

黄海近岸溶解活性态铁定点连续分析研究

丁小艳^{1,2}, 陶文艳³, 韩海涛^{1,2}, 潘飞^{1,2}, 潘大为^{1,2}

(1.中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 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.中国科学院大学, 北京 100049; 3.华南师范大学汕尾校区 物理与新能源学院, 广东 汕尾 516625)

摘要:铁(Fe)是海洋浮游植物生长必需的微量元素,也是影响海洋初级生产力的关键因素。溶解活性态铁(DR_{Fe})是溶解态Fe的主要组成之一,与海洋生物体的吸收密切相关。本文通过对黄海近岸海水30天定点连续分析监测,研究了黄海近岸海水中DR_{Fe}在高、低潮时的浓度变化特征,分析监测了潮汐作用对DR_{Fe}的影响,并探讨了DR_{Fe}与海水理化参数间的关系。研究表明:高潮时DR_{Fe}浓度略高于低潮,最大浓度差为2.32 nmol/L,最小浓度差为0.44 nmol/L; DR_{Fe}浓度月变化差异不大,其范围为4.06~8.34 nmol/L,平均浓度为5.70 nmol/L; 5月初,DR_{Fe}浓度较高,随后逐渐下降;海水温度升高会促进浮游植物生长,致使Chl *a*含量增加,同时加速DR_{Fe}的消耗。

关键词:溶解活性态铁; 黄海; 潮汐; 连续监测

中图分类号: P734; X142

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2021)04-0492-05

DOI: 10.13634/j.cnki.mes.2021.04.002

Continuous analysis of dissolved reactive iron at fixed-point of Yellow Sea coast

DING Xiao-yan^{1,2}, TAO Wen-yan³, HAN Hai-tao^{1,2}, PAN Fei^{1,2}, PAN Da-wei^{1,2}

(1.CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences (CAS); Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, Yantai 264003, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.College of Physics and New Energy, Shanwei Branch Campus of South China Normal University, Shanwei 516625, China)

Abstract: Iron (Fe) is an essential micronutrient for the growth of marine phytoplankton and a key factor to affect marine primary productivity. Dissolved reactive iron (DR_{Fe}), one of the main components of dissolved Fe, is closely related to the absorption of marine organisms. In this paper, the variation characteristics of DR_{Fe} concentration at high tide and low tide were studied by continuous monitoring at Yellow Sea coast for 30 days. The effect of tidal action on DR_{Fe} concentration was analyzed, and the relationship between DR_{Fe} concentration and physicochemical parameters of seawater was further discussed. This study showed that the DR_{Fe} concentration at high tide was slightly higher than that at low tide, with a maximum concentration difference of 2.32 nmol/L and a minimum concentration difference of 0.44 nmol/L. The monthly variation of DR_{Fe} concentration was not significant in May, ranging from 4.06 to 8.34 nmol/L, with an average concentration of 5.70 nmol/L. DR_{Fe} concentrations were higher at the beginning of the month and then gradually declined. The increase of seawater temperature will promote the growth of phytoplankton and increase of chlorophyll *a* content, which will accelerate the consumption of DR_{Fe}.

Key words: dissolved reactive iron; Yellow Sea; tide; continuous monitoring

收稿日期: 2020-07-08, 修订日期: 2020-11-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0901103); 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); 山东省重点研发计划项目(2017GHY215002)

作者简介: 丁小艳(1993-), 女, 宁夏青铜峡人, 回族, 硕士研究生, 主要从事海岸带水环境研究, E-mail: 543867441@qq.com

通讯作者: 潘大为, 研究员, E-mail: dwpan@yic.ac.cn

潮汐是在月球和太阳引力作用下,海水水面发生周期性涨落的现象^[1],是海水运动的主要类型之一,也是近岸海域能源输入最重要的途径^[2]。军事、航海、渔业、海水养殖业以及沿海生产活动等都会受到潮汐的影响。已有很多关于近岸海域和潮汐的研究报告^[3-7],但潮汐对近岸海域影响方面的研究却为数不多。近岸海域受潮汐影响较大,开展潮汐对近岸海域影响方面的研究是必要的。

金属元素是海洋生态系统重要的组成部分^[8],有些金属元素对海洋生物的生长有促进作用,有些则有有害作用,这些作用与金属元素的存在形态密切相关^[4]。Fe是海洋浮游植物生长不可或缺的微量元素,也是影响海洋初级生产力的限制因子^[9-10],在海洋生物地球化学循环中起着关键作用^[11]。海水中溶解态Fe的研究意义重大,但不是所有溶解态Fe都能被海洋生物利用^[12],Fe的形态变化会影响生物体对Fe的吸收^[13-14]。已有研究表明,能被生物体吸收利用的Fe是溶解态Fe(II)和Fe(III)^[13]。溶解活性态铁(DR_{Fe})包括无机态的Fe(II)、Fe(III)和部分不稳定的有机络合态Fe(III),可以被生物体直接吸收利用^[12]。研究海水中的DR_{Fe}对进一步认识Fe的有效性及时了解Fe与浮游植物间的关系至关重要。

电化学法,因其操作简单、携带方便、灵敏度高而成为金属元素形态分析最常用的方法^[15],其中,电化学阴极溶出伏安法可通过控制电位并结合必要的预处理实现环境中不同形态Fe的分析检测^[4]。本文采用阴极溶出伏安法对高、低潮时近岸海域DR_{Fe}浓度的变化情况进行研究,分析监测潮汐作用对DR_{Fe}的影响,并探究了DR_{Fe}与海水理化参数温度(*T*)、Chl *a*、盐度(*S*)、pH、溶解氧(DO)间的关系。5月,气温逐渐上升,浮游植物开始生长,对Fe含量影响较大。为了获得更详细、更有价值的实验数据,选取5月(2019年5月1日至2019年5月30日)作为本次实验的监测时间。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点(37.49°N, 121.46°E)的位置如图1所示。该采样点位于黄海近岸,受人为活动和海水

潮汐作用的影响较显著。海水样品均为表层海水(0~1 m),样品的采集、保存、测定和分析等过程均参照《海洋调查规范》(GB/T 12763-2007)和《海洋监测规范》(GB 17378-2007)进行。采样管和采样瓶已事先清洗干净,均为聚四氟乙烯材质。采样前,先用采样点海水润洗采样管和采样瓶3次,再进行海水样品收集。海水样品经过滤后,冷冻(-20 °C)保存至实验室,并尽快进行分析。采样时间为2019年5月1日至2019年5月30日,每天在高、低潮时各采集一次样品(高、低潮时间查询自全球潮汐软件),共采集样品30天,累计样品60个。收集所有海水样品的叶绿素,于-20 °C的条件下保存待测。样品的温度、盐度、pH和DO均采用美国YSI多参数水质分析仪现场测定。

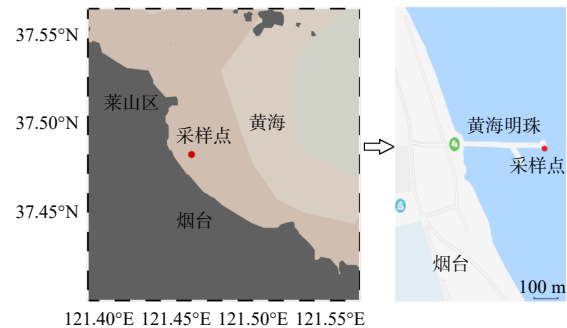


图1 采样点站位

Fig. 1 Sampling station

1.2 样品分析

1.2.1 DR_{Fe}的测定

采用阴极溶出伏安法对DR_{Fe}浓度进行测定。检测流程如图2所示,海水样品进行预处理后,取10 mL置于检测池中,再依次加入100 μL缓冲溶液(1 M HEPPS/0.5 M NaOH,使测定体系pH保持在8.0左右)、10 μL络合剂(DHN)和500 μL氧化剂(KBrO₃),通入5 min高纯氮气去除氧气后进行阴极溶出伏安扫描,采用标准加入法^[16]即可进行DR_{Fe}的含量测定。所有电化学实验均在797伏安极谱仪(瑞士万通)上进行。实验采用三电极体系,悬汞电极为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,铂电极为辅助电极。差分脉冲溶出伏安法的详细参数如下:沉积时间60 s;沉积电位-0.1 V;初始电位-0.1 V;终止电位-1.1 V^[4]。实验方法的准确性和可靠性已通过标准海水(CASS-5和NASS-6)的检测得到验证^[4]。

1.2.2 Chl *a* 的测定

采用荧光光度计(Trilogy, Turner Designs, 美国)进行 Chl *a* 的测定^[17]。Chl *a* 样品置于 10 mL 离心管中,加入 10 mL 90% 的丙酮溶液,在 4 °C 条件下提取 24 h,以 4000 r 的速度离心 10 min,静置,取上清液即可进行 Chl *a* 的测定^[18]。整个测定过程需在避光条件下完成。

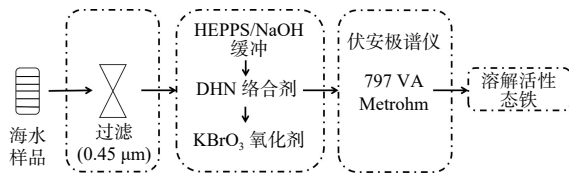


图2 溶解活性态铁的检测流程

Fig. 2 Diagram showing the analysis processes of DR_{Fe}

2 结果与讨论

2.1 高、低潮时 DR_{Fe} 浓度的变化特征

采用阴极溶出伏安法对 DR_{Fe} 进行连续 30 天的定点监测,使用至少 3 次测量的平均值进行研究分析。DR_{Fe} 浓度在高、低潮时的变化趋势如图 3 所示。研究结果显示,高潮时,DR_{Fe} 的浓度范围为 4.89 ~ 8.34 nmol/L,平均浓度为 6.24 nmol/L;低潮时,DR_{Fe} 的浓度范围为 4.06 ~ 6.67 nmol/L,平均浓度为 5.15 nmol/L。显然,高潮时 DR_{Fe} 浓度略高于低潮,高、低潮 DR_{Fe} 浓度的最大差值为 2.32 nmol/L,最小差值为 0.44 nmol/L,表明潮汐作用对 DR_{Fe} 浓度有一定影响。DR_{Fe} 浓度在一个月內变化不大(所有样品的浓度范围为 4.06 ~ 8.34 nmol/L,平均浓度为 5.70 nmol/L),但在月初时,DR_{Fe} 浓度较高,随后逐渐下降。

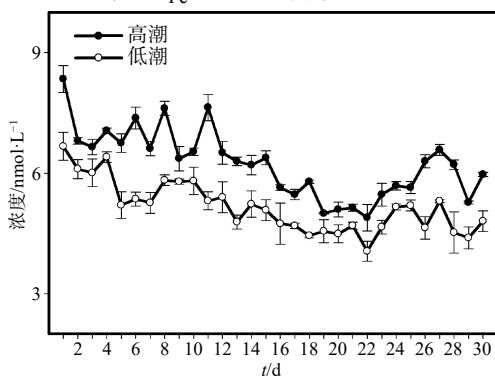


图3 高、低潮时溶解活性态铁浓度的变化趋势

Fig. 3 Concentrations change trend of DR_{Fe} at high and low tide

5月温度逐渐升高,浮游植物开始生长,此时 DR_{Fe} 含量降低,这表明浮游植物的生长会消耗 DR_{Fe}。

2.2 高、低潮时海水理化参数的变化特征

为深入探究 DR_{Fe} 浓度的变化特征,对海水样品的理化参数做了进一步分析。海水样品理化参数值的变化趋势如图 4 所示。高潮时,温度、盐度、DO、pH 和 Chl *a* 的范围分别为 12.0 °C ~ 17.8 °C、31.28 ~ 31.45、6.80 ~ 8.66 mg/L、8.09 ~ 8.21 和 0.29 ~ 2.84 μg/L。低潮时,温度、盐度、DO、pH 和 Chl *a* 的范围分别为 13.0 °C ~ 18.3 °C、31.28 ~ 31.46、6.86 ~ 8.87 mg/L、8.09 ~ 8.21 和 0.62 ~ 2.02 μg/L。所有海水样品的温度、盐度、DO、pH 和 Chl *a* 的平均值分别为 15.35 °C、31.34、7.69 mg/L、8.16 和 1.14 μg/L。温度和 Chl *a* 在月初时较低,随后逐渐上升,与 DR_{Fe} 的变化趋势相反。DO 在月初时较高,随后逐渐下降,与 DR_{Fe} 的变化趋势相似。整体上,盐度和 pH 的数值变化较小,变化趋势无规律性,但二者在 5 月下旬的数值变化较明显。5 月下旬,海水温度逐渐升高,近岸人类活动和海水动、植物的生长繁殖越来越活跃,这可能是导致盐度和 pH 波动较大的原因。潮汐作用对海水理化参数无显著影响,这可能与研究区域的特殊性有关,近岸海域受人类活动的影响较大,海水环境相对复杂,潮汐作用对海水理化参数影响方面还需进一步研究。

2.3 相关性分析

采用 Pearson 相关分析法对 DR_{Fe} 与海水理化参数间的相关性进行探讨,结果如表 1 所示。温度和 Chl *a* 呈正相关性,与喻龙等人的探究结果一致^[19]。DR_{Fe} 浓度与温度、Chl *a* 呈负相关性,这表明温度升高会促进浮游植物生长,致使 Chl *a* 含量增加,同时加速 DR_{Fe} 的消耗。DR_{Fe} 浓度与盐度呈负相关性,但相关性较弱,这可能与盐度值变化差异较小有关。DR_{Fe} 浓度与 DO、pH 呈正相关性,相关系数的绝对值分别为 0.813 和 0.447。正常情况下,pH 上升,OH 浓度增大,易形成难溶的氢氧化铁沉淀,DO 浓度增大,以高价态的三价形式存在的铁离子增多,也易形成难溶的氢氧化铁沉淀^[4],因此,溶解态 Fe 与 DO、

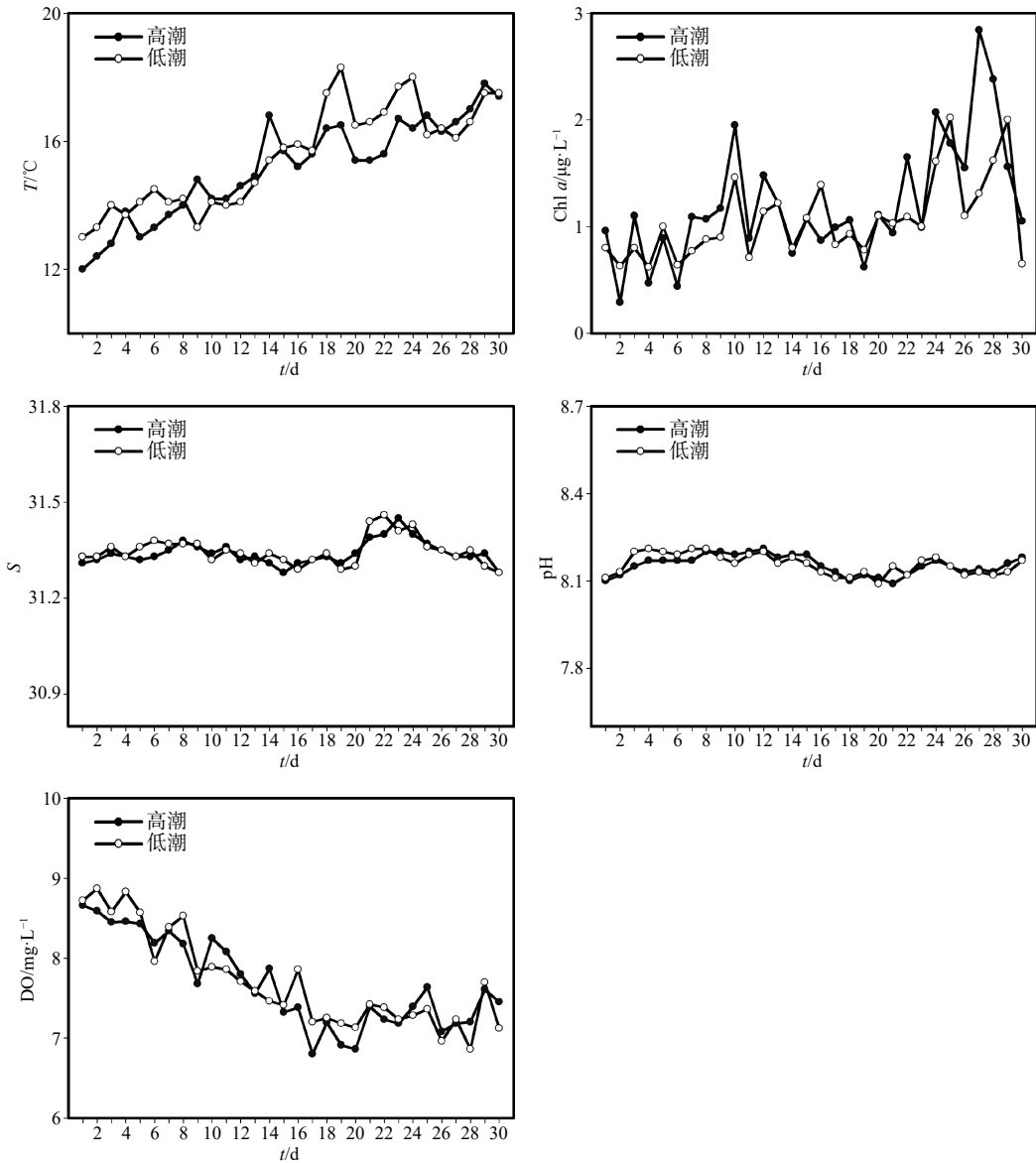


图 4 高、低潮时海水理化参数值的变化趋势

Fig. 4 Variation trend of physicochemical parameters of seawater at high and low tide

表 1 海水样品中 DR_{Fe} 与海水理化参数的相关性分析

Tab.1 Pearson correlation matrix for the concentrations of DR_{Fe} and physicochemical parameters of seawater samples

参数	温度	盐度	pH	DO	Chl a	DR _{Fe}
温度	1					
盐度	-0.076	1				
pH	-0.350	0.057	1			
DO	-0.868**	-0.046	0.450*	1		
Chl a	0.459*	0.168	-0.147	-0.426*	1	
DR _{Fe}	-0.824**	-0.151	0.447*	0.813**	-0.309	1

注: ** $p < 0.01$; * $p < 0.05$

pH 呈负相关性, 本文的研究结果与之相反, 这可能与近岸海水环境的复杂性有关。

3 结 论

(1) 高潮时, DR_{Fe} 浓度略高于低潮, 最大浓度差为 2.32 nmol/L, 最小浓度差为 0.44 nmol/L, 结果表明潮汐作用对 DR_{Fe} 含量有一定影响。

(2) DR_{Fe} 浓度在一个月变化不大, 其范围为 4.06 ~ 8.34 nmol/L, 平均浓度为 5.70 nmol/L, 5 月初, DR_{Fe} 浓度较高, 随后逐渐下降, 这表明浮游植物的吸收是引起 DR_{Fe} 浓度下降的主要

原因。

(3)潮汐作用对海水理化参数(水温、叶绿素 *a*、盐度、pH 和 DO)无显著影响,这可能与近岸海域环境的复杂性有关。

参考文献:

- [1] 卞 霄,孙娟娟,韦龙明,等.潮汐作用下的青岛汇泉湾海滩形貌演化分析[J].地质论评,2017,63(S1):311-312.
- [2] MEDVEDEV I P, KULIKOV E A, RABINOVICH A B. Tidal oscillations in the Caspian Sea[J]. *Oceanology*, 2017, 57(3): 360-375.
- [3] LIPPIATT S M, LOHAN M C, BRULAND K W. The distribution of reactive iron in northern Gulf of Alaska coastal waters[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 121(1/2/3/4): 187-199.
- [4] 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.
- [5] RABINOVICH A B, MEDVEDEV I P. Radiational tides at the southeastern coast of the Baltic Sea[J]. *Oceanology*, 2015, 55(3): 319-326.
- [6] MEDVEDEV I P, KULIKOV E A. Spectrum of mesoscale sea level oscillations in the northern Black Sea: tides, seiches, and inertial oscillations[J]. *Oceanology*, 2016, 56(1): 6-13.
- [7] SU H, YANG R J, ZHANG A B, et al. Dissolved iron distribution and organic complexation in the coastal waters of the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 173: 208-221.
- [8] SU H, YANG R J, ZHANG A B, et al. Characteristics of trace metals and phosphorus in seawaters offshore the Yangtze River[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(2): 1020-1032.
- [9] ZHANG F T, HONG H Z, KRANZ S A, et al. Proteomic responses to ocean acidification of the marine diazotroph *Trichodesmium* under iron-replete and iron-limited conditions[J]. *Photosynthesis Research*, 2019, 142: 17-34.
- [10] 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.
- [11] MOREL F M M, PRICE N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans[J]. *Science*, 2003, 300(5621): 944-947.
- [12] GLEDHILL M, VAN DEN BERG C M G. Measurement of the redox speciation of iron in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50(1/2/3/4): 51-61.
- [13] ANDERSON M A, MOREL F M M. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*[J]. *Limnology and Oceanography*, 1982, 27(5): 789-813.
- [14] RICH H W, MOREL F M M. Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*[J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, 35(3): 652-662.
- [15] 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.
- [16] ILLUMINATI S, TRUZZI C, ANNIBALDI A, et al. Cadmium bioaccumulation and metallothionein induction in the liver of the Antarctic teleost *Trematomus bernacchii* during an on-site short-term exposure to the metal via seawater[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2010, 92(3): 617-640.
- [17] GEORGE J A, LONSDALE D J, MERLO L R, et al. The interactive roles of temperature, nutrients, and zooplankton grazing in controlling the winter-spring phytoplankton bloom in a temperate, coastal ecosystem, Long Island Sound[J]. *Limnology and Oceanography*, 2015, 60(1): 110-126.
- [18] 张 莹,王玉珏,王跃启,等.2013年夏季渤海环境因子与叶绿素 *a* 的空间分布特征及相关性分析[J].海洋通报,2016,35(5):571-578.
- [19] 喻 龙,郝彦菊,蔡悦荫.四十里湾赤潮高发期营养盐与叶绿素 *a* 的际年变化[J].海洋环境科学,2009,28(5):558-561.