

Растворенный кислород

Как показал анализ причин гибели рыбы, проведенный в 1980 году по материалам Центральной лаборатории ихтиопатологической службы, более 90% случаев гибели рыбы в рыбоводных хозяйствах Российской Федерации объяснялись заморами. В наше время эта проблема по-прежнему остается актуальной. В современных жестких экономических условиях ошибка в определении концентрации кислорода в рыбоводных емкостях может привести к экономическому краху предприятия. В 70е годы прошлого века в подавляющем большинстве рыбоводных хозяйств измерение содержания кислорода в воде проводилось точным и надежным, но сравнительно трудоемким методом Винклера, требовавшим хорошо оснащенной лаборатории и опытного персонала. Но в рыбхозе трудно организовать гидрохимическую лабораторию, отвечающую всем необходимым условиям, по этому результаты анализов часто страдали низкой точностью. В частности, систематические ошибки возникали при отборе проб воды непосредственно в кислородные склянки, а именно такой способ отбора практиковался повсеместно в рыбхозах. При низком содержании кислорода вода очень быстро насыщается им при контакте с воздухом, что и происходит при отборе пробы сразу в кислородную склянку. Существовали и другие проблемы: дефицит батометров для отбора проб с разных глубин, сложности с отбором проб зимой, и пр. По этому, когда появились оксиметры, рыбоводы безоговорочно сделали выбор в их пользу. Сейчас в рыбоводстве о иодометрическом методе определения кислорода по Винклеру практически забыли. Повсеместное распространение получили термооксиметры, причем импортные приборы из-за высокой цены занимают на рынке отнюдь не доминирующие позиции.

Первые оксиметры со стрелочными приборами, еще в деревянных футлярах, изготовленные в Тартусском госуниверситете, поразили удобством и простотой измерений. Поскольку в этих приборах не было термокомпенсации, конечный результат получали путем несложных упражнений с номограммой и линейкой, предварительно измерив температуру воды. Добрым словом можно вспомнить самые массовые в советское время термооксиметры Н20 ИОА, появившиеся почти во всех рыбоводных хозяйствах. Хорошо зарекомендовали себя оксиметры Гомельского приборного завода, однако, они не получили в рыбоводстве широкого распространения. Наряду с преимуществами (портативность, быстрота измерений, возможность измерения кислорода на разных глубинах, непрерывная регистрация, возможность включения и отключения систем аэрации) есть у термооксиметров и слабые стороны. К ним можно отнести высокую чувствительность пленочной мембраны зонда к механическим повреждениям, сравнительно быстрое старение самой измерительной ячейки, «живущей», как правило, менее 2 лет, инерционность при измерениях, особенно высокую зимой, необходимость периодических калибровок, чувствительность самого прибора к температуре окружающей среды (один из отечественных приборов). Некоторые приборы требуют высококвалифицированного оператора и могут калиброваться только в условиях хорошо оснащенной лаборатории.

Измерительные зонды термооксиметров обычно бывают двух типов: с боковой или торцевой мембраной. Зонды с боковой мембраной не разборные и не подлежат ремонту при повреждении. Особенностью таких зондов является более высокая инерционность и чувствительность к скорости течения воды. Для получения правильных показаний необходимо, чтобы вода непрерывно омывала мембрану зонда. Зонды с торцевой мембраной, как правило, разборные, при этом в комплекте с прибором поставляется электролит, шприц для заправки измерительной ячейки, мембраны, нитки для ее закрепления. Несложная на первый взгляд процедура замены мембраны и заправки датчика требует известной сноровки и обычно получается не с первого раза. Кроме того,

разборные зонды, как показывает наш опыт, требуют, по меньшей мере, еженедельной калибровки. Достоинством зондов с торцевой мембраной является низкая инерционность и возможность ремонта.

Проводя измерение содержания кислорода с помощью термооксиметра, необходимо соблюдать некоторые правила. Перед началом замера надо хотя бы примерно оценить достоверность показаний прибора. Делается это путем сравнения показания прибора «на воздухе» с табличным значением равновесной концентрации кислорода при данной температуре. Если отклонение выше 1-2 мг/л скорее всего, требуется калибровка оксиметра. При проведении замера следует дождаться, пока не перестанет изменяться значение температуры, лишь после этого переключать прибор в режим измерения кислорода. Датчик оксиметра должен омываться водой, а если в месте замера течения нет, необходимо вручную перемещать зонд вверх-вниз, пока показания прибора не перестанут «ползти». Концентрация кислорода в природных водоемах обычно колеблется в течение суток. Самое низкое содержание – ранним утром, когда растения в водоеме еще не начали вырабатывать кислород, а запасы его за ночь сократились. Во время измерений надо следить, чтобы зонд прибора ни за что не зацепился. Если же это произошло, ни в коем случае нельзя дергать за кабель. Следует осторожно освободить зонд с помощью какого-либо инструмента или вручную. Абсолютное большинство проблем, возникающих с оксиметрами, связано с механическими повреждениями зонда и кабеля. Сами измерительные блоки очень надежны и выдерживают даже падение в воду. Если эта неприятность произошла, надо, не разбирая прибора, положить его в теплое (но не горячее!) место на 1-2 суток, вынув перед этим батарейку. При измерении содержания кислорода самое важное – правильно оценить результаты замера и сделать верные выводы.

Наиболее чувствительны к кислороду холодноводные рыбы: лососевые, сиговые, осетровые, а также окунь, судак, другие хищные рыбы. Наименее требовательны карась, линь, карп. Зона физиологического комфорта для большинства видов рыб – от 70% до 100% от нормального насыщения. Если содержание кислорода ниже, рыба хуже растет, менее продуктивно использует корма, снижается ее физиологическая активность. Падение кислорода ниже допустимого уровня – сильный стресс, вслед за которым часто возникают те или иные заболевания. При оценке содержания кислорода важно учитывать не только абсолютное значение концентрации кислорода в мг/л или мл/л, но и относительное – в процентах от нормального насыщения. Рыба хорошо переносит повышенную концентрацию кислорода, которая возникает в водоеме из-за развития фитопланктона. В летнее время относительное содержание кислорода может достигать до 150-180% от нормального без каких-либо вредных последствий. При перевозках рыбы уровень кислорода иногда достигает 250-300% насыщения, однако «ожога» жабр, которого иногда боятся рыбоводы, не возникает. Более вероятно в таких случаях газо-пузырьковое заболевание, но для его появления нужны дополнительные факторы. В зимовальных прудах концентрация кислорода на вытоке из пруда обычно ниже, чем на входе, хотя бывает и наоборот. При невысоких плотностях посадки и при массовом развитии в водоеме «зимних» форм фитопланктона содержание кислорода на вытоке из пруда может быть и выше.

Среди оксиметров отечественного производства наиболее удачными для рыбоводов по нашему мнению можно считать приборы КиТ. Прежде всего, их отличает очень долговечный зонд, стабильно работающий 2,5-3 года. При этом в течение первого года он практически не нуждается в калибровке. Кабель прочный, не дает микротрещин и не «замокает», а длина его (5м) достаточна для того, чтобы произвести замер в любом рыбоводном пруду. Важной положительной чертой этого прибора является то, что в

случае повреждения датчика его легко заменить вместе с небольшой платой. Сам измерительный блок мало чувствителен к низкой температуре, и его не надо греть за пазухой, чтобы получить достоверные показания. Случайное падение в воду не будет фатальным, прибор сохранит работоспособность после просушки. Очень удобен режим автоматического измерения, который позволяет контролировать и температуру, и кислород, не прикасаясь к прибору. Калибруется прибор по одной точке, при этом сама калибровка может быть легко осуществлена в походных условиях без использования специальных реактивов. В обращении прибор очень прост и не вызывает ни малейших затруднений у пользователя. Для того чтобы пользоваться им, не требуется специального химического образования. Футляр-кейс с «липучками» хорошо защищает прибор и с ним удобно работать. В случае выхода из строя прибора, что случается редко, оксиметр будет отремонтирован в организации – изготовителе за весьма умеренную плату. Прибор можно использовать для измерений кислорода в живорыбных емкостях при перевозках живой рыбы. Прочный и надежный зонд выдерживает длительное пребывание в емкостях с рыбой. На наш взгляд, соотношение цена-качество у самарского оксиметра оптимальна. Этот оксиметр хорошо известен в рыбхозах, и пользуется устойчивым спросом.

Двуокись углерода и другие формы угольной кислоты

Двуокись углерода попадает в воду из атмосферы, выделяется живыми организмами, появляется в результате разложения органического вещества. Растения в процессе дыхания выделяют двуокись углерода, а в процессе фотосинтеза поглощают ее. Растворившийся в воде углекислый газ частично взаимодействует с водой, образуя угольную кислоту, которая затем диссоциирует на карбонатные и бикарбонатные ионы.

$H_2O + CO_2 = H_2CO_3 - HCO_3^- - 2H^+ + CO_3^{2-}$ Соотношения форм угольной кислоты зависят от содержания ионов водорода (рН).

В пресноводных водоемах концентрация растворенной двуокиси углерода обычно не превышает 20-30 мг/л, но может повышаться до 50 мг/л и более.

Двуокись углерода является регулятором дыхательных движений рыб. Растворенная в крови, она влияет на сродство гемоглобина с кислородом.

Чувствительность разных видов рыб к углекислоте не одинакова. Отравление таких рыб, как окуня, плотвы, ерша, пескарей отмечается при ее содержании 120 мг/л. Для лосося токсическая концентрация - 100 мг/л. Но уже при 30 мг/л многие рыбы проявляют беспокойство, при длительном воздействии возможно нарушение координации движений. При перевозках рыбы концентрация двуокиси углерода обычно не контролируется, хотя этот показатель может быть в ряде случаев определяющим успех или неудачу перевозки.

Активная реакция воды (рН)

Большинство рыб переносят рН в диапазоне от 5 до 9, однако, оценивая значения рН, необходимо учитывать влияние этого показателя на вещества, токсичность которых зависит от рН (например, соединения аммония и серы). При интенсивном "цветении" воды рН обычно сдвигается в щелочную сторону, достигая 8-9 единиц и выше. В этом случае опасность для рыб представляет свободный аммиак, в который переходят ионы аммония при увеличении рН. Сдвиг рН в кислую сторону повышает токсичность сульфидов.

При снижении pH до 4 единиц и ниже у рыб возникает ослизнение кожных покровов и жабр. Очень чувствительны к кислой реакции среды карпы. При pH ниже 5 у них развивается кислотное заболевание, проявляющееся в разрушении жаберных лепестков.

Аммиак и соли аммония

Аммиак появляется в воде в результате разложения органического вещества, попадания в водоем хозяйственных стоков, удобрений. Аммонийный азот выделяется рыбами в воду как конечный продукт метаболизма азотсодержащих веществ.

Ионы аммония (NH_4^+) для рыб менее токсичны, чем свободный аммиак (NH_3). Предельно допустимая концентрация NH_4^+ для рыбохозяйственных водоемов равна 0,5 мг/л, а для NH_3 - 0,05 мг/л.

Между ионами аммония и свободным аммиаком, растворенным в воде, существует подвижное равновесие, зависящее от pH и температуры воды. Эту зависимость иллюстрирует рисунок 1.

Нитриты (NO_2^-)

Нитриты образуются в процессе окисления азотсодержащих органических веществ и свидетельствуют о свежем органическом загрязнении водоема. Попадают в воду в результате загрязнения хозяйственными стоками, смывами с полей, при проведении удобрения прудов. Могут восстанавливаться из нитратов в анаэробных условиях, например в грунтах водоемов. При повышенном содержании нитритов обычно отмечают низкий уровень растворенного кислорода.

Нитриты токсичны для рыб. Они нарушают связывание кислорода гемоглобином. Предельно допустимая концентрация составляет по азоту нитритов 0,02 мг/л. Однако технологические нормы допускают в рыбоводных прудах содержание нитритов на уровне 0,2 мг/л, а допустимый предел - 0,3 мг/л.

Нитраты (NO_3^-)

Нитраты образуются из нитритов в результате процесса нитрификации, либо попадают в водоемы в результате смыва удобрений с полей, с атмосферными осадками, различными стоками. Повышенный уровень нитратов свидетельствует о том, что в водоеме имело место в недалеком прошлом органическое загрязнение.

Нитраты значительно менее токсичны, чем нитриты. В рыбоводных прудах допустимо содержание нитратов до 3 мг/л, а норма - до 2 мг/л.

Фосфаты

Фосфаты - соли ортофосфорной кислоты. Соединения фосфора - важнейшие биогенные элементы. В зависимости от pH соединения фосфора в воде присутствуют в виде HPO_4^{2-} или в виде PO_4^{3-} . Повышенное содержание фосфатов - признак органического загрязнения водоемов. Обычно фосфаты присутствуют в количестве нескольких десятых миллиграмм на литр. Часто именно фосфаты лимитируют развитие фитопланктона. Фосфаты малотоксичны, в рыбоводных прудах норма фосфатов - от 0,2 до 0,5 мг/л, допустимый предел - 2 мг/л.

Железо

Железо присутствует в воде в двух формах: закисной и окисной. Соединения закисного железа растворимы в воде, однако они не устойчивы и при наличии кислорода быстро окисляются. Окисное железо мало растворимо и осаждается на дно и различные поверхности (в некоторых случаях и на жабрах рыб). Соединения железа накапливаются в грунтах, особенно если для водоснабжения применяют артезианские воды, богатые железом. В ряде регионов страны почвы богаты соединениями железа. В анаэробных условиях окисное железо восстанавливается, и образовавшиеся закисные соединения железа растворяются в воде. Закисное железо опасно для молоди рыб, так как при его наличии в воде на жабрах рыб развиваются железобактерии.

Биохимическое определение кислорода (БПК)

Биохимическое потребление кислорода показывает, сколько кислорода в миллиграммах нужно для того, чтобы за некоторый промежуток времени окислить органические вещества, содержащиеся в воде. Пробу воды выдерживают либо 5 суток (БПК₅), либо 20 (БПК₂₀ или БПК полное). Для карповых прудов нормой является БПК₅ 4-9 мг/л, допустимые значения - до 15 мг/л.