

夏季魚類浮頭猝死與高pH水質對策

謝介士

行政院農業委員會畜產衛生試驗所

造成浮頭原因

- 水質

pH值異常、溶氧量太低、含有
污染物質

- 病變

pH值

- pH值是用來表示溶液中的酸或鹼強度，
 $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ ，pH值以0 到14表示，pH 7為中性點，pH值低於7 時為酸性，pH高於7 時為鹼性。
- a_{H^+} ：溶液中氫離子的活性度(activity)
- 活性度 = 濃度 X 活性系數

Table 1. Effect of pH on aquatic organisms.

pH	Response
4	Acid death point
4-5	Acid stress, no reproduction, slow growth
5-6	Acid stress, reproduction may be less than normal, slow growth
6-9	Best range for growth and reproduction
9-11	Alkaline stress, reproduction and growth adversely affected
11	Alkaline death point

pH值

- 一般養殖池中之pH值與魚類成長有關，pH4至6.5時成長緩慢，pH在4至5時幾乎沒有繁殖能力。
- 而pH值的致死點，因水的硬度，生物的大小、年齡、適應能力，曝露時間長短，以及水中二氧化碳的濃度，有毒物質的存在與否而不同。一般最低值是4，最高值為11。

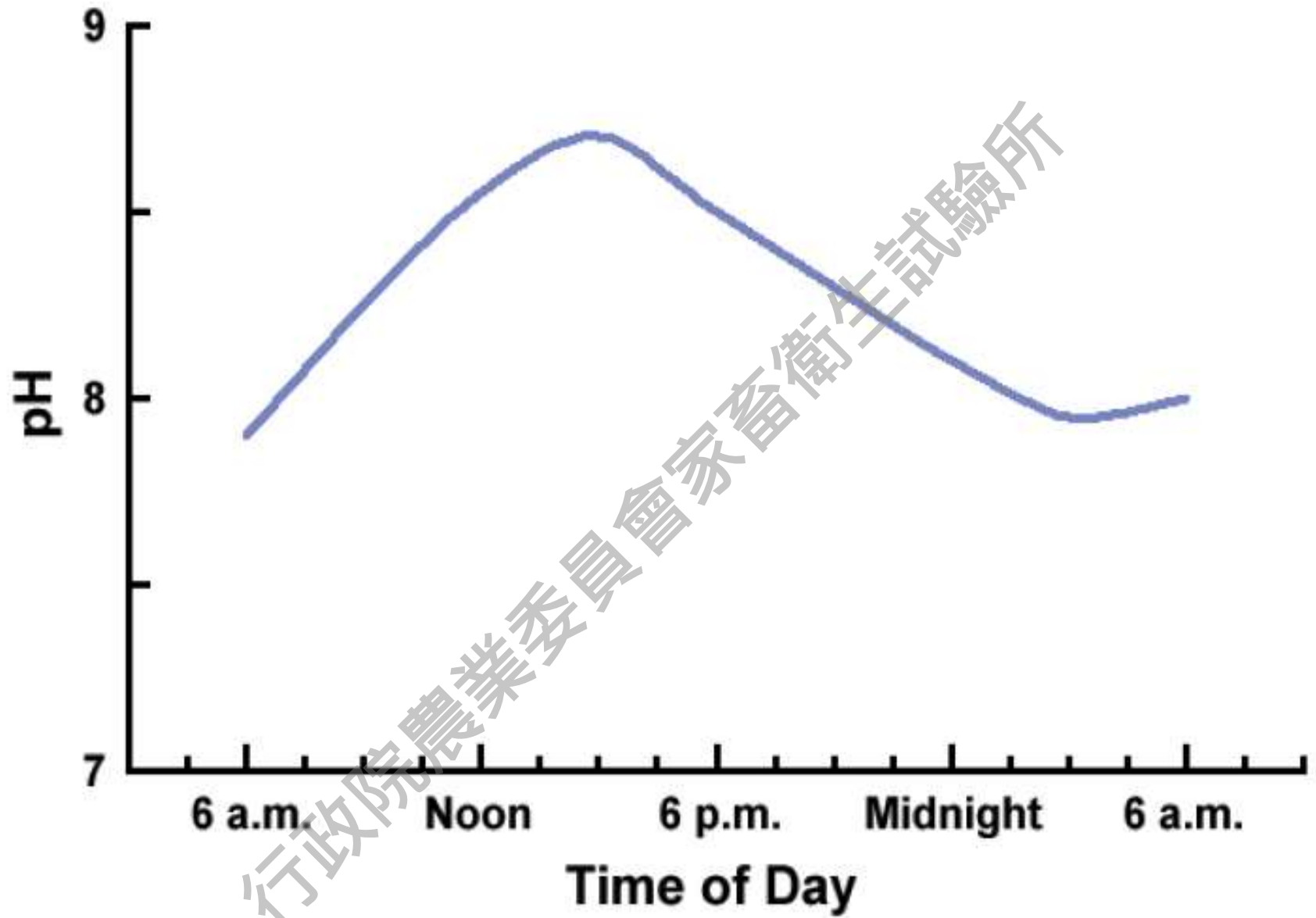
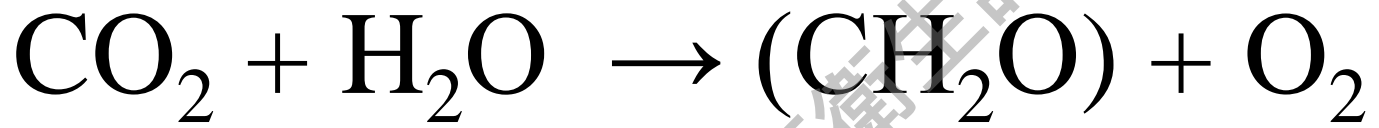
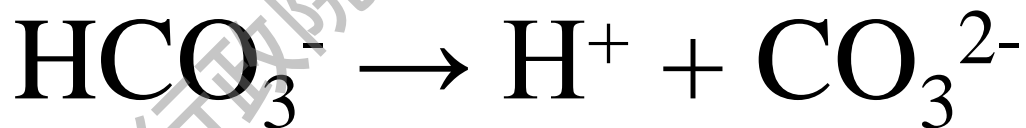


Figure 1. *pH values rise and fall during a 24-hour period.*

光合作用：



CO_2 溶入水中：



酸鹼化學

Weak Acids and Bases in Natural Waters

	Freshwater	Seawater		
	Mean	Warm Surface	Deep Atlantic	Deep Pacific
Carbonate	0.97 mM	2.1 mM	2.3 mM	2.5 mM
Silicate	220 μM	< 3 μM	30 μM	150 μM
Ammonia	0-10 μM	< 0.5 μM	< 0.5 μM	< 0.5 μM
Phosphate	0.7 μM	< 0.2 μM	1.7 μM	2.5 μM
Borate	1 μM	0.4 mM	0.4 mM	0.4 mM

Reactions	- log K	
	I = 0	I = 0.5 M
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	14.00	13.89
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^*$	1.46	1.51
$\text{H}_2\text{CO}_3^* \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	6.35	6.30
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	10.33	10.15
$\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$	9.86	9.61
$\text{HSiO}_3^- \leftrightarrow \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+$	13.10	12.71
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	2.15	1.87
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	7.20	6.72
$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	12.35	11.89
$\text{NH}_{3(\text{g})} \leftrightarrow \text{NH}_{3(\text{aq})}$	-1.87	-1.64
$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}^+$	9.24	9.47
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	0.99	0.99
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$	7.02	6.98
$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	13.9	13.45
$\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	9.24	8.97

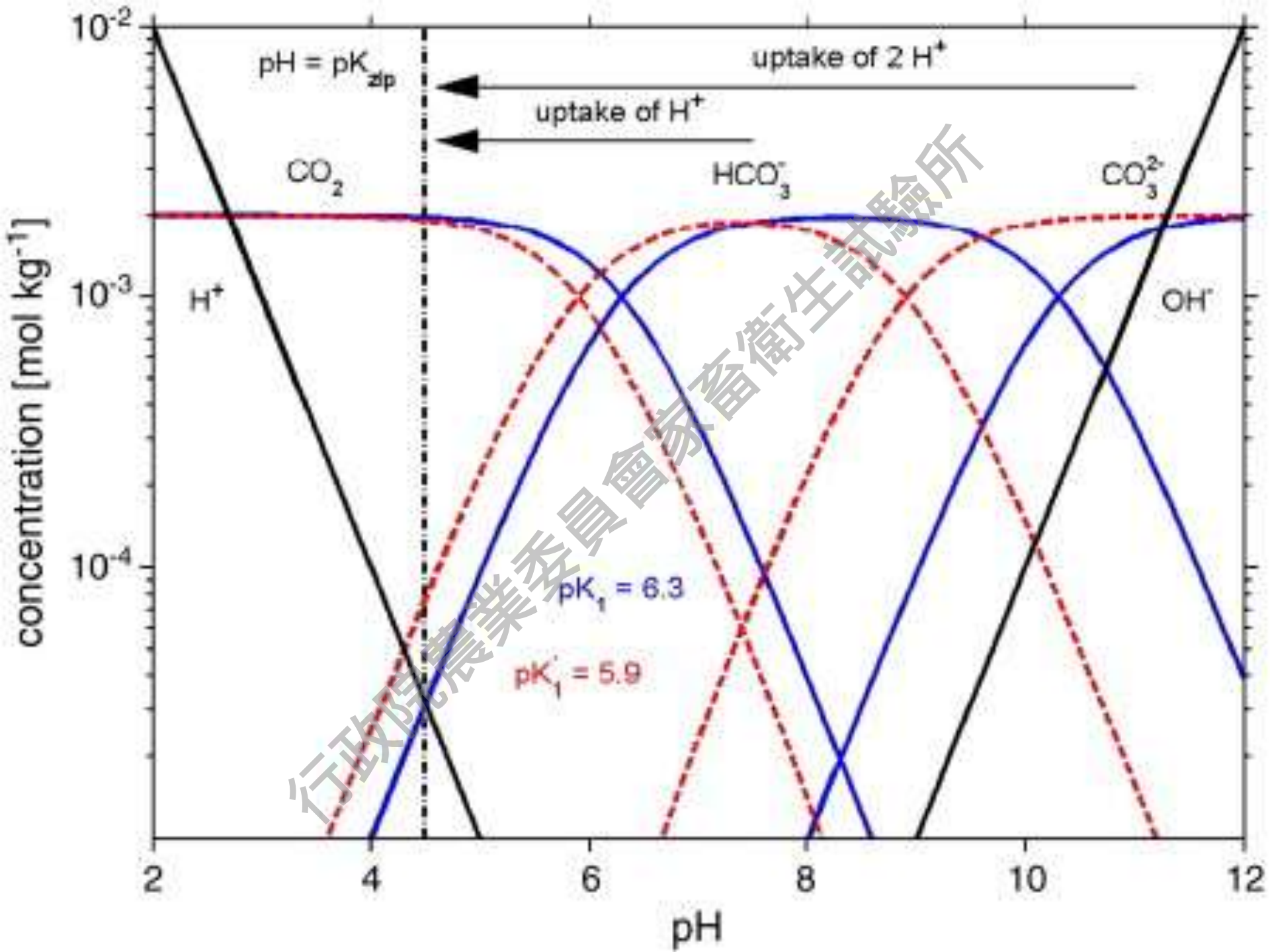
酸鹼化學

- 水中pH值表示水的酸鹼值，即水中氫離子活性的負對數值，以 $\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\}$ 來表示。
- 水中鹼度是指水中和酸之能力，即酸滴定到一定pH值，所消耗之當量數，常用每公升多少毫當量 (meq/L) 或以等量的碳酸鈣每公升含量 (mg/L) 來表示。水中鹼度的主要來源是氫氧化物、碳酸氫鹽類及碳酸鹽類等三類物質，其他尚有硼酸、矽酸及磷酸等。

酸鹼化學

(光合作用和呼吸作用)

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{''CH}_2\text{O''} + \text{O}_2$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^* \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
- $\text{pH} < 6.3$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{''CH}_2\text{O''} + \text{O}_2$
- $6.3 < \text{pH} < 10.3$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{''CH}_2\text{O''} + \text{O}_2$
- $\text{pH} > 10.3$ $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{''CH}_2\text{O''} + \text{O}_2$



酸鹼化學

- 決定淡水養殖池水pH值的因子，是二氧化碳濃度與碳酸氫鹽濃度或碳酸氫鹽濃度與碳酸鹽濃度的比值。
- 決定海水養殖池水pH值的主要因子，則是碳酸氫鹽濃度與碳酸鹽濃度的比值。

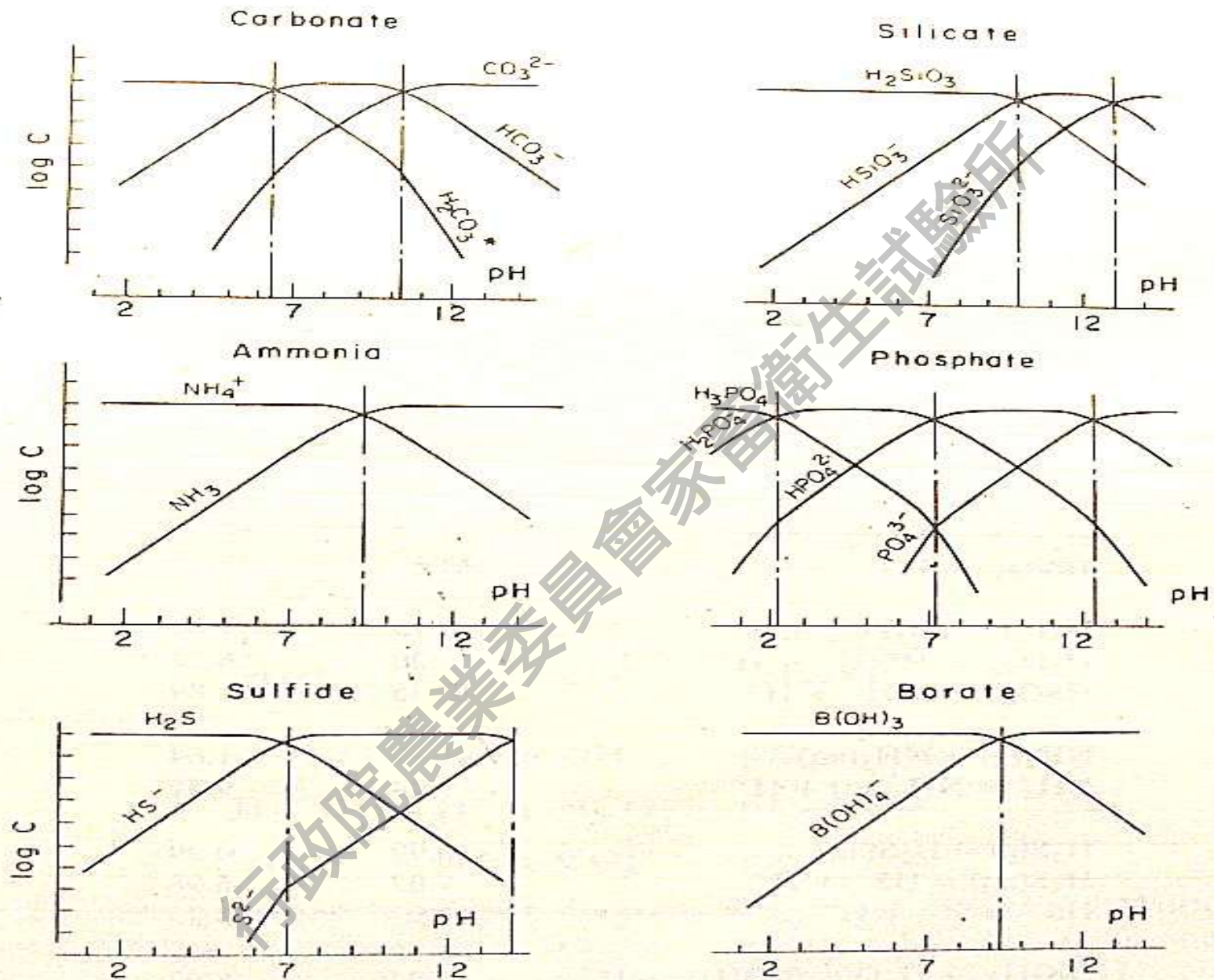


Figure 4.1 Log C-pH diagrams for weak acids-bases that are most common in natural waters.

植物性浮游生物對池水pH值及鹼度之影響

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$
- $106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NO}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 122 \text{ H}_2\text{O} + 17 \text{ H}^+ \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263} \text{ O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 138 \text{ O}_2$
- $106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_4^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 106 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263} \text{ O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + \mathbf{106} \text{ O}_2 + 15\text{H}^+$
- $106 \text{ HCO}_3^- + 16 \text{ NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 16 \text{ H}_2\text{O} + 124 \text{ H}^+ \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263} \text{ O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 138 \text{ O}_2$
- $106 \text{ HCO}_3^- + 16 \text{ NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 92 \text{ H}^+ \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263} \text{ O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 106 \text{ O}_2$

酸鹼化學

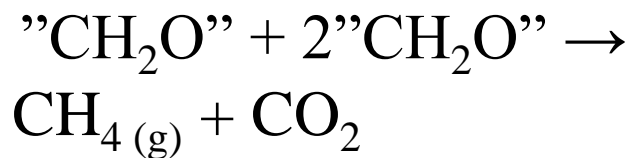
(在密閉系統中，水中微生物對pH值及鹼度之影響)

- Sulfate reduction
- $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{''CH}_2\text{O''} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
- Alkalinity increases by 2 eq per mole sulfate reduced ;
 - pH < 6.3 → pH increases ;
 - 7.0 > pH > 6.3 → pH ≐ constant
 - pH > 7.0 → pH decreases

酸鹼化學

(在密閉系統中，水中微生物對pH值及鹼度之影響)

- Methane fermentation



- Alkalinity remains constant

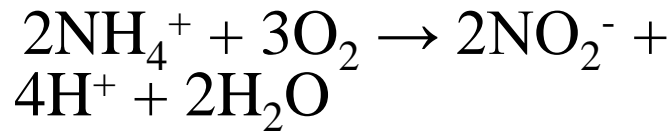
pH < 6.3 → pH ≐ constant

pH > 6.3 → pH decreases

酸鹼化學

(在密閉系統中，水中微生物對pH值及鹼度之影響)

- Nitrification



- Denitrification



- Alkalinity decreases by 2 eq per mole of ammonium oxidized

pH decreases throughout pH range

no effect on alkalinity

- Alkalinity increases by 1 eq per mole of nitrate reduced

pH < 6.3 → pH increases

pH > 6.3 → pH decreases slightly

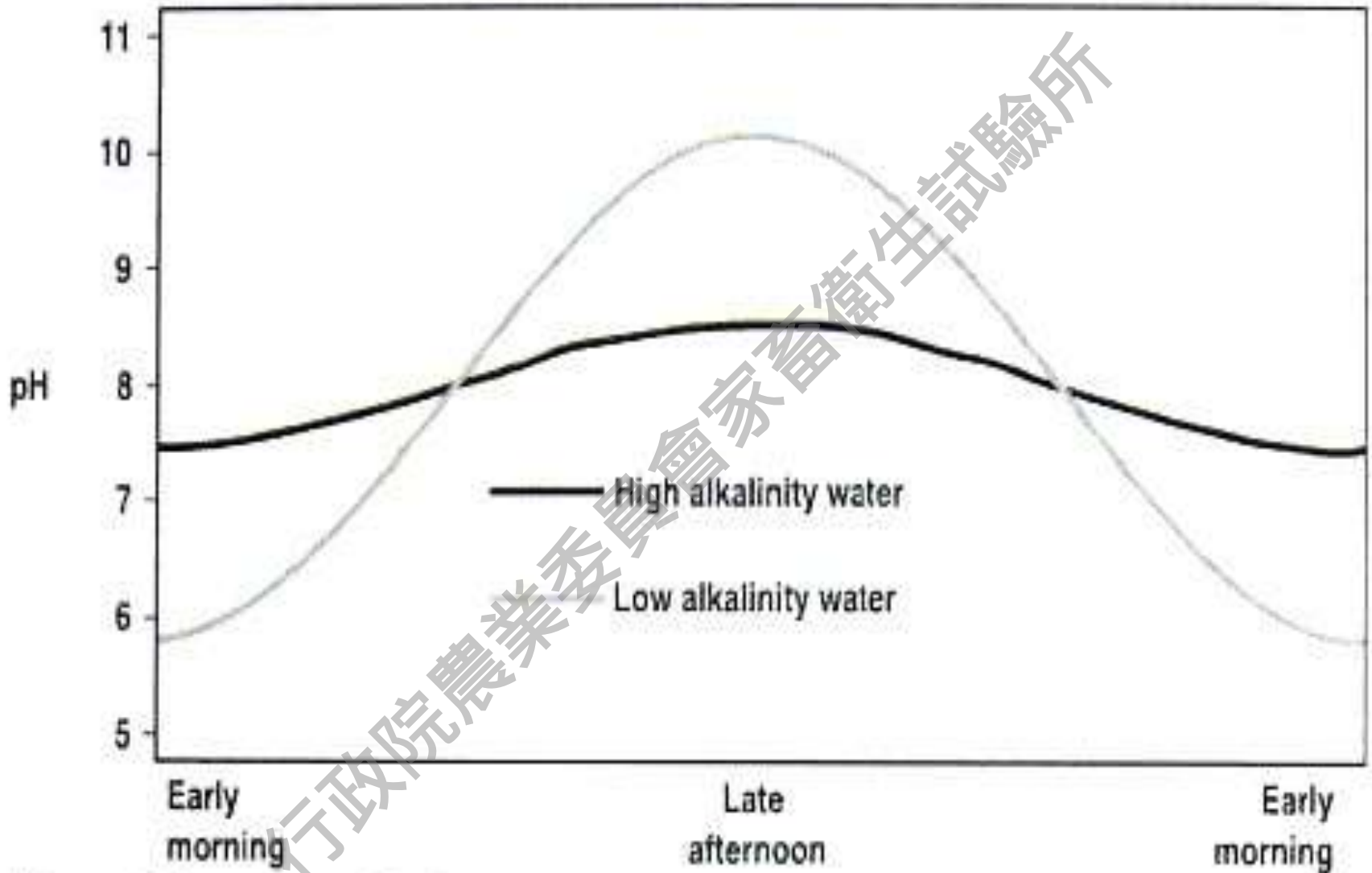


Figure 1. Changes in pH during a 24-hour period in waters of high and low total alkalinities (Wurts and Durborow, 1992).

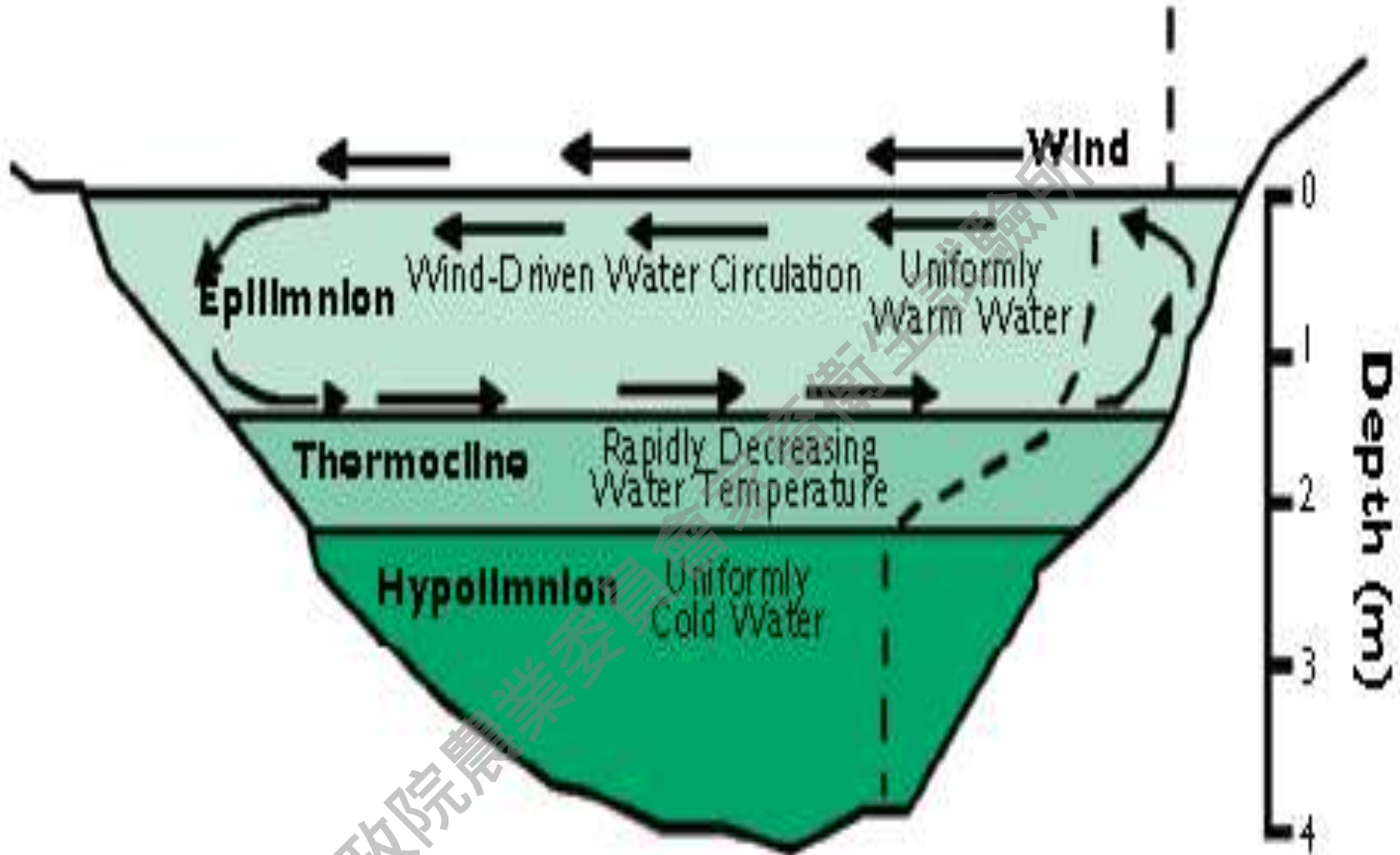


Illustration of thermal stratification in a relatively deep pond.

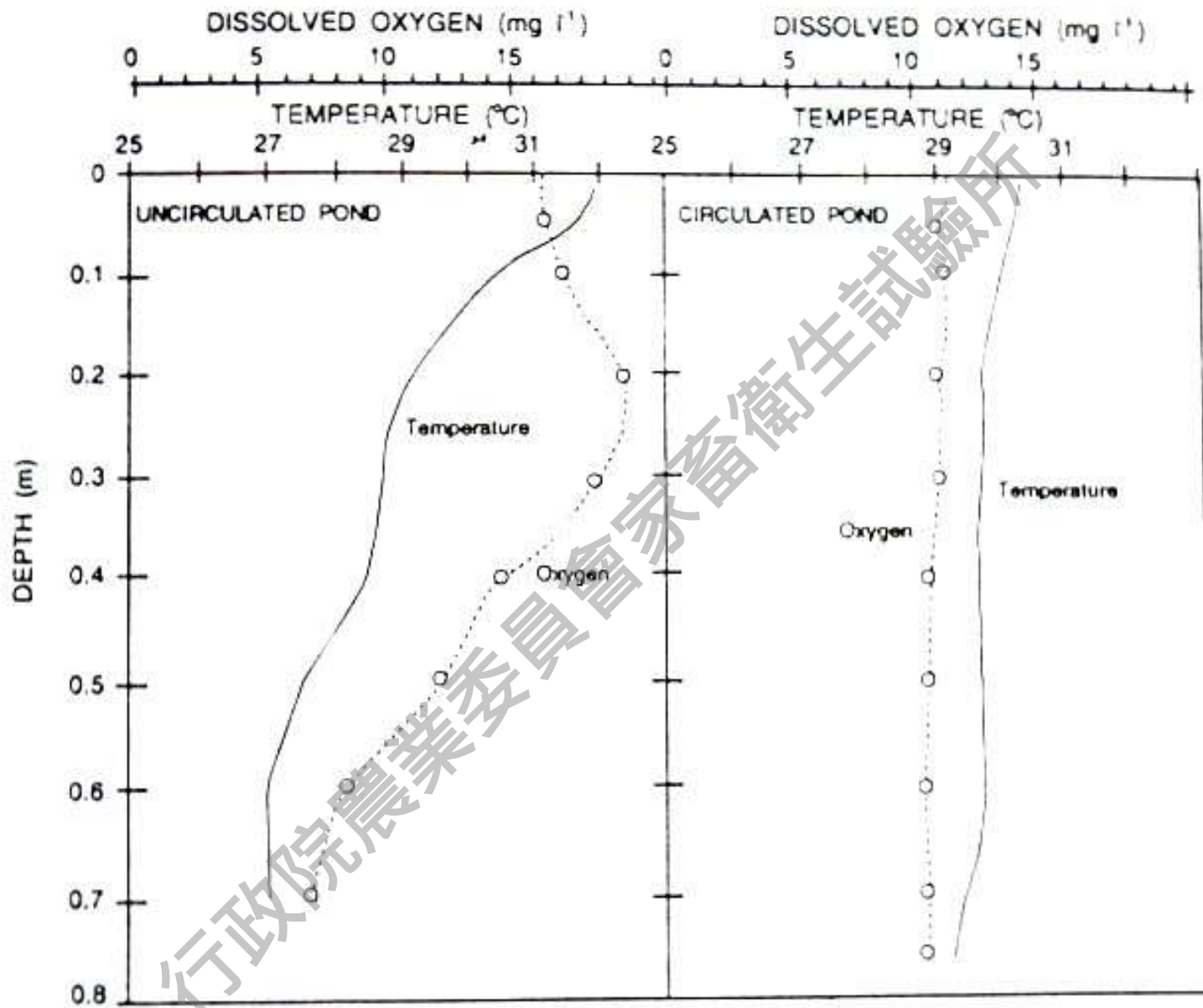
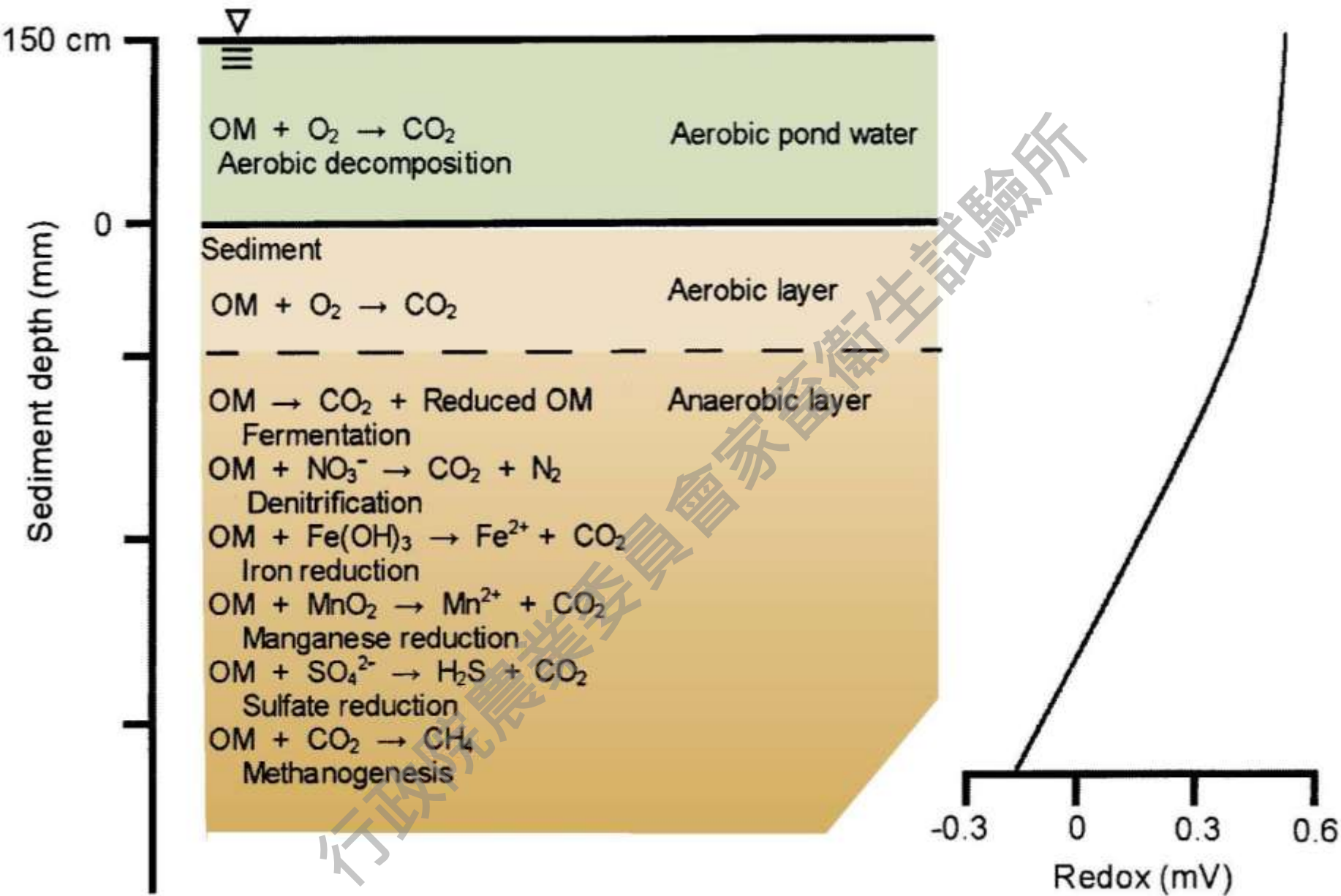


FIGURE 4.11. Water temperatures and dissolved oxygen concentrations in ponds with and without mechanically induced water circulation. (From Fast et al.⁴⁴)



Schematic representation of changes in microbial respiration with decreasing redox potential in pond sediment.

總殘餘氧化物對黑鯛之影響

- 總殘餘氧化劑(Total residual oxidant, TRO)對黑鯛苗（平均體長 $14\pm 1\text{mm}$ ；平均體重 $137\pm 12\text{ mg}$ ）的96小時的半致死濃度（ LC_{50} ）為 0.175 ppm 。
- 黑鯛曝露在TRO濃度為 0.15 ppm 的環境下6小時，會造成魚鰓呈棒狀鰓，經96小時後，會產生魚鰓融合的現象。

池塘魚類死亡之原因探討

原因 症狀	缺 氧	藻類毒害	農 藥
魚的行動	浮頭或聚於注水口	浮游、乏力、嚴重時痙攣	類似藻毒
受害魚種	鯉魚抵抗力最強	所有魚種	如果濃度不太高則受害魚一種一種死亡
魚的大小 發生或死亡 時間	大魚先死 夜間及清晨	小魚先死 日間(太陽越大越嚴重)	小魚先死 不分晝夜
池中浮游生 物	藻類死亡或頻死， 僅存少量動物性浮 游生物	藻類繁盛，但均屬同一 種，動物性浮游生物極 少	如為殺蟲劑則藻類正 常，動物性者死亡， 如為除草劑則反之
水中溶氧量	< 1 - 2 ppm	過飽和	正常
水中pH值	6.0 - 7.5	9.5以上	7.5 - 9.0
水色及氣味	棕色或灰色或黑色	深綠色、棕色或黃色， 有時有腐臭味	水色正常

魚類死亡調查之二部式檢索表

1	死亡發生時間少於24小時	2
1	不知死亡發生時間或死亡時間超過24小時	16
2	死亡發生在午夜至日出之間	3
2	死亡發生在午夜至日出間以外的時間	8
3	水色黑，有霉臭味，或發酸的甘藍味	4
3	水色及氣味正常	6
4	有一些魚存活	5
4	所有魚類死亡	16
5	大魚死亡，一些小魚存活	6
5	小魚死亡，一些大魚存活	18
6	溶氧量小於2 ppm	7
6	溶氧量為2 ppm或更高	9
7	藻類消失或雖存在但已死亡	8
7	藻類存在而且存活	10
8	死亡藻類豐富-----由於量多導致氧氣消耗	
8	藻類消失----由於除藻劑等物質導致氧氣不足	
9	死亡時間發生在早上九點到下午五點之間	10
9	死亡時間發生在其他時間	23
10	pH > 9.0	11
10	pH ≤ 9.0	14
11	溶氧量高，經常飽和或接近飽和	12
11	溶氧量低或接近所測水溫時之正常溶氧值	13
12	由一或多種藍綠藻形成厚水華-----有毒的藻水華	
12	雙鞭毛藻形成的厚水華-----有毒的藻水華	
13	植物死亡(出現焦痕)	14
13	植物正常	15
14	NH ₃ 含量不高且接近0	15
14	NH ₃ 含量高-----無水NH ₃ 洩漏	
15	pH值為6.0-7.0-----氧氣消耗	
15	pH ≤ 6.0----死性低pH或重金屬中毒或礦場污水	
16	一些魚仍存活	17
16	所有魚類死亡	23

17 死亡種類之大小有選擇性	18
17 死亡種類之大小無選擇性	25
18 一些小魚存活，大魚死亡	6
18 小魚死亡，一些大魚死亡	19
19 動物性浮游生物和昆蟲存活	7
19 動物性浮游生物和昆蟲死亡	20
20 藻類存活	21
20 藻類死亡或消失-----有毒的除草性物質	
21 魚類出現痙攣或異常的行為	22
21 魚類表面上正常	24
22 鰭在正常位置	23
22 魚的胸鰭極度的朝前伸出-----有機磷殺蟲劑	
23 死亡全天皆發生-----殺蟲劑中毒	
23 死亡發生在早上九點至下午五點之間---有毒的藻水華	
24 最近水溫常異常改變-----溫度致死(工廠冷卻排水口)	
24 水溫隨季節變化-----溫度降低或超過忍受度	
25 明顯的種選擇性	26
25 沒有明顯的種選擇性-----非常高量的毒性物質	
26 在魚類有明顯的損傷	27
26 在魚類無明顯的損傷-----低毒性或低濃度的毒性物質	
27 生物體用肉眼可見生物體的損傷	28
27 無肉眼可見的生物體	29
28 似蟲的生物體，附著在魚體表面-----水蛭	
28 類似橈腳類或軀體部份有節之生物體---可使魚類死亡	
29 損傷，未出血	30
29 損傷，出血-----可能是細菌或病毒引起	
30 組織內的損傷有如小的分離體或團塊	31
30 身體的損傷呈現灰色、黃色或白色區域---細菌或真菌引起	
31 損傷或質塊充滿細胞性物質-----寄生蟲引起	
31 損傷或質塊充滿氣體	32
32 氣泡出現在鰓、鰭或眼睛後面-----氣泡病	
32 在壞死性損傷內有大氣泡的臭氣---由Edwardsiella tarda引起的細菌性疾病	

石灰的種類

- 農業用石灰(碳酸鈣) CaCO_3
- 硝石灰(氫氧化鈣) Ca(OH)_2
- 生石灰(氧化鈣) CaO

石灰在池水中的反應

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$

石灰之使用法

1. 池塘曬池之使用

- 池塘曬池或放養前，依池底或水質狀況選擇使用農業石灰、硝石灰或生石灰，經7 - 12天後再進水，等pH值降至魚蝦可以忍受的程度，並培養出水色再放養魚蝦。

2. 養殖期間之使用

- 養殖期間只可使用農業用石灰。

不同pH與底質時的石灰需要量

底質pH	石灰(CaCO ₃)需要量(kg/ha)		
	泥或壤土	砂質壤土	砂
< 4.0	14320	7160	4475
4.0~4.5	10740	5370	4475
4.6~5.0	8950	4475	3580
5.1~5.5	5370	3580	1790
5.6~6.0	3580	1790	895
6.1~6.5	1790	1790	0
> 6.5	0	0	0

若使用生石灰(CaO)，則表中數值乘以0.56

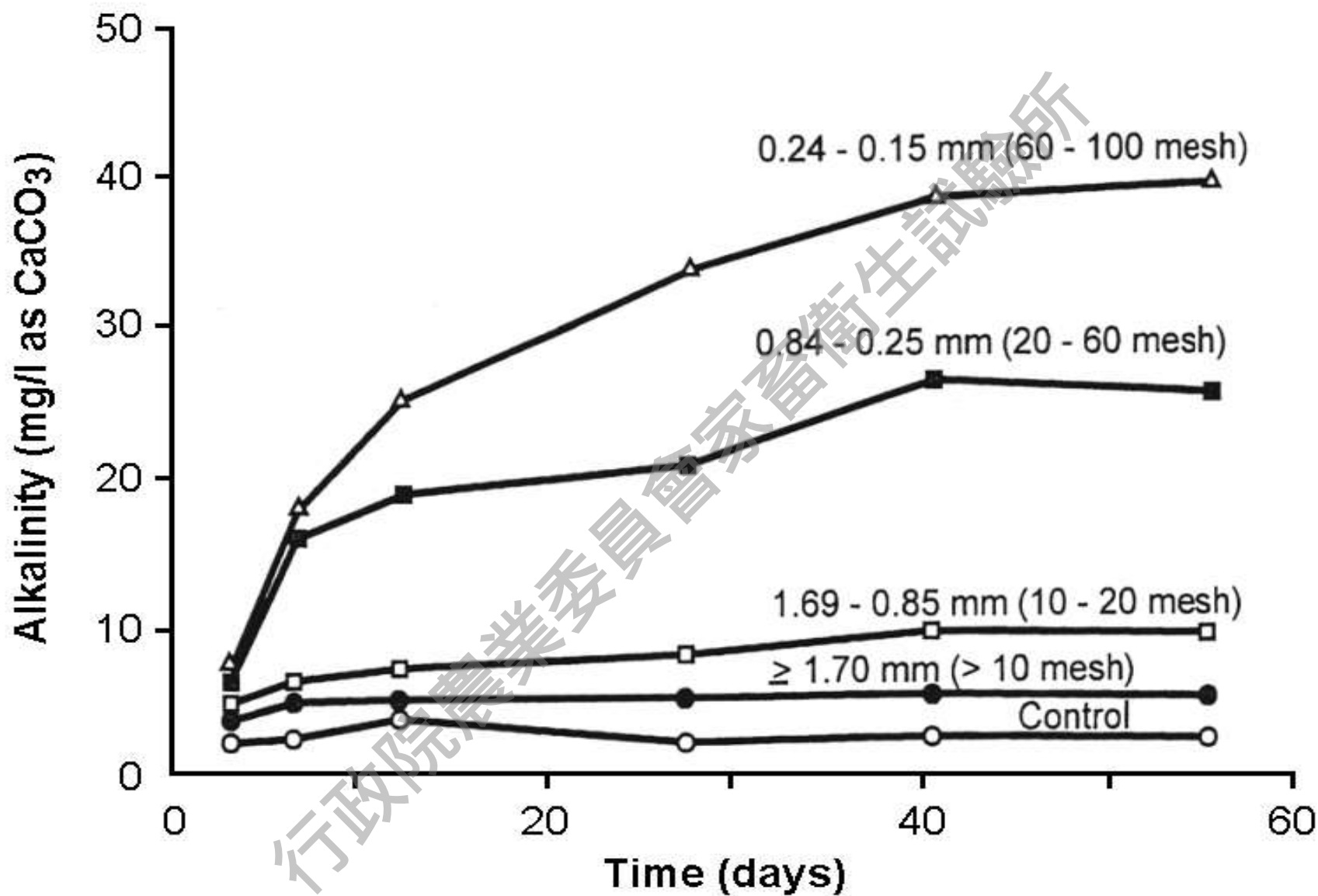


Figure 1. Alkalinity of pulverized agricultural limestone.

底質中pH的測定

- 底質中pH的測定：一般是底質與蒸餾水(或0.01 M CaCl_2 或1 M KCl)以1：1(底質的重量：液體體積)、1：2或1：10混合後，再以pH計測定之。
- 底質的pH值會因加入的溶液不同以及混合的比例不同而不同。

新型水處理設備



● 光電化學處理法的設備

謝 謝

行政院農業委員會畜衛生試驗所