

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴李波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTESX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建锋 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望：厦门大学痕量元素平台建设进展

黄勇明^{1,2}, 周宽波^{1,2}, 陈耀瑾^{1,2}, 张楠^{1,2}, 杨俊波^{1,2}, 戴民汉^{1,2}, 曹知勉^{1,2}, 蔡毅华^{1,2*}

(1. 厦门大学海洋与地球学院, 厦门 361102; 2. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102)

摘要: 海洋中的痕量元素通常是指质量摩尔浓度在 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下的元素, 是海水的重要化学组分, 其中既有铁和锌等海洋生物新陈代谢所必需的微量营养元素, 对海洋初级生产力具有重要的调控作用, 因而也与碳氮等元素的生物地球化学循环密切相关, 进而影响地球环境演化与全球气候变迁; 也有铅等源于人类活动的污染物。痕量元素及其同位素还可作为许多海洋学过程的示踪物和古海洋学研究的指标。然而, 海水的高盐基底和痕量元素极低的浓度, 加之在样品采集、处理与分析过程中极易受到科考船、采样设备和周围环境的沾污, 在相当长的一段历史时期限制了科学家获得可靠的海洋痕量元素含量数据。因此, 获取无沾污的样品并加以准确定量成为研究海洋痕量元素生物地球化学与环境行为的先决条件。通过回顾国际海洋学界海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展历程, 介绍了厦门大学在该领域的研究历史和平台建设进展, 重点比较了不同采样技术和分析方法的优缺点及其适用性, 并展望了未来的发展趋势。

关键词: 海水; 痕量元素; 洁净采样技术; 前处理; 综述

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-4858-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206071

Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean: Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University

HUANG Yong-ming^{1,2}, ZHOU Kuan-bo^{1,2}, CHEN Yao-jin^{1,2}, ZHANG Nan^{1,2}, YANG Jun-bo^{1,2}, DAI Min-han^{1,2}, CAO Zhi-mian^{1,2}, CAI Yi-hua^{1,2*}

(1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Trace elements, which are important chemical components in the ocean, generally refer to those chemical elements with concentrations below $10 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ in seawater. Some trace elements, such as Fe and Zn, serve as essential micronutrients for marine organisms, which regulate marine primary productivity and are closely related to the biogeochemical cycle of carbon and nitrogen and therefore affect the global environment and climate change. In contrast, some elements, such as Pb, are anthropogenic pollutants largely released by human activities. In addition, some trace elements and their isotopes can be used as tracers for oceanographic processes and proxies for paleoceanography. However, the high saline matrix and extremely low trace element concentrations in seawater, as well as the contamination from research vessels, sampling equipment, and the surrounding environment during the process of sample collection, pretreatment, and analysis, have restricted researchers from obtaining reliable trace element data in the ocean for a long period of time. Nevertheless, high quality samples and accurate data are prerequisites for investigating the biogeochemical and environmental behavior of marine trace elements. This paper reviews the development of sampling techniques and analytical methods for trace elements in seawater, introduces the research history and platform construction activities in Xiamen University in this field, summarizes the advantages and disadvantages of various sampling and analytical techniques and methods, and presents the perspectives on future developments in the research on trace elements in the ocean.

Key words: seawater; trace elements; clean sampling techniques; pretreatment; review

海水中的痕量元素一般是指质量摩尔浓度在 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下的元素^[1], 是海水化学体系的重要组成部分。其中, 有些是海洋生物生长所必需的微量营养元素(铁、锌、锰、钴、镍、铜和镉等), 直接或间接影响着海洋浮游植物的生长及其固碳、固氮作用, 是海洋初级生产力的关键调控因子, 关乎着海洋生态系统的健康和全球气候变迁^[2~4]; 有些可作为(古)海洋学过程的示踪物, 例如铝、锰和钼等^[5]; 还有一些则主要是人类排放的污染物, 例如铅和汞^[6,7]。

随着洁净采样技术、高效的分离富集技术和高灵敏度分析仪器的发明及应用, 采样与分析过程中的样品沾污得以避免, 分析精度和准确度显著提高,

海洋学家们发现, 铁等痕量元素在大洋表层海水中的浓度普遍低于 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[1,8], 以至于限制了浮游植物的生长, 出现了所谓的“高营养盐、低叶绿素 (high nutrients, low-chlorophyll, HNLC)”现象^[9,10]。在特殊地形和上升流的耦合作用下, 近岸海域也会产生类似 HNLC 的铁限制现象^[11,12]。而在寡营养盐的大洋海区, 固氮生物生长及其固氮作用也受到铁

收稿日期: 2022-06-07; 修订日期: 2022-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41890801, 41876081, 42176037, 41706107)

作者简介: 黄勇明 (1984 ~), 男, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为海洋环境分析方法和仪器, E-mail: yongminghuang@xmu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: yihua_cai@xmu.edu.cn

的控制^[13,14].与铁类似,其他痕量元素作为辅酶因子等生化要素,在决定酶细胞的表达、改变微生物群落组成和调控碳、氮、磷、硅等生源要素的生物地球化学循环方面也发挥着重要作用^[15].

在 CO₂ 等温室气体浓度升高导致全球变暖的背景下,海洋作为地表系统最大的碳汇,受到了前所未有的关注.基于 HNLC 等海区生物生产力的铁限制特征,科学家设想通过“铁施肥”等地球环境工程,即向 HNLC 海区乃至寡营养盐的大洋海区施加铁以促进海洋碳汇,从而减缓温室效应,干预地球气候系统^[16~19].作为碳中和的海洋解决方案之一,“铁施肥”已在南大洋、亚北极太平洋、东赤道太平洋等海区进行了初步试验并验证了其固碳潜力.然而,该方案的可行性仍需要大量的研究予以论证.其中,铁等痕量元素的海洋生物地球化学行为、生态及气候效应是研究的重中之重.

鉴于痕量元素在海洋初级生产力、生物多样性、生态系统平衡以及碳、氮等生源要素的生物地球化学循环中扮演的重要角色,包括厦门大学戴民汉教授在内的国际海洋化学界于 21 世纪初共同发起了“痕量元素及其同位素海洋生物地球化学循环(GEOTRACES)”研究计划,旨在从全球尺度上研究控制海洋关键痕量元素及其同位素分布特征的主要过程与循环通量,揭示其对环境变化的响应^[20~22].另一方面,某些痕量元素的浓度如果过高却会产生生物毒性,抑制生物生长和代谢,并累积在生物体内,最终通过食物链及食物网的传递而威胁人类健康,这在河口和近岸海域尤其严重,例如由含汞废水排放引起的水俣病事件等.在中国,海洋痕量元素研究一直难以全面系统地开展,其原因在于大洋超低含量痕量金属的采样与分析一直是我国化学海洋学研究中难以突破的瓶颈,导致研究水平落后欧美和日本近 10 年.厦门大学海洋环境学科一直努力跟进海洋痕量元素研究的国际前沿,近年来特别依托 GEOTRACES-China 项目大力开展海洋痕量元素平台能力建设,取得了长足的进步和发展,达到 GEOTRACES 项目的技术准入门槛,并主导实施了 GEOTRACES-China 西太平洋断面调查航次与过程研究航次,成为国际海洋痕量元素研究的一支新兴力量.

总而言之,海水中痕量元素的生物地球化学及环境化学研究成为海洋与环境科学的研究热点与前沿之一.其中,准确获取海水中痕量元素的浓度,是评估海洋环境质量,保护海洋环境生态系统及人类健康的重要基础;同时对研究痕量元素及碳、氮等生源要素的海洋生物地球化学循环,洞悉全球变化具有重要意义.针对这一研究前沿领域,本文回顾了

海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展过程,介绍了厦门大学海洋环境学科在该领域的研究历史和贡献,总结了各种技术和方法的优缺点和适用性,并展望了未来的发展趋势.

1 海水痕量元素及其同位素采样技术

科考船是海洋科学考察的利器,但科考船本身就是海水中痕量元素最大的污染源,从船体、涂漆、电缆和人为气溶胶排放到常规采水器及其牺牲锌阳极的防腐设计等,对痕量元素采样及样品处理都是巨大的挑战.由于缺少洁净采样技术,历史上虽然进行了不少海水痕量元素的采样和分析工作,但是得到的结果与真实浓度之间存在巨大偏差.直到 20 世纪 70 年代,Bruland 等^[23]发表了海水痕量元素洁净采样技术和分析方法的里程碑式成果后,痕量元素在海水中的真实浓度水平才为人所知.海水痕量元素洁净采样通常包括表层水走航采样及水柱剖面采样.

1.1 表层海水采样技术及其发展

表层海水痕量元素样品的采集相对较简单,Bruland 等^[23]在侧风向划行至远离(>200 m)科考船的橡皮筏上,直接用干净的样品瓶采集表层海水.Boyle 等^[24,25]则采用杆式法采样,即将采水瓶固定在长度 4~6 m 的竹竿或钛质杆上,在科考船低速航行(~2 节)时,伸至位于上风向的海水中汲取水样.Boyle 等^[26]比较了这两种采样方法,发现借助橡皮筏的采样方式仍然容易受到沾污.

为了更高效地采集表层海水样品,Boyle 等^[27]发明了拖曳走航式采样法,将 Teflon 管入口固定在一个离船舷 5~8 m、经防污处理的鱼雷状金属棒上,当科考船航行时,Teflon 管入口保持在水面以下 0.5~2 m,再通过真空泵将海水抽至甲板上的聚碳酸酯容器中^[28].Bruland 等^[29]将水样入口固定于专门设计的水深抑制器上以保持采水深度和拖体的姿态,并用蠕动泵或聚四氟乙烯(poly tetra fluoroethylene,PTFE)隔膜泵采集水样.类似设计的走航采样器也被 Zhang 等^[30,31]应用在南海北部、黄海和东海的痕量金属采样中.该方法也是 GEOTRACES 项目委员会推荐的表层海水采样方法,已被广泛应用,其不仅可以实现高分辨率的自动化采样,还可以与船载分析仪器联用进行走航监测,特别适合 Fe(II)等易变的元素形态的观测^[28,32~36].

1.2 水柱剖面采样技术及其发展

1979 年,Bruland 等^[23]将具有 Teflon 涂层和阀门的 Go-Flo 采水瓶挂在涤纶包覆的 Phillystran 缆绳上,利用聚丙烯包裹的重锤牵引采水瓶到达指定深度,再用带 Teflon 涂层的使锤触发采水瓶关闭,成功

地采集了不受沾污的痕量元素水样,获得了海洋化学史上第一个可信的大洋痕量元素(Cu、Cd、Zn和Ni)垂直剖面分布.但是,该方法存在效率低且耗时长等缺点,无法实现高分辨率的采样观测^[22].1996年,Hunter等^[37]首次报道了用葵花式采水器采集到合格的痕量元素水样,他们将8个30 L的Go-Flo采水瓶挂于具有Nylon涂层的不锈钢葵花式采水架,采用电子触发装置关闭采水瓶.为了节省采样时间并准确获取配套的水文参数,Measures等^[38]在2008年报道了首款配备CTD(conductivity-temperature-depth,温盐深传感器)的12位葵花式痕量元素采水器,同时还制定了严格的现场分样和过滤流程,在多个航次成功地采集了1 000 m以浅的12层剖面水样.2012年,Cutter等^[39]为进一步提高采样速度和采水器的可靠性,增大采样量,改进并设计了美国GEOTRACES采样系统,该系统扩充了采样瓶数目,简化了操作流程,成功地采集了深度达7 500 m的全水柱24层痕量元素样品.该方法也成为GEOTRACES项目标准和比对工作委员会推荐的痕量元素及其同位素水样的采样方法^[40].

为了避免沾污,上述的几种采样方法都需要将采水瓶存放在洁净实验室内,采样时再挨个挂到缆绳或采水器上,采样后还需尽快将采水瓶依次搬入洁净实验室内进行分样和过滤,整个过程操作繁琐且耗时费力.为了满足高时空分辨率的采样需求,De Baar等^[41]设计了一款矩形的全钛框架“Titan”采水器,底部配有4个聚氨酯车轮,使之能够整体进出洁净集装箱实验室,无需拆装采水瓶,大大提高了采样效率,也成功地用于GEOTRACES项目航次的痕量元素样品采集.为了满足痕量元素及其同位素研究对样品量的需求,Rijkenberg等^[42]设计了用高纯度聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)材质制成的24.4 L“PRISTINE”大体积采水瓶,取代了Titan采水器上原用的12 L Go-Flo采水瓶,有效地

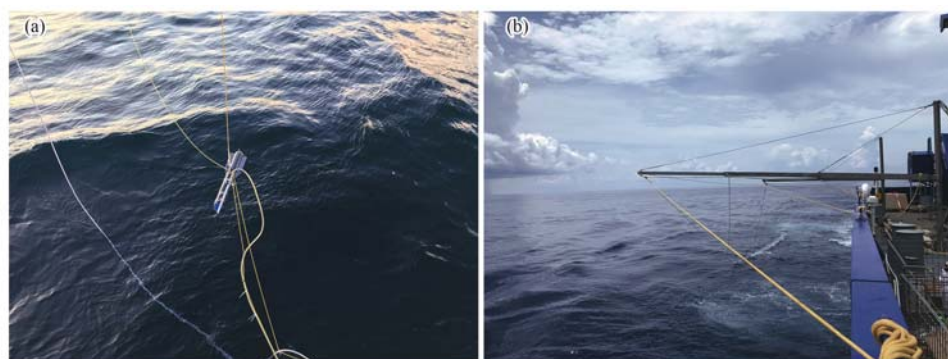
提高了采样速度、采样能力和成功率.

不管是GEOTRACES系统,还是PRISTINE系统,由于采样量大,对甲板空间及采样人力的要求都较高.为了能在有限的人力及科考船支撑条件情况下采集海水痕量元素样品,Bell等^[43]设计了MITESS(moored in situ trace element serial sampler)痕量元素自动采水器,实现了指定站位的时间序列采样以及海水剖面采样,其还将之固定在一个类似“风向标”的装置上,改装成ATE/VANE深水剖面自动采水器,可以确保所采的水样来自上游方向,避开缆绳等器件的影响.Zhang等^[44]采用类似的“风向标”结构和5 L的Niskin-X采水瓶,设计了X-Vane痕量元素采水器,也成功地采集了洁净的剖面痕量元素水样.华东师范大学张经教授团队则利用X-Vane采水器较为深入地开展了中国边缘海痕量元素的生物地球化学研究.例如,Zhang等^[45]在2013年8月用X-Vane采水器首次系统观测了东海海水中溶解态铁的含量与分布,厘清了东海溶解态铁的源汇过程和收支平衡,该研究结果证实了作为陆海界面重要组成的边缘海陆架在全球海洋铁循环中的重要作用.这类采样设备具有体积小、操作简单灵活、成本低等优点,可以作为大型痕量元素海水采样系统的补充.

1.3 厦门大学痕量元素洁净采样系统简介

为满足海洋痕量元素及其同位素的研究需求,厦门大学按照GEOTRACES项目的推荐并采纳国内外同行的建议,设计并制作了表层海水拖曳走航式采样器(图1),用于采集南海、东海和长江口的表层海水样品^[36,46].

厦门大学于2017年设计并定制了目前国内唯一一套大洋海水洁净采样系统,该系统包括提升、采样和现场分样与分析3个单元.提升单元采用法国Kley France公司制造的超洁净绞车(ultra-clean winch),并配套美国Cortland公司生产的Vectran凯



(a) 采样器, (b) 应用

图1 表层海水拖曳走航式采样器及其在“嘉庚”号科考船上应用

Fig. 1 Towed fish underway sampler in the Xiamen University and its deployment aboard the R/V Tan Kah Kee

氟拉传输电缆(直径 15.25 mm, 长度 8 000 m); 采样单元包括购自 SeaBird 公司的痕量元素专用洁净采样 SBE 911Plus CTD(型号 SBE32G)剖面仪和环氧树脂全包覆的铝质葵花采水架, 以及 General Oceanics 公司生产的 12 L 的 Niskin-X 弹簧外置型采水瓶; 现场分样与分析单元包括两个由吉人地科有限公司用 20 英尺标准集装箱改造而成的痕量元素分样和分析

专用移动型正压洁净实验室, 其内还配有百级洁净操作台、通风橱、超纯水机和自主开发的流动注射-固相萃取-化学发光法痕量铁分析仪. 该系统与厦门大学“嘉庚”号 3 000 吨级新型海洋科考船同期配套建设, 经过两次海试后已成功实施了 GP09、GPpr15-summer 和 GPpr15-winter 等 3 个 GEOTEACES 项目认证的断面调查和过程研究航次(图 2).



(a) 从洁净室搬出采水瓶并固定在采水架; (b) 及时给采水瓶上的取水阀罩上手套;

(c) 采水瓶上下两端罩上浴帽并检查促发装置和缆绳; (d) 将采水瓶搬回洁净实验室并过滤分样

图 2 厦门大学“嘉庚”号科考船配备的中国首套符合 GEOTRACES 项目标准的葵花式痕量元素采水器现场工作流程

Fig. 2 Sampling process aboard the R/V Tan Kah Kee using the first set of trace metal-clean rosette system

in China that meets the GEOTRACES standards

河口及近岸的痕量元素及同位素是 GEOTRACES 项目陆海界面研究的核心内容之一. 受限于地理条件及科考船的配制, 大型痕量元素洁净采样系统难以使用, 厦门大学专门为此单独开发了小型化、移动式的通用洁净采样系统. 该系统包括提升单元和采水单元两部分. 提升单元主要是由直角电动排缆绞车和缆绳组成, 绞车采用了电动变频驱动电机, 包含工程塑料嵌套的储缆滚筒及尼龙材质出缆导轮, 缆绳则为长度 1 200 m、直径 6 mm 的迪尼玛绳, 有效防止来自绞车金属部件的沾污;

采水单元为 General Oceanics 公司提供的 5 L Niskin-X 弹簧外置型采水瓶, 并配备具有 Teflon 涂层的使锤. 本套设备支持 1 000 m 以浅水深的样品采集, 体积小, 结构简单, 便携易操作, 目前已搭载“延平 2 号”800 吨级近海考察船在东海陆架区海试, 获得了可靠的结果.

2 海水痕量元素分析方法

海水含有大量的盐分, 高盐基底严重影响了极低浓度痕量元素分析仪器的性能和方法的可靠性.

因此,海水中痕量元素及其同位素的分析需要高效地富集分离方法和高灵敏度的分析仪器^[8]. 根据所用仪器的尺寸、技术原理和适用场景,海水中痕量元素及其同位素的分析方法可分为陆基实验室分析法、船载式现场分析法和原位分析法这3大类.

2.1 陆基实验室分析法

这类方法主要基于原子光谱或质谱,即原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS),两者都具有极高的灵敏度,适合痕量元素分析. 但是,海水高盐基底对仪器信号产生严重干扰,并可能堵塞仪器管路,故需采用适当的前处理方法将痕量元素从海水的高盐基底中分离出来并富集浓缩. 常用的海水痕量元素前处理方法主要有共沉淀、络合-液液萃取-反萃取和螯合树脂固相萃取(solid phase extraction, SPE)等.

共沉淀是经典的分离和富集方法之一,具有试剂用量少、操作简单、富集倍数高等优点. 常用于海水痕量元素富集的共沉淀体系主要有 Co-APDC 共沉淀体系^[47~49]和 Mg(OH)₂ 共沉淀体系^[50~56]. 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamate, APDC)是常用的金属络合剂,可与某些金属反应形成中性络合物沉淀. Boyle 等^[47]利用 Co 与 APDC 反应产生的沉淀,建立了共沉淀-石墨炉原子吸收法用于测定海水中的 Cu、Ni 和 Cd. Wu 等^[52,53]往海水中加入一定量的氨水使之产生 Mg(OH)₂ 沉淀,建立了 Mg(OH)₂ 共沉淀-同位素稀释-高分辨率 ICP-MS 测定大洋海水中超痕量 Pb、Cu、Cd 和 Fe 的方法,检出限可达到 pmol·L⁻¹ 级别. Wu^[51]还进一步开发了双重共沉淀富集方法,实现了高达 500 倍的富集倍数,结合同位素稀释-高分辨率 ICP-MS 测定方法,对海水中 Fe 的检出限低至 ~ 2 pmol·L⁻¹,并成功地用于 GEOTRACES 项目的样品分析. 但是共沉淀法对各种痕量元素的富集效率差异较大,无法一次同时富集 GEOTRACES 项目规定的 Al、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 等核心痕量元素^[50,57],且上机溶液中离子强度仍然较高,对仪器维护的要求严苛.

络合-液液萃取-反萃取法是在 pH = 4 的条件下通过加入 APDC 和二乙基二硫代氨基甲酸二乙基铵(diethylammonium diethyl dithio carbamate, DDDC)与海水中的 Cu、Cd、Zn 和 Ni 形成络合物,之后用氯仿将形成的络合物从海水基体萃取分离出来,再用硝酸将氯仿相中的痕量元素反萃取至水相,最后用石墨炉原子吸收光谱法测定^[23]. 该方法的富集倍数可达 200 倍,试剂空白低,检出限可达 0.2 ~ 10 ng·L⁻¹. 然而,该方法操作繁琐,难以实现自动化处

理,不适合大批量样品的处理,还需使用氯仿等有毒有害试剂.

螯合树脂固相萃取法是基于树脂上的功能基团对海水中痕量元素的选择性螯合吸附作用而实现与碱金属、碱土金属等海水基体分离的富集分离方法,具有操作较简单、富集效率高、易于实现自动化等优点,因此得到越来越多的关注和应用^[1, 58]. 根据螯合树脂的功能基团,常用于海水中痕量元素及其同位素富集的商品化树脂主要有 3 种类型:亚氨基二乙酸型(iminodiacetic acid, IDA)^[59,60]、次氨基三乙酸型(nitrilotriacetic acid, NTA)^[61]以及乙二胺三乙酸和亚氨基二乙酸复合型(ethylene diamine triacetic and iminodiacetic acids type, EDTriA & IDA)^[62,63].

其中,IDA 型树脂种类较多,主要包括 Bio-Rad 公司生产的 Chelex-100、Alltech 公司的 IC-Chelate、Tosoh Bioscience 公司的 Toyopearl AF-Chelate-650M 和 Dionex 公司的 MetPac CC-1 等. 早在 20 世纪 60 年代, Riley 等^[64]使用 Chelex-100 树脂富集分离海水中的痕量元素,之后 Pai 等^[59,65]进一步深入研究该树脂的物理化学特性,有效地提升了其对痕量元素的富集效率. 但是该树脂的体积受溶液 pH 值的影响,不利于实现自动化分析,且对 Ca 和 Mg 等元素的保留能力仍较强,一定程度上影响了后续的检测^[66]. Dionex Metpac CC-1 和 Toyopearl AF-Chelate 650M 树脂体积不受 pH 影响,可以有效地螯合吸附海水中的痕量元素,同时对碱土金属的保留能力也较弱,近年来在包括 GEOTRACES 项目在内的海水痕量元素研究中得到了更多的应用^[60, 67, 68]. Qiagen 公司的 NTA Superflow 是 NTA 型树脂的典型代表, Lee 等^[61]用该树脂富集大洋海水中的 Cu、Cd、Pb 和 Fe,只需 1.3 ~ 1.5 mL 水样和 100 ~ 2 400 颗 NTA 型树脂,对这 4 种元素的检出限即可达到 0.12 nmol·L⁻¹、6 pmol·L⁻¹、0.5 pmol·L⁻¹ 和 0.07 nmol·L⁻¹. 应用过程中也发现,IDA 型和 NTA 型树脂对不同元素的富集效率受 pH 值影响较大,无法一次性富集 GEOTRACES 项目规定的核心元素, Milne 等^[60]在分析大洋海水中的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 时,就发现 Mn 和 Co 的最佳富集条件有别于其他元素,因此需要重新调整 pH,另行富集操作.

EDTriA & IDA 复合型树脂主要是 Hitachi High-Technologies 公司生产的 NOBIAS Chelate PA1 树脂. 它是在亲水的甲基丙烯酸酯聚合物上键合了乙二胺三乙酸和亚氨基二乙酸两种功能基团,可与金属离子形成 5 个配位键,因此对痕量金属元素具有优良的亲

和力^[1,62]. 有研究表明^[1,62,63], 在 pH = 6 的条件下, NOBIAS Chelate PA1 树脂可以从海水中同时富集分离 Al、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 等 9 种金属元素, 且对碱土金属元素的去除率超过 99.9%. 基于 NOBIAS Chelate PA1 树脂的优良性能, Elemental Scientific 公司推出了 seaFAST 系列全自动痕量元素前处理分析仪, 在稀土元素及 GEOTRACES 项目关注的核心痕量元素分析中得到了应用, 极大地提升了海水痕量元素的分析速度和精度.

AAS 是最先用于测定富集分离后的痕量元素并获得准确结果的检测方法, 但是随着各种类型 ICP-MS 仪器的面市和普及, 近年来越来越多的实验室倾向于用 ICP-MS 法检测. 究其原因主要有: ICP-MS 具有更高的灵敏度, 可以同时测定多种元素; 借助最新的碰撞/反应池技术 (collision/reaction-cell)^[69,70] 或采用高分辨率磁质谱, 可以有效消除⁴⁰Ar¹⁶O、⁴⁰Ar¹⁸O 等多原子离子的干扰; 还可以采用同

位素稀释法进行定量, 依此测得的结果通常被作为基准值^[69,71].

2.2 船载现场分析法

船载式现场分析法主要分为两大类, 即结合流动注射分析 (flow injection analysis, FIA) 技术的分子光谱法和吸附阴极溶出伏安法 (adsorptive cathodic stripping voltammetry, AdCSV). 其中, 分子光谱法包括分光光度法 (spectrophotometry, SP)、化学发光法 (chemiluminescence, CL) 和荧光法 (fluorescence, FL).

流动注射-分子光谱法目前可实现 Fe、Co、Al、Zn、Mn 和 Cu 等元素的测定, 各个元素的检测方法原理、检出限和文献如表 1 所列. 从中可见, 各个元素的分析方法并不相同, 所用的试剂也不一样, 每个元素通常需要一台专用的仪器, 因此, 船载现场分析方法更多地只是用于单个元素的研究和现场及时评估采集的水样是否受沾污^[40].

表 1 海水中痕量元素的流动注射-分子光谱测定方法总结

Table 1 An overview of analytical methods for trace elements in seawater using flow injection-molecular spectrometry			
元素	方法原理 ¹⁾	检出限/pmol·L ⁻¹	文献
Fe	FI-CL Fe(Ⅱ): Na ₂ SO ₃ 还原后, 直接 luminol-O ₂ 化学发光法检测	1~11	[72,73]
	FI-CL Fe(Ⅱ): Na ₂ SO ₃ 还原, 经 SPE 富集 Fe(Ⅱ) 后, 再用 luminol-O ₂ 化学发光法检测	8~12	[32]
	FI-CL Fe(Ⅲ): H ₂ O ₂ 氧化, 经 SPE 富集 Fe(Ⅲ) 后, 用 luminol-H ₂ O ₂ 化学发光法检测	50	[41,74]
	FI-SPE-SP: (H ₂ O ₂ 氧化) SPE 富集, N,N-二甲基对苯二胺催化分光光度法检测	24~25	[75,76]
	FI-LWCC-SP: 非络络合显色, 液芯波导长光程分光光度法检测	100	[36,77]
Co	FI-CL: 经 SPE 富集后, 用邻苯三酚-过氧化氢-氢氧化钠化学发光法检测	5	[78]
Al	FI-FL: 经 SPE 富集后, 用荧光镆与 Al 反应形成荧光物质后用荧光法检测	100	[79]
	FI-SPE-SP: 经 SPE 富集后, 用铬天菁 S-Al 显色体系分光光度法检测	800	[80]
Zn	FI-FL: 经 SPE 富集后, 用 p-Tosyl-8-aminoquinoline-Zn 荧光体系检测	60	[81,82]
	μSI-LOV-FL: 经 SPE 富集后, 用 FluoZin-3-Zn 荧光体系检测	20	[83]
Mn	FI-SP: 经 SPE 富集后, 用 Mn 催化高碘酸盐氧化隐色孔雀绿显色分光光度法检测	30	[84]
	FI-LWCC-SP: Mn 催化高碘酸盐氧化隐色孔雀绿显色, 液芯波导长光程分光光度法检测	200	[85]
Cu	FI-CL: 经 SPE 富集后, 用邻菲罗啉-H ₂ O ₂ 发光体系检测	300	[86]
	LWCC-SP: 浴铜灵二磺酸二钠盐显色, 液芯波导长光程分光光度法检测	400	[87]
	FI-LWCC-SP: Cu 催化谷胱甘肽还原铁氰化钾褪色, 液芯波导长光程分光光度法检测	230	[88]

1) FI-CL 表示流动注射-化学发光法, FI-SPE-SP 表示流动注射-固相萃取-分光光度法, FI-LWCC-SP 表示流动注射-液芯波导长光程流通池-分光光度法, FI-FL 表示流动注射-荧光光度法, μSI-LOV-FL 表示微顺序注射-阀上实验室-荧光光度法

吸附阴极溶出伏安法分析速度慢, 需要加入特定的络合配体, 一般也只能测定单个元素, 目前更多的是基于竞争络合配体平衡技术分析特定海水痕量元素的有机络合形态与络合稳定常数.

2.3 原位分析法

原位分析法是在待测的水体环境中完成取样、分析并记录结果, 一次检测通常仅需数分钟, 且可以连续运行, 适合定点实时观测易变的元素形态, 主要包括离子选择性电极法和流动注射-分子光谱法. 与船载式现场分析方法相似, 一台原位分析仪也只能测定一种元素, 且目前可用的分析仪仅限于测定铁^[89]、锰^[90]、铜^[91,92] 和锌^[93] 等少数元素^[90,94,95].

由于原位分析仪的电子器件和化学反应过程等可能受水流、温度和压力等原位环境因素的影响而导致准确度降低, 因此需要充分考察各种环境因素的影响并加以校正^[96]. 原位分析法的灵敏度和检出限也不如其他分析方法, 尚无法满足开阔大洋痕量元素的检测要求, 当前主要用于监测河口、近岸海域和热液口等浓度较高的水体.

3 厦门大学海洋痕量元素研究发展历史及 GEOTRACES-China 的研究进展

早在 20 世纪 80 年代厦门大学就已经开展了海水痕量元素分析方法的研究, 并建立了 Co-APDC 共

沉淀预富集海水中 Cu、Ni、Cd、Fe 和 Zn 等痕量元素后,再用原子吸收分光光度法进行测定的一系列分析方法^[48,49].为提高分析速度和数据质量,袁东星等^[97]还开发了双 Sep-Pak 柱 FIA 在线预富集和火焰原子吸收分光光度法测定海水中痕量 Cu 的分析方法;庄峙厦等^[98]则建立了流动注射-C18 键合硅胶柱在线预富集-火焰原子吸收分光光度法,用于测定海水中痕量 Cu、Ni、Cd 和 Zn,检出限分别达到 1.10、0.85、0.18 和 0.15 nmol·L⁻¹.但是,由于洁净条件和采样设备的不足,早期的这些分析方法只用于分析少量的河口和近岸海水样品.

为了进一步推动海洋痕量元素的分析和研究,也为了我国科学家在国际海洋痕量元素研究领域争取话语权,厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室在翔安校区专门设计建造了面积达 350 m² 的质谱中心及恒温恒湿洁净环境系统,包括以超痕量、痕量元素及其同位素为首要研究目标的千级洁净实验室及配套的百级超净工作台,并配备了亚沸蒸馏器、超纯水系统、seaFAST S2 全自动在线预富集海水前处理-进样系统、四极杆电感耦合等离子体质谱仪(Quadrupole ICP-MS,美国 Agilent 7700x)、多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,英国 Nu Plasma HR)和高分辨率扇形磁场双聚焦电感耦合等离子体质谱仪(Element XR HR-ICP-MS,德国 Thermo Fisher Scientific)等设备和仪器.在此基础上,厦门大学建立了一整套涵盖试剂纯化、样品预处理和质谱分析等完整的痕量元素分析方法,推动了 GEOTRACES-China 项目的迅速发展.同时,依托厦门大学“嘉庚”号科考船,建成了国内首套符合 GEOTRACES 项目标准的洁净采样系统(图 2),在 2017 年和 2018 年成功执行了 2 个 GEOTRACES-China 项目的海试航次;2019 年完成了 GEOTRACES-China 项目首个由中国科学家自主实施的西太平洋断面调查航次(GEOTRACES-GP09 Section Cruise);2020 年~2021 年又成功执行了 GEOTRACES-China 项目的两个西太平洋过程研究航次(GEOTRACES GPpr15 Process Study,夏季和冬季航次).5 个航次共采集了逾 5000 个样品,并已经完成了部分样品的分析测试工作,显示了可靠的采样和数据质量,为研究副热带北太平洋涡旋区的痕量元素生物地球化学循环及其生态、气候效应打下扎实的基础^[99~101].

在发展实验室分析方法的同时,结合流动分析技术和液芯波导长光程分光光度法、化学发光法等检测方法,厦门大学海洋监测仪器研发团队陆续开发了适用于河口、近岸和大洋海水中痕量

Fe^[102,103]、Mn^[104]、Al^[105] 和 Cu^[88] 等元素分析的一系列船载式分析方法和仪器,并在多个航次中得到应用,获得了包括九龙江口、珠江口、闽江口、长江口、南海、东海和西北太平洋等广阔海域相关痕量元素的浓度及其分布.

4 结论与展望

(1) 海洋中的痕量元素关乎海洋生态系统的健康,调控着海洋初级生产力及海洋对 CO₂ 的吸收能力,是全球气候变化的重要影响因素之一.经过近 50 年的发展,加上 GEOTRACES 项目的推动作用,国际上已经形成了一套完整的痕量元素及其同位素的采样、分析及数据管理的工作流程体系,厦门大学已跟上国际先进实验室的脚步,实现了自主洁净采样和分析,并与优势研究方向结合,取得了一些突破性的成果^[99~101].

(2) 然而,目前海水中溶解态痕量元素采样前的准备工作、采样及分析过程中都需要消耗大量的人力和物力;采样和样品处理流程复杂且耗时,还无法满足高时空分辨率的观测需求,且存在颗粒活性较强的痕量元素吸附至采水瓶内壁而导致浓度偏低的缺陷^[40];海水中痕量元素的存在形态复杂多变,现有的采水方法尚无法完全满足形态分析的采样需求.因此,发展自动化采样设备,提高采样速度,同时结合现场分析技术,改进样品前处理方法,以实现快速、高时空分辨率的采样和不同形态观测是未来的发展方向.

(3) 此外,现有的痕量元素洁净采水器几乎都被国外垄断,核心部件全部依赖进口,价格高昂,制约了国内海洋痕量元素研究的发展.从服务国家战略需求的角度出发,亟需发展自主可控的海洋痕量元素采样和观测技术与装备,全方位促进中国海洋痕量元素及同位素的研究,在国际痕量元素及同位素海洋地球化学与环境化学研究领域发出中国声音.

致谢:感谢“嘉庚”号科考船及探测部在装备研发、样品采集和航次实施(KK1703、KK1802、KK1903、KK2003、KK2007 和 KK2202)等方面的支持.感谢郭利果、叶利萍、陈国祥、周亚欠、张萍萍、王承望和杨锦昌等在设备研发与维护以及样品采集与分析等方面的支撑.感谢 GEOTRACES 项目原标准和比对工作委员会共同主席 Gregory Cutter 教授、GEOTRACES 项目原科学指导委员会委员张劲教授、中国海洋大学任景玲教授、自然资源部第一海洋研究所李力研究员和上海交通大学张瑞峰教授等在平台建设和航次实施中给予的指导和建议.

参考文献:

- [1] Sohrin Y, Bruland K W. Global status of trace elements in the ocean[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, **30**(8): 1291-1307.
- [2] Morel F M M, Price N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans[J]. *Science*, 2003, **300**(5621): 944-947.
- [3] Morel F M M, Lam P J, Saito M A. Trace metal substitution in marine phytoplankton[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2020, **48**(1): 491-517.
- [4] Lohan M C, Tagliabue A. Oceanic Micronutrients: trace metals that are essential for marine life[J]. *Elements*, 2018, **14**(6): 385-390.
- [5] Chase Z, Ellwood M J, Van De Flierdt T. Discovering the ocean's past through geochemistry[J]. *Elements*, 2018, **14**(6): 397-402.
- [6] Lamborg C, Bowman K, Hammerschmidt C, *et al.* MERCURY in the anthropocene ocean[J]. *Oceanography*, 2014, **27**(1): 76-87.
- [7] Bridgestock L, Van De Flierdt T, Rehkämper M, *et al.* Return of naturally sourced Pb to Atlantic surface waters[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**(1), doi: 10.1038/ncomms12921.
- [8] Jeandel C, Derek V. New tools, new discoveries in marine geochemistry[J]. *Elements*, 2018, **14**(6): 379-384.
- [9] Martin J H, Fitzwater S E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic[J]. *Nature*, 1988, **331**(6154): 341-343.
- [10] 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.
- [11] Hutchins D A, Bruland K W. Iron-limited diatom growth and Si: N uptake ratios in a coastal upwelling regime[J]. *Nature*, 1998, **393**(6685): 561-564.
- [12] Firme G F, Rue E L, Weeks D A, *et al.* Spatial and temporal variability in phytoplankton iron limitation along the California coast and consequences for Si, N, and C biogeochemistry[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, **17**(1), doi: 10.1029/2001gb001824.
- [13] Falkowski P G, Barber R T, Smetacek V. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production [J]. *Science*, 1998, **281**(5374): 200-206.
- [14] Wu J F, Sunda W, Boyle E A, *et al.* Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean[J]. *Science*, 2000, **289**(5480): 759-762.
- [15] Boyd P W, Ellwood M J, Tagliabue A, *et al.* Biotic and abiotic retention, recycling and remineralization of metals in the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2017, **10**(3): 167-173.
- [16] Martin J H. Glacial-interglacial CO₂ change: the iron hypothesis [J]. *Paleoceanography*, 1990, **5**(1): 1-13.
- [17] Yoon J E, Yoo K C, Macdonald A M, *et al.* Reviews and syntheses: ocean iron fertilization experiments-past, present, and future looking to a future Korean Iron Fertilization Experiment in the Southern Ocean (KIFES) project [J]. *Biogeosciences*, 2018, **15**(19): 5847-5889.
- [18] Fu W W, Wang W L. Biogeochemical equilibrium responses to maximal productivity in high nutrient low chlorophyll regions[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2022, **127**(5), doi: 10.1029/2021JG006636.
- [19] Strong A L, Cullen J J, Chisholm S W. Ocean fertilization: science, policy, and commerce[J]. *Oceanography*, 2009, **22**(3): 236-261.
- [20] Bruland K W, Lohan M C. Controls of trace metals in seawater [A]. In: Elderfield H (Ed.). *Treatise on Geochemistry 6: The Oceans and Marine Geochemistry* [M]. Pergamon: Elsevier, 2003. 23-47.
- [21] Lam P J, Anderson R F. GEOTRACES: the marine biogeochemical cycle of trace elements and their isotopes[J]. *Elements*, 2018, **14**(6): 377-378.
- [22] Anderson R F. GEOTRACES: accelerating research on the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes [J]. *Annual Review of Marine Science*, 2020, **12**(1): 49-85.
- [23] Bruland K W, Franks R P, Knauer G A, *et al.* Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1979, **105**: 233-245.
- [24] Boyle E A, Huested S S, Jones S P. On the distribution of copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1981, **86**(C9): 8048-8066.
- [25] Sedwick P N, Church T M, Bowie A R, *et al.* Iron in the Sargasso Sea (Bermuda Atlantic Time-series Study region) during summer: Eolian imprint, spatiotemporal variability, and ecological implications [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, **19**(4), doi: 10.1029/2004gb002445.
- [26] Boyle E A, Chapnick S D, Shen G T, *et al.* Temporal variability of lead in the western North Atlantic[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1986, **91**(C7): 8573-8593.
- [27] Boyle E A, Huested S S, Grant B. The chemical mass balance of the amazon plume—II. Copper, nickel, and cadmium [J]. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 1982, **29**(11): 1355-1364.
- [28] Vink S, Boyle E A, Measures C I, *et al.* Automated high resolution determination of the trace elements iron and aluminium in the surface ocean using a towed Fish coupled to flow injection analysis[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2000, **47**(6): 1141-1156.
- [29] Bruland K W, Rue E L, Smith G J, *et al.* Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: brown and blue waters of Peru [J]. *Marine Chemistry*, 2005, **93**(2-4): 81-103.
- [30] Zhang R F, Ren J L, Zhang Z R, *et al.* Distribution patterns of dissolved trace metals (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb) in China marginal seas during the GEOTRACES GP06-CN cruise [J]. *Chemical Geology*, 2022, **604**, doi: 10.1016/j.chemgeo.2022.120948.
- [31] Zhang R F, Zhu X C, Yang C H, *et al.* Distribution of dissolved iron in the Pearl River (Zhujiang) Estuary and the northern continental slope of the South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2019, **167**: 14-24.
- [32] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(21): 4600-4607.
- [33] Croot P L, Laan P. Continuous shipboard determination of Fe(II) in polar waters using flow injection analysis with chemiluminescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **466**(2): 261-273.
- [34] Croot P L, Laan P, Nishioka J, *et al.* Spatial and temporal distribution of Fe(II) and H₂O₂ during EisenEx, an open ocean mesoscale iron enrichment[J]. *Marine Chemistry*, 2005, **95**(1-2): 65-88.

- [35] Chen L D, Xu J, Wang T, *et al.* Toward a versatile flow technique: development and application of reverse flow dual-injection analysis (rFDIA) for determining dissolved iron redox species and soluble reactive phosphorus in seawater[J]. *Talanta*, 2021, **232**, doi: 10.1016/j.talanta.2021.122404.
- [36] Huang Y M, Yuan D X, Zhu Y, *et al.* Real-time redox speciation of iron in estuarine and coastal surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (6): 3619-3627.
- [37] Hunter C N, Gordon R M, Fitzwater S E, *et al.* A rosette system for the collection of trace metal clean seawater[J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, **41**(6): 1367-1372.
- [38] Measures C I, Landing W M, Brown M T, *et al.* A commercially available rosette system for trace metal-clean sampling [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(9): 384-394.
- [39] Cutter G A, Bruland K W. Rapid and noncontaminating sampling system for trace elements in global ocean surveys[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, **10**(6): 425-436.
- [40] Cutter G, Casciotti K, Croft P, *et al.* Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES Cruises[EB/OL]. <http://www.geotraces.org/libraries/documents/Intercalibration/Cookbook.pdf>, 2022-05-12.
- [41] De Baar H J W, Timmermans K R, Laan P, *et al.* Titan: a new facility for ultraclean sampling of trace elements and isotopes in the deep oceans in the international Geotraces program [J]. *Marine Chemistry*, 2008, **111**(1-2): 4-21.
- [42] Rijkenberg M J A, De Baar H J W, Bakker K, *et al.* "PRISTINE", a new high volume sampler for ultraclean sampling of trace metals and isotopes[J]. *Marine Chemistry*, 2015, **177**: 501-509.
- [43] Bell J, Betts J, Boyle E. MITES: a moored in situ trace element serial sampler for deep-sea moorings [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2002, **49** (11): 2103-2118.
- [44] Zhang R F, Zhang J, Ren J L, *et al.* X-Vane: a sampling assembly combining a Niskin-X bottle and titanium frame vane for trace metal analysis of sea water[J]. *Marine Chemistry*, 2015, **177**: 653-661.
- [45] Zhang J, Zhu X C, Zhang R F, *et al.* Dissolved Fe in the East China sea under the influences of land sources and the boundary current with implications for global marginal seas [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2022, **36** (2), doi: 10.1029/2021GB006946.
- [46] Huang Y M, Yuan D X, Dai M H, *et al.* Reverse flow injection analysis method for catalytic spectrophotometric determination of iron in estuarine and coastal waters: a comparison with normal flow injection analysis[J]. *Talanta*, 2012, **93**: 86-93.
- [47] Boyle E A, Edmond J M. Determination of trace metals in aqueous solution by APDC chelate co-precipitation [A]. In: Gibb Jr T R P (Ed.). *Analytical Methods in Oceanography* [M]. Washington: American Chemical Society, 1975. 44-55.
- [48] 林杰, 洪华生, 庄峙厦. Co-APDC 共沉淀预富集、石墨炉原子吸收分光光度法测定海水中铜、镍、镉[J]. *海洋环境科学*, 1988, **7**(2): 63-68.
- [49] 庄峙厦, 姚文生, 洪华生. Co-APDC 共沉淀预富集、微量试样的 FAAS 法测定海水中铁、锌[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1990, **29**(2): 197-200.
- Zhuang Z X, Yao W S, Hong H S. Determination of Fe, Zn in seawater with micro-sampling FAAS after Co-APDC coprecipitation enrichment [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 1990, **29**(2): 197-200.
- [50] Saito M A, Schneider D L. Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **565** (2): 222-233.
- [51] Wu J F. Determination of picomolar iron in seawater by double $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitation isotope dilution high-resolution ICPMS [J]. *Marine Chemistry*, 2007, **103**(3-4): 370-381.
- [52] Wu J F, Boyle E A. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper, and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICPMS [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, **69**(13): 2464-2470.
- [53] Wu J F, Boyle E A. Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, **367**(1-3): 183-191.
- [54] Art B, Can S Z, Baktrdere S. Traceable and accurate quantification of iron in seawater using isotope dilution calibration strategies by triple quadrupole ICP-MS/MS: characterization measurements of iron in a candidate seawater CRM[J]. *Talanta*, 2020, **209**, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120503.
- [55] Arslan Z, Oymak T, White J. Triethylamine-assisted $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, **1008**: 18-28.
- [56] 刘伟, 朱金明, 袁华茂, 等. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀和直接稀释联用 ICP-MS 法准确测定海水中的多种常量-微量元素[J]. *分析测试学报*, 2017, **36**(4): 471-477.
- Liu W, Song J M, Yuan H M, *et al.* Simultaneous determination of multiple macro-trace elements in seawater by ICP-MS combined with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ co-precipitation and direct dilution pretreatment [J]. *Fenxi Ceshi Xuebao (Journal of Instrumental Analysis)*, 2017, **36**(4): 471-477.
- [57] Ardini F, Magi E, Grotti M. Determination of ultratrace levels of dissolved metals in seawater by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after ammonia induced magnesium hydroxide coprecipitation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **706**(1): 84-88.
- [58] Nickson R A, Hill S J, Worsfold P J. Analytical perspective. Solid phase techniques for the preconcentration of trace metals from natural waters [J]. *Analytical Proceedings including Analytical Communications*, 1995, **32**(9): 387-395.
- [59] Pai S C, Fang T H, Chen C T A, *et al.* A low contamination Chelex-100 technique for shipboard pre-concentration of heavy metals in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1990, **29**: 295-306.
- [60] Milne A, Landing W, Bizimis M, *et al.* Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **665**(2): 200-207.
- [61] Lee J M, Boyle E A, Echegoyen-Sanz Y, *et al.* Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitrilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **686**(1-2): 93-101.
- [62] Sohrin Y, Urushihara S, Nakatsuka S, *et al.* Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(16):

- 6267-6273.
- [63] Wang B S, Lee C P, Ho T Y. Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca[J]. *Talanta*, 2014, **128**: 337-344.
- [64] Riley J P, Taylor D. Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1968, **40**: 479-485.
- [65] Pai S C, Chen T C, Wong G T F, *et al.* Maleic acid/ammonium hydroxide buffer system for preconcentration of trace metals from seawater[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, **62**(7): 774-777.
- [66] Grotti M, Abelmoschi M L, Soggia F, *et al.* Determination of ultratrace elements in natural waters by solid-phase extraction and atomic spectrometry methods[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, **375**(2): 242-247.
- [67] Zhu Z H, Zheng A R. Fast determination of yttrium and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma-mass spectrometry after online flow injection pretreatment [J]. *Molecules*, 2018, **23**(2), doi: 10.3390/molecules23020489.
- [68] Ho T Y, Chien C T, Wang B N, *et al.* Determination of trace metals in seawater by an automated flow injection ion chromatograph pretreatment system with ICPMS [J]. *Talanta*, 2010, **82**(4): 1478-1484.
- [69] Yip Y C, Sham W C. Applications of collision/reaction-cell technology in isotope dilution mass spectrometry [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2007, **26**(7): 727-743.
- [70] Fernández R G, Alonso J I G, Sanz-Medel A. The use of a suppressor column for calcium removal in the determination of iron in water samples by collision cell ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**(5): 649-651.
- [71] De Jong J, Schoenmann V, Lannuzel D, *et al.* High-accuracy determination of iron in seawater by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS) using nitrilotriacetic acid chelating resin for preconcentration and matrix separation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **623**(2): 126-139.
- [72] Roy E G, Wells M L, King D W. Persistence of iron (II) in surface waters of the western subarctic Pacific[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(1): 89-98.
- [73] King D W, Lounsbury H A, Millero F J. Rates and mechanism of Fe(II) oxidation at nanomolar total iron concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(3): 818-824.
- [74] Obata H, Karatani H, Nakayama E. Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, **65**(11): 1524-1528.
- [75] Measures C I, Yuan J, Resing J A. Determination of iron in seawater by flow injection analysis using in-line preconcentration and spectrophotometric detection[J]. *Marine Chemistry*, 1995, **50**(1-4): 3-12.
- [76] Lohan M C, Aguilar-Islas A M, Bruland K W. Direct determination of iron in acidified (pH 1.7) seawater samples by flow injection analysis with catalytic spectrophotometric detection: application and intercomparison [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2006, **4**(6): 164-171.
- [77] Zhang J Z, Kelble C, Millero F J. Gas-segmented continuous flow analysis of iron in water with a long liquid waveguide capillary flow cell[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **438**(1-2): 49-57.
- [78] Cannizzaro V, Bowie A R, Sax A, *et al.* Determination of cobalt and iron in estuarine and coastal waters using flow injection with chemiluminescence detection Presented at SAC 99, Dublin, Ireland, July 25-30, 1999[J]. *Analyst*, 2000, **125**(1): 51-57.
- [79] Brown M T, Bruland K W. An improved flow-injection analysis method for the determination of dissolved aluminum in seawater [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(1): 87-95.
- [80] Zhou T J, Huang Y M, Yuan D X, *et al.* A sensitive flow-injection analysis method with iminodiacetate chelation and spectrophotometric detection for on board determination of trace dissolved aluminum in seawater[J]. *Analytical Methods*, 2016, **8**(22): 4473-4481.
- [81] Gosnell K J, Landing W M, Milne A. Fluorometric detection of total dissolved zinc in the southern Indian Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2012, **132-133**: 68-76.
- [82] Nowicki J L, Johnson K S, Coale K H, *et al.* Determination of zinc in seawater using flow injection analysis with fluorometric detection[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**(17): 2732-2738.
- [83] Grand M M, Chocholous P, Růžicka J, *et al.* Determination of trace zinc in seawater by coupling solid phase extraction and fluorescence detection in the Lab-On-Valve format[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, **923**: 45-54.
- [84] Aguilar-Islas A M, Resing J A, Bruland K W. Catalytically enhanced spectrophotometric determination of manganese in seawater by flow-injection analysis with a commercially available resin for on-line preconcentration [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2006, **4**(4): 105-113.
- [85] Feng S C, Yuan D X, Huang Y M, *et al.* A catalytic spectrophotometric method for determination of nanomolar manganese in seawater using reverse flow injection analysis and a long path length liquid waveguide capillary cell[J]. *Talanta*, 2018, **178**: 577-582.
- [86] Coale K H, Johnson K S, Stout P M, *et al.* Determination of copper in sea water using a flow-injection method with chemiluminescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, **266**(2): 345-351.
- [87] Callahan M R, Rose J B, Byrne R H. Long pathlength absorbance spectroscopy: trace copper analysis using a 4.4 m liquid core waveguide[J]. *Talanta*, 2002, **58**(5): 891-898.
- [88] Wang T, Huang Y M, Zhu Y, *et al.* A shipboard method for catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace Cu (II) concentrations in seawater using reverse flow injection analysis coupled with a long path length liquid waveguide capillary cell[J]. *Microchemical Journal*, 2022, **179**, doi: 10.1016/j.microc.2022.107441.
- [89] 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.
- [90] Geißler F, Achterberg E P, Beaton A D, *et al.* Lab-on-chip analyser for the *in situ* determination of dissolved manganese in seawater[J]. *Scientific Reports*, 2021, **11**(1), doi: 10.1038/s41598-021-81779-3.
- [91] Holm C E, Chase Z, Jannasch H W, *et al.* Development and initial deployments of an autonomous *in situ* instrument for long-term monitoring of copper (II) in the marine environment[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(7): 336-346.
- [92] Callahan M R, Kaltenbacher E A, Byrne R H. *In-situ* measurements of Cu in an estuarine environment using a portable spectrophotometric analysis system[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2004, **38**(2): 587-593.
- [93] Chapin T P, Wanty R B. Development of a solenoid pumped in situ zinc analyzer for environmental monitoring [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **543**(1-2): 199-208.
- [94] Howell K A, Achterberg E P, Braungardt C B, *et al.* Voltammetric *in situ* measurements of trace metals in coastal waters [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**(11): 828-835.
- [95] Geißler F, Achterberg E P, Beaton A D, *et al.* Evaluation of a ferrozine based autonomous *in situ* lab-on-chip analyzer for dissolved iron species in coastal waters [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2017, **4**, doi: 10.3389/fmars.2017.00322.
- [96] Laës A, Vuillemin R, Leilde B, *et al.* Impact of environmental factors on in situ determination of iron in seawater by flow injection analysis [J]. *Marine Chemistry*, 2005, **97**(3-4): 347-356.
- [97] 袁东星, 王小如, 杨芃原, 等. 海水中痕量铜的双 Sep-Pak 柱 FIA 在线预富集和 FAAS 检测 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1991, **30**(3): 299-301.
Yuan D X, Wang X R, Yang P Y, *et al.* Trace copper preconcentrated on double Sep-Pak cartridges from seawater with FIA and on-line determined with FAAS [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 1991, **30**(3): 299-301.
- [98] 庄峙厦, 洪华生. C₁₈ 键合硅胶柱在线富集/FIA-FAAS 系统测定海水中痕量重金属 [J]. *海洋与湖沼*, 1992, **23**(3): 264-269.
Zhuang Z X, Hong H S. A flow-injection/atomic absorption spectrometry system with C₁₈-bonded silica gel column online for the concentration and determination of trace metals in seawater [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1992, **23**(3): 264-269.
- [99] Wen Z Z, Browning T J, Cai Y H, *et al.* Nutrient regulation of biological nitrogen fixation across the tropical western North Pacific [J]. *Science Advances*, 2022, **8**(5), doi: 10.1126/sciadv.abl7564.
- [100] 周亚欠. 西北太平洋溶解态铁的测定与生物地球化学行为研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2020.
Zhou Y. Determination and biogeochemical behaviors of dissolved iron in the western north Pacific [D]. Xiamen: Xiamen University, 2020.
- [101] 张楠. 北太平洋亚热带涡流区溶解铁的空间分布和季节变化特征 [D]. 厦门: 厦门大学, 2021.
Zhang N. On the distribution of dissolved iron in the north Pacific Subtropical Gyre [D]. Xiamen: Xiamen University, 2021.
- [102] 黄勇明. 海水中痕量铁的分析方法及船载式仪器的研究和应用 [D]. 厦门: 厦门大学, 2012.
Huang Y. Development and application of analytical techniques and shipboard instruments for determination and speciation of trace iron in seawater [D]. Xiamen: Xiamen University, 2012.
- [103] 陈耀瑾. 海水中痕量铁的氧化还原形态分析及粒径分级方法的研究和应用 [D]. 厦门: 厦门大学, 2016.
Chen Y. Study and application of iron redox speciation analysis and size fraction of iron in seawaters [D]. Xiamen: Xiamen University, 2016.
- [104] 冯思超. 海水中痕量锰的现场式检测新方法及相关分析仪器的研究和应用 [D]. 厦门: 厦门大学, 2016.
Feng S. Study and application of in-field analytical methods and instruments for determination of trace manganese in seawater [D]. Xiamen: Xiamen University, 2016.
- [105] 周挺进. 环境水体中痕量溶解态铝分析新方法的研究和应用 [D]. 厦门: 厦门大学, 2016.
Zhou T. Study and application of new analytical methods for determination of trace dissolved aluminum in natural waters [D]. Xiamen: Xiamen University, 2016.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)