

光合细菌和螺旋藻对啤酒废水的净化与利用研究

郑爱榕¹ 蔡阿根¹ 许伟斌² 方志山¹ (1. 厦门大学亚热带海洋研究所, 厦门 361005
2. 厦门侨星饮料厂)

摘要 应用 PSB 将啤酒废水中的有机质降解处理为无机质, 用甲壳质絮凝沉降除去 PSB 后加入螺旋藻进行培养. 小型动态模拟实验结果表明 PSB 和螺旋藻不仅能高效地净化啤酒废水, 对 COD 和 NH_4^+-N 的去除率达 100%, 而且能回收数量可观 (78.1 mg(干重)/(L·d)), 营养价值高(蛋白质含量为 49.3 g/100g(干重)) 的螺旋藻, 还研究了 pH、溶解氧、光照、光合细菌密度等因子对 PSB 去除废水有机质的影响.

关键词 光合细菌; 螺旋藻; 啤酒废水; 净化与利用.

Treatment and reuse of beer wastewater using the system of photosynthetic bacteria and *Spirulina maxima*

ZHENG Airong, CAI Agen, FANG Zhishan (Institute of Subtropical Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005)

XU Weibin (Qiaoxing Beverage Factory, Xiamen)

Abstract A study on the inst all of photosynthetic bacteria (PSB) and *Spirulina maxima* (SM) for beer wastewater treatment and reuse was carried out. The beer wastewater was treated with PSB to decompose organic matter. Chitin was then added for PSB precipitating. Finally, SM was added to remove organic matter and reuse nitrogen and phosphorus. The effects of pH, DO, illumination, the density of PSB and SM etc. on the removal of COD by PSB and on the growth of SM were discussed. The results of a dynamic model experiment showed that the system of PSB-SM not only have a high removal efficiency for COD and NH_4^+-N (100%), but can also yield a large amount of SM (78.1 mg (dry-weight)/(L·d)) and protein in SM (49.3 mg/100 g (dry-weight)).

Keywords Photosynthetic bacteria, *Spirulina maxima*, wastewater, treatment, reuse.

啤酒废水富含有机质, 其中 COD、BOD 高达 1000 mg/L 以上. 目前多采用活性污泥法处理之, 不仅电耗大、成本高, 而且处理后的废水 N、P 含量仍然很高, 大量排放既造成近岸海域的富营养化和赤潮, 同时也是一种资源的浪费. 如何经济而有效地处理啤酒等废水是当今污染防治十分关注的问题. 螺旋藻是一种丝状蓝藻, 蛋白质含量高, 含有人类和动物所必需的氨基酸, 培养条件简便, 繁殖速度快. 研究表明^[1], 它对生活废水中的 N、P 及有机质有较强的去除作用, 且螺旋藻营养价值较高. 若能利用废水养殖螺旋藻, 将是一种低费用、高效率的净化与利用废水的好方法. 利用光合细菌(PSB)处理高浓度有机废水在国内外受到高度评价且有大型 PSB 法处理装置投入运转和实际应用^[2,3], 但利用 PSB 和螺旋藻净化啤酒废水的研究尚未见报道. 本文试图利用 PSB 对高浓度有机废水有较强的降解转化能力之特点, 将啤酒废水中

的有机物降解为无机分子后养殖螺旋藻, 旨在进一步净化废水中的有机质和利用无机 N、P 同时获得高蛋白的螺旋藻, 达到废水资源化的目的.

1 材料与方法

1.1 实验材料

PSB (*Phytosynthetic bacteria*) 系沼泽红假单胞菌 (*Rhodospseudomonas palustris*), 由福建省水产研究所提供. 培养液配方为: 氯化铵 1.0 g; 醋酸钠 3.5 g; 氯化镁 0.1 g; 氯化钙 0.1 g; 磷酸二氢钾 0.6 g; 磷酸氢二钾 0.4 g; 酵母膏 0.1 g; 自来水 1000 mL. 培养条件: 培养液 115 °C 高温灭菌 15—20 min, pH = 7.0, 厌氧光照 (25W 白炽灯对称照明), 温度 28—30 °C.

极大螺旋藻 (*Spirulina maxima*): 由厦门大学生物系提供, 采用 CFTRI 培养基^[1] 纯种培养, 温度 28 °C, 光照 1000 lx, (L: D = 12:12).

啤酒废水: 取自厦门市鹭江啤酒厂, 用棉花粗滤后备用. 其成分和平均含量 (mg/L) 分别为: COD_{Cr}, 1367.7; TN, 6.2; NO₂-N, 0.1; TP, 24.4; PO₄³⁻-P, 10.1; pH 为 4.5—5.5.

0.4% 甲壳质 (商品级): 1% 的醋酸溶液配制.

1.2 测定方法

化学耗氧量 (COD_{Cr})、活性磷 (PO₄³⁻-P)、铵氮 (NH₄⁺-N)、硝氮 (NO₃⁻-N)、亚硝氮 (NO₂⁻-N) 和总氮 (TN) 的分析按文献^[4] 的方法. 藻生物量和 PSB 细胞量采用光谱吸收法^[5] 即在 721 分光光度计上分别于 λ = 580 nm 和 660 nm 处测其光密度值 (OD)₅₈₀ 和 (OD)₆₆₀, 并制作螺旋藻 (OD)₅₈₀ 与细胞干重的标准曲线图. 藻蛋白质含量的测定采用福林-酚试剂法^[6].

1.3 PSB 处理啤酒废水的条件试验

废水 pH 对 PSB 去除 COD_{Cr} 的影响试验是取废水与 PSB 的体积比为 2:1, 用 NaOH 调 pH 分别为 7、8 和 9, 厌氧光照培养, 定时测定废水的 COD 值.

溶解氧 (DO) 和光照方式对 PSB 去除 COD_{Cr} 的影响是选择 3 种条件进行实验: (a) 厌氧光照 (DO < 0.2 mg/L, 白天自然光, 晚上灯源 (2 × 40 W 白炽灯)), (b) 好氧黑暗 (曝气, DO > 1 mg/L, 容器用黑布包裹), (c) 兼性好氧光照 (DO = 0.1—0.8 mg/L, 光照条件同 a). 废水 pH = 7.0, 废水: pSb = 2:1 (V/V).

光合细菌密度对 PSB 去除 COD_{Cr} 的影响是取废水与 PSB 菌液 (细菌密度为 10¹⁰ cell/mL) 的体积比分别为 1:1、2:1 和 3:1, 废水 pH = 7.0, 厌氧光照培养后定时测定 COD 值.

1.4 PSB 和螺旋藻净化与利用啤酒废水模拟实验的装置和流程

实验装置见图 1. PSB 处理槽由 3 个 2500 mL 的下口抽滤瓶组成, 生物曝气池为 10 L 圆形玻璃缸, 光照为室内自然光.

处理流程是分别在 3 个处理槽中加入 1/3 体积的新鲜菌液, 当细菌生长速率达最大, 即: $\mu_{\max}(\text{OD})_{660} = 0.043 \text{ h}^{-1}$ 时将废水与 PSB 以 3:1 的比例 (V/V) 且以恒定的速度滴加到处理槽中. 处理后废液从第 3 槽流出, 流出液 20% 返送到培养槽经厌氧光照 1 天后再回流到第一槽. 其余的流入沉淀槽, 加入甲壳质用 NaOH 调 pH 至其等电点絮凝沉淀后将澄清液送入生物曝气槽, 接入螺旋藻并间歇曝气培养 3 天逐日测定 (OD)₆₆₀、COD_{Cr} 等, 采收后排放废水. 曝气时间: 3 次/d, 2 h/次, 温度 20—30 °C. 动态模拟实验分别进行了一次性采样和每日采样 2 次实验. 每天监测进、出水样. 2 次实验藻的初始密度分别为 78.0 和 109.2 mg/L.

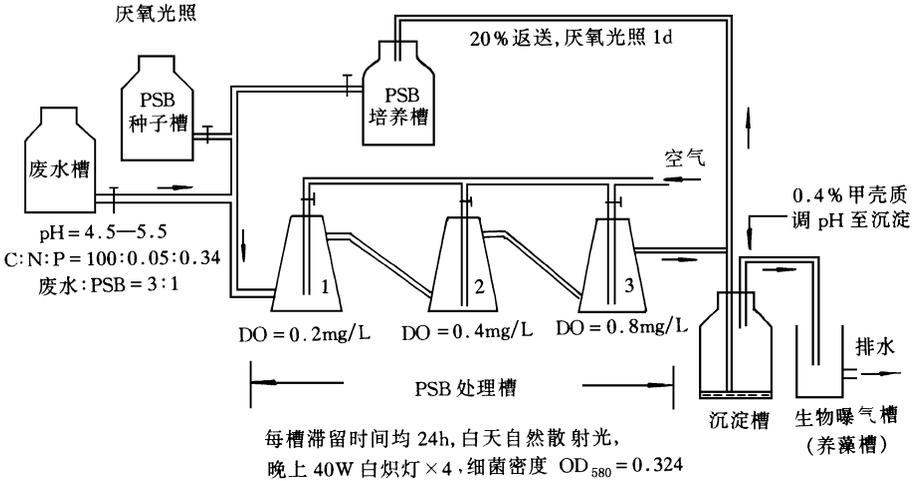


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental install

2 结果和讨论

2.1 pH、DO、光照和细菌密度对 PSB 去除 COD_{Cr} 的影响

废水的 pH、溶解氧和光照方式及 PSB 密度对 PSB 去除 COD_{Cr} 的影响分别见图 2—图 4。由图 2 可知, 在 pH 7.0—9.0 内, PSB 对 COD 有很高的去除效果, 说明该菌具有较广的 pH 适应范围。但啤酒废水的 pH 值通常为 4.5—5.5, 随着处理时间的推移而有所增加, 故初始的 pH 调 7.0 为宜。图 3 结果表明: 24 h 后兼性好氧半亮半暗条件的处理效果 > 好氧黑暗 > 厌氧光照, 但 48 h 后 3 种条件下废水 COD 均有升高, 可能是 PSB 分离不彻底致使测定液中含有 PSB 而引入误差 (3 份样品同时分离, COD 值同时有升高)。因 PSB 体积小, 难以分离, 通常测定前要高速离心 15—20 min。若离心时间或速度不够均分离不彻底。由图 4 可见, 24—36 h 内 PSB 对 COD 的去除效果是 3 > 1 > 2, 而 48 h 的去除效果却是 1 > 3 > 2。考虑到处理成本, 应选用废水与菌液的体积比为 3:1。

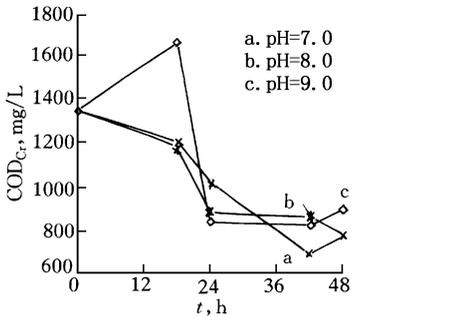


图 2 废水 pH 对 COD_{Cr} 去除的影响

Fig. 2 Effect of pH on the removal

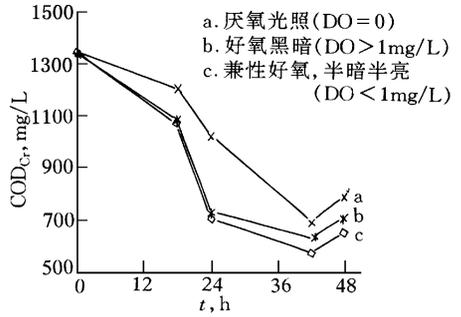


图 3 DO 和光照方式对 COD_{Cr} 去除的影响

Fig. 3 Effect of DO and illumination on the

由于 PSB 细胞内具有进行光合作用的载色体, 可进行光合磷酸化和光氧化还原反应. 在好氧黑暗条件下, 这种载色体消失, 它通过三羧酸循环来进行有机酸代谢. 在厌氧光照条件下, 这一循环受阻, 便迅速改变代谢方式并将有机酸异化与同化的氧化还原反应和光氧化还原反应紧密地结合起来. 因此要严格控制 DO 和光照, 既要避免 DO 过高异氧菌大量生长, 又要防止绝对厌氧使其它厌氧菌如甲烷菌、硫化菌等大量繁殖而失去 PSB 的优势和处理效果. 本实验所采用的条件可确保 PSB 的绝对优势.

2.2 PSB 和螺旋藻净化与利用啤酒废水的小型动态模拟实验

2.2.1 PSB 对啤酒废水有机质的降解转化 结果(表 1)

表明一次性采样实验 3 天 COD 的去除率平均为 76.3%, 而每日采样实验 3 天的去除率平均达 68.7%. 废水经 PSB 处理后可产生大量的 NH_4^+-N (平均浓度为 13.6 mg/L) 和少量的 NO_3^--N (平均浓度为 39.6 $\mu\text{g}/\text{L}$), 而产生的 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 则是初始浓度的 2—3 倍. 说明 PSB 对啤酒废水有较好的处理效果, 但对 N、P 无法处理, 只能将废水由有机分子降解转化成无机分子, 因此必须引入生物曝气槽, 才能使啤酒废水的处理切实可行.

表 1 动态模拟实验 PSB 对废水有机质降解转化结果(mg/L)

Table 1 Results of the dynamic model experiment (mg/L)

采样形式 实验天数, d	一次性采样			每日采样		
	1	2	3	1	2	3
COD _{Cr}	883.2	652.8	753.6	1424.4	1485.8	1200.0
进						
NH ₄ ⁺ -N	0	0.05	0.02	0	0	
NO ₃ ⁻ -N	0.009	0.002	0.014	0	0	
PO ₄ ³⁻ -P	3.7	3.8	2.5	11.0	12.7	9.9
出						
COD _{Cr}	203.1	196.5	135.7	477.0	459.6	355.7
NH ₄ ⁺ -N	15.1	12.8	11.1	13.9	14.4	14.4
NO ₃ ⁻ -N	0.172	0.007	0	0.005	0.058	0.033
PO ₄ ³⁻ -P	11.3	12.8	6.8	34.4	30.3	26.9
COD 去除率(%)	77.0	69.9	82.0	66.5	69.1	70.4
NH ₄ ⁺ -N 净生产量	15.10	12.75	11.08	13.9	14.4	14.4
NO ₃ ⁻ -N 净生产量	0.163	0.005	0.014	0.005	0.058	0.033
PO ₄ ³⁻ -P 的增加倍数	3.0	3.4	2.7	3.1	2.4	2.7

2.2.2 甲壳质的絮凝 经 PSB 处理的废水含大量胶状悬浮物和 PSB, 难以沉淀分离, 必须借助凝聚剂. 由于甲壳质是蛋白质的理想凝聚剂, 沉淀下来的污泥(含 PSB) 富含蛋白, 收集起来可作饲料或饵料. 因此本实验采用甲壳质作为絮凝剂, 分离效果良好, 分离前后 COD_{Cr} 从 420.8 mg/L 降到 270.6 mg/L, 去除率达到 35.7%. 若改用 Fe(OH)₃ 絮凝法, 则形成 FePO₄ 沉淀, 可起到同时去除 P 的作用, 我们曾做过尝试, 效果尚佳, 但并未应用于处理体系, 有待探

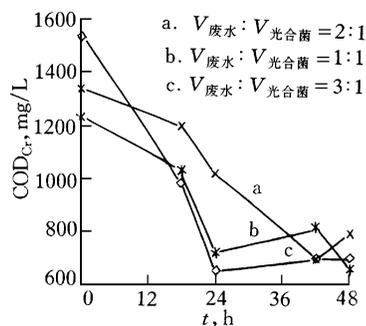


图 4 光合菌密度对 COD_{Cr} 去除的影响

Fig.4 Effect of the PSB density on the removal of COD_{Cr}

讨.

2.2.3 生物曝气槽中螺旋藻的生长及对有机质的进一步净化和 N、P 的去除 螺旋藻在 PSB 处理的啤酒废水中的生长情况示于表 2, 在接种后第三天达最大, 第四天就下降, 平均生长速率在一次性采样实验的废水中为 78.1 mg(干重)/(L·d), 在每日采样实验的废水中为 77.5 mg(干重)/(L·d), 二者几乎相同. 说明经 PSB 处理的啤酒废水能满足螺旋藻生长所需要高碳、高硝态氮、高 pH(8.5 以上或 9.0—10.5) 和低磷的要求, 因而在培养过程中无须补充营养, 但必须控制藻的密度和废水的 pH 才能起到应有的效果. 经 PSB 处理、甲壳质沉淀后的废水流入生物曝气槽, 一方面由于间歇性曝气继续进行好氧氧化, 可加速有机质和 NH_4^+-N 的降解和转化, 另一方面由于藻的直接吸收利用又可加速无机 N 和 P 的去除, 达到进一步净化有机质和去除 N 和 P 的目的. 表 2 的结果表明: 藻培养二天 COD 就 100% 去除, 而在藻生长量达最大的第三天, NH_4^+-N 和 NO_3^--N 就同时被消耗殆尽, $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 去除 23.3%, 这充分说明生物曝气槽具有进一步净化有机质和去除 N、P 及养殖螺旋藻的作用. 排放水中残留的 P 可用粘土矿物吸附法去除, 有待于研究.

表 2 生物曝气槽中螺旋藻的生长及 COD、N 和 P 的去除

Table 2 The growth for SM and the removal of COD, N and P in the biological oxidation pond (breeding pond)

天数, d	NH_4^+-N		NO_3^--N^*		$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$		COD_{Cr}		细胞干重, mg/L	
	mg/L	去除率, %	mg/L	去除率, %	mg/L	去除率, %	mg/L	去除率, %	A	B
0	9.6	-	148.8	-	11.3	-	270.6	-	78.0	109.2
1	7.9	16.8	125.0	16.0	10.2	10.0	203.0	25.0	98.8	148.1
2	6.7	29.6	14.3	90.4	8.7	23.3	0	100.0	201.5	299.9
3	0	100.0	0	100.0	8.7	23.3	-	-	312.5	341.6
4	-	-	-	-	-	-	-	-	234.1	282.0

* PSB 处理的废水 NO_3^--N 浓度极低, 由于接入藻种使其浓度升高. 因为藻液中 NO_3^--N 含量为 1.5 g/L.

2.2.4 经 PSB 处理的啤酒废水培养的螺旋藻之营养价值 废水培养的螺旋藻其蛋白质含量(表 3)高达 48.3 g/100g(干重), 与用 CFTRI 培养液在相同条件下培养的含量(49.6) 颇为一致, 而与生活污水^[1] 培养的(43.7) 相比稍高些, 是活性污泥法处理啤酒废水培养的(19.7) 二倍左右, 完全可作为家畜饲料和鱼虾饵料之用. 若提高光强, 可望提高藻的蛋白质含量和生物量, 因为螺旋藻适宜光强为 30000—35000lx, 本实验仅为 2000—3000lx.

表 3 螺旋藻藻体蛋白质含量(g/100 g(干重))

Fig. 3 The contents of protein for SM cultured with wastewater (g/100 g(dry weight))

研究单位	培养介质	培养天数	蛋白质
本研究	PSB 处理的啤酒废水	3	48.3
本研究	PSB 处理的黄泔水	3	53.8
本研究	CFTRI 培养液	3	49.6
本研究	活性污泥法处理的啤酒废水	3	19.7
本实验室 ^[1]	生活污水	6	43.7
江西农科院 ^[1]	CFTRI 培养液	-	53.7
Westem Ontario 大学	二级处理厂流出水	6	50.5
墨西哥螺旋藻公司 ^[1]	天然湖泊	-	60—71

3 结论

PSB 和螺旋藻处理啤酒废水整个流程废水的 COD_{Cr} (平均浓度) 变化趋势是由 $1370.0 \rightarrow 420.8 \rightarrow 270.6 \rightarrow 0 \text{ mg/L}$. 啤酒废水经 PSB 处理后, COD 可去除 68.7%, 经絮凝沉降后可去除 11.7%, 生物曝气槽可去除 19.7%, 总去除效率达 100%. 此外可获得数量可观 ($78.1 \text{ mg}(\text{干重})/(\text{L}\cdot\text{d})$)、蛋白质含量高 ($49.3 \text{ g}/100 \text{ g}(\text{干重})$) 的螺旋藻. 实验结果表明 PSB 和螺旋藻对啤酒废水的净化与利用是高效可行的.

参 考 文 献

- 1 陈慈美等. 生活污水中螺旋藻的生长及其去除氮、磷、有机质的作用. 海洋环境科学, 1995, 9(4): 11
- 2 顾祖宜等. 应用光合菌处理有机废水的研究. 中国环境科学, 1985, 5(2): 29
- 3 徐向阳, 孙琦. 光合细菌在有机废水处理中的应用现状与前景. 环境污染与防治, 1990, 12(5): 32
- 4 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境出版社, 1989. 55—103
- 5 农牧渔业部螺旋藻协作组, 江西省农科院科技情报所. 蓝藻—螺旋藻 (*Spirulina platensis*) 开发利用与生物技术资料汇编, 1985. 1—72
- 6 Lowry O H *et al.* Protein measurement with the Folin-Phenol reagent. J Biol Chem, 1951, 193: 265

1997-03-26 收到原稿

1998-04-25 收到修改稿

本刊加入 ChinaInfo 网络信息服务系统的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化, 推进科技信息交流的网络化进程, 我刊现已入网“ChinaInfo(中国信息)网络资源系统《电子期刊》”, 所以, 向本刊投稿并录用的稿件, 将一律由编辑部统一纳入 ChinaInfo 信息服务系统, 进入因特网提供信息服务. 凡有不同意见将自己稿件纳入因特网传送交流的作者, 请另投它刊. 本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬, 不再另付.

ChinaInfo 系统是由国家科技部立项, 中国科技信息研究所组织实施, 万方数据网络中心编辑制作的开放式因特网网络信息资源系统, 《电子期刊》作为国家“九五”科技攻关项目, 是 ChinaInfo 系统中的重要信息服务栏目, 截止 1998 年 10 月已有 120 种期刊的全文内容同步制作上网(网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>), 近 1—2 年内将增加至 500 种科技期刊. 本刊内容将按照统一格式显示, 制作编入 ChinaInfo 系统电子期刊, 读者可上因特网进入 ChinaInfo 系统免费(一年后开始酌情收费)查询检索本刊内容, 也欢迎各界朋友通过 ChinaInfo 系统向我刊提出宝贵意见、建议, 或征订本刊.

本刊编辑部