

# 总磷和总氮的海水与淡水分析方法比较

王中媛<sup>1</sup>, 张宏康<sup>2</sup>, 方宏达<sup>1</sup>, 张保学<sup>1</sup>, 张纯超<sup>1</sup>, 张珞平<sup>3</sup>

(1. 国家海洋局南海环境监测中心, 广东 广州 510300; 2. 仲恺农业工程学院, 广东 广州 510225; 3. 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:**应用国家的海水分析方法(流动注射分析法)和地表水分析方法测定珠江口不同盐度的海水样品中的总磷和总氮,分别进行精密度试验和准确度试验,并对两种国标方法进行比较。实验结果表明,两种方法无显著性差异。流动注射法适用于任何盐度海水中总磷和总氮的测定,且方法具有检出限低、环保、高效等优点。

**关键词:**总磷;总氮;国家海水分析方法;国家地表水分析方法

中图分类号: P734.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2016)03-0428-06

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2016.03.017

## Comparison of the determination of TP and TN using national seawater method and surface water method

WANG Zhong-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Hong-kang<sup>2</sup>, FANG Hong-da<sup>1</sup>, ZHANG Bao-xue<sup>1</sup>,  
ZHANG Chun-chao<sup>1</sup>, ZHANG Luo-ping<sup>3</sup>

(1. Environmental Monitoring Center of the South China Sea, State Oceanic Administration, Guangzhou 510300, China; 2. Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 3. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** The concentrations of total phosphorus (TP) and nitrogen (TN) in different salinity samples in Pearl River estuary were determined by using national seawater analytical method and surface water analytical method respectively. The accuracy and precision of the two methods were investigated and the concentrations of TN and TP in different salinity were compared by using the two methods. The experimental results indicated that the two methods showed no significant difference. But the seawater analytical method by using flow injection (FI) showed lower detection limit, more environment friendly and higher efficiency than that of the surface water analytical method.

**Key words:** TP; TN; national seawater analytical method; surface water analytical method

总磷、总氮是衡量水质的重要指标。海水中含有超标的氮、磷物质时,易造成浮游植物繁殖旺盛,出现富营养化状态。当水体中磷含量过高(如超过 0.2 mg/L),可造成藻类的过度繁殖,直至造成海水透明度降低,水质变坏。因此,水体中总磷、总氮的监测及含量变化分析尤显重要<sup>[1]</sup>。

氮是海洋环境中重要的生源要素,控制着海洋生态系统的初级生产过程。总氮(TN)是海水中所含  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  和有机氮(ON)之和总称。以往研究侧重于无机氮(IN)较多,目前有研究表明,ON 可能是低 IN 海域维持高生产力的原因,TN 的生物地球化学循环研究受到

收稿日期: 2015-06-14, 修订日期: 2015-09-08

基金项目: 国家海洋局环保司 2011 年度《珠江口海洋环境质量综合评价方法》(DOME (MEA)-03-01); 国家自然科学基金青年基金(41406093); 广东省教育厅科技创新项目(2013KJCX0103); 广东省科技计划项目(2013B090600033)

作者简介: 王中媛(1980-),女,山东淄博人,博士,主要研究方向为海洋化学, E-mail: zhongyuan764@126.com

通讯作者: 张宏康(1972-),男,江西吉安人,博士后,从事分析化学研究, E-mail: zhkuzhk@163.com

关注<sup>[2]</sup>。

在河口区采用总磷和总氮指标替代活性磷酸盐和无机氮指标更科学、更合理,且易于与地表水环境质量标准以及污染物排放标准相衔接。河口等过渡带的环境质量标准考虑盐度的函数关系是较为科学的,能科学地反映河海水混合过程的物理、化学现象<sup>[3]</sup>。

目前还没有研究人员开展过总磷、总氮的地表水分析方法与海水分析方法的比对研究。对于测定河口区低盐度的海水样品究竟是采用淡水方法还是海水方法,哪种方法更为有效的问题还没有明确的研究结果。在河口区,如果河水或低盐度的样品采用国家的地表水测定方法,而稍高盐度的样品采用海水测定方法,相关测定结果可能存在一定的系统误差,从而难以有效衔接和评判河口区监测所获得的数据。因此,研究既适合测定淡水又适合测定海水中总磷总氮的行之有效的测定方法就显得尤为迫切,而且具有重要意义。

本文拟使用国家的海水分析标准方法与地表水分析标准方法测定不同盐度海水中的总磷和总氮含量,并进行比对分析,研究测定河口区不同盐度(特别是低盐度)海水中总磷和总氮的最佳方法,以适用于河口区的海洋环境监测需求。

## 1 材料与方法

### 1.1 调查海区及采样经纬度

调查海域为珠江口。珠江流域是我国南方最大的水系,流域面积 $45.37 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,径流从八大口门流入南海,其中东部4个口门汇入伶仃洋,西部四个口门直接与南海相接。珠江口位于南海北部,属于典型亚热带河口。珠江口潮汐属不正规半日潮,潮流类型以往复流为主,涨潮流为偏北或偏西北方向,落潮流的方向为偏南和偏东南向<sup>[3]</sup>。

### 1.2 采样方法

采样时间为6月份。样品的采集、贮存、运输、分析全过程严格按照《海洋监测规范》(GB17378-2007)和《海洋调查规范》(GB/T12763-2007)的有关要求进行。采样时用便携式盐度计测量水体盐度,并按规定做好记录。

所有调查站位只采表层样品。样品采集平行双样,其中一份供海水分析方法使用,另一份供地表水分析方法使用。

### 1.3 仪器与试剂

主要仪器: LACHAT QC 8500 S2 流动注射分析仪(美国哈希)。便携式盐度计: 日本 ATAGO, 2491 型。

主要试剂: 总磷的标准贮备液: 环境标准样品, 环境保护部标准样品研究所, GSB 07-1270-2000, 500 mg/L; 总氮的标准贮备液: 国家标准物质, 国家海洋环境监测中心, GBW(E) 081697, 100 mg/L; 总氮和总磷的标准工作溶液分别由贮备液用超纯水逐级稀释而成。中国系列标准海水: GBW(E) 130011, 国家海洋局标准计量中心(中国天津), 盐度 35.0。

### 1.4 分析方法

(1) 总磷海水分析方法: 国家海洋行业标准(HY)《海洋监测技术规程 第1部分(HY/T147.1-2013)》中“总磷的测定—流动分析法”<sup>[4]</sup>。

(2) 总磷地表水分析方法: 中华人民共和国国家标准(GB 11893-89)中“水质 总磷的测定: 钼酸铵分光光度法”<sup>[5]</sup>。

(3) 总氮海水分析方法: 国家海洋行业标准(HY)《海洋监测技术规程 第1部分(HY/T147.1-2013)》中“总氮的测定—流动分析法”<sup>[4]</sup>。

(4) 总氮地表水分析方法: 中华人民共和国国家标准(GB 11894-89)中“水质总氮的测定: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法”<sup>[6]</sup>。

### 1.5 测定条件

经试验选择的海水法测定总磷的最佳仪器工作条件为: 总磷: 吸收波长 880 nm; 样品分析速度为 55 个/h; 泵速 35 r/min; 样品检测周期时间 65 s; 峰基线宽度 73.5 s; 注入到峰的起始时间 9.5 s; 进样针清洗的最小时间 20 s; 进样针在样品内的时间 45 s; 装载周期 28 s; 注入周期 37 s; 样品到达第1个阀的时间 23 s<sup>[7]</sup>。

经试验选择的海水法测定总氮的最佳仪器工作条件为: 吸收波长 540 nm; 样品分析速度为 55 个/h; 泵速 35; 样品检测周期时间 65 s; 峰基线宽度 70.8 s; 注入到峰的起始时间 35.5 s; 进样针清洗的最小时间 20 s; 进样针在样品内的时间 45 s; 装载周期 28 s; 注入周期 37 s; 样品到达第1个阀的时间 23 s<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法精密度和准确度试验

配制浓度分别为 0、0.15、0.30、0.45、0.60 mg/L 的纯水为本底的总磷标准曲线,用海水流动分析法和地表水分析法分别上机测定;针对配制的纯水为本底的总磷浓度为 0.15 mg/L 和 0.45 mg/L 的标准溶液用两种方法分别进行 6 次重复测定<sup>[7]</sup>。再将以上标准曲线和标准溶液换成标准海水为本底,重复采用上述方法进行测定。方法的精密度和准确度实验结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 采集样品的经纬度

Tab.1 Longitude and latitude of the sampling site

样品	盐度	纬度	经度
1	0.310	22°40.400′	113°42.085′
2	0.346	22°38.380′	113°43.965′
3	2.089	22°32.930′	113°44.705′
4	2.577	22°31.950′	113°44.450′
5	3.318	22°31.235′	113°44.120′
6	6.783	22°47.583′	113°35.45′
7	9.359	22°48.400′	113°36.767′
8	14.680	22°48.267′	113°36.533′
9	21.954	22°19.872′	113°47.904′

表 2 海水分析法(流动分析)测定总磷的精密度和准确度试验 (n=6)

Tab.2 Precision and accuracy experiments of the determination of TP using seawater method (FI method) (n=6)

项目	盐度	加标浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	加标平均测 定值/mg·L <sup>-1</sup>	±标准 偏差	加标回收 RSD/(%)
纯水本 底总磷	0	0.150	0.152	±0.00429	2.8
		0.450	0.453	±0.00522	1.2
标准海 水本底 总磷	35.0	0.150	0.149	±0.00445	3.1
		0.450	0.445	±0.00536	2.5

配制浓度分别为 0、0.50、1.00、1.50、2.00 mg/L 总氮标准曲线,用海水流动分析法和地表水分析法分别上机测定;针对配制的总氮浓度为 0.50 mg/L 和 1.50 mg/L 的标准溶液用两种方法分别进行 6 次重复测定<sup>[7-8]</sup>。同样将以上标准曲线和标准溶液换成标准海水为本底,重复采用上

述方法进行测定。方法的精密度和准确度实验结果如表 3 和表 4 所示。

试验结果表明,精密度和准确度试验结果均在规定的要求范围内。

表 3 地表水分析法测定总磷的精密度和准确度试验 (n=6)

Tab.3 Precision and accuracy experiments of the determination of TP using surface water method (n=6)

项目	盐度	加标浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	加标平均测 定值/mg·L <sup>-1</sup>	±标准 偏差	加标回收 RSD/(%)
纯水本 底总磷	0	0.150	0.153	±0.00310	2.0
		0.450	0.452	±0.00494	1.1
标准海水 本底总磷	35.0	0.150	0.146	±0.00351	3.0
		0.450	0.441	±0.00502	1.9

表 4 海水流动分析法测定总氮的精密度和准确度试验 (n=6)

Tab.4 Precision and accuracy experiments of the determination of TN using seawater method (FI method) (n=6)

项目	盐度	加标浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	加标平均测 定值/mg·L <sup>-1</sup>	±标准 偏差	加标回收 RSD/(%)
纯水本 底总氮	0	0.500	0.512	±0.01442	2.8
		1.500	1.490	±0.01649	1.1
标准海水 本底总氮	35.0	0.500	0.506	±0.01468	3.2
		1.500	1.512	±0.01703	2.3

表 5 地表水分析法测定总氮的精密度和准确度试验 (n=6)

Tab.5 Precision and accuracy experiments of the determination of TN using surface water method (n=6)

项目	盐度	加标浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	加标平均测 定值/mg·L <sup>-1</sup>	±标准 偏差	加标回收 RSD/(%)
纯水本 底总氮	0	0.500	0.505	±0.02019	4.0
		1.500	1.483	±0.02091	1.4
标准海水 本底总氮	35.0	0.500	0.476	±0.02136	4.5
		1.500	1.479	±0.02269	3.9

## 2.2 加标回收试验

### 2.2.1 总磷

取 6 个不同盐度的海水样品,每个样品分别加入浓度 0.03 mg/L 和 0.06 mg/L 的总磷标准溶液,分别按海水流动注射方法和地表水分析法进行测定<sup>[4]</sup>。测定结果表明,海水流动注射法加标回收率为 97.3% ~ 103.8%,地表水分析法加标回收率为 97.4% ~ 104.6%,实验数据如表 6 和表 7 所示。

表 6 海水流动注射法测定总磷的加标回收试验

Tab. 6 Standard addition and recovery experiments of determination of TP using seawater method

样品号	盐度	本底值 /mg · L <sup>-1</sup>	加标液		平均测定值 /mg · L <sup>-1</sup>	平均加标回收率 / (%)
			浓度 /mg · L <sup>-1</sup>	加标回收 RSD/(%)		
1	0.310	0.133	0.03	2.5	0.163	101.5
			0.06	1.9	0.194	102.3
2	0.346	0.069	0.03	1.1	0.099	101.5
			0.06	3.8	0.131	102.6
3	2.089	0.048	0.03	2.9	0.078	100.5
			0.06	3.6	0.110	102.6
4	2.577	0.081	0.03	3.6	0.112	102.9
			0.06	4.0	0.141	100.3
5	3.318	0.037	0.03	3.5	0.067	99.6
			0.06	4.1	0.096	98.2
6	6.783	0.063	0.03	2.4	0.092	97.3
			0.06	4.1	0.125	103.8
7	9.359	0.113	0.03	2.8	0.144	103.5
			0.06	3.2	0.173	99.4
8	14.68	0.070	0.03	2.6	0.100	101.1
			0.06	3.5	0.130	100.7
9	21.954	0.013	0.03	3.7	0.043	99.8
			0.06	4.5	0.075	103.5

表 7 地表水分析法测定总磷的加标回收试验

Tab. 7 Standard addition and recovery experiments of the determination of TP using surface water method

样品号	盐度	本底值 /mg · L <sup>-1</sup>	加标液		平均测定值 /mg · L <sup>-1</sup>	平均加标回收率 / (%)
			浓度 /mg · L <sup>-1</sup>	加标回收 RSD/(%)		
1	0.310	0.128	0.03	3.5	0.159	103.6
			0.06	2.2	0.190	102.5
2	0.346	0.070	0.03	4.1	0.100	101.3
			0.06	1.3	0.130	99.4
3	2.089	0.045	0.03	3.6	0.076	102.4
			0.06	2.1	0.107	103.1
4	2.577	0.085	0.03	3.9	0.115	98.6
			0.06	4.5	0.145	100.2
5	3.318	0.036	0.03	4.3	0.067	104.6
			0.06	2.5	0.097	101.5
6	6.783	0.064	0.03	4.2	0.094	99.8
			0.06	3.1	0.124	99.7
7	9.359	0.110	0.03	3.6	0.141	102.5
			0.06	2.9	0.170	100.6
8	14.68	0.071	0.03	4.1	0.101	99.8
			0.06	3.5	0.132	101.3
9	21.954	0.012	0.03	4.6	0.043	103.8
			0.06	4.8	0.070	97.4

2.2.2 总氮

取 6 个不同盐度的海水样品,每个样品分别加入浓度 1.00 mg/L 和 1.50 mg/L 的总氮标准溶液,按海水流动注射方法和地表水分析法进行测定<sup>[4]</sup>。测定结果表明,海水流动注射法加标回收

率为 94.3% ~ 111.5%,地表水分析法加标回收率为 90.5% ~ 108.7%。实验数据如表 8 和表 9 所示。

表 8 海水流动注射法测定总氮的加标回收试验

Tab. 8 Standard addition and recovery experiments of determination of TN using seawater method

样品号	盐度	本底值 /mg · L <sup>-1</sup>	加标液		平均测定值 /mg · L <sup>-1</sup>	平均加标回收率 / (%)
			浓度 /mg · L <sup>-1</sup>	加标回收 RSD/(%)		
1	0.31	1.959	1.0	4.1	2.957	99.8
			1.5	3.5	1.418	94.5
2	0.346	1.854	1.0	3.6	2.917	106.3
			1.5	4.7	1.536	102.4
3	2.089	1.621	1.0	4.8	2.685	106.4
			1.5	4.1	1.523	101.5
4	2.577	1.612	1.0	4.6	2.590	97.8
			1.5	3.2	1.415	94.3
5	3.318	1.487	1.0	3.5	2.602	111.5
			1.5	3.9	1.548	103.2
6	6.783	2.516	1.0	3.8	3.585	106.9
			1.5	4.1	1.442	96.1
7	9.359	2.701	1.0	3.8	3.788	108.7
			1.5	2.9	1.533	102.2
8	14.680	2.390	1.0	3.9	3.469	107.9
			1.5	2.6	1.434	95.6
9	21.954	0.939	1.0	4.5	1.990	105.1
			1.5	3.3	1.496	99.7

表 9 地表水分析法测定总氮的加标回收试验

Tab. 9 Standard addition and recovery experiments of the determination of TN using surface water method

样品号	盐度	本底值 /mg · L <sup>-1</sup>	加标液		平均测定值 /mg · L <sup>-1</sup>	平均加标回收率 / (%)
			浓度 /mg · L <sup>-1</sup>	加标回收 RSD/(%)		
1	0.310	1.912	1.0	2.9	2.888	97.6
			1.5	4.6	1.385	92.3
2	0.346	1.892	1.0	3.9	2.920	102.8
			1.5	4.2	1.467	97.8
3	2.089	1.487	1.0	4.5	2.538	105.1
			1.5	3.5	1.509	100.6
4	2.577	1.496	1.0	3.4	2.454	95.8
			1.5	4.5	1.358	90.5
5	3.318	1.521	1.0	4.6	2.608	108.7
			1.5	3.8	1.521	101.4
6	6.783	2.520	1.0	4.0	3.573	105.3
			1.5	4.9	1.439	95.9
7	9.359	2.658	1.0	2.8	3.720	106.2
			1.5	4.1	1.434	95.6
8	14.680	2.374	1.0	2.2	3.435	106.1
			1.5	3.0	1.445	96.3
9	21.954	0.905	1.0	4.7	1.961	105.6
			1.5	3.9	1.497	99.8

海水流动注射分析方法和地表水分析法的加标回收实验结果表明:两种方法随着加标量的增

加,回收率均有减小趋势。原因可能为:(1)消解不完全<sup>[9-10]</sup>。此消解方法还有待于改进<sup>[11-14]</sup>。实验分析结论需要细化。

2.3 总磷和总氮的海水分析方法和地表水分析方法测定结果的比较

分别用海水流动注射法和地表水分析方法测定9个样品的总磷含量和总氮含量,对测定结果采用配对样本均数的t对进行检验,详见表10和表11。

$$\sum d_i = \sum (x_i - y_i), \sum d_i^2 = \sum (x_i - y_i)^2$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum (x_i - y_i), S_{d_i} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$S_{\bar{d}} = \frac{S_{d_i}}{\sqrt{n}}, f = n - 1, t = \frac{|\bar{d}| - 0}{S_{\bar{d}}}$$

式中:  $x_i$  为海水法测得的浓度值;  $y_i$  为淡水法测得的浓度值;  $d_i$  为两种方法测定同一个样品得到的浓度差值;  $\bar{d}$  为两种方法测定同一个样品得到的浓度差值的平均值;  $S_{d_i}$  为差值  $d_i$  的标准差;  $S_{\bar{d}}$  为样本均值的标准差;  $n$  为样品个数;  $f$  为自由度;  $t$  为两样本均数的配对  $t$  检验。

表10 总磷的海水法与地表水法分析结果对比

Tab. 10 Comparison of the determination of TP using seawater method and surface water method

样品号	样品盐度	海水法	淡水法	两方法		
		/mg · L <sup>-1</sup> $x_i, n=9$	/mg · L <sup>-1</sup> $y_i, n=9$	法	$d_i = x_i - y_i$	$d_i^2 / 10^5$
1	0.310	0.133	0.128	1.92	0.005	2.5
2	0.346	0.069	0.070	0.72	-0.001	0.1
3	2.089	0.048	0.045	3.23	0.003	0.9
4	2.577	0.081	0.085	2.41	-0.004	1.6
5	3.318	0.037	0.036	1.37	0.001	0.1
6	6.783	0.063	0.066	-2.33	-0.003	0.9
7	9.359	0.113	0.110	1.35	0.003	0.9
8	14.680	0.070	0.074	-2.78	-0.004	1.6
9	21.954	0.013	0.012	4.00	0.001	0.1
∑	/	0.627	0.626	/	0.015	8.7

由表10的结果可见,采用海水分析方法和地表水分析方法测定总磷含量的相对偏差在0.72%~4.00%之间,经t检验可知  $t = 0.120$ , 小于  $t_{0.05(8)} = 2.306$ ,说明两种方法测定不同盐度海水样品中的总磷含量无显著性差异。

表11 总氮的海水法与地表水法分析结果对比

Tab. 11 Comparison of the determination of TN using seawater method and surface water method

样品号	盐度	海水法	淡水法	两方法		
		/mg · L <sup>-1</sup> $x_i, n=9$	/mg · L <sup>-1</sup> $y_i, n=9$	RSD/(%)	$d_i = x_i - y_i$	$d_i^2 / 10^{-3}$
1	0.310	1.959	1.912	1.21	0.047	2.209
2	0.346	1.854	1.892	1.01	-0.038	1.444
3	2.089	1.621	1.487	4.31	0.134	17.956
4	2.577	1.612	1.496	3.73	0.116	13.456
5	3.318	1.487	1.521	1.13	-0.034	1.156
6	6.783	2.516	2.620	2.02	-0.104	10.816
7	9.359	2.701	2.558	2.72	0.143	20.449
8	14.68	2.390	2.274	2.49	0.116	13.456
9	21.954	0.939	0.905	1.84	0.034	1.156
∑	/	17.079	16.665	/	0.414	82.098

同样,由表11的结果可见,采用海水分析方法和地表水分析方法测定总氮含量的相对偏差在1.01%~4.31%之间,经t检验可知  $t = 0.455$ , 小于  $t_{0.05(8)} = 2.306$ ,说明两种方法测定不同盐度海水样品中的总氮含量无显著性差异。

3 结论

(1) 海水流动注射法测定总磷加标回收率为97.3%~103.8%,地表水分析法测定总磷加标回收率为97.4%~104.6%,随着加标量的增加,加标回收率变化不明显,说明总磷消解充分;海水流动注射法测定总氮加标回收率为94.3%~111.5%,地表水分析法测定总氮加标回收率为90.5%~108.7%,两种方法随着加标量的增加,回收率均有减小趋势,说明测定总氮的前处理方法有待于改进。

(2) 采用海水分析方法和地表水分析方法测定总磷和总氮含量的相对偏差在0.72%~4.00%、1.01%~4.31%,经t检验可知,总磷  $t = 0.120$ ,总氮  $t = 0.455$  均小于  $t_{0.05(8)} = 2.306$ ,说明两种方法测定不同盐度海水样品中的总磷和总氮含量无显著性差异。

(3) 用海水分析方法和地表水分析方法测定不同盐度海水中的总磷和总氮的结果都是可行的,精确度和准确度均符合要求;两种方法的测定结果无明显差异,不存在明显的系统误差。

(4) 流动注射分析法有着手工法无可比拟的

优越性:其检出限低,消耗样品量和试剂量少,操作简便,效率高,节省人力物力,更加环保。

(5) 海水方法测定不同盐度海水中的总磷和总氮的方法比地表水方法检出限低、效率高,适合于高盐度海水的样品测定。因此,在开展河口海洋环境监测中测定总磷和总氮时,建议优先采用海水方法(流动注射分析方法)进行测定。

致谢:感谢国家海洋局环保司对本项目的支持!感谢南海环境监测中心全体同仁对本项目研究的支持。

#### 参考文献:

- [1] NAKAMURA T, OGAWA H, MARIPI D K, et al. Contribution of Water Soluble Organic Nitrogen to Total Nitrogen in Marine Aerosols over the East China Sea and western North Pacific [J]. *Atmospheric Environment* 2006, 40(37): 7259-7264.
- [2] KENNEDY P, KENNEDY H, PAPADIMITROU S. The Effect of Acidification on the Determination of Organic Carbon, Total Nitrogen and Their Stable Isotopic Composition in Algae and Marine Sediment [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(8): 1063-1068.
- [3] 叶璐, 张珞平, 郭娟, 等. 河口区海洋环境监测与评价一体化研究 1——珠江口水环境监视性监测方案设计、实施和改进 [J]. *海洋环境科学* 2014, 33(1): 105-112.
- [4] HY/T147.1-2013 海洋监测技术规程 第1部分:海水[S].
- [5] GB 11893-1989 水质 总磷的测定:钼酸铵分光光度法[S].
- [6] GB 11894-1989. 水质 总氮的测定:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].
- [7] 尤小娟, 林树生, 赵亮. 流动注射方法(FIA)在线消解与手工消解测定总氮的方法比较[J]. *仪器仪表与分析监测* 2010(1): 35-36, 38.
- [8] GENTLE B S, LLIS P S, FABER P A, et al. A compact portable flow analysis system for the rapid determination of total phosphorus in estuarine and marine waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674(2): 117-122.
- [9] 韩耀宗, 念宇, 宋新山. 碱性过硫酸钾消解-离子色谱法测定水质总氮[J]. *中国环境监测* 2010, 26(4): 37-40.
- [10] 周英杰, 王淑梅, 陈少华. 影响总氮测定的关键因素研究 [J]. *环境工程* 2012, 30(1): 106-110.
- [11] 扬成, 吴荣坤, 朱培德, 等. 高温氧化-化学发光检测法测定水中总氮[J]. *分析化学* 2007, 35(4): 529-531.
- [12] DE BORBA B M, JACK R F, ROHRER J S, et al. Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in environmental waters using alkaline persulfate digestion and ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1369: 131-137.
- [13] GIODA A, REYES-RODRÍGUEZ G J, SANTOS-FIGUEROA G, et al. Speciation of water-soluble inorganic organic and total nitrogen in a background marine environment: Cloud water, rain-water, and aerosol particles [J]. *Journal of Geophysical Research*. 2011, 116(D5): 420-424.
- [14] 郑京平. 关于过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮方法改进探讨[J]. *光谱实验室* 2011, 28(1): 210-217.
- [15] (上接第416页)
- [23] YU J Y, KAO H Y, LEE T. Subtropics-related interannual sea surface temperature variability in the central equatorial pacific [J]. *Journal of Climate* 2010, 23(11): 2869-2884.
- [24] YU J Y, KIM S T. Relationships between extratropical sea level pressure variations and the central pacific and eastern pacific types of ENSO [J]. *Journal of Climate* 2011, 24(3): 708-720.
- [25] YU J Y, LU MM, KIM S T. A change in the relationship between tropical central Pacific SST variability and the extratropical atmosphere around 1990 [J]. *Environmental Research Letters*, 2012, 7(3): 34025-34026.
- [26] YU J Y, KIM S T. Identification of Central-Pacific and Eastern-Pacific types of ENSO in CMIP3 models [J]. *Geophysical Research Letters* 2010, 37(15): L15705.
- [27] YUN K S, HA K J, YEH S W, et al. Critical role of boreal summer North Pacific subtropical highs in ENSO transition [J]. *Climate Dynamics* 2015, 44(7/8): 1979-1992.
- [28] BOND N A, Overland J E, Spillane M, et al. Recent shifts in the state of the North Pacific [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(23): 2183.
- [29] DONEY S C, YEAGER S, DANABASOGLU G, et al. Mechanisms governing interannual variability of upper-ocean temperature in a global ocean hindcast simulation [J]. *Journal of Physical Oceanography* 2007, 37(7): 1918-1938.
- [30] CASEY K S, BRANDON T B, CORNILLON P, et al. The past, present and future of the AVHRR Pathfinder SST program [M]// *Oceanography from Space*. Netherlands: Springer, 2010, 273-287.
- [31] 吴国雄, 王敬方. 冬季中高纬 500hPa 高度和海表温度异常特征及其相关分析 [J]. *气象学报*, 1997, 55(1): 112-212.
- [32] 吴国雄, 王敬方. 夏季中高纬 500hPa 高度和海表温度异常特征及其相关分析 [J]. *气象学报*, 1998, 56(1): 467-545.
- [33] 冯小冲. 水库中长期水文预报模型研究 [D]. 南京: 南京水利科学研究院, 2010: 108.
- [34] 赵巧莲, 李崇银, 李琳. 东亚经向型气压异常偶极模与冬季北太平洋关键区域海温的关系及其数值模拟试验 [J]. *气候与环境研究* 2013, 18(2): 232-242.
- [35] 陈迪, 陈锦年, 左涛. 西太平洋副热带高压变化与赤道太平洋海温场的联系 [J]. *海洋学报* 2013, 35(6): 21-30.