

海水中溶解有机质对 Fe 的迁移转化的影响

The effect of dissolved organic matter (DOM) on migration, transformation and bioavailability of Fe in seawater

李 岩¹, 杨茹君¹, 张爱斌², 苏 函¹

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学 海洋地球科学学院, 山东 青岛 266100)

中图分类号: P734.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2014)06-0094-08
doi: 10.11759/hyxx20130723001

Fe是海洋浮游植物生长必需的重要元素, 影响浮游植物新陈代谢过程中的各个步骤, 对光合作用、呼吸作用过程中电子的传递, 氮的还原, 叶绿素的合成, 以及一些活性氧化物质的降解起到非常重要作用^[1]。尽管全球接近30%的大洋表层水中氮、磷、硅营养盐含量丰富, 但由于受到Fe限制, 出现了高营养盐低生产力现象, 这对全球碳循环和气候变化产生重大影响^[2,3]。

鉴于上述原因, Fe逐渐成为生物地球化学领域的研究热点。国际上对Fe的研究大致经历了三个阶段, 第一个阶段是20世纪90年代Martin^[2]提出Fe限制假说, 该假说认为, 由大气沉降输入至南大洋的Fe在冰期期间的增加, 导致了由表层水体垂向提供至真光层的碳重新以颗粒形式回到深海中, 进而降低大气的CO₂浓度。第二个阶段是围绕Fe假说而进行的验证工作^[3-5], 包括13次大洋施铁实验(包括IRON EXP I、IRON EXP II、SORIREE等)、大洋痕量金属的采样技术、大洋中极低铁浓度的测量技术等方面的工作。在此研究阶段的研究中, 研究者不仅对采样器的制作、选材有了共识^[6], 而且得到了南大洋部分区域溶解态Fe的纵向分布, 并深入研究了太平洋、南大洋等海域溶解态Fe含量的增加对海洋浮游植物生物量和生物群落的影响^[7-8]。第三个阶段是在第二个阶段的基础之上, 学者们开始对海水中溶解态Fe的存在形态, 海洋中Fe参与生物地球化学过程的机理等理论问题进行研究。这一阶段的研究让我们认识到海洋中的Fe主要以有机配合态存在, Fe在浮游植物光合作用时主要影响硝酸还原酶的合成, 因而影响N的吸收; 另外由于Fe的化学性质同时具有氧化性和还原性, 在化学反应中可以担当电子的传递者, 海水中的Fe(III)是有机矿化反应中重要的电子

受体。目前国际上的研究多处于第二和第三阶段。

许多研究表明, 大洋中99%以上的溶解态Fe是以有机配合体形态存在的^[7,9-10]。目前, 有关大洋中Fe的有机配体的研究较多, 而沿海中Fe的有机配体的研究较少。目前研究表明, 这些有机物对海水中Fe的迁移转化有重要影响: 比如减少其被颗粒物吸附清除^[11], 增大Fe的溶解度, 促进大洋上层大气中气溶胶态Fe的溶解^[12-15], 影响海洋生物对Fe的吸收利用。为了研究Fe-有机质配合机制、测定海水中Fe的有机配体的含量以及稳定常数, 多采用竞争配体平衡-阴极溶出伏安法(CLE CSV)^[16-19]。与此同时, Fe-有机配体形成及分解的动力学研究也取得很好的进展^[20]。

1 与 Fe 配合的溶解有机质的种类、来源及其浓度分布

海洋中可以与Fe配合的溶解有机质统称有机配体(organic Ligand)。其分子大小为10⁻¹⁰~10⁻⁶ m^[21], 其组成成分复杂, 常见的有Fe载体^[22-23]、卟啉化合物^[24-25]、腐殖质^[26-27]、糖类^[28]等。Fe载体是一种低分子质量强有机配体, 含有的异羟肟酸、儿茶酚胺、羧酸等官能团对Fe有着很高的亲和力和特异性, 能够与Fe的弱配位体竞争, 形成强配位化合物, 具有很高的生物活性; 它主要由海洋中异养细菌及淡水蓝藻产生^[23]。

收稿日期: 2013-07-23; 修回日期: 2013-11-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(911321860); 山东省自然科学基金资助项目(911063040); 海洋一所开放基金资助项目(911159140); 物理海洋教育部重点实验室(中国海洋大学)访问学者基金资助项目
作者简介: 李岩(1987-), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事海洋污染生态学研究, 电话: 18253248283, E-mail: liyan917happy@163.com; 杨茹君, 通信作者, 电话: 0532-66781815, E-mail: yangrj@ouc.edu.cn

卟啉化合物是生物体内的一种具有大共轭环状结构的有机化合物,含有羧基或者胺基等其他官能团,可以与Fe等金属发生配位反应;当海洋浮游植物被病毒侵蚀或被浮游动物捕食时,其细胞发生分裂并释放卟啉类化合物^[7,24]。腐殖质(HS)是一种混合有机质,普遍存在于海洋环境中,是主要的疏水性有机质组分^[26-27],其分子内含有羧基、羰基、苯酚等含碳官能团,能够与Fe等痕量元素发生络合以及共沉淀等反应,对海水中Fe的迁移转化起着重要的调节作用。糖类又称碳水化合物,是大洋表层水中含量最丰富的溶解有机质,且具有生物活性的溶解有机质其分子中含有N、S、P等杂原子以及羧基、羟基和羰基,可以与金属配合生成金属有机配合物^[21]。

研究表明,不同海域有机质的性质、存在形态、成分组成及来源明显不同。大洋区域由于受到人类活动的影响较少,有机质主要源自自身生物化学活动。表层有机质主要由细菌分解^[22]、浮游植物释放^[29-31]、陆源沉积物降解^[27]等过程产生;而对于深层水而言,有机质的主要来源是永久性有机质比如腐殖质形成^[27],沉积物的分解^[32]以及热液活动^[33-34]。大洋区域有机质含量大致分布在0.082^[35]~39.2 nmol/L^[36],其分子大多为简单分子,分子质量小,有特殊芳香族、异羟肟酸、儿茶酚胺等等官能团^[37];浓度比沿海小;除此之外,大洋水中的有机物对Fe的选择性很高,亲和力强,从而使反应迅速达到平衡,因此可以通过平衡竞争的方法研究其含量及形态。

而沿岸水中的有机物,主要是陆源腐殖质(HS)的输入^[27];有机成分复杂;官能团多,浓度高(17~604.4 nmol/L)^[38-40],加上人类生产生活活动对沿海水域的影响频繁,致使沿岸海水系统具有不稳定性。正是由于上述原因,许多不定性干扰因素比如有机质河流或陆源输入的变化、降雨等造成的稀释以及有机质的迁移等,对有机态的Fe化合物的形成造成干扰,甚至这些过程发生的速率较其于Fe的配合反应速率更快,以至于无法用热力学数据来预测Fe的存在形式,需用动力学方法^[20]。在使用平衡竞争方法对其含量及配合稳定度进行研究时需考虑平衡时间和竞争配体与铁配合的稳定程度。

2 溶解有机质(Dissolved organic matter, DOM)对 Fe 的迁移转化的影响

Fe在海水中的迁移转化既包括物理过程也包括生物化学过程,物理过程主要是通过颗粒物及胶体

的吸附沉降与溶出,化学过程主要通过氧化还原反应及浮游生物的吸收。有机质主要通过配合作用,将无机态Fe离子转化成溶解度相对较大的有机态Fe,降低了总溶解态Fe的去除速率,使其留在海水中,增大了Fe的保留时间^[41]。

2.1 DOM对溶解态 Fe 含量的影响

海水中溶解态Fe的实际含量远远高于相同条件下无机态Fe的理论溶解度^[42]。Liu and Millero^[42]利用人工海水及天然海水为实验对象,研究有机质对Fe溶解度影响,结果显示,在相同pH、温度、离子强度下海水中Fe溶解度(0.2~0.5 nmol/L)比人工海水(0.010~0.011 nmol/L)要高10倍多。这是由于海水中存在着有机质,这些有机质可以与铁配合,将无机态铁转化成了有机态Fe,打破了无机态Fe的沉淀溶解平衡,抑制了Fe的水解,防止溶解态Fe以颗粒物的形式从水体中移出^[11,43],增加了溶解态Fe在海水中的含量。在大洋水中有有机态Fe的稳定性比较强,Fe的溶解性主要受有机配体浓度的影响;而在沿海海域,DOM的含量及其种类的变化将会对海洋中Fe的迁移转化造成重要影响。

Kuma等^[13]的研究结果证明了上述结论。他们对影响Fe(III)氢氧化物溶解度的因素进行研究,结果表明,溶解态Fe的含量呈现由沿海(2.8~2.9 nmol/L)到大洋(0.24~0.27 nmol/L)逐渐降低的趋势。这是由于在沿海海水中,有机态的Fe(III)螯合物的浓度较高,控制着Fe的溶解态的浓度;由于Fe(III)-有机质配合物的半衰期比Fe(OH)₃短,所以在铁由沿岸沿海到大洋的迁移过程中有机配合物不断分解,释放出的Fe与羟基结合,形成沉淀;并且沿海海水中有有机质的含量远大于大洋,所以从沿海到大洋铁浓度呈降低趋势。经过海水进一步紫外消解后,溶解Fe浓度明显降低,分别降为0.15~0.20 nmol/L和0.07~0.09 nmol/L。

另对大洋深层海水中Fe的溶解性进行研究发现,深层水中的Fe可以与腐殖型荧光溶解态有机物(humic-type fluorescent dissolved organic matter, H-FDOM)形成化合物^[44-45],这个结论对于理解深层海水Fe的循环具有重要意义,这表明吸附在颗粒物上并随颗粒物的沉积进入深层海水的颗粒态Fe在下降的过程中,可以与水体中的H-FDOM形成有机态Fe重新回到水体中,形成颗粒态Fe的再溶解循环过程。Kitayama等^[44]对北太平洋的西部及中部海区深层水溶解态Fe含量与H-FDOM含量进行线性拟合发现,二者有着很强的线性关系,并显示正相关性。这表明

中深层海水中腐殖酸类有机物质控制着颗粒态铁的再循环,并间接对表层水中的Fe(III)的分布造成影响。

2.2 DOM对Fe的生物可利用性的影响

Fe是浮游植物生长所必需的痕营养元素,Fe的生物利用性由Fe的存在形式、Fe与有机配体结合的能力以及生物种类及利用机制等决定^[46-48]。不同海域中有机质含量不同,造成海水中溶解态Fe含量的差异,而浮游植物对不同有机态Fe的吸收情况也存在差异,通常情况下,有机质含量较高的海域,浮游植物生长较其他海域旺盛。Thuróczy等^[49]对南大洋的部分海域的浮游植物生长情况进行研究,发现在浮游植物生长旺盛的海区,溶解有机质的浓度与溶解态Fe浓度的比值也较大,即存在大的DOM:D-Fe值,这表明有机质与Fe的配合过程中,DOM量相对于D-Fe而言过量,打破了无机态及颗粒态Fe的沉淀溶解平衡,促使配合平衡向右移动,加速Fe的溶解。由此可见,相对过量的溶解有机质增大了溶解态Fe的含量,从而间接地增强了Fe的生物利用性,促进浮游植物对Fe的吸收利用及生长。

然而不同的海洋浮游植物对不同配体结合的溶解态Fe的吸收能力存在差异。而现有的研究结果也表明,海洋中的有机配体大致分为两种类型,一种为强配体,如Fe载体,这类配体与Fe的结合程度较强,Fe一旦与这类配体结合,将很难解离出,而较难被浮游植物吸收利用,但某些原核生物如蓝藻等可以吸收这类有机态Fe^[28,50];而另一类配体为弱配体,如糖类和腐殖酸类有机质,此类配体与Fe³⁺的结合程度较弱,与这类配体结合的Fe易被浮游植物细胞表面的有机质夺取,从而被浮游植物的细胞吸收利用^[28]。

Hutchins等^[50]对有机态铁的生物可利用性进行研究,发现原核生物以及真核生物对Fe的吸收存在竞争,其中与Fe载体相结合形成的有机态Fe更易被蓝细菌所利用,而卟啉化合物-Fe则更容易被真核生物吸收。Hassler等^[28]分别在实验室及南大洋海水中浮游生物群体中添加糖类物质:糖醛酸(uronic acid)、葡萄糖醛酸(glucuronic acid, GLU)及铁载体(siderophore desferrioxamine, DFB),研究不同有机质结合下的溶解态Fe对浮游植物生长的影响,结果发现Fe载体降低了浮游细菌及真核类浮游植物对Fe的利用;而糖类物质在很大程度上增强了真核浮游植物对Fe的吸收利用,促进了其生长。通过阴极溶出伏安法平衡竞争的方法,发现Fe载体与Fe形成强配合,抑制了Fe的活性,而葡萄糖醛酸与Fe弱配合,增

大了Fe的活性。这种现象表明Fe生物可利用性的增加是由于糖类与Fe形成的有机配合物的影响,糖类有机配体不仅增加了溶解态Fe的含量,而且与Fe形成弱配位化合物,这种弱配位有机态Fe的生物可利用性比其他强配位Fe的有机化合物要高。另外由于不同海洋浮游植物细胞表面的化学环境不同,使有些海洋浮游植物对强配合有机态Fe也存在大的吸收利用率。Sato等^[29]采用实验室方法对微型浮游动物、桡足类动物以及浮游植物进行培养实验来研究浮游动物的原位捕食对浮游植物生长的影响,结果显示,培养过程中Fe(III)的有机配体以及溶解态Fe的含量呈增长趋势;并且在微型浮游动物培养实验中,浮游植物的量却明显减少,这表明浮游动物捕食过程中产生Fe(III)的有机配体,其中微型浮游动物排泄产生的有机配体改变了Fe的化学存在形式,并且这些有机质降低了Fe的生物利用率,抑制了浮游植物的生长;并且对于不同物种其生长抑制效果不同。由于当前对补食机理认识的不足,造成不同物种之间的这种生长限制差别的根本原因还有待研究,也可能是因为其他因素比如V、Si以及其他微量元素的影响。Naito I等^[51]利用实验室方法研究了沿海海水中Fe的不同有机配体,如水杨酸(Salicylic acid, SA)、柠檬酸(citric acid, CA)、乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)等对赤潮浮游植物生长的影响。结果发现Fe的3种有机配合物可以被不同种类浮游植物生长利用,其中选用的13种赤潮浮游植物均可以在Fe-EDTA介质的培养液中生长,尤其在无机态Fe环境下不生长或者生长缓慢的3种浮游植物在EDTA介质的培养液中生长速度明显加快;并且不同浓度的有机配体对生长的影响也不同。这表明有机配体的性质及Fe结合的能力对浮游植物生长具有影响。储昭升等^[52]利用实验室培养方法,研究了Fe-EDTA对太湖蓝藻铜绿微囊藻和绿藻四尾栅藻生长的影响,结果发现高浓度的EDTA抑制铜绿微囊藻生长,而对四尾栅藻无影响,这表明高浓度的EDTA降低了Fe的生物有效性,并且不同藻类对Fe的吸收机制不同。

2.3 DOM对Fe氧化还原的影响

2.3.1 DOM对Fe(III)还原过程的影响

在海水中,Fe以两种氧化还原形式:Fe(III)和Fe(II)存在,有机配体与Fe的配合改变了Fe的条件电极电位,从而改变了自然条件下有Fe参与的一系列氧化还原过程。在氧化性海水中,Fe主要以热力学的

稳定形式Fe(III)存在, 但Fe(II)更加容易被海洋浮游生物吸收利用。而Fe(II)主要通过以下途径形成: (1)Fe(III)化合物的光降解^[53-55]; (2)Fe(III)被O₂⁻还原^[56]; (3)天然有机质与Fe(III)络合过程中的热力学还原, 即某些有机配体(如单宁酸)可以在与Fe(III)络合的过程中还原Fe(III)^[57]; (4)Fe(III)在一些藻类细胞表面发生酶降解还原成Fe(II)的有机配合物, 从而被藻类利用^[58]。在上述这些过程中DOM作为电子供体参与反应。

在上述过程中, Fe(III)有机化合物的光降解, 是一个很重要的反应机制。在氧化性海水中, 还原性Fe(II)主要经过光化学过程产生^[59-60]。DOM在光照作用下失去电子被氧化, 并将电子传递给Fe(III), 使其得到电子还原为Fe(II)。

Roy和Wells等^[61]对西太平洋亚北极铁限制海区海水中溶解态Fe(II)的浓度进行测定, 发现正午表层溶解态Fe(II)的浓度(~50 pm)高达总溶解态铁浓度(50~150 pm)的一半, 随着深度增加, 其浓度以指数形式降低, 在50 m以下的水中基本检测不到; 垂直分布研究的结果显示, Fe(II)的浓度在次表层叶绿素最大值处也并没有增大, 这表明Fe(II)并不来源于Fe(III)的生物还原; 除此之外, 实验发现经过在黑暗处放置24 h后的样品, 以及在夜间采集的样品中Fe(II)的浓度在检测限以下; 因此该研究证明高浓度的Fe(II)来至于Fe(III)的光降解。

一些研究^[53-55]表明, 光对Fe(III)的强配体-铁载体有降解作用。Fe载体与Fe形成的强有机配合物在光解作用下分解成Fe的弱配位化合物, 同时Fe(III)还原为Fe(II), 从而增加了Fe的溶解度及生物利用率。

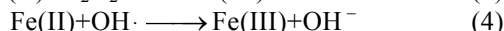
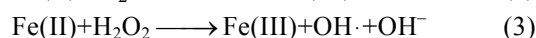
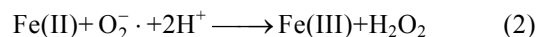
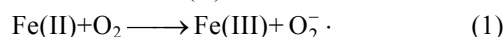
有机配体的化学性质对光还原反应能力有重要影响。Micha等^[62]进行室内实验研究了Fe的五种配体: 褐藻素、铁色素、去铁胺、肌醇六磷酸和原卟啉等有机配体对南大洋中Fe的光还原的影响。其中, 褐藻素和原卟啉属于卟啉类配体, 存在于色素中, 比如叶绿素a; Fe色素和去Fe胺作为Fe载体的两种形式, 属于陆源及海洋异羟肟酸类铁载体, 来源于陆源有机微生物; 肌醇六磷酸在陆源植物的种子中含量丰富, 被用作为陆源生物标志物。实验结果表明, 肌醇六磷酸促进Fe(III)还原; 褐藻素和Fe色素对Fe(III)的还原无明显影响; 而去Fe胺和原卟啉对Fe(III)的还原起很大的阻碍作用; 肌醇六磷酸和原卟啉则促进Fe(III)还原。这是由于去Fe胺与Fe形成的有机配合物具有光稳定性, 因此在光照条件下并不会产生光反应; 原卟啉很难与Fe(III)配合, 而是与Fe(II)形成配合物, 因此在光照条件下抑制了光还原, 相反在黑暗条件下对Fe(II)形成有

促进作用。褐藻素和原卟啉对还原作用的不同可能是由于两者的溶解度不同, 褐藻素含有一个较大的极性醇链, 而肌醇六磷酸与Fe的配合, 增大了胶体Fe的表面积, 即增大了可还原Fe(III)的成分, 从而促进了光还原反应。这些实验结果表明不同有机配体由于化学性质不同, 对Fe(III)的光化学还原影响各不相同。

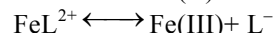
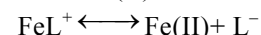
Meunier等^[63]对不同分子质量及来源的有机质对Fe的光化学还原的影响进行了研究, 发现小分子质量有机配体比大分子光还原能力更强, 这是由于小分子质量有机配体具有更高的光化学活性, Fe与小分子质量有机配体形成的有机配合物更易发生光还原反应; 并且发现河水样品中与高分子质量有机质配合的Fe(II)的含量比海水中的含量要高, 这是因为河水中的高分子质量有机质主要是陆源有机质, 而海水中高分子质量有机质主要是海源, 这表明陆源有机质的光化学反应能力较海源高。

2.3.2 DOM对Fe(II)氧化过程的影响

在天然海水中, 尽管Fe(II)浓度较小, 但是越来越多研究表明, 表层海水中Fe(II)仍有一定的表现稳定性, 特别是在大西洋东北部^[64]、东赤道大西洋^[65]、南大洋^[66]和北太平洋铁限制海区^[40,67]中均检测到Fe(II)显著而稳定的浓度。在天然水中, Fe(II)的氧化主要通过溶解氧O₂、H₂O₂以及O₂⁻·自由基等发生氧化反应完成^[68]。海水中Fe(II)的氧化主要有以下途径:



研究发现海水中的某些溶解有机质对于上述反应速率产生重要影响, 因为有机质可以与Fe(II)、Fe(III)配合形成有机配合物, 而这些Fe的有机化合物的形成会影响到自由态Fe(II)的浓度。因此有机质可能加速^[69-70]或减慢^[56]Fe(II)的氧化。



对于有机质对Fe(II)的氧化过程影响, 通过实验设计, 把Fe(II)加到人工或者天然水体中, 在确定好其他条件, 比如光照、时间、温度、pH、离子强度等, 根据鲁米诺化学发光法原理利用Fe-荧光系统, 即样品与鲁米诺化学试剂混合, 产生光信号, 通过测定光信号来间接测定Fe(II)的氧化速率从而研究Fe(II)的氧化动力学。

在淡水以及雨水中, Fe(II)的有机配体会降低Fe(II)的氧化速率^[71]。Santana-Casiano^[70](2000)研究了天然有机质对Fe(II)的氧化动力学的影响,发现pH为6-8,离子强度为0.2~1.0 mol/L,温度为5~35℃的NaCl溶液中,某些氨基酸类有机质如丙氨酸、谷氨酸等对Fe(II)的氧化无影响;而EGTA与Fe(II)形成强配位化合物,抑制了Fe(II)-L中Fe的释放,从而阻碍了Fe(II)的氧化;而EDTA与Fe(III)形成配合物,则可以促进Fe(II)的氧化。2004年^[72],他们又研究了NaCl-HCO₃⁻水溶液和海水中邻苯二甲酸酯以及水杨酸对Fe(II)的氧化动力学影响,结果表明邻苯二甲酸酯降低Fe(II)的氧化速率,而水杨酸促进Fe(II)的氧化速率。

与上述作用相反,有些天然溶解有机物可能会增大Fe(II)的氧化速率。Roy和Wells等^[73]根据鲁米诺化学发光法原理,对西太平洋Fe限制海区(亚北极海域)海水中溶解态Fe(II)的氧化速率进行测定,发现海水经过完全紫外消解后,Fe的有机配体被破坏,Fe(II)氧化速率明显降低,这表明未被紫外线破坏的有机质对Fe(II)的氧化具有促进作用。原则上,由于Fe(II)-有机配体的化学结构的不同,Fe(II)的氧化速率可能加速也可能是减慢。Rose和Waite^[69]研究发现在海水富氧层中,Fe(III)的强配体能够促进Fe(II)的氧化,为了进一步研究Fe(II)氧化速率的变化是否由外加无机态Fe(II)或Fe(III)造成,Rose和Waite对每一个样品分别加入Fe(II)、Fe(III)标准溶液,测定其氧化速率。实验发现,外加Fe(II)或Fe(III)可导致表层海水中Fe(II)的氧化速率降低;而对于经过紫外消解的海水,Fe(II)的氧化速率不随外加Fe(II)或Fe(III)浓度的增大而变化。这说明是有机质的变化导致了Fe(II)氧化速率的改变。这可能是因为表层即透光层大洋水中存在的过量的Fe(III)的强有机配体改变了溶解态Fe(III)的总浓度,从而增大了表层海水中Fe(II)的氧化速率;此研究还发现,尽管表层及深层海水中均含有过量的Fe(III)强配体,但是较高的氧化速率出现在叶绿素含量最大处,这表明影响Fe(II)氧化速率的DOM来源于生物的可能性较大。

Fujii等^[74]同样利用鲁米诺化学发光法对沿海中Fe-腐殖质(HS)配合物的氧化与超氧化动力学过程进行研究,发现HS对表层海水中Fe(II)的氧化速率有重要影响,其中有9种HS增大了Fe(II)的氧化速率,其余3种HS对Fe(II)的氧化速率有抑制作用或不影响。这说明不同性质有机配体在很大程度上影响着Fe的氧化还原过程。

3 结论及展望

有机质是影响海洋中Fe的生物地球化学循环的关键性因素,因此研究典型海域有机质与Fe的配合机制显得尤为重要。当前对于海水中Fe的有机化学形态以及配合机制的研究已取得实质性进展,目前初步的研究结果表明大洋海水中存在两种Fe的有机配体:强配体和弱配体,在有机配体的测量方面基本上使用平衡竞争的方法进行研究,而国际上在有机质与溶解态Fe之间的配合机制方面也多着眼于大洋海域,大洋海域中的溶解有机质含量较低,人为因素较少,用竞争的方法比较容易得到溶解态有机质的含量。而近岸海域尤其是陆架区,由于河流输入、环境污染、浮游植物生物量大等因素的影响,有机质含量高且种类复杂,陆源有机质如何影响Fe的溶解及循环还有待进一步研究。而天然有机配体与Fe的配位强弱如何,配位机制怎样,配体中具体的有机质组分有哪些,生源配体和陆源配体各自对海水中Fe的溶解过程有何作用,不同类型的有机质对Fe的生物可利用性的影响等问题的解决,则需补充更多的数据,这是了解海洋中Fe的迁移转化的关键步骤。

参考文献:

- [1] Raven J A, Evans M C W, Korb R E. Theroleoftracemetals in photosynthetic electron transport in O₂⁻ evolving organisms [J]. *Photosynthesis Research*, 1999, 60: 111-149.
- [2] Martin J H, Fitzwater S. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic [J]. *Nature*, 1988, 331: 341-343.
- [3] Boyd P W, Jickells T, Law C S, et al. Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: synthesis and future directions [J]. *Science*, 2007, 315 (5812): 612-617.
- [4] Buesseler K O, Andrews J E, Pike S M, et al. The Effects of Iron Fertilization on Carbon Sequestration in the Southern Ocean [J]. *Science*, 2004, 304: 414-417.
- [5] de Baar H J W, Boyed P W, Coale K H, et al. Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110: 1-24.
- [6] Schlosser C, De La Rocha C L, Croot P L. Effects of iron surface adsorption and sample handling on iron solubility measurements [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 127(1-4): 48-55.

- [7] Rue E L, Bruland K W. Complexation of Iron (III) by Natural Organic-Ligands in the Central North Pacific as Determined by a New Competitive Ligand Equilibration Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Method [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50: 117-138.
- [8] Roy E G, Wells M L. Evidence for regulation of Fe (II) oxidation by organic complexing ligands in the Eastern Subarctic Pacific [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 127: 115-122.
- [9] Vanden Berg C M G. Evidence for organic complexation of iron in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50: 139-157.
- [10] Wu J F, Luther G W. Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50: 159-177.
- [11] Johnson K S, Gordon R M, Coale K H. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 57: 137-161.
- [12] Boyd P W, Ellwood M J. The biogeochemical cycle of iron in the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3: 675-682.
- [13] Kuma K, Nishioka J, Matsunaga K. Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators [J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(3): 396-407.
- [14] Chen M, Wang W W. Phase partitioning and solubility of iron in natural seawater controlled by dissolved organic matter [J]. *Global Biogeochemical cycles*, 2004, 18: 1-12.
- [15] Hunter K A, Boyd P W. Iron-binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron [J]. *Environment Chemistry*, 2007, 4: 221-232.
- [16] Wu J F, Jin M B. Competitive ligand exchange voltammetric determination of iron organic complexation in seawater in two-ligand case: Examination of accuracy using computer simulation and elimination of artifacts using iterative non-linear multiple regression[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 114: 1-10.
- [17] Laglera L M, Battaglia G, Van den berg C M G. Effect of humic substances on the iron speciation in natural waters by CLE/CSV[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 127: 134-143.
- [18] Ibisami E, Sander S G, Boyd P W, et al. Vertical distributions of iron-(III) complexing ligands in the Southern Ocean[J]. *Deep Sea Res. Part II*, 2011, 58: 2113-2125.
- [19] Hassler C S, Legiret F E, Butler E C V. Measurement of iron chemical speciation in seawater at 4°C: The use of competitive ligand exchange-adsorptive cathodic stripping voltammetry[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 149: 63-73.
- [20] Andrew L, Rose T, David Waite. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 84: 85-103.
- [21] Benner R. Loose ligands and available iron in the ocean [J]. *PNAS*, 2011, 3: 893-894.
- [22] Mawji E, Gledhill M, Milton J A, et al. Hydroxamine siderophores: occurrence and importance in the Atlantic Ocean[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 8675-8680.
- [23] Vraspir J M, Butler A. Chemistry of marine ligands and siderophores[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2009, 1: 43-63.
- [24] Witte R A E, Hutchins D A, Butler A, et al. Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69: 1-17.
- [25] Vong L, Laës A, Blain S. Determination of iron-porphyrin-like complexes at nanomolar levels in seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 588: 237-244.
- [26] Laglera L M, Battaglia G, Van den berg C M G. Determination of humic substances in natural waters by cathodic stripping voltammetry of their complexes with iron [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 599: 58-66.
- [27] Laglera L M, Van den berg C M G. Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54 (2) : 610-619.
- [28] Hassler C S, Schoemann V, Nichols C M, et al. Saccharides enhance iron bioavailability to Southern Ocean phytoplankton[J]. *PNAS*, 2011, 3 (108): 1076-1081.
- [29] Sato M, Takeda S, Furuya K. Iron regeneration and organic iron(III)-binding ligand production during in situ zooplankton grazing experiment [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106: 471-488.
- [30] Boye M, Van den berg C M G. Iron availability and the release of iron-complexing ligands by *Emiliania*

- huxleyi [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70: 277-287.
- [31] Buck K N, Selph K E, Barbeau K A. Iron-binding ligand production and copper speciation in an incubation experiment of Antarctic Peninsula shelf waters from the Bransfield Strait, Southern Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2010, 122: 148-159.
- [32] Buck K N, Bruland K W. The physicochemical speciation of dissolved iron in the Bering Sea, Alaska [J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52: 1800-1808.
- [33] Bennett S A, Acterberg E P, Connelly D P, et al. The distribution and stabilization of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 65: 157-167.
- [34] Sander S G, Koschinsky A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4: 145-150.
- [35] Gerringa L J A, Blain S, Laan P, et al. Fe-binding organic ligands near the Kerguelen Archipelago in the Southern Ocean (Indian sector) [J]. *Deep Sea Research II*, 2008, 55: 606-621.
- [36] Gledhill M, VanDenBerg C M G, Nolting R F, et al. Variability in the speciation of iron in the northern North Sea [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 59: 283-300.
- [37] Macrellis H M, Trick C G, Rue E L, et al. Collection and detection of natural iron-binding ligands from seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 76: 175-187.
- [38] Batchelli S, Muller F L L, Chang K C, et al. Evidence for Strong but Dynamic Iron-Humic Colloidal Associations in Humic-Rich Coastal Waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 8485-8490.
- [39] Gobler C J, Donat J R, Consolvo J A, et al. Physicochemical speciation of iron during coastal algal blooms [J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77: 71-89.
- [40] Gerringa L J A, Rijkenberg M J A, Wolterbeek H T, et al. Kinetic study reveals weak Fe-binding ligand, which affects the solubility of Fe in the Scheldt estuary [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 103: 30-45.
- [41] 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 II*, 2013, 90: 112-133.
- [42] Liu X, Millero F J. The solubility of iron in sea water [J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77: 43-54.
- [43] Thuróczy C E, Gerringa L J A, Klunder M B, et al. Speciation of Fe in the Eastern North Atlantic Ocean [J]. *Deep-Sea Research I*, 2010, 57: 1444-1453.
- [44] Kitayama S, Kuma K, Manabe E, et al. Controls on iron distributions in the deep water column of the North Pacific Ocean: Iron (III) hydroxide solubility and marine humic-type dissolved organic matter [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114, C08019: 1-13.
- [45] Nakayam Y, Fujita S, Kuma K, et al. Iron and humic-type fluorescent dissolved organic matter in the Chukchi Sea and Canada Basin of the Western Arctic Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116:1-16.
- [46] Hassler C S, Schoemann V. Bioavailability of organically bound Fe to model phytoplankton of the Southern Ocean [J]. *Biogeosciences*, 2009, 6: 2281-2296.
- [47] Strzeppek R F, Maldonado M T, Hunter K A, et al. Adaptive strategies by Southern Ocean phytoplankton to less iron limitation: Uptake of organically complexed iron and reduced cellular iron requirements [J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56: 1983-2002.
- [48] Chen M, Dei R C H, Wang W W, et al. Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 81: 177-189.
- [49] Thuróczy C E, Alderkamp A C, Laan P, et al. Key role of organic complexation of iron in sustaining phytoplankton blooms in the Pine Island and Amundsen Polynyas (Southern Ocean) [J]. *Deep-Sea Research II*, 2012, 71-76, 49-60.
- [50] Hutchins D A, Witter A E, Butler A, et al. Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species [J]. *Nature*, 1999, 400: 858-861.
- [51] Naito K, Matsui M, Imai I. Influence of iron chelation with organic ligands on the growth of red tide phytoplankton [J]. *Plankton biology & ecology*, 2005, 52 (1): 14-26.
- [52] 储昭升, 金相灿, 阎峰, 等. EDTA 和铁对铜绿微囊藻和四尾栅藻生长和竞争的影响 [J]. *环境科学*, 2007, 28 (11): 2457-2461.
- [53] Barbeau K, Rue E L, Bruland K W, et al. Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands [J]. *Nature*, 2001, 413: 409-413.

- [54] Barbeau K, Rue E L, Trick C G, et al. Photochemical reactivity of siderophores produced by marine heterotrophic bacteria and cyanobacteria based on characteristic Fe(III) binding groups [J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48 (3): 1069-1078.
- [55] Borera P M, Sulzberger B, Reichard P, et al. Effect of siderophores on the light-induced dissolution of colloidal iron(III) (hydr)oxides [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 93: 179-193.
- [56] Rose A L, Waite T D. Effect of dissolved natural organic matter on the kinetics of ferrous iron oxygenation in seawater [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37 (21): 4877-4886.
- [57] Voelker B M, Morel F M M, Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 1004-1011.
- [58] Weger H G, Middlemiss J K, Petterson C D. Ferric chelate reductase activity as affected by the iron-limited growth rate in four species of unicellular green algae (*Chlorophyta*) [J]. *Journal of Phycology*, 2002, 38: 513-519.
- [59] Croot P L, Bluhm K, Schlosser C, et al. Regeneration of Fe(II) during EIFeX and SOFeX [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35: 1-5.
- [60] Croot P L, Heller M I. The importance of kinetics and redox in the biogeochemical cycling of iron in the surface ocean [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 1-15.
- [61] Roy E G, Wells M L. Persistence of iron(II) in surface waters of the western subarctic Pacific [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53 (1): 89-98.
- [62] Rijkenberg M J A, Gerringa L J A, Carolus V E, et al. Enhancement and inhibition of iron photoreduction by individual ligands in open ocean seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 2790-2805.
- [63] Meunier L, Laubscher H, Hug S J, et al. Effects of size and origin of natural dissolved organic matter compounds on the redox cycling of iron in sunlit surface waters [J]. *Aquatic Sciences*, 2005, 67: 292-307.
- [64] Boye M, Aldrich A P, Van den berg C M G, et al. Horizontal gradient of the chemical speciation of iron in surface waters of the northeast Atlantic Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 80 (2-3): 129-143.
- [65] Bowie A R, Achterberg E P, Sedwick P N, et al. Real-time monitoring of picomolar concentrations of iron(II) in marine waters using automated flow injection-chemiluminescence instrumentation [J]. *Environment Science and Technology*, 2002, 36 (21): 4600-4607.
- [66] Croot P L, Bowie A R, Frew R D, et al. Retention of dissolved iron and Fe-II in an iron induced Southern Ocean phytoplankton bloom [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28 (18): 3425-3428.
- [67] Hansard S P, Landing W M, Measures C I, et al. Dissolved iron(II) in the Pacific Ocean: measurements from the PO₂ and P16N CLIVAR/CO₂ repeat hydrography expeditions [J]. *Deep-Sea Research Part I- Oceanographic Research Papers*, 2009, 56 (7): 1117- 1129.
- [68] Fujii M, Rose A L, Waite T D, et al. Oxygen and superoxide-mediated redox kinetics of Iron complexed by humic substances in coastal seawater [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 9337- 9342.
- [69] Rose A L, Waite T D. Kinetic model for Fe (II) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36 (3): 433-444.
- [70] Santana-casiano J M, Gonzalez-davila M, Rodriguez M J, et al. The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe (II) [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70: 211-222.
- [71] Kieber R J, Skraba L S A, Smith B J, et al. Organic complexation of Fe(II) and its impact on the redox cycling of iron in rain [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 1576-1583.
- [72] Santana-Casiano J M, González-Dávila M, Millero F J. The oxidation of Fe(II) in NaCl- HCO₃⁻ and seawater solutions in the presence of phthalate and salicylate ions: a kinetic model [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 85: 27-40.
- [73] Roy E G, Wells M L. Persistence of iron(II) in surface waters of the western subarctic Pacific [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53 (1): 89-98.
- [74] Fujii M, Rose A L, Waite T D, et al. Oxygen and Superoxide-Mediated Redox Kinetics of Iron Complexed by Humic Substances in Coastal Seawater [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 9337-9342.

(本文编辑: 康亦兼)