

蝦池底質化學動態之研究

Study on the Sediment Chemistry Dynamics of Prawn Ponds

陳瑤湖、雷惠民

Yew-Hu Chien Whay-Ming Ray

國立台灣海洋大學水產養殖學系

(Department of Aquaculture, National Taiwan Ocean University)

ABSTRACT

To understand the chemical of sediment in prawn ponds in I-Lan Hsian, pond sediment was routinely sampled and analyzed from June 1990 to January 1991. Besides the sediment chemistry between two areas. Wu-Jei (Kuruma prawn ponds) and Juang-Wei (black tiger prawn ponds) were compared, the correlations between all chemical parameters of sediment and bottom water were conducted.

Except total nitrogen and sulfide, no significant differences in the other parameters were found in sediment from these two areas. The sediment quality in Wu-Jei was better than that in Juang-Wei, it was probably because the former had more complete pond bottom preparation for kuruma prawn farming; disposal of sediment and pavement of fresh sand on bottom. Redox potential had the most of correlations with sediment and bottom water chemical parameters. Sulfide in sediment had the most number of correlations with chemical parameters in bottom. In conclusion, when studying prawn pond sediment and bottom chemistry, redox potential, sulfide, water-soluble ammonia-N, and KCl extractable ammonia-N in sediment, and redox potential and biological oxygen demand in water should be monitored.

前 言

集約式養殖池中，由於生物屍體、排泄物、殘餌的累積，池底含有大量有機物。飼料中僅有 26.8% 的氮，30.1% 的磷，25.5% 的有機物被養殖生物利用(1)，而飼料中的有機碳、氮、磷，分別有 35、89、68% 累積於池底(2)；在天然水域中，底質如同扮演一大型的緩衝庫，土壤顆粒不僅會吸附這些有機物、代謝物，維持水質的穩定，且提供水質—底質界面供微生物繁生，將有機物分解成無機鹽再為水中植物性浮游生物利用，促進物質的循環。

然而，底質的自淨作用及有機物的負載能力有一定之飽和限制程度(3)，而逐漸成為還原狀態，引起有毒物質，如氨、硫化氫等的堆積。由於底質對養殖生物的影響是雙重的，一是直接的接觸影響，一是改變水質，經由水質間接影響。因此這些具毒性的還原物質，會對養殖生物造成壓迫 (stress)，導致攝食活動降低，成長不良 (4,5,6)，甚至易受感染而引起病變(7)或死亡(8)。因此底質化學動態的研究極為重要。

宜蘭五結鄉主要養殖斑節蝦，底質經過較徹底的整理，壯圍鄉所調查的蝦池養草蝦，底質整理期間較短，本研究目的之一在於比較兩種蝦類養殖底質化學的差異。

了解蝦養殖池底質化學的動態，的確存著相當的困難。由於土壤本身即為一非均勻的混合物，土壤在覆水後的反應機制甚為複雜(9)，而養殖系統中因生物代謝與大量有機物的加入，更使池

底土壤化學性質產生複雜的變化(5)。土壤可供分析的項目很多，且其中不乏有密切相關者可作為整體化學性質的指標，因此本研究的目的在尋求其相關性。

材料與分析

為了瞭解宜蘭地區蝦類養殖池的底質化學，於 78 年六月至 79 年元月間分別至五結，壯圍等地，現場量取底質的氧化還原電位 (Eh)、溫度、鹽度、並採得泥柱攜回實驗室加以分析底質各化學成分，並比較此二地區養殖蝦池間的差異。

1. 底質取樣方法：

底質取樣方法係以自製的採泥器，插入池底，然後在岸上將採泥器不鏽鋼內的泥柱轉放入同口徑的 PVC 管，兩端用塑膠紙封口，而後放入手攜式冰箱帶回實驗室。在實驗室將樣品作化學分析前將泥柱略微解凍，讓泥柱與 PVC 管分開滑出管外約 1.5 公分，然後以電鋸鋸出表面的 1.5 公分泥片作化學分析。

2. 氧化還原電位的測定：

氧化還原電位的測定係將白金電極插入土中，另一端與 Eh/PH meter (BASIC digital PH/MV meter model: LLD-II) 正極連接，負極則接甘汞飽合參考電極 (INGOLD Calomel Standard Reference Probe, model: LR51101, 標準電位為 244mV, 25°C, pH7)，並同時將甘汞飽合參考電極 (Calomel reference electrode) 插入水中以構成電流迴路。白金電極的製作係取總直徑 3.6mm，銅蕊直徑 2mm，長 390mm 之銅線，銅蕊前端 5mm 用鐵鎚敲平，另取長 10mm，直徑 0.5mm，14K 之白金線，利用銅線展平部分將白金線約 3mm 部分包埋密接，空隙部分再用鐵鎚敲實。為了避免銅與白金間有雜質，在包埋前銅蕊前端與白金線均事先以肥皂水，1N HCl、蒸餾水清洗後，再用濾紙吸乾。為了使銅蕊前端與外界絕緣，只露出白金部分，因此將銅蕊外包之塑膠往前推，覆蓋銅蕊與白金銜接之部分，前端再以 EPOXY 膠封口。為了防止 EPOXY 膠與硫化物產生化學反應而脆化，在最外層又裹上一層矽膠，為了方便現場操作，將兩根電極固定在一壓克力板上，白金裸出深度分別為 5 及 15mm，以測定不同深度底質的氧化還原電位。壓克力板上垂直地粘上一空心而可調整長度的空心釣魚桿。白金電極所連接的絕緣電線則自釣魚桿中空處穿出，以接連到 pH/Eh meter 上。

3. 底質化學的測定：

底質中的若干化學物質係以流體注射分析儀 (Flow injection analysis; FIA) (Fig.1) 分析。將 FIA 介紹如下：傳統的分析方法，係以人工方式定量試水 (sample) 的體積，再依序添加各種試劑，等反應完成後，再以儀器測出待測物的濃度；此一流程不單耗費時間，且易造成人為誤差，為了克服傳統分析方法的缺陷，本實驗室自製之 FIA (Fig.1)，其基本結構及原理為：以蠕動幫浦 (peristaltic pump) 為動力，將一定量 (由 sample loop 定量試水體積) 的試水注入 (inject) 一條連續流動的載液流 (carrier current) 中，使定量的試水在細管中向前運動；當載液流流動時，蠕動幫浦會自動將各種試劑按先後次序注入載液流中；試水與試劑會於迴圈 (coil) 狀細管所構成的反應器 (reactor) 中混合並進行反應，反應後的試水藉著載液流的推送流過流動樣品槽 (flow cell)，此時與流動樣品槽連線的探測器可偵測到一連串物理性質 (如吸光值) 的變化，藉探測器所輸出的讀數，即可換算出待測物的濃度。以 FIA 分析試水，具有下列優點(10)：(1)試水的取樣與試劑的添加，均由蠕動幫浦控制，可避免人為誤差。(2)改變蠕動幫浦的轉速、反應器迴圈的長度、sample loop 的長度均可增減反應時間，以配合試水濃度的高低。(3)迴圈反應均浸入水槽中，可藉控溫器來調整反應速率，而且所有測定均在相同溫度下進行，可減

少系統誤差所造成的不穩度。(4)FIA 係根據不完全反應 (incomplete reaction) 的原理測定待測物濃度，只要每一待測物的反應率相同，即可獲得良好的再現性 (reproducibility)，不須等到完全反應才進行測定，因此可縮短測定時間，達到快速分析的目的。(5)FIA 每次只需注入微量試水 (小於 1ml)，即可進行測定，所需藥劑量相當少，可減少測試成本。本法運用於土壤的間隙水 (interstitial water) 分析，所需 Sample 量少，大量節省分析前處理及測定時耗費大量之人力、物力，相當便利。

所測底質化學包括可溶性總氮 (TN)、可溶性總磷 (TP)、可溶性磷酸鹽 (PO_4^{2-})、亞硝酸 (NO_2^-)、硝酸 (NO_3^-)、水溶性氨-氮 (W-NH_4^+)、結合性氨-氮 (KCl-NH_4^+) 及硫化物。其測定方法如下：

(1)水溶性氨-氮、亞硝酸-氮及硝酸-氮、可溶性無機磷、可溶性總氮、可溶性總磷：取 30g 濕土溶於 300ml 蒸餾水中，再以 shaker (Firatec scientific orbital shaker Model-103) 在 200rpm，振盪一小時以後以 HITACHI 05PR-22 型離心機，在 200G 下離心 20 分鐘取上清液，以下列分析方法測之，最後以水分含量校正成每 100g 乾土含有幾 mg 之測定物。

a. 氨氣 (Ammonia Nitrogen)

FIA 測定氨氣係參考 Phenol hypochlorite method(11)，於波長 640nm 處測定。

b. 亞硝酸氮 (Nitrite Nitrogen)

FIA 測定亞硝酸係參考 Pink azo dye 法測定，於波長 543nm 處測定。

c. 硝酸氮 (Nitrate Nitrogen)

FIA 測定硝酸氮係採用鎘銅還原法，於波長 543nm 處測定 (12,13)。

d. 可溶性無機磷 (Soluble Inorganic Phosphate)

根據 Molybdenum Blue 的方法於波長 885nm 處測定。

e. 可溶性總氮 (Soluble Total Nitrogen)

消化 (digest) 過程：取 50ml 土壤懸液加 5ml oxidizing reagent (5g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{g H}_3\text{BO}_3$ 溶於 100ml 之 0.375 N NaOH 中) 經高溫殺菌釜壓力 1.5kg/m²，溫度 110°C 下消化 30 minutes。冷卻後依照測硝酸的方式測量之。

f. 總磷 (Total Phosphorus)

消化過程同總氮。冷卻後依照測磷酸的方法測量之。

(2)硫化物 (Sulfide)：精確量取 1% 醋酸鋅 10ml 加入乾淨的試管中，做為收集硫化物之用，此為收集管，另取乾淨的試管充滿氮氣之後，用橡皮塞蓋緊，加入一克底質，再以無氧的蒸餾水沖洗殘留於管壁的底質，此為樣品管，樣品管加入 6N HCl 1ml，使硫化物變成 H_2S 而釋出，並同時充氮氣一小時，將釋出之 H_2S 打至收集管而與醋酸鋅產生硫化鋅沈澱而達分離之效果。此過程在自行設計之密閉裝置下進行之。分離後之硫化物的測定，同水質的之式測定之。另以碘滴定法求証之。以此方法之硫化物回收率 (recovery rate) 約 88%-95% 左右。

(3)結合氨-氮 (Bound Ammonia-N)：即氮化鉀可萃取 (可交換) 性氨-氮。土壤顆粒吸附的氨，經 KCl 萃取出來以後，即可依水質分析的方法，測定 Bound Ammonia-N。

(4)數據分析：

1. 所取得的數據依時間為區集，作雙向變方分析，比較五結與壯圍兩地區底質各項化學的差異。
2. 不分地區，將底質各項化學作相關分析，同時將自台灣大學陳弘成教授取得之六月至九月同蝦池之底質水質化學數據作底質與水質各項化學的相關分析，以及水質各項化學間之相關分析。

結果與討論

1. 壯圍、五結兩地區蝦類養殖池底質化學的比較

宜蘭壯圍、五結兩地區蝦類養殖池底質化學及氧化還原電位列於 Table 1。變方分析結果顯示：壯圍地區底質化學中的總氮及硫化物於採樣期間之平均值分別為 49.7mg/100g 及 24.35mg/100g，均顯著高於五結地區之 29.78mg/100g 及 11.33mg/100mg。

除了總氮及硫化物外，兩地區底質化學無顯著差別，壯圍與五結兩地區底質之氧化還原電位平均分別為 -25 及 -2mv，但並無顯著差異，可能係同地區內各池間的差異，尤以壯圍平均之標準偏差 43mv 所致。五結地區的底質大致較優於壯圍，一則可能前者係養斑節蝦，除了底質處理較為完善外，又鋪過一層新沙，累積的有機質較少，此點可從較低的總氮含量顯示出來，同時因有機質較少，硫化物的量也較少，另外斑節蝦晝伏夜出的習性，在潛入出表層底質的過程中，也可使亞硫氧化而導致硫化物的降低。至於兩者何者為主要原因造成較低硫化物含量，則不得而知，早期(15)的結果，斑節蝦池與草蝦池底質差異卻僅在於總磷與表層 5mm 的氧化還原電位，與此次結果迥異。

2. 底質與水質化學參數間的相關性

底質各化學參數間，以氧化還原電位有最多的相關，包括硫化物、水溶性氨氮、及磷酸，且都呈負相關 (Table 2)，由於亞硫與氨都是還原態的產物，因此氧化還原電位越低，其量就越高；另外，在還原狀態下，磷酸與鹼土族的金屬離子如鈣與鎂的鍵結能力較弱而易釋出，故與氧化還原電位呈負相關，由此看來氧化還原電位不失為底質惡化的良好指標。總氮與水溶性氨氮、結合氨氮呈正相關是可預期的，而且由於覆水底質一般較呈還原態，氮大都以氨形態存在，也可解釋其顯著的相關性。水溶性氨氮不但與結合氨氮有極顯著的正相關，且相關係數達 0.83，可見其間有密切的相依性質，若結合氨氮很容易轉變成水溶性氨氮，則一般僅測水溶性氨氮是不夠的，這在底質氨氮對蝦的毒性的研究上是不可乎視的。

水質各化學參數間，也以氧化還原電位有最多的相關，包括與生物需氧量呈負相關，硝酸與亞硝酸呈正相關 (Table 3)。生物需氧量越高，表示微生物族羣及活動的旺盛，而其對溶氧的消耗及電子釋出，導致氧化還原電位的降低，故呈負相關。亞硝酸雖然是氨與硝酸變化過程的中間產物，但從亞硝酸與硝酸及氧化還原電位呈正相關及亞硝酸與硝酸之高相關係數 0.89 來看，亞硝酸是較偏向於氧化的一端。

底質與水質各化學參數間，以底質的硫化物與水質化學各參數間有最多的相關性；除了與水中生物需氧量呈正相關外，與硝酸、亞硝酸、磷酸、及氧化還原電位皆呈負相關。由此看來，底質硫化物對底質水質有敏感的反應而可作為底層水質的良好指標。由於蝦係底棲動物，與底層的環境有最密切的關係，要研究蝦的生態，底質的硫化物成了不可缺乏的調查項目。水中生物需氧量與底質的總氮及硫化物都有正相關，以後者的相關來看，底層水中是否有大量與硫有關的微生物，是值得探討的課題。

綜合以上的結果，要瞭解蝦池底水及底質化學，最急需測定的參數包括底質的氧化還原電位、硫化物、水溶性氨氮，及結合性氨氮，及底水的氧化還原電位，及生物需氧量。

摘 要

為了要瞭解蝦養殖池底質化學的動態，自民國 79 年 6 月至 80 年 1 月在宜蘭縣定期採樣底泥，並加以分析。除了比較五結鄉 (斑節蝦) 與壯圍鄉 (草蝦) 蝦池底質的差異外，也探討底土與底層水各化學參數間的相關性。

除了總氮及硫化物之外，兩地區底質化學無顯著差異，五結地區底質優於壯圍，主要可能因

為係養殖斑節蝦放養前底質處理較完善且鋪新沙的關係，底質各化學參數間及水質各參數間，都以氧化還原電位有最多的相關，底質的硫化物與水質化學各參數間有最多的相關。

綜合結果，要瞭解蝦池底水與底質化學，最應測定的參數包括底質的氧化還原電位、硫化物、水溶性氨氮，及結合性氨氮，及底水的氧化還原電位及生物需氧量。

參考文獻

1. Boyd, C. E. 1985. Chemical budget for channel catfish ponds. *Transactions of the American Fisheries Society*. 114:291-298.
2. Avnimelech, Y. and M. Lacher. 1979. A tentative nutrient balance for intensive fish ponds. *Bamidgeh* 31:3-8.
3. Avnimelech, Y., M. Lacher, A. Raveh, and O. Zur. 1981. A method for the evaluation of conditions in a fish pond sediment. *Aquaculture* 23:361-365.
4. Rappaport, U. and S. Sarig. 1979. The effects of population density on carp in monoculture under condition of intensive growth. *Bamidgeh* 31:26-34.
5. Ram, N., S. Ulitzur, and Y. Avnimelech. 1981. Microbial and chemical changes occurring at the mud-water interface in experimental fish aquarium. *Bamidgeh* 33(3):71-87.
6. Shilo, M. and A. Rimon. 1982. Factors which affect the intensification of fish breeding in Israel. 2. Ammonia transformation in intensive fish ponds. *Bamidgeh* 34 (3):101-114.
7. Liao, I. C., G. H. Kou, S. N. Chen, and J. Y. Lai. 1985. Preliminary investigation on the diseases of cultured prawn in the Pingtung area. *COA Fisheries NO.4, Fish Disease Research (VII):86-94*.
8. Nix, J. and R. Ingols. 1981. Oxidized manganese from hypolimnetic water as a possible cause of trout mortality in hatcheries. *Prog. Fish-Cult.* 43:32-36.
9. Ponnamperna, F. N. 1972. *The chemical of submerged soils*. Advan. Agron. 24:29-38. Academic Press Inc., New York and London.
10. 楊忠誠 1989. 溫度與鹽度對斑節蝦無機氮代謝之影響。國立臺灣海洋大學水產養殖研究所碩士學位論文，44pp.
11. Solorzano, L. 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenol hypochlorite method. *Limnol Oceanogr.* 14(5):700-801.
12. American Public Health Association (APHA). 1981. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. Published by American Public Health Association. Washington, D.C. 1134 pp+S 106 pp.
13. Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons. 1972. *A. Practical Handbook of Seawater Analysis*. Fish. Res. Bd. Canada. Bulletin 167. 310 pp.
14. Grasshoff K., M. Ehrhardt, and K. Kremling. 1983. *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Federal Republic of Germany, 419pp.
15. 陳瑤湖 1989. 宜蘭地區草蝦、斑節蝦、紅尾蝦池底質化學之研究。「養殖環境及魚類異味改善」研討會論文集 257-275 頁。

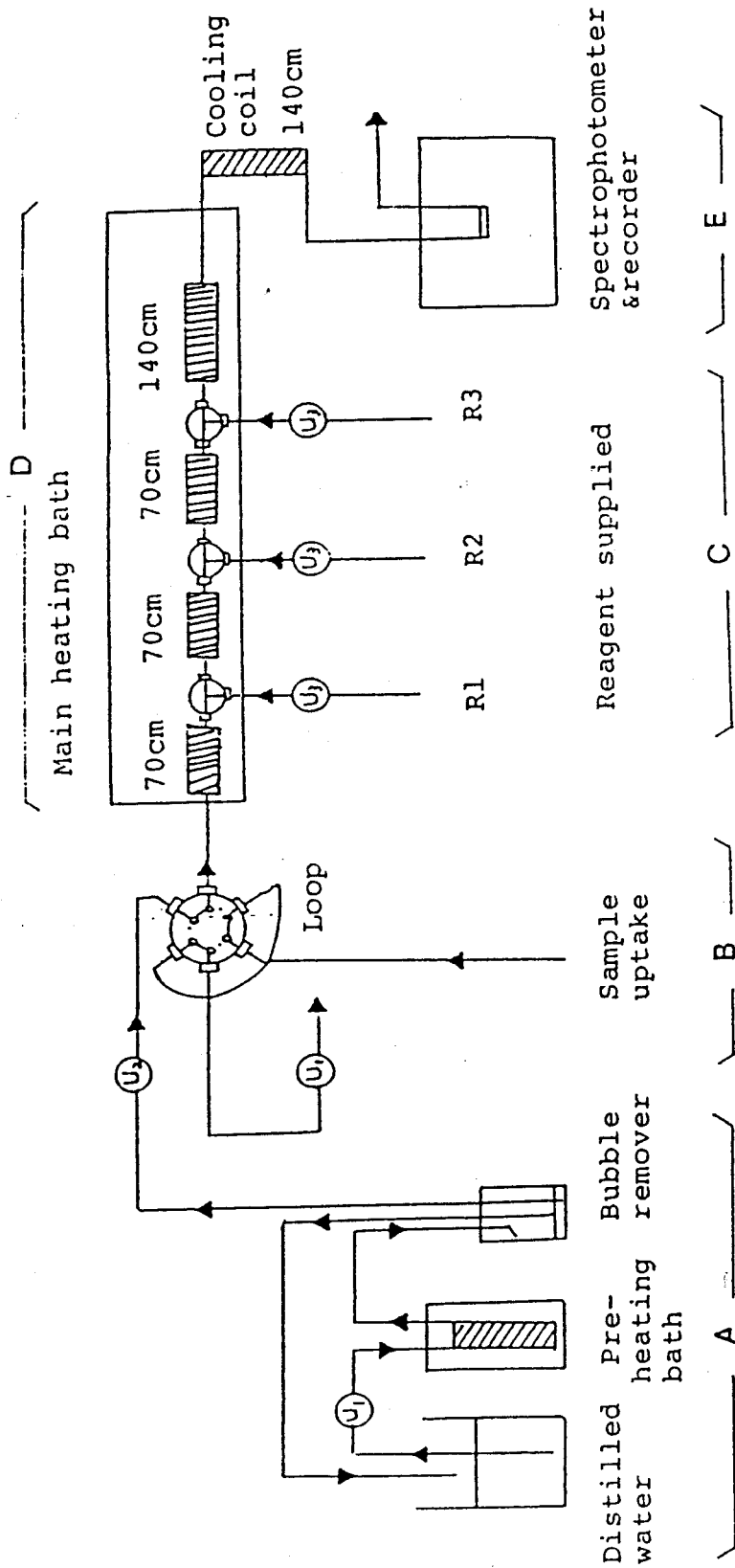


Fig. 1. Systematic layout of the flow injection analysis system. (A)

Pre-heating loop supplies hot/debubbled distilled water; (B) sixway rotary valve for sample injection; (C) reagents are supplied by reagent1, reagent2, reagent3 (R1, R2, R3); (D) main manifold in immersed in a thermostat heating bath; (E) the recorder recorded signals after spectrophotometer monitored.

Table 1. The comparison of chemical parameters of the sediment under prawn cultured ponds among Juang-uei and Wu-Jei in I-lan Hsien.

Chemical Parameter	Location						F-Test
	Juang-uei			Wu-Jei			
	N	Mean	Std of Mean	N	Mean	Std of Mean	F
W-NH4+(mg/100g)	31	0.80	0.22	12	0.54	0.20	0.46
K-NH4+(mg/100g)	31	1.58	0.23	12	1.10	0.24	1.64
TN(mg/100g)	31	49.71	6.03	12	29.78	3.41	5.57*
PO42-(mg/100g)	31	0.14	0.02	12	0.13	0.05	1.37
TP(mg/100g)	31	9.86	0.90	12	10.59	1.05	0.10
S2-(mg/100g)	31	24.35	3.91	12	11.33	6.08	11.54**
pH	31	7.60	0.80	12	7.87	0.09	0.19
Eh(mv)	31	-25	22	12	-2	43	0.37

*: significance level $P < 5\%$.
 **: significance level $P < 1\%$.

Table 2. The correlation matrix (upper number - correlation coefficient x100, lower notation - significance level; NS: $P > 0.10$, *: $P < 0.10$, **: $P < 0.05$, ***: $P < 0.01$) of chemical parameters of prawn pond sediment sampled from I-Lan Hsien, Taiwan during June 1990 and January 1991.

	S_TP	S_S2	S_WNH4	S_KNH4	S_PO4	S_PH	S_EH
S_TN	-26 *	20 NS	29 **	32 **	-7 NS	-13 NS	-17 S_TN NS
S_TP		15 NS	-20 NS	-18 NS	39 ***	18 NS	-18 S_TP NS
S_S2			15 NS	12 NS	54 ***	16 NS	-34 S_S2 **
S_WNH4				83 ***	14 NS	24 NS	-50 S_WNH4 ***
S_KNH4					7 NS	26 *	-37 S_KNH4 **
S_PO4						1 NS	-32 S_PO4 **
S_PH							-1 S_PH NS
	S_TP	S_S2	S_WNH4	S_KNH4	S_PO4	S_PH	S_EH

Table 3. The correlation matrix (upper number - correlation coefficient x100, lower notation - significance level; NS: P > 0.10, *: P < 0.10, **: P < 0.05, ***: P < 0.01) of chemical parameters of prawn pond bottom water sampled from I-Lan Hsien, Taiwan during June 1990 and January 1991.

	W_NH4	W_NO3	W_NO2	W_PO4	W_EH	
W_BOD	2 NS	-5 NS	2 NS	-11 NS	-41 **	W_BOD
W_NH4		23 NS	27 NS	35 **	-1 NS	W_NH4
W_NO3			89 ***	19 NS	41 **	W_NO3
W_NO2				11 NS	33 *	W_NO2
W_PO4					29 NS	W_PO4
	W_NH4	W_NO3	W_NO2	W_PO4	W_EH	

Table 4. The correlation matrix (upper number - correlation coefficient x100, lower notation - significance level; NS: P > 0.10, *: P < 0.10, **: P < 0.05, ***: P < 0.01) of chemical parameters of prawn pond sediment (S_) and bottom water (W_) sampled from I-Lan Hsien, Taiwan during June 1990 and January 1991.

	W_BOD	W_NH4	W_NO3	W_NO2	W_PO4	W_EH	
S_TN	41 **	8 NS	-23 NS	-15 NS	-5 NS	-16 NS	S_TN
S_TP	8 NS	-8 NS	-8 NS	-12 NS	19 NS	-3 NS	S_TP
S_S2	36 **	-23 NS	-37 **	-32 *	-32 *	-38 **	S_S2
S_WNH4	24 NS	-33 **	-26 NS	-24 NS	10 NS	-25 NS	S_WNH4
S_KNH4	26 NS	-24 NS	-25 NS	-19 NS	14 NS	-18 NS	S_KNH4
S_PO4	23 NS	-5 NS	-17 NS	-18 NS	-6 NS	-30 *	S_PO4
S_PH	-1 NS	-23 NS	-17 NS	-15 NS	1 NS	-14 NS	S_PH
S_EH	6 NS	27 NS	51 ***	47 ***	18 NS	19 NS	S_EH
	W_BOD	W_NH4	W_NO3	W_NO2	W_PO4	W_EH	