

嗜（耐）盐微生物在榨菜废水处理中的应用研究

吴敏 张勇 郑刚

(浙江大学生命科学学院嗜极微生物实验室 浙江 杭州 310058)

摘要 榨菜废水具有盐度高、酸度大、有机污染物浓度高等特点,如果直接排放会对环境造成严重污染。以投加“酵母菌+嗜(耐)盐菌”复合菌群的活性污泥法与 MBR 膜法相结合的工艺,在榨菜废水的处理过程中取得了很好的处理效果,当盐度为 2%~5%,COD 为 5000~12000 mg/L 时,COD 去除率大于 95%;示范工程运行稳定,废水处理成本约为 5.6 元/t。

关键词 榨菜废水 酵母菌 嗜(耐)盐菌 MBR COD 示范工程

榨菜废水具有盐度高、酸度大、有机污染物浓度高等特点,如果不加处理直接排放,会对环境造成严重污染。如果不能解决榨菜废水的治理难题,就将影响榨菜产业的长远发展。

榨菜废水处理的难点在于如何建立起能适应高盐环境的微生物系统。目前,有两种构建高盐有机废水微生物系统的方法。一种是通过逐步增加废水盐度的方法对常规活性污泥进行驯化,以获得在高盐环境下具有较高活性的耐盐污泥,该方法的优点是活性污泥容易获得,缺点是驯化时间长、系统有机负荷低^[1,2]。另一种是采用直接向废水中投加嗜(耐)盐菌的方法来构建能适应高盐环境的微生物系统,该方法的优点是系统有机负荷高、耐盐度波动冲击,缺点是嗜(耐)盐菌的获得不如常规活性污泥方便^[3-5]。

榨菜废水处理的另一个问题如何降低废水 pH 调节的费用。榨菜废水中含有大量的有机酸,pH 较低,会抑制大多数微生物的生长;而通过投加化学药剂调节 pH 的成本较高。Hang 等人发现有些酵母菌在泡菜废水中生长良好,而且能在降低泡菜废水 BOD 的同时使废水由酸性变为弱碱性^[6]。榨菜废水的盐度、酸度和有机物浓度都与泡菜废水接近,这预示着酵母菌也许能用于榨菜废水的 pH 调节。

本文的研究内容主要有三个方面:①筛选可用于处理调节榨菜废水 pH 的酵母菌;②以直接投加嗜(耐)盐菌的方式构建处理榨菜废水的微生物系统;③对榨菜废水实际工程中出现的问题进行分析、总结。

一、菌株筛选和耐盐微生物系统构建

(一) 样品来源

用于筛选酵母菌的样品为某味精厂污水处理池活性污泥。用于构建嗜(耐)盐菌群的 168 株轻度/中度嗜(耐)盐菌为本实验室前期分离所得。

(二) 实验用榨菜废水水质

实验所用榨菜废水来自浙江宁波某榨菜厂,其水质见表 1。

表 1 实验用榨菜废水水质

项目	盐度/%	pH	COD/ (mg/L)	BOD/ (mg/L)	NH ₄ ⁺ - N/ (mg/L)
数值	2~4	3.5~5.0	8000~15000	5000~9700	180~240

(三) 小试实验装置

好氧装置和厌氧装置的有效容积均为 4L,好氧装置采用空气泵经曝气砂头曝气,厌氧装置通过旋转搅拌器搅拌。图 1 为好氧处理小试装置示意图,图 2 为厌氧处理小试装置示意图。

(四) 实验方法

1. 酵母菌的分离、筛选

分离液体培养基为已灭菌的榨菜废水原液 (pH 4.6, 盐浓度 3.5%), 分离固体培养基为麦芽浸出粉培养基 (1L 培养基中所含各组分的量为: 干麦芽浸出粉 3g、干酵母粉 3g、蛋白胨 5g、葡萄糖 10g、琼脂 20g, pH 约 5.5)。

将味精废水处理池活性污泥用榨菜废水培养基悬浮, 取上清进行富集培养; 用富集培养菌液涂布麦芽浸出粉培养基平板, 27℃ 静置培养; 待长出菌落后, 挑单菌落并反复划线纯化菌株。将得到的单菌接种到已灭菌的榨菜废水中, 27℃ 摇床培养 24 h; 然后按照 10% 的接种量转接一次, 27℃ 摇床培养 48 h。挑选能在榨菜废水中生长并能使榨菜废水 pH 在 48h 内上升至 7.0 以上的菌株进行镜检, 对个体形态类似酵母菌的菌株进行 26S rRNA 基因序列测定以确定其种属。

2. 嗜 (耐) 盐菌的筛选

用 NaOH 调节榨菜废水 pH 至 7.0, 过滤后灭菌, 用做筛选培养基。从实验室菌种库中选出 168 株轻度/中度嗜 (耐) 盐菌, 活化后按照 2% 的接种量转接榨菜废水培养基中, 27℃ 摇床培养; 24h 后测定 OD_{260} , 挑选 $OD_{260} > 0.3$ 的菌株用于后续的榨菜废水处理实验。

3. 酵母菌提升榨菜废水 pH 小试

将分离、筛选得到的酵母菌进行扩大培养, 等比例混合后按照 10% 的接种量转接至好氧处理小试装置中, 曝气培养, 温度控制在 25 ~ 30℃ 之间, 每隔 12h 测定一次 pH; 废水 pH 升至 7 以后停止曝气, 沉淀 3h, 换掉 3/4 体积的废水; 如此重复, 直至污泥沉降比 $\geq 10\%$, 完成污泥培养。污泥培养完成后, 每隔 4h 测定一次废水的 COD 和 pH。

4. 嗜 (耐) 盐菌群好氧处理小试

将筛选得到的嗜 (耐) 盐菌进行扩大培养, 等比例混合后按照 10% 的接种量转接至好氧处理小试装置中, 榨菜废水 pH 预先调节至 7.0, 曝气培养, 温度控制在 25 ~ 30℃ 之间, 每隔 24h 测定一次 COD; 废水低于 1000mg/L 以后停止曝气, 沉淀 3h, 换掉 3/4 体积的废水; 如此重复, 直至污泥沉降比 $\geq 10\%$, 完成污泥培养。污泥培养完成后, 每隔 3h 测定一次废水的 COD。

5. 嗜 (耐) 盐菌群厌氧处理小试

将好氧处理装置中的多余污泥按照 20% 的接种量转接至厌氧处理小试装置中, 榨菜废水 pH 预先调节至 7.0, 静置, 温度控制在 25 ~ 30℃ 之间, 每隔 2h 调节一次 pH, 使废水 pH 保持在 6.5 ~ 7.5; 等污泥变黑后, 启动搅拌器缓慢搅拌。每隔 12h 测定一次废水的 COD。

(五) 结果

1. 酵母菌的分离

共筛选到了 4 株在摇床培养条件下可在 48h 将榨菜废水 pH 由 4.6 提升至 7.0 以上的酵母菌, 经 26S rRNA 基因序列比对, 发现其中 2 株是假丝酵母菌属下的 *Candida rugosa* 种 (ZC46_A、

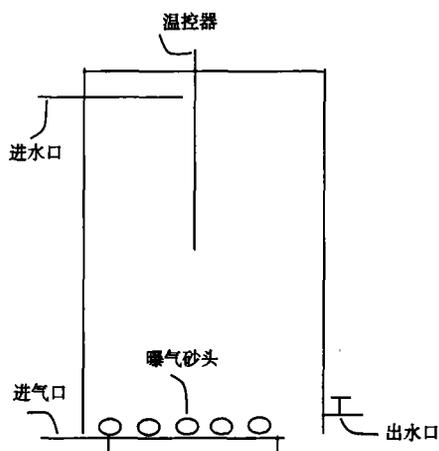


图1 好氧处理小试装置示意图

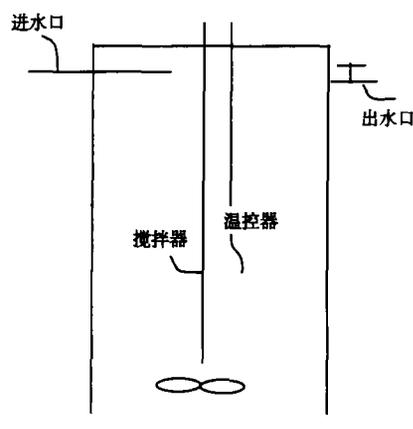


图2 厌氧处理小试装置示意图

ZC46_B), 2株是假丝酵母菌属下的 *Candida thaimueangensis* 种 (B70、G70)。

2. 嗜(耐)盐菌的筛选

通过测定摇床培养24h后的OD₂₆₀, 共筛选到了19株符合要求的嗜(耐)盐菌, 其中10株属于 *Halomonas* 属, 见表2。

3. 酵母菌处理榨菜废水效果

在温度为25~30℃, 连续曝气的情况下, 酵母菌可在16h内使榨菜废水pH上升至7.0以上, 且具有较好的COD去除效果。当废水pH为5~6时, 酵母菌活性最高, pH上升迅速; 当废水pH低于4或pH高于7.5时, 酵母菌活性降低, pH上升缓慢。COD下降趋势与pH变化趋势基本一致。图3为某次换水后测得的榨菜废水的pH和COD变化曲线。

表2 筛选得到的嗜(耐)盐菌

种属名	菌株编号
<i>Halomonas alimentaria</i>	ZC _b 、ZC _f 、ZC _h
<i>Halomonas campaniensis</i>	ZC _e 、ZC _i
<i>Halomonas venusta</i>	ZC _D 、ZC _E 、ZC _F 、ZC _H 、ZC _I
<i>Bacillus flexus</i>	ZC _{II} 、ZC _{III} 、ZC _{IV}
<i>Marinobacter segnegensis</i>	ZC _d 、ZC _e
<i>Rhodococcus</i>	ZC _A
<i>Pseudaminobacter</i>	ZC _a
<i>Alcanivorax</i>	ZC _c
<i>Roseobacter</i>	ZC _k

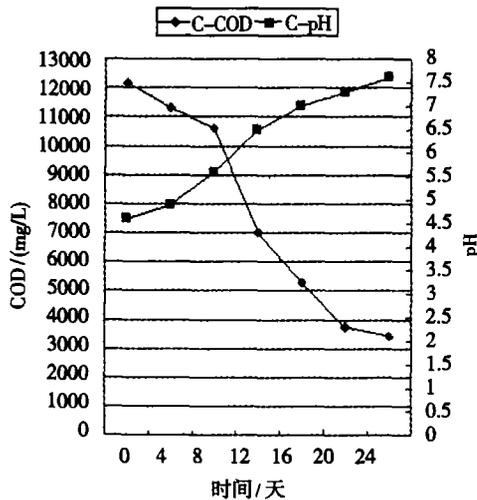


图3 酵母菌处理的榨菜废水 pH/COD 变化曲线

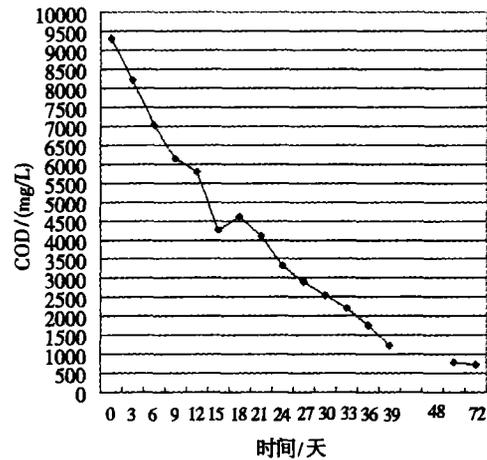


图4 嗜(耐)盐菌处理的榨菜废水 COD 变化曲线

4. 嗜(耐)盐菌群好氧处理效果

在温度为25~30℃, 连续曝气的情况下, 好氧处理可在48h内取得90%以上的COD去除率, 但之后COD去除速率变缓; 当进水COD在6000~15000 mg/L波动时, 其出水COD为200~500 mg/L。即使延长处理时间, 也不能使榨菜废水COD降至200 mg/L以下。图4为某次换水后测得的榨菜废水COD变化曲线。

5. 嗜(耐)盐菌群厌氧处理效果

实验结果表明厌氧处理的COD去除速率较慢, 当温度维持在25~30℃, 厌氧处理通常需要3天时间才能取得60%左右的COD去除效果。在榨菜废水的厌氧处理过程中会产生较多可燃性气体, 实验测定, 当榨菜废水原液COD为6000 mg/L时, 每升污水累计产气大于400ml(常压)。

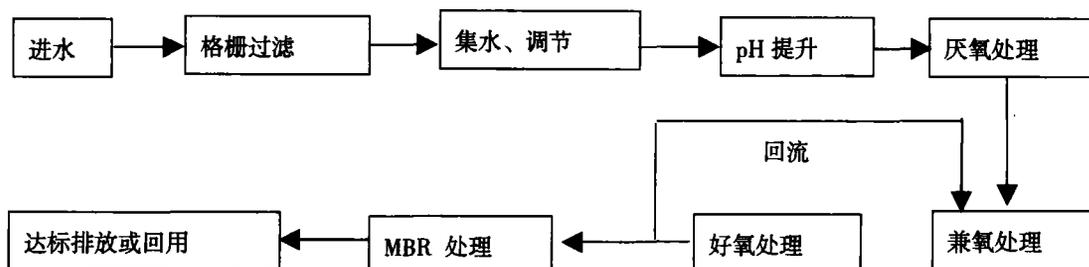
二、工程实际应用

在实验室小试取得非常良好效果的情况下, 本实验室与浙江宁波某榨菜企业合作建设了一座

榨菜废水处理工程,以期通过对工程现场数据的积累、分析,发现嗜(耐)盐菌在处理榨菜废水的实际应用中可能存在的问题,为嗜(耐)盐菌处理榨菜废水技术的推广奠定基础。

(一) 工程概况

该工程 2007 年初开工建设。根据实验室小试结果,结合高盐废水在实际处理中污泥易流失的特点,选择了将传统活性污泥法和 MBR 膜法相结合的处理工艺,工艺流程如下所示:



工程设计废水处理能力为 $25 \text{ m}^3/\text{d}$, 工程主体建筑包括: 格栅 1 个, 集水池 1 座, 调节池 1 座, 厌氧池 2 座, 兼氧池 1 座, 好氧 & MBR 池 1 座。

(二) 废水水质

因榨菜生产阶段性明显,导致榨菜废水水质有较大波动,多次测定获得水质信息见表 3。

表 3 榨菜废水水质信息

项目	盐度/%	pH	COD/ (mg/L)	BOD ₅ / (mg/L)	NH ₄ ⁺ - N/ (mg/L)
数值	2~4	3.5~5.0	6000~15000	3500~9700	120~240

(三) 工程启动

污泥培养方法与实验室小试基本相同,不再重复。污泥培养完成后,开始连续进水,进水量从最大设计进水量的 10% 开始,等出水水质稳定后逐渐倍增,直至达到最大设计进水量。

(四) 工程运行参数

工程各段的水力停留时间分别为: 集水池 24h, 调节池 24h, 厌氧池 (1) 24h, 厌氧池 (2) 24h, 兼氧池 24h, 好氧和 MBR 池 24h。溶解氧分别为: 调节池 1~2 mg/L, 厌氧池 (1) 0.2~0.5mg/L, 厌氧池 (2) 0.2~0.5mg/L, 兼氧池 0.5~1mg/L, 好氧和 MBR 池 2~4 mg/L。

(五) 工程运行情况

调节池从启动到稳定运行历经 20 天,好氧池从启动到稳定运行历经 60 天,兼氧池启动到稳定运行历经 80 天,厌氧池启动 130 天后系统稳定,整个工程开始稳定运行。工程实际废水处理量约为 $10 \text{ m}^3/\text{d}$, 工程日常运行情况良好;夏季温度高时,系统处理效率较高;冬季温度低时,系统处理效率降低,但仍能正常运行。出水 COD 为 200~400 mg/L, BOD₅ < 30 mg/L, 氨氮 < 10 mg/L, pH 为 6.9~8.2, 盐度保持不变。但出水色度较进水略有增加,出水色度变化与进水盐度及 COD 波动基本保持一致;当进水盐度、COD 升高时,出水色度增加较多;当进水盐度、COD 降低时,出水色度增加较少。

工程运行费用主要是能耗和人工费,经厂家计算,处理一吨榨菜废水的运行成本约为 5.60 元。

三、分析与讨论

通过实验研究和工程应用,发现用嗜(耐)盐菌构建的微生物系统具有耐盐度波动冲击、可承受有机负荷高、系统启动快、系统运行稳定的优点,是解决榨菜废水污染问题的有效方法。

不过,目前在工程应用中发现还存在两个问题:①经生物处理后出水 COD 基本上稳定在 200mg/L 左右,但单独的生物处理很难使出水 COD 达到国家标准《污水综合排放标准 (GB 8978—1996)》所要求的一级排放标准 <100mg/L;②榨菜废水经生物处理后色度有所增加,出水呈黄色,色度为 50~80 倍。这两个问题主要是由榨菜废水自身高有机物浓度、高盐度的特性所引起的。微生物在高有机物浓度、高盐度环境中会产生大量的溶解性微生物产物 (Soluble Microbial Products, SMP) 和胞外多聚物 (Extracellular polymeric substance, EPS)^[7,8],嗜盐菌所分泌的色素也是 EPS 的一种, SMP 和 EPS 很难被微生物降解。废水盐度越高、有机物浓度越大,微生物系统所产生的 SMP 和 EPS 就越多,最终出水的 COD 就会越高。因此,榨菜废水处理出水残余 COD 和色度问题就是由大量产生的 SMP 和 EPS 引起的。

要解决上述问题,可以从两方面进行研究。一是改进处理工艺,可以通过增加水解酸化工序提高 SMP 的微生物降解效率^[9],提高生物处理段的处理效率;或者研究将物化处理 and 生物处理相结合的高盐废水深度处理技术,解决高盐废水出水的色度问题,降低高盐废水深度处理的成本^[10];二是降低榨菜废水的盐度和有机物浓度,榨菜废水主要包括:腌制废水、淘洗废水、脱盐废水、压榨废水和杀菌废水;其中的腌制废水盐度最高、有机物浓度最高,可以回收制作榨菜酱油或用于生产酵母菌及酵母类胡萝卜素^[6,11];杀菌废水的盐度和有机物浓度都极低,企业通常会将其直接排放,可以通过将杀菌废水与其它几种生产废水混合处理的方式来降低污水处理进水的盐度和有机物浓度。

相信随着嗜(耐)盐菌处理工艺的改进和榨菜生产企业生产工艺的改进,榨菜废水的处理将不再是一个难题,榨菜行业也会迎来更好的发展前景。

参考文献

- [1] 周健,吴绮桃,龙腾锐,等.高盐榨菜腌制废水处理的微生物系统构建研究[J].中国给水排水,2007,23(15):17-20,25.
- [2] 周健,甘春娟,龙腾锐,等.ASBBR 反应器处理高盐榨菜废水的效能研究[J].中国给水排水,2006,22(17):77-80.
- [3] Woolard, C. R. and R. L. Irvine. Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor [J]. Water Research, 1995, 29 (4): 1159-1168.
- [4] F. Kargi, A. R. D., A. Pala. Characterization and biological treatment of pickling industry wastewater [J]. Bioprocess Engineering, 2000, 23: 371-374.
- [5] Olivier Lefebvre, R. M.. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater; A literature review [J]. Water Research, 2006, 40 (20): 3671-3682.
- [6] Hang, Y. D., D. F. Splittstoesser, et al.. Sauerkraut Waste: a Favorable Medium for Cultivating Yeasts [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1972, 24 (6): 1007-1008.
- [7] Vyrides, I. and D. Stuckey. Effect of fluctuations in salinity on anaerobic biomass and production of soluble microbial products (SMPs) [J]. Biodegradation, 2009, 20 (2): 165-175.
- [8] Chrysi S. Lapidou, B. E. R.. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass [J]. Water research, 2002, 36: 2711-2720.
- [9] 武道吉,孙伟,谭凤训.水解酸化-SBR-混凝工艺处理榨菜废水试验研究[J].水处理技术,2009,35(6):60-63,66.
- [10] 封享华,朱明雄,文良琴,等.Fenton 氧化去除榨菜生产废水 COD [J].水处理技术,2008,34(12):68-70.
- [11] C. T. shih, Y. D. Hang. Production of Carotenoids by Rhodotorula rubra from Sauerkraut Brine [J]. Lebensm. - Wiss. u. - Techno., 1996, 29: 570-572.