

海岸带水体氮、磷的测定方法与准确测定

胡娜娜^{1,2,3}, 盛彦清^{1,2*}, 唐琪^{1,2,3}, 李长玉^{1,2,3}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003;

2. 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 山东烟台 264003;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 海岸带盐度过渡区域水体中氮、磷的准确测定对陆海统筹及海岸带管理起着至关重要的作用。为探究盐度对氮、磷测定准确度的影响, 进而明确河口海岸带淡水—咸水盐度过渡区不同形式氮、磷测定方法的选择依据, 分别采用淡水和海水的相关国家标准方法, 测定不同盐度下不同质量浓度氮、磷的人工海水和天然海水水样中氨氮、亚硝氮、总氮、活性磷酸盐和总磷的质量浓度。结果表明, 盐度对某些氮、磷的淡水法和海水法测定结果有一定程度的影响。对氨氮的测定, 当 $S \leq 4.0$ 时淡水法或海水法均可准确测定水体中的氨氮, $S > 4.0$ 时应针对水样进行 pH 调整预处理后用海水法进行测定; 对亚硝氮的测定, 淡水法和海水法的测定结果无明显差异; 对总氮的测定, 当 $S \leq 5.0$ 时应采用操作简单、测定准确的淡水法测定, $S > 5.0$ 时应采用海水法。对水体中的活性磷酸盐的测定, 在低盐低磷 ($S \leq 35.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下盐度对淡水法和海水法测定结果的影响微乎其微, 而对于高盐高磷 ($S > 35.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} > 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的水样选择灵敏度更高的海水法测定更准确; 对总磷的测定, 选取海水法测定准确度更高。研究结果为海岸带水体不同形式氮、磷质量浓度的准确测定与方法选择提供了科学依据。

关键词: 海岸带; 氮、磷的测定; 氯离子; 盐度

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 1671-6647(2022)02-0274-13

doi: 10.12362/j.issn.1671-6647.2022.02.010

引用格式: 胡娜娜, 盛彦清, 唐琪, 等. 海岸带水体氮、磷的测定方法与准确测定[J]. 海洋科学进展, 2022, 40(2): 274-286. HU N N, SHENG Y Q, TANG Q, et al. Determination method and accurate determination of nitrogen and phosphorus in coastal water[J]. Advances in Marine Science, 2022, 40(2): 274-286.

海岸带水体介于地表水和海水交汇的缓冲区域, 陆海分界区域具有不确定性。海岸带具有独特地理位置优势, 这使其成为我国发展海洋经济的主要载体^[1]。我国“十二五”规划中明确将陆海统筹提升至国家战略高度, 加快建设海洋强国成为我国近年来海洋发展的主要目标^[2]。已有大量学者围绕陆海统筹与海洋管理的相关问题进行了深入地讨论与研究, 大家普遍认为目前尚缺乏系统的陆海统筹管理评估体系^[3]。即海岸带这一连接陆地与海洋的重要区域暂时没有完善的管理体系, 也没有被纳入海洋或者陆地的管理体系中^[4]。长期以来人类对海岸带的大力度开发利用往往缺少有效的科学统筹管理, 出现大量的污染物聚集的现象^[5-6], 这些污染物主要包括有机质、营养盐、重金属等^[7]。近几年氨氮、亚硝氮以及磷酸盐对海岸带水体的污染已不容忽视^[8-10]。2017 年无机氮和活性磷酸盐是海岸带水质中最主要的超标污染因子^[11]。在一些入海河口与海湾等海岸带区域, 氮、磷营养盐超标污染现象尤为严重, 并成为近海赤潮等灾害频繁暴发的主要原因^[12-13]。

氮、磷作为衡量水体环境质量的重要指标, 对海岸带区域的管理状态起着至关重要的指征作用。所以氮磷测定方法的选择对海岸带水体环境质量评价以及海岸带的管理尤为重要。根据适用水体的不同, 我国氮、

收稿日期: 2021-07-05

资助项目: 中国科学院先导专项项目——滨海黑臭河道污染防治关键技术与工程示范(XDA23050203)

作者简介: 胡娜娜(1997—), 女, 硕士研究生, 主要从事水环境污染控制与治理方面的研究. E-mail: 18847126440@sina.cn

* **通信作者:** 盛彦清(1974—), 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事海岸带水污染机理及其防控技术研究方面的研究. E-mail: yqsheng@yic.ac.cn

(高峻 编辑)

磷测定的国家标准方法(简称“国标法”)分为地表水和海水两种(分别简称“淡水法”和“海水法”)。对氮、磷的测定主要采用手动测定的国标法。其中规定河流湖泊等地表水体用“淡水法”,海洋则用“海水法”,但对于河口—近海这一过渡且混合区域水体的氮、磷测定方法的选择却并无统一标准。该区域最大的特点就是盐度的动态变化。目前,尚未明确盐度过渡区的氮、磷该如何测定或者选用哪种方法测定,并且未见盐度对其测定结果的差异影响研究。即不同盐度影响可能会使测定结果失真,造成较大的测量误差。集中于探究总氮和总磷测定方法的选择研究表明,海水的国家标准方法测定不同盐度水样中总磷和总氮比淡水方法检出限低且效率高,适用于高盐度海水的样品测定^[14]。过硫酸钾氧化法测定海水中的总氮,其测定范围小于流动注射分析法和高温氧化—化学发光检测法,因此适用于纯水稀释过的海水水样的测定^[15]。我国尚未对海岸带氮、磷的测定进行关于“盐度”的系统管理,即以盐度阈值来划分淡水法与海水法的使用区间。因此,探究盐度对氮、磷准确测定的影响机制和阈值,对明确海岸带盐度过渡区间的水体氮磷测定方法的正确选择具有重要科学价值和意义。我们基于“淡水法”和“海水法”探究盐度对海岸带水体氨氮、亚硝氮、总氮、活性磷酸盐和总磷测定结果的影响机制与程度,明确海岸带水体不同形式氮、磷精准测定方法的盐度阈值,以期为陆海统筹及海岸带管理体系的完善提供准确和科学的数据测定依据。

1 材料和方法

1.1 测定的标准与方法

各水质指标测定所采用的国标法和测定范围详见表 1。比较而言,淡水法的测定上限更高,海水法的检出下限更低。

表 1 海水和淡水中各水质指标对应的国标法和测定范围

Table 1 The corresponding national standard method and measuring range of each water quality index in seawater and fresh water

水质类型	水质指标	国家标准号	测定方法	测定范围/(mg·L ⁻¹)
淡水	$\rho_{\text{NH}_4^+}$	HJ 536—2009	水质 氨氮的测定:水杨酸分光光度法	0.04~1.00 ^[16]
	$\rho_{\text{NO}_2^-}$	GB/T 7493—1987	水质 亚硝酸盐氮的测定:分光光度法	0.003~0.200 ^[17]
	ρ_{TN}	HJ 636—2012	水质 总氮的测定:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	0.20~7.00 ^[18]
	$\rho_{\text{PO}_4^{3-}}$	GB 11893—1989	水质 总磷的测定:钼锑抗分光光度法	0.01~0.60 ^[19]
	ρ_{TP}	GB 11893—1989	水质 总磷的测定:钼酸铵分光光度法	0.01~0.60 ^[19]
海水	$\rho_{\text{NH}_4^+}$	GB 17378.4—2007	海洋监测规范 第 4 部分:海水分析 次溴酸盐氧化法	0.000 4~0.112 1 ^[20]
	$\rho_{\text{NO}_2^-}$	GB 17378.4—2007	海洋监测规范 第 4 部分:海水分析 萘乙二胺分光光度法	0.000 3~0.056 0 ^[20]
	ρ_{TN}	GB/T 12763.4—2007	海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查 过硫酸钾氧化法	0.053~0.448 ^[21]
	$\rho_{\text{PO}_4^{3-}}$	GB/T 12763.4—2007	海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查 磷钼蓝分光光度法	0.000 6~0.148 7 ^[21]
	ρ_{TP}	GB/T 12763.4—2007	海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查 过硫酸钾氧化法	0.003~0.198 ^[21]

实验仪器:紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司生产 TU-1810D 型)、立式高压蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂生产 LDZX-50KBS 型)、PALL Cascada IX 实验室超纯水系统(波尔过滤器(北京)有限公司生产 PAL-CAXXXIXM2 型)、数显恒温水浴锅(上海双捷实验设备有限公司生产 DRHH-S8

型)、高精度便携式盐度计(衡欣科技股份有限公司生产 AZ8371 型)。

试剂:氯化铵(分析纯,质量分数 $\geq 99.8\%$)、亚硝酸钠(分析纯,质量分数 $\geq 99.0\%$)、硝酸钾(分析纯,质量分数 $\geq 99.0\%$)、磷酸二氢钾(分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$)和氯化钠(分析纯,质量分数 $\geq 99.8\%$)均购自上海沪试实验器材股份有限公司,过硫酸钾(分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$)购自西陇科学股份有限公司,测定总氮时重结晶 2 次后使用,试剂空白的吸光度应不超过 0.030。

各水质指标的标准贮备液和标准中间液的制备:淡水法标准液中的氨氮、亚硝氮、总氮、活性磷酸盐和总磷的标准贮备液通过分别称取一定量的氯化铵、亚硝酸钠、硝酸钾和磷酸二氢钾至容量瓶中配置,标准中间液由标准贮备液稀释后配置。

1.2 人工海水的配制与天然海水的采样

我们用淡水法和海水法测定人工海水和低营养盐天然海水里不同质量浓度的氮磷,其中人工海水为超纯水配置的盐度不同的氯化钠溶液,天然海水为采样后用超纯水稀释到不同盐度梯度的低营养盐天然海水水样。高营养盐天然海水暂不进行讨论,待后续进一步研究。

1.2.1 人工海水的配制

海水平均盐度为 35.0,即每千克海水中的含盐量为 35.0 g,微咸水/半淡水/半咸水水域为盐度低于 35.0 的水体。我国海岸线长且海岸类型丰富多样,有基岩海岸、砂砾质海岸、淤泥质海岸、红树林海岸以及人工海岸等;海岸带水域的盐度与海岸类型息息相关,我国入海口到近岸海域盐度范围为 0.50~35.00^[22],如黄河和长江的河口-海岸带过渡区域的盐度范围分别为 3.00~32.00 和 0.45~30.00^[23-24]。因此,我们选择淡水—海水的均匀的盐度梯度来模拟海岸带水域的盐度分布,使用氯化钠配制不同盐度的咸淡水。称取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g 氯化钠至 100 mL 容量瓶中,配制成不同的盐度梯度水样,其中淡水 S 为 0 和 5.0;微咸水半咸淡水 S 为 10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 和 35.0。

1.2.2 低营养盐天然海水采样及方法

采样海域为山东半岛烟台市莱山区以北黄海海岸带区域。该区域(121°27'48"E,37°28'48"N)为一类水质海域^[25],符合实验要求。采样时间为 2021 年 2 月 22 日,水中微生物活性较低。采取平行双份表层水样,分别用于淡水法和海水法的分析。依据相关要求^[20-21],对水样进行规范采集、贮存、运输与分析。采样时用高精度便携式盐度计测量水体盐度并记录。为弱化海水中的基质效应,先将水样通过 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤体积较大的杂质和颗粒物,然后将水样分别加超纯水稀释到与氯化钠人工海水相近的盐度梯度,稀释后的水样及时贮存在 0 °C 的冰箱中备用,实验时间为 2021 年 2 月 24 日至 3 月 30 日、2021 年 9 月 7 日至 10 月 18 日,实验地点为山东省海岸带环境工程技术研究中心。

1.3 实验设计

实验中用淡水法和海水法测定同一质量浓度和同一盐度的相同取样量水样,各质量浓度氮、磷的人工海水水样是在淡水法和海水法的测定范围内以海岸带的实际营养盐质量浓度设定的。2017 年的《中国近岸海域生态环境质量公报》中报道的中国近岸海域的无机氮的质量浓度范围为 0.002~2.855 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均为 0.299 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,活性磷酸盐的质量浓度范围为未检出~0.160 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均为 0.012 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13]。故我们总氮的质量浓度选择 0.30、0.40、0.50 和 0.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,亚硝酸盐氮选择 0.05、0.10、0.15 和 0.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于氨氮的淡水法和海水法特殊性(均在碱性条件下显色,盐度必然对其产生影响),选择氨氮质量浓度为 0.05、0.10、0.20、0.60 和 1.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行实验。而活性磷酸盐和总磷的淡水法测定的最低检出限较高,如果质量浓度设置太低,显色会不明显,所以活性磷酸盐的质量浓度选择 0.05、0.10、0.15 和 0.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷的质量浓度选择 0.05、0.15、0.25 和 0.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考虑到淡水法和海水法的标准溶液的组成相同,为降低试剂成本将淡水法标准液二次利用到后续实验中。

1.3.1 氯离子对淡水法和海水法测定各种形式氮磷的影响实验

移取体积为 0.05、0.10、0.20、0.60 和 1.00 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.10、0.20、0.60 和 1.00 mg · L⁻¹)的国家标准淡水法中的氨氮标准中间液,0.10、0.20、0.30 和 0.40 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.10、0.15 和 0.20 mg · L⁻¹)亚硝氮标准中间液,0.30、0.40、0.50 和 0.60 mL(质量浓度分别对应 0.30、0.40、0.50 和 0.60 mg · L⁻¹)总氮标准溶液,0.50、1.00、1.50 和 2.00 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.10、0.15 和 0.20 mg · L⁻¹)磷标准贮备液,0.025、0.075、0.100 和 0.200 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.15、0.25 和 0.50 mg · L⁻¹)总磷标准贮备液至 100 mL 容量瓶中,再加入适量的氯化钠,定容后分别配制成 5 组 8 个梯度的含氨氮、亚硝氮、总氮、活性磷酸盐和总磷的模拟盐度水样(盐度梯度分别为 0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0),再移取适量的水样用淡水法和海水法分别测定各种形态的氮、磷。

1.3.2 盐度对淡水法和海水法测定各种形式氮、磷的影响实验

移取体积为 0.05、0.10、0.20、0.60 和 1.00 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.10、0.20、0.60 和 1.00 mg · L⁻¹)的国家标准淡水法中的氨氮标准中间液,0.10、0.20、0.30 和 0.40 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.10、0.15 和 0.20 mg · L⁻¹)亚硝氮标准中间液,0.30、0.40、0.50 和 0.60 mL(质量浓度分别对应 0.30、0.40、0.50 和 0.60 mg · L⁻¹)总氮标准溶液,0.50、1.00、1.50 和 2.00 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.10、0.15 和 0.20 mg · L⁻¹)磷标准贮备液,0.025、0.075、0.100 和 0.200 mL(质量浓度分别对应 0.05、0.15、0.25 和 0.50 mg · L⁻¹)总磷标准贮备液至 100 mL 容量瓶中,再用稀释过的天然海水水样进行定容。由于所采取的海岸带天然海水水样盐度为 31.4,故定容后分别配制成 5 组 7 个梯度的含氨氮、亚硝氮、总氮、活性磷酸盐和总磷的水样(盐度梯度为 0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0),再移取适量的水样用淡水法和海水法分别测定。由于是在容量瓶定容后测定盐度,稀释过后的天然海水水样的盐度与 1.3.1 中的氮、磷人工海水会有一些偏差,我们将盐度误差控制在(±0.2)内。比较其与人工海水实验的结果,对由于盐度跨度大造成的结果影响比较模糊的水质指标(如氨氮),则采取更加详细的盐度区间来找出淡水法和海水分别适用的盐度阈值。

2 结果与讨论

2.1 淡水法和海水法中标准工作曲线方程与相关系数

根据上述国家标准方法做出淡水和海水各水质指标的标准工作曲线方程(表 2),各水质指标的标准工作曲线在国家标准所规定的测定范围内均呈现良好的线性关系($R^2 > 0.99$)。

表 2 淡水法和海水法各水质指标标准工作曲线方程和相关系数 R^2

Table 2 Working curve equations and correlation coefficients R^2 of seawater and fresh water quality index standards

水质指标	指标标准							工作曲线方程	R^2
$\rho_{\text{NH}_4^+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.125	0.250	0.500	0.0750	1.000	—	$Y=0.886\ 15\ X$	0.999\ 80
	A	0.011	0.119	0.224	0.460	0.674	0.893	-0.001\ 86	
$\rho_{\text{NO}_2^-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.02	0.06	0.10	0.14	0.20	—	$Y=3.168\ 69\ X$	0.999\ 97
	A	0.000\ 5	0.067\ 0	0.193\ 5	0.320\ 5	0.446\ 0	0.635\ 5	+0.002\ 05	
淡水 $\rho_{\text{TN}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.50	1.00	2.50	5.00	7.50	10.00	$Y=0.093\ 02\ X$	0.998\ 75
	A	0.019	0.057	0.111	0.246	0.508	0.724	0.934	
海水 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.04	0.08	0.24	0.40	0.80	1.20	$Y=0.242\ 26\ X$	0.999\ 15
	A	0.002\ 5	0.011\ 5	0.021\ 0	0.056\ 5	0.090\ 5	0.194\ 0	0.293\ 0	
$\rho_{\text{TP}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.04	0.08	0.24	0.40	0.80	1.20	$Y=0.252\ 45\ X$	0.999\ 71
	A	0.001\ 0	0.011\ 0	0.021\ 5	0.066\ 5	0.105\ 5	0.205\ 0	0.303\ 5	

续表

水质指标	指标标准						工作曲线方程	R^2
$\rho_{\text{NH}_4^+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.007	0.014	0.035	0.070	0.112	$Y=2.598\ 44\ X$	0.999\ 02
	A	0.013	0.039	0.058	0.111	0.196	$+0.005\ 04$	
$\rho_{\text{NO}_2^-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.004	0.007	0.014	0.028	0.056	$Y=3.565\ 51\ X$	0.999\ 97
	A	0.001\ 5	0.014\ 0	0.026\ 0	0.050\ 5	0.101\ 5	$-0.000\ 26$	
$\rho_{\text{TN}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.056	0.112	0.224	0.336	0.448	$Y=0.668\ 20\ X$	0.997\ 70
	A	0.026	0.065	0.100	0.163	0.2515	$-0.001\ 61$	
$\rho_{\text{PO}_4^{3-}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.012	0.025	0.050	0.099	0.149	$Y=0.668\ 04\ X$	0.999\ 51
	A	0.002\ 5	0.011\ 5	0.020\ 0	0.033\ 0	0.067\ 0	$+0.000\ 50$	
$\rho_{\text{TP}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.012	0.025	0.050	0.099	0.149	$Y=0.658\ 66\ X$	0.999\ 87
	A	0.001\ 0	0.008\ 0	0.016\ 5	0.034\ 0	0.068\ 0	$+0.000\ 69$	

注:A 表示吸光度;-表示无数据。

2.2 淡水法和海水法测定不同盐度下的不同形式氮的差异性分析

2.2.1 氨氮

淡水法和海水法对不同盐度条件下氨氮的测定结果见图 1、表 3 和表 4。淡水中氨氮测定的国标法有纳氏试剂分光光度法和水杨酸分光光度法。纳氏试剂法要用剧毒物质二氯化汞和碘化汞,对人体有害且污染环境,所以适用性较差。海水中氨氮测定的靛酚蓝法用有毒物质苯酚,目前也基本不适用。氨氮浓度为 0.05 和 0.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,淡水法测定人工海水(不蒸馏)获得的数据与真实值的误差符合要求,所以未再进行蒸馏实验。

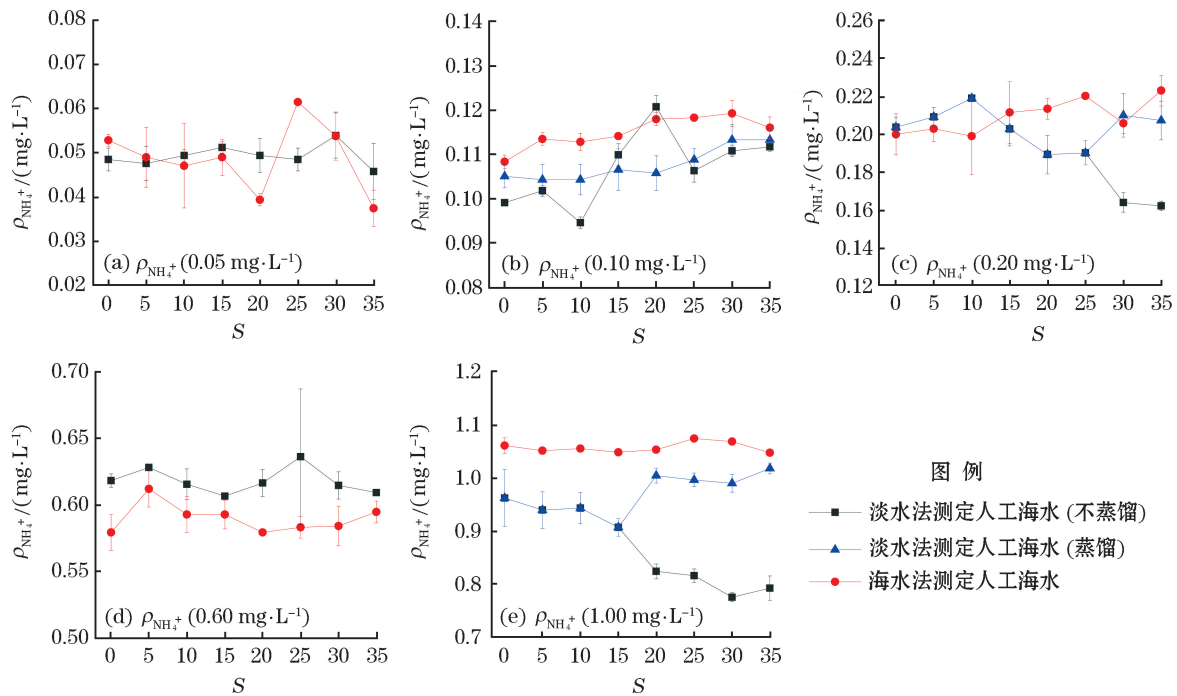


图 1 人工海水中淡水法和海水法测定的不同质量浓度氨氮

Fig. 1 Determination of ammonia nitrogen with different mass concentrations in artificial seawater by fresh water method and seawater method

在用人工海水探究盐度对淡水法和海水法测定氨氮的影响时,当 $S \leq 15.0$ 时氯离子在蒸馏前和蒸馏后对氨氮的测定结果的影响并不显著。当 $S > 15.0$ 时氨氮质量浓度分别为 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下(图 1c 和图 1e),蒸馏预处理后显然比不蒸馏的测定结果与理论值的误差更小。并且氯离子对海水法的测定结果也未产生影响(图 1)。

测定天然海水水样实验中,当 $4.0 < S \leq 5.0$ 时淡水法测定氨氮(不经蒸馏时)会出现少量白色沉淀;当 $S \geq 10.0$ 时则出现大量白色沉淀,无法测得吸光度数据。淡水法和海水法测定的天然海水里氨氮的质量浓度结果(表 3)表明,当 $S \leq 4.0$ 时其测定结果不受盐度的影响;当 $4.0 < S \leq 5.0$ 时在实验里比色管中会生成少量白色沉淀,其测定结果受到盐度的影响,其中氨氮质量浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时测量值与理论值的误差为 31.3%;当 $S > 5.0$ 时测定结果由于盐度的影响而失真。这是由于淡水法是在 $\text{pH} = 11.7$ 的条件下进行测定,天然海水中的镁离子会形成氢氧化镁沉淀影响吸光度,从而导致测定结果急剧升高。所以 $S \leq 4.0$ 时测定氨氮结果不受盐度的影响;当水样 $4.0 < S \leq 5.0$ 和 $S > 5.0$ 时需对水样进行蒸馏预处理后再进行测定(表 3)。

表 3 天然海水中不同盐度条件下淡水法和海水法测定氨氮的质量浓度

Table 3 The mass concentration of ammonia nitrogen in natural seawater of different salinities determined by fresh water method and seawater method

S	$\rho_{\text{NH}_4^+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$									
	0.05		0.10		0.20		0.60		1.00	
	淡水法	海水法	淡水法	海水法	淡水法	海水法	淡水法	海水法	淡水法	海水法
0	0.052	0.050	0.106	0.101	0.203	0.209	0.626	0.593	0.105 1	0.993
1	0.048	0.047	0.101	0.105	0.197	0.203	0.629	0.596	0.997	0.991
2	0.050	0.045	0.098	0.106	0.195	0.189	0.629	0.591	0.997	0.986
3	0.054	0.050	0.103	0.098	0.193	0.193	0.624	0.594	0.998	0.999
4	0.054	0.056	0.110	0.096	0.176	0.203	0.631	0.596	0.100 9	1.043
5	0.066	0.052	0.103	0.100	0.234	0.205	0.626	0.596	0.967	1.007
5***	0.057	—	0.101	—	0.198	—	0.620	—	0.971	—
10	0.048**	0.074*	0.108**	0.110*	0.197**	0.222*	0.622**	0.606	0.996**	1.014
15	0.050**	0.085*	0.098**	0.089*	0.195**	0.228*	0.625**	0.587	0.986**	1.006
20	0.054**	0.092*	0.104**	0.093*	0.193**	0.230*	0.633**	0.582	0.100 3**	1.020
25	0.057**	0.113*	0.107**	0.092*	0.197**	0.240*	0.629**	0.579	0.100 4**	0.934
30	0.057**	0.129*	0.104**	0.086*	0.195**	0.225*	0.624**	0.561	0.997**	1.007

注:—为无测量数据,*为需要调节 pH,**为出现大量白色沉淀需蒸馏后的测量值,***为淡水法采用蒸馏前处理后得出的测量值。

盐度高低对海水法测定天然海水的氨氮质量浓度的结果也有很大影响。 $S \leq 5.0$ 时海水法测定不同质量浓度氨氮的结果受盐度的干扰很小,与理论值的误差小于 4.6%。 $S \geq 10.0$ 时随着盐度的增加,海水法测定不同质量浓度氨氮的结果失真。我们认为海水法是在碱性条件(测定水样为纯水且 $\text{pH} = 11.0$)下,用次溴酸钠将海水中的氨氮定量氧化为亚硝氮后再进行测定,而海水在碱性条件下会生成大量的白色沉淀。这些白色沉淀最主要的物质是氢氧化镁沉淀,其 $K_{\text{sp}} = 5.61 \times 10^{-12}$,可知其沉淀的 pH 区间为 8.40~10.87(在本实验中基本完全沉淀)。当磺胺显色剂加入到水样中时,沉淀溶解会消耗 H^+ ,导致体系 pH 升高,使测定结果失真。所以在用海水法测定海岸带水体的水样时必须对 pH 进行校正(表 4)。1999 年 Hansen 给出了关于盐度和 pH 的关系式,若纯水样品的 pH 值为 11.0,那么天然海水样品测定所需的 pH 值可通过式(1)^[26]来调节:

$$pH = 11.0 - 0.500 \times S + 0.00045 \times S^2 \quad (1)$$

调节 pH 预处理后的海水法测定氨氮的结果如表 4 所示,结果表明预处理结果有效,其测定结果符合实验要求。此外,海水法不适合污染较重、含有机物较多的养殖海水氨氮的测定^[27]。水样中亚硝氮的含量也会影响海水法的测定结果,当亚硝氮质量浓度为 0.10 mg · L⁻¹时,氨氮测量值的相对误差超出了 50%^[28]。综上所述,S ≤ 4.0 时淡水法和海水法均可准确测定海岸带水体中的氨氮含量,而 S > 4.0 时需调节水样的 pH 后再使用海水法进行测定。

表 4 天然海水调整 pH 预处理后海水法的氨氮测定结果

Table 4 Determination of ammonia nitrogen by sea water method after adjusting pH pretreatment of natural seawater

S	$\rho_{NH_4^+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
	0.05	0.10	0.20
10	0.056	—	0.212
15	0.050	0.102	0.197
20	0.047	0.098	0.206
25	0.052	0.104	0.191
30	0.050	0.098	0.200

注:—为无测量数据,即不需要调整 pH 也可以准确测定。

2.2.2 亚硝氮

用淡水法和海水法测定不同盐度下的亚硝氮的结果见图 2。在人工海水水样和天然海水水样中,2 种方法测定的亚硝氮不同质量浓度均较稳定且误差小(标准误差 < 0.6%)。

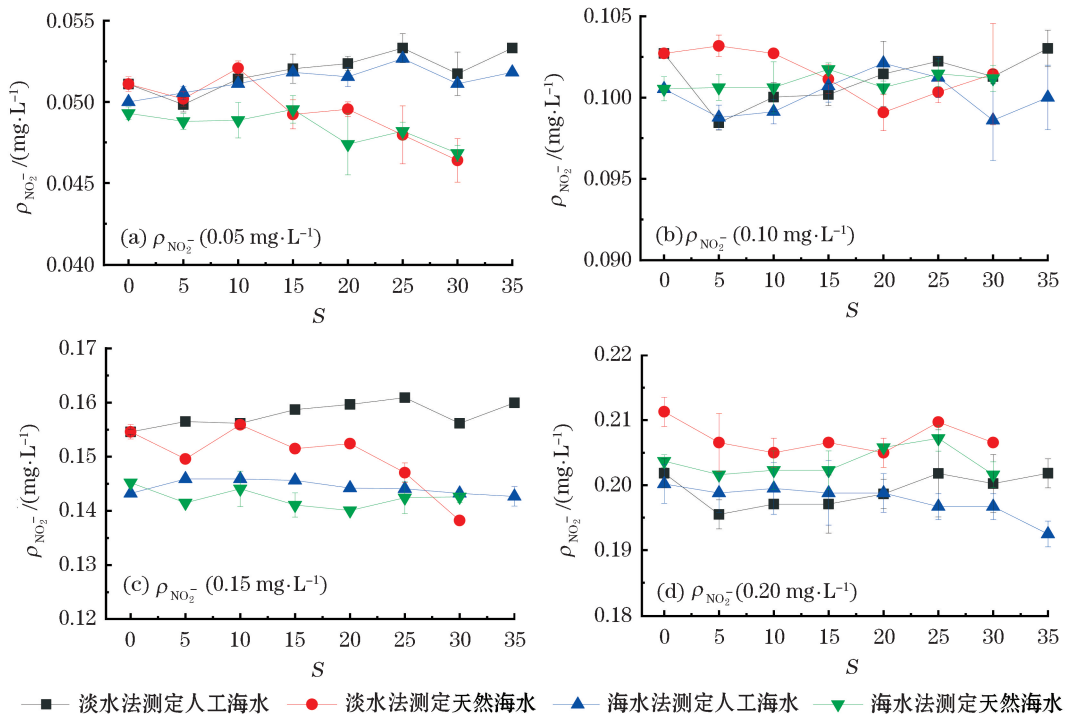


图 2 淡水法和海水法分别测定不同盐度下的不同质量浓度的亚硝氮

Fig.2 Different mass concentrations of nitrite in different salinities determined by fresh water method and seawater method

2 种不同测定方法的结果无明显差异表明不受盐度的影响。2 种方法的标准工作曲线 $R^2 > 0.999 9$ (表 3) 表明亚硝氮测定的准确度基本不受其它物质的干扰。所以在测定海岸带水体中的亚硝氮时,采用淡水法或海水法均可准确测定水体中的亚硝氮质量浓度。由于海水法测定亚硝氮的检出限更低,所以在测定亚硝氮含量低的水体时应尽可能地选择海水法。要关注的是,高质量浓度亚硝氮的条件下会影响氨氮^[28]和硝酸盐氮^[29]的测定。

2.2.3 总氮

在用淡水法测定不同质量浓度的人工海水和天然海水中总氮时(图 3),当 $S \geq 20.0$ 时人工海水水样和天然海水水样的测定结果都呈增加的趋势。人工海水实验显示,这是由于盐度对测定结果产生正误差而造成的。Goldman 和 Jacobs 对总氮测定的研究中氯离子质量浓度 $< 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时氯离子对测定结果并无干扰^[30]。我们研究得出结论是当 $S > 20.0$,即氯化钠质量浓度 $> 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 且氯离子质量浓度 $> 121 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,盐度对总氮的测定结果产生整体偏高的影响(图 3)。并且随着氯离子质量浓度的增加,影响更显著。

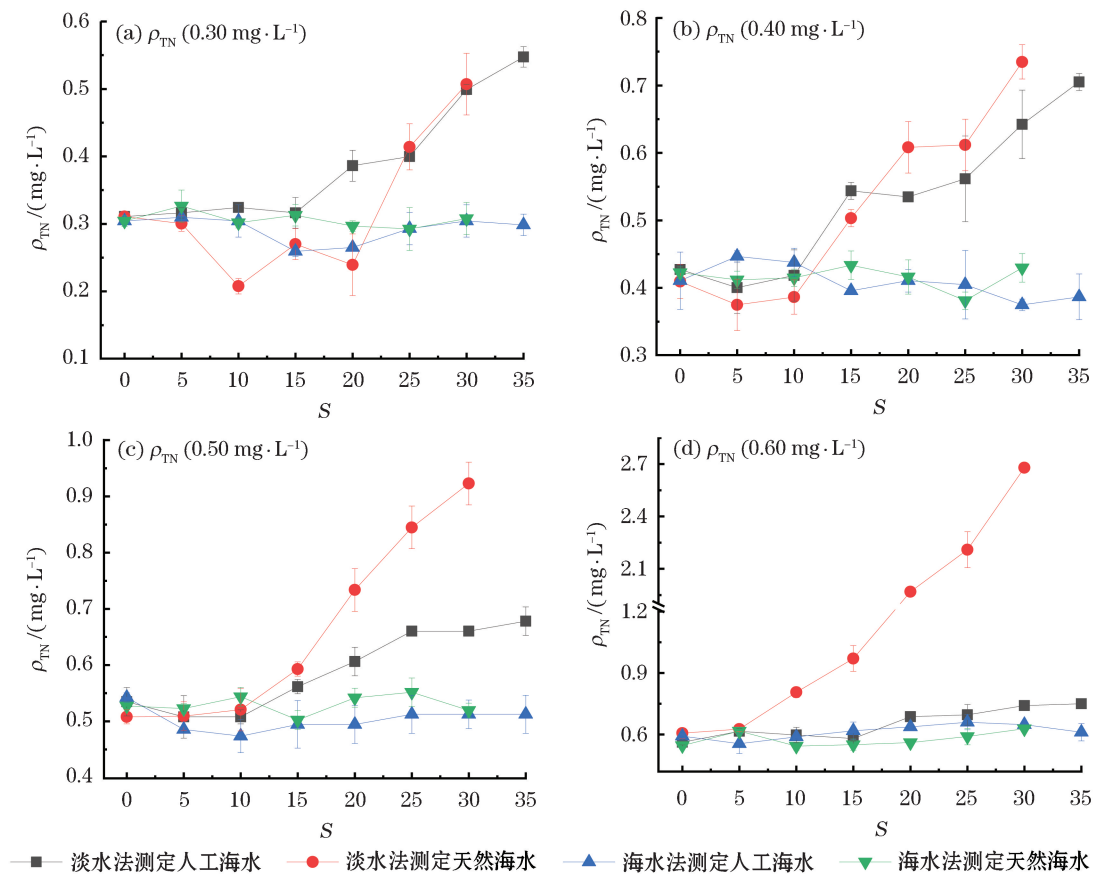


图 3 淡水法和海水法分别测定不同盐度下的不同质量浓度的总氮

Fig.3 Different mass concentrations of total nitrogen in different salinities determined by fresh water method and seawater method

采用淡水法测定天然海水中不同质量浓度的总氮,当 $S \leq 5.0$ 时测定结果与理论值的相对误差小于 7.0%;当 $S > 5.0$ 时测定结果会受盐度影响失真(图 3),与理论值的误差大于 20.0%。由于海水中溴元素含量丰富,所以在用淡水法测定自然水体中的总氮时必然受到溴离子的影响。海水中溴元素平均质量浓度为 $67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[31],以淡水法测定总氮的最大质量浓度 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计算,当 $S > 12.3$ 时,淡水法测定总氮的结果会因溴离子的干扰而失真。淡水法中显示,溴离子含量在总氮含量的 3.4 倍以上会对测定结果产生干扰,

这是因为溴离子会对紫外光吸收而影响测定结果^[18]。而本实验中测定的总氮浓度仅为 0.30、0.40、0.50 和 0.6 mg · L⁻¹，所以溴离子的干扰在 $S > 5.0$ 时就可以明显观察到。这是由于在 $S > 5.0$ 的水体中用碱性过硫酸钾消解总氮时，一部分氢氧根离子会和水体中的钙镁等离子形成沉淀（海水中镁离子的平均浓度为 0.05 mol · L⁻¹，钙离子为 0.01 mol · L⁻¹），导致体系的 pH 降低。消解使用的碱性过硫酸钾溶液中过硫酸钾浓度为 0.15 mol · L⁻¹，而氢氧化钠浓度仅为 0.375 mol · L⁻¹，经计算，消解体系的 pH 很有可能呈酸性（反应式： $S_2O_8^{2-} + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + \frac{1}{2}O_2 \cdot + 2H^+$ ）^[32]。所以当溴离子达到一定浓度时，溴离子会和硝酸根发生反应（反应式： $6Br^- + 2H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow H_2O + 2NO \uparrow + 3Br_2 \uparrow$ ），而一氧化氮不溶于水，会造成硝酸根的流失，从而导致测定结果偏低。而海水法中使用的氢氧化钠的浓度为 0.5 mol · L⁻¹，OH⁻ 虽然被消耗了一部分，但不会变为酸性条件，所以不会发生反应式： $6Br^- + 2H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow H_2O + 2NO \uparrow + 3Br_2 \uparrow$ 的反应。

由人工海水实验可知，氯离子也不会干扰海水法的测定，所以海水法测定总氮的结果不受盐度的影响。但是海水法需要用到较多消煮瓶和玻璃仪器，步骤繁琐，出现人为误差的可能性较大。我们将实验方法“取水样在 25 mL 容量瓶中定容”改进为“取水样至 50 mL 具塞比色管中消解，然后转移到 100 mL 容量瓶中定容”，可适当降低操作步骤过多而带来的误差。综上所述，在 $S \leq 5.0$ 时采用操作简单、测定准确的淡水法测定海岸带水体中的总氮，当 $S > 5.0$ 时则采用改进后的海水法。

2.3 淡水法和海水法测定不同盐度下的活性磷酸盐和总磷的差异性分析

2.3.1 活性磷酸盐

淡水法和海水法测定的活性磷酸盐的结果与理论值的误差均符合实验要求，且没有规律（图 4）。所以我们认为盐度对淡水法和海水法的测定活性磷酸盐结果的影响微乎其微。

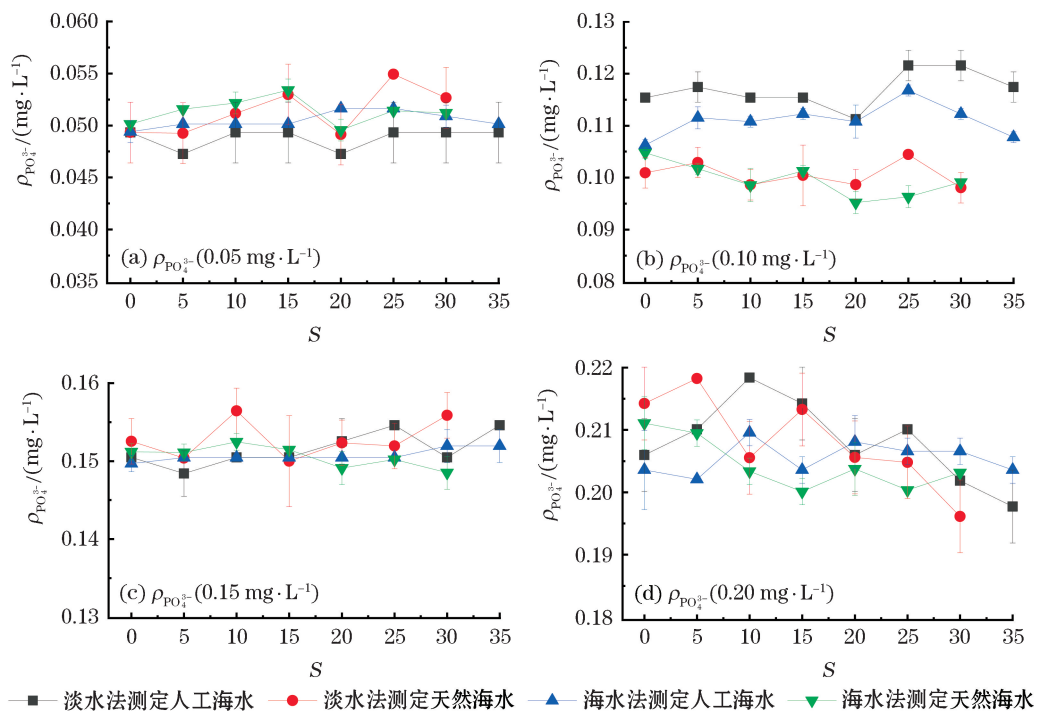


图 4 淡水法和海水法分别测定不同盐度下不同质量浓度的活性磷酸盐

Fig.4 Determination of different mass concentrations of active phosphate in different salinities by fresh water method and seawater method

Sherwood 等在测定磷的钼蓝方法中,分别在盐度较高和磷质量浓度较高 ($S > 100.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} > 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下测定相同质量浓度的磷,在盐度高的水样中显色比在蒸馏水中显色要浅^[33]。这是因为盐度越高的水样离子强度越高,即离子活度越低。此时反应物的活度也越低,不利于反应向生成物的方向进行^[34],即盐度越高活性磷酸盐与钼酸铵生成的磷钼杂多酸就越少。而采用稀释方法将高盐度海水稀释到氯化物质量分数在 0.49%~1.96% 的水样进行实验时,发现在 $1 \mu\text{g}$ 和 $4 \mu\text{g}$ 条件下,误差均小于 0.1%^[35]。所以结合本实验的结果,在低盐低磷 ($S \leq 35.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下,盐度对淡水法和海水法测定结果的影响可以忽略。高盐高磷 ($S > 35.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} > 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的水样降低盐度影响只能通过稀释的方法,但稀释会导致灵敏度的降低,故应选择灵敏度更高的海水法来测定水样。

2.3.2 总磷

淡水法和海水法对总磷的测定受盐度影响并不显著(图 5)。我们的实验与测定活性磷酸盐的实验相似,以单一的磷酸二氢钾作为总磷的代表物质。淡水法的测定结果与理论值的误差为 0.24%~10.00%,海水法的测定结果与理论值的误差为 0.34%~8.00%,证明海水法的准确度比淡水法的更高。在淡水法测定总磷质量浓度 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 且 $S \leq 10.0$ 中的(图 5d)误差虽明显大于其他测定值,但是它们的标准偏差均小于 5.6%,符合淡水法的测定结果要求。所以在对海岸带水体中的总磷进行测定时,应选取海水法。

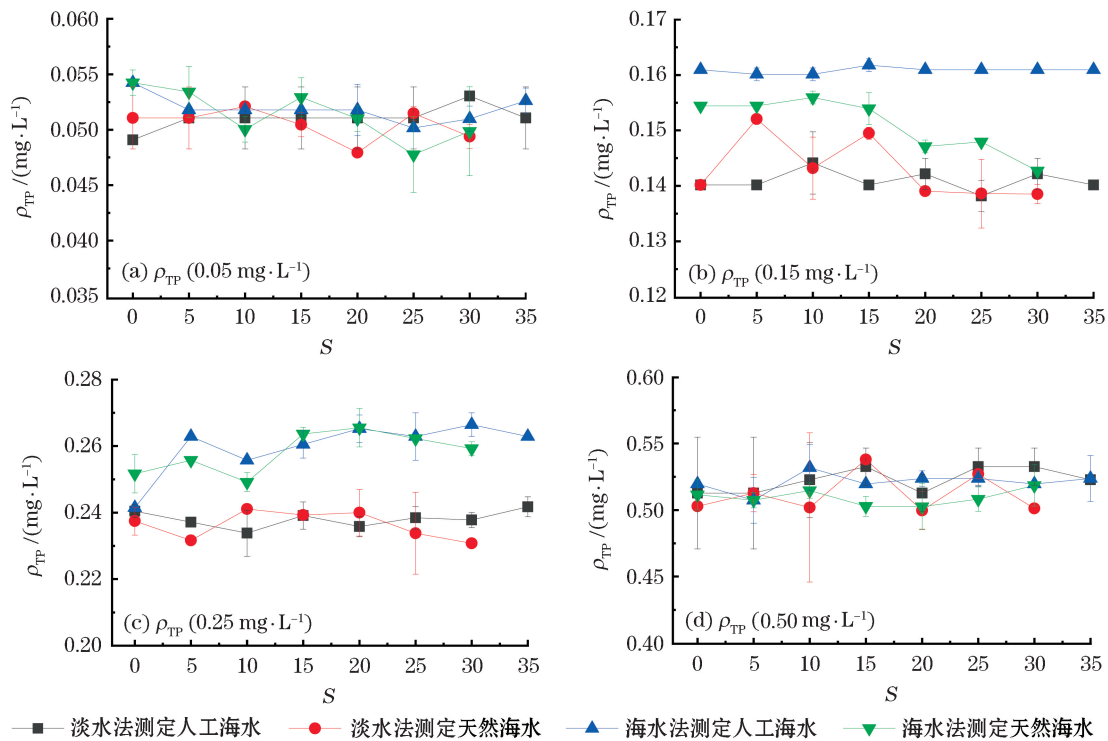


图 5 淡水法和海水法分别测定不同盐度下不同质量浓度的总磷

Fig.5 Determination of different mass concentrations of total phosphorus in different salinities by fresh water method and seawater method

3 结 论

为陆海统筹和海岸带管理提供技术支持,我们以测定水样的淡水法和海水法为基础,具体探究了海岸带水体氮磷的准确测定及方法选择,得到如下结论:

1) 当 $S \leq 4.0$ 时淡水法或海水法均可准确测定海岸带水体中的氨氮, 而 $S > 4.0$ 时使用海水法对调节 pH 预处理后的海岸带水样进行测定;

2) 在测定亚硝氮的质量浓度时, 盐度高低对亚硝氮的测定无影响, 采用淡水法和海水法均可;

3) 在测定海岸带水体中的总氮时, 当 $S \leq 5.0$ 采用操作简单、测定准确的淡水法, $S > 5.0$ 采用海水法;

4) 在低盐低磷 ($S \leq 35.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下, 盐度对淡水法和海水法测定活性磷酸盐结果的影响可以忽略; 而对于高盐高磷 ($S > 35.0$ 且 $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} > 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的水样, 选择灵敏度更高的海水法稀释后测定更为合适;

5) 在对海岸带水体中的总磷进行测定时, 海水法的准确度更高, 应选取海水法测定。

我们的研究结论可为海岸带水体不同形式氮、磷质量浓度的方法选择与精准测定提供科学依据; 可为海岸带环境指标检测以及承载力的评估提供有力保障; 可为陆海统筹及海岸带管理体系的完善提供重要的参考。

参考文献 (References):

- [1] YU J B, ZHOU D, YU M, et al. Environmental threats induced heavy ecological burdens on the coastal zone of the Bohai Sea, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142694.
- [2] 马仁锋, 辛欣, 姜文达, 等. 陆海统筹管理: 核心概念、基本理论与国际实践[J]. *上海国土资源*, 2020, 41(3): 25-31. MA R F, XIN X, JIANG W D, et al. Integrated land and sea management: core concepts, basic theories, and international practices[J]. *Shanghai Land & Resources*, 2020, 41(3): 25-31.
- [3] 韩增林, 董梦如, 郭建科, 等. 陆海统筹视角下交通运输对沿海地区经济发展的影响[J]. *地域研究与开发*, 2020, 39(5): 13-18. HAN Z L, DONG M R, GUO J K, et al. Impacts of transportation to economic development of coastal areas from the perspective of Land-Sea Coordination[J]. *Areal Research and Development*, 2020, 39(5): 13-18.
- [4] 张强. 陆海统筹导向下的湾区生态环境协同治理策略—以福建省环三都澳区域为例[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(23): 108-112. ZHANG Q. Cooperative governance strategies for the Bay Area Co-environment under the guidance of Land-Sea Coordination: taking the Sanduao Ring Area of Fujian Province as an example[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2020, 48(23): 108-112.
- [5] LU Y L, YUAN J J, LU X T, et al. Major threats of pollution and climate change to global coastal ecosystems and enhanced management for sustainability[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 670-680.
- [6] DONEY S C. The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry[J]. *Science*, 2010, 328(5985): 1512-1516.
- [7] 刘义峰, 吴桑云, 陈勇, 等. 胶州湾潮间带沉积物主要污染来源及分布特征[J]. *海洋科学进展*, 2010, 28(2): 163-169. LIU Y F, WU S Y, CHEN Y, et al. Sources and distributions of main pollutants in the intertidal sediments of the Jiaozhou Bay[J]. *Advances in Marine Science*, 2010, 28(2): 163-169.
- [8] WANG H J, XIAO X C, WANG H Z, et al. Effects of high ammonia concentrations on three cyprinid fish: acute and whole-ecosystem chronic tests[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 900-909.
- [9] 胡静, 周胜杰, 杨蕊, 等. 亚硝酸盐胁迫对尖吻鲈稚鱼消化酶活性的影响[J]. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2020, 41(1): 31-38. HU J, ZHOU S J, YANG R, et al. Effect of acute nitrite on digestive enzymes in juvenile *Lates calcarifer*[J]. *Journal of Jinan University (Natural Science & Medicine Edition)*, 2020, 41(1): 31-38.
- [10] 李丽, 臧家业, 刘军, 等. 钱塘江口磷酸盐分布、变化与浮游植物的响应[J]. *海洋科学进展*, 2018, 36(2): 279-289. LI L, ZANG J Y, LIU J, et al. Phosphate distribution, variation and its relationship with phytoplankton changes in the Qiantangjiang River Estuary[J]. *Advances in Marine Science*, 2018, 36(2): 279-289.
- [11] 中华人民共和国生态环境部. 2017 年中国近岸海域生态环境质量公报[EB/OL]. (2018-08-07)[2021-06-05]. <https://www.mee.gov.cn/>. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Bulletin on ecological and environmental quality of China's coastal waters in 2017[EB/OL]. (2018-08-07)[2021-06-05]. <https://www.mee.gov.cn/>.
- [12] ZHOU Y, WANG L L, ZHOU Y Y, et al. Eutrophication control strategies for highly anthropogenic influenced coastal waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135760.
- [13] YAN K, YUAN Z W, GOLDBERG S, et al. Phosphorus mitigation remains critical in water protection: a review and meta-analysis from one of China's most eutrophicated lakes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1336-1347.
- [14] 王中瑗, 张宏康, 方宏达, 等. 总磷和总氮的海水与淡水分析方法比较[J]. *海洋环境科学*, 2016, 35(3): 428-433. WANG Z Y,

- ZHANG H K, FANG H D, et al. Comparison of the determination of TP and TN using national seawater method and surface water method[J]. *Marine Environmental Science*, 2016, 35(3): 428-433.
- [15] 陈颖, 马琳. 海水中总氮的测定方法比较研究[J]. *环境监测与预警*, 2018, 10(4): 32-36. CHEN Y, MA L. Comparative study on determination of total nitrogen in seawater[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2018, 10(4): 32-36.
- [16] 中华人民共和国生态环境部. 水质 氨氮的测定: 水杨酸分光光度法: HJ 536—2009[S]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality—determination of ammonia nitrogen; salicylic acid spectrophotometry; HJ 536—2009[S].
- [17] 中华人民共和国生态环境部. 水质 亚硝酸盐氮的测定: 分光光度法: GB/T 7493—1987[S]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality—determination of nitrogen (nitrite): spectrophotometric method: GB/T 7493—1987[S].
- [18] 中华人民共和国生态环境部. 水质 总氮的测定: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法: HJ 636—2012[S]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality—determination of total nitrogen; alkaline potassium persulfate digestion—UV spectrophotometric method: HJ 636—2012[S].
- [19] 中华人民共和国生态环境部. 水质 总磷的测定: 钼酸铵分光光度法: GB 11893—1989[S]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality—determination of total phosphorus: ammonium molybdate spectrophotometric method: GB 11893—1989[S].
- [20] 全国海洋标准化技术委员会. 海洋监测规范: 第 4 部分 海水分析: GB 17378.4—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. National Technical Committees of Ocean Standardization. The specification for marine monitoring; Part 4 Seawater analysis: GB 17378.4—2007 [S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [21] 国家海洋标准计量中心. 海洋调查规范: 第 4 部分 海水化学要素调查: GB/T 12763.4—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. National Center of Ocean Standards and Metrology. Specifications for oceanographic survey: Part 4 Survey of chemical parameters in sea water: GB/T 12763.4—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007; 1-65.
- [22] 梁文浩, 王晓春, 吴琼, 等. SMAP 卫星海表盐度观测在中国近海的验证与应用[J]. *海洋科学进展*, 2019, 37(4): 565-573. LIANG W H, WANG X C, WU Q, et al. Validation and application of SMAP SSS observation in Chinese adjacent seas[J]. *Advances in Marine Science*, 2019, 37(4): 565-573.
- [23] 卢昱岑, 沈永明, 张明. 地形演变对黄河口切变锋位置及盐度分布的影响[J]. *水动力学研究与进展 A 辑*, 2012, 27(3): 348-358. LU Y C, SHEN Y M, ZHANG M. Influence of topography evolution on position of tidal shear front and distribution of salinity around Yellow River estuary[J]. *Chinese Journal of Hydrodynamics*, 2012, 27(3): 348-358.
- [24] 苏爱平, 吕行行, 吴宇帆. 南水北调工程对长江口盐水入侵和淡水资源的影响[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2020(3): 32-42. SU A P, LU H H, WU Y F. Impact of the South-to-North Water Diversion Project on saltwater intrusion and freshwater resources in the Changjiang Estuary[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2020(3): 32-42.
- [25] 中华人民共和国生态环境部. 2018 年中国海洋生态环境状况公报[EB/OL]. (2019-05-30)[2021-06-05]. <https://www.mee.gov.cn/>. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Bulletin on China marine ecological and environmental status in 2018[EB/OL]. (2019-05-30)[2021-06-05]. <https://www.mee.gov.cn/>.
- [26] HANSEN H P, KOROLEFF F. Determination of nutrients[J]. *Methods of Seawater Analysis*, 1999: 159-228.
- [27] 杨翠凤, 李俊荣. 海水中氨氮测定方法—纳氏试剂比色法与次溴酸盐氧化法的对比研究[J]. *浙江化工*, 2005, 36(7): 31-32. YANG C F, LI J R. Investigation on contrasting between nessler's reagent-colorimetry and hypo-bromate oxidimetry to determine ammonia nitrogen in sea water[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2005, 36(7): 31-32.
- [28] 闫坤朋, 宋志文, 刘洋, 等. 亚硝酸盐氮对次溴酸钠氧化法氨氮测定的影响[J]. *中国环境监测*, 2018, 34(2): 89-95. YAN K P, SONG Z W, LIU Y, et al. Impact of nitrite nitrogen on ammonia nitrogen measured by hypobromite oxidation method[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, 34(2): 89-95.
- [29] 李祥, 陈宗姮, 袁砚, 等. 亚硝酸盐对紫外分光光度法测定硝酸盐的影响[J]. *实验室研究与探索*, 2014, 33(11): 10-14. LI X, CHEN Z H, YUAN Y, et al. The effect of nitrate on nitrite determination by ultraviolet spectrophotometry[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2014, 33(11): 10-14.
- [30] GOLDMAN E, JACCOBS R. Determination of nitrates by ultraviolet absorption[J]. *Journal American Water Works Association*, 1961, 53: 187-191.
- [31] 张云. 聚四氟乙烯中空纤维气态膜吸收过程从浓海水中提取溴素[D]. 天津: 天津大学, 2015. ZHANG Y. PTFE hollow fiber gas membrane—absorption process for extraction of Bromine from Brine[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [32] ZHAO G Q, SHENG Y Q, WANG W J, et al. Optimized digestion methods: organic phosphorus sequential extraction, total phosphorus, and nitrogen simultaneous determination in sediments[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(5): 2072-2080.
- [33] SHERWOOD J E, KOKKIN M J, WILLIAMS W D. Determination of orthophosphate in highly saline waters[J]. *International Journal of Salt Lake Research*, 1994, 3(2): 159-173.

- [34] 梁英. 海水中超痕量活性磷的检测方法研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006. LIANG Y. Study on the determination techniques for ultra-trace orthophosphate in seawater[D]. Xiamen: Xiamen University, 2006.
- [35] MURPHY J, RILEY J P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 26(1): 31-36.

Determination Method and Accurate Determination of Nitrogen and Phosphorus in Coastal Water

HU Na-na^{1,2,3}, SHENG Yan-qing^{1,2}, TANG Qi^{1,2,3}, LI Chang-yu^{1,2,3}

(1. *Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China;*

2. *Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai 264003, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Accurate determination of nitrogen and phosphorus in coastal zone plays a vital role in land-sea coordination and coastal zone management. The purpose of this study is to explore the influence of salinity (S) on test accuracy for different forms of nitrogen and phosphorus and to clarify the basis for the selection of nitrogen and phosphorus test methods in salinity transition zone of estuarine and coastal waters. The mass concentration of different forms of nitrogen and phosphorus in both simulated seawater samples and real seawater samples were analyzed by the national standard fresh water and seawater methods. The results indicated that the salinity had a certain influence on the test results using fresh water and seawater methods. To determine the ammonia nitrogen, when the sample salinity was less than 4.0, using both fresh water and seawater methods can accurately determine the concentration of ammonia nitrogen in the coastal water. However, when the salinity was more than 4.0, to adjust water samples pH was an indispensable step for using the seawater method. And for determining the nitrite, there was no obvious difference between using fresh water method or seawater method. To determine the total nitrogen, a salinity of 5.0 was the threshold for selecting either fresh water method or seawater method. To determine the active phosphate in coastal waters, the influence of salinity was negligible under the low salinity and low phosphorus ($S \leq 35.0$ and $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) conditions, but for water samples with high salinity and high phosphorus ($S > 35.0$ and $\rho_{\text{PO}_4^{3-}} > 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), it was more accurate to choose more sensitive seawater method. To determine the total phosphorus, the seawater method was of higher accuracy. This study provided a scientific basis for the accurate determination and method selection for different forms of nitrogen and phosphorus in coastal waters.

Key words: coastal zone; determination of nitrogen and phosphorus; the chloride ion; salinity

Received: July 5, 2021