

工厂化海水养殖水处理常用制剂

Review of common reagents used in wastewater treatment of marine aquaculture

胡海燕¹, 单宝田¹, 王修林¹, 江世竹²

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 即墨市环保局, 山东 青岛 266200)

中图分类号: S13; X714 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2004)12-0059-04

随着人们对海产品需求的日益增加, 在海洋捕捞量不能满足市场需求的情况下, 海水养殖业得到了迅猛的发展。然而粗放型经营、资源依赖型水产养殖方式导致的生态失衡、环境恶化、资源萎缩的状况已十分严重^[1-4]。闭合循环工厂化养殖方式具有节水、占地少、养殖效率高和对环境污染较轻等优点, 因此得到了迅速的发展。该养殖技术主要采用循环水养殖, 将养殖废水处理后再循环使用, 既大大地节省了水资源, 又可以减少废水排放量^[5]。工厂化水产养殖体系中初级生产者如浮游植物、藻类等其种类单纯、数量少, 不能满足饲养密度高的养殖生物的生长需要, 因此要添加大量人工配制的饵料来满足养殖生物的生长所需。人工添加的饵料营养丰富, 可以大大提高养殖生物的生长速率。然而该养殖条件下投放的饵料, 不能全部被养殖对象有效地利用, 剩余部分以污染物的形式排放到环境中^[6]。残饵及排泄物中的污染物主要是其中所含的营养物质及有机物。在有机物浓度不高及溶解氧充分的情况下, 对鱼类的生长影响不大, 不是养殖水处理主要的去除目标, 养殖水处理最关注的是营养盐和毒性物质, 尤其是其中氨氮的去除^[7]。单纯依靠海水养殖体系的自净机制远不能达到养殖废水处理的要求, 因此养殖废水的处理过程还需要投加各种制剂并借助其他的水处理设备和装置来实现对养殖水体的净化。作者主要针对海水养殖水体的特点及其常规的处理工艺路线, 介绍目前国内外在海水养殖水处理过程中使用的主要水处理剂。

1 絮凝剂

养殖废水中的有机物质大部分是以悬浮态颗粒

的形式存在的。大颗粒的粪便和残饵可以采用过滤等物理方法去除, 而悬浮态或胶状大分子则需要加入絮凝剂使其凝聚沉降后再除去。

1.1 聚合铝絮凝剂

聚合铝絮凝剂又称碱式铝, 是一种广泛应用于水处理的絮凝剂。该类絮凝剂适宜在中性水体中使用且有良好的去浊性能和低温絮凝能力, 在国内外广泛应用于水质净化^[8]。李谷等^[9]的研究表明, 在养殖水处理过程中, 采用碱式铝作絮凝剂, 可有效减少悬浮固体含量、降低化学耗氧量(COD)浓度, 并能够使异养菌数量有一定程度的下降, pH值上升, 有助于硝化反应的进行, 从而为废水深度生物处理提供有利条件。

1.2 聚合硫酸铁

聚合硫酸铁简称聚铁或PFS, 是一种性能优良的新型无机高分子混凝剂。由于该药剂反应速度快, 产生的絮凝体密度大、易沉降, 因而得到了广泛的应用^[10,11]; 该药剂对高浓度悬浮物水体有明显的去除效果, 并且有较宽的pH适应范围, 净化后出水的pH值和总碱度变化幅度小, 适合于养殖水体的净化; 聚合硫酸铁性能稳定, 无污染无毒害, 原料来源广泛, 有较好的环境效益和经济效益^[12]。

收稿日期: 2004-05-26; 修回日期: 2004-06-12

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2003AA623040)

作者简介: 胡海燕(1980-), 女, 山东滨州人, 在读博士生, 主要从事海水养殖水处理方面的研究, 电话: 0532-2032908

1.3 聚二甲基二烯丙基氯化铵

聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)是一种阳离子型有机高分子絮凝剂,用于水处理时可同时发挥“电中和”和“架桥作用”,因而用量少,效率高,且无毒副作用,是一种理想的水处理絮凝剂。常青等^[13]经实验发现,PDMAAC作絮凝剂时,最佳投药量虽然很低,但在絮凝后水的澄清度尚不能令人满意。为此采用了辅助以无机盐絮凝剂的方法,使澄清度得以大大提高。而在海水体系中含有大量的电解质离子,恰好可以作为絮凝辅助剂。李清禄等^[14]联合使用聚合硫酸铁和PDMAAC应用于养殖水处理中,取得了良好的处理效果,减少了药剂投放量,节省了资金。

单独或联合使用无机、有机高分子阳离子絮凝剂均能使水体快速净化,暂时满足养殖对象生存的需要,但都没有从根本上消除水质恶化。养殖水体经过絮凝、过滤等处理以后,氨氮的浓度并没有明显的变化^[15,16]。要满足工厂化循环水养殖的要求,还要对水体进行深度处理。

2 吸附剂

2.1 沸石吸附剂

沸石是碱和碱土金属的含水骨架铝硅酸盐矿物,其结构具有很多大小均匀的空腔和通道,这些空腔和通道中存在着金属阳离子和水分子,具有气体吸附性能和选择离子交换性能。由于沸石具这种特定的结构,因此可改良水质,为鱼类提供一个良好的生长环境,促进鱼类生长^[17]。将其用于养殖水处理,还可以降低水中铵态氮,吸铵值约为1.00~1.50 mg/g^[18]。将其散布在水体中,还可以消除异味。此外,沸石还含有丰富的矿物质,在水产养殖中不仅是优良的水质改良剂,还可以用作饲料添加剂^[19]。

2.2 活性炭吸附剂

活性炭通常是用纤维质材料,诸如木材、椰壳或者核桃壳等经碳化加工而成,具有极强的吸附能力^[20]。其不但能清除养殖水体中的胶体和悬浮体,而且还能够有效地清除常规水处理方式难以除去的溶解态有机物质,其吸附量可达本身质量的20%~30%。谭焯辉等^[21]的研究表明,活性炭纤维对海水养殖水中的COD有很好的去除;另有报道称利用活性炭纤维吸附养殖废水中的有机物,最大吸附率可达82%^[22]。而在海水养殖水处理过程中硝酸盐的浓度也有所降低,这是由于碳面上细菌的生物性矿化和脱氮作用所致,在这里活性炭是作为良好的微生物载体,

因此活性炭还兼有生物过滤的作用。活性炭作为水处理剂成本较高,目前只适用于育苗和封闭式净化系统等小型生产^[23]。

2.3 高分子重金属吸附剂

高分子重金属吸附剂是一种能吸附水中重金属离子的良好材料,粒径一般为0.3~1.2 mm,用于吸附去除溶液中的重金属离子(Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 等)^[24]。操作时一般采用动态流水吸附,即让水按一定的流速通过装有高分子吸附剂的管子;或者利用“半静态”吸附装置,使水流形成垂直方向对流,透过交错设置的吸附床,通过多次水循环,直至基本去除水中重金属离子。高分子吸附剂去除水中重金属离子的方法简单经济,可重复再生利用,不产生二次污染,是养殖用水处理研究应用的新技术^[25]。袁有宪等实验报道,经过33 h的吸附以后,吸附剂对海水中不同重金属的去除率达70%~90%,随时间的延长基本可完全去除海水中的重金属离子^[26]。

3 微生物及其制剂

养殖水体中的饵料、排泄物是以碳水化合物、蛋白质、脂肪为主的有机物,这些有机物均能在微生物的作用下分解转化。如蛋白质可在微生物细胞蛋白水解酶的作用下进一步分解为水、二氧化碳并释放出氨;氨在好氧条件下被具有硝化功能的微生物进一步转化为亚硝氮、硝氮,之后又可在反硝化菌的作用下转化为氮气而除去。也就是说养殖废水的可生化性非常好^[27]。国内外已有许多研究人员将微生物技术应用于养殖水处理中,且对于降解转化污染物的有益微生物和处理工艺进行了大量的研究,其中有许多微生物应用比较成功。

3.1 硝化细菌及亚硝化细菌

养殖水体中最主要的污染物是残饵和排泄物,水体中固有的异养菌会很快地将其利用并排出氨氮至水体中,因此氨污染在养殖水体尤其是循环水的工厂化海水养殖体系中成为一个主要制约因素。硝化细菌和亚硝化细菌是最早广泛应用于水体除氨的菌种,国内外的很多学者发表了硝化细菌和亚硝化细菌应用于养殖水除氨的研究成果^[28-30]。然而其在使用时还有许多待解决和改善的问题:硝化细菌及亚硝化细菌是严格的自养型微生物,其对环境的适应与生长代谢的速率都比较慢^[31];要使硝化细菌能够较好地适应海水养殖系统尤其是封闭的养殖系统的环境,达到理想的脱氮效果,还需要进行大量的研究工作来高效

地实现这一过程^[32]。

3.2 光合细菌

光合细菌(photosynthetic bacteria)简称PSB,是一类能进行光合作用的原核生物的总称。PSB因具有对生物耗氧量(BOD)去除率较高,耐高负荷、高盐度及在低温时处理效果稳定的特性而被应用于海水工厂化养殖水处理工程。处理后外排的水中含有大量的PSB,排到海域后仍能繁殖生长净化海水;在处理池内沉淀的PSB是极好的鱼饲料添加剂,其蛋白质含量高于小球藻与大豆,并富含B族维生素及胡萝卜素等,回收利用具有一定的经济效益^[27]。PSB广泛分布于江河湖海及水田旱地,甚至在90℃的温泉、盐度30的盐湖和南极冰峰的海岸上都曾发现过PSB的踪迹。PSB除蓝细菌以外,都能在厌氧光照条件下进行不产氧的光合作用而生长繁殖,而且在好氧黑暗条件下也能进行好氧异养生长,是水体兼性厌氧层中主要的初级生产者。许多研究者的研究表明^[33,34],PSB能够提高溶解氧浓度、降低氨氮、消除硫化氢和有机物,从而达到有效改善养殖水质的目的。来源于海洋环境中的PSB对海水工厂化养殖体系有很好的适应性。

3.3 高效优势复合菌净水剂

高效优势复合菌是由酵母菌、放线菌、乳酸菌、光合细菌等多种有益微生物经特殊方法培养而成的高效复合微生物菌群。这些菌种作为多种细菌共存的一种生物体,在同一环境中共存的微生物间,存在互惠共生或互利共栖现象。在其生长过程中能迅速分解废水中的有机物,同时依靠相互间共生增殖及协同作用,形成稳定而复杂的生态系统,从而抑制有害生物的生长繁殖,消除硫、氮与恶臭物质产生的臭味,激活水中具有净水功能的原生动植物、微生物及水生植物^[35]。在欧美、日本、印度尼西亚以及泰国等国的水产养殖业中,各种益生菌制剂已得到广泛应用,并创造了巨大的经济效益^[36];近几年中国关于高效有益菌制剂的研究也得到迅速发展,关于其在养殖水体中应用的报道也越来越多;有很多公司已具备工厂生产的规模,网络等媒体也有许多关于益生菌产品的介绍。常见的有EPICINEPINIC^[37]、引自日本的玉埜菌^[38]等。中国已有研究者将其应用于海水养殖水处理中并取得了一定的效果,但其工艺还有待于进一步的研究和改善^[39]。

3.4 基因工程菌

自然界中的土著菌,通过以污染物为唯一碳源和能源的共代谢方式,对环境中的污染物具有一定的

净化功能,有的甚至能够达到较高的水平。但是对于日益增多的大量人工合成化合物,降解效果就显得不足。采用基因工程技术,将降解性质粒转移到一些能在污水或受污染土壤生存的菌体内,可以定向构建降解污染物的工程菌^[27]。根据养殖业目前微生物使用的现状,可以设想,如果能够将这些其他环境中高效菌种的基因短“嫁接”在海水养殖环境中生存繁殖能力强的菌体上,它的应用可能会给海水养殖水处理研究领域带来新的契机。

4 消毒剂

养殖废水中除含有大量的有机物和氨氮以外,还存在有害菌体。养殖水体的自净机制可以杀灭病菌,但要达到循环利用的要求,还需要使用有效的消毒剂进行强化消毒^[40]。

4.1 氧消毒剂

用于养殖水消毒的氧消毒剂中,目前普遍使用的是臭氧和过氧化氢。过氧化氢属强氧化消毒剂,它在水中能迅速放氧起到灭菌、防腐、除臭等作用^[41]。臭氧可以分解一般氧化剂难以破坏的有机物,使水中有机物及胶态有机物絮状化,提高过滤沉淀效果,并可去除亚硝酸盐,与生物过滤器结合能去除氨和BOD,与泡沫分级分离法结合可除去水中的金属微量元素,并有效地氧化和分离有机物和有毒代谢物质,尤其是亚硝酸盐、稳定碳。同时,臭氧具有迅速分解成氧的特性,处理后的水含有饱和的溶解氧^[42]。因此,用臭氧处理水,既能迅速杀灭细菌、病毒、降低硫化物、氨等有害物质,又能增加水中溶解氧,从而达到净化养殖用水的目的^[43]。由于过多的臭氧会给养殖对象带来伤害,所以在臭氧消毒的同时宜配备曝气或活性炭吸附工艺,以避免水体中残留的臭氧对养殖生物产生毒副作用^[44]。此外,由于其稳定性差,消毒时间短,故在渔用消毒中受到一定的限制,因此常配合超声波或紫外线等协同消毒,可提高杀菌率。

4.2 氯消毒剂

含氯消毒剂的种类繁多,包括氯气、二氧化氯、卤代氯胺等,其消毒水质确有显著的功效。高含量的氯消毒剂除能杀灭病菌、病毒外,对杀灭鱼类体表寄生的小瓜虫、累枝虫及铁锚虫等也有良好的作用^[40]。多年来氯消毒剂得到广泛应用,公认其是比较安全的。但近年来的研究表明,氯化作用过程中产生致突变致癌效应,特别在水中含有机腐殖质的情况下为甚。这种情况已引起国际有关科学家的高度重视及

关切^[45]。

4.3 高铁酸铈复合剂

高铁酸铈复合剂是目前国际上流行的环保型制剂之一,也是美、英、日等国家继生产高锰酸钾、高铁酸钾之后的新产品。它既能迅速杀灭水中细菌病毒及藻类,且能高效助凝、吸附及降解难分解的有机物、氰化物、硫化物、甲硫醇、氨、亚硝酸盐以及重金属污染物,故有杀菌兼水土改良剂之名。使用中无刺激气味,无残留,不生成二氯甲烷等诱癌物质,同时还具有高效、速效、用量少、成本低等优点,受到养殖户的欢迎^[46]。

海水工厂化养殖废水中污染物种类多,体系复杂,加上海水自身的盐度效应和离子强度效应,决定了其处理工艺的复杂性。其中应用的处理剂种类繁多,但都有自身的局限,且单一的制剂很难达到理想的处理效果,水处理剂在工厂化海水养殖水处理方面的研究还需进一步深入。比如生物絮凝剂在该领域的应用还比较少,应该有较强的研究发展空间;对微生物处理制剂的研究,应该和其应用方式如生物膜法、固定化等同步结合进行,有利于快速实现工程化。总之,对工厂化海水养殖水处理制剂的研究和产品创新应本着高效、经济、对养殖对象无毒无害的原则,水处理剂的应用及其相互间的合理搭配也是今后研究的重要目标。

参考文献:

- [1] 陈海敏,陈声明. 工厂化养殖废水菌藻联合处理模式研究[J]. 浙江树人大学学报, 2002, 2(4): 64- 67.
- [2] 舒廷飞,罗琳,温琰茂. 海水养殖对近岸生态环境的影响[J]. 海洋环境科学, 2002, 2(2): 74- 79.
- [3] 朱华晟. 我国近岸海域污染与海水养殖[J]. 国土与自然资源研究, 1999, 1: 12- 14.
- [4] 罗琳,舒廷飞,温琰茂. 水产养殖对近海生态环境德影响[J]. 2002, 21(3): 28- 30.
- [5] 朱学宝,谭洪新,罗国芝. 封闭循环工厂化水产养殖水质净化系统的技术构成[J]. 内陆水产, 2002, 10: 24- 25.
- [6] 董双林,潘克厚. 海水养殖对近岸生态环境影响的研究进展[J]. 青岛海洋大学学报, 2000, 30(4): 575- 582.
- [7] 刘瑜. 海水养殖水体模块净化技术[J]. 中国水产, 2002, 9: 68- 69.
- [8] 顾毓刚,贾能铀,陆柱. 新型絮凝剂 PAS 的制备及性能研究[J]. 净水技术, 1995, 5: 2- 5.
- [9] 李谷,黄正. 养殖水体氨氮去除的固定化微生物技术[J]. 大连水产学院学报, 2001, 16(4): 262- 268.

- [10] 王浩卿. 聚合硫酸铁混凝剂在低浊度水净化处理中的应用试验[J]. 工业水处理, 1994, 14(3): 12- 14.
- [11] Yuhei I, Tomotake T. Sludge production characteristics of small-scale wastewater treatment facilities using anaerobic/aerobic biofilm reactors [J]. **Water Science and Technology**, 1996, 34(3- 4): 379- 387.
- [12] 张萍,古伟宏,朱淑琴. 聚合硫酸铁在废水中的应用[J]. 黑龙江省环境报, 1999, 23(1): 58- 59.
- [13] 常青,陈野. 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成及水处理絮凝效能研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(2): 168- 172.
- [14] 李清禄,陈强,王寿昆. 絮凝剂与复合菌综合处理养殖水体污染研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 194- 198.
- [15] 江伟,江远清. 生物转盘处理水产养殖废水的氨氮研究[J]. 北京水产, 2002, 3: 12- 13.
- [16] 李谷,黄正,龙华,等. 养殖水体氨氮去除的固定化微生物技术[J]. 大连水产学院学报, 2001, 16(4): 262- 268.
- [17] Simon W P, Michael D K. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems [J]. **Water Research**, 2002, 36(4): 825- 834.
- [18] 褚孟进,柴国宝. 飞速发展中的沸石粉饲料[J]. 今日科技, 1994, 5: 38.
- [19] 叶荫云. 天然沸石粉及其在水产养殖中应用[J]. 内陆水产, 1995, 2: 22.
- [20] Ribas F, Fr as J, Huguet J M, et al. Efficiency of various water treatment processes in the removal of biodegradable and refractory organic matter [J]. **Water Research**, 1997, 31(3): 639- 649.
- [21] 谭焯辉,李江文,雷衍之. 养鲍自污染水净化处理的初步研究[J]. 热带海洋, 1999, 18(2): 20- 26.
- [22] 江玉,叶海斌. 养殖生态环境的优化措施[J]. 齐鲁渔业, 2000, 17(5): 38- 39.
- [23] 张伟权. 对虾养殖水体中的环境保护剂[J]. 海洋科学, 1994, 1: 1- 3.
- [24] 刘鹰,王玲玲. 集约化水产养殖污水处理技术及应用[J]. 淡水渔业, 1999, 29(4): 22- 24.
- [25] 金秀明,吴振明. 养殖生物用水净化处理新技术及应用[J]. 渔业现代化, 1998, 2: 7- 9.
- [26] 袁有宪,郭相平. 一种半静态育苗水体重金属离子除去装置及其性能[J]. 海洋水产研究, 1993, 14: 89- 96.
- [27] 徐亚同,史家木,张明. 污染控制微生物工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

(下转第 66 页)

(上接第 62 页)

- [28] 孙玉华, 潘连德. 活性污泥中硝化细菌的分离及其硝化强度的初步研究[J]. 工业微生物, 1999, 29(1): 21- 23.
- [29] 朱鸣, 张达崴, 徐亚同. 硝化细菌包埋固定化及其在废水处理中德应用[J]. 上海化工, 2001, 15, 16: 4- 6.
- [30] Tal Y, Watts J E M. Characterization of the microbial community and nitrogen transformation processes associated with moving bed bioreactors in a closed recirculated mariculture system[J]. *Aquaculture*, 2003, 215(1- 4): 187- 202.
- [31] 鲍鹰, 相建海. 硝化细菌的纯菌株和野生菌群在生物膜构建中作用的初步研究[J]. 海洋科学, 2000, 24(11): 3- 5.
- [32] 邢华, 高会平. 纯化硝化细菌制品降解养殖水体亚硝酸氮的应用试验[J]. 中国水产, 2003, 12: 85- 86.
- [33] 郑爱榕. 光合细菌及其在对虾养殖中的应用[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(3): 64- 68.
- [34] 周茂洪, 何洋. 光合细菌及其在养殖业中应用研究进展[J]. 温州大学学报, 2001, 2: 53- 57.
- [35] 薛恒平, 薛彦青. 微生态制剂在水产养殖中的应用[J]. 中国饲料, 1997, 15: 30- 32.
- [36] 何宝云. “西菲利复合型活菌生物净水剂”在海水养殖中的应用和效果[J]. 中国水产, 2001, 4: 90.
- [37] 王占云. 水处理在渔业水质调控方面应用[J]. 闽西职业大学学报, 2000, 1: 21- 22.
- [38] 宫兴文, 蔡完其, 马江耀. 玉垒菌(S30)和光合细菌(PSB)对温室养鳖池水质改良3作用的研究[J]. 2000, 7(6), : 116- 118.
- [39] 江敏, 臧维玲. 微生物及生物滤器在罗氏沼虾亲虾越冬中的应用[J]. 水产科技情报, 2000, 1: 13- 18.
- [40] 姜礼燧, 吴万夫. 渔业用水的强化消毒[J]. 淡水渔业, 1999, 29(10): 25- 27.
- [41] 周晓见, 黄文章, 白希尧. 臭氧活化水养殖尼罗罗非鱼的实验研究[J]. 大连海事大学学报, 2002, 28(22): 63- 65.
- [42] 殷之奕, 俞永正, 康新蛙. 臭氧在水产养殖中的应用[J]. 水产科技情报, 2000, 27(3): 133- 135.
- [43] Krumins V K, Ebeling J, Wheaton F. Part- day ozonation for nitrogen and organic carbon control in recirculating aquaculture systems[J]. *Aquacultural Engineering*, 2001, 24(3): 231- 241.
- [44] 鲁洋. 我国海水工厂养殖中废水污物处理的常规工艺路线[J]. 现代渔业信息, 2003, 18(2): 33.
- [45] 姜礼燧, 宗网华, 顾若波. 氯消毒渔用水的毒理学及其评价[J]. 内陆水产, 2001, 9: 37- 38.
- [46] 姜礼燧, 樊俊峰, 宗网华. 新型高铁酸镉复合在水产养殖业中的应用[J]. 内陆水产, 2003, 7: 40- 41.

(本文编辑: 张培新)