

基于光学传感器在南黄海硝酸盐调查中的使用初探

潘俊^{1,2,3}, 于非^{1,2,3,4}, 任强¹, 魏传杰¹, 李靖⁵

(1. 中国科学院海洋研究所 环境工程中心, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 4. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋动力过程与气候功能实验室 山东 青岛 266071; 5. 中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 南黄海海域中营养物质影响生物地球化学循环过程, 为了加强对此过程的机制与速率的认识, 本文利用新型硝酸盐传感器(Submersible Ultraviolet Nitrate Analyzer, SUNA)在2016年5、6月开展南黄海硝酸盐调查, 进行了实验室标定、现场调查及后续数据处理改进等工作。讨论了其在南黄海使用的可靠性, 综合考虑了南黄海典型的温-盐结构特征及苏北浅滩的高浊度对SUNA测定结果的影响, 较深入地分析了温度-盐度校正、浊度的影响等方面。测定结果表明, 在实验海域中修正后的硝酸盐数据与采用国家标准的传统方法的同步观测结果具有良好的线性关系, 相关性达到0.9以上, SUNA可在苏北浅滩等浊度较高的海域中使用。

关键词: 南黄海; 硝酸盐; 传感器

中图分类号: P714 文献标识码: A

DOI: 10.11759/hyxx20170510001

文章编号: 1000-3096(2017)12-0009-08

营养盐是海洋浮游植物生长所必需的物质基础。营养盐在海水中的不同浓度和组成, 影响海洋初级生产力, 对浮游植物的群落结构具有调节作用。国家海洋局的海洋环境公报显示, 自2003年起, 在南黄海采样的站位中, 有超过一半的DIN含量大于 $14 \mu\text{mol/L}$ ^[1]。从 $\text{NO}_3^-/\text{N}/\text{DIN}$ 比值上来说, 大部分在 $0.8\sim 1$ ^[2], 许多的室内实验表明, 浒苔对N、P元素具有快速吸收的能力, 而且对N的吸收需求比P的吸收更高^[3]。

海水中营养盐常用的实验室测定方法是基于调查船的现场采样, 由于检出限较低, 在寡营养盐海区具有检测优势。但该方法实时性较差, 难以达到突发性污染事故的现场测定需要近乎原位观测的要求, 样品易受污染, 因采集、预处理、装载、运输等过程造成的测定误差在 $20\%\sim 45\%$ ^[4], 不能提供连续数据, 不易监测到降雨、藻华爆发等间歇性事件^[5]造成的营养盐浓度急剧变化。基于海水对 $190\sim 370 \text{ nm}$ 的紫外吸收特征, Sakamoto等^[6]利用光谱反卷积技术, 通过改进的光学系统和内置智能采样调节系统研制一款无需化学试剂的水下硝酸盐分析仪-Deep SUNA (Submersible Ultraviolet Nitrate Analyzer)。Deep SUNA的设计耐压深度 2000 m , 可在高浊度、高CDOM(有色溶解有机物)等更多特殊环境下进行硝酸盐测量分析。相对传统方法具有准确性较高、实时性强、采样频率高(1 Hz)等特点, 对于传统方法是一种有益的

补充。

SUNA首次应用在LOBO(Land/Ocean Biogeochemical Observatory)项目中的浮标, 1 h 记录一组数据, SUNA获取的数据较一致地跟踪和识别与重大径流事件有关的硝酸盐尖峰^[7]; 在2008~2011年期间使用了Argo浮标, 主要应用到HOT(Hawaii Ocean Time Series)站, 便于进行长期观测^[8], 营养盐及其它传感器搭载在海洋浮标、AUV、ROV、Glider等^[9], 提供长时间序列数据。

将基于多平台获取的SUNA数据应用于分析海洋中营养盐的浓度分布和变化、研究海洋生源要素循环、预测藻华暴发等环境灾害, 并已取得了一定的研究成果^[10]。Johnson等^[11]测定了加利福尼亚Monterey海湾中多参数(硝酸盐、溶解氧、总二氧化碳浓度)

收稿日期: 2017-05-10; 修回日期: 2017-07-14

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA11020301); 鳌山科技创新计划项目“近海生态灾害发生机理与防控策略”(2016ASKJ02-04); 国家自然科学基金项目(41376031, U1406401)

[Foundation: Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No.XDA11020301; Science and technology innovation project, No.2016ASKJ02-04; National Natural Science Foundation of China, No. 41376031, U1406401]

作者简介: 潘俊(1984-), 男, 山东青岛人, 在职博士生, 主要从事海洋调查及数据处理, 电话: 0532-82898883, E-mail: panjun@qdio.ac.cn; 于非, 通信作者, 博士生导师, 主要从事物理海洋、海洋观测工作, 电话: 0532-82898187, E-mail: yuf@qdio.ac.cn

的昼夜变化,并实时观测 Redfield 比值,结果显示硝酸盐的浓度变化少于预期,认为可能存有氨基氮和尿素等其他氮源,参与了浮游植物光合作用。Liu 等^[12]利用 SUNA 获取的数据研究次中尺度(1~10 km)的物理过程对北太平洋副热带浮游生态系统的影响,探讨冬季混合作用与营养盐跃层浅化,可增强锋面处垂向水体交换,促进藻类生长;营养盐的斑块分布有助于微藻生长,增加溶解态有机碳的输出。

1 材料与方 法

1.1 站 位 设 计

结合以往的黄海浒苔演变的遥感分析及调查经验^[13],5月份的浒苔主要分布在苏北浅滩附近,故调查重点在该区域,并结合调查船舶(“科学三号”海洋科学考察船)的条件尽可能地在近岸调查并加密观测,共观测了35站。6月份浒苔已整体向北移动并应进行黄海跨区域联防联控,故扩大调查区域到整个南黄海区(图1),同时为了使SUNA观测的数据量较多,更好地与采用国家标准方法的实验室测定的数据进行比对、增加结果的可靠性及预测的准确性,在经向122.5°E和123°E,于30°~33°N,每0.5°观测一站,共计14站,故6月份共观测了36站,5、6月份的SUNA匹配采用国标的方法获取数据量各275组。

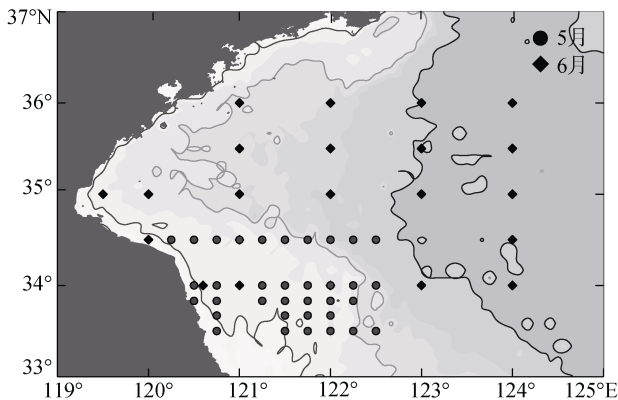


图1 5、6月南黄海采样站点区域分布图

Fig. 1 Map of sampling site

1.2 测 量 原 理 及 采 样 方 法

SUNA 测量原理是通过使用稳定的紫外光源(氙灯)、传感探头和精密光谱仪实现测量,光学传感系统测量原位吸收光谱(硝酸盐在217~240 nm光谱区间具有明显的吸光度),使用嵌入式处理器进行算法(最小二乘拟合法)计算,从而实现实时的硝酸盐浓

度测量。将温度、盐度作为校正因子,利用相应的公式去除受温、盐影响的干扰因子(如溴离子),以获得更准确的观测结果^[6]。

SUNA 安装在CTD(型号:SBE911)采水器架子上,其中SUNA的供电单元是由60节1#电池安装到电池仓中对SUNA供电,与CTD独立并联,可同时进行相关环境要素测量便于分析同时空数据。SUNA数据输出时为1s/个数据,将CTD的温盐资料处理成1s/个数据,从而与SUNA的数据达到时空的匹配,总体是0.6~1m/个数据。

现场用CTD的采水器采取不同深度的水样。水样采集后,立即用0.45 μm醋酸纤维滤膜过滤(滤膜预先用1:1000的盐酸溶液浸泡24h,然后用Milli-Q水洗至中性)。滤液分装至100 ml聚乙烯瓶(预先用1:5盐酸溶液浸泡24h以上,然后用去离子水洗至中性),在-20℃冷冻保存,用于硝酸盐分析。样品于实验室内采用SKALAR型营养盐自动分析仪测定,采用国家海洋局标准物质中心生产的营养盐标准系列作为外标质控样,检出限为0.02 μmol/L。

2 结 果 与 讨 论

2.1 出 海 调 查 前 室 内 标 定

参加航次前,将3种硝酸盐浓度(2、10 μmol/L及去离子水)的标准溶液4℃冰箱保存。使用SUNA配套的标定装置,重复多次观测,SUNA获取的观测值与标准溶液的浓度进行比对,并生成相应的单一的温度、盐度条件下(4℃,30.5 PSU)标定文件,对调查海区中获取的SUNA初始数据,需要调用该文件作为基础校准文件进行初始数据后处理,基于比尔-朗伯特定律,Johnson等^[14]单一温盐校正参考公式如下:

$$A_{\lambda}=b\left(\sum_j \varepsilon_{\lambda,j} C_j+e+f \lambda\right) \quad (1)$$

其中, A_{λ} 为测量的硝酸盐浓度, b 为设备探针的通道长度(cm), $\varepsilon_{\lambda,j}$ 是针对某化学要素 j 的消光系数, C_j 是针对某化学要素 j 的容量(mol/L), e 和 f 是参数拟合值

2.2 温 度 - 盐 度 校 正

SUNA 使用紫外吸收光谱法测定海水中硝酸盐,设计的采样的光谱介于217~240 nm,硝酸根离子在光谱范围内有较强的吸收峰。吸光度大小受到温度、盐度的影响,故需要温盐匹配的数据进行硝酸盐的校正,通过利用原位的温盐数据对硝酸盐测定的初始数据进行数据再校正,从而使测定的硝酸盐的数据更为精确,同时使设备的检出限降低(由2 μmol/L

降低到 0.5 μmol/L), 缩小与传统型营养盐分析仪的差距。

南黄海夏季具有典型的强跃层(强度大, 厚度小)海洋现象, 温度的垂直结构由春季的 L 型演变为夏季的 U 型^[15], 6 月航次的 3500-10 站(124°E, 35°N)存在温跃层现象(>0.2 °C/m)。温跃层主要分布在 6~25 m, 厚度在 20 m, 温度范围在 12.2~22.3 °C, 温度变化在 0.5 °C/m; 而强温跃层集中在 11~19 m, 温度范围在 14.2~20.3 °C, 温度变化在 0.9 °C/m, 厚度为 9 m。

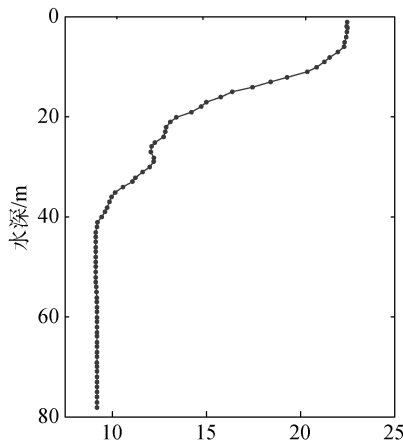


图 2 6 月 3500-10 站温度剖面图

Fig. 2 The profile of temperature at 3500-10 station in June

本文采用了能较好反映测量精密度的均方根误差 E_{RMS} 来显示 SUNA 测量值与真实值之间偏离的程度的, 可用其作为评定这一测量过程精度的标准,

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{model,i})^2}{n}} \quad (2)$$

其中, 为 $X_{obs,i}$ 观测值, $X_{model,i}$ 为理论真值, n 为样本数量; 对于单一温盐校正的测定结果, $X_{obs,i}$ 观测值为设备测定的初始值, $X_{model,i}$ 为使用实验室出厂标定文件后处理值; 对于实时温盐校正后的测定结果, $X_{obs,i}$ 观测值为设备测定的初始值, $X_{model,i}$ 为导入温度-盐度校准文件的后处理值。

由于受设备的采样频率、下放速度等因素影响, SUNA 对于南黄海的强温跃层的变化可能出现响应滞后, 使用单一温盐文件对该站的 SUNA 数据进行校正, 校正后的 E_{RMS} 结果显示, SUNA 在下降-上升过程中, 异常值主要出现在温跃层处, 波动范围在 0.000 5~0.002 μmol/L(图 3), 推断 SUNA 对于强温跃层的温度变化响应有延迟, 从而造成数据误差。

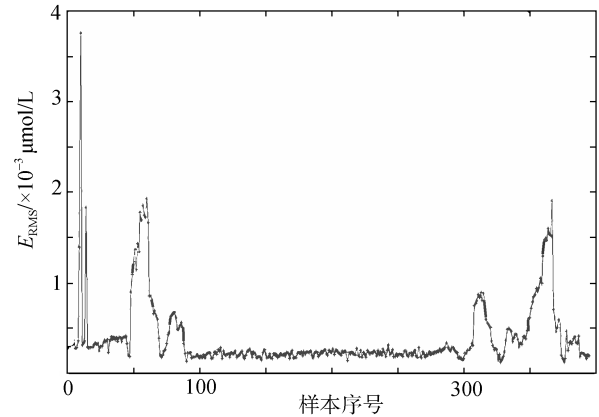


图 3 3500-10 站未进行温盐校正的均方根误差

Fig. 3 The E_{RMS} of non-temperature and salinity correction

本文参考了 Sakamoto 等^[6]的方法, 使用了调查站位处的同步温盐数据, 对 SUNA 获取的初始数据进行硝酸盐的进一步校正(公式(3)~公式(5))。其 E_{RMS} 如图 4, 结合同步的温盐数据后, 其 E_{RMS} 的变化在温跃层处有了显著改善, 总体的波动范围在 0.000 1~0.000 2 μmol/L。

将实时温盐数据的校正应用到各个剖面中。测量数据 T - S 校正公式如下:

$$W_{AS}(\lambda, T) = (A + BT) + \exp((C + DT)W) \quad (3)$$

$$E_{NO_3^-} = W_{ES}(\lambda, T_{cal}) W_{AS}(\lambda, T_{is}) / W_{AS}(\lambda, T_{cal}) \quad (4)$$

$$A'(\lambda) = e + f\lambda + NO_3^- F_{NO_3^-} E_{NO_3^-}(\lambda) \quad (5)$$

其中, $W_{AS}(\lambda, T)$ 是在盐度 35 的情况下 1 cm 光通道的海水吸光度, λ 是波长(nm), T 是测量温度(°C), W 是测定波长与 210 nm 波长的差值, A 、 B 、 C 、 D 的值分别为 1.150 027 6、0.028 40、-0.310 134 9 和 0.001 222, $E_{NO_3^-}$ 是每个波长段中已有的校正公式的消光系数, $W_{ES}(\lambda, T_{cal})$ 是设备的校正文件在已知的温度下获取的校正消光系数, $W_{AS}(\lambda, T_{is})$ 和 $W_{AS}(\lambda, T_{cal})$ 分别是现场温度测定的与单一校正温度测定的海水吸光度, $F_{NO_3^-}$ 是 SUNA 测定的未经校正的输出数值, $A'(\lambda)$ 是经过实时温盐校正后并且去除干扰因子后硝酸盐含量(μmol/L)^[16], e 和 f 与公式(1)相同, 分别是参数拟合值。

本文将 6 月份获取的 5 条断面 20 个站基于室内标定的硝酸盐数据(未使用温盐校准), 及使用温盐数据校正后的 107 组 SUNA 硝酸盐数据, 分别与传统方法(San++ Skalar 营养盐分析仪)测定的硝酸盐数据做线性相关分析, 2 组结果如图 5、图 6 所示。通过对比发现, 使用了温盐校正的硝酸盐数据与传统方法测定的硝酸盐数据的相关性更好($r^2=0.975$ 8)。

同时, 由于该海区调查站位中绝大部分硝酸盐浓度 <math><20 \mu\text{mol/L}</math>, 在此浓度区间内进行统计和相关性分

析, 两者的对比更为明显, r^2 值分别为 0.934(使用温盐校正)、0.823(未使用温盐校正)。

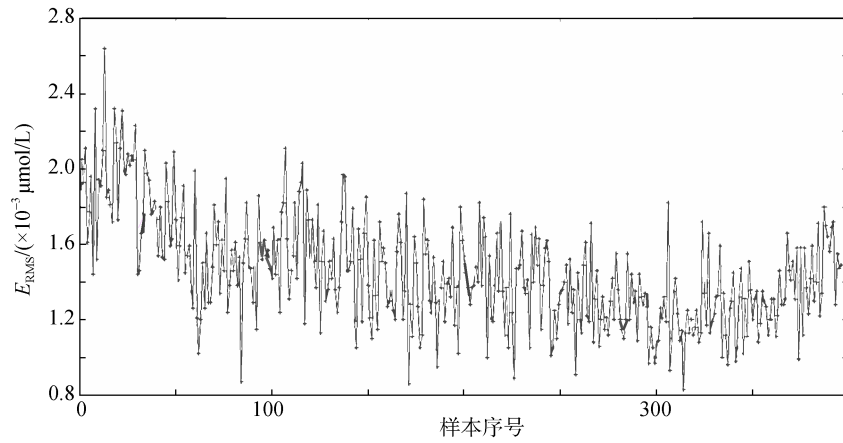


图 4 3500-10 站进行温盐校正的均方根误差
Fig. 4 The E_{RMS} of temperature and salinity correction

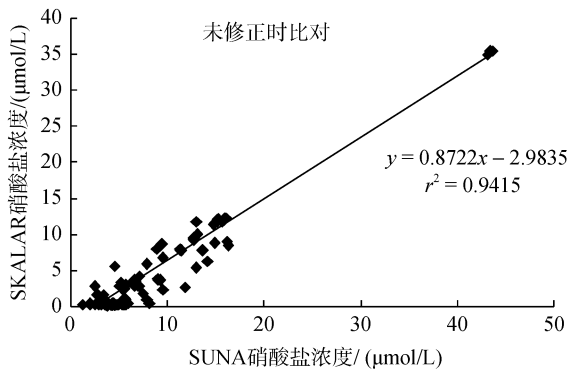


图 5 南黄海海区, SUNA 未修正数据与传统方法测定结果对比
Fig. 5 Comparison between the results of SUNA uncorrected data and the traditional methods in the South Yellow Sea

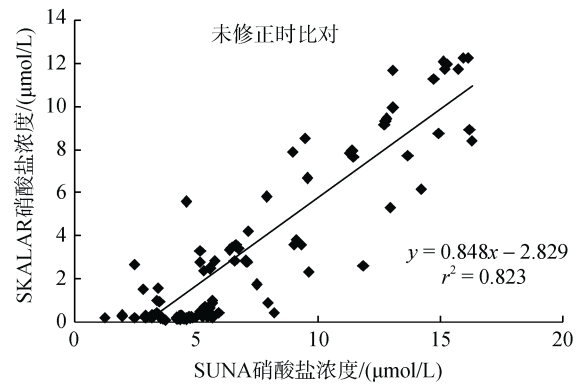


图 7 南黄海海区, SUNA 未修正数据与传统方法测定结果对比 (<math><20 \mu\text{mol/L}</math>)
Fig. 7 Comparison between the results of SUNA uncorrected data and the traditional methods in the South Yellow Sea

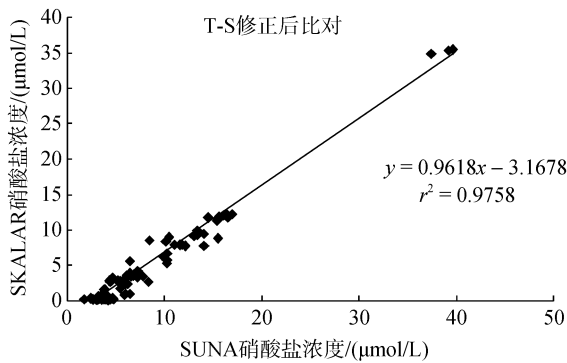


图 6 南黄海海区, SUNA 修正数据与传统方法测定结果对比
Fig. 6 Comparison between the results of SUNA and the traditional methods in the South Yellow Sea

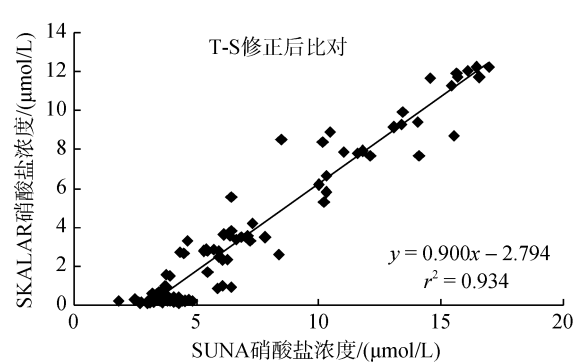


图 8 南黄海海区, SUNA 修正数据与传统方法测定结果对比 (<math><20 \mu\text{mol/L}</math>)
Fig. 8 Comparison between the results of SUNA and traditional methods in the South Yellow Sea

2.3 浊度对观测结果的影响分析

由于利用紫外吸收光谱法进行测定, SUNA 设计时考虑了高浊度环境对其测定结果的影响, 厂家在实验室使用时, 设计指标为浊度 625 NTU 内均可使用, 而对实际海区, 尚无浊度的高低对设备观测结果影响的报道。南黄海的调查区域的浊度变化差异很大, 既有苏北浅滩的浊水区也有离岸清水区, 浊度的变化可能会对 SUNA 的测量数据有影响^[17]。南黄海实际海区的测定结果显示, 该调查海域的浊度范围在 1~428 NTU(图 9), 通过分析浊度对观测结果的影响, 来验证 SUNA 可否在浊度差异大的南黄海海区使用。若能使用, 计算 SUNA 测量的结果与传统方法获取的硝酸盐数据的误差, 并针对不同的浊度范围进一步校正。

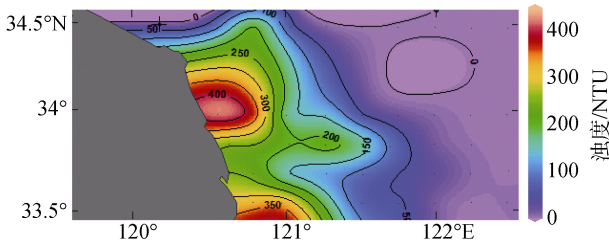


图 9 2016 年 5 月采样站位底层浊度示意图

Fig. 9 The bottom turbidity of sampling stations in May 2016

为验证仪器在设计的浊度范围内观测结果的可靠性, 本文做了浊度影响的初步分析($N=275$)。初步以浊度 10 NTU 为界($V_{\text{Turbidity}} < 10 \text{ NTU}$, $N=210$; $T_{\text{turbidity}} > 10 \text{ NTU}$, $N=65$)进行分析。对比不同浊度条件下, SUNA 数值和传统方法测定值之间的回归情况, 通过下述几个不同浊度的回归情况作出预测(公式(6)), 浊度对 SUNA 的测定在浊水区的影响较小, 而在离岸清水区影响较大。主要是由于清水区的硝酸盐浓度较低, 而 SUNA 的检出限较高($>0.5 \mu\text{mol/L}$), 所以浊度的影响较大。当 $V_{\text{Turbidity}} > 10 \text{ NTU}$, SUNA 测定的数据都在检出限以上; 当 $V_{\text{Turbidity}} < 10 \text{ NTU}$, 对 SUNA 与传统方法的测量结果都在 $0.5 \mu\text{mol/L}$ 以上时($N=156$)的数据进一步分析。结果显示, 浊度对 SUNA 的测量结果起次要的影响, 初步分析由于设备的测量光程较短(10 mm), 光通过非散射的吸光物质时, 造成的偏离较小。

商业上现有的方案是控制温度等外部环境, 从而不易产生雾气, 同时在透光窗口处安装电动刷头以减少生物附着, 使其保持清洁。对于高浊度海区,

设备使用者每站及时清洗 SUNA, 使用去离子水、异丙醇、封口膜等材料对设备的关键感光单元清洗, 减少透光窗口的雾气及有色络合物附着污染等干扰, 保证测量结果的准确性。把获取的数据进行温盐校正, 并探究浊度对设备观测结果影响, 这对硝酸盐在线或原位监测中实现抗干扰技术具有重要的意义和实用价值。

$$\begin{aligned} V_{\text{Turbidity}} > 1 \text{ NTU}; N=275, r^2=0.95, \\ y &= -1.472 + 0.863x_1 + 0.011x_2; \\ V_{\text{Turbidity}} > 10 \text{ NTU}; N=65, r^2=0.98, \\ y &= -1.505 + 0.925x_1 + 0.002x_2; \\ V_{\text{Turbidity}} < 10 \text{ NTU}; N=210, r^2=0.94, \\ y &= -1.819 + 0.813x_1 + 0.327x_2; \\ V_{\text{Turbidity}} < 10 \text{ NTU}; N=156, r^2=0.94, \\ y &= -0.948 + 0.788x_1 + 0.262x_2 \end{aligned} \quad (6)$$

其中, y 是传统室内方法测定的标准采样层的硝酸盐数据, x_1 是 SUNA 获取的硝酸盐数据, x_2 是浊度, N 是样本数量。

2.4 SUNA 在南黄海观测应用

南黄海环境复杂, 地理跨度大, SUNA 输出效率是 1 s/个数据, 集成到 CTD 上使用, 约 0.6~1 m/个数据, 这有利于开展在南黄海跃层区、锋面区细致观测, 若集成到其他观测平台上, 可同时满足长期在线或原位硝酸盐监测的需求。2016 年南黄海 5、6 月航次硝酸盐的 SUNA 观测数据及实验室方法测量的结果表明, 5 月, 调查海域西部受陆地径流及苏北沿岸流的淡水输入的影响, 硝酸盐的含量也较高; 近岸区观测的表层硝酸盐都大于 $30 \mu\text{mol/L}$ (图 10)。通过盐度平面分布图展现淡水输入的路径, 结果如图 11 所示, 硝酸盐的表层分布趋势与盐度反映的淡水输入的路径近似, 入海径流中的沿岸水携带大量陆源营养物质入海, 导致该区域硝酸盐含量过高, 为浒苔爆发提供营养物质基础。

营养盐随着浒苔面积的扩大呈下降趋势, 说明大量增殖的浒苔具有极强的硝酸盐吸收能力并迅速生长^[18]。南黄海中央海域的硝酸盐含量为本次调查的最低值区, 这是由于自春季以来, 浮游植物的快速繁殖和生长使硝酸盐含量锐减, 而且由于温、密跃层的存在, 营养盐很难从下、底层水体输送上来, 又得不到及时补充, 从而使营养盐低值区得以逐渐形成。但值得注意的是, 在 121.5°E 附近海域还存在一个硝酸盐的低值带, 与韦钦盛^[19]的观测结果有差异, 原因有待进一步分析。5 月航次中使用传统方法(SKALAR 测定)获取的硝酸盐的平面分布与图 10 的平面分布趋势接近^[20]。

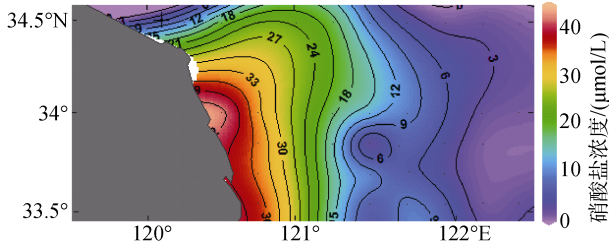


图 10 5月硝酸盐表层平面分布图(SUNA)

Fig. 10 The surface distribution of nitrate in May by SUNA

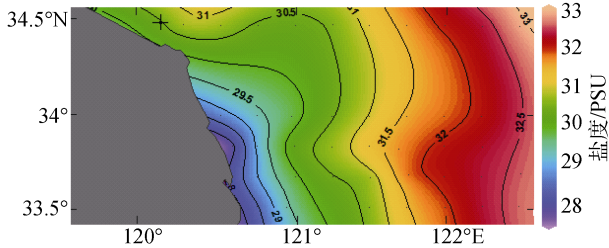


图 11 5月盐度表层平面分布图

Fig. 11 The surface distribution of Salinity in May

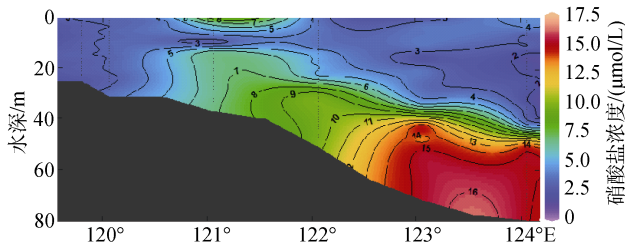


图 12 6月35°N硝酸盐断面分布图

Fig. 12 The profile of nitrate at 35°N in June

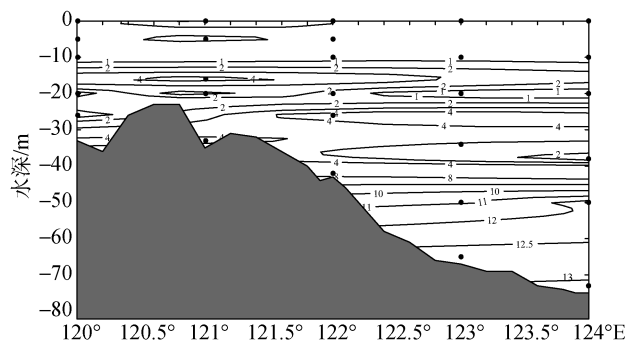


图 13 基于 SKALAR 测定的 6月 35°N 硝酸盐浓度分布图(μmol/L)

Fig. 13 The profile of nitrate at 35°N in June by SKALAR

Christensen 等^[21]测定了 Alaskan 北部陆架斜坡区域的营养盐剖面含量, 认为陆架坡折存有高营养盐浓度上升流。Johnson 等^[22]观测 Monterey 海湾中环境因子在 1 a 内的变化并发现, 上升流带来的高营养盐和低温海水, 促进藻华暴发, 引起叶绿素浓度

升高, 浮游植物大量增殖消耗营养盐。

35°N 断面具有较典型的锋面上升流, 2016 年 6 月, 使用 SUNA 在该断面获取营养盐(图 12), 结果表明, 在黄海陆架锋与冷水团边界区域(锋区)锋面上升流现象对营养盐的断面分布也会产生显著的影响, 在锋区附近海域存在营养盐的积聚行为以及底层高浓度营养盐水体的涌升现象, 在一定程度上影响营养盐的垂向和横向输运通量, 黄海锋区的剪切不稳定性以及地形作用下的位涡平衡经常会产生辐聚。其中, 南黄海海域春、夏季, 绿潮藻暴发与水文及环境要素拟合的深入分析将会在其他文中陈述(已投稿)。

由于使用传统方法采样的空间分辨率较大(水平方向上 0.5~1°E 获取 1 站数据, 垂直方向为全剖面 5~6 层水样), 对 35°N 断面营养盐的涌升现象刻画得不明显(图 13)。针对南黄海锋面区、跃层区细致观测的需求, SUNA 较传统方法具有优势, 同时由于 SUNA 采样频率的较高, 可以与 CTD 的数据结合, 获取精细的观测结果, 进行高时空尺度的多因子耦合分析。

3 研究展望

营养盐传感器可实测水平、垂直剖面的营养盐浓度, 有助于理解水文 - 化学 - 生物相互作用, 了解局部海域中营养物质影响生物地球化学循环过程的机制与速率, 从而提高海洋预测和预报能力。利用 SUNA 在 2016 年 5~6 月开展南黄海硝酸盐调查工作, 测定结果表明, 在实验海域中, 修正后的硝酸盐数据与传统方法的同步观测结果具有良好的线性关系, 相关性达到 0.9 以上, SUNA 可在苏北浅滩等浊度较高的海域中使用。对于受陆源输入影响的高营养盐含量的海区, SUNA 测定结果与传统方法测定的结果吻合度较高。

由于 CTD 的供电无法提供稳定的电压用以满足 SUNA 的供电需求, 使用定制“Y”型缆将 CTD 与 SUNA 和其自带的电池仓连接, 是一个可行有效的设备集成方案, 从而将获取数据的模式由自容式更新成直读式。作者已在实验室初步完成传感器的集成调试工作, 通过集成可以更好地开展科学研究。例如夏季南黄海海域中, 薄而强盛的温跃层、叶绿素 a 最大层与营养盐分布的关系及其动力过程, 通过叶绿素 a 最大层及温跃层的加密观测有望实现研究目的。

致谢: 本研究获取的 SUNA 数据由中国科学院海洋研究所环境工程中心顾秋青工程师、张艳胜博士生协助完成, 在

此表示诚恳的感谢。

参考文献:

- [1] Liu Dongyan, Keesing J K, Peimin H E, et al. The world's largest macroalgal bloom in the Yellow Sea, China: Formation and implications[J]. *Estuarine Coastal And Shelf Science*, 2013, 129: 2-10.
- [2] 高嵩, 石晓勇, 王婷. 浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究[J]. *环境科学*, 2012, 7: 2204-2209. Gao Song, Shi Xiaoyong, Wang Ting. Variation of nutrient concentrations at the inshore coastal area of northern jiangsu province and the occurrence of green tide caused by *Enteromorpha prolifera* [J]. *Environmental Science*, 2012, 7: 2204-2209.
- [3] Li Jianping, Zhao Weihong. Effects of nitrogen specification and culture method on growth of *Enteromorpha prolifera*[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2011, 29(4): 874-882.
- [4] Johnson K S, Needoba J A, Riser S C, et al. Chemical sensor networks for the aquatic environment[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 623-640.
- [5] Prien R D. The future of chemical in situ sensors[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3SI): 422-432.
- [6] Sakamoto C M, Johnson K S, Coletti L J. Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer[J]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 2009, 7: 132-143.
- [7] Comeau A J, Lewis M R, Cullen J J, et al. Monitoring the spring bloom in an ice covered fjord with the Land/Ocean Biogeochemical Observatory (LOBO)[M]. Vancouver: MTS/IEEE OCEANS, 2007: 499.
- [8] Sc Riser, Johnson K S. Autonomous measurements of oceanic dissolved nitrate from commercially available profiling floats equipped with ISUS[EB/OL]. <https://www.onr.navy.mil/reports/FY10/npriser.pdf>, 2013.
- [9] Plant J N, Johnson K S, Sakamoto C M, et al. Net community production at Ocean Station Papa observed with nitrate and oxygen sensors on profiling floats[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, 30(6): 859-879.
- [10] 王洪亮, 高杨, 程同蕾, 等. 营养盐传感器在海洋监测中的研究进展[J]. *山东科学*, 2011, 3: 32-36. Wang Hongliang, Gao Yang, Cheng Tonglei, et al. Research advances of nutrient sensors in marine monitoring[J]. *Shandong Science*, 2011, 3: 32-36.
- [11] Johnson K S. Simultaneous measurements of nitrate, oxygen, and carbon dioxide on oceanographic moorings: Observing the Redfield ratio in real time[J]. *Limnology And Oceanography*, 2010, 55(2): 615-627.
- [12] Liu X, Levine N M. Enhancement of phytoplankton chlorophyll by submesoscale frontal dynamics in the North Pacific Subtropical Gyre[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(4): 1651-1659.
- [13] 陆荣洋, 申辉, 李大伟. 2015 年黄海浒苔演变特征的遥感分析[J]. *海洋科学*, 2016, 10: 134-142. Lu Rongyang, Shen Hui, Li Dawei. Remote sensing of the Yellow Sea green tide evolution in 2015[J]. *Marine Sciences*, 2016, 10: 134-142.
- [14] Johnson K S, Coletti L J. 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*. 2002, 49(7): 1291-1305.
- [15] 葛人峰, 郭景松, 于非, 等. 黄、东海陆架海域温度垂直结构类型划分与温跃层分析[J]. *海洋科学进展*, 2006, 4: 424-435. Ge Renfeng, Guo Jingsong, Yu Fei, et al. Classification of vertical temperature structure and thermocline analysis in the yellow sea and east china sea shelf sea areas[J]. *Advances Inmarine Science*, 2006, 4: 424-435.
- [16] Zielinski O, Fiedler B, Heuermann R, et al. A new nitrate continuous observation sensor for autonomous sub-surface applications: Technical design and first results[C]//IEEE. *Oceans. IEEE*, 2007:1-4.
- [17] Johnson K, Coletti L, Jannasch H, et al. Long-term nitrate measurements in the ocean using the In Situ Ultraviolet Spectrophotometer: sensor integration into the Apex profiling float[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2013, 30: 1854-1866.
- [18] Shi X, Qi M, Tang H, et al. Spatial and temporal nutrient variations in the Yellow Sea and their effects on *Ulva prolifera* blooms[J]. *Estuarine Coastal And Shelf Science*, 2015, 163(SIA): 36-43.
- [19] 韦钦胜, 刘璐, 战润, 等. 夏季南黄海海水化学要素的分布特征及影响因素[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2010, 1: 82-88. Wei Qinsheng, Liu Lu, Zhan Run, et al. Distribution features of the chemical parameters in the southern yellow sea in summer[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2010, 1: 82-88.
- [20] Li Jing, Song Xiuxian, Zhang Yue, et al. An investigation of the space distribution of *Ulva* microscopic propagules and ship-based experiment of mitigation using modified clay[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 117(1-2): 247-254.
- [21] Christensen J P, Melling H. Correcting nitrate profiles measured by the in situ ultraviolet spectrophotometer in Arctic Ocean waters[J]. *Open Oceanogr J*, 2009, 3: 59-66.
- [22] Johnson K S, Coletti L J, Chavez F P. Diel nitrate cycles observed with in situ sensors predict monthly and annual new production[J]. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 2006, 53(3): 561-573.

Reliability analysis of spatial and temporal nitrate variations estimated by SUNA in the South Yellow Sea

PAN Jun^{1, 2, 3}, YU Fei^{1, 2, 3, 4}, REN Qiang¹, WEI Chuan-jie¹, LI Jing⁵

(1. Centre for Marine Environment Engineering, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China; 4. Laboratory for Ocean Dynamics and Climate, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China; 5. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: May 10, 2017

Key words: South Yellow Sea; Nitrate; SUNA

Abstract: To more fully understand the mechanism and rate of the effects of nutrients on the biogeochemical cycle in the Southern Yellow Sea, the spatial and temporal distributions of nitrate were analyzed through field surveys by SUNA and the traditional method in the Southern Yellow Sea (SYS) during green tide occurrences in 2016. The reliability of SUNA was then discussed in terms of temperature, salinity, and turbidity. This research used laboratory calibration, field investigation, and follow-up data processing improvement by temperature and salinity correction and other aspects of the analysis. In other words, comparing the results of the traditional method of the synchronous observation data and turbidity, the correlation of SUNA and SKALAR has a good linear relationship. Therefore, SUNA can be used as a useful tool in the South Yellow Sea, particularly in the Subei coastal area.

(本文编辑: 李晓燕)