历了不同程度的沉淀或吸附过程。

最近, Wang 等^[45]采用阴极溶出伏安法(CSV)测定了 2018 年烟台四十里湾近海溶解态总 Fe(total dissolved iron, TdFe)和 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 的浓度。结果表明, TdFe 的浓度为 27.8 ~ 82.0 nM, $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 的浓度为 6.8 ~ 13.3 nM,其变化范围相对于 TdFe 小很多。TdFe 浓度在温湿季节(5 月、7 月、9 月)较干冷季节(3 月、11 月)低,而 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度变化不大。同时对该区域 2017 年、2019 年、2020 年海水样品中的 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 均进行了检测,发现 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 的年平均浓度为 7.1 ~ 12.6 nM,浓度保持在一个相对稳定的水平,结果如图 6 所示。TdFe 浓度的显著变化和 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$

浓度的相对稳定主要原因可能是浮游植物的细胞表面还原和强有机 Fe 配合物的光还原导致 TdFe 向 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 转化。从 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 和营养盐的有

效性计算^[46],可以初步得出烟台四十里湾海水 $\text{Fe}_{\text{reactive}}$ 浓度足以满足浮游植物的需求,从金属形态的角度证明了近海不缺 Fe。

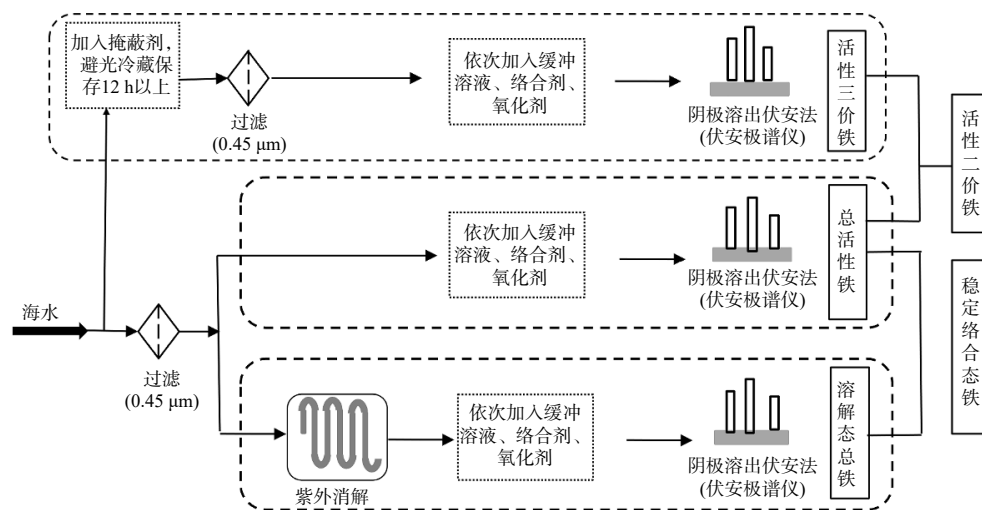


图4 海水中不同形态铁的检测流程

Fig. 4 Process-diagram for the analysis of five iron species

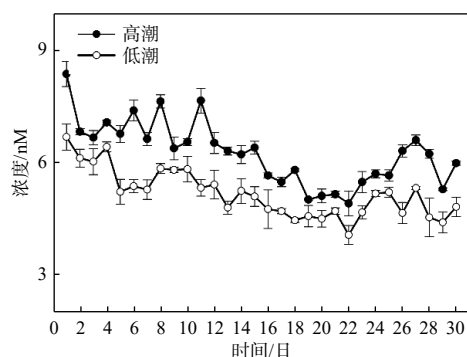


图5 2019年5月黄海近岸海水化学活性铁在高、低潮时的浓度变化

Fig. 5 Variation trend of dissolved reactive iron at high and low tide in coastal water of Yellow Sea in May 2019

4 总结与展望

Fe 是典型的海洋营养金属元素,不仅是海洋生物地球化学循环的关键物质,而且对海洋初级生产力有着重要的影响。尽管海水中 Fe 的检测方法的研究已经取得了很大进展,但 Fe 的形态分析检测方法的建立还有较大的探索发展空间。与浮游动、植物的生物可利用性、毒性紧密

相关的是活性 Fe, 本文对活性 Fe 进行了重新定义,并对化学活性 Fe 的研究现状进行了归纳总结。同时,应注意到目前工作都是集中在近海区域。考虑到开放性大洋 Fe 的浓度更低,目前的电化学方法是否适用于开放性大洋中化学活性 Fe 的检测还有待进一步应用和验证。

电化学方法是公认的最适用于现场快速检

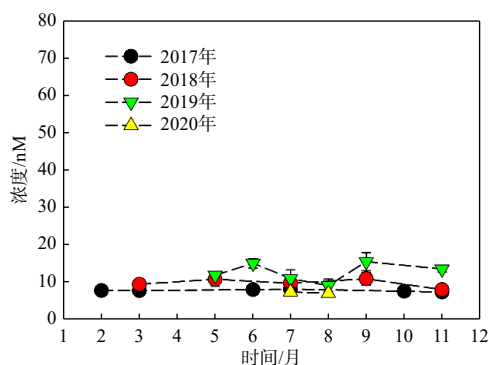


图6 2017—2020年烟台四十里湾化学活性铁($\text{Fe}_{\text{reactive}}$)浓度变化

Fig. 6 The change in chemical reactive iron ($\text{Fe}_{\text{reactive}}$) concentrations in YantaiSishili Bay from 2017 to 2020

测 Fe 形态的方法之一, 所测定的活性 Fe 浓度与生物可利用的浓度是一致的。该方法可以避免在吸附-洗脱过程中, 因样品污染或容器吸附而造成的活性 Fe 含量及形态的变化。目前, 以传统电极作为工作电极的电化学方法在湖泊、河流及海洋中 Fe 的形态分析, 尤其是活性 Fe 检测方面值得更为广泛的探究。未来通过研制绿色环保、灵敏度高、稳定性好的新型电化学传感器, 争取实现自然海水条件下活性 Fe(即自然活性 Fe, Fe_{labile}) 的现场快速检测, 可以为进一步认识海水中 Fe 的存在形态、分布规律和转化机制提供技术性参考, 提高人们对 Fe 的生物地球化学循环和近海环境生态效应的认识。

参考文献:

- [1] MOREL F M M, PRICE N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans[J]. *Science*, 2003, 300(5621): 944-947.
- [2] TAGLIABUE A, BOWIE A R, BOYD P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 51-59.
- [3] HUTCHINS D A, BOYD P W. Marine phytoplankton and the changing ocean iron cycle[J]. *Nature Climate Change*, 2016, 6(12): 1072-1079.
- [4] 冯世博, 姜玥璐, 蔡中华, 等. 海洋环境中铁的来源、微生物作用过程及生态效应[J]. *地球科学进展*, 2019, 34(5): 513-522.
- [5] MARTIN J H, FITZWATER S E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic[J]. *Nature*, 1988, 331(6154): 341-343.
- [6] ZHANG J, KATTNER G, KOCH B P. Interactions of trace elements and organic ligands in seawater and implications for quantifying biogeochemical dynamics: a review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 192: 631-649.
- [7] KOCH F, BESZTERI S, HARMS L, et al. The impacts of iron limitation and ocean acidification on the cellular stoichiometry, photophysiology, and transcriptome of *Phaeocystis Antarctica*[J]. *Limnology and Oceanography*, 2019, 64(1): 357-375.
- [8] NAITO K, MATSUI M, IMAI I. Ability of marine eukaryotic red tide microalgae to utilize insoluble iron[J]. *Harmful Algae*, 2005, 4(6): 1021-1032.
- [9] GLEDHILL M, BUCK K N. The organic complexation of iron in the marine environment: a review[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 69.
- [10] LIN M Y, HU X P, PAN D W, et al. Determination of iron in seawater: from the laboratory to *in situ* measurements[J]. *Talanta*, 2018, 188: 135-144.
- [11] VON DER HEYDEN B P, ROYCHOUDHURY A N. A review of colloidal iron partitioning and distribution in the open ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 9-19.
- [12] JIANG M S, BARBEAU K A, SELPH K E, et al. The role of organic ligands in iron cycling and primary productivity in the Antarctic Peninsula: a modeling study[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2013, 90: 112-133.
- [13] ARIGA T, IMURA Y, SUZUKI M, et al. Determination of ferric iron chelators by high-performance liquid chromatography using luminol chemiluminescence detection[J]. *Journal of Chromatography B*, 2016, 1014: 75-82.
- [14] BOLSTER K M, HELLER M I, MOFFETT J W. Determination of iron(II) by chemiluminescence using masking ligands to distinguish interferences[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2018, 16(11): 750-759.
- [15] NURCHI V M, CAPPAL R, SPANO N, et al. A friendly complexing agent for spectrophotometric determination of total iron[J]. *Molecules*, 2021, 26(11): 3071.
- [16] 林明月. 海岸带水体铁形态电分析方法研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2017.
- [17] 冯媛媛, 刘东艳, 张曼平, 等. 海水中铁的测定方法[J]. *海洋科学*, 2004, 28(1): 71-75.
- [18] SANDERS B M, JENKINS K D, SUNDA W G, et al. Free cupric ion activity in seawater: effects on metallothionein and growth in crab larvae[J]. *Science*, 1983, 222(4619): 53-55.
- [19] DE JONGE M, LOFTS S, BERVOETS L, et al. Relating metal exposure and chemical speciation to trace metal accumulation in aquatic insects under natural field conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496: 11-21.
- [20] SINOIR M, ELLWOOD M J, BUTLER E C V, et al. Zinc cycling in the Tasman Sea: distribution, speciation and relation to phytoplankton community[J]. *Marine Chemistry*, 2016, 182: 25-37.
- [21] PAQUIN P R, GORSUCH J W, APTE S, et al. The biotic ligand model: a historical overview[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2002, 133(1/2): 3-35.
- [22] 李力, 王保栋. 痕量金属在海水中的存在形态和分析方法的研究进展[J]. *海洋科学*, 2013, 37(1): 119-125.
- [23] 李学刚, 吕晓霞, 孙云明, 等. 渤海沉积物中的“活性铁”与其氧化还原环境的关系[J]. *海洋环境科学*, 2003, 22(1): 20-24.
- [24] 张念礼, 高效江, 吴灵灵, 等. 长江口潮滩沉积物中活性重金属的提取方法比较研究[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2003, 42(3): 481-485.
- [25] GAO Y, ZHOU C Y, GAULIER C, et al. Labile trace metal

- concentration measurements in marine environments: from coastal to open ocean areas[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 116: 92-101.
- [26] ALDRICH A P, VAN DEN BERG C M G. Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry[J]. *Electroanalysis*, 1998, 10(6): 369-373.
- [27] MIKKELSEN Ø, VAN DEN BERG C M G, SCHRÖDER K H. Determination of labile iron at low nmol L^{-1} levels in estuarine and coastal waters by anodic stripping voltammetry[J]. *Electroanalysis*, 2006, 18(1): 35-43.
- [28] OBATA H, VAN DEN BERG C M G. Determination of picomolar levels of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(11): 2522-2528.
- [29] HAN H T, PAN D W, ZHANG S H, et al. Simultaneous speciation analysis of trace heavy metals (Cu, Pb, Cd and Zn) in seawater from Sishili Bay, North Yellow Sea, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 101(4): 486-493.
- [30] PAN D W, DING X Y, HAN H T, et al. Species, spatial-temporal distribution, and contamination assessment of trace metals in typical mariculture area of North China[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 552893.
- [31] HAN H T, WANG J, PAN D W, et al. Tip-porous microneedle: a highly stable sensing platform for direct determination of labile metals in natural seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120687.
- [32] LI Y, HAN H T, WANG C C, et al. An antifouling gel-protected iridium needle sensor: long-term, on-site monitoring of copper in seawater[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137366.
- [33] USSHER S J, ACHTERBERG E P, SARTHOU G, et al. Distribution of size fractionated dissolved iron in the Canary Basin[J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 70(1): 46-55.
- [34] BUCK K N, SEDWICK P N, SOHST B, et al. Organic complexation of iron in the eastern tropical South Pacific: results from US GEOTRACES Eastern Pacific Zonal Transect (GEOTRACES cruise GP16)[J]. *Marine Chemistry*, 2018, 201: 229-241.
- [35] KLEINT C, PICHLER T, KOSCHINSKY A. Geochemical characteristics, speciation and size-fractionation of iron (Fe) in two marine shallow-water hydrothermal systems, Dominica, Lesser Antilles[J]. *Chemical Geology*, 2017, 454: 44-53.
- [36] HASSLER C S, NORMAN L, NICHOLS C A M, et al. Iron associated with exopolymeric substances is highly bioavailable to oceanic phytoplankton[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 173: 136-147.
- [37] RISO R D, WAELES M, PERNET-COUDRIER B, et al. Determination of dissolved iron(III) in estuarine and coastal waters by adsorptive stripping chronopotentiometry (SCP)[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(1): 76-82.
- [38] 龙爱民, 党爱翠, 程远月, 等. 海水中溶解态铁的伏安极谱法与液芯波导光纤法测定[J]. *海洋学报*, 2009, 31(1): 152-158.
- [39] 张翠琴, 李力, 杨茹君. 溶出伏安法测定海水中铜、铅、锌、镉存在形态的研究进展[J]. *海洋环境科学*, 2018, 37(1): 151-160.
- [40] KIM J M, BAARS O, MOREL F M M. Bioavailability and electroactivity of zinc complexed to strong and weak organic ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10894-10902.
- [41] ALDRICH A P, VAN DEN BERG C M G, THIES H, et al. The redox speciation of iron in two lakes[J]. *Marine and Freshwater Research*, 2001, 52(6): 885-890.
- [42] GLEDHILL M, VAN DEN BERG C M G, NOLTING R F, et al. Variability in the speciation of iron in the northern North Sea[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 59(3/4): 283-300.
- [43] 林明月, 潘大为, 胡雪萍, 等. 烟台近海水体不同形态铁的检测分析[J]. *环境化学*, 2016, 35(2): 297-304.
- [44] 丁小艳, 陶文艳, 韩海涛, 等. 黄海近岸溶解活性态铁定点连续分析研究[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(4): 492-496.
- [45] WANG C C, LUAN Y S, PAN D W, et al. Concentration, spatial-temporal distribution, and bioavailability of dissolved reactive iron in northern coastal China seawater[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2022, 10(7): 890.
- [46] HOLMES T M, WUTTIG K, CHASE Z, et al. Iron availability influences nutrient drawdown in the Heard and McDonald Islands region, Southern Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2019, 211: 1-14.

(本文编辑: 胡莹莹)