

不同海水营养盐现场连续观测系统的比较研究*

王丽芳^{1,2}, 黄韬¹, 杜川军¹, 郭香会^{1,2}

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

摘要: 海水营养盐自动观测技术是海洋观测技术的核心之一, 也是世界各国海洋观测技术发展的重点。本文概述了海水营养盐自动观测技术在海洋环境监测中的研究进展, 并基于航次的现场实践, 比较了海水营养盐自动观测设备的应用情况, 归纳了不同设备的优缺点。基于紫外光谱法的硝酸盐传感器(in-situ ultraviolet spectroscopy, ISUS)具有不需化学试剂、响应速度快、适合连续长期观测、耐压深度深的优点, 可广泛应用于海水和淡水环境的走航观测、现场剖面观测和浮标定点观测; 其缺点是测定参数少、灵敏度低。基于湿化学法的营养盐剖面自动分析仪(Autonomous Profiling Nutrient Analyzer, APNA)与连续流动在线分析仪(型号为 QuAAtro)具有测定精度和准确度高、多营养盐参数同步测定的优点, 可用于浅水剖面和短时间连续观测, 但存在操作复杂、工作时间短、试剂用量大的缺点, 不适合长时间序列或深水观测; APNA 能进行原位观测, QuAAtro 基于船载, 需要加载样品采集过滤系统。本研究基于以上实践与经验, 进一步探讨了现有海水营养盐自动观测技术目前所面临的技术瓶颈及未来发展趋势, 旨在为海洋现场自动监测仪器的选用提供参考。

关键词: 营养盐; 自动观测; 海洋环境监测; 应用研究

中图分类号: P716^{+.5} 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2021)03-0103-11

Comparison of different continuous in-situ observation systems in seawater

WANG Lifang^{1,2}, HUANG Tao¹, DU Chuanjun¹, GUO Xianghui^{1,2}

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

Abstract: As an important part of automatic marine observation, autonomous instrument of nutrients in seawater is a focus of marine observation in the world. In this paper, we summarize research progresses of autonomous instruments for marine nutrient monitoring, according to different continuous in-situ observation systems for nutrients, and evaluate these systems. Nitrate sensors based on UV/Vis spectroscopy are widely used in underway-pumping, vertically profiling and buoy observations with the advantage of chemical reagent free, quicker response and longer duration; but these sensors have fewer parameters monitored and are lower in sensitivity. The Autonomous Profiling Nutrient Analyzer (APNA) nutrient profiling analyzers and QuAAtro continuous flow analyzer are based on "wet chemistry", and are widely used in shallow water profiling and short time series observations, with the advantages of higher analytical precision and accuracy, and multi-nutrient parameters. However, their disadvantages include complicated operation, larger reagent consumption, and short duration; they

收稿日期: 2020-08-04; 修订日期: 2020-09-13。林强编辑

基金项目: 国家自然科学基金(41876080)

作者简介: 王丽芳(1976—), 女, 浙江省金华市人, 硕士, 主要研究方向为海洋化学

通信作者: 王丽芳。email: lifang@xmu.edu.cn

*致谢: 感谢东方红 2 号船、实验三号(广州)、天龙号全体船员和实验技术人员的大力支持。感谢马剑教授、何碧烟教授、蔡毅华教授提出建设性的修改意见。感谢“南海深部过程综合航次”(航次编号: NORC2014-05)提供现场观测机会。

Received date: 2020-08-04; **Revised date:** 2020-09-13. Editor: LIN Qiang

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (41876080)

Corresponding author: WANG lifang. email: lifang@xmu.edu.cn

are not suitable for long-term and deep-water observations. APNA can be used for in-situ observation. QuAAtro is shipboard based and requires additional sampling and filtration system. Technical bottlenecks and future development direction of autonomous instruments for nutrients are then discussed, which will provide a guidance for the selection of automatic observation instruments in marine environmental observation.

Key words: nutrient; automatic in-situ observation; marine environmental monitoring; application research

海水营养盐自动观测技术的广泛应用极大推动了海洋生态系统的研究向小尺度和高时空分辨率方向发展(Harris, 1980; Johnson et al, 1992; DeGrandpre et al, 1995; Glasgow et al, 2004; Johnes, 2007; Rusjan et al, 2008)。该技术的要点是现场、实时、连续性、准确性和便利性。近 20 年来, 海水营养盐自动观测技术在适用范围、测样精度、操作性、持续性等方面已取得了较大进展(Le Bris et al, 2000; Johnson et al, 2002; Mills et al, 2004; Lacombe et al, 2008; Egli et al, 2009; Moschetta et al, 2009; Plant et al, 2009; Vuillemin et al, 2009; Etheridge et al, 2014; Frank et al, 2014; Barus et al, 2016), 同时已被广泛应用于河口及近海海域的定点或连续观测(Gilbert et al, 2013; Snyder et al, 2014; Vincent et al, 2018)。

1 国内外研究现状

依据检测原理, 营养盐自动观测技术主要分为三类。第一类是湿化学法, 是基于显色反应的分光光度法, 通过结合流动注射分析(flow injection analysis, FIA)和顺序注射分析(sequential injection analysis, SIA)等技术进行测量(Bris et al, 2000; Mills et al, 2004; Egli et al, 2009; Moschetta et al, 2009; Plant et al, 2009; Vuillemin et al, 2009)。目前国际上基于此原理的仪器主要有: 美国蒙特里安海洋研究所(Monterey Bay Aquarium Research Institute, MBARI)生产的 OsmoAnalyser 渗透泵硝酸盐分析仪、德国 ME 公司(Meerestechnik-Elektronik GmbH)研制的 APP4004 型营养盐自动分析仪、英国 W.S 海洋系统有限公司的 NAS-2E 型营养盐分析仪、英国 Chelsea 仪器有限公司的 AOUA MARK 营养盐和化学成分监测系统、美国 Subchem 系统公司研制的营养盐剖面分析仪(autonomous profiling nutrient analyzer, APNA)等。基于传统湿化学法原理的仪器普遍存在集成度低、体积大、能耗高、试剂用量大等缺点。近年来, 微流控技术与液芯波导(liquid core waveguide, LCW)技术在营养盐原位分析仪上的应用, 一方面实现了“湿化学法”往体积小、功耗低、试剂用量低的方向发展, 另一方面极大地提高了湿化学法的灵敏度 (Steimle et al, 2002; Adornato et al,

2007; Li et al, 2008; 孙兆华 等, 2008; Sieben et al, 2010; 马然 等, 2016)。另外, 荧光法在湿化学法仪器上的应用, 提高了海水中铵盐测定的灵敏度, 填补了大洋中极低浓度氨原位观测的空白(Masserini et al, 2000)。

第二类是紫外光谱法, 是基于营养盐对紫外光吸收的特征来测定物质成分和含量的方法。此方法目前只适用于海水中硝酸盐的测定(Johnson et al, 2002; van den Broeke et al, 2006)。基于紫外光谱法原理的仪器主要有: 加拿大 Satlantic 公司(现为美国 Seabird 公司)的 ISUS\SUNA 硝酸盐传感器、德国 Trios 公司的 OPUS 水下高光谱分析仪、奥地利 S Can 公司研发的 Spectro lyser 便携/在线式光谱传感器等。紫外光谱法易受到 NO_2^- 、 HS^- 、 Br^- 等离子, 以及部分氨基酸和盐度、温度等环境条件的影响 (Finch et al, 1998; Collos et al, 1999; Johnson et al, 2002; Sakamoto et al, 2009), 但通过对干扰物质、温度和盐度的校正, 可以提高传感器的准确度 (Sakamoto et al, 2009)。紫外光谱法技术已从单光谱检测发展为连续光谱检测, 有效解决了单光谱检测技术相关性差、适用范围窄、不适合复杂样测量、精度低等问题。

第三类是离子选择性电极法, 是利用特定的离子选择性透过膜, 使待测离子透过膜与电极和电解液发生电化学反应, 与参比电极产生电位差计算得到待测离子浓度(Hanrahan et al, 2004)。目前应用较多有铵盐(NH_4^+)、硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)的电极。此类电极主要是搭载在多参数水质监测仪上, 例如美国 YSI 公司的 YSI 6820 型和 6920 型多参数水质监测仪、HYDROLAB 公司的 Datasonde4 型和 Min-isonde 型多参数水质监测仪。离子选择性电极法一方面由于无法排除海水中大量存在的氯、钠等离子的干扰, 另一方面, 在使用时, 电极漂移现象严重, 短时间内就需要校正, 所以目前还无法应用于海水营养盐的在线监测(Müller et al, 2003; Johnson et al, 2007; Worsfold, 2006)。微流体定制薄层平板电池技术或电镀技术在离子电极上的应用, 可以有效降低样品中氯离子(Cl^-)的浓度, 有望应用

于原位海水的测量(Knust et al, 2013; Cuartero et al, 2015)。目前已经成功研发出海水磷酸盐和硅酸盐的电极(Barus et al, 2016, 2018)。上述营养盐自动观测技术通过与浮标、起伏式拖曳体、潜标等观测平台技术相结合, 实现了从河口到开阔大洋水体中营养盐水平或垂直剖面的连续观测(Gilbert et al, 2013; Snyder et al, 2014; Vincent et al, 2018)。

我国的海水营养盐自动观测技术起步较晚, 但在国家高技术研究发展计划(863 计划)的支持下, 展开了一定的研究与应用, 获得了一系列的进展。我国已研制出多台营养盐现场自动观测的工程样机, 实现了多种营养盐的在线检测(邹常胜, 2001; 杜军兰等, 2003; 肖靖泽等, 2011; 郭翠莲等, 2018; 李晖等, 2018; 暴声波等, 2019)。马然等(2016)利用微流控技术加光电检测技术, 有效降低了原位分析仪的功耗与体积, 减少了试剂用量, 提高了仪器的运行时间与稳定性, 并通过原位海试与实验室数据的比对, 取得了令人较为满意的结果, 实现了营养盐的原位监测。我国也自主研发了基于紫外光谱法的海水硝酸盐在线监测系统(李丹等, 2016)。对于极低浓度营养盐及痕量元素的原位、在线测量技术的研究也取得了一定的进展: 例如孙兆华等(2008)率先设计了基于长光程液芯波导的海水极低浓度营养盐在线检测仪; 马剑等人采用流动分析仪与在线固相萃取联用, 首次成功实现了南海表层极低浓度磷酸盐长时间连续走航观测(Ma et al, 2017)。同国际上相对成熟的海水营养盐自动观测技术相比, 我国研发的仪器的技术参数(灵敏度、检测限、稳定性等)还存在一定差距; 而且以上产品基本上都是科研样机, 没有形成稳定可靠的商业化产品, 我国营养盐传感器还主要依赖进口。

尽管国际上商业化的营养盐自动分析仪器在我国海洋观测上也发挥了重要作用(潘俊等, 2017), 但长期、连续、实时监测所获得的高精度、高频率的营养盐数据却鲜有报道, 定点连续观测基本还是采用时间间隔式的人工采样方式(潘明祥等, 2000; 方涛等, 2012)。究其原因, 一是不同的营养盐自动监测设备所获取的数据的质量亟待提高; 二是设备的连续观测时间相对较短, 需要经常维护, 且维护成本高; 三是不同类型的营养盐自动分析仪器的适用范围、测量精度、操作要求等都会有所不同, 缺乏实际应用情况的参照。针对此问题, 本文介绍了基于紫外光谱法的 ISUS 硝酸盐传感器、基于湿化学法的 APNA 营养盐剖面自动分析仪与 QuAAtro 连

续流动分析仪这三种设备在航次中的应用结果, 结合各自瓶采的观测结果, 比较了各仪器的优缺点, 旨在为海洋现场自动监测系统中仪器的选用与实践操作提供参考。

2 仪器应用结果与讨论

2.1 紫外光谱法

美国蒙特里安海洋研究所和加拿大 Satlantic 公司制造的 ISUS 硝酸盐传感器是采用连续光谱检测技术。Johnson 等(2002)基于海水在 200~400nm 的紫外吸收特征, 利用光谱反卷积技术(spectral deconvolution techniques), 首次研制了硝酸盐传感器。应用时, 将传感器没入水中即可迅速提供实时、高精度的硝酸盐浓度数据, 检出限为 $2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。目前, ISUS 硝酸盐传感器在国际上已获得广泛应用, 加深了对海洋生态系统的认识。例如, 在北太平洋副热带环流区的夏威夷海洋时间序列站, 通过 ISUS 对该站长达 21 个月的连续剖面观测, 发现硝酸盐在水深 100~250m 之间出现了季节性的亏损, 表明该站位的净群落生产是消耗营养盐的主要过程(Johnson et al, 2010)。此外, 通过硝酸盐传感器在河-海水混合区域的应用, 可估算整个河口区硝酸盐浓度与动力学过程(Sakamoto et al, 2009)。目前尚无基于类似原理的营养盐其他参数的传感器。ISUS 硝酸盐传感器在实际应用时发现, 虽然表征的是 NO_3^- 的数据, 但 NO_2^- 对其干扰很大, 会产生等浓度的效应, 实际测出的浓度是 NO_3^- 与 NO_2^- 两者浓度之和, 所以后续文中 ISUS 测定的结果统一用 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 表示。

本研究于 2012 年 12 月在珠江口航次调查中初次利用 ISUS 硝酸盐传感器进行走航观测。ISUS 使用之前, 先在船上的实验室内作零点校验和标准校准, 再同步好仪器时间。由于珠江口水体中的浊度较高, 为减少颗粒物对 ISUS 的影响, 水样进入 ISUS 的流动池之前, 对水样进行了在线过滤。应用时, 航行速度控制在 4 节左右, 将 ISUS 仪器固定于甲板上, 把流量控制在约 $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的潜水泵下放至约水下 1m 处。泵到甲板的水样经分流和在线过滤后, 以约 $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速进入 ISUS 的流动池中, 采样频率设为 1Hz。为验证 ISUS 仪器测定数据的准确性, 把 ISUS 测定的数据与现场同步采集样品的实验室测定数据(德国 Seal 公司生产的连续化学流动分析仪 AA3 测定)进行比对, 两者测定结果的比较如图 1a 所示。为了更好地了解 ISUS 走航观测的结果, 把 ISUS 走航的观测结果与航次现场站位的观

测(CTD 采水瓶采样)结果进行比对, 两者间的比对 如图 1b、c 所示。

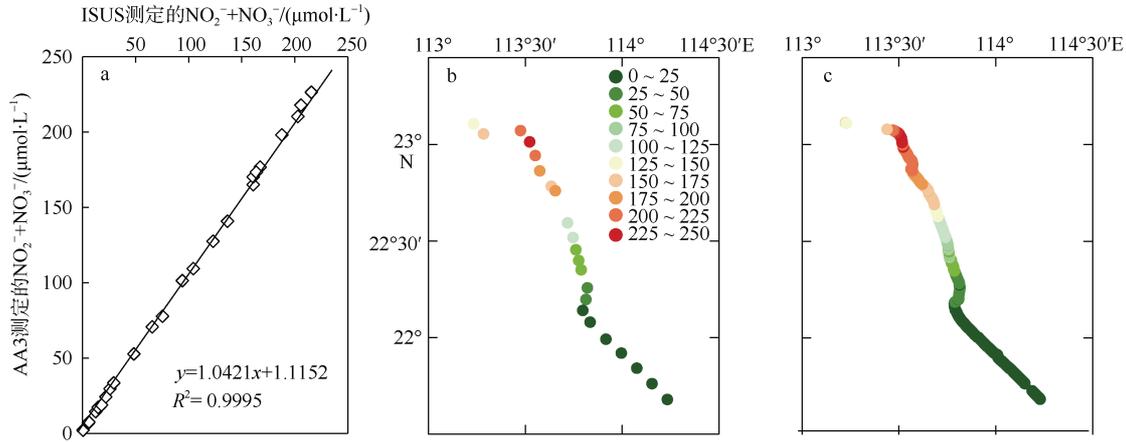


图 1 珠江口 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的平面分布图

a. ISUS 与 AA3 测定比较; b. AA3 测量数据(每个点代表一个站位), 单位: $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. 校正后的 ISUS 走航观测数据

Fig. 1 Distribution of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ in the Pearl River Estuary

a. comparison with measurements of AA3 and ISUS; b. result of AA3 observation (each dot represents one station), units: $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. result of corrected ISUS observation

由图 1a 可知, ISUS 与实验室测定数据具有非常好的线性关系, 相关系数 $R^2=0.9995$, 斜率为 1.0421, 但 ISUS 测定结果整体略低于 AA3 测定结果, 偏差约为 4.2%, 可能与 ISUS 灵敏度较低, 且仪器读数受温度、盐度影响有关系(Zielinski et al, 2011; 潘俊等, 2017)。为确保 ISUS 测定的数据准确性, 对本航次 ISUS 测定数据按 $y=1.0421x+1.1152$ 的关系进行校正。

从图 1b、c 可知, 第三个站位(AA3 测量数据, 第三个点)附近 ISUS 的观测值略低于瓶采观测值, 第二个站位(AA3 测量数据, 第二个点)附近 ISUS 没有数据外, 两者在其余站位的观测结果具有高度的一致性, 分布的趋势和浓度范围基本相同; 本航次两者调查的结果与前人的研究基本一致(Dai et al, 2008)。第三个站位附近是珠江广州河段与东江北支水交汇处, ISUS 密集采样测定, 因此更有可能捕捉到不同浓度的水源输入的信号, 这可能是造成上游第三个站位附近 ISUS 的测定值偏低的主要原因。本航次 ISUS 走航观测了 3 天, 获取了高分辨率的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 分布图, 跟点状的站位观测图相比, ISUS 走航连续观测不但使获取的数据具有时间的连续性, 而且有效捕捉到了河口上游区域密集输入源信号, 而站位观测仅有一点显示了东江汇入珠江口的区域有高 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的信号。

2014 年 5 月在国家自然科学基金项目“南海深部过程综合航次”中, 应用 ISUS 对 1000m 以浅水体做了水柱的剖面测定。应用时, 把 ISUS 固定在 CTD

采水器架子的下方, 下放速度为 $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 采样频率为 1Hz。为验证 ISUS 剖面观测结果的可靠性, 在 ISUS 观测的同时, 同步进行了 CTD 采水测定(AA3 测定)。本航次共观测 5 个站位, 分别为 P04、LT2、C7、X1、D3, 其中 P04 站位于吕宋海峡外, LT2 站位于吕宋海峡, C7、X1 和 D3 位于南海, 由 P04 站至 D3 站依次从吕宋海峡外往南海里面排列。本航次观测站位的经纬度、各站位的 ISUS 与 CTD 瓶采的观测结果如图 2 所示。

由图 2a 可知, P04 站位 CTD 瓶采的观测结果与 ISUS 观测的结果基本吻合, 瓶采 AA3 测定值基本落在 ISUS 的观测曲线上。水深 800~1000m 的层位瓶采的测定值比 ISUS 测定的值略低 $1\sim 2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 水深 100~200m 的层位两者测定值较接近, 水深 100m 以浅的层位, 瓶采 AA3 测定值已低于仪器的检出限 ($0.1\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 而 ISUS 测定值仍有 $1\sim 2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 两者相差较大的主要原因是 ISUS 灵敏度较低($2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)及仪器本身的系统误差所致。在 200~800m 间, 通过 ISUS 的剖面观测数据, 可以看到 P04 站的营养盐浓度随深度增加而递增的精细结构。由图 2b 可知, LT2 站位 CTD 瓶采的观测结果与 ISUS 观测的结果吻合性较好, 但 25m 以浅的层位, ISUS 测定值比 AA3 测定值高一些。由图 2c 可知, C7 站位 25~200m 间的 CTD 瓶采的观测结果与 ISUS 观测的结果吻合性较好, 25m 以浅的层位与 300m 的层位, ISUS 测定值均高于瓶采测定值。X1、D3 站(图 2d、e)CTD 瓶采的观测结果与 ISUS 观测

的结果分布趋势较一致,但是除 75m 附近外,其他层位都出现了 CTD 瓶采测定值要比 ISUS 测定值略

高 $1\sim 2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。这些站位无论是瓶采还是 ISUS 的观测结果,其剖面的分布趋势与之前调查航

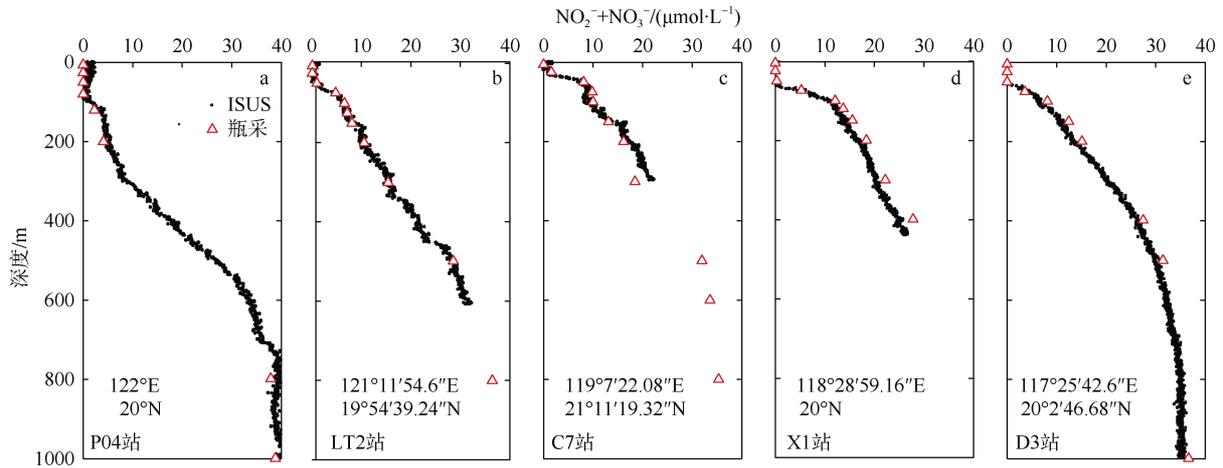


图 2 南海吕宋海峡 5 个站位的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 剖面分布图

Fig. 2 Vertical profiles of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ of P04—D3 stations in the Luzon Strait of the South China Sea

次的结果基本是一致(Du et al, 2013)。相对瓶采有限几个点的观测结果, ISUS 的精细剖面可以更清晰地看到各个站位垂直精细结构,例如不同站位营养盐的匮乏层(nutrient depleted layer, NDL)的深度存在的差异性;水深 200~500m 间,不同站位 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 浓度整体呈现从东往西依次递增(P4→D3)的分布趋势,与温度和盐度数据(数据未展示)的空间变化具有很好的吻合性。通过 ISUS 精细剖面,可以清晰甄别不同站位间 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 浓度的水平差异和垂直变化差异,对计算南海营养盐的湍流扩散通量及其在垂向通量中的作用是 CTD 瓶采数据所无法比拟的。与 ISUS 测定数据相比,如果用 CTD 瓶采数据计算南海营养盐的垂向通量,误差可能高达 50% 左右(Du et al, 2013)。但对于存在营养盐匮乏层的海域, ISUS 由于灵敏度所限,测定值低于 $2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的数据不可信。

综上,基于特征紫外光吸收光谱的硝酸盐传感器 ISUS 具有不需化学试剂、响应速度快、无二次污染、适合连续长期观测、耐压深度深的优点,可广泛应用于海水和淡水的走航观测、剖面观测和浮标定点观测。但其仅能测定硝酸盐,与传统的瓶采测定值相比,通常会存在 $\pm 1\sim 2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右的浓度偏差,灵敏度相对较低(约 $2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),不适于寡营养盐海域的上层海洋;另外水体浊度对其影响比较大,需进行水样过滤或浊度的校正;长时间应用时, ISUS 存在漂移的现象,仍需要用瓶采数据进行校正。

2.2 湿化学法

2.2.1 APNA 营养盐剖面分析仪—原位式

APNA 营养盐剖面分析仪是由美国 Subchem 公司研制的原位营养盐测量仪,其工作原理采用显色反应和流动分析技术(continuous flow analysis, CFA)相结合的“湿化学”分析方法,已成功应用于现场监测。在哥伦比亚(Columbia)河口, Vincent 等(2018)利用 APNA 获得了为期三个月的潮汐周期营养盐的动态变化。利用 APNA 对北极的源头河流的上游地带进行每小时间隔的营养盐采样, Snyder 等(2014)发现该河流中的 NH_4^+ 与 NO_3^- 每天都呈现镜像关系的振荡,除了河流生态系统内部生物的自养与硝化过程影响外,另一个重要原因是通过高频的营养盐观测发现了白天解冻土壤在晚上对河流进行了营养盐的侧向输入。但目前利用 APNA 分析仪获得观测结果的报道不多,而我国则无报道。

2008 年 8 月在南海北部过程实验(South China Sea Coastal Oceanographic Process Experiment, SCOPE)航次,利用 APNA 营养盐剖面分析仪对位于南海北部陆架 S206 站($115^{\circ}22'24''\text{E}$, $22^{\circ}0'3''\text{N}$)进行了剖面观测。航次中使用的 APNA 营养盐剖面分析仪配置四个通道,可测量硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐(PO_4^{3-})、硅酸盐四个参数。该仪器可分为两个独立的部分:一部分用于试剂和标准溶液的储存;另一部分为主体部分,主要用于样品的反应与检测,其中亚硝酸盐和磷酸盐的通道配置 5cm 的流通池,硝酸盐和硅酸盐通道配置 1cm 的流通池。该仪器可布放的最大深度为 200m。使用之前,在船上的实验室内先对该仪器的进样泵和试剂泵的速率进行精确测定与校正。应用时,总进样管的流量设置为

4mL·min⁻¹, 进样管前端接 0.45μm 孔径的囊式过滤头, NO₂ 与 NO_x (NO₃+NO₂)通道的试剂流量都设为 0.2mL·min⁻¹, PO₄³⁻ 通道试剂流量分别设为 0.2mL·min⁻¹ (钼酸铵)、0.15mL·min⁻¹ (抗坏血酸), Si(OH)₄ 通道试剂流量分别设为 0.5mL·min⁻¹ (钼酸铵)、0.4mL·min⁻¹ (草酸+抗坏血酸)。设定好 APNA 的待机时间 (5min)、冲洗时间 (2min)、校正时间 (10min)、采样时间 (35min), 这些时间需要根据仪器由甲板下放至水面的时间、站位的深度、下放速率、标准校正的时间与频率等因素决定。根据设定,

先在 5min 之内把 APNA 下放至约 1m 水深位置, 等待 13min 后, 开始以约 0.10~0.15m·s⁻¹ 的速率下放在至 70m 水深处, 停滞约 10min, 再以约 0.10~0.15m·s⁻¹ 的速率回收, 每秒钟记录一个数据值。为了解 APNA 剖面观测结果的可靠性, 在 APNA 观测的同时, 同步进行了 CTD 采水测定(AA3 测定)。APNA 的剖面观测结果与 CTD 瓶采观测结果见图 3 所示。由于 20m 以浅的营养盐浓度低于 AA3 和 APNA 的检出下限, 因此仅选取 20m 以深的的数据作为比较。

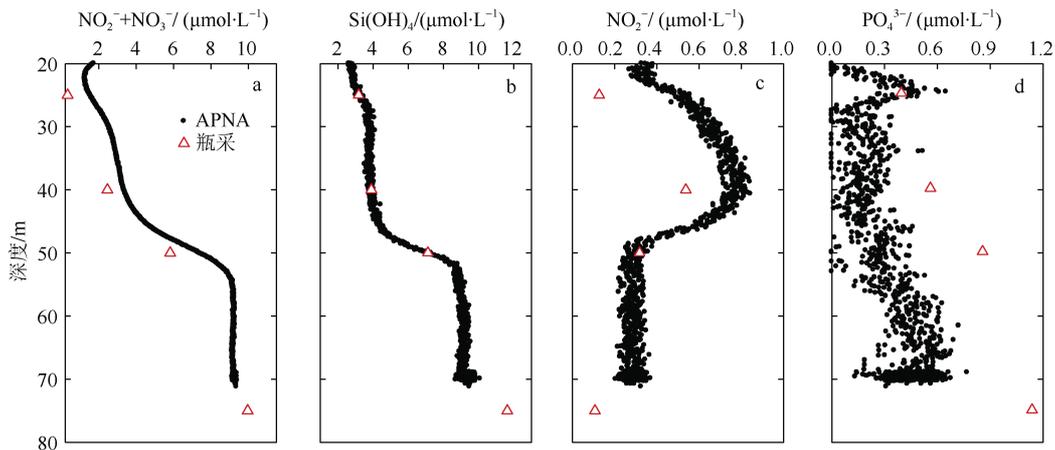


图 3 S206 站营养盐剖面分布图

Fig. 3 Vertical profiles of nutrients at station S206

由图 3a、b 可知, 对于 NO₃+NO₂ 和 Si(OH)₄, APNA 的观测结果与瓶采观测结果的分布趋势较一致, 两者拐点出现的深度基本相同, 但在 20~40m 左右, APNA 的 NO₃+NO₂ 测定值高于瓶采测定值, 两者相差约 1~2μmol·L⁻¹, 而对于 Si(OH)₄, 两者测定结果的吻合性很好。APNA 测定的 NO₃+NO₂ 与 Si(OH)₄ 光滑度都较好。此外, 从 APNA 的观测数据可以看出, 在 55m 左右 NO₃+NO₂ 与 Si(OH)₄ 都存在一个明显的跃层, 而瓶采的测定结果无法准确获取跃层的位置。对 NO₂ (图 3c), 无论是瓶采测定还是 APNA 测定, 在 40m 深度都有极大值, 两者测定结果的分布趋势相似, 但 APNA 在 50m 以浅要高于瓶采 AA3 的测定值, 同时 APNA 测定的 NO₂ 整个剖面都比较离散。这一方面与 NO₂ 的浓度较低, 测定相对误差较大有关, 另一方面可能是 5cm 流通池的光散射较大, 稳定性相对较差的缘故。对于磷酸盐 (图 3d), APNA 测定的结果较差, 数据离散, 无明显趋势, 而瓶采数据可以看到明显的跃层。究其原因, 一方面可能是与磷酸盐浓度太低, 显色过程相对其它参数比较缓慢, 仪器的上升速度过快使其不能充

分反应有关; 另一方面可能是 5cm 流通池的光散射较大, 稳定性相对较差。在该站位, APNA 观测结果基本与该航次中其他站位的分布规律吻合 (Han et al, 2012)。从 APNA 高分辨率的营养盐剖面图中, 除了磷酸盐外, 我们可以清晰地看到各站位 NO₃+NO₂、NO₂、Si(OH)₄ 精细的剖面结构, 这对于在物质交换频繁的河口地带提高河口的物质交换通量的计算精度非常重要, 同时也更能清晰直观地观测到生源要素在水体的分布规律及其潜在的物理、化学和生物过程的影响。

基于湿化学法的 APNA 营养盐剖面分析仪具有测定精度高、可随机进行空白或标准校正的优点, 但其响应速度相对较慢、耐压深度浅、受限于试剂的容量和保质期, 仅可用于浅水剖面观测和短时间的连续观测, 同时在操作过程中泵容易出现问題, 对仪器的下放和回收速率也有一定的要求: 如果速率过快, 其内部反应速度没有那么快, 则会导致结果不理想。根据现场测试的结果看, 仪器下放与回收的速度要尽量慢, 其观测效果才会更佳。本航次中尽管仪器的下放速率控制在约 0.10~0.15m·s⁻¹ 左

右,但磷酸盐的测定结果仍不理想。本仪器在实际水体应用中,进样管前面需要装载 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的囊式滤头。此外,对于水体中营养盐浓度较低时测定的结果也不理想。

2.2.2 QuAAtro 连续流动在线分析仪—船载式

德国 SeaL 公司生产的船载式流动分析仪 QuAAtro 是一种现代湿化学分析仪,采用空气片段连续流动分析(segmented flow analysis, SFA)技术进行样品自动分析。其原理是在一个连续流动系统中,样品和试剂不断混合,每个样品被均匀的气泡分割,实现了样品连续在线混合与显色,具有测定时间短、试剂用量少、灵敏度高、准确度高和再现性强等优点。本实验室利用该仪器相同系列的另一型号 AA3 仪器于 2003—2014 年间多次参与营养盐的国际比对实验,结果良好(Aoyama et al, 2006, 2008)。QuAAtro 虽然拥有自动分析的功能,但必须先通过瓶采样品,把样品放在专用的样品架上才能完成,无法实现在线连续分析。

为了实现 QuAAtro 的在线连续分析,本实验室设计了一套在线采样与过滤系统。通过重新设计 QuAAtro 的进样口,把在线过滤的水样直接连接到改造后的 QuAAtro 的进样口,使样品以“下进上出”的方式连续流动,整个系统的设计如图 4 所示。应用时,把流量控制在约 $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的潜水泵下放置至设定的深度,把水泵到甲板上,经过分流的水样先通过 $10\mu\text{m}$ 的滤芯把粗颗粒物滤掉,然后再通过两个串联的 $1\mu\text{m}$ 滤芯后,连接到 QuAAtro 的进样口处,最后通过修改 QuAAtro 设定命令,实现连续不断地自动采样分析。流经 QuAAtro 的进样口的水样流速控制在约 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,采样频率设为 4min 。为确保样品连续经过多个滤芯过滤后不受明显的影响,每隔一段时间,在样品经过滤芯之前和之后各采集一个比对样,滤芯之前的样品用手工过滤器过滤,两者都用 AA3 测定。两者的比较结果显示,样品无论是采用滤芯过滤或手工过滤,都具有良好的相关性,偏差 $<5\%$, $R^2 > 0.99$,不存在显著性差异。

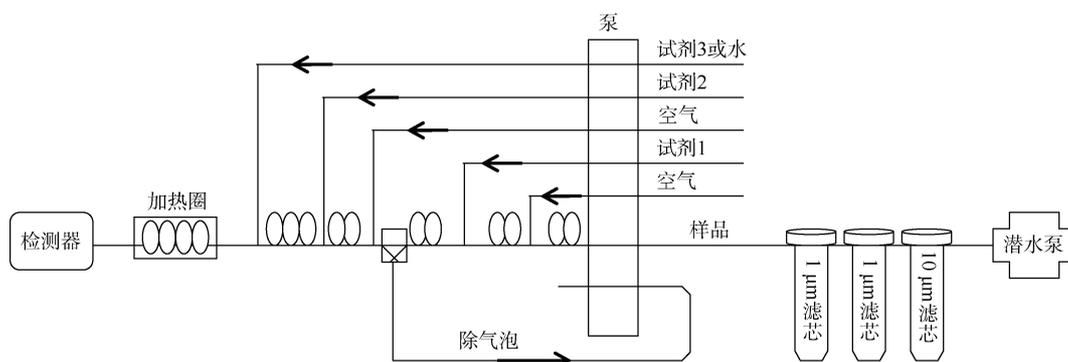


图 4 QuAAtro 连续流动在线测定与采样示意图

Fig. 4 Continuous flow on-line measurement of QuAAtro and sampling diagram

本研究于 2012 年 8 月在珠江口夏季航次,利用该系统对位于南海北部陆架区域的 F414 站($113^{\circ}58'482''\text{E}$, $21^{\circ}59'79''\text{N}$)表、中、底层水体进行了连续约 24h 的连续观测,同时采用传统的瓶采方式,随机抽取一些样品作比对,连续观测的测定值与瓶采的测定值比较结果如图 5 所示。需要指出由于在测定过程中,QuAAtro 仪器的磷酸盐通道出现故障,故无数据。

由图 5a 可知,在 8 月 7 日对表层水的观测中,瓶采样品的测定值基本都落在连续观测的曲线上。早上 09:38,出现盐度低值时,瓶采样品的测定值会略高于连续观测的值,可能由于此时,水团混合剧烈,营养盐的浓度变化也比较剧烈,两者的采样时间不完全一致,导致两者值相差约 4%左右,其它观

测点两者相差都在 2%以内。8 月 7 日对表层水的连续观测中,营养盐与盐度呈现了良好的镜像关系,指证了该河口区域表层营养盐受控于物理混合作用。8 月 8 日对该站位的中层水进行了连续观测(图 5b),虽然瓶采样品的测定值基本都落在连续观测的曲线上,但瓶采样品的测定值比对应时间连续观测的测定值会偏高或偏低 4%~10%不等,总体上 NO_2^- 、 NO_3^- 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 三者参数在连续观测中表现出相同的分布趋势,但在 20:21 到 02:00 之间, NO_3^- 表现不同的趋势。8 月 9 日对底层水的观测中(图 5c),瓶采样品的测定值与对应时间连续观测吻合相当好,两者间相差在 2%以内,同时 NO_2^- 、 NO_3^- 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 三者参数变化规律趋势基本一致。通过连续观测,可清晰地看到表底层水体中的营养盐,在以潮汐为主的

多种因素驱动下,其浓度随时间的不同而变化,如表层水由高值降低到值约 3h,而底层则需 12h 左

右。在 8 月 8 日的观测中,中层水的变化趋势不明显,没有很好的变化规律。推测潜水泵放置的位置

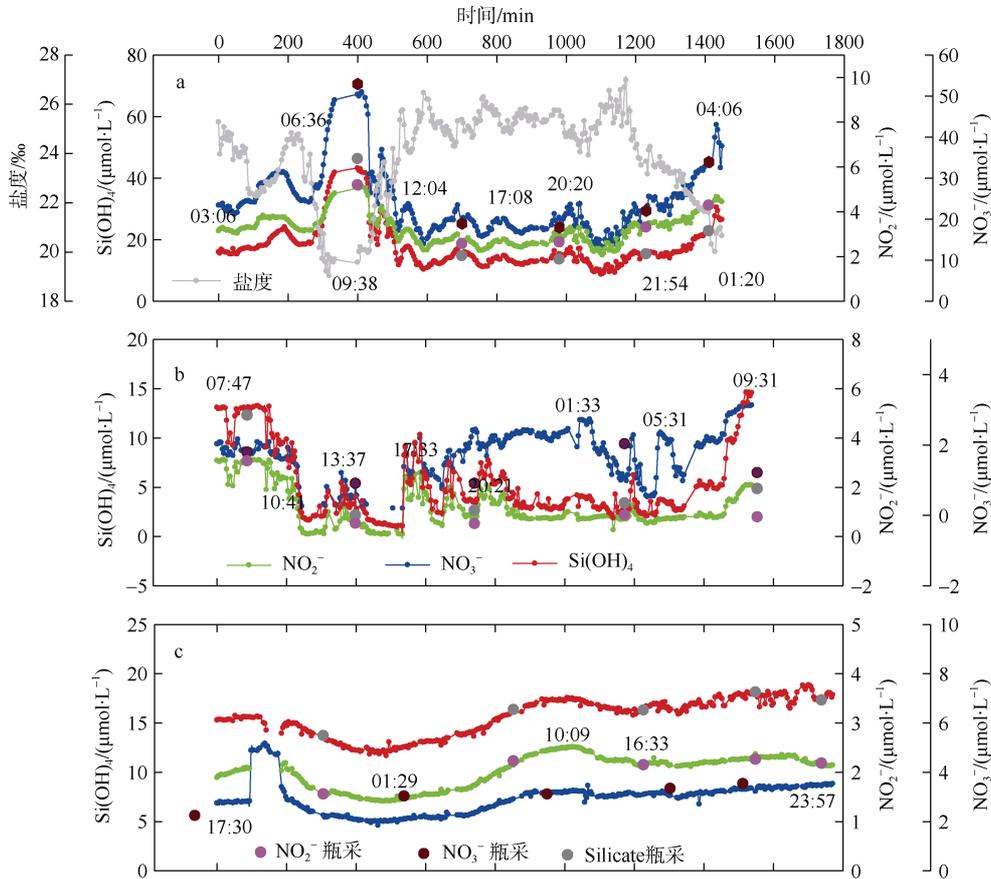


图 5 F414 站位表、中、底水体营养盐 24h 连续观测结果

a. 8 月 7 日表层水; b. 8 月 8 日中层水; c. 8 月 9 日底层水

Fig. 5 Time series observation results of nutrient in surface, middle- and bottom-layer water at station F414

a. Surface water on August 7; b. middle-layer water on August 8; c. bottom-layer water on August 9

可能刚好处于温盐跃层,温盐跃层在垂直方向上下波动,导致在固定深度测定的中层水营养盐浓度波动较大,没有很好的变化规律,同时也导致瓶采的测定值与对应的连续观测值相差较大。当把潜水泵放置到底层时,营养盐浓度随时间就有良好的变化规律。从不同深度高分辨率的营养盐连续观测图中,可以清晰地看到各层位 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 随时间的精细变化,这对于物质交换通量计算和细微特征表达具有重大意义,是传统瓶采用方法无法比拟的。

QuAAtro 连续流动在线分析仪通过与在线过滤系统的联用,具有测定精度高、灵敏度高、随时进行空白或标准校正、随时监控或更改仪器运行状态的优点,可用于浅水剖面观测和走航观测。尽管 QuAAtro 采用湿化学的反应原理,但不同于上述的 APNA 仪器,它基于船载,不能放至水下使用,并且需在前面加装过滤和泵水系统来实行现场原位海水的连续观测,对于深层水实施观测的难度较大,

同时仪器的运行需要有人值守,不适合长时间序列观测。

3 结语与展望

基于上述应用结果,这三种不同类型自动监测仪器的总结如表 1 所示。基于紫外光谱法的 ISUS 硝酸盐传感器最大的优势在于不需要化学试剂、响应速度快、可持续时间长和操作简单,可广泛应用于河口、近海和开阔大洋,但目前紫外光谱法普遍存在灵敏度低、可选参数少的缺点,且不适用于 NO_3^- 浓度值低于 $2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水体。而基于湿化学法的仪器主要优势是可观测参数多、灵敏度高、准确度高,可广泛应用于从河口到开阔大洋,但操作比较复杂,可持续时间比较短,较难应用于较深的水体中。鉴于 QuAAtro 连续流动在线分析仪在线的成功应用,目前各实验室可以实现把室内营养盐分析仪通过与在线过滤装置联用,实现在线连续观测。在实际应

用中, 需综合考虑多个因素来选择适宜的营养盐自动观测仪, 例如所需监测营养盐的种类、测定频率、

测定参数所需达到的精度与灵敏度, 同时还要考虑布放仪器的环境及维护成本等。

表 1 不同营养盐在线观测方法的比对

Tab. 1 Comparison of in-situ observation methods of nutrients

	ISUS 硝酸盐传器	APNA 营养盐剖面分析仪	QuAAtro 流动分析仪
原理	紫外光谱法	湿化学法(CFA+光度法)	湿化学法(SFA+光度法)
试剂需求	无	需要	需要
测量参数	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ 、Si(OH) ₄ 、PO ₄ ³⁻ 、NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ 、Si(OH) ₄ 、PO ₄ ³⁻ 、NO ₂ ⁻
测量范围/(μmol·L ⁻¹)	0.5~2000	NO ₃ ⁻ 、Si(OH) ₄ : 0.05~50 PO ₄ ³⁻ 、NO ₂ ⁻ : 0.02~11	NO ₃ ⁻ : 0.1~80; Si(OH) ₄ : 0.16~160; PO ₄ ³⁻ : 0.08~30; NO ₂ ⁻ : 0.04~40
测量精度	±2μmol·L ⁻¹ 或读数的±10%	2%~5%	2%
耐压深度/m	0~1000	0~200	-
数据采集频率/Hz	1	1	>60
最大持续时间	>1 个月	<1 个月	<1 个月

虽然营养盐自动观测仪在海水现场监测中得到广泛的关注, 但还存在一定的技术瓶颈, 如持续测定时间短、精度低、检测浓度范围窄、重现性差等问题。这些技术瓶颈导致目前国内基于高精度、多参数化、长时间序列的生源要素数据的成果少。海洋科学的发展对上述营养盐自动观测仪提出了更高的要求: 基于紫外光谱法的营养盐原位分析仪应往高分辨率、高灵敏度、高精度、持续测定时间长、多参数整合等方向发展; 基于湿化学法的营养盐原位分析仪应往小型化、操作简易、耐压深度深、工作时间久、能耗低、试剂用量少等方向发展; 如采用传统船载连续流动分析与在线过滤联用的

观测系统, 则对海水样品采集过滤系统提出了性能可靠、自动化程度高、操作简便等要求。总体上, 营养盐自动分析技术需要进一步向模块化、智能化、网络化、小型化、简易化和多功能化的方向发展。

具备高分辨率、高灵敏度、高精度和长时间持续测定的营养盐传感器是捕捉海洋小尺度时间和空间变化, 了解海洋生态环境的时间变迁, 计算潮汐变化剧烈、动力条件复杂的河口地带营养盐通量的有效手段。营养盐传感器的发展与应用对我国海洋环境监测、海洋学科的发展以及自然灾害预警等都具有重大意义。

参考文献 References

- 杜军兰, 邹常胜, 袁钟才, 等, 2003. 海水营养盐现场自动分析技术[J]. 海洋技术, 22(3): 37-42. DU LANJUN, ZOU CHANGSHENG, YUAN ZHONGCAI, et al, 2003. The *in situ* autonomous analysis technology of seawater nutrient[J]. Ocean Technology, 22(3): 37-42 (in Chinese with English abstract).
- 方涛, 冯志华, 高磊, 2012. 长江口南支水域营养盐和叶绿素 a 的潮周期变化[J]. 海洋湖沼通报, (3): 58-65. FANG TAO, FENG ZHIHUA, GAO LEI, 2012. Variation with tidal cycle of nutrients and chlorophyll a in the southern branch of Changjiang estuary[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, (3): 58-65 (in Chinese with English abstract).
- 郭翠莲, 张述伟, 程永强, 等, 2018. 海水五参数原位营养盐分析仪的研制[J]. 山东科学, 31(2): 1-8. GUO CUILIAN, ZHANG SHUWEI, CHENG YONGQIANG, et al, 2018. Development of five-parameter *in situ* seawater nutrients analyzer[J]. Shandong Science, 31(2): 1-8 (in Chinese with English abstract).
- 李丹, 冯巍巍, 陈令新, 等, 2016. 一种基于紫外光谱法的海水

- 硝酸盐在线监测系统[J]. 光谱学与光谱分析, 36(2): 442-444. LI DAN, FENG WEIWEI, CHEN LINGXIN, et al, 2016. An on-line monitoring system for nitrate in seawater based on UV spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 36(2): 442-444 (in Chinese with English abstract).

- 李晖, 杜军兰, 哈谦, 等, 2018. 船载海洋水质自动监测系统研制和应用[J]. 环境影响评价, 40(6): 67-70. LI HUI, DU JUNLAN, HA QIAN, et al, 2018. Research and application of shipboard automatic monitoring system for marine water quality[J]. Environmental Impact Assessment, 40(6): 67-70 (in Chinese with English abstract).

- 马然, 曹焯, 刘岩, 等, 2016. 基于微流控技术的营养盐原位分析方法的研究[J]. 传感技术学报, 29(11): 1659-1665. MA RAN, CAO XUAN, LIU YAN, et al, 2016. The research of nutrients *in situ* analysis method based on microfluidic technology[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 29(11): 1659-1665 (in Chinese with English abstract).

- 潘俊, 于非, 任强, 等, 2017. 基于光学传感器在南黄海硝酸盐调查中的使用初探[J]. 海洋科学, 41(12): 9-16. PAN JUN,

- YU FEI, REN QIANG, et al, 2017. Reliability analysis of spatial and temporal nitrate variations estimated by SUNA in the South Yellow Sea[J]. *Marine Sciences*, 41(12): 9–16 (in Chinese with English abstract).
- 潘明祥, 张正斌, 王肇鼎, 等, 2000. 大亚湾海水微表层生物-化学研究 . (二)生物-化学特性的周日变化规律[J]. *热带海洋*, 19(2): 57–63. PAN MINGXIANG, ZHANG ZHENGBIN, WANG ZHAODING, et al, 2000. Biological and chemical studies of sea-surface microlayer at Daya Bay . (B) Diurnal variations of biological and chemical characteristics pan[J]. *Tropic Oceanology*, 19(2): 57–63 (in Chinese with English abstract).
- 慕声波, 任军博, 马然, 等, 2019. 基于分光光度法的多量程海水营养盐原位传感器检测系统设计[J]. *海洋科学*, 43(11): 76–83. QI SHENGBO, REN JUNBO, MA RAN, et al, 2019. Design of a multi-range, in-situ sensor detection system for seawater nutrient salt based on spectrophotometry[J]. *Marine Sciences*, 43(11): 76–83 (in Chinese with English abstract).
- 孙兆华, 曹文熙, 赵俊, 等, 2008. 基于长光程技术的痕量海水营养盐自动分析仪的设计与测试[J]. *光谱学与光谱分析*, 28(12): 3000–3003. SUN ZHAOHUA, CAO WENXI, ZHAO JUN, et al, 2008. Construction and test of long pathlength automated analyzer of trace nutrients in seawater[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28(12): 3000–3003 (in Chinese with English abstract).
- 肖靖泽, 赵萍, 魏月仙, 等, 2011. 五参数全自动营养盐分析仪的研制与应用[J]. *现代科学仪器*, (1): 63–65, 68. XIAO JINGZE, ZHAO PING, WEI YUEXIAN, et al, 2011. Development and application of five parameters automatic seawater nutrients analyzer[J]. *Modern Scientific Instruments*, (1): 63–65, 68 (in Chinese with English abstract).
- 邹常胜, 2001. 海水营养盐现场监测[J]. *海洋技术*, 20(4): 33–37. ZOU CHANGSHENG, 2001. In-situ measurement of seawater nutrient[J]. *Ocean Technology*, 20(4): 33–37 (in Chinese with English abstract).
- ADORNATO L R, KALTENBACHER E A, GREENHOW D R, et al, 2007. High-resolution *in situ* analysis of nitrate and phosphate in the oligotrophic ocean[J]. *Environmental Science and Technology*, 41(11): 4045–4052.
- AOYAMA M, ANSTEY C, CLARKE B J, et al, 2008. Intercomparison Exercise for Reference Material for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix[R]. Yokosuka: Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology.
- AOYAMA M, CLARKE B J, BECKER S, et al, 2006. Intercomparison Exercise for Reference Material for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix[R]. Yokosuka: Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology.
- BARUS C, LEGRAND D C, STRIEBIG N, et al, 2018. First deployment and validation of *in situ* silicate electrochemical sensor in seawater[J]. *Frontiers in Marine Science*, 5: 60.
- BARUS C, ROMANYTSIA I, STRIEBIG N, et al, 2016. Toward an *in situ* phosphate sensor in seawater using Square Wave Voltammetry[J]. *Talanta*, 160: 417–424.
- COLLOS Y, MORNET F, SCIANDRA A, et al, 1999. An optical method for the rapid measurement of micromolar concentrations of nitrate in marine phytoplankton cultures[J]. *Journal of Applied Phycology*, 11(2): 179–184.
- CUARTERO M, CRESPO G A, BAKKER E, 2015. Tandem electrochemical desalination-potentiometric nitrate sensing for seawater analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 87(16): 8084–8089.
- DAI NINHAN, WANG LIFANG, GUO XIANGHUI, et al, 2008. Nitrification and inorganic nitrogen distribution in a large perturbed river/estuarine system: the Pearl River Estuary, China[J]. *Biogeosciences*, 5: 1227–1244.
- DEGRANDPRE M D, BELLERBY R G J, 1995. Chemical sensors in marine science[J]. *Oceanus*, 38(1): 30–32.
- DU CHUANJUN, LIU ZHIYU, DAI MINHAN, et al, 2013. Impact of the Kuroshio intrusion on the nutrient inventory in the upper northern South China Sea: insights from an isopycnal mixing model[J]. *Biogeosciences*, 10: 6419–6432.
- EGLI P J, VEITCH S P, HANSON A K, 2009. Sustained, autonomous coastal nutrient observations aboard moorings and vertical profilers[C]//Proceeding of OCEANS 2009. Biloxi, MS, USA: IEEE: 1–9.
- ETHERIDGE J R, BIRGAND F, OSBORNE J A, et al, 2014. Using *in situ* ultraviolet-visual spectroscopy to measure nitrogen, carbon, phosphorus, and suspended solids concentrations at a high frequency in a brackish tidal marsh[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 12(1): 10–22.
- FINCH M S, HYDES D J, CLAYSON C H, et al, 1998. A low power ultra violet spectrophotometer for measurement of nitrate in seawater: Introduction, calibration and initial sea trials[J]. *Analytica Chimica Acta*, 377(2–3): 167–177.
- FRANK C, MEIER D, VOß D, et al, 2014. Computation of nitrate concentrations in coastal waters using an *in situ* ultraviolet spectrophotometer: Behavior of different computation methods in a case study a steep salinity gradient in the southern North Sea[J]. *Methods in Oceanography*, 9: 34–43.
- GILBERT M, NEEDOBA J, KOCH C, et al, 2013. Nutrient loading and transformations in the Columbia River estuary determined by high-resolution *in situ* sensors[J]. *Estuaries and Coasts*, 36(4): 708–727.
- GLASGOW H B, BURKHOLDER J M, REED R, et al, 2004. Real-time remote monitoring of water quality: a review of current applications, and advancements in sensor, telemetry, and computing technologies[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 300(1–2): 409–448.
- HAN AIQIN, DAI MINHAN, KAO SHUHJI, et al, 2012. Nutrient dynamics and biological consumption in a large continental shelf system under the influence of both a river plume and coastal upwelling[J]. *Limnology and Oceanography*, 57(2): 486–502.
- HANRAHAN G, PATIL D G, WANG J, 2004. Electrochemical sensors for environmental monitoring: Design, development and applications[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(8): 657–664.
- HARRIS G P, 1980. Temporal and spatial scales in phytoplankton

- ecology, mechanisms, methods, models, and management[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 37(5): 877–900.
- JOHNES P J, 2007. Uncertainties in annual riverine phosphorus load estimation: Impact of load estimation methodology, sampling frequency, baseflow index and catchment population density[J]. Journal of Hydrology, 332(1–2): 241–258.
- JOHNSON K S, COALE K H, JANNASCH H W, 1992. Analytical chemistry in oceanography[J]. Analytical Chemistry, 64(22): 1065A–1075A.
- JOHNSON K S, COLETTI L J, 2002. *In situ* ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 49(7): 1291–1305.
- JOHNSON K S, NEEDOBA J A, RISER S C, et al, 2007. Chemical sensor networks for the aquatic environment[J]. Chemical Reviews, 107(2): 623–640.
- JOHNSON K S, RISER S C, KARL D M, 2010. Nitrate supply from deep to near-surface waters of the North Pacific subtropical gyre[J]. Nature, 465(7301): 1062–1065.
- KNUST K N, HLUSHKOU D, ANAND R K, et al, 2013. Electrochemically mediated seawater desalination[J]. Angewandte Chemie International Edition, 52(31): 8107–8110.
- LACOMBE M, GARÇON V, THOURON D, et al, 2008. Silicate electrochemical measurements in seawater: chemical and analytical aspects towards a reagentless sensor[J]. Talanta, 77(2): 744–750.
- LE BRIS N, SARRADIN P M, BIROT D, et al, 2000. A new chemical analyzer for *in situ* measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities[J]. Marine Chemistry, 72(1): 1–15.
- LI Q P, HANSELL D A, ZHANG JIAZHONG, 2008. Underway monitoring of nanomolar nitrate plus nitrite and phosphate in oligotrophic seawater[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 6(9): 319–326.
- MA JIAN, YUAN YUAN, YUAN DONGXING, 2017. Underway analysis of nanomolar dissolved reactive phosphorus in oligotrophic seawater with automated on-line solid phase extraction and spectrophotometric system[J]. Analytica Chimica Acta, 950: 80–87.
- MASSERINI R T JR, FANNING K A, 2000. A sensor package for the simultaneous determination of nanomolar concentrations of nitrite, nitrate, and ammonia in seawater by fluorescence detection[J]. Marine Chemistry, 68(4): 323–333.
- MILLS D K, GREENWOOD N, KRÖGER S, et al, 2004. New approaches to improve the detection of eutrophication in UK coastal waters[C]//2004 USA-Baltic International symposium. Klaipeda, Lithuania: IEEE: 1–7.
- MOSCETTA P, SANFILIPPO L, SAVINO E, et al, 2009. Instrumentation for continuous monitoring in marine environments[C]//Proceeding of OCEANS 2009. Biloxi, MS, USA: IEEE: 1–10.
- MÜLLER B, REINHARDT M, GÄCHTER R, 2003. High temporal resolution monitoring of inorganic nitrogen load in drainage waters[J]. Journal of Environmental Monitoring, 5(5): 808–812.
- PLANT J N, JOHNSON K S, NEEDODA J A, et al, 2009. NH₄-Digiscan: An *in situ* and laboratory ammonium analyzer for estuarine, coastal, and shelf waters[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 7(2): 144–156.
- RUSJAN S, BRILLY M, MIKOŠ M, 2008. Flushing of nitrate from a forested watershed: An insight into hydrological nitrate mobilization mechanisms through seasonal high-frequency stream nitrate dynamics[J]. Journal of Hydrology, 354(1–4): 187–202.
- SAKAMOTO C M, JOHNSON K S, COLETTI L J, 2009. Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an *in situ* ultraviolet spectrophotometer[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 7(1): 132–143.
- SIEBEN V J, FLOQUET C F A, OGILVIE I R G, et al, 2010. Microfluidic colourimetric chemical analysis system: Application to nitrite detection[J]. Analytical Methods, 2(5): 484–491.
- SNYDER L, BOWDEN W B, 2014. Nutrient dynamics in an oligotrophic Arctic stream monitored *in situ* by wet chemistry methods[J]. Water Resources Research, 50(3): 2039–2049.
- STEIMLE E T, KALTENBACHER E A, BYRNE R H, 2002. *In situ* nitrite measurements using a compact spectrophotometric analysis system[J]. Marine Chemistry, 77(4): 255–262.
- VAN DEN BROEKE J, LANGERGRABER G, WEINGARTNER A, 2006. On-line and *in-situ* UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: A brief review[J]. Spectroscopy Europe, 18(4): 1–4.
- VINCENT A G, PASCAL R W, BEATON A D, et al, 2018. Nitrate drawdown during a shelf sea spring bloom revealed using a novel microfluidic *in situ* chemical sensor deployed within an autonomous underwater glider[J]. Marine Chemistry, 205: 29–36.
- VUILLEMIN R, SANFILIPPO L, MOSCETTA P, et al, 2009. Continuous nutrient automated monitoring on the Mediterranean Sea using *in situ* flow analyser[C]//Proceeding of OCEANS 2009. Biloxi, MS, USA: IEEE: 1–8.
- WORSFOLD P J. 2006. Challenges in the determination of nutrient species in natural waters[J]. Microchimica Acta, 154(1–2): 45–48.
- ZIELINSKI O, VOß D, SAWORSKI B, et al, 2011. Computation of nitrate concentrations in turbid coastal waters using an *in situ* ultraviolet spectrophotometer[J]. Journal of Sea Research, 65(4): 456–460.