

水样储存对硝酸盐和亚硝酸盐浓度的影响*

沈志良 陆家平 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所)

提要 本文讨论了海水水样在不同材料瓶子和不同季节(不同温度)条件下,硝酸盐和亚硝酸盐浓度在储存期间的变化。硝酸盐和亚硝酸盐浓度的减少是由于浮游植物的摄取和聚乙烯瓶的吸附;硝酸盐的增加是由于氯和亚硝酸盐氧化的结果;温度高将有助于上述过程的进行。水样中加0.3%的氯仿有助于稳定水样。实验表明,在4℃和-25℃低温下保存水样,175天内变化较小,这是比较有效的储存办法。

海水中的营养元素由于直接参与生物的代谢过程,其浓度变化较快,因而如何储存待测水样,是十分重要的。本文探讨了在不同容器、不同温度等条件影响下,水样储存期间硝酸盐和亚硝酸盐浓度的变化。

一、实验方法

实验于1984年11月—1985年8月进行。实验海水取自于青岛汇泉湾附近水域,装在5kg的聚乙烯塑料桶中,水样不经任何处理立即分装,储存在暗处。要冰冻的样品存放在-25℃冰箱内,1小时即可冰冻。部分水样加氯仿0.3%(体积浓度)。初始浓度取分装前后的两次平均值,以下实验均取两个平行样品测定。容器在实验前用1:10HCl浸泡24小时以上,并用蒸馏水洗净。为了观察不同浓度的水样在储存期间的变化,部分水样中加一定量的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 标准。

用BSPB法^[1]测定硝酸盐($\text{NO}_3\text{-N}$, mg/m^3),亚硝酸盐($\text{NO}_2\text{-N}$, mg/m^3)用重氮偶氮法,利用美国产TechniconAA II自动分析仪进行比色分样,误差在±10%以内。

二、结果和讨论

(一) $\text{NO}_3\text{-N}$ 水样储存实验

1. 室温储存对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的影响。室温11—14.5℃,水样储存在500ml聚乙烯瓶和250ml玻璃试剂瓶内40天。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度变化列于表1。

由表1分析得出,不加 CHCl_3 装在聚乙烯瓶的水样, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度减少较缓慢,一般在10—14天以后 $\text{NO}_3\text{-N}$ 才显著下降,主要是由于浮游植物摄取 $\text{NO}_3\text{-N}$,但初冬气温较低,海水中浮游植物少,因此该过程比较缓慢。加 CHCl_3 的水样, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度较稳定;有的瓶略有减少,可能与瓶壁吸附有关。储存在玻璃瓶内不加 CHCl_3 的水样, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度增加,可能是由于 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 氧化的结果,其增加的幅度与水样中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量大小及其氧化速率有关;加入 CHCl_3 可以稳定水样中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1340号。李延副研究员提供BSPB试剂,特此致谢。

表1 室温 (11—14.5℃) 储存NO₃-N浓度的变化
Tab.1 Concentration variation of NO₃-N in seawater
during storage at room temperatures(11—14.5℃)

容器材料	瓶号	初始浓度 (mg/m ³)	水样处理	储存期间 (天) 的浓度 (mg/m ³)							
				1	2	3	5	7	10	14	40
聚乙烯	1	56.7	+ CHCl ₃	53.4	55.7	54.2	51.6	45.0	34.8	16.7	7.7
聚乙烯	2	56.7		53.0	55.5	53.5	53.5	54.5	45.3	20.0	7.9
聚乙烯	3	56.7		53.2	55.5	53.2	52.6	55.3	54.0	57.7	57.4
玻 璃	4	56.7		53.0	56.4	53.7	54.7	57.1	56.3	64.6	66.4
玻 璃	5	56.7	+ CHCl ₃	52.8	56.4	52.6	52.5	54.9	54.8	61.2	57.9
聚乙烯	6	35.6	+ CHCl ₃	32.2	33.2	31.5	31.2	34.7	33.9	37.3	4.1
聚乙烯	7	35.6		32.5	34.4	31.8	31.7	33.1	33.5	35.1	35.1
玻 璃	8	35.6		32.6	34.6	32.1	32.8	36.6	36.7	43.8	55.6
玻 璃	9	35.6		32.3	34.6	32.8	32.0	34.2	34.3	37.3	37.0
聚乙烯	10	27.7	+ CHCl ₃	22.2	23.5	19.4	19.5	22.4	22.7	22.8	10.2
聚乙烯	11	27.7		23.9	24.9	20.8	21.0	25.0	22.5	24.5	24.2
玻 璃	12	27.7		20.4	24.4	23.4	22.7	27.0	25.6	36.2	76.8
玻 璃	13	27.7		25.0	25.1	23.6	22.6	26.1	26.1	28.7	26.9

表2 室温 (26—30℃) 储存NO₃-N浓度的变化
Tab.2 Concentration variation of NO₃-N in seawater
during storage at room temperatures(26-30℃)

瓶号	初始浓度 (mg/m ³)	水样处理	储存期间 (天) 浓度 (mg/m ³)								
			1	2	3	4	6	8	10	13	16
14	10.8	+ CHCl ₃	4.9	5.4	3.8	4.9	5.2	8.7	7.0	6.8	5.4
15	27.6		25.2	32.5	34.3	33.4	34.5	24.9	17.0	11.4	5.1
16	67.0		34.5	20.8	9.0	4.6	6.1	6.6	4.1	4.5	4.0
17	74.0	+ CHCl ₃	76.2	72.4	69.6	77.3	77.6	67.1	65.4	69.9	4.6

表2表明(室温 26-30℃, 水样储存在500ml聚乙烯瓶内16天), 不加CHCl₃的水样, NO₃-N浓度明显下降; 加CHCl₃的水样, 开始数天变化较小, 在8和13天后明显下降。表2中NO₃-N比表1减少快, 温度高生物活动加快, 加速了它们对NO₃-N的摄取, 当然也有利于NO₃-N的再生。表2中加CHCl₃的水样, NO₃-N降低较多, 可能温度高也有利于器壁对NO₃-N的吸附。水样中生物量也影响NO₃-N浓度的变化。

2. 低温储存对NO₃-N浓度的影响。从表3可见, 在储存期间, NO₃-N浓度变化较

小。+4℃保存的水样(500ml聚乙烯瓶)稳定性更好些, 这可能与储存用的瓶子有关, 冰冻水样(700ml聚乙烯瓶)从18—23号瓶均为一组瓶子, 每个数据都出自于不同的瓶子。此外, 水样解冻需要较长时间, 也可能影响NO₃-N浓度, 特别是135和175天的样品, 正值夏季炎热时期, 影响可能更大些。实验证明低温能抑制水样中生物, 化学和物理过程的进行, 有利于稳定水样。

(二) NO₂-N水样储存实验

1. 室温储存对NO₂-N浓度的影响。水样取自于分析NO₃-N的样品瓶, 在室温11—

表3 低温储存期间 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的变化
Tab.3 Concentration variation of $\text{NO}_3\text{-N}$ in seawater
during storage at low temperatures

瓶 ¹⁾ 号	储存条件	初始浓度 (mg/m^3)	储存期间(天) 浓度 (mg/m^3)											
			1	3	5	7	10	15	20	30	45	58	135	175
18	冰冻	40.0	38.8	43.0	39.0	37.9	38.8	40.2	36.8	37.0	35.8	35.0	29.9	—
19	冰冻	40.0	39.7	46.9	39.8	37.8	38.7	40.3	39.0	41.2	36.4	35.0	37.9	46.9
	+ CHCl_3													
20	冰冻	51.6	50.5	49.1	45.6	47.0	50.1	56.3	49.1	59.7	49.9	55.4	44.7	57.5
21	冰冻	51.6	47.1	49.4	45.9	49.5	47.7	47.7	47.2	61.7	54.3	53.5	43.6	55.9
	+ CHCl_3													
22	冰冻	71.8	65.7	76.1	57.2	67.4	65.8	71.8	74.7	72.9	79.7	76.6	77.5	65.7
23	冰冻	71.8	73.8	69.1	59.9	66.3	67.7	62.3	67.0	78.5	69.0	74.3	76.0	72.5
	+ CHCl_3													
24	+4℃	51.6	49.0	52.7	45.3	47.3	48.5	53.4	48.5	53.6	48.7	46.3	—	—
25	+4℃	51.6	50.8	53.1	44.9	48.4	49.7	49.9	48.0	54.7	47.7	46.8	—	—
	+ CHCl_3													

1) 从18—23均为一组瓶子。

表4 室温(11—14.5℃)储存期间 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度变化
Tab.4 Concentration variation of $\text{NO}_2\text{-N}$ in seawater
during storage at room temperatures(11—14.5℃)

容器材料	瓶 号	初始浓度 (mg/m^3)	水样处理	储存期间(天) 浓度 (mg/m^3)							
				1	2	3	5	7	10	14	39
聚乙烯	1	2.1		2.7	3.1	2.8	2.5	1.0	0.3	0	0.2
聚乙烯	2	2.1		2.8	3.1	2.9	3.2	2.0	0.5	0	0.3
聚乙烯	3	2.1	+ CHCl_3	2.6	2.7	2.7	3.2	2.8	2.8	3.0	2.7
玻璃	4	2.1		3.1	3.1	3.3	3.3	2.8	2.9	2.3	0.3
玻璃	5	2.1	+ CHCl_3	2.7	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.7	3.3
聚乙烯	6	8.0		9.6	10.2	10.2	11.0	10.2	8.3	7.6	0
聚乙烯	7	8.0	+ CHCl_3	9.1	9.7	9.9	10.8	10.4	9.9	10.6	10.1
玻璃	8	8.0		9.6	9.7	10.7	11.0	9.6	8.4	7.0	0.2
玻璃	9	8.0	+ CHCl_3	9.1	9.7	9.5	10.5	10.3	9.7	10.7	10.5
聚乙烯	10	10.0		12.7	14.4	15.7	17.2	17.0	16.3	16.3	0.1
聚乙烯	11	10.0	+ CHCl_3	11.8	12.5	15.3	14.1	12.9	12.6	13.2	14.6
玻璃	12	10.0		12.9	14.2	14.0	14.8	15.0	13.5	11.5	1.8
玻璃	13	10.0	+ CHCl_3	11.9	13.2	12.5	14.6	13.6	13.0	14.2	14.7

14.5℃下储存39天。表4表明,储存于聚乙烯瓶中的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度变化趋势与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 基本一致。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 是三态无机氮的中间产物,在热力学上不稳定,因而其浓度减少除了瓶壁吸附外,

还可能与其进一步氧化成 $\text{NO}_3\text{-N}$ 有关。水样中加入 CHCl_3 能杀死细菌阻止 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的氧化,因而 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度比较稳定。储于玻璃瓶不加 CHCl_3 的水样,各种浓度水样中的

表 5 室温 (26—30℃) 储存期间 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度变化
 Tab.5 Concentration variation of $\text{NO}_2\text{-N}$ in seawater
 during storage at room temperatures (26—30℃)

瓶号	初始浓度 (mg/m^3)	水样处理	储存期间 (天) 浓度 (mg/m^3)								
			1	2	3	4	6	8	10	13	16
14	3.2		1.2	0.1	0.1	0	0	0	—	0	0.5
15	3.6	+ CHCl_3	3.6	3.3	3.1	3.1	2.9	3.0	3.1	0.3	0.2
16	3.8		3.2	2.7	2.1	0.5	0	0	—	0	0.2
17	3.7	+ CHCl_3	3.2	3.5	3.2	3.1	3.3	3.2	3.3	3.3	0.3

表 6 低温储存期间 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度变化
 Tab.6 Concentration variation of $\text{NO}_2\text{-N}$ in seawater
 during storage at low temperatures

瓶号	储存条件	初始浓度 (mg/m^3)	储存期间 (天) 浓度 (mg/m^3)											
			1	3	5	7	10	15	20	30	45	58	135	175
22 ¹⁾	冰冻	2.3	2.0	2.6	2.2	1.7	1.8	2.2	2.5	1.6	1.6	1.5	2.5	2.2
23 ¹⁾	冰冻	2.3	1.6	2.2	2.4	1.9	1.8	2.5	2.2	1.5	1.7	2.1	3.3	2.0
	+ CHCl_3													
20 ¹⁾	冰冻	5.2	5.6	4.9	4.2	4.6	3.3	5.7	6.2	3.8	5.3	4.3	4.7	4.1
21 ¹⁾	冰冻	5.2	3.7	3.7	3.6	3.9	4.2	4.6	4.7	4.2	5.3	4.5	5.3	4.0
	+ CHCl_3													
24	+ 4℃	5.2	6.8	6.5	6.3	5.6	6.0	6.2	5.1	5.4	6.5	5.7	—	—
	+ 4℃													
25	+ CHCl_3	5.2	5.4	5.6	5.7	5.3	6.1	6.8	5.6	6.0	7.3	6.5	—	—

1) 20—23均为一组瓶子。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 变化趋势一致, 即 14 天前略有增加且较为稳定, 39 天几乎全部消失, 正好与储存 40 天水样中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度增加相反 (见表 1), 表明了 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 不断氧化的结果。

表 5 表明, 各种条件下的水样在储存期间 $\text{NO}_2\text{-N}$ 变化趋势类似于 $\text{NO}_3\text{-N}$, 表明温度对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度变化影响较大。

2. 低温保存对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的影响。表 6

表明储存期间 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度较稳定。

上述一系列实验表明, 对于不能在现场测定的水样, 低温 (+4℃) 或冰冻下保存是行之有效的办法。

参 考 文 献

- [1] 刁焕祥、刘兴俊, 1985. BSPB 自动分析法测定海水中硝酸盐的研究. 海洋学报 7(3):374—377.

THE EFFECT OF STORAGE OF SEA WATER SAMPLES ON CONCENTRATIONS OF NITRATE AND NITRITE

Shen Zhiliang, Lu Jiaping and Liu Xingjun
 (Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

This paper discusses the concentration variations of nitrate and nitrite during storage of sea water samples in different bottles and temperatures. Decrease of concentration of nitrate and nitrite is due to the intake of phytoplankton and the adsorption of polyethylene bottles. Increase of concentration of nitrate is due to the oxidation of ammonia and nitrite. Higher temperature will accelerate the above processes. Adding 0.3% chloroform into sample will stabilize it. The experiments show that it is a good practice to keep the samples at 4℃ or -25℃.