

# 碳酸盐碱度对鱼类毒性作用的研究\*

雷 衍 之 董 双 林 沈 成 钢

(大连水产学院)

## 提 要

本文报道了1980—1981年所进行的碱度对鱼类毒性的研究结果,探讨了碱度各成分的作用及相互关系。碱度(A)和 pH 值对鱼类的致死作用存在着相互影响的作用,其24小时半致死关系方程为: $pH = (10.00 \pm 0.038) - (0.0149 \pm 0.0007)A$ , ( $N = 25$ ,  $r = 0.976$ ,  $s = 0.101$ )。在所进行的实验条件下,  $CO_3^{2-}$  对鲢鱼的24小时 TLm 值为 12.4me/l。碱度致毒是综合性作用,除主要因子  $CO_3^{2-}$  外,不同 pH 区间还有  $OH^-$ 、 $CO_2$  和盐度等因子起协同作用。据研究结果,作者认为碱度 10me/l 可以作为鲢、鳙鱼养殖用水的危险指标。

关于碱度对鱼的毒性作用,尚未见详细报道。一般涉及碱度对养鱼的影响时,只提到了碱度不宜过低<sup>[1,9]</sup>。虽然 B. Ивачик (1965)<sup>[11]</sup> 曾提到水的高碱度能引起鱼的“碱病”,但文中实际谈的只是水的高 pH 值,并未真正涉及碱度的作用。V. G. Jhingran (1975)<sup>[10]</sup> 提出了草鱼和鲢鱼对碱度的耐受指标,但没有涉及碱度的毒性,并且指标变化幅度也过大。

关于碳酸盐碱度对鲤鱼的致死作用,笔者等1976年在进行达里湖渔业资源调查时曾做过一些初步试验,得出 pH9.5 时鲤鱼鱼种对碱度的24小时半致死浓度(TLm 值)为 50 毫克当量/升。并认识到 pH 值越高,碱度对鲤鱼的毒性越大<sup>(1)</sup>。史为良<sup>[2]</sup> 就我国某些鱼类对达里湖碳酸盐型半咸水的适应性做过一些试验和调查,评述了十多种鱼对湖水的适应能力。但关于碱度对鱼的毒性规律未作深入研究。因此,我们于1980—1981年以鲢鱼鱼种为主要试验材料,针对碳酸盐碱度对鱼的毒性进行了较为仔细的实验研究。

## 试 验 材 料

(1) 试验用鱼 主要是鲢鱼夏花鱼种,也对鳙鱼、草鱼、尼罗罗非鱼等进行过试验。试验用鱼的规格见表1。其他特殊规格的鱼种将在文中叙述试验结果时分别加以注明。试验用鱼均取自大连水产学院附属鱼种场。鱼种运回后在大水族箱中暂养1—3天。暂养期间在溶氧降低时,则充入空气或纯氧。

(2) 试验用水及药品 试验用水为大连自来水加无水碳酸钠和碳酸氢钠配成。全部

\* 本文经何志辉、史为良两位副教授审阅并提出宝贵意见,于此谨致谢意;参加本课题实验工作的还有刘振华、宋德海等大连水产学院七七和七八级部分学生。

(1) 雷衍之、史为良,1979。达里湖湖水毒性因素的初步探讨。辽宁淡水渔业,1—2期。

表1 主要试验用鱼的规格

全长(厘米)	1980年		1981年			
	第一批鲢鱼	第二批鲢鱼	第一批鲢鱼	第二批鲢鱼	鳊鱼	草鱼
平均	4.23	4.31	4.08±0.49	5.56±0.67	5.76±1.0	6.92±0.85
最大	5.2	5.0	5.1	6.5	7.1	5.1
最小	3.4	3.7	3.0	4.0	3.6	3.0

药品均为试剂一级或二级。自来水的含盐量约为0.2克/升,总硬度约为2.5毫克当量/升,总碱度约为1.4毫克当量/升,氯离子约为42毫克/升,pH为7.5。自来水在使用前一般经过充气及一天以上的储存,经检查无游离氯后使用。必要时还用少量硫代硫酸钠消除游离氯。

(3) 仪器及器皿 pH S-2型精密酸度计。10升的圆形玻璃缸及600×400×300mm的玻璃水族箱。

## 试验方法及结果

试验前在自来水中充入空气或纯氧,按要求配成不同总碱度(pH相同)或不同pH(总碱度相同)的试验液,静置一天后,取其上清液使用。试验鱼先用烧杯分好,每杯10尾,剔去特大、特小者。试验期间溶氧一般在5毫克/升以上,个别较低者也不低于3毫克/升。每一系列均设有自来水对照组,对照组鱼在试验期间均正常。试验水温为23—24℃。

### 1. 同一碱度不同 pH 的致死作用

由于碱度对鱼的致死作用受pH的影响很大,因此,我们配制了总碱度相同或相近、pH不同的试验液,以研究同一碱度下不同pH对鱼的致死作用。在配制试验液时先将碳酸钠和碳酸氢钠分别按所要求的总碱度配成母液,然后用这两种母液按不同比例配制成不同pH的试验液。试验前还逐缸测定总碱度并作调整。在方格坐标纸上,用pH值对鱼的存活百分数作直线内插,求出该碱度下pH的TLm值。本项目仅做了两个系列,所得TLm值见表2。试验结果表明,在同一碱度下,pH值越高,试验液的致死作用越大。

表2 同一碱度下鲢鱼对pH的TLm值

总碱度 (me/l)	TLm 的pH值			
	24小时	48小时	72小时	96小时
15.8 (15.7—16.0)	9.64	9.62	9.54	9.38
8.3 (8.2—8.4)	10.14	10.10	—	9.84

### 2. 同一 pH 下不同碱度的致死作用

在本项目中做了各种不同pH的系列。根据预试验或经验估计出各pH系列的碱度试验范围,按等对数间差法<sup>[2]</sup>确定各试验液的总碱度,再根据经验确定碳酸氢钠及无水

碳酸钠的用量比例,计算出添加数量。试验液配好后,逐缸检测其 pH,用浓盐酸及 50% 氢氧化钠调整使符合要求。放鱼前检查、调整 pH 一次,测定各试验液的总碱度。计算 TLm 值时以实测碱度为准,将各时间间隔中受试鱼的存活百分数同总碱度的对数进行直线内插,求出该 pH 值下的总碱度的 TLm 值。各试验液的实际 pH 值在试验期间有些变化,但在 24 小时之内的变化值一般均小于 0.10 个 pH 单位。pH 在 10 及 8.5 左右的系列变化较大。以 24 小时内的 pH 平均值作为各试验液的 pH。所得结果列于表 3。

表 3 不同 pH 下鲢鱼对总碱度的 TLm 值

序号	pH	TLm 的总碱度(me/l)				序号	pH	TLm 的总碱度(me/l)			
		24小时	48小时	72小时	96小时			24小时	48小时	72小时	96小时
1	10.0	8.8				14	9.40	44.3	42.5	40.0	38.9
2	9.72	15.8				15	9.37	37.2			
3	9.60	21.4	21.2			16	9.34	43.7			
4	9.60	22.4	21.9			17	9.25	48.5	37.4		
5	9.04	66.4				18	9.25	45.8	32.7		
6	8.80	78.0				19	9.23	59.5	59.5	52.3	52.8
7	8.67	91.8				20	9.14	59.6	51.3		
8	8.30	109	109	105	105	21	9.03	72.9	70.9	59.3	51.6
9	9.90	11.7				22	8.74	95.0	91.7	90.0	76.7
10	9.75	17.3				23	8.65草鱼	82.2	77.6		
11	9.57	24.5				24	9.14鳊鱼	65.7	53.0		34.0
12	9.57	29.9	26.5	24.1	21.1	25	9.18	59.4	50.1		35.6
13	9.48	25.7									

### 3. 加氯化钠的对照实验

为了观察是否有钠离子的毒性作用,做了两组对照试验:

用自来水添加氯化钠(A. R),使氯化钠浓度分别为 79.4、100 及 130 毫克当量/升。每缸放入鲢鱼 10 尾。在前两浓度下鱼全存活(观察七天),在后一浓度(总含盐量已达 7.9 克/升)下的鱼经 48 及 96 小时内存活 90%,第五天存活 70%。

用自来水添加碳酸氢钠,使其浓度分别达到 79.4、100 及 130 毫克当量/升,再用浓盐酸中和其中的碳酸氢钠并充空气,调整 pH 为 7 左右,然后每缸放入鲢鱼鱼种 10 尾。前两浓度下的鱼全部存活(观察七天),后一浓度下的鱼在五天内死亡 1 尾。

### 4. 死亡速度试验

为了观察不同种类鱼种对碱度毒性的忍耐情况,在大玻璃水族箱中用自来水配成总碱度为 41.6 毫克当量/升(pH 为 9.42)及总碱度为 48.2 毫克当量/升(pH 为 9.64)的试验水二份,于其中同时放入各种试验鱼。当将试验鱼放入后一水中时,鲢鱼、鳊鱼及草鱼均急游冲撞,迅速翻白上浮,体表分泌大量粘液,鳃部出血,很快死亡。尼罗罗非鱼先是急游一阵,然后平静下来沉于水底,但可保持平衡。存活的详细情况见表 4 及表 5。

表4 死亡速度试验(pH=9.44,总碱度 41.6me/l)

曝露时间 (小时)	鱼种存活数(尾)*					
	鲢鱼	鳙鱼	草鱼	鲤鱼	罗非鱼	泥鳅
0	10	10	10	2	10	2
11	9	10	10	2	10	2
48	3	8	9	2	10	2
72	1	1	7	2	10	2
96	1	0	8	2	10	2

\* 鱼种全长(厘米): 鲢鱼  $6.51 \pm 0.86$ , 鳙鱼  $6.30 \pm 0.33$ , 草鱼  $7.07 \pm 0.45$ , 鲤鱼 10.5, 罗非鱼  $5.17 \pm 0.73$ 。

表5 死亡速度试验(pH 为 9.62,总碱度为 48.2me/l)

曝露时间 (小时)	鱼种存活数(尾)*			
	鲢鱼	鳙鱼	草鱼	罗非鱼
0	14	9	10	10
1.7	10	7	10	10
1.8	7	4	9	10
2.0	6	3	8	10
2.4	0	1	6	10
2.5	0	0	5	10
2.6			0	10
21.3				8
24.4				5
34				1
LT <sub>50</sub>	110分		150分	24.4小时

\* 鱼种全长(厘米): 草鱼  $4.5 \pm 0.4$ , 其余同表4。

## 讨 论

### 1. 碱度对鱼的毒性作用规律

(1) 碱度致死作用同 pH 的关系 实验表明,在一定 pH 条件下,总碱度越高,对鱼的致死作用越大;在一定总碱度的水中,则是 pH 越高对鱼的致死作用越大。将两年中所测得的鲢鱼鱼种的 25 对“pH—总碱度”的 24 小时 TL<sub>50</sub> 值作散点图(见图 1)。从散点的分布看,pH 与总碱度(A)之间大致呈直线关系。回归结果如下:

$$\text{pH} = (10.00 \pm 0.038) - (0.0149 \pm 0.0007) \cdot A \quad (1)$$

$$N = 25 \quad r = -0.976 \quad s = 0.101$$

式中  $\pm 0.038$  及  $\pm 0.0007$  是对回归方程进行稳定性分析所计算得到的常数项及回归系数的标准差,可见方程的稳定性良好。在某一总碱度 A 时,鲢鱼 24 小时 TL<sub>50</sub> 的 pH 值的标准差可按按下式计算<sup>[4]</sup>:

$$S_{\text{pH}} = S \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(A - \bar{A})^2}{\sum(A_i - \bar{A})^2}} \quad (2)$$

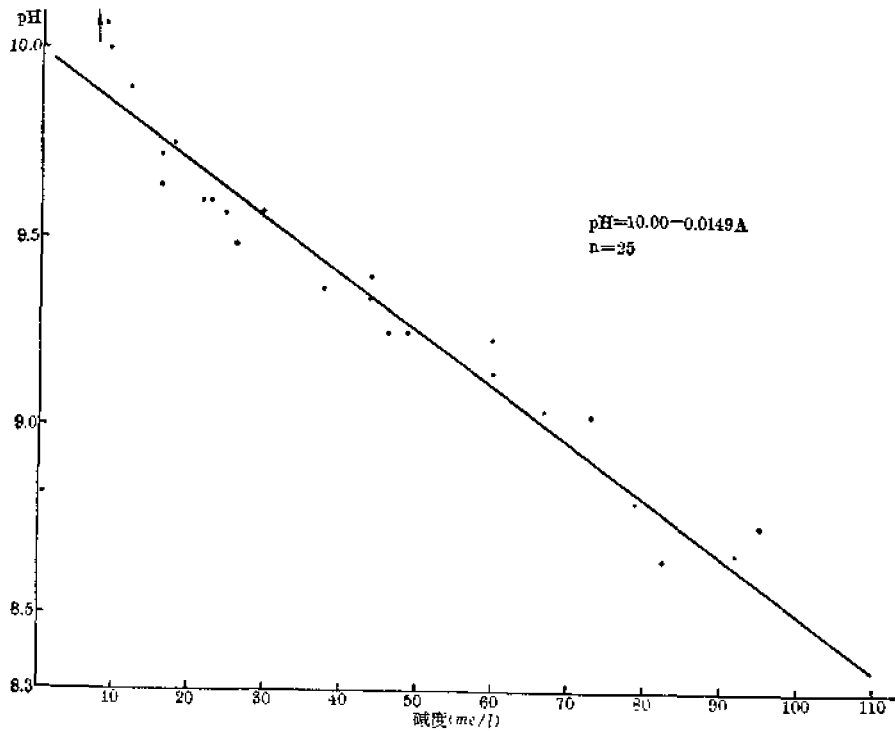


图1 不同 pH 条件下碱度对鲢鱼鱼种的 24 小时半致死浓度

$A$  越接近平均值  $\bar{A}$ ,  $s_{pH}$  越小。在碱度为 8—100 毫克当量/升范围内,  $s_{pH}$  的变化范围为 0.103—0.110, 即由方程(1)估算出来的 24 小时 TL<sub>m</sub> 的 pH 值的 95% 置信范围为  $\pm 0.2$  个 pH 单位。

(2) 不同暴露时间的 TL<sub>m</sub> 值的比较 在一定 pH 条件下, 鱼种对总碱度的 TL<sub>m</sub> 值随暴露时间的增加而下降; 在一定总碱度下, 鱼种对 pH 的 TL<sub>m</sub> 值亦随暴露时间的增加而下降。在用鲢鱼做试验时发现, 在一个实验系列的各试验缸中, 只死一部分鱼的缸往往仅有一两个, 其余的缸中不是全死、就是全活。即使浓度的对数间距缩小到 0.06—0.07 也是这样。似乎碱度对鲢鱼鱼种的危害来得凶猛, 达到受害浓度就迅速致死。否则可较长时间存活。增加暴露时间, 死亡数虽增加, 但增加不多, 因而求出的 24 小时、48 小时及 96 小时的 TL<sub>m</sub> 值比较接近, 有的甚至相同。从表 2、表 3 的数据可以看出这种情况。图 2 显示出其中的典型情况。

用我们所得出的鲢鱼鱼种的 48 小时 TL<sub>m</sub> 值的 14 对数据 (见表 2 及表 3) 作散点图, 亦近似呈直线关系, 回归方程如下:

$$\hat{pH} = (9.943 \pm 0.081) - (0.0146 \pm 0.0015) \cdot A \quad (3)$$

$$N = 14 \quad r = -0.954 \quad s = 0.145$$

$\pm$  号后的数据意义同式(1)。比较式(3)和式(1)可见方程(3)的稳定性不如方程(1), 这同试验时间长、试液的 pH 难以稳定等有关。

对方程(1)和(3)作差异检查, 两方程的回归系数无显著差异, 表明两者的规律相同。

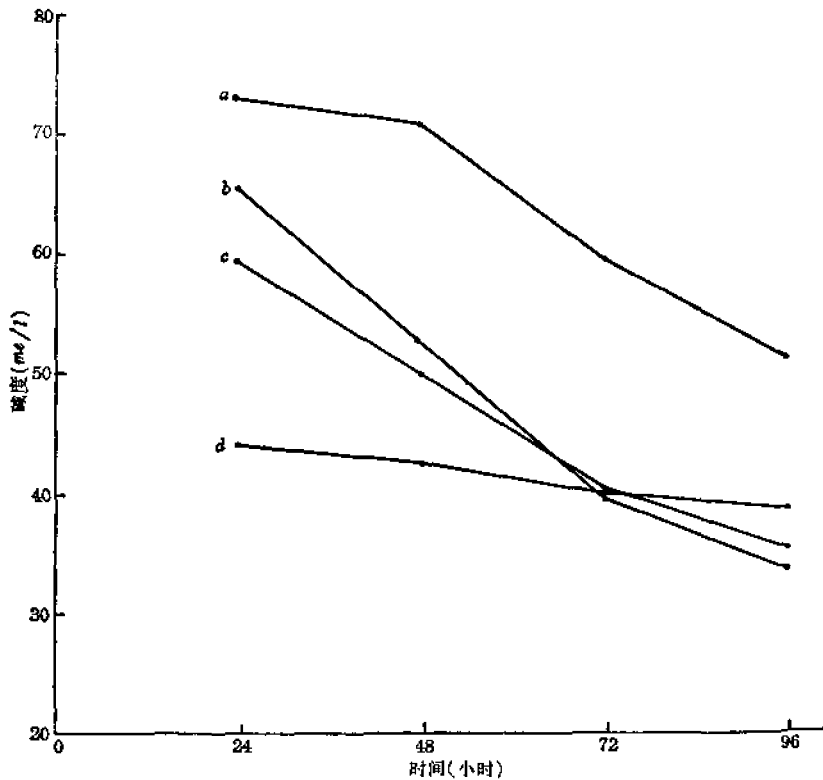


图2 不同时间不同鱼种的半忍受限度

a. 鳊鱼(pH9.08); b. 草鱼(pH9.08~9.20); c. 鳙鱼(pH9.15~9.20); d. 鲢鱼(pH9.40)。

由方程(1)和(3)可以求出同一 pH 下鲢鱼鱼种对碱度的 24 小时 TLm 值和 48 小时 TLm 值的平均差值,约为 4 毫克当量/升。

(3) 不同种类的鱼种对碱度的耐受能为 由表 4、表 5 及我们一次作废了的未将鲢、鳙鱼分开的试验情况看,在同一试验液中,一般是鲢鱼比鳙鱼先死,但相差不大。草鱼对碱度的耐受力则明显要高一些。这同史为良<sup>[2]</sup>通过用达里湖水试验得出的“梭鱼、鲢、鳙和草鱼对碱度高的水最为敏感”的结论是一致的。我们的实验表明,罗非鱼耐高碱度的能力相当强。结合史为良的工作,以下几种鱼的耐高碱度能力由大到小的次序为:

青海湖裸鲤>瓦氏雅罗鱼>鲫鱼>鲤鱼、尼罗罗非鱼>草鱼>鳙鱼、鲢鱼。

(4) 碱度的水质标准 水中碳酸盐碱度( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ )过低会限制水域鱼产力,养鱼池碱度最好在 1—3 毫克当量/升<sup>[6]</sup>。鱼所能耐受的碱度的高限同水的 pH 有关,因而难以提出一个准确的碱度高限值。根据我们的试验结果,我们初步认为,对于鲢鱼、鳙鱼、草鱼,10 毫克当量/升的碱度可看作是危险值。据方程(1)及(2)可以算出,碱度为 10 毫克当量/升时,24 小时 TLm 值的  $\text{pH} = 9.85 \pm 0.21$ ,即碱度为 10 毫克当量/升的水,当 pH 在 9.6 以上时就可能引起鲢鱼在一天之内死亡一半以上。而 pH9.6 是养鱼池常常可能达到的高限值。考虑到碱度大的水缓冲性能增强及 pH 相对较稳定,pH 不会轻易升高到 9.6 以上。所以推荐以总碱度 10 毫克当量/升作为一般养鱼用水的危险指标。

## 2. 毒性因素分析

根据碳酸盐的电离、水解平衡原理可知,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  及  $\text{CO}_2$  等物质在水中总是共存并互相制约的。这些物质在碱度对鱼的致死作用中究竟有什么作用呢?

(1) 碳酸根  $\text{CO}_3^{2-}$  含量过高是主要的致死原因 关于  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  对鱼的影响可以用鱼对 pH 的适应关系来反映。一般认为 pH 值 6.5—9.0 能够很好保护淡水鱼类的生存<sup>[1]</sup>。而青鱼、草鱼、鲢鱼、鳙鱼对 pH 的适应上限可达 10.2<sup>[6]</sup>。在一些形成藻类水花的养鱼池中, 晴天上午 pH 有时可达 10—10.2, 并未见池鱼死亡, 证明单纯因 pH 致死, 其高限应在 10.2 以上。而我们所得的 25 组 pH—碱度的 24 小时 TLm 值数据中无一超过 10.2 的, 可见在我们的实验中起主要作用的不可能是 pH。

$\text{CO}_2$  虽然伴随着碳酸氢根而存在于水中, 但在一定总碱度下, 其含量是随 pH 的下降而增加的。所以,  $\text{CO}_2$  不可能是主要致死原因。

由此可知, 使鱼致死的主要因素是碱度本身。由于在一定总碱度下, pH 值越高, 对鱼的致死作用越大; 以及总碱度一定时, pH 越高,  $\text{CO}_3^{2-}$  的含量越多, 也就是  $\text{CO}_3^{2-}$  的含量越高时, 水的毒性越大。因此可以认为碳酸根  $\text{CO}_3^{2-}$  过高是碳酸盐碱度使鱼致死的主要因素。

(2)  $\text{CO}_3^{2-}$  含量过高不是碱度使鱼致死的唯一因素 根据碱度(A, 毫克当量/升)的定义及碳酸盐的二级电离平衡常数( $k_2$ )的定义有:

$$A \cdot 10^{-3} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_2}{[\text{HCO}_3^-] \cdot f_1} \quad (5)$$

式中的方括号表示其中各种离子的浓度, 单位为摩尔/升。 $a_{\text{H}^+}$  为氢离子的活度。 $f_2$  和  $f_1$  分别为  $\text{CO}_3^{2-}$  及  $\text{HCO}_3^-$  的活度系数。对于 pH 不很高的水质系, (4) 式可简化为:

$$A \cdot 10^{-3} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

由(5)(6)两式消去  $[\text{HCO}_3^-]$  项可得

$$a_{\text{H}^+} = \left( \frac{k_2}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^3} \cdot \frac{f_1}{f_2} \right) \cdot A - 2k_2 \frac{f_1}{f_2} \quad (7)$$

假定活度系数比值在我们所试验的浓度范围内可以粗略地看作常数, 并假定  $\text{CO}_3^{2-}$  是起毒性作用的唯一因素(即只要  $\text{CO}_3^{2-}$  达到一定浓度即可使鱼致死)。那么, 将我们所测得的鲢鱼 24 小时 TLm 的 pH—总碱度数据在直角坐标系上作  $(A - a_{\text{H}^+})$  图, 所得散点应呈直线关系。直线的斜率即为  $\left( \frac{k_2}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^3} \cdot \frac{f_1}{f_2} \right)$ , 截距为  $\left( -2k_2 \frac{f_1}{f_2} \right)$ 。由图 3 可以看出大部分实验点是近似呈直线分布的, 只有 pH < 9、总碱度大于 75 毫克当量/升的 5 个点偏离很大。将这 5 个点除外(可以假定碱度过大时可能还有其他因素在起作用), 余下 20 个点的

数据作回归处理, 可得如下方程:

$$\hat{a}_{\text{H}^+} = 1.234 \times 10^{-11} \cdot A - 2.725 \times 10^{-11} \quad (8)$$

$$N = 20 \quad r = 0.975 \quad s = 0.58 \times 10^{-10}$$

比较方程(7)(8), 可以求出

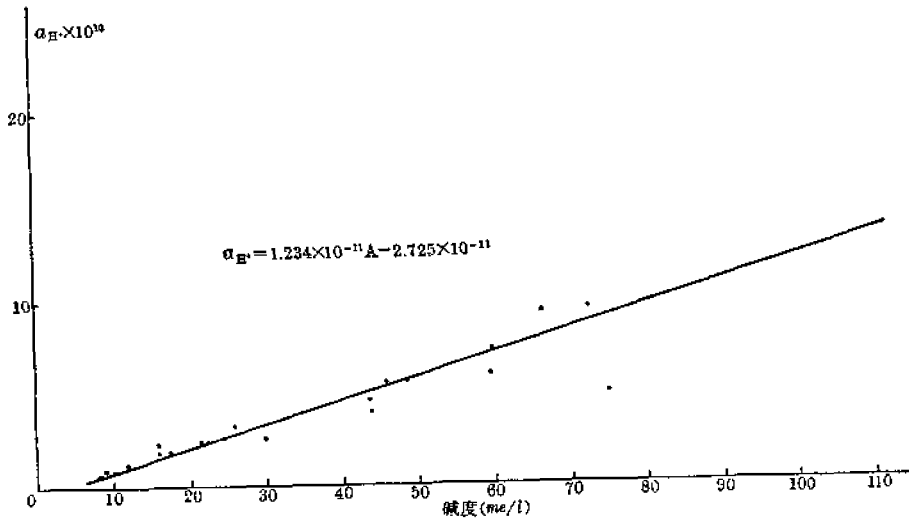


图3 鲢鱼24小时半致死浓度的  $\alpha_{H^+}$ —碱度关系图

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1.10 \times 10^{-8} \text{ 摩/升} = 2.2 \text{ 毫克当量/升}$$

$$k_2 \cdot \frac{f_1}{f_2} = \frac{0.2725 \times 10^{-11}}{2}$$

25°C时的  $k_2 = 4.8 \times 10^{-11}$ , 代入上式可得

$$\frac{f_1}{f_2} = 0.284$$

按电解质溶液理论可知  $f_1/f_2$  应大于1, 此处得出的结果却是0.284, 与事实相差太大。同时, 求得的鲢鱼对  $\text{CO}_3^{2-}$  的24小时TLm值为2.2毫克当量/升, 也与实际情况不符。因此关于  $\text{CO}_3^{2-}$  是唯一致毒因素和(或)  $f_1/f_2$  近似为常数的假定不能成立。散点图表现出的直线关系并不是(7)式的关系。

为搞清问题, 必须将  $f_1, f_2$  求出。为此先求出试验液的离子强度。由于实验时未对各种试验用水作全面水化分析, 故只能根据自来水的含盐量及所测总碱度、pH值来进行近似计算。根据自来水中主要离子的含量及加碳酸钠和碳酸氢钠后有大量碳酸钙沉淀的事实, 自来水原水的离子强度以0.003计, 各试验液的离子强度( $I$ )用下式作近似计算。

$$I = \frac{10^{-8}}{2} (2A + C_2) + 0.003 \quad (9)$$

式中  $C_2$  为碳酸根离子含量(毫克当量/升)按下式计算(公式由式(7)整理得来):

$$C_2 = \frac{2k_2 \cdot A}{10^{-\text{pH}} \cdot f_2/f_1 + 2k_2} \quad (10)$$

$f_1, f_2$  按 Debye-Hückel 公式<sup>[7]</sup>计算, 其比值的计算如下:

$$\lg \frac{f_2}{f_1} = \frac{-3 \times 0.509 \sqrt{I}}{1 + 3.3 \times 0.4 \sqrt{I}} \quad (11)$$

具体计算时采用逐次逼近法, 先将  $f_2/f_1$  看作等于1, 用式(10)计算出  $C_2$  的一次近似值, 再将此值代入式(9)求出  $I$  的一次近似值, 再将此值代入式(11)求出  $f_2/f_1$  的一次近似值;



然后再如上依次代入式(10)(9)(11),作第二、第三次逼近(一般二次即可)。计算结果列于表 6。

由式(7)移项可得

$$\left(\frac{\alpha_{H^+}}{k_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} + 2\right) = \frac{1}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^8} \cdot A \quad (12)$$

$$\text{令 } Y = \frac{\alpha_{H^+}}{k_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} + 2$$

表 6 根据自来水的 pH 值、总碱度和含盐度计算得到的离子强度

编 号	项 目	pH	Alk me/l	$\alpha_{H^+} \cdot 10^{10}$	$f_2/f_1$	$\text{CO}_3^{2-}$ me/l	I	$\frac{\alpha_{H^+} \cdot f_2}{K_1 \cdot f_1} + 2$	r
1		10.14	8.3	0.72	0.698	5.44	0.0140	3.05	1.06
2		10.00	8.8	1.00	0.700	5.10	0.0143	3.46	0.86
3		9.72	15.8	1.91	0.645	6.92	0.0222	4.57	0.79
4		9.64	15.8	2.29	0.647	6.19	0.0219	5.09	0.69
5		9.60	21.4	2.51	0.615	8.21	0.0285	5.22	0.84
6		9.60	22.4	2.51	0.610	8.59	0.0297	5.19	0.87
7		9.04	66.4	9.12	0.492	11.70	0.0753	11.85	0.99
8		8.80	78.9	15.85	0.475	8.92	0.0863	17.68	0.75
9		8.67	91.8	21.38	0.458	8.20	0.0989	22.40	0.68
10		8.30	109	50.12	0.440	4.55	0.1140	47.94	0.38
11		9.90	11.7	1.26	0.671	6.23	0.0178	3.76	0.86
12		9.75	17.3	1.78	0.635	7.05	0.0243	4.35	0.89
13		9.57	24.5	2.69	0.601	9.13	0.0321	5.37	0.90
14		9.57	29.9	2.69	0.578	11.41	0.0386	5.24	1.09
15		9.48	25.7	3.31	0.598	8.39	0.0329	6.12	0.81
16		9.37	37.2	4.27	0.557	10.70	0.0456	6.95	0.97
17		9.40	43.8	3.98	0.536	13.59	0.0536	6.44	1.21
18		9.34	43.7	4.57	0.538	12.27	0.0528	7.12	1.09
19		9.23	59.4	5.89	0.503	14.54	0.0697	8.17	1.25
20		9.25	48.5	5.62	0.527	11.87	0.0574	8.17	1.04
21		9.25	45.8	5.62	0.534	11.10	0.0544	8.25	0.97
22		9.14	59.6	7.24	0.504	12.41	0.0688	9.60	1.06
23		9.03	72.6	9.33	0.481	12.85	0.0823	11.35	1.08
24		9.74	95.0	13.20	0.453	9.93	0.1030	19.18	0.82
25		8.65	82.2	22.39	0.472	6.85	0.0886	24.02	0.57

将Y对A作图,如果散点图呈通过原点的直线分布,则CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>是个常数,可以作出CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>是唯一致毒因素的结论。从图4看,散点并不呈通过原点的直线分布。显然关于CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>是唯一致毒因素的假定也是不符合实际的。将表6计算出的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度对pH作图(图5),可以清楚看出pH<9及pH>9.5时,由24小时TLm算得的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度都显著地下降。并且,pH偏离越大,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度下降越多,表明此时必定有别的因素起着致毒作用。从图4的散点分布看,pH在9.0到9.5之间的散点近似呈通过原点的直线分布,只是由于实验误

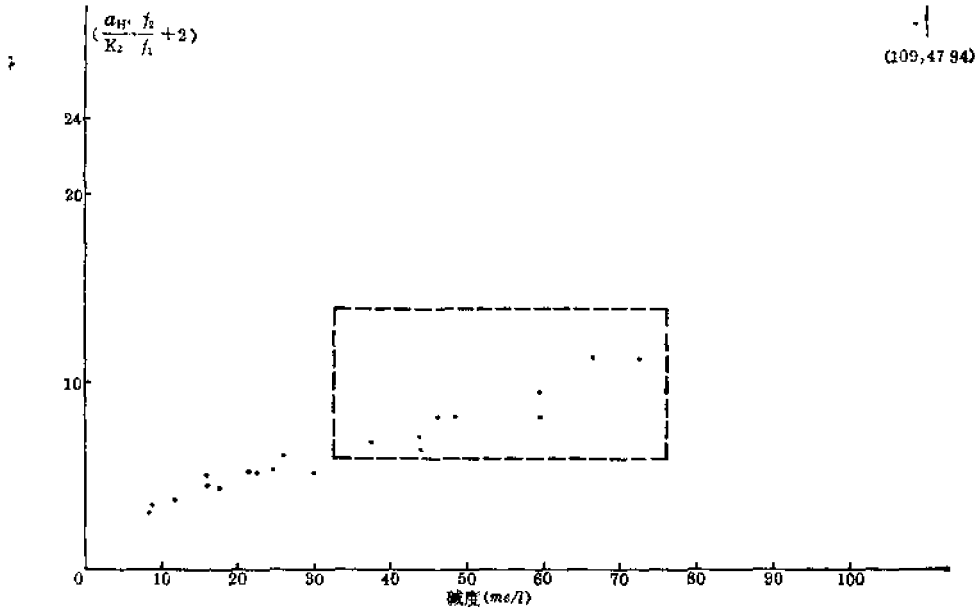


图4 碱度—— $(\frac{a_{H^+}}{K_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} + 2)$ 分布图

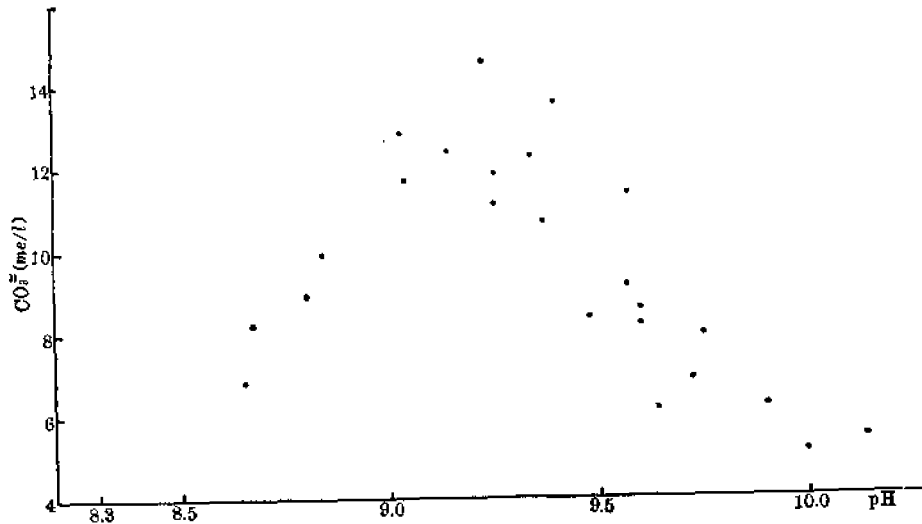


图5 由鲢鱼鱼种对碱度的24小时TLm值计算的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量同pH值的关系

差,数据有一些波动。为此,将这中部的9个点按通过原点的直线作回归分析,其斜率 $b^{[9]}$ 为,

$$b = \frac{\sum A_i v_i}{\sum A_i^2} = \frac{4264.4}{26465.8} = 0.161$$

即得到方程式

$$\hat{y} = 0.161 \cdot A \quad (13)$$

比较式(12)(13)可求出

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 6.21 \times 10^{-3} \text{ 摩尔/升} = 12.4 \text{ 毫克当量/升}$$

此值即可看作在我们的实验条件下的鲢鱼种对  $\text{CO}_3^{2-}$  的 24 小时 TLm 的平均值。

在高 pH 条件下,与  $\text{CO}_3^{2-}$  起协同作用的因素估计是  $\text{OH}^-$ 。参考张礼善<sup>[6]</sup>做的鲢、鳙鱼对 pH 的耐受试验的情况,假定白鲢鱼种对 pH 的 24 小时的 TLm 值为 10.35 ( $\text{OH}^-$  为  $2.2 \times 10^{-4}$  摩尔/升),  $\text{CO}_3^{2-}$  的 24 小时 TLm 值为 12.4 毫克当量/升,按下式计算 pH 和总碱度等于表 6 的 24 小时 TLm 值时,水中  $\text{OH}^-$  及  $\text{CO}_3^{2-}$  的毒性系数( $r$ ):

$$r = \frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{12.4} + \frac{C_{\text{OH}^-}}{2.2 \times 10^{-4}} = \frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{12.4} + 10^{\text{pH} - 10.35}$$

式中  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  是计算得来的水中  $\text{CO}_3^{2-}$  的含量,单位是毫克当量/升,  $C_{\text{OH}^-}$  为氢氧根离子的浓度,单位为摩尔/升。计算结果列于表 6。pH > 9 的各数据,除个别外,所求出的水的 24 小时 TLm 毒性系数多数在 1 左右,可见关于  $\text{OH}^-$  对  $\text{CO}_3^{2-}$  起了加和或协同作用的假设是符合实际的。

pH < 9 时同碱度一同起协同作用的因素则可能是  $\text{CO}_2$  和总含盐量。据初步计算,当 pH 为 8.3、总碱度为 109 毫克当量/升时,与其平衡的  $\text{CO}_2$  含量可达 76 毫克/升,总含盐量已达 9.3 克/升,这些对受试鱼显然都有不利影响。

$\text{CO}_2$  对鱼产生危害的途径可能有两个方面:一是影响血液中二氧化碳的平衡系统;另一是对鳃、皮肤的腐蚀作用,这种腐蚀作用可能是直接的,也可能是达到表皮表面后,水解产生  $\text{OH}^-$  造成的。

### 3. 生产中应注意的问题

我国北方地区有不少湖沼是含碳酸钠和碳酸氢钠较多的苏打型水体,认识碱度对鱼类的毒性,对于发展这些地区的水产养殖事业有很重要的意义。过去多仅从总含盐量考虑鱼类的适应性,这些地区许多水体含盐量并不高,符合许多种鱼的适应范围。若不考虑对碱度的适应性,盲目移殖,就会造成损失。在这些地区搞移殖驯化必须考虑碱度。关于某些鱼类对碱度的适应性,史为良<sup>[2]</sup>已作过初步讨论,这里仅就这类水质的特点讨论几个同生产有关的问题。

(1) 碱度高的水一般都属于阿列金分类中的 I 型水,因只有 I 型水( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ )才能在蒸发浓缩过程中积存碱度。用这种水灌注鱼池,如果原水中碱度偏高(例如 7—8 毫克当量/升以上),I 型水的特征<sup>(1)</sup>又较强,蒸发浓缩作用再使碱度进一步升高,就有可能达到对池鱼有死亡威胁的浓度。所以这类地区的养鱼池要注意换水。

(1) I 型水的特征可用系数  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) / (\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})$  来反映(毫克当量/升之比),比值比 1 大得越多, I 型水的特征越强。

(2) 阿列金 I 型水的特点是钙镁离子(尤其是钙离子)的含量比较低,限制  $\text{CO}_3^{2-}$  含量上升的能力较差。当水中植物,特别是水生维管束植物大量繁生时,由于光合作用使下列平衡向右移动



产生较多的  $\text{CO}_3^{2-}$ , 并在水中积累。同时造成 pH 的上升。这种水往往由于这个原因造成鱼类大批死亡。例如辽宁有某鱼种场所用水源的水质为: 总碱度 5.4 毫克当量/升, 总硬度 2.3 毫克当量/升,  $\text{pH} 8.9$ ,  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}) = 2.3$ 。该场部分离水源远的鱼池水中碱度达 8—9 毫克当量/升, pH 达 10.15—10.32(因池中生长了大量眼子菜和轮藻), 致使鲢鱼在池中不能存活, 草鱼不生长。大水体不易改造, 养鱼池则应限制水草的生长。增施有机肥料, 保证  $\text{CO}_2$  的供应, 可以减少 pH 的上升。估计采用适量泼洒盐酸的办法也是可行的。

## 结 论

碳酸盐碱度作为养鱼水体的必需成份已经为人们所认识, 但碱度过高对鱼类的毒性也应该受到重视。

碱度和 pH 对鱼类的致死作用往往相互影响。同一碱度下, pH 越高对鱼的致毒作用越强; 同时, 同一 pH 下, 碱度越高对鱼的致毒作用也越强。24 小时半致死浓度的 pH 和碱度(A)的关系为

$$\hat{\text{pH}} = (10.00 \pm 0.038) - (0.0149 \pm 0.0007)A$$

$$N = 25 \quad r = -0.976 \quad s = 0.101$$

碱度致毒是个综合作用。在 pH 9 到 9.5 之间可能主要是  $\text{CO}_3^{2-}$  致毒, 其 24 小时 TLm 值约为 12.4 毫克当量/升。在 pH 大于 9.5 时  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  起协同作用。在 pH 小于 9 时, 可能有  $\text{CO}_2$ 、盐度、 $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) 共同作用。

碱度 10 毫克当量/升可以作为鲢鱼、鳙鱼养殖用水的危险指标。在具有阿列金分类 I 型水特征较强的水体的地区, 对碱度致毒特别要给予重视。

下列几种鱼的耐碱度顺序为:

青海湖裸鲤 > 瓦氏雅罗鱼 > 鲫鱼 > 鲤鱼、尼罗罗非鱼 > 草鱼 > 鳙鱼、鲢鱼。

## 参 考 文 献

- [1] 美国环境保护局, (许宋仁译)。1981。水质评价标准, 10—12, 211 页, 建筑工业出版社。
- [2] 史为良, 1979。我国某些鱼类对达里湖碳酸盐型半咸水的适应能力。水生生物学集刊, 5(3): 359—369。
- [3] 中国医学科学院卫生研究所, 1973。水质分析法, 333 页。人民卫生出版社。
- [4] 科学院数学研究所数理统计组, 1975。回归分析方法。科学出版社。
- [5] 湛江水产学院主编, 1980。淡水养殖水化学, 60 页。农业出版社。
- [6] 张礼善, 1960。青草鲢鳙对氢离子浓度的生存适应性。水生生物学集刊, 1962(2): 141。
- [7] L. 休哈, S. 柯特利里(尉锡顺等译), 1961。分析化学中的溶液平衡, 18 页。人民教育出版社。
- [8] R. G. D. 斯蒂尔, J. H. 托里(杨纪珂、孙长鸣译), 1979。数理统计的原理和方法 222 页。科学出版社。
- [9] Beadle, L. C., 1979. The inland water of tropical Africa, 60. Longman.
- [10] Jhingran, V. G., 1975. Fish and fisheries of India, 361—362. Hindustan Publishing Corporation

(India).

- [11] Ивасик, В., 1965. З аболеванне карпа из-за высокой щёлочности воды. Рыбоводство и рыболовство. 2: 22.

## STUDY ON THE TOXICITY OF CARBONATE-ALKALINE TO FISHES

Lei Yanzhi, Dong Shuanglin and Shen Chenggang

(*Dalian Fisheries College*)

### Abstract

This paper reports the results of experiments on the toxicity of alkaline to fishes in 1980—1981. The effects of different composition of alkaline as well as their internal relationship in causing toxicities are discussed.

It is noticed that alkaline (A) and pH are interdependent in producing the toxication on fishes. The relationship of the 24h TLm is  $\text{pH} = (10.00 + 0.038) - (0.0149 + 0.007) A$  ( $n = 25$ ,  $r = -0.976$ ,  $s = 0.101$ ). Under the experimental condition,  $\text{CO}_3^{2-}$  24h TLm to silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) is 12.4me/L. Besides  $\text{CO}_3^{2-}$ , the major mortality factor,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$  and salinity also participate in synergism on different pH intervals. Therefore, alkalinity 10me/L may be taken as the danger index for water quality in culturing silver carp and bighead carp (*Aristichthys nobilis*).