

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.03.011

海水循环养殖系统水处理工艺综述^{*}

姜妍君¹ 强志民^{1**} 董慧峪¹ 贵伟伟¹ 王 磊²

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085;

2. 北京海洋馆水族维生设备部水质检测和控制中心, 北京, 100081)

摘 要 论述了海水循环养殖系统(RAS)需要控制的水质参数及相关单元水处理工艺. RAS 需要对盐度、pH、温度、溶解氧等水质参数进行监测控制, 并常采用物理、生物、化学处理的组合工艺, 使固体物质、氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐、有机物以及致病微生物等的浓度维持在安全范围内. 固体物质根据粒径和可沉降性的不同, 可采用沉降、过滤、泡沫分离或生物过滤法去除; 氨氮、亚硝酸盐以及硝酸盐主要通过生物的反硝化和反硝化作用去除; 有机物主要通过生物降解去除; 化学药剂消毒以及紫外辐照是 RAS 常用的消毒方法, 消毒剂残余及消毒副产物对水质和动物健康的影响是选择合适消毒方法需要考虑的两个关键因素. 最后, 列举了几种海水 RAS 常用的组合处理工艺, 并提出了针对性的改进建议.

关键词 海水循环养殖系统, 水质参数, 处理工艺, 消毒副产物.

海水养殖系统(如水族馆、海水水产养殖)分为开放式及循环式两种. 开放式系统的海水一次性通过系统后不经循环利用而排放到环境中, 其应用受到海水水源及环境立法的限制. 循环式养殖系统(Recirculating aquaculture system, RAS)使已利用过的海水在闭环中得到处理, 减少了对海水和淡水(针对使用人工配制海水的养殖系统)资源的消耗, 具有生态和经济上的优势^[1]. 因此, RAS 在海水养殖中的应用日益广泛.

RAS 必须保持良好的水质以保证动物的健康生长, 特别是对海洋馆观赏型珍稀动物, 不仅价格昂贵, 而且属于国家保护动物, 因此有效的水质控制是 RAS 正常运行的关键. RAS 需要监测控制盐度、pH、温度、溶解氧等水质参数, 并通常采用物理(过滤、泡沫分离等)、生物(硝化、反硝化、有机物降解作用等)以及化学(氯、二氧化氯、臭氧消毒等)处理的组合工艺, 使固体物质、氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐、有机物以及致病微生物等的浓度维持在安全范围内. 此外, 消毒剂残余和消毒副产物(Disinfection byproducts, DBPs)对水质和动物健康的影响是选择合适消毒方法需要考虑的关键因素.

1 盐度、pH、温度和溶解氧

适宜的盐度、pH、温度、溶解氧等参数对动物的健康生长十分重要, RAS 需要每天对这些参数进行监测. 保持水体盐度稳定不仅能维持动物正常的渗透压, 而且还为动物活动提供一定的浮力, 美国国家海洋渔业局规定养殖海水的盐度应保持在 24‰—35‰. 对于海洋哺乳动物, 水体适宜的 pH 值范围为 6.5—8.5, 鱼类通常可以在 pH 值 6.0—9.5 的范围内生存, 而生物滤池上细菌的最佳 pH 值范围为 7.0—8.0. RAS 中硝化细菌的硝化过程产酸, 动物和微生物的呼吸过程产生 CO₂, 都会导致水体 pH 下降, 通常加入碱性缓冲溶液(如碳酸氢钠)以维持系统的 pH 稳定. RAS 的温度应适宜养殖动物的生长, 此外, 生物滤池上微生物的活性也受温度影响. 足够的溶解氧也是维持水生动物正常生长的重要因素, 对于温水系统的鱼类, 溶解氧浓度应大于氧气在水中饱和浓度的 60% 或维持在 5 mg·L⁻¹ 以上, 为此 RAS 常使用曝气装置提供足够的溶解氧^[2].

2012 年 5 月 26 日收稿.

^{*} 北京市教育委员会重点学科共建项目资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:010-62849632; E-mail: qiangz@cees.ac.cn

2 固体物质去除工艺

RAS 中的固体物质主要来源于饲料残余以及动物的排泄物^[3]. 固体物质对动物的不利影响包括直接和间接作用. 直接作用有:造成鱼鳃局部窒息,降低鱼类的生长速率,增加鱼类对疾病的易感性^[4];间接作用有:为致病微生物的增殖提供栖息地,增加溶解氧消耗量以及降低硝化反应速率^[5-6].

固体物质的去除工艺可根据其可沉降性和粒径进行如下区分:可沉降的悬浮固体可用重力沉降(如旋流分离器、径向流澄清器)去除^[7];较大粒径(> 60 μm)的不可沉降悬浮性固体可以通过机械过滤(如微孔筛网过滤)去除;对于细小悬浮颗粒(粒径 < 60 μm),常采用泡沫分离(也称气浮分离)技术或生物过滤去除^[3,8].

3 脱氮及有机物降解工艺

氨氮是大部分水生动物蛋白质代谢的最终产物,在 RAS 中必须避免氨氮的积累. 氨氮在 0.5—1 mg·L⁻¹的低浓度范围即对鱼类及其它水生生物产生毒性作用^[9-10],RAS 可接受的非离子态氨氮浓度只有 0.025 mg·L⁻¹^[11]. 亚硝酸盐主要来自于氨氮的不完全氧化,其毒性作用很强(如致癌作用),RAS 的亚硝酸盐氮浓度一般维持在 1 mg·L⁻¹以下^[12].

RAS 通常采用生物滤池进行硝化反应,利用固着生长的好氧硝化细菌将氨氮转化为亚硝酸盐,然后再转化为硝酸盐. 研究人员提出了多种生物滤池设计,目的是在有效控制生物膜生长的条件下,实现氧气传输和介质比表面积的最大化. 基于 Malone 等的研究,表 1 列举了 RAS 常用的 4 类生物滤池的结构和运行特点^[13].

表 1 水产养殖系统常用生物滤池的结构和运行特点

Table 1 Structural and operational characteristics of commonly-used biofilters in aquaculture systems					
类型	实例	氧气传输机制	生物膜控制方式	比表面积	特点
浮现型	生物转盘	层叠式曝气	脱落	低	氧气浓度高、系统运行稳定;可自行曝气、脱除 CO ₂
	滴滤池	层叠式曝气	脱落	低	
浸没填充型	石滤池	水流传输	无	低	靠内源呼吸控制生物膜生长,可自行曝气、脱除 CO ₂
	壳滤池	水流传输	无	低	
	塑料填充床滤池	水流传输	无	低	
浸没可膨胀型	上流式砂滤池	水流传输	反洗	高	介质小,比表面积较高,运行管理灵活,可自行曝气、脱除 CO ₂
	漂珠生物澄清器	水流传输	反洗	高	
	海绵过滤器	水流传输	反洗	高	
浸没膨胀型	流化砂滤床	水流传输	持续摩擦	很高	介质持续运动,比表面积很高
	微珠滤池	水流传输	持续摩擦	很高	
	移动床反应器	直接曝气	持续摩擦	中等	

RAS 中硝化细菌对氨氮的转化会导致硝酸盐的不断累积. 此外,许多 RAS 采用臭氧消毒,又提供了氨氮氧化成硝酸盐的另一种途径^[14]. 高浓度的硝酸盐会影响许多水生动物的生长,如鳗鱼^[15]、章鱼^[16]和虾^[17]等,通常海水养殖的硝酸盐氮浓度应小于 20 mg·L⁻¹^[18]. RAS 通常采用生物脱氮作为控制硝酸盐的有效方法^[19]. 脱氮主要由异养型兼性厌氧的反硝化细菌进行,反硝化细菌在无氧条件下以硝酸盐作为最终电子受体,以有机碳作为生物合成的碳源和电子供体,将硝酸盐转化为最终产物氮气^[20],合适的碳氮比以及缺氧环境的保持对于反硝化作用尤为重要^[21-22]. Van Rijn 等综述了 RAS 中不同反硝化生物滤池的应用,指出生物滤池的脱氮速率取决于反硝化系统的运行参数(系统构型、电子供体类型、系统的还原状态、硝酸盐浓度等)^[20].

此外,生物滤池上生物膜的代谢作用是 RAS 去除有机物的重要途径. 异养菌可以直接降解小分子量亲水性的有机物,利用胞外酶分解大分子有机物,并对大分子有机物具有一定的生物吸附作用. 因此在 RAS 中,生物过滤能够有效去除可生物降解有机物(Biodegradable organic matter, BOM),降解臭氧消毒副产物(如醛)以及通过去除氯消毒副产物的前驱物减少氯消毒副产物(如三卤甲烷、卤乙酸)的生成^[23]. 然而,异养菌也会与硝化细菌竞争空间和溶解氧,在一定程度上影响氨氮的去除效率^[24].

4 消毒工艺

RAS 中容易形成多种病原菌而威胁整个海水养殖系统,特别是在密集型的 RAS 中,传染性疾病的传播十分迅速.因此,RAS 必须采取合适的消毒工艺来有效杀灭病原菌,避免其快速繁殖造成整个养殖系统的崩溃性破坏.

RAS 常用的消毒方法包括化学药剂消毒和紫外线消毒,消毒效果通常取决于消毒剂的投加浓度(或剂量)、接触时间、水体的温度、颗粒物浓度以及具体的微生物种类^[25].消毒剂残余及其产生的 DBPs 对 RAS 中养殖动物的毒性是选择消毒工艺时需要考虑的关键因素.

4.1 氯消毒

氯是 RAS 经常使用的化学消毒剂.氯具有强氧化性,常被用于消毒哺乳动物池.大部分的海洋哺乳动物可以耐受一定量的氯残余,例如,在饲养海豚和海豹的 RAS 中,余氯浓度可保持在 $0.4\text{—}0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[26],但超过 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的余氯则不适宜动物长期接触.经验表明,余氯浓度约为 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可以有效杀灭海豹池的大肠杆菌群,而对动物无有害效应,同时不影响生物滤池的正常运行.然而,此浓度的余氯对鱼类和甲壳纲动物在短时间内就有致死效应^[25],因此鱼类和甲壳纲动物不适合采用氯消毒.

氯消毒会与水中的天然有机物(Natural organic matter, NOM)反应生成卤代消毒副产物.三卤甲烷(Trihalomethanes, THMs)和卤乙酸(Haloacetic acids, HAAs)是饮用水氯消毒最主要的两种 DBPs^[27],由于其具有致癌性,美国环境保护署(US Environmental Protection Agency, USEPA)明确规定了饮用水中 4 种 THMs 的浓度上限为 $80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,5 种 HAAs 的浓度上限为 $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.此外,用氯消毒的游泳池中产生的 HAAs 以及卤代酮对眼睛、皮肤和粘膜有刺激性^[28].由此可见,氯消毒产生的 DBPs 会对海洋哺乳动物和鱼类的健康造成不利影响.

与饮用水消毒不同,海水中存在高浓度的氯离子(约 $19\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和溴离子(约 $65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).研究表明,溴离子(Br^-)浓度升高,氯消毒产生的主要的 THMs 和 HAAs 种类会由氯代 DBPs 变为毒性更强的溴代 DBPs^[29-30],因此在氯消毒的海水中,超过 95% 的 THMs 为三溴甲烷^[31].此外,THMs 和 HAAs 的总生成量也随 Br^- 浓度的升高而升高^[32-33],这是因为自由氯(HOCl/OCl^-)能够将 Br^- 氧化生成自由溴(HOBr/OBr^-),而自由溴与 NOM 的取代反应比自由氯更容易发生^[30,34].因此,含有高浓度 Br^- 的海水 RAS,用氯消毒会生成更多的 THMs 和 HAAs,且以毒性更强的溴代 DBPs 为主.

4.2 二氧化氯消毒

二氧化氯(ClO_2)是比氯更强的消毒剂和氧化剂,对杀灭细菌和病毒十分有效.与氯相比,二氧化氯的优点有:在较宽 pH 范围内保持较高的杀菌能力,灭菌效果受水中有机物浓度的影响较小^[35]; ClO_2 可以去除臭味^[36]、铁和锰^[37];消毒所需的接触时间和剂量比氯少,对两虫和病毒等耐氯性病原微生物灭活效率高;几乎不产生 THMs 和 HAAs 等消毒副产物^[38]. ClO_2 主要的 DBPs 是亚氯酸根(ClO_2^-)和氯酸根(ClO_3^-),投加的 ClO_2 通常有 60% 被转化为 ClO_2^- ,10% 被转化为 ClO_3^- ^[39].USEPA 规定饮用水中 ClO_2 的浓度限值为 $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ClO_2^- 的浓度限值为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;我国生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)规定饮用水中 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的浓度限值均为 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.在亚慢性和急性接触时, ClO_2^- 和 ClO_3^- 能造成红细胞的氧化损伤和溶血性贫血^[40], ClO_2^- 还对动物有生殖、神经发育以及内分泌干扰毒性^[41].USEPA 测定了敏感甲壳纲蚤科对 ClO_2^- 的半数致死浓度(median lethal concentration, LC_{50})为 $270\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,由此计算得到 ClO_2^- 的急性生态毒性为 $25\text{—}135\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[42].通过成年及幼年虹鳟鱼的急性和亚慢性暴露,确定 ClO_2 和 ClO_2^- 对鱼类有中等毒性,最大可接受浓度分别为 $0.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[43].此外, ClO_2 还有腐蚀和皮肤刺激性^[35],在养殖系统中对其浓度需要严格控制.

虽然与氯相比, ClO_2 能够明显减少 THMs 和 HAAs 的生成,但是 Br^- 存在时, ClO_2 也能产生有机 DBPs,其中形成的 THMs 主要是三溴甲烷^[38],形成的 HAAs 主要是二氯乙酸、溴氯乙酸和二溴乙酸^[44-45].虽然目前很多小型 RAS 采用 ClO_2 消毒,但由于 ClO_2^- 和 ClO_3^- 一旦生成将很难去除,导致其在 RAS 中不断累积至很高浓度,进而严重威胁养殖动物的健康,因此 RAS 应对 ClO_2 及其消毒副产物的浓度进行严格监控,在必要时换用其它合适的消毒方法.

4.3 氯胺消毒

氯胺作为氯的替代消毒剂能减少 DBPs 的生成. 在相同水质条件下, 氯胺消毒产生的总有机卤 (Total organic halogen, TOX) 是氯消毒的 9%—49%^[46], 氯胺消毒可以明显减少 THMs 和三卤乙酸 (Trihalogenated HAAs, THAAs) 的生成. 然而, 在一定的投加剂量、氯氨比和 pH 条件下, 氯胺也能形成较高浓度的二卤乙酸 (Dihalogenated HAAs, DHAAs) 和 TOX^[47]. 此外, 氯胺消毒生成的溴代 DBPs 同样随 Br^- 浓度的增加而增加^[48]. 当 I^- 存在时, 氯胺消毒比氯消毒会产生更多的碘代 THMs (I-THMs), 这是因为自由氯和氯胺均能将 I^- 氧化成 HOI, 而 HOI 可被自由氯进一步氧化为 IO_3^- , 但是 HOI 无法被氯胺氧化, 因此 HOI 能够迅速与 NOM 反应生成比氯代、溴代 THMs 毒性更强的 I-THMs^[49]. 由于海水中的 I^- 浓度很低 ($< 60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 海水使用氯胺消毒时只会生成少量的 I-DBPs^[50]. 氯胺消毒还能与含氮有机物反应生成卤化氰 (Cyanogen halides, CNX) 和亚硝基二甲胺 (Nitrosodimethylamine, NDMA)^[50-51], 因此当 RAS 有机氮含量多时, CNX 和 NDMA 的生成应该得到重视.

4.4 臭氧消毒

臭氧是很强的氧化剂, 在 RAS 中被广泛用于消毒和改善整个系统的水质. 臭氧可以有效杀灭海水养殖系统中影响动物生长的大部分致病微生物^[52], 还有氧化无机污染物 (如亚硝酸盐)^[53]、增加有机物的生物可降解性^[54]、促进固体物质去除^[55]、控制藻类^[56]、以及去除臭味物质^[57]等作用. Summerfelt 等用臭氧处理循环式虹鳟鱼养殖系统, 臭氧的投加 (每千克饲料投加臭氧 25—39 g) 降低了 35% 的总悬浮固体 (TSS)、36% 的化学需氧量 (COD)、17% 的溶解性有机碳 (DOC)、82% 的色度和 82% 的亚硝酸盐^[58]. 此外, 臭氧还能减少细菌性腮病 (Bacterial gill disease, BGD) 导致的动物死亡^[59].

虽然臭氧消毒可以明显减少 THMs 和 HAAs 的生成, 但当 Br^- 存在时, 臭氧能够氧化 Br^- 形成溴酸根 (BrO_3^-)^[60]. BrO_3^- 具有致癌性, USEPA 和我国均规定饮用水中 BrO_3^- 的浓度上限为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 研究表明, 臭氧处理含高 Br^- 浓度的水 (如海水脱盐系统) 时, BrO_3^- 的生成量超出饮用水限值 1—2 个数量级^[50], BrO_3^- 在海水中很稳定, 其在 RAS 中的积聚可能会对鱼类造成慢性毒性作用^[61]. 此外, 在海水 RAS 中, 臭氧也能氧化卤离子形成臭氧次生物氧化剂 (Ozone-produced oxidants, OPO), 如自由氯和自由溴. OPO 能够氧化上皮细胞膜, 影响动物的呼吸和渗透调节功能, 对动物产生不利影响^[62]. 此外, 自由氯和自由溴还能与 NOM 进一步反应生成有机 DBPs, 例如, 臭氧处理含 Br^- 和 NOM 的水时, 能够检测到三溴甲烷、硝基溴仿、溴乙酸等溴代 DBPs 的生成^[63].

残余臭氧本身对鱼类也有毒性作用. 研究表明, $0.01—0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围的臭氧对许多淡水和海水生物有毒性作用, 例如大马哈鱼对臭氧的最大安全慢性接触剂量为 $0.002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[64]. 也有研究表明, 当鱼类接触超过 $0.008—0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的臭氧时, 鱼鳃会受到严重破坏并导致血清渗透压失衡, 进而造成鱼类的直接死亡或者更易遭受微生物感染^[59]. Wedemeyer 等报道虹鳟鱼接触 $0.0093 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的臭氧时, 会造成鱼鳃上皮细胞损害而死亡^[65].

由于残余臭氧以及 OPO 对水生动物的毒性, RAS 在臭氧化后需要加入去除残余臭氧和 OPO 的处理单元. 活性炭过滤、投加还原剂 (如硫代硫酸钠)、紫外辐照、砂滤或生物过滤、空气吹脱均有助于减少或去除这些残余物^[52,66]. 其中, 活性炭过滤可以还原部分 OPO (特别是溴氧化物) 和 BrO_3^- ^[67-68], 具有较好的发展前景.

4.5 紫外消毒

紫外线 (UV) 消毒在 RAS 中的使用日益广泛, 其主要作用原理是, 病原菌吸收紫外辐照后, 遗传物质 (DNA) 被破坏而造成细胞死亡或失活. 紫外消毒的优点是杀菌具有广谱性和高效性、所需的接触时间短、无毒以及不会生成有害消毒副产物. 紫外消毒的缺点是: 缺乏持续消毒能力; 水中的颗粒物会降低 UV 的透过率进而影响杀菌效果 (但 RAS 中的海水一般很清澈, 颗粒物的影响小); 紫外辐照仅有消毒作用, 无法像臭氧那样可与其它水处理单元耦合以提高整个处理系统的效果^[69]; 海水的高盐度造成紫外灯石英套管的表面易结垢, 使套管的清洗频繁 (但目前紫外消毒系统普遍安装的套管自动清洗装置大幅度降低了劳动强度). 若将臭氧与紫外辐照结合使用, 二者协同产生的高级氧化作用 (Advanced oxidation process, AOP) 可以增强细菌的灭活以及溶解性有机物的去除, 从而保证良好的杀菌效果以及系统水质. 预计臭氧与紫外的组合工艺在 RAS 中将有较好的应用前景.

4.6 常用消毒方法产生的 DBPs 对比

表 2 对比总结了海水 RAS 中常用消毒方法产生的主要 DBPs. 二氧化氯、氯胺和臭氧作为氯的替代消毒剂均能减少 THMs 和 HAAs 的产生,但由于海水中存在高浓度的 Br^- ,替代消毒剂将 Br^- 氧化后可能生成更多的溴代 THMs 和 HAAs. 组合使用不同的消毒方法可以减少 DBPs 的生成,例如,预臭氧化通常可以减少氯消毒时 THMs、HAAs 和 TOX 的生成^[70].

表 2 RAS 常用消毒方法产生的主要 DBPs

Table 2 Major disinfection byproducts of commonly-used disinfection methods in RAS

消毒剂	主要消毒副产物
氯	THMs, HAAs
二氧化氯	ClO_2^- , ClO_3^-
氯胺	I-THMs, CNX, NDMA
臭氧	BrO_3^- , OPO
紫外	—

注: Br^- 存在时,二氧化氯、氯胺、臭氧消毒也生成 THMs 和 HAAs.

5 海水 RAS 组合处理工艺

海水 RAS 可以采用多种物理、化学及生物的组合处理工艺,使水质达到既定目标. 图 1 为海水 RAS 常用的 3 种组合工艺流程图. 图 1(A) 中的砂滤池(附着生物膜)用于去除固体物质、氨氮和有机物,氯与臭氧协同消毒,臭氧氧化可以减少氯消毒产生的 DBPs 量,活性炭滤池可以还原去除 OPO 和 BrO_3^- ;但该组合工艺缺少反硝化脱氮过程,硝酸盐可能会不断累积. 图 1(B) 通过沉降池以及转鼓过滤器去除粒径较大的固体物质,流化砂滤池用于硝化和去除有机物,臭氧与紫外协同消毒能够提高杀菌和有机物的去除效果,有机 DBPs 的生成也较少;但该组合工艺的缺点是没有去除 OPO 和 BrO_3^- 的处理单元,建议的改进措施是增加活性炭过滤装置. 图 1(C) 增加了反硝化生物滤池以去除硝酸盐,此外,泡沫分离器可以提高细小悬浮颗粒的去除;该组合工艺也应增加活性炭过滤装置去除臭氧生成的 OPO 和 BrO_3^- .

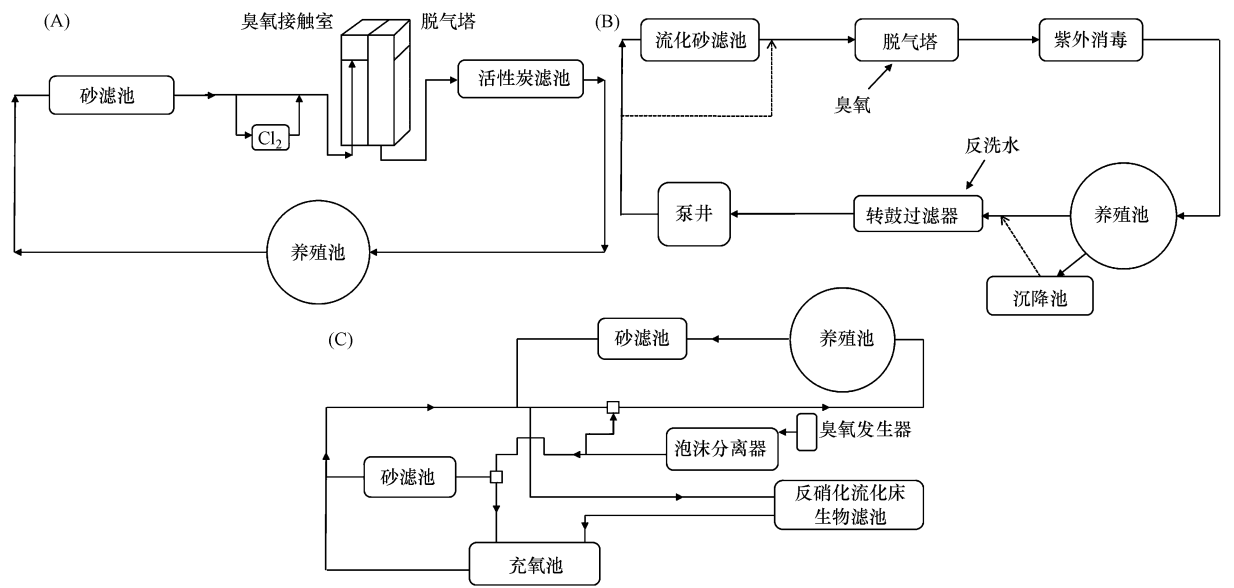


图 1 海水 RAS 常用的 3 种水处理组合工艺流程图

Fig. 1 Flow schemes of three commonly-used combinational treatment processes in marine RAS

6 结论与展望

海水 RAS 要保持良好的水质,除了对盐度、pH、温度、溶解氧等水质参数进行监控外,还需组合使用

物理、生物、化学多种处理工艺,使固体物质、氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐、有机物和致病微生物等的浓度都得到有效控制。

(1) 固体物质去除工艺的选择主要取决于其粒径和密度,沉降和过滤能够有效去除较大粒径的悬浮固体,不可沉降的细小悬浮颗粒需要通过泡沫分离或生物过滤去除。

(2) 脱氮主要通过生物滤池的硝化和反硝化作用完成,生物滤池的运行参数对脱氮效果有重要影响。有机物主要通过生物滤池的生物降解作用去除。

(3) 化学药剂消毒(氯、二氧化氯、氯胺、臭氧)均有不同种类的 DBPs 产生。海水中 Br^- 的存在会增加有机 DBPs 的生成(特别是溴代 DBPs),因此建议对于使用人工海水的 RAS,配制海水时应该减少或不加 Br^- 。此外,通过提高 RAS 对有机物的去除效率(减少 DBPs 的前驱物)以及选择合适的消毒剂组合工艺,可以有效减少 DBPs 的生成。

(4) 臭氧具有消毒和改善整个系统水质的双重作用,在 RAS 中应用广泛。建议在臭氧处理后设置去除残余臭氧和 OPO 的处理单元,如活性炭过滤装置。

(5) 紫外消毒具有无毒、不产生消毒副产物、接触时间短、灭菌广谱和高效等优点。紫外与臭氧的协同使用预计将有较好的应用前景。

总体而言,海水 RAS 对固体、氮及有机物的去除工艺已比较成熟,其主要问题在于消毒环节。大多数海水 RAS 水处理的消毒工艺仅考虑了微生物灭活指标,对消毒剂残留及消毒副产物对水生生物的不利影响尚未引起重视。从本文可以看出,目前国内外广泛使用的氯、二氧化氯和臭氧等消毒剂均存在不同程度的消毒副产物问题。国内的海水 RAS 多借鉴国外的水处理工艺,对消毒技术及消毒副产物的研究鲜有报道。因此,如何根据具体养殖系统的处理规模及处理要求,开发适合的单独或组合消毒工艺,在保证致病微生物灭活效果的同时减少消毒副产物的生成,是我国海水 RAS 水处理未来主要的研究方向。

参 考 文 献

- [1] Singer A, Parnes S, Gross A, et al. A novel approach to denitrification processes in a zero-discharge recirculating system for small-scale urban aquaculture [J]. Aquacult Eng, 2008, 39 (2/3): 72-77
- [2] Masser M P, Rakocy J, Losordo T M. Recirculating aquaculture tank production systems management of recirculating systems [J]. SRAC Publication, 1999, 452: 1-12
- [3] Chiam C K, Sarbatly R. Purification of aquacultural water: Conventional and new membrane-based techniques [J]. Sep Purif Rev, 2011, 40 (2): 126-160
- [4] Wickins J F. Water quality requirements for intensive aquaculture: A review [C]. The World Symposium on Aquaculture in Heated Effluents and Recirculation Systems. Heenemann, Berlin, 1992: 17-37
- [5] Cripps S J, Bergheim A. Solids management and removal for intensive land-based aquaculture production systems [J]. Aquacult Eng, 2000, 22 (1/2): 33-56
- [6] Liltved H, Cripps S J. Removal of particle-associated bacteria by prefiltration and ultraviolet irradiation [J]. Aquac Res, 1999, 30 (6): 445-450
- [7] Davidson J, Summerfelt S T. Solids removal from a coldwater recirculating system-comparison of a swirl separator and a radial-flow settler [J]. Aquacult Eng, 2005, 33 (1): 47-61
- [8] Suzuki Y, Maruyama T. Removal of suspended solids by coagulation and foam separation using surface-active protein [J]. Water Res, 2002, 36 (9): 2195-2204
- [9] Frances J, Nowak B F, Allan G L. Effects of ammonia on juvenile silver perch (*Bidyanus bidyanus*) [J]. Aquaculture, 2000, 183 (1/2): 95-103
- [10] Wajsbrot N, Gasith A, Diamant A, et al. Chronic toxicity of ammonia to juvenile gilthead seabream sparus-aurata and related histopathological effects [J]. J Fish Biol, 1993, 42 (3): 321-328
- [11] Chen S L, Ling J, Blancheton J P. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors [J]. Aquacult Eng, 2006, 34 (3): 179-197
- [12] Lin S H, Wu C L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture [J]. Water Res, 1996, 30 (3): 715-721
- [13] Malone R F, Pfeiffer T J. Rating fixed film nitrifying biofilters used in recirculating aquaculture systems [J]. Aquacult Eng, 2006, 34 (3): 389-402
- [14] Honn K V, Chavin W. Utility of ozone treatment in maintenance of water-quality in a closed marine system [J]. Mar Biol, 1976, 34 (3): 201-209

- [15] Kamstra A, van der Heul J W. The effect of denitrification on feed intake and feed conversion of European eel *Anguilla anguilla* L// Grizel H, Kestermont P. Aquaculture and Water: Fish Culture, Shellfish Culture and Water Usage [M]. Oostende, Belgium: European Aquaculture Society Special Publication, 1998: 128-129
- [16] Hyrayama K. Influences of nitrate accumulated in culturing water on *Octopus vulgaris* [J]. Jpn Soc Sci Fish, 1966, 32: 105-111
- [17] Muir P R, Sutton D C, Owens L. Nitrate toxicity to *penaeus-monodon* protozoa [J]. Mar Biol, 1991, 108 (1): 67-71
- [18] Grommen R, Verhaege M, Verstraete W. Removal of nitrate in aquaria by means of electrochemically generated hydrogen gas as electron donor for biological denitrification [J]. Aquacult Eng, 2006, 34 (1): 33-39
- [19] Grguric G, Wetmore S S, Fournier R W. Biological denitrification in a closed seawater system [J]. Chemosphere, 2000, 40 (5): 549-555
- [20] Van Rijn J, Tal Y, Schreier H J. Denitrification in recirculating systems: Theory and applications [J]. Aquacult Eng, 2006, 34 (3): 364-376
- [21] Betlach M R, Tiedje J M. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric-oxide, and nitrous-oxide during bacterial denitrification [J]. Appl Environ Microb, 1981, 42 (6): 1074-1084
- [22] Narkis N, Sheindorf C. Denitrification at various carbon to nitrogen ratios [J]. Water Res, 1979, 13 (1): 93-98
- [23] Bablon G, Bellamy W D, Billen G, et al. Practical application of ozone: Principles and case studies// Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. Ozone in water treatment: Application and engineering [M]. Chelsea, MI: Lewis Publisher, 1999: 133-316
- [24] Michaud L, Blancheton J P, Bruni V, et al. Effect of particulate organic carbon on heterotrophic bacterial populations and nitrification efficiency in biological filters [J]. Aquacult Eng, 2006, 34 (3): 224-233
- [25] Huguenin J E, Colt J. Design and operating guide for aquaculture seawater systems [M]. Elsevier, 2002: 183-192
- [26] Spotte S, Adams G. Increase of total organic carbon (TOC) in saline, closed-system marine mammal pools [J]. Cetology, 1979, 33: 1-6
- [27] Singer P C. Control of disinfection by-products in drinking-water [J]. J Environ Eng-Asce, 1994, 120 (4): 727-744
- [28] Zwiener C, Richardson S D, DeMarini D M, et al. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (5): 1812
- [29] Pourmoghaddas H, Stevens A A, Kinman R N, et al. Effect of bromide ion on formation of haas during chlorination [J]. J Am Water Works Ass, 1993, 85 (1): 82-87
- [30] Luong T V, Peters C J, Perry R. Influence of bromide and ammonia upon the formation of trihalomethanes under water-treatment conditions [J]. Environ Sci Technol, 1982, 16 (8): 473-479
- [31] Eldin A M S, Arain R A, Hammoud A A. A Contribution to the problem of trihalomethane formation from the Arabian gulf water [J]. Desalination, 1991, 85 (1): 13-32
- [32] Hua G H, Reckhow D A, Kim J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40 (9): 3050-3056
- [33] Wu W W, Chadik P A. Effect of bromide ion on haloacetic acid formation during chlorination of biscayne aquifer water [J]. J Environ Eng-Asce, 1998, 124 (10): 932-938
- [34] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30 (1): 16-24
- [35] Flick J. Common chemicals for cleaning and disinfecting aquaculture facilities [C]. The Second International Conference on Recirculating Aquaculture, Virginia, 1998: 7-19
- [36] Edwards G A, Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids [J]. J Am Water Works Ass, 1985, 77 (3): 50-57
- [37] Aieta E M, Berg J D. A review of chlorine dioxide in drinking-water treatment [J]. J Am Water Works Ass, 1986, 78 (6): 62-72
- [38] Li J W, Yu Z B, Cai X P, et al. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide [J]. Water Res, 1996, 30 (10): 2371-2376
- [39] Collivignarelli C, Sorlini S. Trihalomethane, chlorite and bromate formation in drinking water oxidation of Italian surface waters [J]. J Water Supply Res T, 2004, 53 (3): 159-168
- [40] Couri D, Abdelrahman M S, Bull R J. Toxicological effects of chlorine dioxide, chlorite and chlorate [J]. Environ Health Persp, 1982, 46 (Dec): 13-17
- [41] Gill M W, Swanson M S, Murphy S R, et al. Two-generation reproduction and developmental neurotoxicity study with sodium chlorite in the rat [J]. J Appl Toxicol, 2000, 20 (4): 291-303
- [42] Fisher D J, Burton D T, Yonkos L T, et al. Derivation of acute ecological risk criteria for chlorite in freshwater ecosystems [J]. Water Res, 2003, 37 (18): 4359-4368
- [43] Svecevicus G, Syvokiene J, Stasiunaite P, et al. Acute and chronic toxicity of chlorine dioxide (ClO_2) and chlorite (ClO_2^-) to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Environ Sci Pollut R, 2005, 12 (5): 302-305
- [44] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40 (23): 7175-7185

- [45] Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water [J]. Trac-Trend Anal Chem, 2003, 22 (10): 666-684
- [46] Speitel G C. Control of disinfection by-product formation using chloramines// Singer P C. Formation and Control of Disinfection By-products in Drinking Water [M]. Denver, CO: Americal Water Works Association, 1999: 161-177
- [47] Hua G H, Reckhow D A. DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature [J]. J Am Water Works Ass, 2008, 100 (8): 82-95
- [48] Richardson S D, Thruston A D, Caughran T V, et al. Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33 (19): 3378-3383
- [49] Bichsel Y, von Gunten U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide containing waters [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34 (13): 2784-2791
- [50] Agus E, Voutchkov N, Sedlak D L. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review [J]. Desalination, 2009, 237 (1/3): 214-237
- [51] Mitch W A, Sharp J O, Trussell R R, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review [J]. Environ Eng Sci, 2003, 20 (5): 389-404
- [52] Goncalves A A, Gagnon G A. Ozone application in recirculating aquaculture system; An overview [J]. Ozone-Sci Eng, 2011, 33 (5): 345-367
- [53] Colberg P J, Lingg A J. Effect of ozonation on microbial fish pathogens, ammonia, nitrate, nitrite, and bod in simulated reuse hatchery water [J]. J Fish Res Board Can, 1978, 35 (10): 1290-1296
- [54] Edwards M, Boller M, Benjamin M M. Effect of pre-ozonation on removal of organic-matter during water-treatment plant-operations [J]. Water Sci Technol, 1993, 27 (11): 37-45
- [55] Aiken A. Use of ozone to improve water quality in aquatic exhibits [J]. International Zoo Yearbook, 1995, 34 (1): 106-114
- [56] Sengco M. Mitigation of effects of harmful algal blooms//shellfish safety and quality [M]. Woodhead Food Ser, 2009: 175-199
- [57] Westerhoff P, Nalinakumari B, Pei P. Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation [J]. Ozone-Sci Eng, 2006, 28 (5): 277-286
- [58] Summerfelt S T, Hankins J A, Weber A L, et al. Ozonation of a recirculating rainbow trout culture system- II. Effects on microscreen filtration and water quality [J]. Aquaculture, 1997, 158 (1/2): 57-67
- [59] Bullock G L, Summerfelt S T, Noble A C, et al. Ozonation of a recirculating rainbow trout culture system- I. Effects on bacterial gill disease and heterotrophic bacteria [J]. Aquaculture, 1997, 158 (1/2): 43-55
- [60] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. Mutat Res-Rev Mutat, 2007, 636 (1/3): 178-242
- [61] Tango M S, Gagnon G A. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems [J]. Aquacult Eng, 2003, 29 (3/4): 125-137
- [62] Richardson L B, Burton D T, Block R M, et al. Lethal and sublethal exposure and recovery effects of ozone-produced oxidants on adult white perch (*Morone-Americana* Gmelin) [J]. Water Res, 1983, 17 (2): 205-213
- [63] Glaze W H, Weinberg H S, Cavanagh J E. Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation [J]. J Am Water Works Ass, 1993, 85 (1): 96-103
- [64] Wedemeyer G A, Nelson N C, Yasutake W T. Potentials and limits for the use of ozone as a fish disease-control agent [J]. Ozone-Sci Eng, 1979, 1 (4): 295-318
- [65] Wedemeyer G A, Nelson N C, Yasutake W T. Physiological and biochemical aspects of ozone toxicity to rainbow-trout (*Salmo-Gairdneri*) [J]. J Fish Res Board Can, 1979, 36 (6): 605-614
- [66] Summerfelt S T, Sharrer M J, Hollis J, et al. Dissolved ozone destruction using ultraviolet irradiation in a recirculating salmonid culture system [J]. Aquacult Eng, 2004, 32 (1): 209-223
- [67] Schroeder J P, Reiser S, Croot P L, et al. A comparative study on the removability of different ozone-produced oxidants by activated carbon filtration [J]. Ozone-Sci Eng, 2011, 33 (3): 224-231
- [68] Siddiqui M, Zhai W Y, Amy G, et al. Bromate ion removal by activated carbon [J]. Water Res, 1996, 30 (7): 1651-1660
- [69] 张继辉, 曲克明, 马绍赛. 紫外辐射技术及其在水产养殖上的应用 [J]. 海洋水产研究, 2006, 27 (1): 93-97
- [70] Hua G H, Reckhow D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants [J]. Water Res, 2007, 41 (8): 1667-1678

Water treatment processes in marine recirculating aquaculture systems: A review

JIANG Yanjun¹ QIANG Zhimin^{1*} DONG Huiyu¹ BEN Weiwei¹ WANG Lei²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2. Water Quality Monitoring and Control Center, Life Support Department, Beijing Aquarium, Beijing, 100081, China)

ABSTRACT

This paper reviews the key water quality parameters and the related unit treatment processes in marine recirculating aquaculture systems (RAS). Besides routinely monitoring and controlling salinity, pH, temperature, and dissolved oxygen, RAS usually adopts physical, chemical and biological combinational treatment processes to reduce the concentrations of solid particles, ammonia nitrogen, nitrite, nitrate, organic matter and pathogens. Solid particles can be removed by sedimentation, filtration, foam fractionation or biofiltration according to different particle sizes and settlabilities. Ammonia nitrogen, nitrite and nitrate are mainly removed by biological nitrification and denitrification. Organic matter can be decomposed by microorganisms. Chemical oxidants and ultraviolet radiation are commonly-used disinfection methods in RAS. Disinfectant residue and disinfection byproducts, two critical factors impacting water quality and animal health, should be primarily concerned when selecting appropriate disinfection method. Finally, several commonly-adopted combinational treatment processes for RAS are exemplified with suggestions for future improvement provided.

Keywords: marine recirculating aquaculture system, water quality parameters, treatment processes, disinfection byproducts.