

水样储存期间无机磷酸盐含量的变化*

沈志良 刘兴俊 陆家平 刁焕祥

(中国科学院海洋研究所)

水样的储存直接影响到测定结果的可靠性。水样储存主要包括储存容器的选择、对储存环境的要求以及容器和水样的预处理。关于磷酸盐样品的储存, 已有较多的报道^[2-8]。一般认为, 水样储存于聚乙烯瓶中, PO_4-P 会很快消失^[1,2]、如果快速深度冷冻, 则能使样品稳定相当一段时间^[2,6]。有的报道认为, 在水样中加入防腐剂氯仿可以减少 PO_4-P 变化速率^[5,7]; 但有的意见认为加氯仿等保护剂, 会杀死浮游生物从而释放出 PO_4-P , 所以在加保护剂前应先过滤以除去浮游生物^[2,4]。然而, 水样过滤也能引起 PO_4-P 分析的严重误差^[2]。 PO_4-P 水样储存是一个较为复杂的问题, 影响因素较多, 迄今尚没有一致意见。

本文根据我们的具体工作条件, 通过实验就聚乙烯瓶对 PO_4-P 的吸附, 水样储存条件以及瓶子预处理等问题进行一些讨论。

群数量上呈现出不同程度的变化, 即小型经济鱼类在渔获组成中的比重有较大幅度的提高, 经济甲壳类则相反。原因是经济甲壳类既是主要经济鱼类的饵料, 又是小型经济鱼类的主要饵料¹⁾。当主要经济鱼类资源衰退后, 对小型鱼类来说, 得到了大量繁生的机会, 同时相应地加重了甲壳类的生态负荷, 导致了捕捞对象向低营养级的小型鱼类转化, 这是值得重视的。

4. 张网渔获组成具有区域和季节变化, 掌握这些变化规律, 可以更加正确地选择张网桁地和合理安排渔汛生产。

5. 张网区现存资源量的估算表明, 在沿

一、实验和结果

实验海水取自青岛汇泉湾和栈桥附近的清澈海水。利用 10kg 聚乙烯桶取样后立即回实验室。海水不经任何处理即分装, 然后全部储存在暗处。初始浓度为分装前后二次分析结果平均值; 冰冻样品存放在 $-25^{\circ}C$ 冰箱内; 所加氯仿量均为 0.3% (体积浓度)。

水样分析用国产 721 型分光光度计, 5cm 比色槽, 波长为 770nm。 PO_4-P 测定沿用磷钼兰法。

1. 聚乙烯瓶对 PO_4-P 的吸附

取 4 个 (1—4 号瓶) 500ml 聚乙烯瓶用 1:10 HCl 浸泡一周, 用蒸馏水洗净后再灌满蒸馏水, 分别加入一定量的 PO_4-P 标准溶液 (试液

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告 第 1257 号。

岸和近海要大幅度增加捕捞产量看来无望, 因此, 采取加强各类渔业资源的合理利用, 大力发展海水增养殖业, 加快水产品加工保鲜和综合利用的研究, 提高低值鱼的食用价值和产值, 开发外海和远洋渔业资源等多种途径, 以扭转当前海洋渔业恶性循环的局面, 从而出现良性循环。

6. 根据宫本修明对定置网渔获率的研究报告, 结合本海区主要捕捞对象的活动能力,

1) 郁尧山、张庆生、陈卫民、许源剑, 1983。浙江北部岛礁周围定置张网区鱼类群聚生态学的初步研究。

PO₄-P 浓度约为 15—52mg-P/m³), 在室温 (17—20°C) 下储存一周, 其磷含量变化情况见表 1。由表 1 可见, 24 小时内聚乙烯瓶对 PO₄-P 基本不吸附; 48 小时内瓶 1 和瓶 2 的 PO₄-P 减少一半左右, 即消光值分别减少了 0.031 和 0.038; 而瓶 3 和瓶 4, 72 小时内才降低了 0.036 和 0.041, 一周内减少了一半以上。由此可见, 聚乙烯瓶对 PO₄-P 吸附比较严重, 但是其随时间的吸附速率并不是一个常数。由表 1 还可以看出, 5 号聚乙烯瓶储存海水, PO₄-P 消失很快, 这可能是自养生物对 PO₄-P 的吸收所致。

2. 储存条件试验 (低浓度)

500ml 聚乙烯瓶事先用 1:10 盐酸浸泡一天后用蒸馏水洗净, 然后在瓶中装入同源海水。瓶 6 和瓶 7 系冰冻储存, 瓶 8 和瓶 9 室温 (16—28°C) 储存, 其中瓶 6 和瓶 8 均加氯仿。储存至 104 天时, 其 PO₄-P 含量变化见表 2。表 2 表明, 加氯仿的水样 11 天内 PO₄-P 浓度有所增加, 以后又逐渐减少。不加氯仿的水样, PO₄-P 含量不断降低, 如瓶 9, 20 天内 PO₄-P 全部消失。PO₄-P 浓度增加是由于加入氯仿导致不稳定的含磷化合物从浮游生物细胞中释放出来, 以后 PO₄-P 含量又减少可能是由于聚乙烯瓶壁对 PO₄-P 的吸附超过了前一个因素的影响。不加氯仿的水样, 除了储器材料本

身吸附外, 附在瓶壁上的细菌 (容器壁往往是细菌生长的很好基质) 和水中浮游植物也摄取 PO₄-P, 消耗过程占主导地位, 因而造成了水样中 PO₄-P 含量很快减少。实验说明, 在相同的储存时间内, 冰冻水样 PO₄-P 浓度变化较小, 水样中加氯仿能抑制 PO₄-P 含量减少的速率, 如瓶 6, 42 天内 PO₄-P 浓度在 6.3—9.0mg-P/m³ 之间变动, 即无机磷含量变化较小。

3. 水样冰冻储存实验 (中等浓度)

70ml 聚乙烯瓶用 1:10 盐酸浸泡一天, 用蒸馏水洗净。储存水样为汇龙湾海水加一定量的 PO₄-P 标准溶液, 水样全部冰冻储存, 其中一部分加氯仿。93 天内其 PO₄-P 含量变化情况见表 3。从表 3 可以看到, 与实验 2 有相似之处。不加氯仿的水样, PO₄-P 含量有逐步减少的趋势; 加氯仿的, PO₄-P 浓度开始上升以后又下降, 如第二组比较明显。实验表明, 水样加氯仿 PO₄-P 含量变化较小, 全部水样的磷浓度在 62 天后有较明显的变化。海水冰冻到 -25°C 后, 生物活动基本停止, PO₄-P 含量理应保持不变, 但由于水样完全冰冻约需要 1 小时, 完全解冻则需要更长的时间, 因此, 其 PO₄-P 浓度变化可能主要发生在冰冻和融解过程; 水样在冰冻前加氯仿, 有利于冰冻和解冻期间样品磷含量的稳定。

4. 聚乙烯瓶的预处理

渔具的特性和作业方式, 对主要捕捞对象的逃逸系数作了假定, 据此算得的现存资源量是否

符合实际? 有待于今后的工作和生产实践来证实。

A PRELIMINARY ANALYSIS OF THE SET-NET CATCHES FROM THE REGIONS IN NORTHERN ZHEJIANG

Yu Yaoshan, Zhang Qingsheng, Chen Weimin and Xu Yuanjian

(Marine Fisheries Research Institute of Zhejiang)

Abstract

The fish resources in northern Zhejiang are composed of small fishes, shrimps and young fishes of the most economical fishes with obvious regional and gradual monthly changes. This paper presents the possible trend of fish resources, ways of management and the development of fishery production based on the comparative analysis of the composition of catch and the calculation of the present standing stocks of the main fishing targets.

表1 聚乙烯瓶对 PO_4-P 的吸附

瓶号	初始消光值	储存期(小时)内消光值									
		1	2	3	6	8	24	48	72	120	168
1	0.052	0.055	0.052	0.051	0.051	0.055	0.052	0.021	0.031	—	—
2	0.082	0.083	0.084	0.082	0.089	0.086	0.079	0.044	0.041	—	—
3	0.107	0.115	0.119	—	0.118	0.111	0.110	0.100	0.071	0.039	0.039
4	0.170	0.165	0.168	—	0.170	0.166	0.171	0.151	0.129	0.090	0.082
5 ¹⁾	0.043	0.040	0.034	—	0.028	—	0.020	—	0.010	0.005 ²⁾	—

¹⁾为海水; ²⁾为144小时的数值。

表2 储存 104 天 PO_4-P 含量变化

瓶号	储存条件	初始浓度 (mg-P/m ³)	储存期(天)内浓度(mg-P/m ³)									
			1	3	6	11	20	32	42	62	104	
6	冰冻, +CHCl ₃	7.1	—	8.5	9.0	8.2	6.3	—	6.5	3.8	4.8	
7	冰冻	7.1	—	6.6	6.3	6.3	3.1	5.2	3.2	2.2	1.6	
8	室温, +CHCl ₃	7.1	7.4	7.1	10.8	7.1	2.7	0.8	4.8	0.5	0.0	
9	室温	7.1	5.2	5.5	2.7	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	

表3 冰冻储存期间 PO_4-P 含量变化

组别	储存条件	初始浓度 (mg-P/m ³)	储存期(天)内浓度(mg-P/m ³)						
			3	6	10	20	31	62	93
一	冰冻, +CHCl ₃	48.9	45.2	48.9	—	53.6	49.2	41.3	36.0
二	冰冻, +CHCl ₃	52.2	58.1	60.5	49.4	47.4	49.3	47.1	33.6
三	冰冻	48.9	40.2	34.6	40.0	37.2	44.5	40.2	25.5
四	冰冻	52.2	48.6	39.9	44.1	42.6	44.8	44.4	24.3

将500ml聚乙烯瓶用1:10 盐酸浸泡一天后用蒸馏水洗净, 其中一部分储瓶分别用含不同浓度 PO_4-P 的蒸馏水溶液(18—21号瓶)和含磷海水(14—17号瓶)浸泡14天, 再用蒸馏水洗净。然后将试验海水分别注入上述聚乙烯瓶内, 部分储瓶中加入氯仿(12, 13, 16, 17, 19, 21号瓶)。全部水样均于室温(18—19°C)储存。其二周内 PO_4-P 含量变化见表4。表4指出, 本实验与实验2, 3相似, 加氯仿的水样开始 PO_4-P 浓度几乎均有增加趋势, 瓶16, 17, 19和21增加幅度较大, 以瓶21为最大。这可能是由于经 PO_4-P 溶液和含磷海水较长时间的浸泡, 瓶壁大量吸附 PO_4-P , 因而这种瓶再储存海水时吸附能力就减弱, 加入氯仿后

PO_4-P 从浮游生物细胞中释放出来, 所以储存水样的 PO_4-P 增加较多。这从不加氯仿的瓶14, 15, 18和20水样 PO_4-P 含量变化中也可以看出, PO_4-P 浓度减少的速率比未浸泡过的瓶10和11慢得多, 其中以瓶20最慢。从实验结果可以看出, 瓶12和13在储存期水样 PO_4-P 含量最为稳定, 在储存的前4天内其浓度变化最小。

二、结 论

通过实验可以初步得出如下几点结论。

1. 聚乙烯瓶对 PO_4-P 吸附比较严重, 一般不适宜用于储存海水 PO_4-P 样品。
2. 实验表明, PO_4-P 样品冰冻储存远优于

表 4 聚乙烯并经不同预处理后在室温下储存水样 PO_4 -P浓度的变化

瓶号	预处理浸泡液	样 品 预 处 理	初始浓度 (mg-P/m ³)	储存期 (天) 内浓度 (mg-P/m ³)									
				1	2	3	4	5	7	9	11	14	
10 ¹⁾	未 处 理		30.6	10.0	4.8	2.7	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 ⁵⁾	—
11 ²⁾	未 处 理		30.6	12.8	4.8	4.8	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 ⁶⁾	—
12 ³⁾	未 处 理	加CHCl ₃	30.6	—	27.6	32.2	31.2	22.2	22.2	21.2	22.9 ⁷⁾	—	
13 ⁴⁾	未 处 理	加CHCl ₃	30.6	—	30.1	31.5	29.1	20.8	21.2	22.5	26.2 ⁸⁾	—	
14	30mg-P/m ³ 汇泉海水		25.1	17.1	14.4	15.9	12.7	7.0	4.6	3.4	1.7	3.5	
15	30mg-P/m ³ 汇泉海水		25.1	19.5	13.3	14.4	10.0	5.3	4.6	3.4	2.0	2.3	
16	30mg-P/m ³ 汇泉海水	加CHCl ₃	25.1	26.9	28.3	36.3	37.3	40.3	38.8	38.8	35.5	28.3	
17	30mg-P/m ³ 汇泉海水	加CHCl ₃	25.1	27.7	28.9	35.9	37.1	39.3	39.9	37.1	32.6	30.0	
18	60mg-P/m ³ 蒸馏水液		25.1	10.0	5.6	9.2	7.0	6.3	6.3	1.7	1.1	2.1	
19	60mg-P/m ³ 蒸馏水液	加CHCl ₃	25.1	28.1	27.3	29.9	30.6	32.1	38.1	38.8	38.1	40.2	
20	80mg-P/m ³ 蒸馏水液		25.1	14.4	12.2	24.4	22.9	20.0	17.1	12.7	8.2	2.7	
21	80mg-P/m ³ 蒸馏水液	加CHCl ₃	25.1	31.7	38.4	62.2	62.7	69.8	49.1	56.8	47.6	39.0	

1) — 4) 瓶中加入一定量的 PO_4 -P标准溶液;

5) — 8) 储存12天的数据。

室温储存, 清澈的海水不经任何处理即可冰冻保存。水样中加氯仿能降低 PO_4 -P含量的变化速度。如果尽可能地缩短水样冰冻和解冻的时间, 对稳定样品将会更为有利。

3. 储存水样前, 用较高浓度的 PO_4 -P溶液或海水浸泡聚乙烯瓶能减少 PO_4 -P含量下降的速率。聚乙烯瓶用1:10盐酸浸泡一天, 再用蒸馏水冲洗干净, 储存加氯仿的水样较好。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍, 1965. 海水分析化学. 科学出版社, 第180页。
 [2] K. 格拉斯霍夫, 1976. 海水分析方法. 陆贤崑等译, 1982. 科学出版社, 第19—21, 87页。
 [3] Collier, A. W. and K. T. Marvin, 1953. Stabilization of the phosphate ratio of sea water by freezing. *Fishery Bulletin* 79:71—76.
 [4] Fitzgerald, G. P. and S. L. Faust,

1967. Effect of water sample preservation methods on the release of phosphorus from algae. *Limnol. Oceanogr.* 12 (2):332—334.

- [5] Gilmartin, M., 1967. Changes in inorganic phosphate concentration occurring during seawater sample storage. *Limnol. Oceanogr.* 12(2):325—328.
 [6] Heron, J., 1962. Determination of phosphate in water after storage in polyethylene. *Limnol. Oceanogr.* 7 (3):316—321.
 [7] Murphy, J. and J. P. Riley, 1956. The storage of sea-water samples for the determination of dissolved inorganic phosphate. *Analyt. Chim. Acta* 14:318—319.
 [8] Ryden, J. C., J. K. Syers and R. F. Idarris, 1972. Sorption of inorganic phosphate by laboratory ware Implications in environmental phosphorus techniques. *Analyst* 97:903—908.

CHANGES IN INORGANIC PHOSPHATE CONCENTRATION DURING WATER SAMPLE STORAGE

Shen Zhiliang, Liu Xingjun, Lu Jiaping and Diao Huanxiang

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

Abstract

In this paper the adsorption of inorganic phosphate by polyethylene bottles, samples storage condition and the pre-treatment of samples and bottles have been discussed. Experiments should that the concentration of phosphate does not change within 24 h, of distilled water solution containing phosphate and phosphote was quickly adsorbed on bottles. The phosphate in seawater samples would be lost very quickly. Therefore, in general, the polyethylene bottles should not be used for the storage of phosphate. The rate of changes of phosphate would go down by adding 0.3%v/v chloroform into the samples. The changes in phosphate concentration were less in the 62 days storage at -25°C and the effect was still good for the samples with chloroform. Experiments also showed that the bottles treated with distilled water solution or seawater containing higher phosphate concentration could resist the decrease of the phosphate in samples.