

# 碳酸钠对生物滤池硝化作用及水体 pH 的影响

刘峙岳<sup>1</sup>, 程海华<sup>2</sup>, 朱建新<sup>3\*</sup>, 曲克明<sup>3</sup>, 徐勇<sup>3</sup> (1. 烟台涌勤海洋科技有限公司, 山东烟台 264000; 2. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306; 3. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 农业部海洋渔业可持续发展重点实验室, 山东青岛 266000)

**摘要** [目的]寻找适合在RAS系统的碱性添加剂,为在封闭式循环水养殖系统中(RAS)合理使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 提供理论依据。[目的]通过设置不同梯度的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加量,研究其对生物滤池硝化反应的影响过程和引起水体pH变化的情况。[结果]与对照组相比,添加适量 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 不会显著增强生物滤池对TAN和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除效果,但会在短时间内加快硝化反应的进行,其中添加量分别为80和160 mg/L的C组和D组在反应6 h时,硝化反应速率比其他3组更快,试验结束时各组之间几乎没有差异。此外,添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 还会延缓水体pH随着反应的进行下降的趋势,而延缓程度随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加量的增加而增大。[结论]该研究可为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 在RAS系统中的合理使用提供理论依据。

**关键词** 循环水养殖系统(RAS); pH; 生物滤池; 硝化反应

**中图分类号** S949 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)17-127-03

## Effect of $\text{Na}_2\text{CO}_3$ on Nitrification and Water Body pH in the Biofilter

LIU Chi-yue<sup>1</sup>, CHENG Hai-hua<sup>2</sup>, ZHU Jian-xin<sup>3\*</sup> et al (1. Yantai Yongqin Marine Science and Technology Co., Ltd., Yantai, Shandong 264000; 2. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306; 3. Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao, Shandong 266000)

**Abstract** [Objective] To correctly understand and rationally use  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as alkaline additives in the closed recirculation aquaculture systems (RAS). [Method] By adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at a gradient of concentrations to the biofilter, the effects of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on biofilter nitrification process and the changes of pH value in the water were preliminarily studied. [Result] Compared to the control group, adding proper amount of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  did not significantly enhance the removal effect of TAN and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  in the biofilter, but accelerated the nitrification reaction in a short time. After 6h of reaction, the nitrification rates of treatments C and D were faster than the other three treatments. By the end of the experiment, there was almost no difference between the treatments. In addition, adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  delayed the downtrend of pH in the water, and the degree of delay increased with the adding of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . [Conclusion] This research provides theoretical foundation for the rational utilization of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in RAS system.

**Key words** Recirculation aquaculture system; pH; Biofilter; Nitrification

在循环水高密度养殖条件下,投喂的高蛋白饲料经水产动物摄食、消化吸收和排泄后,会使养殖水体中的氨氮浓度增高。 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 作为水体中对养殖对象危害较大的物质,其含量必须严格控制,一般要求养殖水体(TAN)中总氨氮浓度不高于1 mg/L,或非离子态氨浓度小于0.025 mg/L<sup>[1]</sup>,如果过高则容易导致养殖动物发病甚至死亡<sup>[2]</sup>。若要安全控制水体中氨氮的浓度,需要依靠生物滤池含有的硝化细菌来实现。硝化细菌(Nitrifying bacteria)属于自养型细菌,包括亚硝化菌属(*Nitrosomonas*)和硝化杆菌属(*Nitrobacter*)<sup>[3]</sup>。亚硝化菌属细菌负责将水中氨( $\text{NH}_3$ )氧化成亚硝酸离子( $\text{NO}_2^-$ ),而硝化杆菌属细菌负责将 $\text{NO}_2^-$ 氧化成硝酸离子( $\text{NO}_3^-$ )。在反应过程中,获得各自代谢所需的能量,同时利用无机碳物质( $\text{CO}_3^{2-}$ 或 $\text{HCO}_3^-$ )来合成自身所需的有机物,因此水体中 $\text{CO}_3^{2-}$ 或 $\text{HCO}_3^-$ 含量会影响硝化反应的进行。然而,硝化反应会产生酸,加上养殖对象呼吸过程排放的 $\text{CO}_2$ ,将导致循环水养殖水体pH不断降低。适合鱼类养殖生长的pH为6.5~8.5,最佳的pH为7.0~8.5<sup>[4]</sup>。研究表明,pH过低将对鱼类生长产生十分不利的影响<sup>[5-6]</sup>,如何维持水体pH稳定对于循环水养正常运行至关重要。目前,在国内主要采用投加生石灰的方法调节,部分也有用NaOH和 $\text{NaHCO}_3$ 的混

合试剂来调节。笔者通过在模拟系统内对 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的投加量设置不同梯度,研究不同添加量的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 对生物滤池硝化反应的影响,并对反应过程中水体pH的变化进行了分析,旨在为找出在RAS中合适的碱性调节剂提供一定的理论支持。

## 1 材料与方法

**1.1 试验填料与装置** 采用爆炸棉作为生物填料,其材质为PU海绵,比表面积 $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ,密度 $0.024 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。试验装置为自主设计,主要由生物滤器和蓄水箱组成(图1),二者之间的体积比是仿照实际养殖系统等比例缩小的。为了便于观察挂膜情况,滤器采用亚克力有机玻璃管,尺寸为 $\varphi 140 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ ,管两端都有球阀以控制水流速率,并有带筛孔的隔板用以固定填料。蓄水箱有效容积为200 L,内部设置有抽水泵、加热棒和气石。滤器与蓄水箱之间采用 $\varphi 25 \text{ mm}$ 的塑料软管链接。

**1.2 试验方法** 生物膜培养方法生物膜培养采用预培养法。试验前40 d左右,用提水泵从任意1个半滑舌鲷循环水养殖池中提水,保证每个蓄水箱中均加入100 L,其水质参数如下:水温 $18 \sim 19 \text{ }^\circ\text{C}$ ,pH 7.3~7.8,盐度 $27.5\text{‰} \sim 28.0\text{‰}$ ,溶氧量(DO) $5.5 \sim 6.5 \text{ mg}/\text{L}$ 。另外,分别按20 mg/L的浓度往每只水箱中添加氯化铵和葡萄糖,用来作为生物膜培养的氮源和碳源。此外,往每只水箱中添加50 mg/L微生态净水剂(富含硝化细菌、芽孢杆菌等益生菌,有益菌含量大于 $2 \times 10^{10} \text{ CFU}/\text{g}$ )作为挂膜菌种。挂膜期间的系统运行参数如下:pH 7.5~8.0,水温 $26.5 \sim 28.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{DO} \geq 6 \text{ mg}/\text{L}$ ,HRT(水力

**基金项目** 国家科技支撑计划项目(2011BAD13B04,2011BAD13B07)。  
**作者简介** 刘峙岳(1981-),男,山东烟台人,工程师,硕士,从事循环水养殖工作。\*通讯作者,副研究员,硕士生导师,从事海水鱼类苗种繁育及工厂化养殖技术研究。  
**收稿日期** 2016-04-26

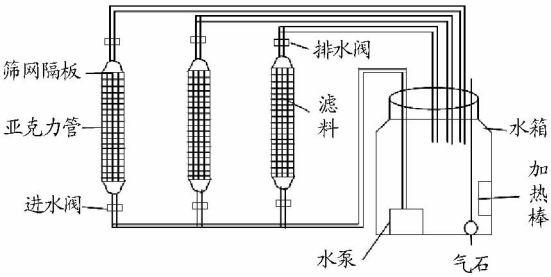


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device in test

停留时间)均控制为 30 min。每 7 d 换水 1 次,换水采取少量多次的方法,换水后重新添加同量的氯化铵和葡萄糖。定期检测水体指标,包括氨氮和亚硝酸盐氮浓度,直至亚硝酸盐氮浓度降低且达到稳定状态,表明生物膜成熟。

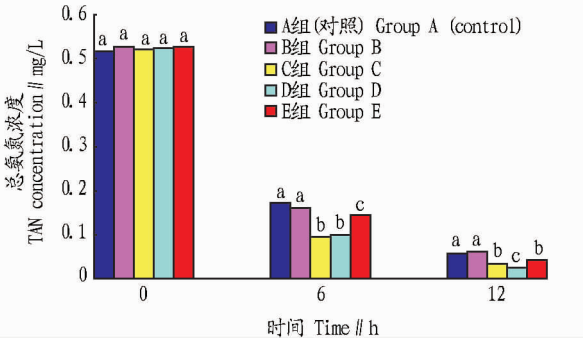
**1.3 试验分组及运行** 试验共分为 5 组,依次命名为 A、B、C、D 和 E 组,各组之间相互独立。以不添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的组(A 组)为对照组,其他 4 组为处理组。试验开始前,用提水泵从半滑舌鲷循环水养殖系统回水管中抽取养殖废水,分别往各组蓄水箱中加入 100 L,然后每组去水样测定其初始 pH、TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ;然后,分别在 B 组、C 组、D 组和 E 组蓄水箱中添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,且各组添加量依次为 4、8、16 和 32 g,添加后进行充分搅拌,待其混合均匀,测定其 pH。随后开始运行系统,试验时间 12 h。试验期间运行参数如下:水温  $26.5 \sim 28.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{DO} \geq 6\text{ mg/L}$ , HRT(水力停留时间)均控制为 30 min。

**1.4 测定项目与方法** 试验开始后,分别于 6 h 和 12 h,从各组蓄水箱中取水样,每组 3 个平行,带回实验室测定其 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ;于试验 12 h 时(即试验结束时)分别测定每组的 pH。水质指标的检测依照《海洋监测规范》(GB17378.4—2007)。TAN 的测定采用次溴酸盐氧化法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的测定采用萘乙二胺分光光度法;盐度、pH、DO、水温均使用 YSI-556 多功能水质分析仪进行测定。

2 结果与分析

**2.1 各组 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度的变化情况** 从图 2 可以看出,当试验进行 6 h 时,各组 TAN 含量较初始含量急剧下降,A 组(对照组)和 B 组 TAN 浓度高于其他 3 组,二者之间没有显著差异( $P > 0.05$ );其次为 E 组,与其他 4 组存在显著差异( $P < 0.05$ );C 组和 D 组 TAN 浓度较小,二者之间没有显著性差异( $P > 0.05$ ),但与其他 3 组存在显著差异( $P < 0.05$ )。当试验进行 12 h 时,各组 TAN 浓度的变化幅度较小,D 组 TAN 浓度最小( $0.025\text{ mg/L}$ );C 组与 E 组 TAN 浓度较小,分别为  $0.034$  和  $0.039\text{ mg/L}$ ,二者之间不存在显著差异( $P > 0.05$ );A 组和 B 组 TAN 浓度最大,二者之间没有显著差异( $P > 0.05$ )。

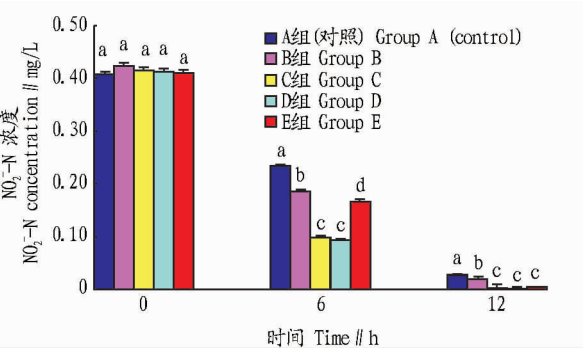
从图 3 可以看出,当试验进行到 6 h 时,A 组(对照组)  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度最高,均显著高于其他 4 组( $P < 0.05$ );其次为 B 组,D 组和 E 组最小,二者之间没有显著差异( $P > 0.05$ )。当试验进行到 12 h 时,各组  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度都非常小,虽然 A



注:同一时间各组标有不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。 Note: Different lowercases in the same time indicated significant differences( $P < 0.05$ )。 图2 试验期间各组总氨氮浓度的变化

Fig.2 Change of total ammonia nitrogen (TAN) concentration in each group during the experiment

组  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度最高,但也仅为  $0.028\text{ mg/L}$ ;C 组、D 组和 E 组几乎不含有  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。



注:同一时间各组标有不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。 Note: Different lowercases in the same time indicated significant differences( $P < 0.05$ )。 图3 试验期间各组亚硝酸盐浓度的变化

Fig.3 Change of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  concentration in each group during the experiment

**2.2 不同试验阶段各组生物滤池对 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除效果** 由表 1 可知,当试验进行 6 h 时,各组对 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除率差异很明显,A 组(对照组)对二者的去除率均最小,分别为 66.79% 和 43.17%。随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量的增加,各处理组对 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除率先增大后减小,其中 C 组和 D 组差异不明显,这表明在生物滤池中添加适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可以加快硝化反应的进行;当试验进行到 12 h 时,各试验组对二者的去除率均达到很大,且差异不明显,说明经过 12 h 反应各组生物滤池均可以通过硝化反应去除水体中大部分的 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ,即使是不加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的对照组,去除效果也非常好。

**2.3 试验期间各组 pH 的变化** 从图 4 可以看出,试验初始,各组水体 pH 维持在  $7.06 \sim 7.10$ ,各组之间不存在显著差异;B 组、C 组、D 组和 E 组添加相应量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后,pH 都发生不同程度升高,升高幅度随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量的增大而变大。A 组作为对照组,没有添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,其 pH 几乎不变;

随着试验的进行,各组 pH 均略微降低,其降低幅度从大到小依次为:A 组、B 组、C 组、D 组、E 组。这说明生物滤池净化过程会导致 pH 缓慢降低,添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  会在一定程度上缓解降低的趋势。

表 1 试验不同阶段各组的 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率  
Table 1 The removal rates of TAN and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  in each group during the experiment

| 组别<br>Group | TAN 去除率<br>Removal rate of TAN//% |       | $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除率<br>Removal rate of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ //% |       |
|-------------|-----------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
|             | 6 h                               | 12 h  | 6 h                                                                              | 12 h  |
|             |                                   |       |                                                                                  |       |
| A 组 Group A | 66.79                             | 89.06 | 43.17                                                                            | 93.17 |
| B 组 Group B | 69.39                             | 88.78 | 55.95                                                                            | 94.76 |
| C 组 Group C | 81.66                             | 93.43 | 76.10                                                                            | 99.27 |
| D 组 Group D | 81.45                             | 95.22 | 77.31                                                                            | 99.27 |
| E 组 Group E | 72.92                             | 92.61 | 59.51                                                                            | 98.78 |

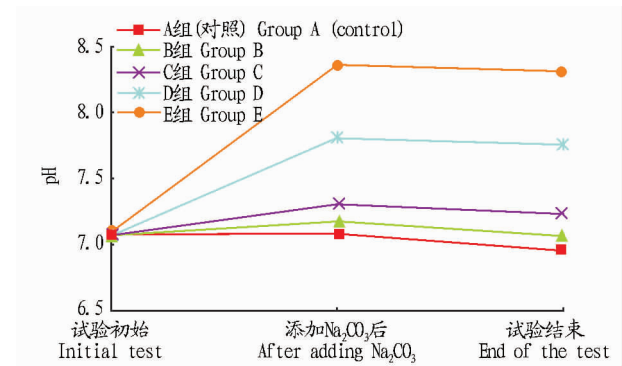


图 4 不同试验阶段各组 pH 的变化

Fig.4 Change of pH in each group during the experiment

3 讨论

该研究结果表明,与对照组相比,在养殖废水中添加适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,虽然不会显著增强生物滤池对 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除效果,但会在短时间内加快硝化反应的进行。究其原因,可能是因为添加适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  会导致水体 pH 缓慢升高。pH 作为一个重要的环境因子,可以影响硝化细菌的细胞膜电荷和有关代谢酶的活性,从而影响硝化细菌的活性和生长速度<sup>[7]</sup>。据报道,生物滤池中硝化细菌的最适 pH 范围为 7~8,短程硝化工艺最适 pH 一般在 7.5 左右<sup>[8]</sup>。该试验结果也证实了这一点,B 组、C 组和 D 组经过处理后,pH 分别为 7.19、7.31 和 7.80,经过 6 h 反应,C 组、D 组硝化反应速率快于其他组,说明 C 组、D 组 pH 较其他组更加适合硝化细菌的生存。

E 组添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量较多,导致添加后 pH 升至 8.35,虽然此 pH 超出了硝化细菌最佳生长范围,但是 E 组硝化反应速率比对照组快。这可能是因为硝化反应是一个消耗水体碱度的过程,硝化细菌通过硝化反应将 1 g 氨氮氧化成硝酸盐,需要消耗 7.07 g  $\text{CaCO}_3$  碱度和产生 5.85 g  $\text{CO}_2$ <sup>[9]</sup>。E 组添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后碱度增加,满足了硝化反应的需要,在一定时间内加快了硝化反应的进行;对照组未添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,其水体碱度可能在一定程度上限制了生物滤池硝化反应的速率。

在 RAS 中,生物滤池净化水质的过程中微生物会代谢产生大量的  $\text{CO}_2$ ,导致养殖水体 pH 缓慢下降。该试验过程中系统经过 12 h 运转,各试验组 pH 较运行开始阶段均有不同程度下降,其中对照组下降幅度最大,各处理组 pH 下降幅度随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量的增加而变小。这表明在水体中添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,在增加水体 pH 的同时,也增加了水体对酸性物质的缓冲能力,使水体 pH 可以维持较长时间稳定,有利于养殖对象的健康生长。

4 结论

该研究结果表明向养殖废水中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,不会明显增强生物滤池对 TAN 和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除效果,即硝化反应的强度,但会在一定时间内加快硝化反应的进行;处理组 C 组, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的添加量为 80 mg/L,在试验进行到 6 h 时,生物滤池硝化反应速率快于其他组,当试验结束时各组之间差异不明显。添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  能提高水体 pH,且添加量越高,pH 的下降趋势随着反应的进行就越缓慢。

参考文献

[1] 宋红桥,宋红桥,管崇武. 循环水养殖系统中水处理设备的应用技术[J]. 安徽农业通报,2011(21):112-115,117.  
[2] 丁彦文,艾红. 微生物在水产养殖中的应用[J]. 湛江海洋大学学报,2000(1):68-73.  
[3] 刘瑞兰. 硝化细菌在水产养殖中的应用[J]. 重庆科技学院学报,2005(1):67-69.  
[4] 刘存仁,白亚荣. pH 值对渔业生产的影响及决定因素[J]. 现代农业,2007(3):27.  
[5] 张甫英,李辛夫. 低 pH 对鱼类胚胎发育、鱼苗生长及鳃组织损伤影响的研究[J]. 水生生物学报,1992(2):175-182.  
[6] 卢玲,卢健民,蔺玉华,等. 低 pH 对鲤鱼血液电解质影响的研究[J]. 水产学杂志,2000(2):42-46.  
[7] ZHENG P, XU Y, HU L. The new theory and technology used biology to remove nitrogen[M]. Beijing: Science Punishing Company, 2004:27-28.  
[8] 石驰. 曝气生物滤池运行影响因素试验研究[D]. 镇江:江苏大学,2007:25-32.  
[9] TIMMONS M B, EBELING J M. Recirculating aquaculture [M]. NY: Cayuga Aqua Ventures, 2007: 39-541.

(上接第 23 页)

[3] 汪佑宏,刘杏娥,江泽慧,等. 利用 X 射线衍射技术分析黄藤材微纤丝角、结晶度及射线的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2010, 30(5):1404-1407.  
[4] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile resource journal, 1959, 29:786-794.  
[5] 宣艳,孙海军,杨静,等. 利用 X 射线技术研究甘蔗皮的纵向变异特性[J]. 甘蔗糖业,2015(1):15-19.

[6] 刘杏娥,杨喜,杨淑敏,等. 梁山慈竹纤维角的 X 射线衍射技术解析及拉伸力学的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2014, 34(6):1698-1701.  
[7] PARK S, JOHN O B, HIMMEL E M, et al. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance[J]. Biotechnology for biofuels, 2010, 3(10):1-20.  
[8] DESMENT T C, POLEUNIS A, et al. Double protein functionalized poly-ε-caprolactone surfaces: In depth ToF-SIMS and XPS characterization [J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2012, 23:293-305.