

海水养殖封闭性水体缺氧状态的初步探讨*

陈佳荣 吴友义

(厦门水产学院)

为了夺取养殖业的高产,必须控制和改善水产生物的养殖环境,特别是对于高密度养殖的封闭性水体和培养孵化幼苗的水体,水质的维持和管理尤为重要,而水体的溶解氧状况则是水质维持管理的首要问题。

溶解氧含量(以下称为D.O.)不但直接关系到水生生物的呼吸,而且由于氧具有较强的氧化能力,与海水中其它氧化还原电位相比,氧含量的变化幅度较大,电位较高,其含量大小,直接影响到其它变价元素的存在形式。因此,一旦水体中D.O.下降或消失,将导致水质化学状况的一系列急剧变化,进而危及水生生物的生存和生长。

本文就封闭性水体(enclosed water body)在养殖过程中缺氧状态的产生、水质化学状况的变化以及缺氧状态的消除作初步探讨。

采用的分析方法为:

D.O.——Winkler法^[1];

pH——pH S-2A型直读酸度计;

NO₃-N——锌-镉还原,重氮-偶氮比色法^[1];

NO₂-N——重氮-偶氮比色法^[1];

NH₃-N——次溴酸盐氧化,重氮-偶氮比色法^[2];

PO₄-P——磷钼兰(SnCl₂)比色法^[1];

COD——碱性高锰酸钾-硫代硫酸钠法^[3];

S²⁻——N,N'-对氨基二乙基苯胺比色法^[2]。

一、封闭性养殖水体缺氧状态的产生

1. 缺氧状态的产生

人工养殖的封闭性水体的生物密度一般比天然海区大得多,为了探讨该类水体缺氧状态产生的主要原因,我们模拟了海水养殖场养蟹池的条件,在水深为0.5米、蓄水量为1.5米³的两个敞开池中进行实验,A池蟹放养密度为4只/米³,B池不放养作为空白对照。放养之前两池的水质相同(S=25.3‰,D.O.=5.9mg/L,t_w=26—27℃),经过40小时的实验,D.O.和化学耗氧量COD的变化如图1。

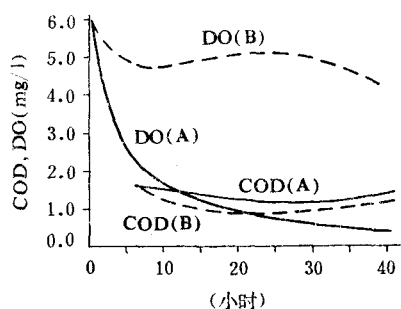


图1 养蟹池中D.O.和COD的变化

从图中看出,A池蟹的呼吸耗氧在20小时后使D.O.下降至1mg/L以下,40小时后降至0.3mg/L,D.O.几乎全被耗尽;而B池在40小时内D.O.仅略有波动,一直保持在4mg/L以上。而A、B二池COD在40小时的变化幅度均不超过0.7mg/L,有机物耗氧并不太大。由此可见,在具有一般有机负荷的封闭性养殖水体中,水生动物呼吸耗氧是造成水体缺氧的主要原因。

* 龙海县锦江渔牧业公司兰映青、林小玲和厦门水利局胡小恬等同志参加部分实验。

1) 国家海洋局编,1979.海洋调查规范,III-42,46页。

2) 山东海水养殖研究所,1979.海水养殖(2):5-12。

3) 国家海洋局编,1978.海洋污染调查规范,水质分析。

因素, 虽然 A、B 二池均为敞开体系, 空气中氧的溶解和藻类光合作用均会增氧, 但实验表明, 在试验条件下, 溶解增氧和光合作用增氧远不足以弥补水生动物的强烈耗氧。

2. 水生动物的耗氧速率

为了解水生动物的呼吸耗氧速率, 我们测定了夏季东方对虾和不同季节中国蟹的耗氧速率, 实验是在密闭的水族箱中进行, 采用水密以防止水体与外界空气接触。

(1) 对虾的耗氧速率: 实验采用平均体长为 10.1 厘米、体重为 12.1 克的东方对虾, 养殖密度为 19 尾/米³, 于夏季 ($t_w = 26^\circ\text{C}$) 进行, 实验结果其耗氧速率与 D.O. 的关系如图 2 所示: 当水体 D.O. $> 4.0\text{mg/L}$ 时, 其平均呼吸耗氧速率为 $13.7\text{mg/小时}\cdot\text{尾}$, 并基本保持不变; 对虾相当活跃 (4.0mg/L 称为“上限点”, 以 A 表示), 当 D.O. 在 $2-3\text{mg/L}$ 时, 随着 D.O. 的下降, 其平均呼吸耗氧量急剧下降至 $7\text{mg/小时}\cdot\text{尾}$ 以下, 对虾行动迟缓; 当 D.O. 继续下降至 1.3mg/L 时, 对虾死亡 (1.3mg/L 称为“窒息点”, 以 B 表示), 此时若在该水体放入活泼对虾, 也会迅速窒息死亡。

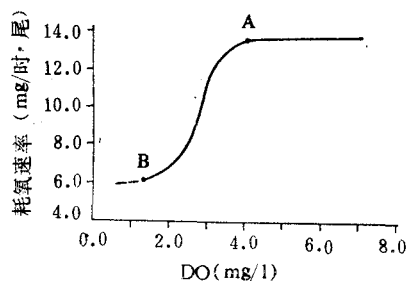


图 2 对虾耗氧速率与 D.O. 的关系

从图 2 可以看出: 当 $\text{D.O.} > \text{A}$ 时, D.O. 足于提供对虾呼吸的需要, D.O. 对对虾的活动不起限制作用, 可称为“自由区”; 当 D.O. 处于 A、B 之间, 此时 D.O. 虽能满足对虾的基础代谢, 但其活动能力受 D.O. 的限制, 可称为“受限区”; 当 $\text{D.O.} < \text{B}$ 时, D.O. 已不足以维持对虾的生命活动, 出现窒息死亡, 称为“死亡区”。在对虾养殖中, 必须使水体 D.O. 保持在“自由区”范围, 倘若 D.O. 处于“受

限区”, 虽然对虾不至于死亡, 但较低的耗氧速率意味着代谢减慢, 从而导致疫病增多、生长受阻、饵料系数增大。

(2) 蟹的耗氧速率: 不同季节中国蟹的耗氧速率见图 3。从图中看出: a. 夏秋高温季节蟹的耗氧速率较冬春低温季节大。例如 D.O. 均为 4.0mg/L 时, 夏秋季节耗氧速率为 $250-350\text{mg/小时}\cdot\text{只}$; 而冬春季节则为 $50-80\text{mg/小时}\cdot\text{只}$, 相差竟达 4-5 倍。由于夏秋高温季节耗氧速率大, 水体容易出现缺氧状态。b. 耗氧速率随 D.O. 的下降而逐渐下降, 但与对虾比较, 不存在明显的“自由区”, 且蟹的窒息点一般在 0.5mg/L 左右, 比对虾低得多; 在这样的低氧水体中, 若放入活泼蟹, 也还可能存活一段时间, 不至于立即窒息死亡。c. 个体越大, 耗氧速率越大。夏秋季节比起冬春季节, 由于个体差异引起耗氧的差别更为显著。

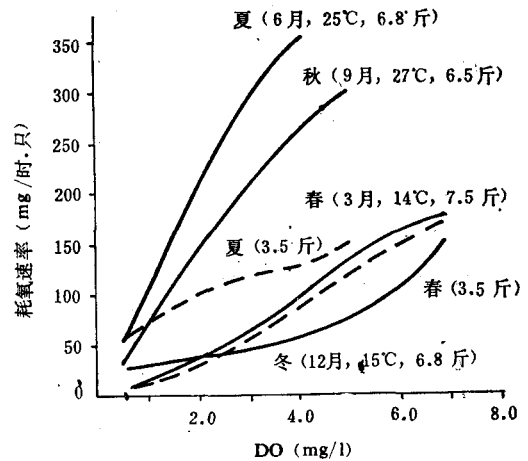


图 3 蟹的耗氧速率与 D.O. 的关系

二、缺氧状态下水质化学状况的变化

海水中 D.O. 的变化势必引起水质化学状况的一系列变化。为了弄清这些变化, 我们在密闭系统中测定水体 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、pH、 S^{2-} 和 COD 随着蟹耗氧过程变化的情况, 实验水体 $S = 25.3\%$ 、 $t_w = 72^\circ\text{C}$ 、养殖密度 4只/米^3 , 历时 105 小时。根据

实验结果,水质化学状况的变化可归纳为三个过程。

1. 呼吸脱氧过程 (见图4. A)

由于需呼吸耗氧,水体D.O.急剧下降,经7小时后,D.O.降至1mg/L以下;20小时后,水体处于无氧状态。在这一过程中水体酸度增大,pH由7.9降至7.3以下,显然这是由于需呼吸作用导致水体二氧化碳含量增大的结果。

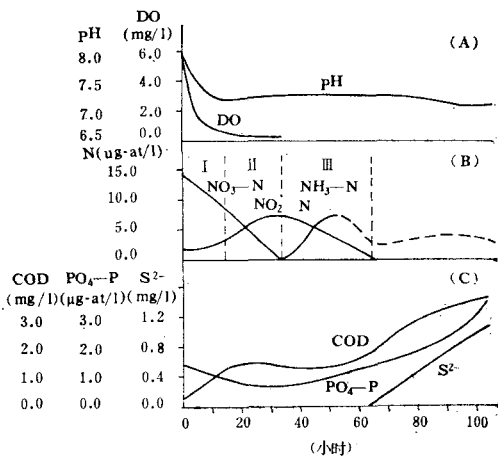
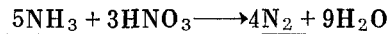
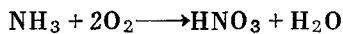


图4 缺氧水体化学要素的变化

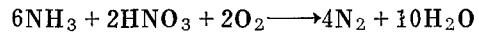
2. 反硝化过程 (见图4. B)

在水体缺氧的条件下,借助脱氮菌的作用,有机物以 NO_3^- 、 NO_2^- 作为受氢体而被继续氧化,生成 N_2 和 N_2O 的过程称为反硝化过程。关于天然海区中反硝化作用,Redfield等(1963)^[5]、Richards(1965)^[6]以及Deuser(1975)^[3]都有过报道。根据实验结果,反硝化过程可根据 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 NH_3 -N的变化特征分为三个阶段。

第一阶段(0—14小时):这一阶段的特点是 NO_3^- -N明显下降,而 NO_2^- -N含量基本保持不变, NH_3 -N未检出。在这一阶段中,由于生物呼吸耗氧,D.O.下降,所以水体的硝化作用停止,而在脱氮菌的参与下,反硝化过程开始,由于需的代谢物中含有 NH_3 和含氨基化合物,而实验测定 NH_3 -N未被检出,所以估计这一阶段的反硝化作用采取如下形式



总反应:



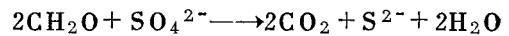
第二阶段(14—32小时):其特点是 NO_3^- -N继续减少至完全消失,而 NO_2^- -N逐渐增大并达到最高值。在这一阶段中,氧已基本耗尽, NO_3^- 作为受氢体被有机物(以 CH_2O 表示)还原

$2\text{NO}_3^- + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NO}_2^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 生成 NO_2^- ,因此 NO_2^- -N能积累到相当的浓度。

第三阶段(32—64小时):在这一阶段中, NO_3^- 已基本耗尽,而 NO_2^- 作为受氢体被有机物进一步还原,其浓度逐渐减小并最后消失,而 NH_3 -N则由于氧和 NO_3^- 的消失逐渐被积累,其浓度出现增大的趋势。

3. 硫酸盐还原过程 (见图4. C)

许多资料表明,当水体无氧且所有的 NO_3^- 、 NO_2^- 耗尽后,便有硫酸盐被还原产生 S^{2-} 的过程发生:



我们的实验也证实了这一过程,实验62小时后,几乎在 NO_2^- 消失的同时出现 S^{2-} ,其含量约以 $0.025\text{mg/L} \cdot \text{小时}$ 的速率均匀增加,至105小时其浓度达 1.08mg/L 。

水体的缺氧状态,除出现上述过程外,还伴随着其它一些化学变化,例如由于氧化还原电位的下降,水体出现还原性环境,导致有机物质 PO_4 -P和 NH_3 -N的堆积,从图4. B, C中可以看出水体中COD、 PO_4 -P和 NH_3 的上升,至于 S^{2-} 出现后 NH_3 -N的下降,估计是由于在测定中 S^{2-} 的干扰。

三、缺氧状态的消除

为了解缺氧状态的消除过程,我们测定了水体缺氧状态的自然消失速率和人工增氧后水体有毒物质的消除速率,其实验结果分述如下。

1. 缺氧状态的自然消失

水体缺氧状态的自然消失,是指排除对水体氧含量可能产生影响的生物和化学因素后,

又未采取人工增氧措施, 仅依靠水体表面氧的溶解作用使缺氧状态消除的过程。

实验水体的水质条件, $S\%_0 = 25.7$, $t_w = 28^\circ\text{C}$, $D.O. = 0$, $S^{2-} = 2.3\text{mg/L}$, 水深为50厘米。实验定时分别在3、16、32、46厘米等四个水层采样, 测定 $D.O.$ 和 S^{2-} , 其结果如图5所示。从图中看出: $D.O.$ 和 S^{2-} 的分层明显。垂直变化梯度较大, 这表明空气中氧的溶解以及水体中氧分子和 S^{2-} 的扩散是十分缓慢的, S^{2-} 的消失速率和氧的增大速率极低。

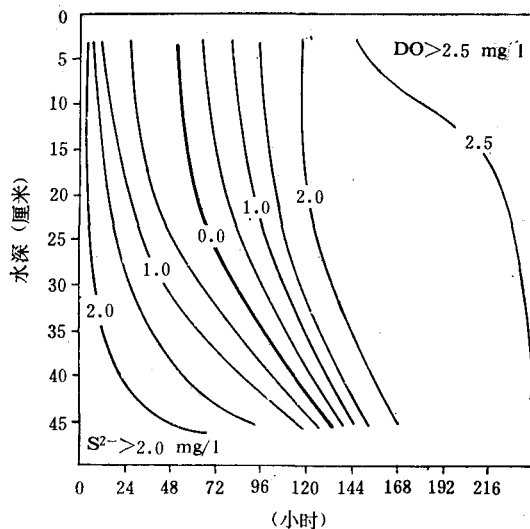
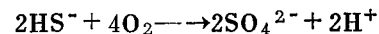
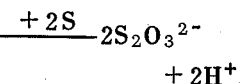
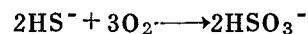
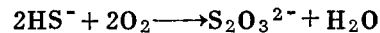
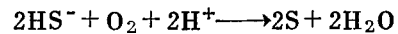


图5 缺氧水体 S^{2-} 和 $D.O.$ 随时间的变化

表层水(3厘米水层处)经48小时 S^{2-} 才消失, 出现溶解氧; 而底层水(46厘米处)3天后 S^{2-} 仍为 2.0mg/L 以上, 直至6天后, 整个水体的 S^{2-} 才完全被消除。

2. 水体混合增氧后 S^{2-} 的氧化速率

海水中 S^{2-} 可能氧化成为一系列价态不同的硫的化合物或单质硫:



关于海水中 S^{2-} 与氧反应的速率, 国外许多学者研究结果不一, Skopintsev等(1961)^[6]认为反应服从一级反应, 但初始氧浓度较大时, S^{2-} 氧化的耗氧量较高, 当 O_2/S^{2-} 等于1:2时, 室温下 S^{2-} 氧化的半衰期为60—70小时; Östlund等(1963)^[4]测得海水 S^{2-} 的氧化也服从一级反应的动力学方程, 但其半衰期为17分钟, 二者差异甚为悬殊。

我们的实验是把水温均为 $27-28^\circ\text{C}$ 、 $S = 25.7\%$ 的含 S^{2-} 的缺氧海水和含氧量较高的海

海水中 S^{2-} 与 O_2 的氧化速率表

反应初始		反应时间 (分)	S^{2-} 含量 (mg/L)	D.O. (mg/L)	反应速度常数 K(分 ⁻¹)	半衰期 $T_{1/2}$ (分)
O_2/S^{2-}	pH					
2.4	7.9	0	1.32	3.18	0.045 } 平均 0.044 } 0.040 0.036 } 0.034 }	17.3
		30	0.34			
		50	0.15			
		70	0.12			
		90	0.06			
		100	0.00	2.23		
7.9	7.5	0	0.40	3.17	0.035 } 平均 0.037 } 0.035 0.035 } 0.032 }	20.0
		20	0.20			
		40	0.09			
		60	0.05			
		80	0.03			
		100	0.00	1.41		

水按不同比例混合,使 O_2/S^{2-} (W/W) 分别为2.4和7.9,然后按一定的时间间隔测定水体中 S^{2-} 的浓度,并按一级反应的公式

$$\left(K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \right)$$

计算反应的速度常数 K 和半衰期 $T_{\frac{1}{2}}$,反应是在密闭的棕色瓶中进行,其结果列于表中。

从表中可以看出,无论是采用不同的时间间隔或不同的 O_2/S^{2-} 比例,由公式求得 的反应速度常数 K 均相当接近,这意味着在实验条件下, S^{2-} 的氧化反应接近于一级反应。从 S^{2-} 氧化的耗氧量来看, O_2/S^{2-} 越高,单位 S^{2-} 的耗氧量也越高,这同Skopintsev等的实验结果是一致的。他认为 S^{2-} 的氧化分两步进行,先氧化为单质硫,再氧化为硫酸盐, O_2/S^{2-} 较低的水体有利于 $S_2O_3^{2-}$ (主要是 $S_2O_3^{2-}$)的形成,只有当氧含量较高时才产生 SO_4^{2-} ;但从反应速率来看,我们通过实验结果计算得出

的 S^{2-} 氧化的半衰期为20分钟,与Skopintsev等的测定结果(60—70小时)相差甚远,而与Östlund等的结果(17分钟)则十分接近。

实验结果表明,在实验温度下,作为缺氧状态主要特征的 S^{2-} ,其氧化速率是相当大的,因此,只要采取切实有效的增氧措施,水体的 S^{2-} 可被迅速氧化。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍主编,1965.海水分析化学.科学出版社,68—177页。
- [2] 上海市卫生防疫站编,1976.环境保护检验,58—59页。
- [3] Deuser, W. G., 1975. *Chemical Oceanography* 3: 1—35.
- [4] Östlund, H. H. et al., 1963. *J. Geophys. Res.* 68: 3995—3997.
- [5] Redfield, A. C. et al., 1963. *The Sea*, 2: 26—77.
- [6] Richard, F. A., 1965. *Chemical Oceanography* 1: 611—644.

PRELIMINARY STUDIES ON OXYGEN-DEFICIENCY IN THE ENCLOSED SEAWATER BODIES FOR AQUACULTURE

Chen Jiarong and Wu Youyi

(Xiamen Fisheries College)

Abstract

Oxygen-deficient condition, variation of water quality and elimination of oxygen-deficient condition during the breeding season of prawns and horseshoe crabs are studied.

Along of the disappearance of D.O., the consumption of NO_3^- and NO_2^- and the gradual accumulation of NH_3 , H_2S appeared rapidly about 62 hours later.

Rather slow was the natural renewal speed of oxygen-deficient condition in the static water bodies. However, with an initial concentration of 1.34mg S^{2-}/L and 3.18mg O_2/L in seawater bodies, the reaction was of first order with respect to S^{2-} and had a specific rate constant of 0.04/min. at 27°C and pH 7.9 ($S=25.7\%$), the half-life period was about 20 min.