

微生物氧化红薯淀粉废水除锰技术的应用研究

黄玲琴¹, 翁国永^{2,3*} (1. 三门县水务有限公司, 浙江台州 317100; 2. 浙江黄岩自来水公司, 浙江台州 318020; 3. 浙江省城市供水水质监测网台州监测站, 浙江台州 318020)

摘要 [目的]探讨微生物氧化红薯淀粉废水除锰技术的应用。[方法]从红薯碎渣中采集锰氧化细菌,利用选择性培养基纯化富集,通过浸泡法固定在石英砂滤床上,将离子态的二价锰氧化成二氧化锰颗粒,截留在石英砂上,达到去除锰的目的。[结果]鲜红薯中富含二价锰,鲜红薯加工各工艺环节产生的废水锰含量为1.0~5.0 mg/L,废水通过锰氧化菌处理的石英砂后,滤后水锰含量小于0.1 mg/L,符合地表水环境质量标准排入环境。[结论]微生物氧化处理红薯加工产生的废水,菌种容易获取,除锰工艺简单,操作、管理、维护方便,无药剂费用支出,生物去除红薯淀粉废水具有很高的经济效益和社会效益。

关键词 微生物;除锰;废水;红薯;淀粉
中图分类号 S181;X703 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)12-0074-03

Application Research on Microorganism Oxidizes Waste Water Starch of Sweet Potato
HUANG Ling-qin¹, WENG Guo-yong^{2,3} (1. Sanmen County Water Co., Ltd., Taizhou, Zhejiang 317100; 2. Zhejiang Huangyan Water Supply Company, Taizhou, Zhejiang 318020; 3. Zhejiang City Water Detection Taizhou Station, Taizhou, Zhejiang 318020)

Abstract [Objective] The aim was to explore the application of microorganism oxidizes waste water starch of sweet potato. [Method] The manganese oxide bacteria was collected from the disintegrating slag of sweet potato; the selective medium was utilized to purification, and fixed on the quartz sand straining material by soaking, then diatomic manganese with ionicity would oxide to manganese dioxide granule, and held back it on the quartz sand straining material to achieve the effect of manganese removal. [Result] The fresh sweet potato was rich in two valent manganese. The manganese content was 1.0-5.0 mg/L in the waste water produced by the processing of fresh sweet potato. The content of manganese in the filtered water was less than 0.1 mg/L after the waste water was treated with quartz sand by bacteria. It was qualified to surface water environment quality standard, and it could be discharge to the environment. [Conclusion] The microbial oxidation treatment of the waste water produced by the processing of sweet potato obtains the culture easily. Additionally, manganese removal is easy to operate, manage and maintain, without any expense on medicament. Hence, removing the waste water of sweet potato biologically has high economical benefits.

Key words Microorganism; Manganese removal; Waste water; Sweet potato; Starch

红薯是高产耐旱抗瘠作物,富含淀粉、可溶性糖、蛋白质、粗纤维、果胶、氨基酸、维生素以及多种矿物质,具有独特的保健作用,引起国内外农业和医学界的重视^[1-2]。红薯淀粉废水是以鲜红薯或红薯干为原料,采用沉淀法加工淀粉时产生的废水。在广大的农村地区红薯加工生产淀粉是农民增收创富的重要手段之一^[3]。红薯加工过程中产生了大量的废水,淀粉废水处理是目前淀粉生产厂家难以解决的问题^[4],尤其是农村小型淀粉加工厂,经过简单的降低COD处理就直接排入沟渠,对重金属几乎没有进行任何处理。红薯废水锰含量高达4.0 mg/L,不经过处理会对环境和农田造成污染和危害。

金属锰属于地壳的主要成分之一,以多种化合价位形式广泛存在于自然界^[5]。当水体中的锰含量超过一定浓度时,会对周围环境产生十分不利的影响,对动植物产生极大的毒害作用^[6]。如何解决地表水锰污染问题已经成为环境保护中一个非常重要的项目。目前国内外除锰工艺主要是曝气后加入强氧化剂、絮凝剂、氢氧化物等,然后过滤。日本多采用自然氧化法和接触氧化法除锰。生物除锰法不需要投加任何药剂,投资及运行费用低,是目前最经济、高效的除锰方法,已成为当前除锰技术的主流^[7]。生物除锰法在去除红薯

加工产生的废水中一直未得到应用,也未进行系统性的理论研究。笔者根据红薯废渣富含锰氧化细菌的特点,从红薯废渣中分离出锰氧化菌,利用选择性培养基进行扩大培养,着床在石英砂滤池中,收集的红薯废水慢慢通过滤池,锰的去除率在98%以上,二价锰离子被氧化成四价二氧化锰小颗粒被截留在石英砂上,达到去除锰的目的。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验样本。试验样本来源于三门佃石水库上游挂帘村红薯加工处的红薯废渣。

1.1.2 试验器材。显微镜(BX43F, Olymplus 公司)、原子吸收分光光度计(耶拿 ZENIT 700p)、高速冷冻离心机(TGL-20M)、WIGGENS 恒温振荡培养箱(WS-300)、紫外分光光度计(UV-2450, Spectrophotometer 公司)、立式压力蒸汽灭菌器(LDIM-60KCS)、超净工作台(SW-CJ-1D)、电热恒温水浴锅(Senxin Instrument 公司)、梅特勒台式 pH 计(Mettler Toledo Conductivity 公司)、隔水式培养箱(SENXIN GRP-9160)、微量移液器(Eppendorf 公司)。

1.1.3 锰细菌筛选及富集培养基。平板培养基及其斜面培养基(JFM II 培养基):2.0 g/L 柠檬酸,8.0 g/L 柠檬酸三钠,4.0 g/L MnSO₄,1.3 g/L 柠檬酸铁铵,0.2 g/L CaCl₂,0.5 g/L NaNO₃,15.0 g/L 琼脂,pH 6.8~7.0,120 °C 灭菌 30 min^[8-9]。种子液体培养基(PYCM 液体培养基):0.2 g/L 酵母浸膏,0.2 g/L MnSO₄·H₂O,0.2 g/L NaNO₃,0.8 g/L 蛋白胨,0.2 g/L MgSO₄·7H₂O,0.1 g/L CaCl₂,0.1 g/L (NH₄)₂CO₃,0.1 g/L K₂HPO₄,pH 7.0。

基金项目 浙江生态省建设目标责任制考核重大科技项目(2014214);台州市科技局课题(2014A33445);黄岩区科技局课题(2014047)。

作者简介 黄玲琴(1975—),女,浙江台州人,工程师,硕士,从事水质检测和水处理研究。*通讯作者,高级工程师,从事微生物除锰和水质处理研究。

收稿日期 2018-01-29

1.2 方法

1.2.1 红薯废渣样本微生物菌株分离。在摇瓶中加入适量沸石,加入 60 mL 灭菌生理盐水,取红薯废渣样本置于灭菌研钵中,捣碎,将 10.0 g 研磨过的红薯样本加入摇瓶,于摇床中 30 ℃ 振荡 20 min,摇床转速为 120 r/min。用灭菌的生理盐水稀释上述红薯废渣悬浮液,稀释倍数依次为 10、100、1 000 倍,吸取适量不同稀释倍数的悬浮液涂布到平板选择培养基上。在 30 ℃ 培养箱中倒置培养,20 d 后观察微生物菌体生长状况。培养基上长出的棕色、黑褐色,直径为 1 ~ 5 mm,中心凸起,表面光滑,边缘颜色较浅整齐的为目标菌^[10]。用接种环挑取目标菌落,在 JFM II 固体培养基平板上划线,连续划折线 3 次,在电镜上检测得到纯种为止,斜面接种培养后冷藏。

1.2.2 产氧化除锰活性物质微生物的筛选及扩大培养。将分离得到的目标菌落接种在 JFM II 固体培养基中,27 ℃ 条件下隔水式培养箱培养 10 d。查看菌落所呈现的颜色,根据 Mn(II) 发生氧化出现的褐色菌落颜色的深浅程度加以初步确认该菌株对 Mn(II) 的氧化性能。用过硫酸法和 TMPD 法测定其中锰,过硫酸法结果呈红色且 TMPD 法结果呈蓝色的菌落具有氧化二价锰成为四价锰的能力^[11]。从 JFM II 固体培养基中挑取 6 个典型氧化菌接入 PYCM 液体培养基进行摇瓶培养 7 d,每天投加 50% PYCM 液体培养基,连续投加 3 d 增加菌液量待用。

1.2.3 废水过滤池的工程应用。农村红薯加工一般以村一级的规模集中加工,废水相对比较集中,小型的生物过滤池可以达到去除废水中锰的要求。滤池面积为 2.4 m×3.6 m,滤层厚度为 600 mm,滤料采用 0.6 ~ 1.2 mm 石英砂。将菌种扩大培养液注入滤池,加水浸没整个砂层表面,菌液浸泡砂层 24 h。然后放出菌液置于容器内待用,砂层晾干 24 h,如此反复 3 次,使菌种着床在石英砂表面。

2 结果与分析

2.1 红薯碎浆清洗次数与清洗废液锰含量的变化关系 鲜红薯经破碎打浆后,需清洗 5 次,每次清洗后需要及时排放上层废水。浆液上层废水中二价锰离子的含量较高,锰的含量随着清洗次数的增加而减小(图 1)。随着淀粉纯度的增加、颜色的纯化而结束清洗。最后的清洗液废水的锰含量 <0.1 mg/L,可以直接排放。5 次的废水集中存放,便于统一处理。

2.2 高水位废水一次性排放各时段锰含量变化 高水位废水一次性排放是把一次生产的所有废水集中起来排放到废液滤池中,在滤池中集中盛放数天,然后一次性把废液池中的废水排放。由图 2 可知,锰氧化细菌主要分布在砂层表面的 10 cm 内,一次性排放的前 15 min,石英砂滤层的吸附作用排放出的废水锰含量比未经过滤层的原废水含量要低,接近滤层顶部的废水锰含量最低。滤层层面上部的废水经过滤层的微生物过滤,锰含量比较稳定,锰去除率比较理想,但未达到滤层表面的最低含量,说明锰的去除与微生物作用的时间关系相关。

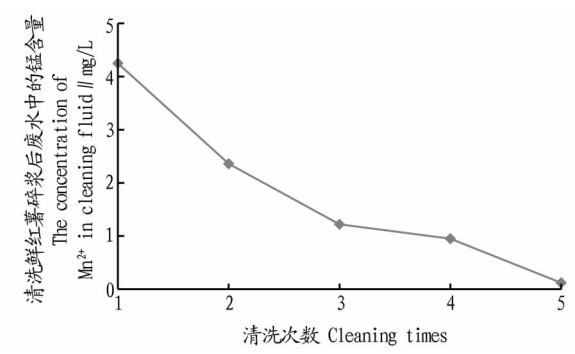


图 1 每次清洗液的锰离子浓度和清洗次数的关系
Fig.1 The relationship between the concentration of Mn^{2+} in cleaning fluid and cleaning time

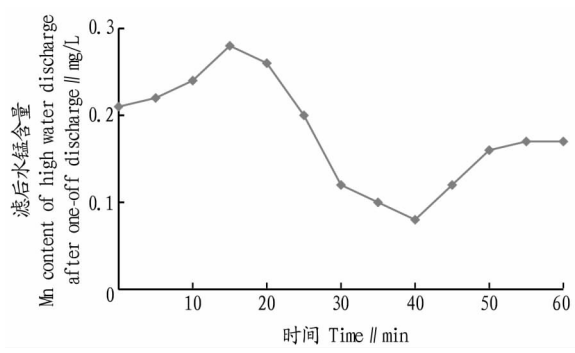


图 2 高水位废水一次性排放各时段锰含量变化
Fig.2 The change of Mn content of high water discharge after one-off discharge at each stage

2.3 高水位废水连续排放时出水锰浓度与排放出时间的关系 受废水滤池容积的影响,2 次生产周期期间产生的废水量是相对稳定的。2 次生产周期的废水必须及时处理。滤池的出水速率和周期期间的排放次数以及滤池的水量成反比,滤池的出水率越大,周期期间的处理次数越多,滤池每次的处理量越小,相对来说处理效果越好。高水位废水连续排放时废水的水位始终维持在高位,控制进水与出水阀门保持水位,出水锰含量与排放时间的关系见图 3。高水位排放时滤层表面的溶解氧相对较低,出水锰含量虽然恒定,但出水锰浓度较高。

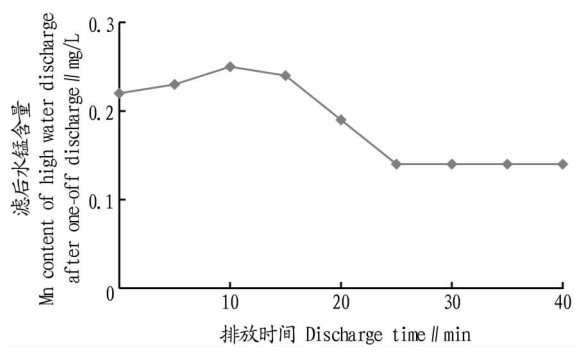


图 3 高水位废水连续排放时出水锰浓度与排放出时间的关系
Fig.3 The relationship between the concentration of Mn^{2+} in cleaning fluid of high water discharge after continuous continuous discharge and discharge time

2.4 低水位废水连续不间断排放时出水锰含量与排放时间的关系 连续不间断排放是指开启一定大小的滤池出水阀

门,在生产期间控制这个开闭度,保持一定的出水速率。同样,废水进水也保持这个速率,从而达到进水和出水的平衡,在废水处理过程中保持滤池的水位稳定。由图 4 可知,前 20 min 出水锰含量相对稳定,在 0.22 ~ 0.26 mg/L。这部分排出来的水是滤层下面 20 cm 的水,至滤层表面排出来的水锰含量达到最低(0.09 mg/L)。控制滤速和进水量,出水和进水达到平衡,出水锰的含量始终保持在最低(0.09 mg/L),即最佳工艺条件。

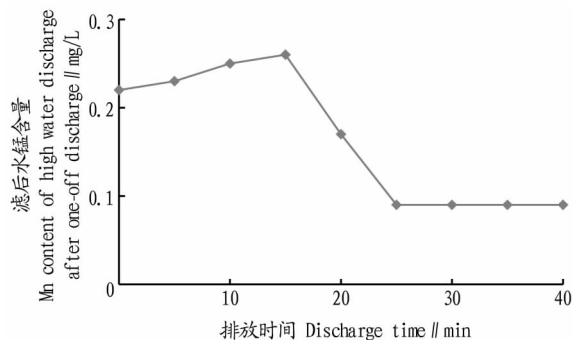


图 4 低水位废水连续不间断排放时出水锰含量与排放时间的关系

Fig.4 The relationship between the concentration of Mn^{2+} in cleaning fluid of low water discharge after continuous continuous discharge and discharge time

3 结论

从鲜红薯碎浆中分离得到的锰氧化细菌对鲜红薯生产淀粉产生的含锰废水具有很好的去除效果。锰氧化细菌主

要分布在滤层表面的 20 cm 左右,从表面往下层微生物浓度依次减小。微生物去除废水中的锰离子与废水在滤池的有效部位停留时间具有很大的正相关。连续排放去除废水中的锰离子比一次性排放的去除效果更佳。滤池水位的高低与锰去除效果相关,最佳的去除方法是水位稍超过滤层,低流速的连续排放去除效果最佳,出水锰含量始终小于 0.1 mg/L,达到地表水环境质量合格标准。

参考文献

- [1] 张松树,刘兰服.河北省甘薯发展优势及产业化对策[J].河北农业科学,2004,8(1):86-88.
- [2] 方降龙,海子彬,谢显传,等.农村红薯淀粉低污染生产模式探讨[J].现代农业科技,2014(18):213-214.
- [3] 孙艳丽,李庆鹏,孙君茂.鲜甘薯淀粉加工工艺现状分析及其建议[J].中国食物与营养,2009(4):25-27.
- [4] 李萌茵,张金民,李渊华.红薯淀粉废水的应用研究[J].农业科技通讯,2015(7):162-164.
- [5] 陈蒙亮,王鹤立.地下水除铁除锰技术研究进展[J].西南给排水,2012(1):40-45.
- [6] 赵晗,许文娟,郝莹,等.环境中耐锰细菌的筛选鉴定及除锰性能研究[J].环境与健康杂志,2016,33(4):303-307.
- [7] HALLBERG K B, JOHNSON D B. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors [J]. Sci Total Environ, 2005, 338(1/2):115-124.
- [8] 国际水协会第五届世界水大会筹备委员会.生物固锰除锰机理与工程技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2005:108-112.
- [9] 鲍志戎,孙书菊,王国彦,等.自来水厂除锰滤砂的催化活性分析[J].环境科学,1997,18(1):39-42.
- [10] 诸葛健,王正祥.工业微生物实验技术手册[M].北京:中国轻工业出版社,1994.
- [11] 东秀珠,蔡妙英.常见细菌系统鉴定手册[M].北京:科学出版社,2001.

(上接第 63 页)

COD、DIP、DIN 空间分布相似,岛屿周边及岛屿之间浓度较高,而在海域开阔处浓度较低,究其原因,主要受养殖活动和水体交换能力的影响。除广鹿岛周边海域是较清洁外,长海整体属于清洁海域,长海大部分海域未出现富营养化,只在广鹿岛、大长山岛、乌蟒岛、海洋岛邻近海域出现轻度富营养化,其中高值出现在广鹿岛西部海域。

研究海域东北部 DIN 浓度和富营养化指数出现高值,分析是受空间插值影响。海洋环境数据常具有样本量不充分、时间空间变异性强等特点,给准确的空间插值带来了挑战,针对上述海洋数据特点,需加强 GIS 的空间分析技术研究力度和实际应用。

参考文献

- [1] 俞金国,张瑞霞,王丽华.制约长海县可持续发展的机制及应对策略研究[J].海洋开发与管理,2011,28(1):72-75.
- [2] 长海县统计局.长海统计年鉴[M].长海:长海县统计局,2000-2007.
- [3] 赵振强,王军.长海县国民经济和社会发展统计手册[Z].长海县统计局,2005.
- [4] 郑莉,张进.长山群岛周边海域水质监测分析[J].水产科学,2000,19

(3):33-34.

- [5] 纪惠敏.长海县环境质量评价及环境质量变化原因分析[J].环境保护与循环经济,2008,28(3):45-48.
- [6] 李洪波,梁玉波,袁秀堂,等.辽宁长海县海域营养状况季节分析与评价[J].海洋环境科学,2010,29(5):689-692.
- [7] 卜志国,高晓慧,李忠强.基于 GIS 的海洋生态环境监测数据分析评价系统研究[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2012,42(1/2):36-40.
- [8] 王立华,李继龙,葛常水,等.利用 GIS 技术进行海洋环境质量评价的研究[J].海洋环境科学,2003,22(4):44-48.
- [9] 赵冬至,赵玲,张丰收.基于 GIS 的海洋环境质量评价图编制[J].海洋环境科学,1998,17(3):67-71.
- [10] 长海县政府.长海县情简介[EB/OL]. [2018-01-26]. <http://www.changhai.dl.gov.cn/details/index/tid/509058.html>.
- [11] 黄备,魏娜,孟伟杰,等.基于压力-状态-响应模型的辽宁省长海海域海洋生物多样性评价[J].生物多样性,2016,24(1):48-54.
- [12] 鲍永恩,黄水光.海洋环境质量评价刍议[J].海洋环境科学,1996(3):1-9.
- [13] 高红杰,郑利杰,嵇晓燕,等.典型城市地表水质综合评价方法研究[J].中国环境监测,2017,33(2):55-60.
- [14] 徐勇,曲克明,赵俊,等.渤海中部海区水域夏季环境质量综合评价[J].渔业科学进展,2017,38(2):8-15.
- [15] 黄亚楠,吴孟孟.富营养化指数法在中国近岸海域的应用[J].海洋环境科学,2016,35(2):316-320.