

生物作用對水中 pH 值及鹼度之影響

謝介士、葉瑾瑜、陳紫嫻

水產試驗所東港生技研究中心

前言

水生生物棲息於水中，會受水質的影響，但相對的，生物的作用當然也會改變水質，因此水生生物與棲息水域的水質是互相影響的。目前水產養殖業者常會使用益生菌來改善池水水質，但也應注意到水質也會影響益生菌的作用，因此必須要先提供益生菌作用所需要的水質條件，方能使益生菌發揮其功能。

pH 值與鹼度

水質因子中最容易受生物作用而改變的因子就是 pH 值與鹼度。水中 pH 值表示水的酸鹼值，即水中氫離子活性的負對數值，以 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ 來表示。水中鹼度是指水中和酸之能力，即酸滴定到一定 pH 值，所消耗之當量數，常用每公升多少毫當量 (meq/L) 或以等量的碳酸鈣每公升含量 (mg/L) 來表示。水中鹼度的主要來源是氫氧化物、碳酸氫鹽類及碳酸鹽類等三類物質，其他尚有硼酸、矽酸及磷酸等，因濃度低，故大都忽略不計。而由 Wolf-Gladrow 等 (2007) 發表於 Marine Chemistry，以熱力學和化學計量法分

別算出，在淡水及海水中二氧化碳、碳酸氫鹽及碳酸鹽在不同 pH 值時之濃度 (圖 1) 可知，決定淡水養殖池水 pH 值的因子，是二氧化碳濃度與碳酸氫鹽濃度或碳酸氫鹽濃度與碳酸鹽濃度的比值；而決定海水養殖池水 pH 值的主要因子，則是碳酸氫鹽濃度與碳酸鹽濃度的比值。

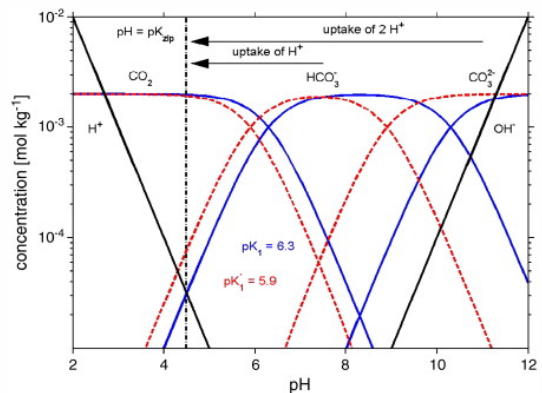


圖 1 在淡水(藍色實線)及海水(紅色虛線)中，於不同 pH 值下 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 及 OH^- 的濃度分布。(From: Marine Chemistry, 2007, 106: 287-300)

植物性浮游生物對池水 pH 值及鹼度之影響

白天植物性浮游生物在水中進行光合作用，若不討論氮源之吸收，僅就吸收水中

之 CO_2 ，產生有機物和氧氣而言，則光合作用的反應方程式可簡單的表示為： $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$ 。由整個反應方程式可知，並無質子之產生或消耗，故應不影響水域的 pH 值與鹼度。然而 CO_2 在水中主要是以 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 及 CO_2 等形態存在，其分布受水中 pH 值的影響（圖 1），在淡水中，pH 在 6.3 以下時，主要是以 CO_2 之形態存在，介於 6.3—10.3 時，是以 HCO_3^- 之形態存在，而大於 10.3 以上時，則以 CO_3^{2-} 之形態存在。養殖用水的 pH 值應介於 6.5—9.0，故此時養殖池水中主要是以 HCO_3^- 之形態存在。因此在進行光合作用的水域中，其水中主要成份的反應方程式可改寫為： $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$ 。由整個反應方程式可知，每固定 1 莫耳碳，需消耗 1 莫耳氫離子。因此光合作用進行時，會消耗水中之鹼度並使池水 pH 值上升。

當討論到水中其他營養，如氮及磷的吸收時，則 Redfied et al. (1934) 認為水中植物性浮游生物進行光合作用所產生的有機物質是 $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1$ 。若詳細討論到水中植物性浮游生物進行光合作用所吸收的氮源，當以 NO_3^- 為主要氮源時，光合作用的反應方程式是： $106 \text{CO}_2 + 16 \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 122 \text{H}_2\text{O} + 17 \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 138 \text{O}_2$ ；而以 NH_4^+ 為主要氮源時，則光合作用的反應方程式是： $106 \text{CO}_2 + 16 \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 106 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 106 \text{O}_2 + 15\text{H}^+$ ；亦即當以硝酸鹽為氮源時，產生 1 莫耳碳，鹼度會增加 0.16 (= 17/106) 當量 (equivalent)；而以銨為氮源時，產生 1 莫耳碳，則鹼度減少 0.14 (= 15/106) 當量。進一

步考慮到養殖用水的 pH 值應介於 6.5—9.0，則進行光合作用的水域中，其水中主要成分的反應方程式可改寫如下：當以 NO_3^- 為主要氮源時， $106 \text{HCO}_3^- + 16 \text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 16 \text{H}_2\text{O} + 124 \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 138 \text{O}_2$ ；以 NH_4^+ 為主要氮源時，則 $106 \text{HCO}_3^- + 16 \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 92 \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 106 \text{O}_2$ 。由反應方程式可知，在養殖池中光合作用進行時，會消耗水中之鹼度，使池水 pH 值上升，且以硝酸鹽為氮源者之影響大於以銨為氮源者。

相反的，在夜間則因無光線，無法進行光合作用，但植物性浮游生物的呼吸作用仍繼續進行，故與光合作用相反，造成 pH 值下降。另外，光合作用之結果，常引起鹼度之變化及鈣離子之減少， $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$ ，即因為水中碳酸鹽與鈣產生碳酸鈣沉澱，使得溶解之鈣離子減少。但如水中鈣或鎂離子較少（即硬度較低），則植物性浮游生物行光合作用所產生較高濃度的碳酸鹽，將無法因沉澱作用而減少，因此進行加水分解而產生氫氧根與碳酸氫鹽，故池水之 pH 值將提高。

因此在低鹼度的池水，對 pH 值的改變，因其緩衝能力較低，故在二氧化碳被消耗後，就會造成 pH 值的急速上升，因此在低鹼度的養殖池水中，池水的 pH 值在一天之中的變化較大，因而對養殖動物將造成不良的影響。撒石灰可以增加池水之鹼度，穩定池水 pH 值，有利於養殖生物成長。

微生物對池水 pH 值及鹼度之影響

在水域中之生物，除了植物性浮游生物的光合作用會影響水中之鹼度及 pH 值外，其他微生物之作用亦會影響水中之鹼度及 pH 值，如不同種微生物分別進行之硫酸鹽還原作用、固氮作用、硝化作用、脫氮作用及甲烷醱酵作用等。

一、微生物進行之硝化作用

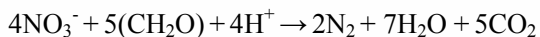


氧化 1 莫耳銻，降低 2 當量鹼度，故養殖池水中，硝化作用進行時，鹼度與 pH 值會降低。



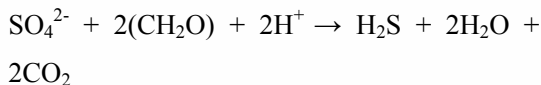
反應過程中，並無氫離子及二氧化碳之消耗或產生，故不會影響水中 pH 值及鹼度。

二、微生物進行之脫氮作用



還原 1 莫耳硝酸鹽，增加 1 當量鹼度。反應過程中消耗氫離子，產生二氧化碳，若原水在 pH 值 6.3 以下時，產生之二氧化碳仍以 CO_2 型態存在，但因氫離子被消耗，故 pH 值上升。但原水 pH 值在 6.3 以上時，產生之二氧化碳，與水結合後解離，釋放出氫離子，故 pH 值緩慢下降。因此循環水養殖系統中，若有脫氮作用之單元，必須注意 pH 值下降之問題。

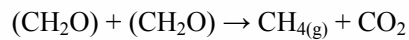
三、微生物進行之硫酸鹽還原作用



還原一莫耳硫酸鹽，增加 2 當量鹼度。反應過程中，有氫離子之消耗且有二氧化碳產生，在 pH 值 6.3 以下時，產生之二氧化碳仍以 CO_2 型態存在，但因氫離子被消耗，故 pH 值上升。原水 pH 介於 6.3—7.0 之間

時，因產生之二氧化碳加水分解，釋出氫離子與還原作用所消耗之氫離子抵消，故 pH 值趨於穩定。但當原水 pH 大於 7.0 時，水中之二氧化碳加水分解，產生氫離子及碳酸氫鹽，且碳酸氫鹽亦開始繼續解離，產生碳酸鹽與氫離子，故 pH 值下降。因此養殖水底層水 pH 值較低，微生物進行之硫酸鹽還原作用，亦是成因之一，尤其含高濃度硫酸鹽的海水。

四、微生物進行之甲烷醱酵作用



反應過程中，並無氫離子之消耗或產生但有二氧化碳產生，故不影響水中鹼度。在 pH 值 6.3 以下時，產生之二氧化碳仍以二氧化碳存在，故不影響 pH 值，但在 pH 值 6.3 以上時，產生之二氧化碳，與水結合後解離，主要以碳酸氫鹽存在，釋放出氫離子，故 pH 值下降。

結論

在養殖池中除了養殖生物的排泄物及飼料殘餌會影響水質外，存在於水中之植物性浮游生物及各種微生物也會影響水質，在不同水源就會造成不同的影響，而 pH 值及鹼度之改變，將會影響養殖池中氮及重金屬等之毒性，故不可不注意。當然植物性浮游生物及各種微生物均有其適宜之水質範圍，如在養殖池中硝化細菌進行的硝化作用會消耗鹼度及降低 pH 值，但當鹼度及 pH 值變得太低時，將影響硝化作用之進行，降低益生菌處理水質之功效，這是使用益生菌來改善養殖池水質必須注意的。