



## 生物—电氧化法去除海水养殖循环水污染物

高怡菲<sup>1,2</sup>, 隗陈征<sup>1,2</sup>, 李伊晗<sup>1,2</sup>, 尹延明<sup>1,2,3</sup>, 宋婧<sup>1,2\*</sup>, 刘鹰<sup>1,2</sup>

(1. 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁大连 116023;

2. 设施渔业教育部重点实验室, 辽宁大连 116023;

3. 国家海洋环境监测中心, 辽宁大连 116023)

**摘要:** 为提高海水养殖循环水处理效率, 降低处理成本, 本研究采用曝气生物滤器与电氧化阳极氧化组合工艺, 考察了不同阳极电势、进水氨氮和亚硝酸盐浓度下系统对氨氮及亚硝酸盐等污染物的去除效果, 研究了微生物与工作电极之间的相互作用, 并分析了电化学反应能耗。在水力停留时间为 45 min、1.4 V 阳极电压、进水氨氮和亚硝酸盐浓度分别为 4.5 和 1.3 mg/L 条件下, 生物—电氧化法对氨氮去除率达 88.8%, 高出对照组 7.6%, 出水氨氮和亚硝酸盐浓度分别为 0.5 和 0.9 mg/L, COD 去除率为 88.2%, 高出对照组 19.4%, 平均能耗 0.040 kWh/m<sup>3</sup>, 电极表面微生物生长对阳极电氧化过程有促进作用, 微生物功能预测显示实验组硝化功能占比为 0.03%, 对照组为 0.07%。研究表明, 生物—电氧化法对海水养殖循环水的污染物有良好的去除效果, 具有一定的发展应用潜力。

**关键词:** 海水养殖循环水; 氨氮; 亚硝酸盐; 电氧化; 曝气生物滤器

**中图分类号:** S 959

**文献标志码:** A

我国海水循环水养殖业近几年发展迅速, 已逐渐成为水产品的重要养殖模式<sup>[1]</sup>。目前海水循环水养殖多为高密度、集约化、规模化养殖, 其水体内的主要污染物有氨氮和亚硝酸盐, 来源主要为残余饵料和养殖对象排泄物, 水体氨氮和亚硝酸盐含量超过一定阈值会对养殖对象造成伤害, 并造成经济损失<sup>[2]</sup>。

生物滤器作为海水循环水养殖系统的核心单元, 广泛应用于海水养殖循环水的处理, 其处理后的出水水质好、成本较低<sup>[3]</sup>。但是在实际海水循环水养殖系统中也存在一些问题, 如启动周期长、占地面积大和受干扰因素多等<sup>[4]</sup>。电氧化法作为一种高级氧化技术, 在近几年受到了广泛关注<sup>[5-6]</sup>。电氧化技术的优点是处理效率高, 反应条件可控, 不需要额外添加氧化还原剂, 并且可与其他技术组合应用。同

时电氧化法处理海水时有独特优势, 可利用海水的高氯离子浓度产生活性氯来间接氧化氨氮等污染物<sup>[7]</sup>, 但单一的电氧化法处理海水时存在易产生余氯残留和有毒副产物等问题<sup>[8]</sup>。近几年报道了一些生物法与电氧化法的联合工艺, 取得了一定的研究进展<sup>[9-10]</sup>。Feng 等<sup>[11]</sup>利用生物电化学技术强化有机废物厌氧消化过程, 并分析了不同外加电压下微生物群落变化。Choi 等<sup>[12]</sup>采用上流式生物电化学系统处理低污染废水并且分析了导电材料对优势细菌的影响。生物电化学联合工艺近几年研究方向主要有制备高催化活性电极材料、研发多级组合工艺和控制有害副产物的生成等, 研究对象主要为难降解有机物、化学需氧量以及氨氮等污染物<sup>[13]</sup>。目前生物电化学联合工艺在海水养殖循环水处理方面鲜有报道, 并且有关电极与微生物群落

收稿日期: 2019-09-16 修回日期: 2020-02-04

资助项目: 国家重点研发计划(2019YFD0900501); 辽宁省海洋与渔业厅科研项目(201807); 辽宁省教育厅科学研究经费项目(QL201906); 广东省重点研发计划(2019B020215001)

通信作者: 宋婧, E-mail: songjing@dlou.edu.cn

之间的相互影响机制了解的尚不深入。

因此,本研究利用生物—电氧化组合方法处理海水循环水养殖系统内的循环水,通过生物、电氧化双途径处理循环水中的污染物,并对微生物与电极之间的相互影响作用进行研究,同时评价电化学氧化过程的能量消耗,以期提高海水养殖循环水的整体处理效果,降低处理成本,高效、稳定地去除水体中的污染物,为生物—电氧化法在海水循环水养殖系统内的实际应用提供技术参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料与amp;设备

实验用水取自舌齿鲈 (*Dicentrarchus labrax*) 循环水养殖系统,循环水经固液分离装置后未进入生物滤器时抽出作为实验进水,用氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )、亚硝酸钠 ( $\text{NaNO}_2$ ) 和无水葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 适当调节实验进水氨氮、亚硝酸盐浓度和化学需氧量 (COD)。

主要仪器为恒电位仪 (DJS-292, 上海雷磁创益仪器仪表有限公司)、总有机碳分析仪 (TOC-L CPN CN200, 岛津)、YSI 多参数水质分析仪 (Professional Plus)、可见分光光度计 (SP-722E)、电化学工作站 (PARSTAT 3000A-DX, Princeton Applied Research, USA)、场发射扫描电镜 (Nova NanoSEM 450, FEI, USA) 等。

### 1.2 实验装置

实验装置主要由 H 型双室结构电化学反应器 (主体为玻璃, 密封盖为聚四氟乙烯, 单个反应池体积 1 000 mL, 天津艾达恒晟科技发展有限公司)、恒电位仪、蠕动泵、曝气泵、硅胶管和进出水装置等组成 (图 1)。系统在进水桶电化装置采用三电极体系, 工作电极为 PVDF 复合碳纤维布电极 ( $2.25\text{ cm}^2$ ), 对电极为铂片电极 ( $1\text{ cm}^2$ , 天津艾达恒晟科技发展有限公司), 参比电极为饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE, 上海雷磁创益仪器仪表有限公司), 工作电极与对电极间距 8 cm, 两室间采用质子交换膜 (Nafion 117, Dupont, 美国) 分隔, 使用恒电位仪提供恒压直流电; 设置实验组 (生物滤器—电化氧化法联合处理组) 和对照组 (生物滤器法处理组), 每组在实验系统内随机放入 60 片多孔流化悬浮环填料<sup>®</sup> (巩义市三星水处理设备有限公司生产, 取自舌齿鲈海水循环水养殖系统)。生物滤

片规格为  $25\text{ mm}(\Phi)\times 4\text{ mm}$ (厚), 孔数 64 pcs, 有效比表面积  $800\sim 1\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ , 比重  $0.98\sim 1.03\text{ g}/\text{cm}^3$ , 孔隙率大于 85%。实验组除使用恒电位仪外加电压, 其他设置与对照组均相同。

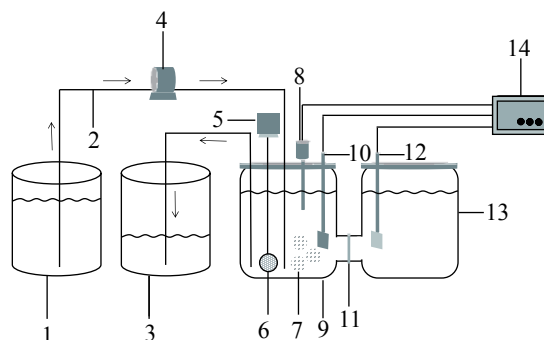


图 1 实验装置示意图

1. 进水, 2. 硅胶管, 3. 出水, 4. 蠕动泵, 5. 曝气泵, 6. 气石, 7. 生物滤片, 8. 甘汞电极, 9. 阳极室, 10. PVDF 复合碳纤维布电极, 11. 质子交换膜, 12. 铂片电极, 13. 阴极室, 14. 恒电位仪

Fig. 1 Schematic diagram of pilot system

1. inflow, 2. silicone tube, 3. effluent, 4. peristaltic pump, 5. aeration pump, 6. gas stone, 7. biofilter, 8. calomel electrode, 9. anode chamber, 10. PVDF composite carbon fiber cloth electrode, 11. proton exchange membrane, 12. platinum electrode, 13. cathode chamber, 14. potentiostat

### 1.3 实验方法与amp;数据分析

为考察不同阳极电势、进水氨氮浓度和亚硝酸盐浓度以及加电方式对实验系统处理效果的影响, 实验设置 5 个阶段, 每个阶段详细参数见表 1, 实验运行模式为进水装置—阳极室—出水装置, 进出水过程不间断运行, 水力停留时间 (HRT) 为 45 min, 间歇加电周期为 24 h, 曝气量为  $1.5\text{ L}/\text{min}$ , 每 24 h 补充实验进水维持进水污染物浓度, 补充进水 2~3 h 后在进水口和出水口取样并测定温度、pH 和溶解氧 (DO) 等指标。

实验过程中氨氮浓度采用次溴酸盐氧化法测定, 亚硝酸盐浓度采用萘乙二胺分光光度法测定, 硝酸盐浓度采用锌镉还原法<sup>[14]</sup>测定, 总氮浓度采用 TOC 分析仪测定, COD 浓度采用碱性高锰酸钾氧化法测定, pH、温度和 DO 等参数使用 YSI 多参数分析仪现场测定。

循环伏安测试 (cyclic voltammetry, CV)<sup>[15]</sup> 采用三电极体系, 以制备的 PVDF 复合碳纤维布电极为工作电极, 铂片电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 扫描范围为  $-1.6\sim 0.5\text{ V}$ , 扫速为  $100\text{ mV}/\text{s}$ 。分别在运行第 0、15、20 和 35 天对系统进行 CV 测试, 测试前开路稳定 2 h。使用场发射扫描电镜对电极表面进行观察和分

表 1 实验进水参数设置

Tab. 1 Parameter setting of water inlet

实验周期 experimental period	阳极电势/V anode potential	加电方式 power-up mode	进水氨氮 /(mg/L) influent ammonia concentration	进水亚硝酸盐 /(mg/L) influent nitrite concentration	进水化学需氧量 /(mg/L) influent COD concentration
阶段1 stage 1	1.3	间歇加电	0.70±0.40		11.9±10.49
阶段2 stage 2	1.3	间歇加电	1.37±0.55		22.3±15.54
阶段3 stage 3	1.3	间歇加电	2.34±1.45	2.17±1.21	25.8±13.23
阶段4 stage 4	1.3	持续加电	3.52±1.04	1.28±0.24	36.8±16.08
阶段5 stage 5	1.4	持续加电	4.50±0.37	1.26±0.65	45.6±1.12

析。微生物样品分析使用 16S rRNA 高通量测序技术, 利用 IonS5™ XL 测序平台 (北京诺禾致源科技股份有限公司) 进行; 利用单端测序 (Single-End) 方法, 构建小片段文库进行单端测序。通过对 Reads 剪切过滤, OTUs (operational taxonomic units) 聚类, 并进行物种注释及丰度分析, 揭示微生物样品的物种构成, 进一步对微生物样品进行  $\alpha$  多样性分析 (Alpha diversity) 和微生物功能预测, 通过 Wilcoxon 秩和检验, 计算物种数显著性差异, 研究实验组 (生物滤器—电氧化法联合处理组) 与对照组 (生物滤器法处理组) 生物滤器内微生物群落的组成和差异。

能耗计算公式<sup>[16]</sup>:

$$E = \frac{UJA t}{1\ 000V}$$

式中,  $E$  为能耗, 单位为  $\text{kWh/m}^3$ ;  $U$  为阳极和阴极之间的电解电压, 单位为  $\text{V}$ ;  $J$  为电流密度, 单位为  $\text{A/m}^2$ ;  $A$  为电极的总有效面积, 单位为  $\text{m}^2$ ;  $t$  为反应时间, 单位为  $\text{h}$ ;  $V$  为电化学反应器的体积, 单位为  $\text{m}^3$ 。

## 2 结果

### 2.1 不同阶段氨氮以及亚硝酸盐去除效果

在阶段 1 和阶段 2, 实验组与对照组的进水氨氮浓度较低, 两组出水中氨氮的去除率差异不明显 (图 2), 主要原因: ①实验进水选自舌齿鲈循环水养殖系统, 进水氨氮浓度较低, 尚在对照组微生物处理能力之内; ②前两个阶段中, 实验组采用间歇加电模式, 电氧化作用不明显, 且实验初期电流对微生物可能存在一定刺激性, 影响实验组微生物去除效果。在实验后 3 个阶段, 进水氨氮浓度提高, 实验组对氨氮的去除效果优于对照组, 实验组在阶段 3、4、5

对氨氮的平均去除率分别为 63.5%、83.8% 和 88.8%, 出水平均氨氮浓度分别为 0.78、0.55 和 0.48  $\text{mg/L}$ , 氨氮处理效率对比对照组分别提高 21.6%、15.3% 和 9.3%。

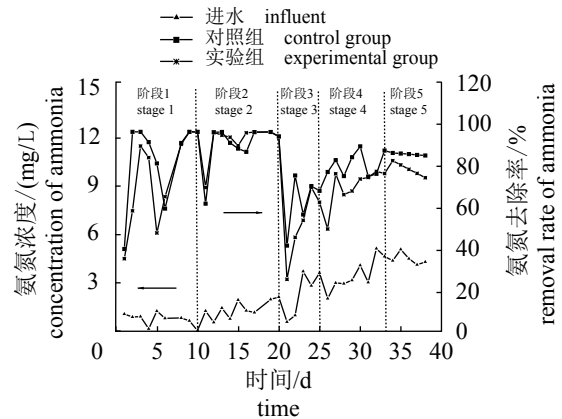


图 2 实验组与对照组氨氮去除效果

Fig. 2 Ammonia removal efficiency of experiment group and control group

在未控制进水亚硝酸盐浓度的阶段 1 和阶段 2, 实验组出水平均亚硝酸盐含量为 0.25  $\text{mg N/L}$ , 低于对照组的 0.49  $\text{mg N/L}$  (图 3), 故推断实验组在降低亚硝酸盐积累方面有一定优势。在控制进水亚硝酸盐浓度的阶段 3 和阶段 4, 实验组出水平均亚硝酸盐浓度分别为 0.57 和 0.68  $\text{mg/L}$ , 低于对照组的 0.72 和 0.79  $\text{mg/L}$ 。而在阶段 5, 实验组出水平均亚硝酸盐浓度为 0.86  $\text{mg/L}$ , 高于对照组的 0.81  $\text{mg/L}$ , 原因可能为实验组提高阳极电压后不利于氨氧化细菌的生长, 并且电极的损耗降低了电氧化过程。

### 2.2 不同阶段 COD 去除效果

阶段 1~5, COD 平均去除率实验组分别为 30.3%、62.5%、66.7%、72.2% 和 88.2%, 对照组



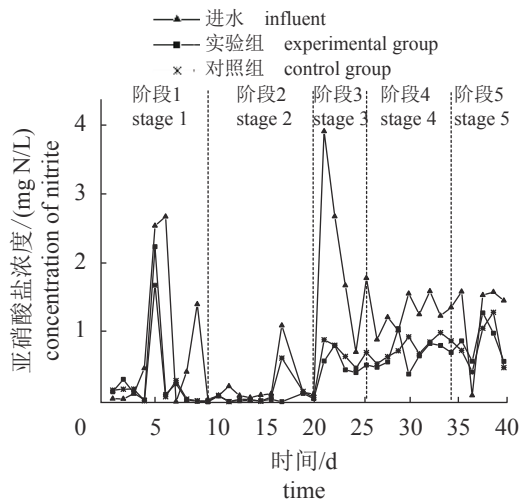


图3 实验组与对照组亚硝酸盐去除效果

Fig. 3 Nitrite removal efficiency of experiment group and control group

分别为 27.7%、52.8%、70.1%、71.5% 和 68.8%，出水 COD 浓度实验组控制在 10 mg/L 左右，对照组为 15 mg/L 左右。实验组去除效果优于对照组，但差异不明显 (图 4)。原因可能为氨氮和 COD 的电氧化过程存在一定的竞争关系<sup>[4]</sup>。

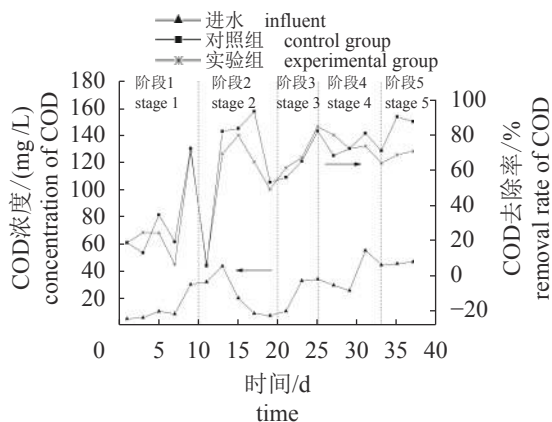


图4 实验组与对照组 COD 去除效果

Fig. 4 COD removal efficiency of experiment group and control group

### 2.3 进出水 pH 和溶解氧含量

在实验过程中，实验组与对照组进出水 pH 值无明显变化，pH 范围为  $7.44 \pm 0.08$  (图 5)，表明本研究采用的低电压加电对实验组出水 pH 值无明显影响<sup>[17]</sup>，不影响水体的循环再利用。阶段 1~2，进水 DO 较高，平均值为 7.14 mg/L；阶段 3~5，进水 DO 降低，平均值为 5.45 mg/L，原因可能是进水温度升高导致进水 DO 降低，但对实

验组和对照组出水 DO 无明显影响，出水平均 DO 实验组为 5.41 mg/L，对照组为 5.44 mg/L。同时，观察到实验组出水水质更好，并对藻类在实验系统内的生长有一定抑制作用。

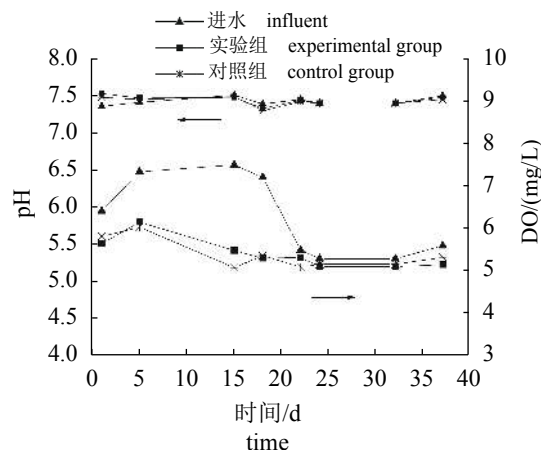


图5 pH 和 DO 含量变化

Fig. 5 Changes of pH and DO during the experiment

### 2.4 微生物与工作电极的相互影响

对工作电极 (PVDF 复合碳纤维布电极) 进行 SEM 测试表征 (图 6，放大 40 000 倍)，微生物在电极表面附着生长较为密集，主要为杆状和球状。通过循环伏安法 (CV) 考察实验过程中微生物对工作电极的影响，分别在第 1、15、20 和 35 天对系统进行原位 CV 测试 (图 7)，在整个实验阶段内，氧化电流均高于运行初始电流值，说明电极表面微生物生长对阳极电氧化过程有促进作用。第 15~35 天，氧化电流和系统电流逐渐降低，推测原因为电极表面负载的碳纤维材料中的纤维丝脱落问题加剧，减小了工作电极面积，故电流值减小。

微生物样品的  $\alpha$ -多样性指数分析结果显示样品覆盖率均在 99% 以上 (表 2)。Chao1 指数、Ace

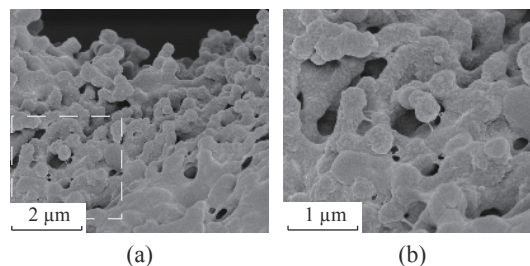


图6 工作电极 SEM 扫描整体 (a) 和局部 (b) 图像

Fig. 6 Working electrode SEM scanning image (a) and the enlarged image (b) of the marked area

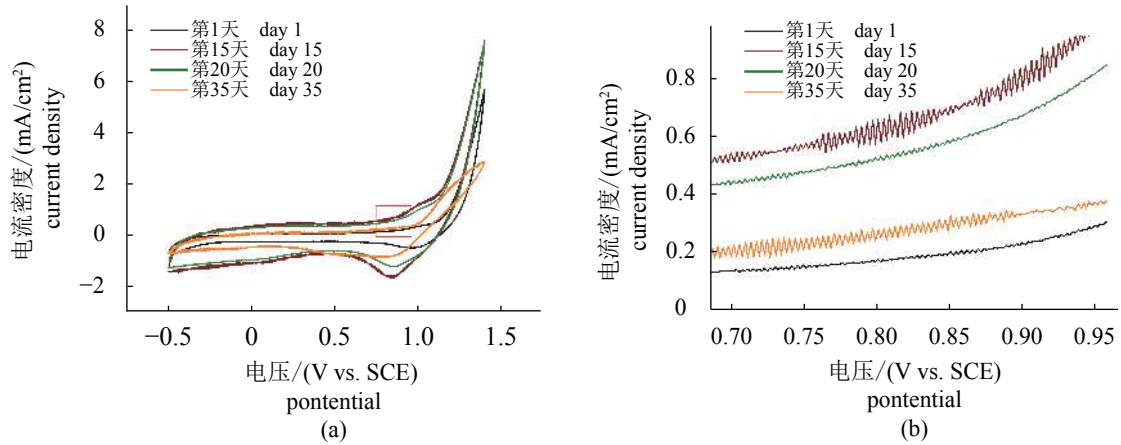


图 7 工作电极循环伏安曲线整体 (a) 和 (b) 局部图

Fig. 7 Cyclic Voltammograms of working electrode (a) and the enlarged image (b) of the marked area

指数和 Shannon 指数用来比较和评价微生物群落的丰度和多样性。实验组 Chao1 指数、Ace 值低于对照组, 表明对照组微生物种群的物种数高于实验组。同时实验组的 Shannon 指数低于对照

组, 表明对照组的物种丰富度高于实验组。通过 Wilcoxon 秩和检验, 实验组与对照组在测得的物种数之间和组间均不具有明显的差异, 显著性  $P$  值为 0.100。

表 2 不同样品微生物群落  $\alpha$ -多样性指数

Tab. 2 Alpha-diversity of microbial communities in different samples

样品 sample	Chao1 指数 Chao1 index	Ace 指数 Ace index	Shannon 指数 Shannon index	覆盖率/% cover rate
实验组 experimental group	387.643	382.998	5.140	99.9
对照组 control group	630.513	634.007	6.289	99.9

通过与数据库 Silva132 比对, 进行物种注释, 在门水平共鉴定出 10 个主要类群 (图 8-a), 实验组主要优势门类为拟杆菌门 (Bacteroidetes, 52.84%)、变形菌门 (Proteobacteria, 43.73%) 和放线菌门 (Actinobacteria, 2.02%); 对照组主要优势门类为变形菌门 (69.50%)、拟杆菌门 (Bacteroidetes, 22.08%) 和浮霉菌门 (Planctomycetes, 3.05%)。具有脱氮功能的细菌主要有变形菌门和浮霉菌门, 反硝化细菌在门水平上属于变形菌门和拟杆菌门, 厌氧氨氧化菌主要属于浮霉菌门, 故变形菌门、拟杆菌门和浮霉菌门在生物群落中所占的比例可能对硝化过程有一定影响<sup>[18-20]</sup>。属水平上有硝化功能的细菌主要为亚硝化单胞菌属 (*Nitrosomonas*) 和亚硝化球菌属 (*Nitrosococcus*), 这两种细菌在实验组微生物群落内占比分别为 0.006% 和 0.011%, 在对照组微生物群落内占比分别为 1.138% 和 1.131%。硝化细菌占比对照组高于实验组, 可能原因: ① 电流刺激或电氧化产物不利于硝化细菌的生长; ② 阳极氧化电流降解了水体内部氨氮和 COD, 导致实验组微

生物可利用的氨氮和 COD 浓度低于对照组, 不利于硝化细菌的生长。

LDA 值 (linear discriminant analysis, 线性判别分析) 分布柱状图 (图 9-a) 中展示了组间具有统计学差异的物种 (Biomarker), 其中 p、c、o、f 和 g 分别表示 Biomarker 在门 (phylum)、纲 (class)、目 (order)、科 (family) 和属 (genus) 水平上的分布。通过 LEfSe 分析, 发现 LDA score > 4 的 Biomarker 共有 33 个, 包括实验组的黄杆菌目 (Flavobacteriales)、拟杆菌门、拟杆菌纲 (Bacteroidia), 对照组的变形菌门、 $\gamma$ -变形菌纲 (Gammaproteobacteria)、腐螺旋菌科 (Saprospiraceae) 等。其中实验组的黄杆菌目对反硝化脱氮过程可能有一定贡献<sup>[21]</sup>, 并且具有降解有机物的功能<sup>[22]</sup>。实验组中的 Biomarker 未发现典型具有电化学活性的微生物菌种<sup>[15, 23]</sup>, 对电化学氧化过程的影响有待进一步探究。在进化分支图 (图 9-b) 中可以看到, 实验组的 Biomarker 主要门类为拟杆菌门, 对照组的 Biomarker 主要门类为变形菌门和浮霉菌门。

微生物样品功能预测显示, 实验组与对照

组在功能分布方面差距较大, 化能异养作用在实验组与对照组功能分布中占据绝对优势(表3)。硝化功能占比实验组为0.03%, 低于对照组的0.07%; 反硝化功能占比实验组为0.49%, 低于对照组的1.85%, 此外实验组在石油烃类和芳香族化合物降解等功能方面有较高分布。

## 2.5 能耗分析

电化学氧化技术是一种能量密集型的技术,

电解的过程会消耗一定的电能, 能量消耗是评价电化学技术效果的重要指标<sup>[24]</sup>。本研究采用低能耗恒电极电势运行模式, 五个阶段电化学氧化过程平均能耗分别为0.033、0.010、0.008、0.011和0.004 kWh/m<sup>3</sup>(图10), 能耗随实验的进行呈下降趋势, 可能的主要原因: ①随着实验的长时间进行, 电极表面碳纤维材料有部分脱落, 导致实际工作电极面积减小, 电流值下降; ②在长期运行过程中, 微生物在电极表面附着生长,

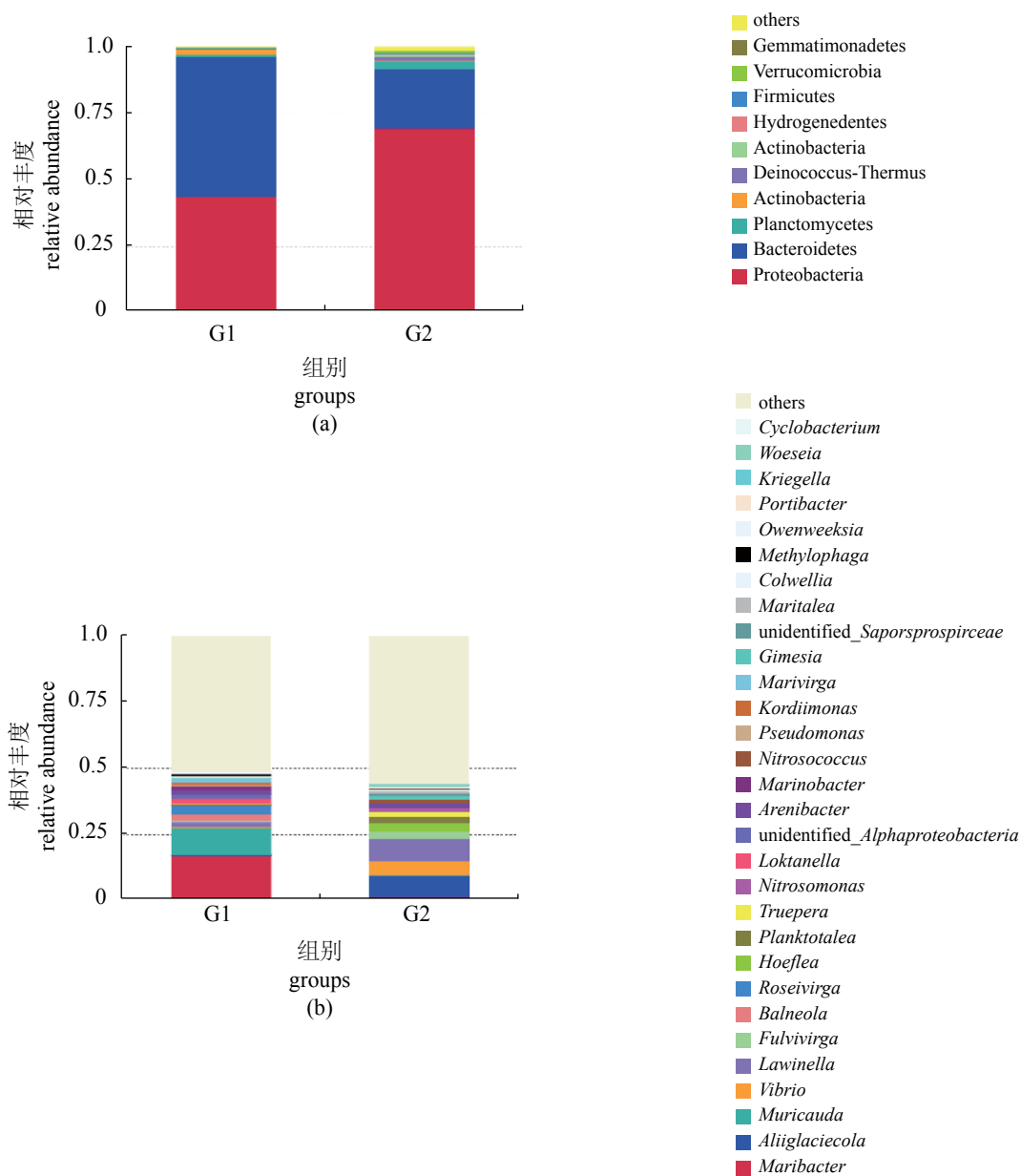


图8 样本细菌群落门级 (a) 和属级的相对丰度 (b)

G1. 实验组, G2. 对照组, 下同

Fig. 8 Relative abundance of bacterial communities at the phylum level (a) and at the genus level (b) of experimental group and control group

G1. experimental group, G2. control group, the same below

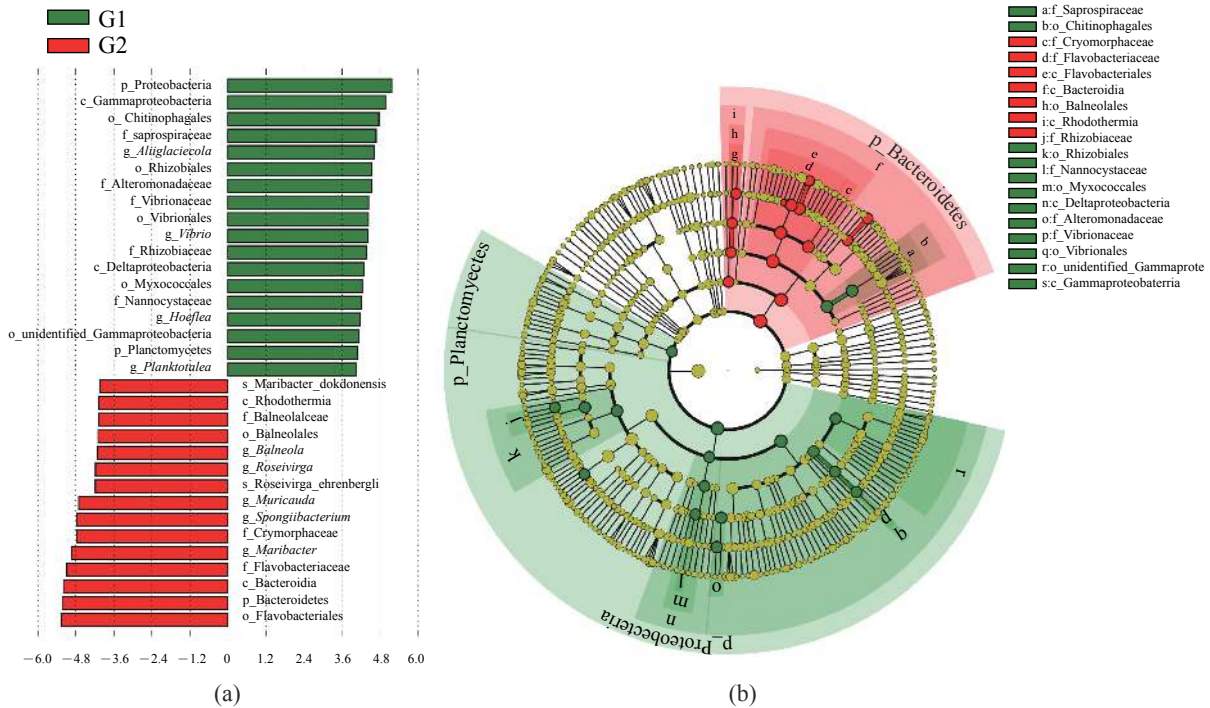


图 9 LEfSe 统计结果

(a) LDA 值分布柱状图; (b) 进化分支图

Fig. 9 LEfSe statistical result

(a) LDA value distribution histogram; (b) evolutionary branch diagram

表 3 实验组与对照组微生物功能预测  
Tab. 3 Microbiological function prediction of experimental group and control group %

功能预测 function prediction	功能占比 function proportion	
	实验组 experimental group	对照组 control group
化能异养作用 chemoheterotrophy	48.68	39.15
发酵作用 fermentation	7.08	3.97
硝酸盐还原作用 nitrate reduction	1.01	3.61
纤维素水解作用 cellulolysis	0.90	5.63
石油烃降解 hydrocarbon degradation	0.52	0.02
芳香族化合物降解 aromatic compound degradation	0.47	0
硝化作用 nitrification	0.03	0.07
反硝化作用 denitrification	0.49	1.85
其他 others	40.72	45.70

影响电极电阻。

### 3 讨论

与对照组生物滤器法相比, 生物—电氧化

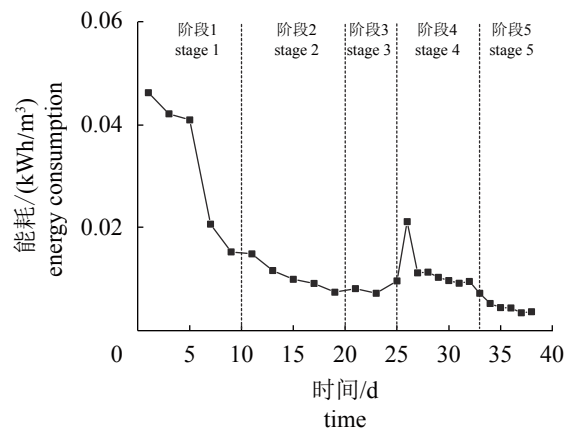


图 10 电解过程中恒电位仪输入电能变化图

Fig. 10 Energy input of the potentiostat during electrolysis

法处理海水养殖循环水中的氨氮和亚硝酸盐污染物效果更佳, 可有效控制亚硝酸盐在水体内大量积累, COD 去除率可提高 19.4%。且生物—电氧化法处理海水养殖循环水不会对出水 pH 值和 DO 造成较大影响, 满足再循环使用的水质要求。

工作电极表面有微生物生长附着且较为密集, 微生物生长对阳极电氧化过程有促进作用;



电化学作用对微生物群落结构有较大影响,与对照组相比,实验组生物滤器内微生物群落丰度较低,但物种数不具有明显差异;在微生物功能方面,实验组微生物硝化功能占比为 0.03%,低于对照组的 0.07%;硝化细菌在微生物群落中的占比,实验组 (0.017%) 低于对照组 (2.269%)。关于电极与微生物之间的相互作用详细机制有待后续研究。

从能耗角度分析(仅考虑电化学作用能耗),电化学氧化在实验的 5 个阶段内平均能耗分别为 0.033、0.010、0.008、0.011 和 0.004 kWh/m<sup>3</sup>,能耗较低,在实际应用方面具有良好的可行性和发展潜力。后续研究应优化条件参数并提高电极稳定性,增强处理效果。

#### 参考文献:

- [1] 刘鹰. 海水工业化循环水养殖技术研究进展[J]. *中国农业科技导报*, 2011, 13(5): 50-53.  
Liu Y. Research progress on marine industrial recirculating aquaculture technology[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2011, 13(5): 50-53(in Chinese).
- [2] 沈加正. 海水循环水养殖系统中生物膜生长调控与水体循环优化研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.  
Shen J Z. Study on the regulation of biofilm formation and the optimization of flow rates in marine recirculating aquaculture system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016(in Chinese).
- [3] 徐建平. 几种环境因子对海水生物滤器硝化性能及亚硝酸盐积累的影响研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.  
Xu J P. Effects of several environmental factors on nitrification and nitrite accumulation in seawater biofilter[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018(in Chinese).
- [4] 郭迪. 电化学技术去除海水养殖废水中氨氮的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.  
Guo D. Study on treatment of ammonia nitrogen in mariculture wastewater by electrochemical technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016(in Chinese).
- [5] Gendel Y, Lahav O. A novel approach for ammonia removal from fresh-water recirculated aquaculture systems, comprising ion exchange and electrochemical regeneration[J]. *Aquacultural Engineering*, 2013, 52: 27-38.
- [6] Mook W T, Chakrabarti M H, Aroua M K, *et al.* Removal of Total Ammonia Nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review[J]. *Desalination*, 2012, 285: 1-13.
- [7] 宋协法, 边敏, 黄志涛, 等. 电化学氧化法在循环水养殖系统中去除氨氮和亚硝酸盐效果研究[J]. *中国海洋大学学报*, 2016, 46(11): 127-135.  
Song X F, Bian M, Huang Z T, *et al.* Studies of the ammonia and nitrite removal by electrochemical oxidation in recirculating aquaculture system[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, 46(11): 127-135(in Chinese).
- [8] 郭迪, 卢婵, 王玉珏. 海水养殖中氨氮的电化学氧化及残余氯和三卤甲烷的生成[J]. *水处理技术*, 2017, 43(3): 64-67.  
Guo D, Lu C, Wang Y J. Ammonia removal from mariculture wastewater by electrochemical oxidation and the formation of chlorine residuals and trihalomethanes[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(3): 64-67(in Chinese).
- [9] Radjenovic J, Sedlak D L. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11292-11302.
- [10] Moreira F C, Soler J, Fonseca A, *et al.* Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate[J]. *Water Research*, 2015, 81: 375-387.
- [11] Feng Q, Song Y C, Bae B U. Influence of applied voltage on the performance of bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage sludge and planktonic microbial communities at ambient temperature[J]. *Biore-source Technology*, 2016, 220: 500-508.
- [12] Choi T S, Song Y C, Joicy A. Influence of conductive material on the bioelectrochemical removal of organic matter and nitrogen from low strength wastewater[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 259: 407-413.
- [13] 陈蕾, 王郑. 电化学高级氧化与生化处理的联合工艺研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(4): 960-963.  
Chen L, Wang Z. Research progress in combined process of electrochemical advanced oxidation and bio-  
中国水产学会主办 sponsored by China Society of Fisheries



- chemical treatment[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4): 960-963(in Chinese).
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.4-2007 海洋监测规范第 4 部分: 海水分析 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Administration. GB 17378.4-2007 The specification for marine monitoring-Part4: Seawater analysis[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [15] Zhan G Q, Zhang L X, Tao Y, *et al.* Anodic ammonia oxidation to nitrogen gas catalyzed by mixed biofilms in bioelectrochemical systems[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 345-350.
- [16] Xing Y Q, Lin J W. Application of electrochemical treatment for the effluent from marine recirculating aquaculture systems[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 2329-2335.
- [17] 陈金鑫, 施汉昌, 徐丽丽, 等. pH值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(8): 2277-2281.
- Chen J L, SHI H C, Xu L L, *et al.* Effect of pH for the electrochemical oxidation products and oxidation pathways of ammonia[J]. *Environmental Sciences*, 2008, 29(8): 2277-2281(in Chinese).
- [18] 刘长发, 姚敬元, 袁瑗, 等. 循环海水养殖系统硝化滤器中氨氧化微生物分析[J]. *渔业现代化*, 2012, 39(3): 1-6, 12.
- Liu C F, Yao J Y, Yuan Y, *et al.* Ammonia-oxidizing bacterial community composition in the nitrifying biofilter of recirculating aquaculture system[J]. *Fishery Modernization*, 2012, 39(3): 1-6, 12(in Chinese).
- [19] 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 等. 耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4195-4201.
- Zhao Q, Liu M Y, Lv H, *et al.* Setup and microbial community analysis of ANAMMOX system for landfill leachate treatment coupling partial nitrification-denitrification process[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 4195-4201(in Chinese).
- [20] 汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 等. 厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5184-5191.
- Wang Y Q, Zhang M, Jiang Y, *et al.* Start-up and characteristics of the microbial community structure of ANAMMOX[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5184-5191(in Chinese).
- [21] Brailo M, Schreier H J, McDonald R, *et al.* Bacterial community analysis of marine recirculating aquaculture system bioreactors for complete nitrogen removal established from a commercial inoculum[J]. *Aquaculture*, 2019, 503: 198-206.
- [22] 郑越. 功能生物电化学系统的微生物群落研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- Zheng Y. Investigation on the microbial community of functional bioelectrochemical systems[D]. Changsha: Hunan University, 2015(in Chinese).
- [23] 钟小娟. 电活性氨氧化生物膜的形成及影响因素研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2018.
- Zhong X J. Study on formation and factors of electroactive ammonium oxidation biofilm[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018(in Chinese).
- [24] KapalKa A, Fierro S, Frontistis Z, *et al.* Electrochemical behaviour of ammonia ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) on electrochemically grown anodic iridium oxide film (AIROF) electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(8): 1590-1592.

## Pollutants removal by biological-electrooxidation in marine aquaculture recirculating water

GAO Yifei<sup>1,2</sup>, WEI Chenzheng<sup>1,2</sup>, LI Yihan<sup>1,2</sup>, YIN Yanming<sup>1,2,3</sup>, SONG Jing<sup>1,2\*</sup>, LIU Ying<sup>1,2</sup>

(1. School of Marine Science and Environment Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China;

2. Key Laboratory of Environment Controlled Aquaculture, Ministry of Education, Dalian 116023, China;

3. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

**Abstract:** In order to improve the efficiency and reduce the cost of marine aquaculture circulating water treatment, the combined process of biological aerated filter and electrochemical oxidation was developed in this study. The removal efficiencies of ammonia and nitrite at different anode potentials, influent ammonia and nitrite concentration were investigated. The interaction between microorganisms and the anode was studied and the energy consumption of electrochemical reaction was analyzed. When the hydraulic detention time is 45 min, at the anode potential of 1.4 V, and the ammonia and nitrite concentration is respectively 4.5 and 1.3 mg/L, the removal rate of ammonia by biological-electrooxidation system reached 88.8%, which was 7.6% higher than that of the control group. The concentration of ammonia and nitrite in effluent is respectively 0.5 and 0.9 mg/L, the removal rate of COD is 88.2%, which was 19.4% higher than the control group. The average energy consumption of electrochemical reaction is 0.040 kWh/m<sup>3</sup>. Microbial growth on electrode surface can promote the anodic oxidation process. The results of microbial function prediction show that the proportion of nitrification function is 0.03% in the experimental group and 0.07% in the control group. In conclusion, the biological-electrooxidation method shows good performance of removing pollutants in the marine aquaculture circulating water and great potential for developing high efficient marine aquaculture recirculating water treatment.

**Key words:** marine aquaculture circulating water; ammonia nitrogen; nitrite; electrochemical oxidation; biological aerated filter

**Corresponding author:** SONG Jing. E-mail: songjing@dlou.edu.cn

**Funding projects:** National Key R & D Program of China (2019YFD0900501); Marine and Fisheries Research Projects of Liaoning Province (201807); Department Funding for Scientific Research of Liaoning Province (QL201906); Key Research and Development Program of Guangdong Province (2019B020215001)