

对虾养殖中的水环境保护剂(I)

张伟权^① 于琳江

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071) ·

对虾养殖中, 水环境保护剂(Protecting matters of water environment)的利用已引起国内外的重视。水环境保护剂是指: 能够改善养殖水环境、并促进养殖对象正常生长和发育的一切物质。包括化学合成物、矿物和天然有机物等。它的作用, 可以归纳为以下几个方面: 1. 净化水质和改良池底; 2. 抑制池内有害生物的滋生; 3. 增强养殖对象的体质等等。尽管目前有关这方面的报道尚少, 但其实用性则不容低估。现有的知识表明, 水环境保护剂对病原微生物一般不具直接的杀伤作用(只有少数例外), 但是适量投入后, 可以达到防病的目的。加上它们还具有不污染环境、价格低廉和使用方便等特点, 因此已经开始应用于对虾育苗、养成和越冬等生产环节。本文就其品类和用法等进行初步介绍, 目的是借此引起共识, 为发展我国对虾养殖事业薄尽微力。

1 生石灰(Lime)

又称氧化钙(CaO), 遇水后能释放出大量热能($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Q}]$)。集中投放时可以起到杀菌作用。此外, 石灰还能与某些金属, 如铜、磷、锌、铁等结合, 从而减弱它们在水体内的毒性影响。

生石灰遇水后形成的氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 又名消石灰, 为碱性消毒剂, 兼有杀菌、中和池内酸毒和促进池底厌氧菌群对有机质的矿化等作用。消石灰之所以能够杀菌, 主要是氢氧化钙能够快速溶解细菌蛋白质膜, 使其丧失活力的缘故。但是这一作用的时间通常很短, 特别是当水体中有较高浓度的二氧化碳(CO_2)存在时, 则更为如此。

众所周知, 消石灰遇到 CO_2 后会变成碳酸钙(CaCO_3)。其反应过程为: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。上述反应式中出现碳酸钙是石灰系列中的最终产物。

习惯上称它为熟石灰或者农业石灰。它是一种比较理想的海水缓冲剂, 能够调节海水 pH 值, 防止养殖池水向碱性或者酸性方向发展。例如当养殖水的酸度逐渐升高时(H^+ 增加), 碳酸钙便与游离 CO_2 和水反应而溶解, 形成钙离子和酸式碳酸离子($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$), 后者与 H^+ 结合, 使 pH 不再向酸性方向发展; 相反, 如果池水的碱度变大时(OH^- 增多), 上述反应式就向相反方面进行, 即钙离子与酸式碳酸离子结合, 变成碳酸钙沉淀, 并释放出氢离子, 释出的 H^+ 与 OH^- 结合, 防止 pH 向碱性方向变化。

综上所述, 对虾养殖生产中, 利用生石灰, 不但可以起到杀菌、防病、调节海水酸碱度, 降解重金属的毒性, 并且还兼有促进有机质矿化和改良池底等功能。

目前利用石灰进行病原体抑制和养殖水环境保护, 已经为各地养虾者所公认。通常清池消毒时(收虾后或放苗前), 生石灰的撒放量为 $100 \sim 150\text{kg}/\text{亩}$ (1 亩 = 666.6m^2 , 下同); 带虾消毒水体时, 撒放浓度为 $5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$, 连续 3d。

使用生石灰处理养殖环境时, 要考虑池底土壤和原池水的酸碱度。酸性池(例如我国南方红树林带和酸土区), 投放量可适当增加; 而碱性池(北方盐碱土区)的投放量则不宜过大。

2 沸石(Zeolite)

是一种含碱金属或碱土金属的铝硅酸盐矿的总称。多为白色、粉红色, 有时也见红色或棕色, 软质(硬度 $2 \sim 5.5$)有玻璃或者丝绸光泽(钠/钙沸石为代表), 偶尔也有呈珍珠光泽的(浊沸石, 杆沸石为代表), 包括: 钠沸石、钙沸石、方沸石、束沸石、菱沸石、片沸石等 30 余种。我国河北、内蒙、山东省和青岛地区等都有生产。沸石中

^① 张伟权研究员为本刊编委。

含有硅、铝、铁、锰和钾、钠、氧等多种元素(表1)。本类矿石其颗粒内有很多大小均一的空隙和通道,直径随品类而异。例如斜方沸石的孔道断面有 $19.3\text{\AA}$ 、 $22\text{\AA}$ 和 $31.7\text{\AA}$ 3种($\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$)。而日本产 Mordenzei 商品沸石每立方厘米所含的孔道竟可达 4×10^8 个之多。

沸石具有特殊的物理和化学性质,用途十分广泛。目前国外在医药卫生、环境保护、工农业生产和家庭生活中已普遍使用。常见于都市下水道粪尿、核电站废水处理,有害气体分离、肠胃解毒、衣柜吸湿、冰箱和厕所除臭和硬水软化等。水产养殖中,沸石能有效地改良水质和保护池底环境,因此有“净水石”之美称。其优点可以归纳为以下几点。

2.1 对氨氮(NH_4^+-N)、有机质和重金属离子有明显的吸附和选择性离子交换能力

沸石含有丰富的可交换性盐基(钾盐、钠盐和钙盐)和众多的孔道。因此可以大量吸附各类有机腐化物、细菌和由生物矿化产生的氨氮、甲烷和二氧化碳等有毒物质。有人报告,纯斜方沸石铵离子(NH_4^+)的吸容量可高达 38.9×10^{-3} 。当水体中氨氮浓度超过养殖水体允许的浓度两倍时(我国规定最高浓度为 0.6×10^{-6}),每升海水中只要投入16mg沸石即可保证对虾的安全。这种氨氮浓度的降低,还可以利用来遏制单细胞赤潮生物的过度繁殖,促使池内生态系统维持相对平衡。

2.2 能够有效地降解池底 H_2S 的毒性影响

沸石成分中含有多种金属氧化物。其中氧化铁等与 H_2S 相遇后会变成无毒的硫化铁沉淀,从而起到保护池底环境的作用。

2.3 调节水体pH值

沸石中CaO的含量有的很高(例如朝阳沸石的CaO含量可达9.3%,称为钙质沸石),释放后能与 CO_2 等发生一系列反应(见石灰一节),使pH保持稳定。

2.4 增加水体中的溶解氧(DO)

沸石内部众多的空隙和通道,可吸收临界分子直径为2.9的 O_2 。以丝光沸石为例,它对空气中 O_2 的饱和吸收量为18.73mg/g。当沸石撒布于池水中时,沸石所吸附的空气即被排入水中,从而增加了水体中的溶解氧(DO)。

对虾养殖中作为水环境保护剂时,沸石的常用量(指100~150目粒度)一般为20~35kg/亩。严重污染池底(积水处)为50~500kg/亩。上述剂量可以多次连续使用,撒布区以池底黑化较重或者虾群集中处为主,但不要与化肥或者治病药物混用。

除了作为养殖用水环境保护剂外,沸石还可以作为饵料添加剂。常用量为1~2%。据日本农林水产局的有关资料,饵料中添加沸石粉能促进肠道消化并能有效地使饵料内的含N化合物转化为动物蛋白质,有利于对虾快速生长和增加抗病能力。

3 麦饭石(Maifan-Stone)

据明代《本草纲目》记载:麦饭石“性甘温、无毒、能主治一切痼疽发背”。近代的研究也表明,麦饭石能够调节机体代谢,排除生物体内的毒素和促进酶类的活力。对于净化水质,消除污染物和促进营养等也有明显的效果。目前麦饭石制品已经出现于饮料、食品和化妆品等生活行业,并且开始利用于水产养殖。日本和我国台湾省等地,将它称为健康石、长寿石,颇得国内外好评。

表1 几个产地沸石的主要化学组成比较*

产地	成分(%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	烧失量
彰武	66.28	5.24	0.87	1.50	0.33	2.76	0.83	0.05	8.29
喀左	64.33	10.19	1.20	2.00	2.42	1.94	1.15	0.12	8.02
朝阳	53.00	8.52	2.75	1.42	0.42	9.30	1.01	0.10	14.08

*据《应用生态学报》1992年卷4期资料。

表2 青岛麦饭石的化学成分(%)

成分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	烧失量
含量	65.34	0.58	15.36	3.51	0.88	0.072	1.09	1.97	4.41	4.73	0.21	1.47	1.11

表3 青岛麦饭石微量元素平均含量^① ($\times 10^{-6}$)

元素	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	La	Li	Nb	Ni	Pb	Sc	Sr
	2343	2.18	12.3	155	21.9	17.2	60.3	47.8	17.7	23.3	20.1	0.4	541
含量	Th	V	Se	Zn	Ge	As	Cd	Hg	Mo	Sn	Sb	Rb	U
	14.1	70.2	0.07	55.0	0.72	3.2	0.066	0.024	2.0	2.12	0.70	98	2.27
	Ta	Au	Ag	Cs	Zr	Hf	Br	W					
	0.67	0.001	0.60	4.90	210	6.50	0.24	1.60					

表4 青岛麦饭石稀土元素平均含量^① ($\times 10^{-6}$)

元素	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Pr	r	rb	Tb	Tm	Ho	Sm	总计
含量	110.7	3.62	1.94	1.58	4.79	60.8	0.28	44.6	11.2	18.23	1.87	0.71	0.29	0.74	7.13	268.45

麦饭石在我国矿藏资源较为丰富。已知辽宁、内蒙古、山东、广西、天津、泰安和青岛等省市均有生产。但各地的组成成分略有差异,颜色也不尽相同。

天然麦饭石是一种以氧化硅为主,含有多种元素和金属氧化物的矿物质,其内部含有众多的空隙和通道,因此质地比较松脆。

麦饭石作为环境保护剂的特点:(1)化学成分比较丰富。以青岛麦饭石为例,其氧化物成分可高达11种(表2),包括氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化锰和氧化铁等。而这些物质在养殖水环境中具有不可忽视的作用。例如氧化铁可以消解 H_2S ,防止池底变黑;而 CaO 的存在是水体内厌氧菌群对有机质(动物尸体、残饵和粪便等)进行矿化作用的促进剂。(2)化学元素自然溶出性能高。麦饭石在水中能溶出偏硅酸盐、锶、锌、钼、硒、锗等50多种元素和化合物。业已证明,金属元素在水生生物的新陈代谢过程中扮演着重要的角色。大体来说,可以分为电化学、催化和结构这三个方面。例如,许多金属元素像铜、磷、铁、钴、锌等是合成蛋白质和氨基酸所必须的(即元素的结构作用);而另一些金属元素,像铁等作为新陈代谢的能源时(例如铁细菌),它们又起着电化学的作用除此外,几乎所有的元素,它们都是生物体内酶的活化剂,并且能够帮助调节生物化学反应的速率(元素的催化剂作用),兹以青岛麦饭石为例,列举其化学元素的含量见表3、4。(3)有较强的吸附性和阳离子交换能力。如已经指出的那样,麦饭石具多孔性,颗粒内部有数众多的空道互相联通。这种结构决定了它们具有强大的润水性和吸附能力。据有关资料报道,麦饭石对

细菌的吸附能力在6h内可高达96%,对于有毒金属(例如铅(Pb))的吸附力可高达98%。(4)调节水体pH值。麦饭石中所含的氧化钙(CaO),析出后能与 CO_2 和水结合,最终反应成为 $CaCO_3$ 。后者具有缓冲溶液酸碱度的作用(见生石灰一节)。这是麦饭石作为环境保护剂的又一特点,但是不同产地麦饭石 CaO 的含量差别较大,因此这方面的作用也多少有异。(5)麦饭石所含有毒成分较少,因此投放量并无严格限制,加上其组成物中还有适量的硒(Se)、锗(Ge)等生理活性元素,因而能同时起到促进饲养对象快速生长的效果。

对虾养殖生产中,用于改造池底时,麦饭石的用量,习惯上按每亩100~200kg量投放。对虾养殖过程中,为了保持水质和吸附池内有害物质,可以连续多次投放,常用量为20~50kg/亩,一般每隔10~15d一次。

麦饭石长期使用后可以更新。亦即老化失效后的麦饭石,经过10%浓度的海水彻底浸泡冲洗后,能重新恢复能力。但是这种情况只适用于淡水养殖。在海水养殖中,为了充分发挥其作用,加工粒度以细为宜,一般要求能达到100目以上($<150\mu m$,一次性使用)。

4 膨润土(Bentonite)

又名“斑脱岩”,属粘土类矿物质。主要由二八面体型蒙脱石组成(含量达75%以上)。其物化特性是高铝、低铁、富含氧化物。分散性能和成胶性能都很好。耐火度可高达1500℃左右(表5)。因此,历来都用作铸造工业中的型砂粘结材料。

^① 摘自青岛海洋大学矿物资源研究所。

表 5 膨润土化学组成及物化性能(录自中科院地质所分析报告)

1. 钙型膨润土(%)

化学 组成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	挥发分	总计
	59.96	0.13	17.67	1.10	0.20	0.14	2.55	4.45	0.27	0.81	0	15.14	4.76	0.84	100.14
阳离子交换量							型砂粘结性能					胶质价	膨胀倍	蒙脱石含量(%)	pH
EK ⁺ (m·e/ 100g±)	ENa ⁺ (m·e/ 100g±)	ECa ²⁺ (m·e/ 100g±)	EMg ²⁺ (m·e/ 100g±)	CEC (m·e/ 100g±)	湿压 强度(kg/cm ²)	干压 强度 (kg/cm ²)	热湿拉 强度 (g/cm ²)	剪切 力(kg/cm ²)	透气 性(cm ³ /分)						
4.3	2.83	60.1	20.6	98.5	0.32~ 0.46	2.6~ 4.8	0.8~ 18.4	0.24~ 0.7	116~ 145	100	10	71.3	8		

2. 钠型膨润土(%)

化学 组成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O	挥发分	总计
	52.3	0.13	17.67	0.98	0.27	0.18	2.58	4.60	0.24	2.97	0.03	10.09	5.28	1.82	99.15
阳离子交换量							型砂粘结性能					胶质价	膨胀倍	蒙脱石含量 (%)	pH
EK ⁺ 〈m·e/ 100g±〉	ENa ⁺ 〈m·e/ 100g±〉	ECa ²⁺ 〈m·e/ 100g±〉	EMg ²⁺ 〈m·e/ 100g±〉	CEC 〈m·e/ 100g±〉	湿压 强度 (kg/ cm ²)	干压 强度 (kg/ cm ²)	热湿拉 强度 (kg/ cm ²)	剪切 力(g/ cm ²)	透气性 (kg/ cm ² /分)						
4.94	85.3	4.4	5.84	100.5	1.12	>7	47.4	1.4	226	>100	58	80	9.5		

膨润土在自然界的资源蕴藏量极为丰富,分布面广。本类物质手感松软,白色,含杂质时呈淡绿、浅红色至灰白色不等,透气性能较好,具强烈的吸水性,入水后能迅速溃化成微小颗粒(体积膨胀10~30倍),在水中呈悬浮和凝胶状,并兼有良好的阳离子交换性能和粘结力,因此,又可以用于净化水质和改善养殖水环境。

膨润土作为养殖水环境保护剂的作用是吸附和凝集水中悬浊物(包括溶解有机质),使其沉淀和覆盖池底,从而起到降低池水富营养程度,减弱底土耗氧量和控制营养盐类的溶出速度。这种做法对于防止赤潮发生和缓解养殖池内对虾缺氧浮头有显著的作用。对虾养殖

管理中膨润土的撒放量一般一次为50~100kg/亩。

必须考虑到的是:①不同产地膨润土的组成成分和化学性能多少不同(已知有钙型和钠型两种),此外它们的酸碱度差别也比较大,例如表中所列钠型土的pH值要比钙型的高出很多。使用时要结合环境,因地制宜。②投放膨润土的目的是降低池水富营养程度和沉淀悬浊物(包括多种有机碎屑和微小形生物),最终达到防止池内赤潮和解救对虾浮头。因此选择合宜的时机十分重要。通常,提早或者定期投放要比应急投放的效果更好。

(未完待续)