

影响鱼池水与泥体系硫酸盐 还原因素的实验研究*

崔松林 丁建华 武雨欣

(山西省水产科学研究所,太原 030006)

摘要 本文对水与泥体系硫酸盐还原进行了实验研究,结果表明:在一定条件下水体中硫化物含量与硫酸盐含量成正比;水体中硫化物主要是底泥硫酸盐还原的逸出产物,水体自身硫酸盐还原微弱;水体中硫化物积累的最适宜 pH 值在 7.5~8.5;在 4°C 时硫酸盐还原几乎不能进行,水体中硫化物在 20°C 以下积累较慢,30°C 以上积累迅速;易分解有机物能促进硫酸盐还原,其中淀粉的作用比蔗糖更明显,但腐殖酸抑制硫酸盐还原;在 $1 \times 10^{-4} \text{N}$ 时氧化剂抑制硫酸盐还原的顺序是: $\text{C}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Na} > \text{KMnO}_4 > \text{FeCl}_2 > \text{KNO}_3$, 在 $1 \times 10^{-3} \text{N}$ 以上时为: $\text{FeCl}_2 > \text{C}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Na} > \text{KMnO}_4 > \text{KNO}_3$;硫酸盐还原是生物还原。

关键词 鱼池,硫酸盐还原,底泥,土壤,硫化物

山西省现有盐碱地 3012.7 万公顷,其中尚未被利用的达 739.8 万公顷^[1]。近几年利用盐碱地挖池养鱼,在发展渔业、改良盐碱地等方面取得良好社会效益和经济效益。但硫酸型盐碱池塘容易产生硫化物有毒物质,给渔业生产带来严重危害。

有关盐碱地、沼泽及湖泊硫酸盐还原的调查与研究国外已有报道^[10-18]。水稻田硫酸盐还原的研究,也有了综合性介绍^[9]。但有关池塘体系硫酸盐还原的研究尚未见详细报道。虽然 Bogdanovich, O. I. (1972) 报道了孵化池塘硫酸盐还原与有机质含量及季节有关,但并未进行系统研究。因此,我们于 1988 年、1990 年,以池塘还原性底泥为试验材料,对水与泥体系硫酸盐还原进行了实验研究,详细探讨了水体中硫化物的产生与各因素的关系。本文旨在为防治硫化物危害提供科学依据。

材料、仪器及方法

(一) 供试材料

(1) 泥样 取自山西省水产试验场池塘底泥(0~20cm),充分搅匀后淹水保存。使用前用高温灭菌处理。

(2) 土样 将底泥风干、研细、过筛后备用。供试土样的化学成分见表 1。

(3) 不含硫酸盐泥样(土样)的制备 泥样(土样)用 0.5N KCl 溶液反复振荡洗涤,用 5% BaCl₂ 溶

* 参加本工作的还有侯希才、周芝良、陈冬云等同志。本文承蒙大连水产学院何志辉教授、雷衍之副教授及山西大学潘景浩副教授审阅,并提出宝贵意见,特此致谢。

收稿年月:1990年12月;1991年2月修改

(1) 山西省第二次土壤普查资料。

表1 供试土样化学性质
Table 1 Chemical properties of soil used in modelling experiment

pH	有机物(%)	离子组成(me/100g 土样)						
		CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
8.60	3.55	0.0426	0.400	8.845	0.275	3.645	4.683	1.235

液检查洗涤液至不含 SO₄²⁻,再用纯水洗涤,用 AgNO₃ 溶液检查至不含 Cl⁻ 为止。试验以泥样为主,使用土样或不含硫酸盐泥样(土样)时,将在叙述试验结果时分别注明。

(4) 试验用水 在太原市自来水或去离子水中加入化学试剂配成。自来水含盐量为 0.475g/L、总硬度为 4.61me/L、总硬度为 5.06me/L、SO₄²⁻ 为 1.05me/L、Cl⁻ 为 0.374me/L。

(二) 仪器

PXS—215 型离子活度计,磁力搅拌器、304 型硫离子选择电极、PHS—301 型酸度计。

(三) 测定方法

溶解氧碘量法^[4],硫化物碘量法^[4]、离子选择电极法^[6]。

(四) 试验方法

在一组 550ml 棕色磨口试剂瓶中分别加入泥样(折干土)或土样 60g,用配制的试液注满瓶后加盖并用固体石蜡封口,在 25°C 时培养。通过测定瓶内试液中硫化物含量的变化,研究硫酸盐还原与各因素的关系。试验用水为自来水中加入无水硫酸钠,调节 SO₄²⁻ 含量为 500mg/L(硫酸盐梯度试验 SO₄²⁻ 含量见试验结果所述),加入 0.672g/L NaHCO₃,再用 NaCl 调节试液离子强度为 0.1。特殊试液用纯水配制,在叙述试验结果时注明。试液中有机物含量用浓豆饼粉溶液调节。试液使用前充入高纯氮气,使溶解氧低于 1mg/L。测样时取样量为 5ml,取样位置距底泥表层 2~3cm。

结果与讨论

(一) 硫酸盐含量对还原的影响

以不含硫酸盐的泥样和土样为试验材料,在纯水中加入 NaHCO₃(0.672 g/L),调节 COD_{Mn} 为 30.1 mg/L,配成硫酸盐含量不同的七种试液,并调节各试液离子强度为 0.1。培养 5 天。结果示图 1、图 2。由图可见,在厌氧条件下水中硫化物含量与硫酸盐含量有明显关系。如图 1,当硫酸盐含量趋于零时,水中硫化物仅 0.73mg/L。随着硫酸盐含量增加,水体中硫化物也增加,但水中 SO₄²⁻ 达 2500mg/L 时,硫化物含量反而降低。产生这种现象可能是:一、硫酸盐还原按下式进行^[1]: SO₄²⁻ → SO₃²⁻ → S₂O₃²⁻ → S²⁻。因此当硫酸盐含量高且淹水时间短时,还原产物可能是 SO₃²⁻、S₂O₃²⁻ 等中间产物。二、硫酸盐还原需要有机物作为电子供体和能源,因体系中有机物不能及时补充,从而限制了硫酸盐还原的进行。但在自然条件下有机物能够得到及时补充,所以随着厌氧条件的持续,硫酸盐逐渐被还原,直到全部生成硫化物为止。

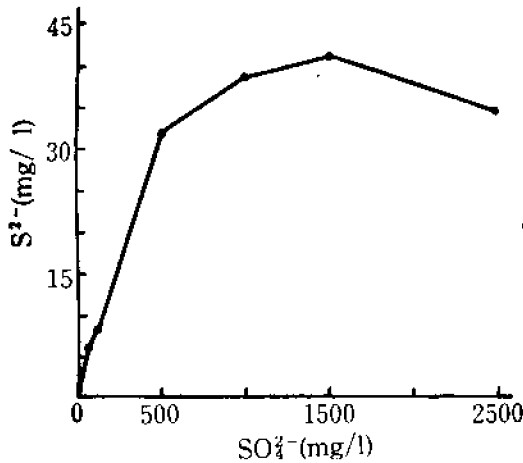


图1 水与泥体系中硫酸盐含量与硫化物的关系

Fig. 1 The relation of SO_4^{2-} contents with sulfide contents in water and sludge system

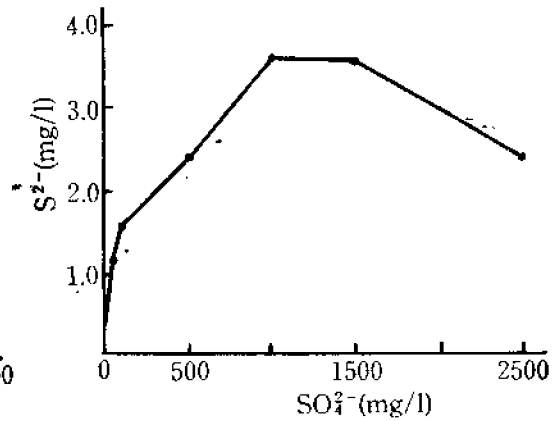


图2 水与土体系中硫酸盐含量与硫化物的关系

Fig. 2 The relation of SO_4^{2-} contents with sulfide contents in water and soil system

(二) pH 值对还原的影响

以 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为缓冲剂,用纯水配制硫酸盐含量(50(mg/L)、 COD_{Mn} (25mg/L)均相同,但 pH 值不同的七种试液。配好后检查并用浓磷酸或 50%NaOH 调节 pH 值至符合要求。将试液分别注入等量泥样的试验瓶中,静置 3 天后弃掉上清液,再次加入对应的试液并调节 pH 值至符合要求。培养 5 天。试验结果表明(图 3),pH 值在 7.5~8.5 时水体中硫化物含量最高,显然此时体系还原力最强。而 pH 值大于 8.5 或小于 7.5 对硫酸盐还原均有抑制作用。这与大杉、川口(1938、1941)^[4]研究出土壤硫酸盐还原力在 pH 值 6~8 时最强的结果稍有差异。

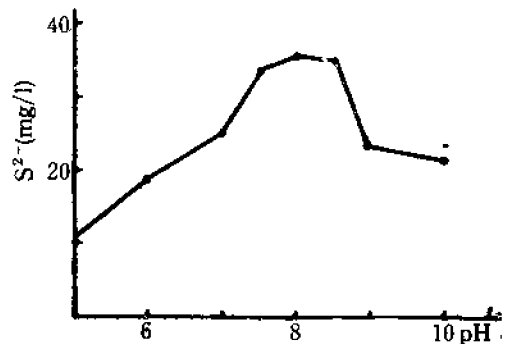


图3 水与泥体系中硫化物与 pH 值的关系
Fig. 3 The relation of the sulfide contents with PH in water and sludge system

(三) 氧化剂对还原的影响

在淹水土壤体系中,氧化剂依氧化还原电位由高至低依次进行还原^[9]。因此在体系中加入氧化剂就可抑制硫酸盐还原的进行^[9,16]。

试验选用 FeCl_3 、 $\text{C}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Na}$ 、 KMnO_4 、 KNO_3 四种氧化剂,用逐级稀释法各配制两份浓度梯度(10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4}N)相同的试液,分两次测定。试液 COD_{Mn} 为 28.3mg/L。结果见图 4。由图中可以看出培养 2 天后(虚线),二氯异氰尿酸钠及三氯化铁体系水溶液中均

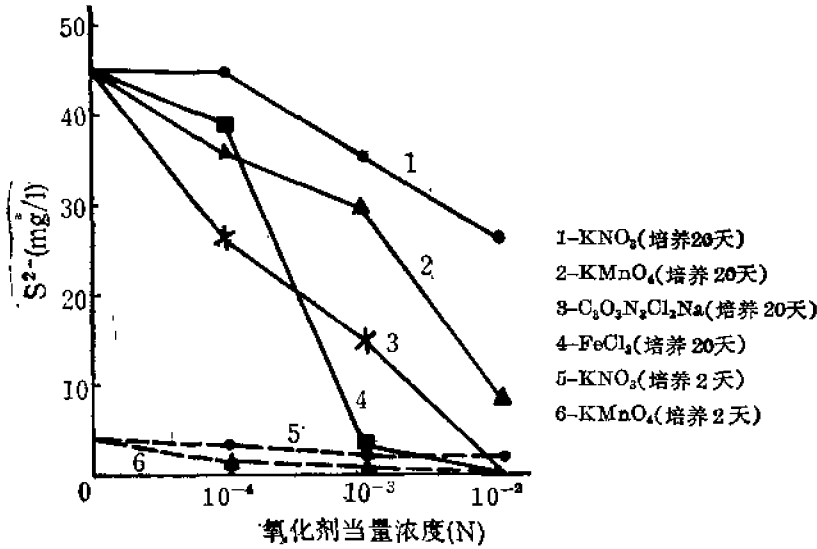


图4 几种氧化剂对硫酸盐还原的抑制作用
Fig. 4 Inhibition of sulfate reduction with some oxidants

无硫化物; 硝酸钾及高锰酸钾体系中随氧化剂浓度增加硫化物浓度减少。培养20天后的结果(实线)表明, 在 $1 \times 10^{-4}N$ 时, 氧化剂抑制硫酸盐还原的顺序是: $C_2O_3N_3Cl_2Na > KMnO_4 > FeCl_3 > KNO_3$; 在 $1 \times 10^{-3}N$ 以上时为 $FeCl_3 > C_2O_3N_3Cl_2Na > KMnO_4 > KNO_3$ 。

需要指出的是, $FeCl_3$ 除阻止电位下降外, 还原产物 Fe^{2+} 的次级反应 $Fe^{2+} + S^{2-} = FeS \downarrow$ 也阻止了硫化物向水体扩散。

(四) 温度对还原的影响

设5个温度梯度, 每个梯度平行3份, 分3次测定。试液 COD_{Mn} 为 $28.3mg/L$, 结果见图5。由图可以看出: 在 $4^\circ C$ 时培养20天, 水体中未检出硫化物, 说明该温度时硫酸盐还原微弱或不能进行; 在 $10 \sim 20^\circ C$ 时水体中硫化物积累缓慢; 在 $30^\circ C$ 以上时水体中硫化物增长迅速。这与大杉、川口(1939)的研究结果基本一致。

值得注意的是, 在 $30^\circ C$ 以下时, 每个温度梯度的水中硫化物总是按一定速率增长, 而

表2 不同温度时水体中硫化物的增长速率

Table 2 Average increasing rate of sulfides in water in different temperatures

温度($^\circ C$)	$S^{2-}(mg/l \cdot 天)$			平均值
	0-3天	3-10天	10-20天	
4	0	0	0	0
10	0	0.109	0.081	0.079
20	0.201	0.093	0.113	0.120
30	0.537	0.674	0.860	0.747
40	2.110	3.090	0.388	1.592

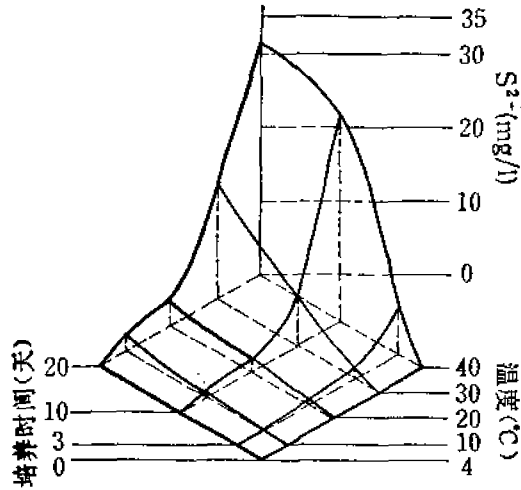
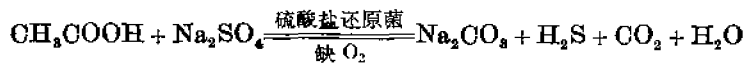


图5 不同温度时硫化物随时间变化曲线
Fig. 5 Curvers of sulfides changing with time in different temperatures

在 40°C 时不同时间区间内硫化物增长速度相差悬殊, 结果示表 2。作者分析认为可能是体系中有有机量不足限制了硫酸盐还原的进行。进一步的试验证明了以上的结论。我们配制了试液 COD_{Mn} 为 28.5mg/L 和 50.2mg/L 水与泥体系, 在 40°C 时培养 10 天, 结果硫化物含量分别是 26.7mg/L 和 51.3mg/L。这说明各因素之间是相互影响的。

(五) 有机物对还原的影响

发酵是淹水土壤中有有机物降解的主要生化作用。降解速率与有机物的种类有关^[5]。经分解的有机物作为电子供体和能源参与硫酸盐还原, 反应方程式为^[6]:



因而有机质种类是影响硫酸盐还原的重要因素。

选用腐殖酸、蔗糖、淀粉 3 种有机物进行梯度试验, 用不加有机物的试液作对照项, 共设 4 个浓度梯度, 每个梯度平行 3 份, 分 3 次测定。结果见图 6。同时作了豆饼粉梯度试验, 结果见图 7。

由图 6 可以看出, 培养 2 天后, 随着有机物的增加水体中硫化物含量减少。这是因为有机物的分解产生大量中间产物(有机酸)抑制硫酸盐还原菌的活动^[4]。但这些中间产物分解时, 则硫化物的生成立刻旺盛起来。如培养 12 天时随着体系中淀粉的增加硫化物也明显增加; 而随着蔗糖含量的增加硫化物的增加却较慢; 腐殖酸则随含量增加硫化物含量始终减少, 并且总低于对照项。这是因为腐殖酸不易分解, 不能为硫酸盐还原提供电子供体, 而本身又具有杀菌作用。

图 7 是豆饼粉的试验结果, 可以看出随着豆饼粉的增加, 水体中硫化物含量明显增加。

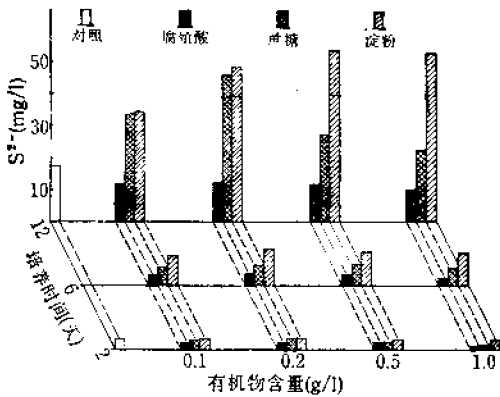


图6 淀粉、蔗糖、腐殖酸对水体硫化物的影响
Fig.6 Effect of sulfides in water with starch, sugar and humic acid

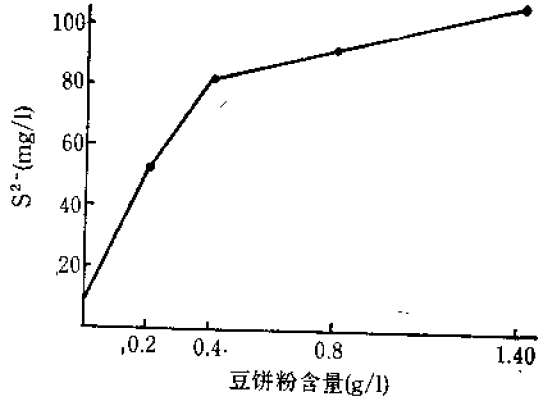


图7 豆饼粉对水体硫化物的影响
Fig.7 Effect of sulfide in water with bean cake

(六) 水、水与泥、水与土体系还原性比较

选用不含硫酸盐的泥样或土样为试验材料,在纯水中加入 NaHCO_3 (0.672g/L), 调节 COD_{Mn} 为 40mg/L 制得试液 I; 在试液 I 中加入 NaCl (5.38g/L) 制得试液 II; 用无水硫酸钠调节试液 I 中 SO_4^{2-} 含量为 500mg/L, 加入 NaCl (4.46g/L) 制得试液 III。以试液 II、III 及试液 III 加泥样、土样分四组进行试验。培养 4 天。试验内容及结果见表 3。从表 3 可看出, 水体中硫酸盐还原较弱, 硫化物仅有 0.88mg/L, 而水与泥、水与土体系中硫酸盐还原强烈, 硫化物含量分别是前者的 29、5.1 倍。这说明水体中硫化物主要是底质硫酸盐还原的逸出产物。

表3 水-水-土、水-泥体系硫酸盐还原比较

Table 3 Comparison sulfate reductions in water, in water-sludge, and in water-soil systems

编号	底质	试液配制			S^{2-} (mg/l)
		SO_4^{2-} (mg/l)	NaCl (g/l)	NaHCO_3 (g/l)	
1		0	5.38	0.672	0
2		500	4.46	0.672	0.88
3	泥样	500	4.46	0.672	25.52
4	土样	500	4.46	0.672	4.48

图 1 与图 2 是分别以泥样、土样为材料, 用相同的方法试验的结果。可以看出两者有相似的变化规律, 但后者硫化物含量很低, 这是因为淹水条件下存在着顺序还原。水与土体系 (图 2), 由于存在 NO_3^- 、 MnO_2 、 Fe^{3+} 等氧化剂, 抑制了还原的进行。而水与泥体系则存在 FeS 、 MnS 等还原性物质, 体系电位受 $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E_{07} = -0.214$ 伏) 控制, 而硫酸盐还原开始电位为 $E_n = -0.15$ 伏^[9], 因而还原可立即进行。

(七) 生物还原与化学还原的比较

配制 2 份水与泥体系, 其中 1 份加 2ml 氯仿, 1 份不加。试液 COD_{Mn} 为 45mg/L,

培养 8 天, 结果见表 4。可以看出体系中加入 2 毫升氯仿后, 抑制了硫酸盐还原菌的活动, 因而未测出硫化物。而没有加氯仿的体系水中硫化物含量为 28.8mg/L。这说明硫酸盐还原是生物还原。

表 4 生物还原和化学还原的比较
Table 4 Comparison of biological reduction with chemical reduction

编 号	pH		氯仿(ml)	S ²⁻ (mg/l)
	水	泥		
1	7.34	7.37	2	0
2	7.36	7.36		27.8

(八) 生产中应注意的问题

我国北方地区硫酸型盐碱鱼塘占有较大比例。这类鱼塘如果管理不善, 很容易造成硫化氢对鱼类的危害, 因此我们要予以高度的重视。作者结合实验内容谈几点意见。

(1) 水体中硫化物主要来源于厌氧条件下, 底泥硫酸盐还原的逸出产物。因此, 促进水体垂直混合, 保持底层适当的溶氧含量, 可以避免硫化物产生。

(2) 鱼塘不宜施过多的有机肥, 尤其是没经发酵的有机肥。过多的有机质沉入底层, 不仅大量耗氧, 易形成厌氧环境, 而且对硫酸盐还原有明显的促进作用。

(3) 旧鱼塘在投放鱼种前最好能晒塘, 使底层充分氧化。

(4) 虽然 pH 值在 7.5~8.5 时水体中硫化物积累最快, 但高 pH 值时 H₂S 的比例较小, 因此 pH 值控制在 8~8.5 为宜。

(5) 每年 6~8 月份水温最高, 是鱼类生长的主要季节, 也是硫化氢危害最严重的季节, 因此要加强鱼塘管理。

(6) 施用铁剂可阻止底层硫化物向水体扩散^[9]。实践证明, 经常泼洒低浓度的氧化剂, 如二氯异氰尿酸钠、高锰酸钾等对硫化物也有一定的防治效果。但对硫化氢的药物防治还需进一步的研究和摸索。

参 考 文 献

- [1] 川口桂三郎(汲惠吉等译), 1979. 水田土壤学, 41: 300—302. 农业出版社(京)。
- [2] 陈华癸等, 1979. 土壤微生物学, 59—60. 上海科学技术出版社。
- [3] 国外农学—水稻, 1981. 土壤与水稻, 89—112. 浙江科学技术出版社(杭州)。
- [4] 美国公共卫生协会等(张曾谨译), 1978. 水和废水标准检验法, 391—392. 中国建筑工业出版社(京)。
- [5] 湛江水产专科学校主编, 1979. 淡水养殖水化学, 52—56; 219—222. 农业出版社。
- [6] 谢声洛, 1985. 离子选择电极分析技术, 366—370. 化学工业出版社(京)。
- [7] Bogdanovich, O. I., 1972. Intensity of sulfate reduction processes in the bottoms Karamet-Niyaz fish hatchery ponds. *Gidrobiol. Zh.*, 8(5): 79—82.
- [8] Connel W. E. and patuick W. H., 1968. Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and PH. *Science*, 159(3810): 86—87.
- [9] Engler, R. M. et al., 1973. Sulfate reduction and sulfide oxidation in flooded soil as affected by the chemical oxidants. *Soil Sci. Soc. Amer. proc.*, 37(5): 685—688.

- [10] Goman, G. A., 1975. Bacterial reduction of sulfates and oxidation of sulfides in grounds of lake Baikal. *Gidrobiol. Zh.*, 11(5), 18—20.
- [11] Kogan, I. B. *et al.*, 1968. Sulfate-reducing bacteria of meadow-Solonchak soils. *Bot. Issled.*, 156—160.
- [12] Mahmoud, S. A. Z. *et al.*, 1977. Effect of physicochemical factors on the soil microbial flora and sulfate reducing bacteria in water logged soils. *Microbial* 12(1-2), 1—4.
- [13] Skyring, G. W. *et al.*, 1979. Sulfate reduction rates in Georgia Marshland soils. *Geomicrobiol J.*, 1(4): 389—400.
- [14] Takai, yasuo *et al.*, 1971. Sulfate reducing bacteria in paddy and upland soils. *Nippon Dojo-Hiryogaku zasshi*, 42(4):145—151.
- [15] Vamos, R., 1972. Anaerobic processes in the formation of solonchak and solonetz soils. *Symp. Biol. Hung.*, 11: 311—318.
- [16] Yamane, Ichiro *et al.*, 1976. Effect of some oxidants on sulfate reduction and methane formation under submerged conditions. *Nippon Dojo-Hiryogaku zasshi*, 47(2): 58—62.

FACTORS OF SULFATE REDUCTION IN WATER AND SLUDGE SYSTEM OF FISH PONDS

Cui Songlin, Ding Jianhua and Wu Yuxin

(Fisheries Research Institute of Shanxi Province, Taiyuan 030006)

ABSTRACT In north-western China there are vast area of alkaline soils. The fish ponds of sulfate alkaline type always produce sulfide poison which brings serious damage to fish farming. The sulfate reductions in water and sludge system are experimentally studied. Results are as follows: under certain conditions, the sulfide contents in water are in positive proportion to the sulfate contents; the sulfides in water are mainly the escaping products of the sulfate reduction in pond sludge, the sulfides easily accumulated at pH = 7.5—8.5; the sulfate reductions almost not occur at the temperature of 4°C, the sulfides accumulates slowly under temperature 20°C but fast over 30°C, the easily decomposing organisms speed up the sulfate reductions, in which the action of starches are stronger than sugar but humic acids inhibit it; in 1×10^{-4} N, the order which oxidants inhibit the sulfate reduction is, $C_2O_3N_3-Cl_2Na > KMnO_4 > FeCl_3 > KNO_3$, in 1×10^{-3} N, $FeCl_3 > C_2O_3N_3Cl_2Na > KMnO_4 > KNO_3$, the sulfate reduction is biological reduction.

KEYWORDS fish pond, sulfate reduction, sludge in the bottom, soil, sulfide