

## 对虾养殖中的水环境保护剂(II)\*

### PROTECTING MATTERS OF WATER ENVIRONMENT USED IN SHRIMP CULTURE

张伟权<sup>①</sup>

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

#### 5 钢渣(Steel Dreg)

炼钢炉渣是炼钢厂平炉的副产品,外观深灰色或褐黑色,含有多种金属氧化物。本品遇水后溃解,其浸出液呈碱性。主要成份为氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化亚铁( $\text{FeO}$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ ,即生石灰)和三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )等。其中氧化铁的含量通常占 25% 左右。

炉渣常用来作为水产养殖中的池底改良剂。优点是能够氧化和消毒海水,还可以快速消除池底硫化氢的毒性影响。其作用原理为:(1)通过氧化钙的作用消毒海水;(2)一部分含氧化合物入水后释放出氧,有利于饲养生物的生长;(3)氧化铁在水中与有毒的硫化氢反应成无毒、不溶于水的硫化铁沉淀( $\text{FeO} + \text{H}_2\text{S} \uparrow \rightarrow \text{FeS} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ )等等。

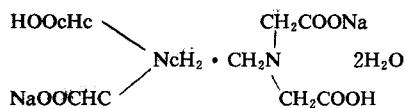
由结果可以看出,甲、乙两组原来的  $\text{H}_2\text{S}$  浓度分别为 0.098 4 和  $3.458 \times 10^{-6}$ (乙组已接近对虾致死浓度),投药后分别下降到 0.015 和  $0.200 8 \times 10^{-6}$  以下(进入安全浓度),说明炉渣在降解  $\text{H}_2\text{S}$  毒素方面的效果是十分明显的。

必须指出,由于炉渣所含的化学成份比较复杂,特别是  $\text{CaO}$ (生石灰)的含量常高低不一。养成期内盲目投放有时会给虾类带来损害。解决这一矛盾的最好办法,是先将钢渣用淡水化开(钢渣遇水后松涨、溃裂、氧化钙析出),然后将冲洗干净后的黑色剩留物(硅酸铁、氧化铁)按每  $\text{m}^2$  黑化区 1.5~1.8kg 的用量均匀撒布。

#### 6 EDTA 钠盐(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid Disodium Salt)

本品为粉末状结晶,白色,较难溶于海水(但易溶于

加热的淡水),分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,分子结构为:



EDTA 二钠盐是迄今所知络合重金属离子能力最强的药物之一。对虾养殖过程中,如果水体中出现过量的有毒重金属离子,使用 EDTA 二钠盐即可迅速、有效地降解它们的毒性。目前本品已经广泛应用于水产养殖中,并且被公认为是一种见效快、作用力强、使用安全的优质水环境保护剂。

EDTA 二钠盐是通过螯合反应,起到保护水质作用的。已有的知识表明,一种螯合剂的螯合强度往往与其螯合对象的离解度(或者稳定常数)有关。换句话说,离解度越大(稳定常数越小),所形成的螯合物就越不稳定,其所螯合的对象,也就越容易被其他金属离子所代替。而新形成的螯合体在遇到稳定常数比它更大的金属离子时,又会出现新的置换(代替)。

钠的稳定性最差(稳定常数为 1.7),而汞的稳定性最高(稳定常数为 21.8)。其顺序依次为铜>镍>铅>镉……钠。亦即 EDTA 钠盐在水体中和上述任何一种金属相遇时,后者即可以从螯合结构中置换出钠离子并形成新螯合体(例如 EDTA 钠盐遇镉离子后,变成 EDTA—镉盐,后者又可被铜所代替,形成 EDTA—铜盐等等)。由于绝大多数重金属在高浓度条件下,对水生动物都是有毒的,许多重金属即使是  $1 \times 10^{-6}$  的浓度就能使它们致死。通过上述螯合置换反应,可以有效地减少它们在水中的数量,从而降解其毒性影响。以上即为 EDTA 二钠盐改善水质条件的原理。

\* 对虾养殖中的水环境保护剂(I)见本刊 1993, No. 2。

① 张伟权研究员为本刊编委

尽管如此,由于商品 EDTA 二钠盐的价格较昂贵,大面积使用尚受限制,目前多用于育苗和亲虾越冬,用量以水体内有毒金属离子的含量多寡而异,一般为  $2 \sim 10 \times 10^{-6}$ ( $35 \times 10^{-6}$ 以内为对虾的安全浓度)。

## 7 活性碳 (Activated Carbon)

化学过滤中,活性碳的作用已广为人知。所谓化学过滤,就是在分子级状态下借助吸附作用或直接借助化学分离或氧化作用,把溶解的有机质和氮、磷等化合物从培养水体中清除出去。

活性碳通常是用纤维质材料,诸如木材、椰壳或者核桃壳等经碳化加工而成,具有极强的吸附能力。其作用效率的高低,取决于颗粒内可供吸附有机分子的空隙总表面积。据有关文献报导,优质粉状活性碳,每 0.5kg 的吸附面积可高达几十万  $m^2$ 。活性碳不但能清除养殖水体中的胶体和悬浮体,而且还能够有效地清除难以除去的溶解态有机物质。其吸附量可达本身重量的 20~30% (Weinberger, 1966)。

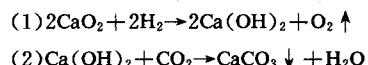
国外有关报告中提出的活性碳清除废水污物的观察资料。表明,活性碳既是一个很好的机械过滤材料,又是效率极高的化学过滤材料。有人认为,处理海水中硝酸盐和 COD 的降低,还由于碳面上细菌的生物性矿化和脱氮作用所致。因此活性碳还兼有生物过滤的作用。

pH、水温、溶解有机物的浓度、碳粒大小和与水接触时间长短等,都能直接和间接地影响活性碳的吸附效率。提高水温对增加活性碳的吸附效率有利。接触时间越长,总的吸附量就越大。活性碳与其他大多数吸附剂一样,有一定的使用期限。也就是说,当它进入饱和状态后,将不再起净化水质的作用。但也有不同的看法。当活性碳丧失了吸附能力后,微生物在碳料上的活动仍在继续,可将一部分有机物分解、排出。确定活性碳是否需要更换的标志是测定水体内有机质含量。如果水中其含量明显增高,则说明活性碳已经老化(一般水质条件下,3 个月内可连续使用)。活性碳作为水环境保护剂,具有一定优越性。但大面积海水处理的难度较大,原因是成本较高(一次性消耗),目前只适用于育苗和封闭式净化系统等小型生产上。

## 8 过氧化钙 (Calciumperoxide)

为白色或淡黄色结晶性粉末。化学式为  $\text{CaO}_2$ ,但粗品常结晶( $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ),因此其有效成分大约只占  $1/3$ 。本品是过氧化钠和钙盐溶液相作用后的产物,无臭,几乎无味、硬度不大,25℃时比重为 2.92。易潮解,

但微溶于水,遇酸(如硫酸)后则产生过氧化氢(双氧水)。过氧化钙的化学性能不十分稳定,入水后能缓慢释出氧和氢氧化钙(即消石灰),后者与  $\text{CO}_2$  相遇后变成  $\text{CaCO}_3$  沉淀。因此兼有供氧、杀菌、缓酸毒(包括消除  $\text{CO}_2$ ) 和平衡 pH 值的作用(见石灰一节)。其化学反应式为:



由上述反应式(1)可以看出,每 2mol 的  $\text{CaO}_2$ ,入水后可以生成 1mol 的氧。亦即每公斤不含水纯品可以生成 222g 氧或者相当于 155.4L 体积的氧(每 mol 气体物质在 25℃,一个标准大气压条件下的体积为 22.4L)。但由于本品微溶于水,因此释氧反应是缓慢进行的。据有关资料报道,水温 20℃时,每 kg  $\text{CaO}_2$  可以连续放氧达 200d 以上,40℃时 60~70d,特殊情况下(例如高温和水质极差)也可以放氧 1~2 个月。过氧化钙与枸橼酸、苹果酸或硫酸铝等合用,则生氧速度明显加快。对虾养殖生产中,作为环境保护剂时,本品的有效投放量一般为 50kg(非应急用量)。此外尚需注意,过氧化钙是氧化剂,因此最好不要与药饵或者维生素 C 等还原性营养物质混用,否则将会导致失效。

## 9 草木粉 (Grass Powder)

利用投放含碳、氮比高的植物,像稻麦秆、碧糠玉米秸等,以提高养殖水环境质量的做法鲜为人知。尽管这种方法的即时效果不如其他药物来得明显,但是其实用性则毋庸置疑。高密度对虾养殖过程中,池底会累积大量残饵、粪便和浮游动植物的尸体,这部分物质主要成份为有机态氮,它们是日后败坏底质,产生氨氮和各类有害物质(象  $\text{H}_2\text{S}$ )的基础,并且使池底缺氧、变黑和发出恶臭,严重时能导致对虾大批死亡。养殖池内添加适量的植物残渣,一方面可以加快含氮有机物的分解速度,同时还可以使氨类等有毒物质在细菌的作用下迅速转移。众所周知,养虾池内含氮和非含氮有机物在细菌的矿化作用(Mobilization)下会逐渐分解,其最终产物为氨、碳氨基胺(Amine)、二氧化碳、硫化氢、硫醇、甲烷、有机酸(如羧酸类)和水。其中氨和  $\text{H}_2\text{S}$  等已知对养殖虾类有明显的致毒作用。正常条件下(有氧条件下),氨氮可以通过细菌的固定作用(Immobilization)重新转化为菌体蛋白质,或者经硝化作用转化为亚硝酸和硝酸。但前者对动物也是有毒的,它们的转化要靠植物的同化或者(在缺氧条件下)通过厌氧细菌的脱氨作用,变为氧化氮

(NO<sub>2</sub>)和氮分子逸入空气中才能完成①。

对虾养殖池内,含氮有机物的转化有如下特点:

(1)对虾收获后,底质暴露在空气中,这时候硝化细菌大量繁生,由于它们的作用,当年覆水底土内积累的大量氨氮迅速转化为亚硝酸和硝酸,氨氮数量急剧下降;

(2)养殖初期,池内进水,好氧分解细菌开始繁殖,这部分细菌的活动会使含氮有机物(残饵、粪便等)迅速分解,氨氮含量急速上升;

(3)养殖中期,由于好氧菌群的分解活动,消耗了池底大量氧气,使底层水环境处于严重的缺氧状态,厌氧细菌得到了大量繁殖的机会,有机质转为缺氧分解,硝化细菌的活动受到遏制,如果这时候氧气供应不及时,则氨氮浓度继续增大,硫化氢等有毒物质外析,底质很快腐败。相反,如果底质供氧及时,则氨氮可以转化为硝酸,后者在另一部分厌氧细菌的脱氨作用下,迅速转化为氮气和氧化氮逸入空气,使池底转劣为安。

可见对虾养殖过程中,细菌的硝酸-脱氨活动起着举足轻重的作用。值得提出的是,行使上述脱氨作用的厌氧细菌对pH值比较敏感,通常中性或者碱性条件下,它们能够发挥的效率最高。另一个十分重要的事实是,微生物在进行分解活动时必需消耗碳源,也就是说碳氮比对无机氮的释放速度有显著的影响。据台湾廖先鸿(1990)报道,黄豆粉的碳氮比较小(5.3:1),矿化后会累积大量的氨氮,而养殖池内加入稻秆后(碳氮比16:1)氨氮的累积量就会下降。对这种现象的解释是,碳受质高时,能刺激微生物的活力,加速固定作用,以无机氮构成其身体成分的缘故。

了解到上述不同阶段养虾池内的氨氮消长规律和微生物的作用后,人们就可以采用适当措施,定期净化底质。具体做法是:(1)收虾后尽可能地排尽池内积水,让池底充分暴露在空气中(目的是在有氧条件下,通过硝化菌的作用,迅速将池底累积的氨氮转变为硝酸);(2)养虾池进水后,池底表层会逐渐变为缺氧状态,原来封存于底土中的硝酸在厌氧菌的脱氨作用下,转化成氮和氧化氮逸到空气中,含氮有机质则分解为氨氮,此时适当的换水可以激活各类细菌的协同作用,使池底含氮量迅速下降;(3)养殖过程中,由于不断投饵,池底含氮有机物的数量增大,加上缺氧等原因,矿化和硝酸脱氨作用靠厌氧细菌完成。在连续进行排水和进水措施中,池内撒放石灰( $4\sim7\times10^{-6}$ )可增加细菌的作用速度(细菌的繁殖需要碱性条件),使有机氮的减少变快,但此时底土中的碳源已经耗尽,如果能适时添加碳氮比高的植物残渣,像稻麦秸粉或者砻糠粉等。则可再度刺激细菌

的活力,使池底还原层内氨氮含量再次减少。

由此可见,养虾池内定期排、进海水,投放石灰和稻等,是养殖池水环境保护的一项必要措施。

## 10 茶籽饼(Teacake)又称茶粕

是山茶科植物油茶(*Camellia* sp)种子榨去油质后,剩下的渣滓。其有效成分皂角甙(Saponin)的含量占10~15%。皂角甙是一种溶血性的鱼类毒杀剂,能够选择性地杀死鱼类(愈是凶猛鱼类的毒杀效果愈好),但是对虾类的毒性较小,据作者等试验(1984),茶籽饼药性持续期短,只有几天其毒性即可通过生物降解而消失。此外,低剂量的茶籽饼( $5\times10^{-6}$ ),可以促使对虾蜕皮,其残渣还有肥水的作用。

使用茶籽饼时要先作烘干、粉碎处理,然后用海水浸泡一昼夜,使皂角甙充分溶出,再按需要量全池泼洒(废渣可一同泼入池内)。

值得注意的是,本品用于中期清池(即带虾清鱼)时的用量因盐度高低而有很大差异。海水的盐度越高,药液的毒杀效力越大;反之则越小。通常盐度在20~30时,每亩养虾池面积的投放量(平均水深1.5m时)10kg即够(相当于 $10\times10^{-6}$ );盐度20以下时约需20~25kg( $20\sim25\times10^{-6}$ ),才能起到彻底消灭大型鱼类的作用。

茶籽饼除了能够有效地清除鱼类外,对池内出现的其他生物,也有不同程度的致毒效应,其毒性程度大体为:鱼类>多毛类>双壳贝类>浮游生物。例如盐度34上下,用药浓度为 $15\times10^{-6}$ 时,沙蚕便出现不安,超过上述浓度时,大部分个体死亡。因此带虾清鱼时,为了保证池内基础饵料生物免遭覆灭,上述海水浓度下,茶籽饼的用量一般不要超过 $10\times10^{-6}$ 。

此外尚需注意:泼洒茶籽饼后,海水中的溶解氧含量会有下降。因此,投药最好在晴天有风的时候进行。这种做法的好处是溶解氧可以得到补充,还可以借风力使药液均匀分布全池。

## 11 其他

除以上所述的常用水环境保护剂外,能够改善水质环境,促进养殖对象健康成长的物质还有腐植酸、腐殖酸钠、煤矸石以及过氧化氢等,限于篇幅,在此不一一赘述。

① 氮还可以通过挥发作用直接从水中逸出,此时的氨氮浓度必须很高,pH值也必须在8以上。