

一个示范性循环水养殖厂废水污染物的监测与特征分析

曹西华, 俞志明, 刘 鹰, 李祥安, 宋秀贤, 袁涌铨

(中国科学院 海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 以示范性循环水养殖厂产生的废水为监测分析对象, 采用在线连续监测和水样采集分析相结合的方法, 观测了该养殖厂废水的化学特征, 分析了影响水质的关键污染因子并探讨了其主要来源, 同时对当前循环水养殖技术进一步发展亟需改进的关键技术环节进行了分析。结果表明, 养殖废水中污染物的浓度与所养殖鱼的生长阶段相关; 废水化学耗氧量变化受到其中悬浮物的影响, 但化学耗氧量主要来源是水体中的溶解态物质; 废水中的氮、磷污染物主要以溶解态存在, 特别是无机形态。

关键词: 循环水工厂化养殖; 废水; 污染物; 监测

中图分类号: S967.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)07-0066-06

封闭式循环水养殖是一种综合运用机械、电子、化学、自动化信息技术等先进技术和工业化手段, 控制养殖生物的生活环境, 辅以科学管理的养殖模式, 具有高密度、高单产、高投入、高效益等特点, 并可以摆脱土地和水等自然资源的条件限制。该养殖模式的一大特点是废水废物少, 对环境无压力或很小^[1, 2]。虽然我国的海水工厂化养殖早在 20 世纪 70 年代已经开始, 但基本采用开放式流水生产, 普遍处于工厂化养殖的初级阶段^[3], 表现出的问题有水资源消耗量大、环境污染严重等^[4]。为了促进我国蓝色农业的“绿色生产”, 大力发展循环水处理技术已成为我国养殖业科学发展的一个重要方向。近年来国家在农业综合开发过程中对循环水养殖技术发展也已经重点扶持^[2]。

天津市海发珍品实业发展有限公司(以下简称“天津海发”)是以半滑舌鲷(*Cynoglossus semilaevis* Gunther)、点带石斑鱼(*Epinephelus malabaricus*)等高档海水鱼育苗、养成为主的科技型水产养殖企业, 是国家高技术研究发展计划“工厂化海水养殖成套设备与无公害养殖技术”重点项目的实验基地之一。在该“863”项目的试生产过程中, 作者对养殖废水的水质及其变化规律进行了连续监测, 分析了工厂化养殖污水中主要污染物的浓度水平和来源, 探讨了循环水养殖亟需改进的关键技术环节, 希望为循环水工厂化养殖技术的改进提供参考, 为养殖废水的深度净化或资源化利用提供背景资料。

1 监测与分析方法

针对天津海发养殖车间养殖鱼的品种、所处生

长阶段的不同, 确定了 4 个典型废水口为监测点。具体废水监测点对应养殖池的特征如表 1 所示。

监测过程中采样分析和在线连续监测同时进行。其中, 采集水样的主要监测指标为化学耗氧量(COD)、溶解氧(DO)、悬浮物(SS)、铵盐(NH₄-N)、溶解无机氮(DIN)、总氮(TN)、活性磷酸盐(PO₄)、总磷(TP)等, 采样时间间隔为 12 h, 连续采样 5 次。连续监测的水质指标包括温度、盐度、浊度、pH、DO、叶绿素(chl-*a*)等, 借助美国 Hach DS5 型多参数水质分析仪完成, 仪器的自动数据采集时间间隔设置为 1 min, 连续监测时长 24 h(B 点监测时仅完成了 15 h)。

详细的水样采集和分析方法参照国家标准^[5, 6]。其中, DO、COD、SS 分析分别采用碘量法、高锰酸钾氧化法和重量法; NO₂-N、NH₄-N、NO₃-N、PO₄-P 分别采用重氮-偶氮法、次氯酸钠氧化法、锌隔还原法、抗坏血酸还原磷钼蓝法, DIN 为 NO₂-N、NH₄-N、NO₃-N 3 项之和, 总氮、总磷采用过硫酸钾氧化法。所有氮、磷污染物的分析都借助荷兰 SKALAR 多通道营养盐自动分析仪完成。

2 监测结果

2.1 不同废水排放口水质连续监测结果

美国 Hach DS5 型水质仪是一种多参数水质分析

收稿日期: 2009-11-16; 修回日期: 2010-02-02

基金项目: 国家“863”计划项目(2006AA100305); 中国科学院海洋研究所知识创新领域前沿项目

作者简介: 曹西华(1975-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 海洋环境化学, 电话: 0532-82898587, E-mail: caoxh@qdio.ac.cn; 俞志明, 通信作者, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

表 1 废水监测点对应的养殖池及养殖鱼特征

Tab. 1 Characteristics of the cultured fishes and the methods of wastewater monitoring

监测点	养殖鱼		采样	连续监测
	品种	体长(cm)		
A	石斑鱼	15 ~ 25	是	否
B	石斑鱼	10 ~ 15	是	是
C	半滑舌鳎	20 ~ 30	是	否
D	半滑舌鳎	40 ~ 50	是	是

仪,同时集成了温度、盐度、水深、浊度、pH、DO、chl-*a* 等水质参数的测定。在实验前,分别以标准海水、pH 标准缓冲溶液和空气饱和海水对该仪器的盐度、pH、DO 等探头进行标定。在不同废水口的连续

监测结果如图 1、图 2 所示。

连续监测的结果表明,由于所选监测点都紧邻养殖池,不同点废水的温度、盐度和 pH 值都与养殖池内水体基本一致,且这 3 个理化指标随时间的变

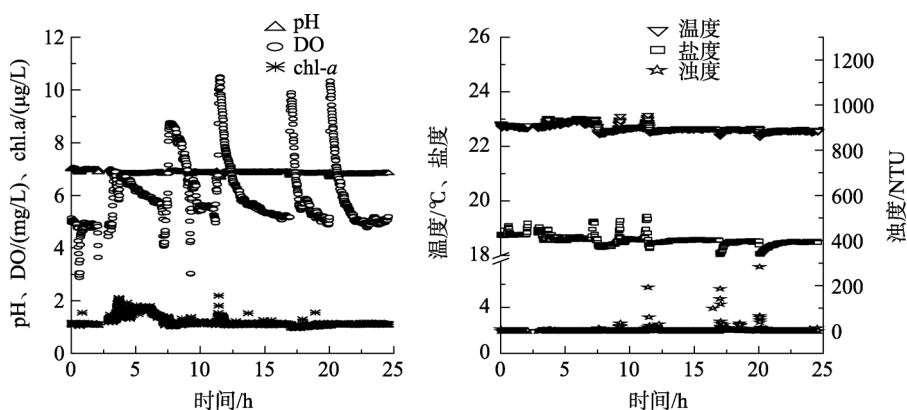


图 1 D 点废水的理化指标连续监测结果

Fig. 1 Continual variation of the physico-chemical parameters of wastewater at D

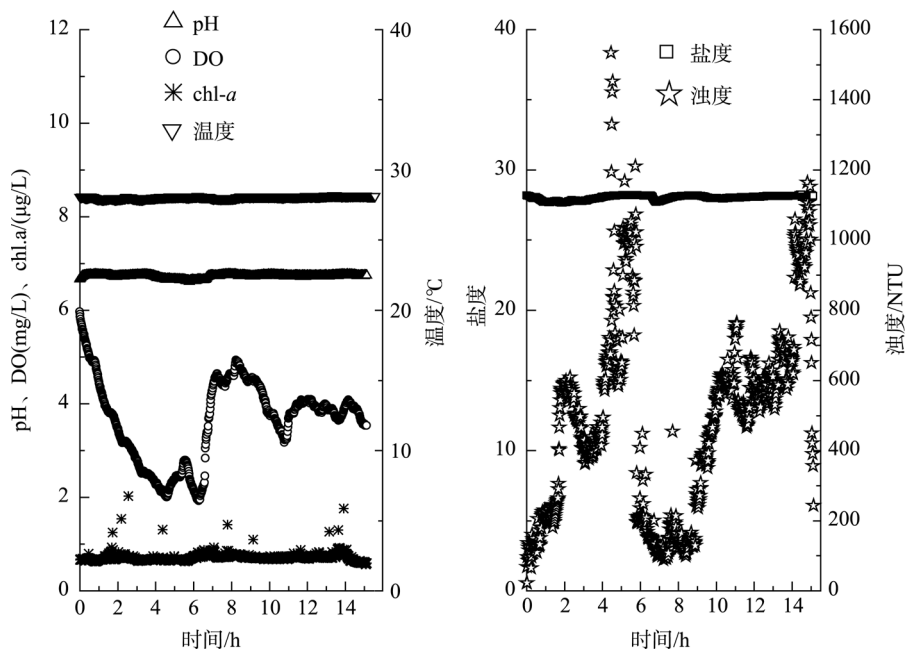


图 2 B 点废水的理化指标连续监测结果

Fig. 2 Continual variation of the physico-chemical parameters of wastewater at B

化都较小。在整个监测过程, D、B 两点废水的温度、盐度和 pH 值的中值分别为 22.6℃、18.5、6.86 和 28.0℃、28.0、6.74。两处废水中叶绿素(chl-*a*)的浓度都很稳定(其范围为 0~2 μg/L), 说明水体中含叶绿素的自养型生物量很低。养殖过程中养殖水体经过液氧站充氧, 普遍处于过饱和状态, 因此集中大量排放废水时废水中的 DO 浓度会出现高值, 如果废水处理周期长或者零星慢速排放时, 废水中的 DO 浓度就低。监测结果也验证了这个规律, 而且不同点废水中的 DO 也有较大差异: D 点废水中的 DO 值变化范围为 2.87~

10.49 mg/L, B 点废水中的 DO 值变化范围是 1.92~5.96 mg/L, 后者的变化幅度远小于前者。两个监测点的浊度情况差别也较大, D 点废水的浊度值除少数大值外普遍很小, 基本趋近于 0; 而 B 点废水的浊度普遍较高, 随时间变化明显, 其最高值达到 1 534 NTU。

2.2 不同监测点废水定时监测结果

表 2 是在 4 个废水监测点采样分析后获得的水体主要污染化学指标值, 每一个指标的平均值都是 5 次采样的平均结果。

表 2 不同监测点废水的主要污染化学指标值

Tab. 2 Some pollutants in wastewater at different points

污染指标	A			B		
	平均值	标准偏差	极差	平均值	标准偏差	极差
COD _t	33.49	3.32	7.61	38.63	5.23	12.70
SS	14.95	6.67	17.49	21.69	6.82	13.50
NH ₄ -N	54.16	8.67	24.17	68.36	33.43	73.26
DIN	833.65	95.84	254.89	969.87	119.08	279.18
TN	923.60	200.79	431.66	1 059.86	294.26	766.51
PO ₄ -P	44.82	5.39	14.66	48.54	2.41	5.72
TP	46.28	6.66	16.43	49.20	9.75	22.31

污染指标	C			D		
	平均值	标准偏差	极差	平均值	标准偏差	极差
COD _t	30.67	8.66	20.96	29.44	4.77	11.62
SS	4.96	3.20	6.58	2.68	1.41	3.43
NH ₄ -N	29.66	6.60	16.89	35.56	8.11	21.41
DIN	356.58	28.79	76.95	529.33	45.19	117.53
TN	466.81	204.76	494.56	737.50	153.42	390.85
PO ₄ -P	17.20	5.04	12.15	26.11	5.45	14.48
TP	21.28	9.32	21.73	29.76	8.99	21.54

注: COD_t 为水样全分析的化学耗氧量; COD_t、SS 的单位为 mg/L; 其他指标单位 μmol/L

3 分析与讨论

3.1 养殖鱼对不同监测点废水中主要污染物浓度的影响

根据养殖鱼的生活习性和生长状态的不同, 养殖过程中使用饵料的组成和投放频率、密度会有相应调整^[7-9]。在天津海发实验基地, 对处于养成阶段早期的较幼小会加大投饵密度, 而对于即将成品或成品的养殖鱼则减少饵料喂养, 低至每天 1 次。根据表 1 资料, 4 个监测点对应养殖鱼的体长由小到大排序依次为 B、A、C、D。如果将监测点废水的各种污染物浓度值与所养殖鱼的特征对应作图(图 3),

在不考虑鱼种等其他条件影响的情况下, 废水中 COD、SS、NH₄-N、DIN、TN、PO₄-P、TP 等污染物的浓度与所对应养殖鱼的大小有显著相关性: 幼小鱼养殖池排放废水中各种污染物浓度都较高(监测点 B), 随养殖鱼长大, 废水中各污染物浓度逐渐降低, 因此在体长 20~30 cm 的半滑舌鲷养殖废水中(监测点 C), 各污染物的浓度都达到最低; 但当养殖鱼继续生长, 达到 40~50 cm 成鱼时所产生废水中的污染物浓度又有升高趋势。结合连续监测和采样检测的结果(图 1, 图 2, 表 2), D 点对应养殖池投饵密度低, 水体浊度在整个监测过程中都很低, 以溶解态污染物为主(另文分析), 推断在成鱼池内污染

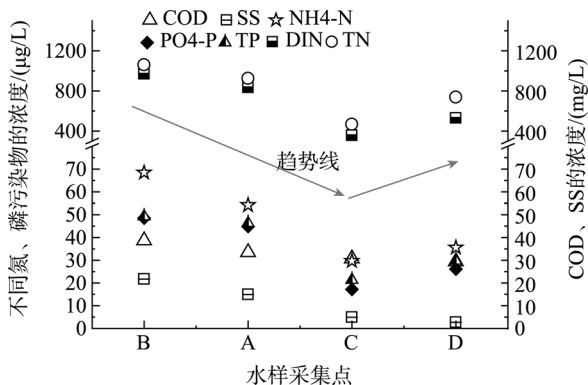


图3 废水化学指标与所养殖鱼大小的关系

Fig. 3 Relationships between several chemical indices of wastewater and the cultured fish sizes

趋势线表示各指标值随养殖鱼大小变化规律。水样采集点对应养殖鱼按由小到大的顺序为: B<A<C<D, 纵坐标各污染物的浓度单位同表 2

Lines denote the trend of fish-size dependent changes of wastewater indices. The sequence of fish size from small to big is B<A<C<D and the dimensions of the different pollutants are the same as in table 2

物一方面来自养殖鱼代谢, 另一方面是饲料中溶解性物质入水; B 点投饵密度高, 水体浊度也高, 污染物浓度也是所有监测点中最高的, 且高浊度与饲料投喂有明显相关性, 推断在幼鱼池内污染物的相当一部分来自饲料投加。因此, 虽然废水水质在形式上

表现为与所养殖鱼的大小相关, 但如果结合循环水养殖过程的投饵特点, 不难发现不仅是养殖鱼的生理特征影响水质, 投放饵料的质量、投放强度也会对水质有较强影响, 相关研究报道较多(文献[7]作了综述)。

3.2 废水中悬浮物对其化学耗氧量的影响

如果将水样全分析所得 COD 计为 COD_t, 将水样经 0.45 μm 混合纤维滤膜过滤后分析所得 COD 计为 COD_d (COD de-suspended-matter), COD_t 与 COD_d 的差值计为 COD_s。将水样 COD_t、COD_s 分别与水体中 SS 作线性拟合(图 4a), 相关性分析结果如表 3 所示。表 3 的结果表明, COD_s 与 SS 显著相关, COD_t 与 SS 没有显著相关性: 在显著性水平 7.31×10^{-4} 下 ($n=19$), COD_s 与 SS 之间的相关系数为 0.706, 因此, 可以将 COD_s 视为水体中悬浮物对化学耗氧量的贡献。图 4 b 是各监测点废水中 COD_d 的变化, 与表 1 资料对照发现各排放口废水的 COD_d 并没有如同 COD_t 一样随所养殖鱼的大小而有规律变化。在 A、B、C、D 4 个监测点, 废水 COD_d 值依次为 $25.5 \text{ mg/L} \pm 1.89 \text{ mg/L}$ 、 $28.4 \text{ mg/L} \pm 4.58 \text{ mg/L}$ 、 $25.7 \text{ mg/L} \pm 9.58 \text{ mg/L}$ 、 $25.7 \text{ mg/L} \pm 5.15 \text{ mg/L}$, 其值基本上维持在 25.7 mg/L 左右, 占水体总化学耗氧量的 70%以上,

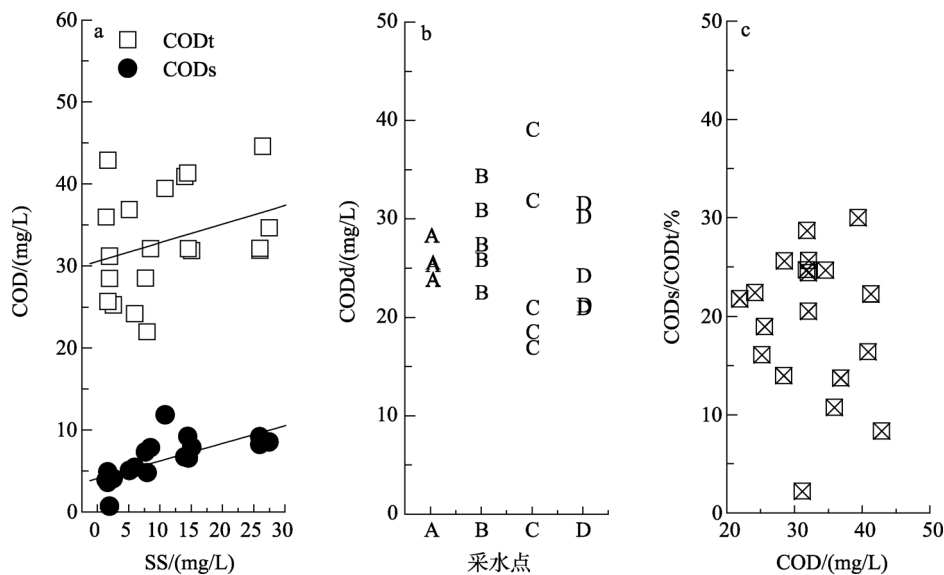


图 4 a. 废水化学耗氧量与悬浮物浓度的线性相关拟合; b. 各监测点不同时段的水样去除悬浮物后的化学耗氧量; c. 悬浮物对水样总化学耗氧量的贡献值

Fig. 4 a. Linear correlation of chemical oxygen demand (COD) and suspended substances (SS) of the wastewater sampled at different time; b. COD_d of the different wastewater samples with SS removal; c. Contribution of SS to the total COD of wastewater

COD_t: 水样全分析的化学耗氧量; COD_d: 0.45 μm 滤膜过滤后水样的化学耗氧量; COD_s = COD_t - COD_d

COD_t, the chemical oxygen demand of wastewater analyzed in whole; COD_d, the chemical oxygen demand of wastewater filtered with 0.45 μm membrane; and COD_s = COD_t - COD_d

表 3 水样化学耗氧量与悬浮物浓度相关性统计分析结果

Tab. 3 Fitting results and correlation analysis of COD and SS of the wastewater samples

线性拟合结果	CODt-SS	CODs-SS
线性拟合方程	$Y=0.227X+30.537$	$Y=0.214X+4.08$
R(相关系数)	0.322	0.706
SD(标准偏差)	6.292	1.911
N	20	19
P	0.166	7.31×10^{-4}

注: R 为相关系数; SD 为标准偏差; N 为样本数; P 为显著性水平

而水体中悬浮物对总化学耗氧量的贡献普遍低于 30%(图 4 c)。该结果说明, 水体中悬浮物不是总化学耗氧量的主要来源, 溶解态污染物是 CODt 的主要来源。

3.3 废水中不同形态氮、磷污染物的比例

氮、磷是影响水环境营养状况的两种重要生源要素, 也是近年来污染环境、导致水体富营养化的主要污染因子, 因此是污水排放监控的主要对象。废水中的氮、磷常常以各种形态存在, 如常见的溶解无机态氮、磷包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 等, 溶解有机态氮、磷则多以尿素、各种小分子氨基酸等形式存在。除了溶解态, 养殖废水中也常常含有大量的颗粒态氮、磷物质。由于废水中不同形态氮磷的净化处理方式不同, 为了方便循环水养殖技术的改进, 在废水监测的基础上分析了水体中不同形态氮、磷的比例关系, 如图 5 所示。结果表明, 在各个监测点水样中, DIN、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 都占了 TN、TP 的绝大部分, 说明该养殖废水中有机态或颗粒态氮、磷的含量都不高, 氮磷污染物的存在形态主要以溶解无机态存在, 特别是磷酸盐含量在各个监测点都超过了总磷的 90%。

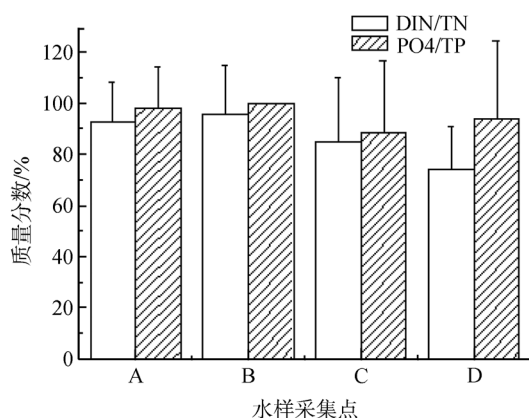


图 5 废水中不同形态氮、磷污染物的比例

Fig. 5 Ratios of different forms of nitrogen or phosphorus in wastewater

3.4 天津海发养殖厂循环水处理技术发展探讨

工厂化循环水养殖的优点之一是借助各种工业技术和设备, 减少废水废物的产排, 实现资源的最大化利用。天津海发的循环水处理包括了物理、生物过滤, 化学、生物降解等先进水处理技术, 是一个将水处理中的物理法、化学法和生物法组合应用的典范^[3], 其对内部循环使用水的水质调控具有显著提升效果。但我们对该养殖厂排放废水水质监测的结果表明, 该厂废水中多项化学指标仍不理想, 需要在排放前进一步的处理。

天津海发养殖厂废水的主要污染物以可溶解态为主, 且主要受饲料投放的影响。有研究表明, 饲料中 50%的磷、15%~22%的氮可能会残留在环境中, 因此低品质饲料的使用是养殖水环境恶化的最主要原因^[10]。另一方面, 不同食性鱼类的营养需求差异较大^[11], 投放专用性饲料不仅有利于养殖鱼的快速成长, 对于降低饲料残存量也有很好的帮助。因此, 针对天津海发养殖厂废水溶解污染物偏高的情况, 我们建议在生产过程中针对目标养殖鱼的生理生长特性, 通过调整饲料中碳水化合物、蛋白质、有效营养添加剂以及粘合剂的配合比等, 研制高品质饲料, 从而有效降低饵料成分在养殖水体中的溃散和溶失。与此同时, 节律性投饵和科学饲养操作是降低饵料系数不可或缺的环节, 需要针对养殖目标的习性、生长期习性制定科学的饲料投放方法和技术, 合理规划洗、换池和消毒的频率, 提高养殖管理的有效性。

另一方面, 建议在现有循环水处理的基础上, 天津海发养殖厂可以借鉴国内外综合养殖技术上的进步, 尝试开展综合养殖: 比如引入微藻、大型藻或海草等自养性初级生产者, 有效消除水体中的溶解

氮或磷等污染物;引入螺、贝等初级消费者,消除鱼类养殖产生的废弃物。当前,这种综合养殖模式的相关技术已经成熟^[12],该技术可以很好的保护水环境、降低水污染,且该养殖模式的综合经济效益也非常可观,大力推进综合养殖等先进养殖模式对于我国工厂化养殖的发展将会有极大的推动作用。

4 结论

(1)天津海发养殖厂不同生长阶段养殖鱼产生废水中的污染物浓度不同,不同阶段投饵的质量、强度以及所养殖鱼的生物特征等是影响水质的主要原因。

(2)废水中悬浮物浓度的差异导致了不同排放口废水的化学耗氧量变化,但水体中化学耗氧量主要来自于溶解态物质的贡献。废水中的氮、磷污染物也主要是以溶解态存在,特别是无机形态。

致谢:本课题组博士研究生江涛、王洪亮在现场采样和分析过程中给予了大力帮助,天津市海发珍品实业发展有限公司的辛乃宏博士在本文的撰写过程中给予了指导,在此诚致谢忱!感谢审稿专家对稿件的审阅与指导性建议。

参考文献:

- [1] 吴凡,刘晔,宿墨. 工厂化循环水养殖的发展现状与趋势[J]. 科学养鱼, 2008, 9: 72-74.
- [2] 朱建新,曲克明,杜守恩,等. 海水鱼类工厂化养殖循环水处理系统研究现状与展望[J]. 科学养鱼, 2009, 5: 3-4.
- [3] 辛乃宏,于学权,吕志敏,等. 石斑鱼和半滑舌鲷封闭循环水养殖系统的构建与运用[J]. 渔业现代化, 2009, 36(3): 21-25.
- [4] 樊祥国. 我国工厂化养殖现状和发展前景[J]. 中国水产, 2004, 8: 11-12.
- [5] GB/T 17378-1998, 海洋监测规范[S].
- [6] GB/T 12763-2007, 海洋调查规范[S].
- [7] 洋进明,叶尊忠,张颖萍. 工厂化水产养殖饲料管理技术的研究进展[J]. 农机化研究, 2004, 1: 85-87.
- [8] 马爱军,柳学周,徐永江,等. 半滑舌鲷(*Cynoglossus semilaevis*)早期发育阶段的摄食特性及生长研究[J]. 海洋与湖沼, 2005, 36(02): 130-138.
- [9] 付世建,谢小军. 饲料碳水化合物水平对南方鲇生长的影响[J]. 水生生物学报, 2005, 29(4): 393-398.
- [10] 许振松. 水产养殖使用优质高效饲料的必要性[J]. 河北渔业, 2002, 2: 6.
- [11] 谭青松. 异育银鲫和长吻鮠对饲料碳水化合物利用的比较研究[D]. 中国科学院研究生院(水生生物研究所), 2005.
- [12] Amir N, Thierry C, Max T, *et al.* Integrated aquaculture: rationale, evolution and state of the art emphasizing seaweed biofiltration in modern mariculture[J]. *Aquaculture*, 2004, 231: 361-391.

Monitoring and analysis of wastewater pollutants from a demonstrative recirculating aquaculture factory

CAO Xi-hua, YU Zhi-ming, LIU Ying, LI Xiang-an, SONG Xiu-xian, YUAN Yong-quan

(Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Nov., 16, 2009

Key words: Recirculating aquaculture; Wastewater; Pollutants; Monitoring

Abstract: In present study, we monitored the wastewater produced by a demonstrative recirculating aquaculture factory co-using on-line monitoring and grab sampling at multiple drainage ditches, investigated the major sources of the characteristic pollutants by data analysis, and brought our opinions forward for the further development of recirculating aquaculture. We found that the concentrations of pollutants were correlated with the growth phases of fish cultured in the corresponding tanks. COD was dominated by the dissolved matters, even though the variant amount of suspended solid resulted in the deviation of chemical oxygen demand (COD) of wastewater from the different tanks. Most of nitrogen or phosphorus compounds occurred in dissolved states, especially the inorganic forms.

(本文编辑: 康亦兼)