

7种常用渔药对海水闭循环系统 生物滤器硝化作用的影响

罗国芝, 朱学宝, 施正峰

(上海水产大学 设施渔业研究所, 上海 200090)

摘要:在海水闭循环系统中加入常用剂量的呋喃唑酮($C_8H_7N_3O_5$)、甲苯咪唑($C_{16}H_{13}N_3O_3$)、土霉素($C_{22}H_{24}N_2O_5 \cdot 2H_2O$)、氯霉素($C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$)、 $CuSO_4 + FeSO_4$ 合剂、强氯精($C_3Cl_3N_3O_3$, 有效氯 62.5%)、甲醛(CH_2O)等 7 种常用渔药, 确定系统把 10 mg/L 总氮氨(NH_4^+-N)硝化至较低水平($C_{NH_4-N} < 0.05$ mg/L, $C_{NO_2-N} < 0.01$ mg/L)所需的时间及氧化过程中各主要水质指标的变化, 并以此作为判断生物滤器的硝化能力是否受到影响的依据。结果表明, 分别加入甲苯咪唑至 1、2、3 mg/L(全水体质量浓度, 其他同此)、 $CuSO_4 + FeSO_4$ 合剂(0.5~0.2) mg/L、土霉素 1 mg/L、氯霉素 1、2、3 mg/L 均对生物滤器硝化作用无明显影响; 土霉素 2、3 mg/L、强氯精 1 mg/L 或甲醛 10、20、30、40 mg/L 影响生物滤器对亚硝酸氮的氧化; 分别以呋喃唑酮 1、2、3 mg/L、重复添加氯霉素至 3 mg/L、重复或直接添加强氯精至 2 mg/L 都影响氨氮、亚硝酸氮的氧化。

关键词: 渔药; 硝化作用; 海水生物滤器

中图分类号: S948

文献标识码: A

文章编号: 1005-8737(2002)02-0167-05

去除循环系统中氨氮和亚硝酸氮常用的生物滤床有沉浸式、滴滤式及旋转式等, 其原理均是营造适合硝化细菌生长的环境, 并维持其旺盛的硝化作用, 在养殖废水经过生物滤床时, 将水中的氨氮及亚硝酸氮等降解为硝酸盐氮。养殖密度愈高, 循环水系统对生物滤器的依赖也愈重。所以运行过程中生物滤器一旦发生故障, 对整个系统都将产生不可估量的影响。

关于闭循环水产养殖系统中使用渔药对生物滤器影响的研究报道较多, 多是从常用渔药对纯培养硝化菌的影响、不同剂量、不同疗效水平的渔药对淡水生物滤器的影响^[1-4]等方面进行研究, 但有关海水生物滤器的相关研究鲜有报道。本文对几种渔药在常用剂量下对海水闭循环生物滤器硝化作用

的影响进行研究, 以期对海水闭循环养殖的发展和完善提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 实验管理 采用自制 PVC-玻璃循环水族箱, 规格 50 cm×30 cm×40 cm, 水体体积 50 L, 滤床规格为 8.9 cm×27 cm×18.9 cm。选择沸石作滤材, 粒径 5~10 mm。实验水体采用浓缩海水和 INSTANT OCEAN 及陈化自来水调配成盐度 35 左右的人工海水。以化学纯 $(NH_4)_2SO_4$ 作氮源。添加鱼粉或鱼浆维持系统 COD 在 10~20 mg/L。用 $NaHCO_3$ 调整系统 pH。水温控制在 25~28℃。溶氧保持在 6 mg/L 左右。实验过程中除每日补充陈化自来水或调制相同盐度的人工海水以弥补因取样和蒸发造成的水体体积及盐度的变化外, 不换水。各实验系统生物滤器已稳定 2 个月, 且具良好硝化能力。

1.1.2 实验用药 氯霉素用 95% 乙醇助溶; 土霉素用适量 1 mol/L 盐酸助溶; 痢特灵(呋喃唑酮)用

收稿日期: 2001-04-05.

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目[农科攻字(2000)第 6-10 号]; 上海水产大学校长科研基金项目(2000)。

作者简介: 罗国芝(1974-), 女, 助教, 硕士, 从事设施渔业水处理研究。

二甲基甲酰胺助溶。其他药品用 1/10 000 天平准确称取。实验用土霉素由上海新亚药业有限公司生产。痢特灵、氯霉素由江苏吴江养殖场提供。复方甲苯咪唑(速效肠虫清片)由陕西汉江制药有限公司制造, 每片含甲苯咪唑 0.125 g, 实验所指浓度为纯品甲苯咪唑浓度。以目视比色法测得强氯精有效氯为 62.5%, 由广西桂州市富民药业有限公司制造。 CuSO_4 、 FeSO_4 以及甲醛溶液为上海试剂厂生产的分析纯。各药物质量浓度设置见表 1。

表 1 药物水平设置

Table 1 Concentrations of selected chemotherapeutic agents

in water		mg/L
药物 Chemical	质量浓度 Concentration	
呋喃唑酮 Furazolidonum	1, 2, 3	
甲苯咪唑 MBZ	1, 2, 3	
土霉素 Oxytetracyclinum	1, 2, 3	
氯霉素 Chloramphenicolum	1, 2, 3	
$\text{CaSO}_4 + \text{FeSO}_4$	0.5 + 0.2	
强氯精 TCCA*	1, 2	
甲醛 Formaldehyde	10, 20, 30, 40	

* 强氯精有效氯 62.5%, 下同。Content of effective Cl^- in TCCA is 62.5%, the same below.

1.2 监测指标及其检测方法

盐度 (YSI-Model, S-C-T METER); 温度; pH (pH-3D 型, 上海三信仪表厂); $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ^[5]; 碱度(酸碱滴定)。化学耗氧量 COD(碱性高锰酸钾); 溶氧 DO(修正碘量法); 硬度(EDTA 容量法)及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ^[6]。甲醛的测定选用乙酰丙酮比色法。各指标测量间隔根据实验情况而定。

1.3 实验设计

每种药品的每个剂量均选择 2 个以上循环系统作重复。把运行状态良好的实验系统对 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化情况作为对照系统的实验数据, 而在同一系统中加入实验药物。根据加入药物前后系统把 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 硝化至较低水平($C_{\text{NH}_4 - \text{N}} < 0.05 \text{ mg/L}$, $C_{\text{NO}_2 - \text{N}} < 0.01 \text{ mg/L}$)所需的时间及氧化过程中各主要水质指标的变化情况作为生物滤器的硝化能力是否受到影响的依据。以土霉素实验为例, 监测处于良好运行状态的系统对 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化情况, 加入 1 mg/L 土霉素(全水体质量浓度, 下同), 同时添加 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 监测

其硝化情况; 待系统恢复到正常状态后, 再依次加入 2、3 mg/L [I] 土霉素, 监测生物滤器对 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化情况; 而后再在一个未加入土霉素的实验系统中, 直接加入 3 mg/L [II] 的土霉素, 监测生物滤器对 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化情况。实验过程中各实验系统的盐度、温度、流量充气量、COD 保持一致。除强氯精、甲醛实验外, 其他各系统的 pH 均加以调整, 维持在 7.9~8.2。

2 结果

实验结果见表 2。

(1) 实验系统中分别加入 1、2、3 mg/L 呋喃唑酮, 氧化 10 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 过程中 $C_{\text{NH}_4 - \text{N}}$ 、 $C_{\text{NO}_2 - \text{N}}$ 高值均高于对照组, 氧化时间并未延长。对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氧化的抑制作用比 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化的抑制作用要明显。

(2) 本实验选择的甲苯咪唑质量浓度对生物滤器的硝化作用并未表现出明显的影响。

(3) 1 mg/L 土霉素作用于实验系统后, 对其生物滤器的硝化能力并无明显影响。质量浓度为 2、3 mg/L 时, $C_{\text{NO}_2 - \text{N}}$ 高值明显高于对照系统, 但并不影响氧化时间。直接加入 3 mg/L 土霉素(II), 生物滤器氧化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的能力均受到抑制, 但并未明显影响氧化所需时间。

(4) 1.2 mg/L 氯霉素对生物滤器的硝化能力没有明显影响。重复添加 3 mg/L 氯霉素则表现出比较明显的抑制作用, 实验系统的 $C_{\text{NH}_4 - \text{N}}$ 、 $C_{\text{NO}_2 - \text{N}}$ 高值分别比对照系统高 28.22%、135.48%, 对氧化时间并无影响。系统中直接加入 3 mg/L 氯霉素没有表现出明显的抑制作用。

(5) $\text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$ 合剂(0.5 + 0.2) mg/L 对海水闭合生物滤器的硝化作用没有明显的抑制作用。

(6) 1.2 mg/L 强氯精使生物滤器的硝化能力受到明显影响。各处理系统 $C_{\text{NO}_2 - \text{N}}$ 高值均高于对照系统。低浓度 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 持续较长时间不能被彻底氧化。

(7) 向系统中加入甲醛后, $C_{\text{NO}_2 - \text{N}}$ 值均高于对照系统, 且高值(>3 mg/L)持续时间较长, 其中加入 10 mg/L 甲醛(均为甲醛浓度)的实验系统持续时间为 2~3 d, 加入 20、30、40 mg/L 甲醛的实验系统持续时间为 2 d。而各对照组 $C_{\text{NO}_2 - \text{N}}$ 高值 12 h 后即降至 2 mg/L 以下。30、40 mg/L 甲醛处理系

统

表2 7种渔用药物对海水闭合循环系统生物滤器硝化作用的影响

Table 2 Effects of seven fishery drugs on nitrification of the biofilters

处理 Trial	稳定过程中最高值 Highest value				氧化需要时间 Time of oxidation			
	质量浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration		与对照组的差异/% Difference with control		天数/d Days		与对照组的差异/% Difference with control	
	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N
呋喃唑酮 Furazolidonum	对照系统 Control system	3.88±0.22	0.10±0.02		3	4		
	1 mg/L	4.22±0.26	0.52±0.04	8.76	420.00	2	2	-33.33
	对照系统 Control system	3.58±0.21	0.2±0.02			3	4	
	2 mg/L	5.27±0.30	2.88±0.12	47.21	1340.00	4	4	33.33
	对照系统 Control system	3.70±0.23	0.15±0.02			3	4.5	
	3 mg/L(I)	6.17±0.28	5.87±0.56	66.77	3813.33	2.8	3.8	-6.67
	对照系统 Control system	3.8±0.25	3.41±0.09			3.5	3.5	
呋喃西林 MBZ	3 mg/L(II)	4.83±0.21	4.47±0.16	27.11	31.09	1.5	3.5	-57.14
	对照系统 Control system	7.05±0.37	7.63±0.22			3.5	7.5	
	1 mg/L	3.06±0.23	4.04±0.11	-56.60	47.05	3.8	5.8	8.57
	对照系统 Control system	3.06±0.23	4.04±0.11			3.8	5.8	
	2mg/L	4.18±0.22	5.05±0.15	36.60	20.00	1.5	3.5	-60.53
	对照系统 Control system	4.18±0.22	5.05±0.15			1.5	3.5	
	3mg/L	0.57±0.12	4.15±0.12	-86.36	-17.82	1.5	3.5	0
氧四环素 Oxytetracyclium	对照系统 Control system	8.31±0.31	1.29±0.11			4.5	5.5	
	1 mg/L	6.58±0.21	1.00±0.07	-20.82	-22.48	7	7	55.56
	对照系统 Control system	8.58±0.34	0.14±0.02			12	6	
	2 mg/L	4.93±0.41	0.61±0.09	-42.54	335.71	5.5	7.5	-54.17
	对照系统 Control system	4.93±0.41	0.61±0.09			5.5	7.5	
	3 mg/L(I)	6.68±0.33	3.04±0.21	-35.50	398.36	4	4	-27.27
	对照系统 Control system	5.98±0.29	3.07±0.16			2.5	7.5	
氯霉素 Chloramphenicolium	3 mg/L(II)	4.42±0.23	4.83±0.30	-26.09	57.33	4	4	60
	对照系统 Control system	5.43±0.31	6.69±0.22			3.8	6.8	
	1 mg/L	4.08±0.25	4.27±0.19	-24.86	-11.59	2	3.5	-47.37
	对照系统 Control system	4.08±0.25	4.27±0.19			2	3.5	
	2 mg/L	2.41±0.10	1.55±0.14	-40.93	-63.70	2	3.5	0
	对照系统 Control system	2.41±0.10	1.55±0.14			2	3.5	
	3 mg/L(I)	3.09±0.19	3.65±0.21	28.22	135.48	1.5	3.5	-25.00
	对照系统 Control system	4.83±0.22	4.47±0.27			1.5	3.5	
	3 mg/L(II)	3.09±0.16	3.65±0.22	-36.02	-18.34	1.5	3.5	0

(待续 Continued)

(续表2 Table 2 continued)

	处理 Trial	稳定过程中最高值 Highest value				氧化需要时间 Time of oxidation			
		质量浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration		与对照组的差异/% Difference with control		天数/d Days		与对照组的差异/% Difference with control	
		NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N
CuSO ₄ ·FeSO ₄	对照系统 Control system	4.79 ± 0.21	1.77 ± 0.01			3.7	4.8		
	(0.5 ± 0.2) mg/L	3.95 ± 0.28	1.67 ± 0.35	24.60	-6.74	2.8	3.5	-14.29	16.67
TCCA	对照系统 Control system	4.63 ± 0.24	1.60 ± 0.11			4	4.5		
	1 mg/L	2.02 ± 0.12	3.11 ± 0.25	56.37	94.38	3	5	-33.33	11.11
	对照系统 Control system	2.40 ± 0.20	2.63 ± 0.13			3	5		
	2 mg/L (I)	1.22 ± 0.22	3.95 ± 0.21	49.17	50.19	4	7	33.33	40.00
	对照系统 Control system	5.50 ± 0.35	2.29 ± 0.18			3	4		
	2 mg/L (II)	0.47 ± 0.09	3.65 ± 0.24	-91.45	59.39	4	8	33.33	100.00
甲 醛 Formaldehyde	对照系统 Control system	3.51 ± 0.27	2.11 ± 0.15			2	4.5		
	10 mg/L	3.09 ± 0.22	3.65 ± 0.19	-11.90	72.99	1	3.5	-50.00	-11.11
	对照系统 Control system	5.50 ± 0.37	2.69 ± 0.22			3.5	4.5		
	20 mg/L (I)	1.09 ± 0.11	4.59 ± 0.34	80.18	70.63	3	3.5	-14.29	22.22
	对照系统 Control system	3.88 ± 0.26	1.06 ± 0.14			2.5	4		
	20 mg/L (II)	0.50 ± 0.04	4.66 ± 0.31	85.21	339.62	2	2	-20.00	50.00
	对照系统 Control system	4.63 ± 0.53	3.02 ± 0.22			4.5	4.5		
	30 mg/L (I)	4.19 ± 0.21	3.34 ± 0.17	-9.50	10.60	2.5	4	33.33	-11.11
	对照系统 Control system	2.40 ± 0.20	2.63 ± 0.15			3	5		
	30 mg/L (II)	2.42 ± 0.31	3.57 ± 0.19	0.83	35.74	3	4	0	-20
	对照系统 Control system	4.42 ± 0.36	0.75 ± 0.07			5	4.5		
	40 mg/L (I)	4.87 ± 0.27	0.85 ± 0.17	0.18	13.33	3.5	4	14.29	-11.11
	对照系统 Control system	4.58 ± 0.38	1.02 ± 0.24			5	5		
	40 mg/L (II)	5.01 ± 0.35	2.00 ± 0.19	9.38	96.06	4	5	20.00	0

注: I—对系统重复用药 The second use of the same drug; II—在新系统中加入一定剂量的药物 The drug is added into a new system.

C_{NH₄}-N 高峰值亦明显高于对照系统, 氧化 NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 的时间没有增加。

3 讨论

影响生物滤器硝化作用的有毒物质包括2类化合物, 即氨、硫化物与某些生物的代谢产物, 以及化学药物。有毒物质进入生物滤器时, 有2种机制可能发生, 要么是滤层生物的生长和增生受到抑制, 要么是这种物质虽然对它们的生长和增生不影响, 但影响细胞的生长代谢, 使其不能发挥最大的氧化能力。Lees^[7]指出, 任何一种抑制氨或亚硝酸氮氧化

的物质, 也一定可以抑制硝化细菌的生长与繁殖, 反之, 则不一定。由于细菌的适应能力较强, 所以测定某一化合物对硝化作用的影响机制比较困难, 有待进一步研究。

本实验中发现, 药物对生物滤器硝化作用的影响程度与药物的浓度之间没有明显的联系。每次药物处理后对系统进行恢复实验的研究结果表明, 无论系统受到药物的影响程度如何, 都不会影响系统对再次负载的缓冲能力。由此可见生物滤器具有较强的自我调节能力。

本实验选择的药物浓度主要根据目前养殖中的

常用剂量,目的是检测常用的药物剂量是否影响生物滤器的硝化能力,而对于影响硝化作用的某种药物的浓度未作进一步的研究。Noble等^[3]对淡水循环系统中使用的渔药种类、剂量和方法进行了总结,而海水生物滤器的相关研究有待进一步开展。

参考文献:

- [1] Levine G, Meade T L. The effects of disease treatment on nitrification in closed system aquaculture[J]. Proc World Juncult Soc, 1976, 7: 483 - 493.
- [2] Heinen J M, Weber A L, Nobel A C, et al. Tolerance to formalin by a fluidized-bed biofilter and rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* in recirculating culture system[J]. J World Aquacult Soc, 1995, 26: 65 - 71.
- [3] Noble A C, Summerfelt S T. Diseases encountered in rainbow trout cultured in recirculating systems[J]. Annu Rev Fish Dis, 1997, 6: 65 - 92.
- [4] 张锦宜, 徐崇仁. 氨作为养殖系统中生物滤床之制菌剂的可行性探讨[J]. 水产研究(台湾), 1997, 5(1): 51 - 60.
- [5] Parsons T R. A manual of chemical and biological methods for seawater analyses[M]. Oxford: Pergamon Press, 1984. 60 - 65.
- [6] Spotte S. Sea Water Aquariums, the Captive Environment[M]. New York: Wiley Interscience, 1979. 23.
- [7] Lees H. The biochemistry of the nitrifying organisms I. The ammonia-oxidizing systems of *Nitrosomonas*[J]. Biochem J, 1952, 52: 134 - 139.

Effects of seven chemotherapeutic agents on nitrification of closed seawater culture system

LUO Guo-zhi, ZHU Xue-bao, SHI Zheng-feng

(Research Institute of Engineering-Aquaculture, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: The effects of seven commonly used chemotherapeutic agents, furazolidonum($C_8H_7N_3O_5$), mebendazole(MBZ, $C_{16}H_{13}N_3O_3$), oxytetracyclinum($C_{22}H_{24}N_2O_5 \cdot 2H_2O$), chloramphenicol($C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$), mixture of $CuSO_4$ and $FeSO_4$, acidum trichloroisocyanuras(TCCA, $C_3Cl_3N_3O_3$) and formaldehyde(CH_2O), on nitrification in closed seawater culture systems were evaluated by monitoring concentrations and oxidation time of total ammonia-nitrogen(NH_4^+-N) and $NO_2^- -N$ before and during the treatment. The experiments results show that MBZ at concentrations of 1, 2 or 3 mg/L (the whole water concentration, the same below), oxytetracyclinum at concentration of 1 mg/L, chloramphenicol at concentrations of 1, 2 or 3 mg/L, the mixture of $CuSO_4$ and $FeSO_4$ at $(0.5 + 0.2)$ mg/L does not produce significant effects on nitrification of the system; while, oxytetracyclinum at 2 and 3 mg/L, TCCA (effective Cl^- 62.5%) at 2 mg/L, formaldehyde at 10, 20, 30 or 40 mg/L, respectively, can inhibit the oxidation of $NO_2^- -N$; furazolidonum at 1, 2 or 3 mg/L, chloramphenicol at 3 mg/L added repeatedly or TCCA at 2 mg/L can produce significant effects on nitrification.

Key words: fishery chemotherapeutic agents; nitrification; seawater biofilter