

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A23K 1/175
A23K 1/18 C02F 1/68
A23K 1/16 C02F 1/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98801841.1

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日 [11] 授权公告号 CN 1127300C

[22] 申请日 1998.1.10 [21] 申请号 98801841.1 [30] 优先权 [32] 1997.1.16 [33] DE [31] 19701302.3 [86] 国际申请 PCT/EP98/00110 1998.1.10 [87] 国际公布 WO98/31633 德 1998.7.23 [85] 进入国家阶段日期 1999.7.15 [71] 专利权人 霍斯特·希恩塞克 地址 联邦德国埃克拉特 [72] 发明人 H·希恩塞克 T·威路维特 审查员 鲍梦熊	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 黄泽雄
权利要求书 2 页 说明书 5 页	

[54] 发明名称 含 CaCO₃ 的组合物作为饲养海洋动物的海水添加剂的用途

[57] 摘要

一种组合物的用途，该组合物包括 A. CaCO₃，B. CaCl₂ 和/或 CaSO₄，含有或不含镁盐，C. NaHCO₃，含有或不含 KHCO₃，该组合物的组分 A 和 B 的摩尔比为 0.01 : 1 ~ 2 : 1，该组合物的组分 B 和 C 的摩尔比为 1 : 3 ~ 2 : 1，该组合物作为养殖或放养着海洋动物的海水的添加剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种组合物的用途, 该组合物包括

- A. CaCO_3 ,
- B. CaCl_2 和/或 CaSO_4 , 含有或不含镁盐,
- C. NaHCO_3 , 含有或不含 KHCO_3 ,

该组合物的组分 A 和 B 的摩尔比为 0.01:1 ~ 2:1, 该组合物的组分 B 和 C 的摩尔比为 1:3 ~ 2:1, 该组合物作为养殖或放养着海洋动物的海水的添加剂。

2. 如权利要求 1 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物的组分 B 由 CaCl_2 和/或 CaSO_4 以及从盐酸盐、碳酸盐、氧化物和硫酸盐中选出的镁盐组成, 其中 CaCl_2 和/或 CaSO_4 与镁盐的摩尔比为 0.8:1 ~ 10:1。

3. 如权利要求 2 所述组合物的用途, 其特征在于 CaCl_2 和/或 CaSO_4 与镁盐的摩尔比为 1:1 ~ 6:1。

4. 如权利要求 1 或 2 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物的组分 A 和 B 的摩尔比为 1:1.3 ~ 1.3:1。

5. 如权利要求 1 或 2 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物的组分 A 和 B 的摩尔比为 1:1.3 ~ 1:2。

6. 如权利要求 1 或 2 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物的组分 C 由 NaHCO_3 和 KHCO_3 组成, 其中 NaHCO_3 和 KHCO_3 的摩尔比为 10:1 ~ 1:1。

7. 如权利要求 1 或 2 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物的组分 A 含有多达 25%重量的 MgCO_3 。

8. 如权利要求 1 或 2 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物包括 Na_2CO_3 作为组分 D。

9. 如权利要求 8 所述组合物的用途, 其特征在于该组合物的组分 C 和 D 的摩尔比为 1:0.3 ~ 1:0.01。

10. 如权利要求 1 或 2 所述组合物的用途, 其特征在于海洋动物是鱼、甲壳类动物和小动物。

11. 养殖海洋动物的水的处理方法, 其特征在于采用了一种作为海水添加剂的组合物, 该组合物包括

A. CaCO_3 ,

B. CaCl_2 和/或 CaSO_4 , 含有或不含镁盐,

C. NaHCO_3 , 含有或不含 KHCO_3 ,

该组合物的组分 A 和 B 的摩尔比为 0.01:1 ~ 2:1, 该组合物的组分 B 和 C 的摩尔比为 1:3 ~ 2:1, 其中的组分 B 和组分 C 分别溶解在水中, 将所得的溶液同海水混合, 得到的混合物流过或透过固体 CaCO_3 , 便得到养殖海洋动物的水。

12. 权利要求 11 的方法, 其特征在于固体 CaCO_3 是一种固定床。

含 CaCO_3 的组合物作为饲养海洋动物的海水添加剂的用途

本发明涉及一种含有 CaCO_3 , CaCl_2 和/或 CaSO_4 和 NaHCO_3 的组合物的用途, 该组合物作为养殖或放养有海洋动物的天然和人造海水的添加剂。

从日益增长的海洋过度捕捞和水污染的角度来讲, 以充足的数量和可接受的价格提供给人们以海鱼和甲壳类动物作为食品会变得越来越困难, 这些动物尤其是亚洲一些国家餐桌上的基本食品。于是已经有迹象表明, 在渔场中饲养海洋动物, 尤其是甲壳类动物, 成为一种趋势。这些动物通常先是在养殖罐中饲养, 然后再转移到较大的池塘中。

养殖罐或池塘一般都经由适当的管道同天然水源如开放的海域相连接。养殖罐中的水质会受供应的海水的水质、饲养的海洋动物的新陈代谢作用以及受过污染的生长饲料的影响而大受其害。

虽然如此, 让理想的生长条件占优势是有必要的, 特别是在养殖罐中。在养殖甲壳类动物时, 必须保证水具有稳定的 pH 值和足够的钙硬度。有害物质如铝、铜或铁的化合物是不允许存在的, 因为它们会大大增加海洋动物对感染的敏感度。考虑到 pH 值和钙硬度的理想条件将会促进贝类动物外壳的形成以至提高其生存能力。

除了食用海洋动物的养殖外, 有些海洋动物也放养在类似的养鱼缸中。此类海水养鱼缸通常摆放在私人的家居中。虽然它们并不象养殖海洋动物的渔场那样暴露在环境的污染之下, 但如果操作不当的话, 水质问题也会反复发生。

破坏 pH 值稳定和钙或碳酸根硬度的事特别常见。

德国专利 P4344926C1 中公开了一种组合物, 用以处理和净化土壤, 该组合物包括

- A. CaCO_3 ,
- B. CaCl_2 和/或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 含有或不含镁盐,
- C. NaHCO_3 , 含有或不含 KHCO_3 ,

组分A和B的摩尔比为0.1:1~2:1, 组分B和C的摩尔比为1:3~2:1。可是, 只做了在淡水中应用的描述。

因此, 本发明的目的是找到一种组合物, 借助它就可能稳定海鱼渔场以及海水养鱼缸的pH值、钙硬度以及由此的缓冲能力, 最终实现水的自洁能力和生物活性的稳定。

本发明涉及一种组合物的用途, 该组合物包括

- A. CaCO_3 ,
- B. CaCl_2 和/或 CaSO_4 , 含有或不含镁盐,
- C. NaHCO_3 , 含有或不含 KHCO_3 ,

该组合物的组分A和B的摩尔比为0.01:1~2:1, 该组合物的组分B和C的摩尔比为1:3~2:1, 该组合物用作为养殖或放养着海洋动物的海水的添加剂。

令人吃惊的发现是, 通过添加含有一定摩尔比的 CaCO_3 , CaCl_2 和/或 CaSO_4 和 NaHCO_3 的组合物, 海水养鱼缸以及海洋动物渔场的水质能以如此的方式稳定: 即使在有害物质如铜、铝或铁化合物的存在下, 例如, 也无损水质。

已经证明, 本发明的组合物特别适合甲壳类动物比如虾的养殖。

所有市售的质量等级的产品都适合作为本发明组合物的组分。通常市售的钙盐是从天然存在的矿物中提取的, 并可能含有其它的混合成分, 但这一般无损本发明组合物的活性。比如, 根据天然存在的含量, 可含有镁盐。对于特别敏感的动物, 优选高纯质量等级, 尤其是分析纯级的组分。

作为组分A, 可以选用市售的任何可能的 CaCO_3 。新鲜沉淀的碳酸钙经证明特别好用。如果是非常细度质量等级产品(粒径约 $1\mu\text{m}$), 碳酸钙

的含量非常低(物质的量范围 0.01~0.1, 基于 B 的物质的量)就足够了。组分 A 可以含有多达 25%重量的 MgCO_3 。可是, 由于有过度碱化反应的风险, MgCO_3 的含量不应过量, 否则结果是脱碳化反应和由此导致石灰沉淀(软化)。这完全与本发明的目的相悖。

作为组分 B, 可以选用任何可能的钙盐, 比如盐酸盐和硫酸盐或它们的混合物, 优选氯化钙。即使钙盐在水中的 pH 值偏酸性, 通过添加这些组分, 也可以获得 6.5~9.5 的稳定的 pH 值。钙盐的选择没有什么特别的质量等级限制; 可以选用市面上通用的任何可能的钙盐。作为组分 B, 也可以采用 CaCl_2 和 CaSO_4 及镁盐的混合物, 尤其是从盐酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氧化物和硫酸盐中选出的, 钙盐(CaCl_2 和/或 CaSO_4) 对镁盐的摩尔比可以在很宽的范围内变动, 优选 0.8:1~10:1, 特别优选 1:1~6:1。

组分 A 和 B 的摩尔比一般为 0.1:1~2:1, 优选 1:1.3~1.3:1。如果存在的是碱性海水, 组分 B 优选过量, 摩尔比于是优选 1:1.3~1:2。

作为第三组分 C, 组合物可以包括 NaHCO_3 。作为进一步的组分, 如果合适的话, KHCO_3 也可以含在其中。这里也是可以选用市面上通用的任何质量等级的产品。 KHCO_3 是可以用到的, 特别是当海水的钾含量低时。此时, NaHCO_3 和 KHCO_3 的摩尔比为 10:1~1:1。 KHCO_3 也可以过量。但考虑到成本的因素, 此举并不很优选。

组分 B 和 C 的摩尔比一般为 1:3~2:1, 优选 1:2.3~1:1.7, 特别优选 1:2.1~1:1.9。

本发明的组合物可以包括进一步的常用添加物, 它可以加入到海水添加剂中, 有利于虾的生长。此类添加物例如腐植酸和细菌。

如果待净化或稳定的是高酸性的海水, 本发明的组合物也可以包含苏打 Na_2CO_3 作为组分 D。苏打也能实现高污染海水的水质稳定, 就是说, 如果想要达到高度的微生物降解的话。组分 C:D 的摩尔比优选 1:0.3~1:0.01。

根据本发明的组合物适合于鱼、甲壳类动物和小动物的养殖。

本发明的组合物可以包含其它的组分如锶盐和稀土金属盐, 尤其是

用来创造接近天然的水质。

本发明进一步的实施方案涉及一种组合物，除了组分 A、B、C 外，它还包括食用盐，即 NaCl 。此类组合物加入到淡水中后，可以作为一种即用的海水混合物。作为进一步的组分，即用的海水混合物还可以包括苏打和前面提到的盐，以更好地调整水质。

各个组分可以以混合物的形式或顺序加入到海水中。也可以是组分 B、C 和，如果合适的话，苏打 Na_2CO_3 先加入，接着是组分 A 散在海水上落至水底。

本发明的组合物可以以任何方式添加。水面小时，可以用手撒播，水面大时，以机械的方法散布，特别是空气散播已证明很有用。对于海水养鱼缸，本发明的组合物可以通过特殊的系统添加。不管是意在养鱼缸用途，还是在开阔的水面上，采用加料设备是可行的。在加料设备上配以适当的分析器件，以便直接分析待处理水的成分和 pH 值，通过它，水质的自动调整是可能的。

本发明进一步涉及一种方法，即涉及用以对养殖或放养有海洋动物的水进行处理的方法，其特征在于使用一种作为海水添加剂的组合物，该组合物包括

- A. CaCO_3 ,
- B. CaCl_2 和/或 CaSO_4 ，含有或不含镁盐，
- C. NaHCO_3 ，含有或不含 KHCO_3 ，

该组合物的组分 A 和 B 的摩尔比为 0.01:1~2:1，该组合物的组分 B 和 C 的摩尔比为 1:3~2:1，其中的组分 B (CaCl_2 和/或 CaSO_4 ，含有或不含镁盐) 和组分 C (NaHCO_3 ，含有或不含 KHCO_3) 分别溶解在水中，将所得到的溶液同海水混合，得到的混合物流过或透过固体 CaCO_3 。

为了不损害组分 B 和 C 的活性，在本实施方案中，可取的方法是将具有适当摩尔比的组分 B 和 C 的溶液同待处理的水顺利混合，然后使它们流过固体 CaCO_3 。在一个优选的实施方案中， CaCO_3 以钙床的形式存在。

已经证明，组分 B 和 C 按一定的比例同待处理的水混合是有利的。优选地，组分 B 和 C 的摩尔比为 1:3~1:2.1，优选 1:2.3~1:1.7，更优选是 1:2.1~1:1.9。在本实施方案中， CaCO_3 的用量并不重要。含有组分 B 和 C 的待处理水流过固体 CaCO_3 。 CaCO_3 按照溶解平衡溶解在水中，过量的部分仍保持固态，比如，是固定床。

以 B 和 C 的形式加入到水中的质量可以简单地从所需硬度和缓冲度来计算。对于一种混合物：0.2mol CaCO_3 ：1mol CaCl_2 ：1.8mol NaHCO_3 ，当每升水中含有 100mg 的混合物时，达到了 1.3 的德国硬度。同时，铁的浓度从未处理水的 2.4mg/l 降到处理水的 0.08mg/l。由于此组合物，每 100mg/l 水的电导增加了 $115 \pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ （微西/厘米）。基于从 A 和 B 而来的总钙镁量的硬化程度有赖于未处理水的水质。

根据需要，制备成总计 5~1500mg/l 的用量是特别有用的。最常见的用量是 50~300mg/l。一般地，饮用水所需的最小量在范围 100~200mg/l 内。