

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.13.012

藻菌共生系统强化处理榨菜废水尾水的效能

杨丽丽^{1,2}, 陈文婷³, 陈泓位^{1,2}, 陈少炜^{1,2}, 付国楷^{1,2}

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 3. 湖北省交通规划设计院股份有限公司, 湖北 武汉 430051)

摘要: 针对榨菜废水尾水高盐度、高氮磷污染物的特点,以及现有处理技术存在的问题,对比研究了生物膜法、固定化小球藻以及藻菌共生系统对榨菜废水尾水的处理效能。对于有机物,生物膜法的处理效果最佳,藻菌共生系统次之,COD去除率分别为92.18%、83.10%;固定化小球藻的处理效果最差,出水COD浓度比进水增加了78.44%。对于氮、磷污染物,藻菌共生系统的处理效果最好, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率都达到了100%;固定化小球藻的处理效果次之, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率分别为100%、99.95%、96.70%;生物膜法的处理效果最差, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率分别为48.06%、62.80%、10.69%。可见,藻菌共生系统既具有生物膜法高效去除有机物的优点,又具有固定化小球藻高效脱氮除磷的优点,为榨菜废水尾水处理提供了一种高效可行的方法。

关键词: 榨菜废水尾水; 生物膜法; 固定化小球藻; 藻菌共生系统

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)13-0073-06

Performance of Microalgae-Bacteria Symbiotic System for Enhanced Treatment of Tailwater from Mustard Tuber Wastewater Treatment Plants

YANG Li-li^{1,2}, CHEN Wen-ting³, CHEN Hong-wei^{1,2}, CHEN Shao-wei^{1,2}, FU Guo-kai^{1,2}

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
2. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 3. Hubei Communications Planning and Design Institute Co. Ltd., Wuhan 430051, China)

Abstract: Targeting the high salinity, nitrogen, and phosphorus pollutants present in the tailwater from mustard tuber wastewater treatment plants, as well as the challenges associated with existing treatment technologies, this study aimed to investigate the treatment efficiency of biofilm process, immobilized *Chlorella*, and microalgae-bacteria symbiotic system on the tailwater from a mustard tuber wastewater treatment plant. The biofilm process demonstrated the most effective treatment for organic matter, with COD removal rate of 92.18%, followed by the microalgae-bacteria symbiotic system at 83.10%. Conversely, the immobilized *Chlorella* exhibited the least favorable treatment efficiency, resulting in a significant increase of 78.44% in effluent COD. In terms of nitrogen and phosphorus pollutants, the microalgae-bacteria symbiotic system proved to be highly effective, achieving 100% removal rate for $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN, and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. The second treatment performance of immobilized *Chlorella*

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2023TIAD-KPX0085)

通信作者: 付国楷 E-mail: fuguokai@163.com

was observed, with NH_4^+-N , TN, and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ removal rates of 100%, 99.95% and 96.70%, respectively. The treatment performance of biofilm process was the worst, with removal rates of NH_4^+-N , TN, and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ at 48.06%, 62.80%, and 10.69% respectively. It was evident that the microalgae-bacteria symbiotic system not only offered the advantages of the biofilm process for efficient removal of organic matter, but also provided the benefits of immobilized *Chlorella* for effective elimination of nitrogen and phosphorus. This presented an efficient and viable approach for treating tailwater from mustard tuber wastewater treatment plants.

Key words: tailwater from mustard tuber wastewater treatment plants; biofilm process; immobilized *Chlorella*; microalgae-bacteria symbiotic system

重庆三峡库区榨菜生产产业距今已有100多年的历史,生产过程中会产生大量的榨菜废水,这给三峡水库的水环境保护带来了极大的挑战。榨菜企业污水处理系统排放的榨菜废水尾水需达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级排放标准,尾水中COD、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度分别为390~410、70~75、30~35、20~22 mg/L, TDS为15~25 g/L,其中的氮、磷浓度和盐度依然较高,若将尾水直接排入自然水体会对水环境造成严重的危害,因此有必要对其做进一步处理。

在污水处理中,生物法因经济高效、环境友好等优点被广泛应用。但是生物法脱氮除磷需要同时满足好氧和厌氧环境,且要精准控制溶解氧(DO)梯度,增加了曝气能耗,使得操作难度加大。另外研究表明,过高的盐度会降低微生物活性^[1],导致细菌胞浆分离,污泥絮体结构被破坏,部分不耐盐微生物死亡^[2-3],严重影响生物处理效果^[4]。

由微藻和细菌组成的藻菌共生技术近年来受到了广泛关注^[5-6],其主要原理为利用微藻的光合作用产生氧气,为异养细菌降解有机污染物供氧,同时细菌的代谢产物和呼吸作用产生的 CO_2 又可以被微藻吸收。藻菌共生技术可省去曝气装置,降低污水处理能耗,提高污染物去除率,具有低成本、低能耗和高效能的特点^[7]。针对榨菜废水尾水难处理、处理成本高、处理不彻底的问题,笔者拟采用固定化藻菌共生技术对其进行处理,以期对榨菜废水尾水的强化处理提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验用水

榨菜废水尾水取自重庆涪陵某榨菜废水处理厂二沉池,采用已灭菌的聚乙烯桶取回。实验前,

为除去废水中的大颗粒物等,对榨菜废水尾水进行离心处理(4 800 r/min, 10 min),再在121 °C下高压灭菌30 min。经上述预处理后,榨菜废水尾水水质如下:COD为(430±8) mg/L, NO_3^--N 为(33.0±2) mg/L, NH_4^+-N 为(70±0.8) mg/L, $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 为(20±0.5) mg/L, DO为(1.8±0.4) mg/L, TDS为(15±0.2) g/L, pH为7.34±0.01。

1.2 接种污泥

接种污泥取自重庆涪陵某榨菜废水处理厂二沉池,浓度约为4 000 mg/L,在实验室分别采用好氧曝气培养和厌氧培养,培养用水为榨菜废水尾水。

1.3 固定化微藻

实验用藻种为普通小球藻(FACHB-26),购自武汉中科院水生生物研究所。采用BG11培养基培养微藻,培养期间平均光照度为2 000 lx,光暗时长比为12:12。收集对数生长期的微藻细胞,在4 °C下以8 000 r/min离心10 min,并用无菌超纯水洗涤3次。将收集到的纯净的小球藻微藻和高温灭菌后的海藻酸钠溶液(质量分数为4%)混合均匀,静置4 h,待混合溶液中的气泡完全消失后,用注射器向混合液滴入氯化钙溶液(质量分数为2%),使海藻酸钠藻珠在氯化钙溶液中固化12 h。待藻珠固化完全后,使用去离子水冲洗3次。

1.4 实验装置及方法

实验装置如图1所示,主体部分为透明的圆柱体(高为10 cm,内径为8 cm)。在距离圆柱体底部2 cm的地方设有3个三角形的支撑,用以支撑圆形透明挡板,挡板厚度为0.5 cm,均匀地分布着直径为4 mm的圆孔。透明挡板可以用来阻挡因产氧过高而漂浮起来的固定化小球藻,同时不会隔绝体系内气体交换及光照。在圆柱体顶部还有一个直径为10

cm的圆形透明盖板,该盖板中心及周边有两个小孔,中心小孔用来固定挂满生物膜的碳刷。整个实验过程中使用灯带缠绕在反应器外部为小球藻提供所需光照。

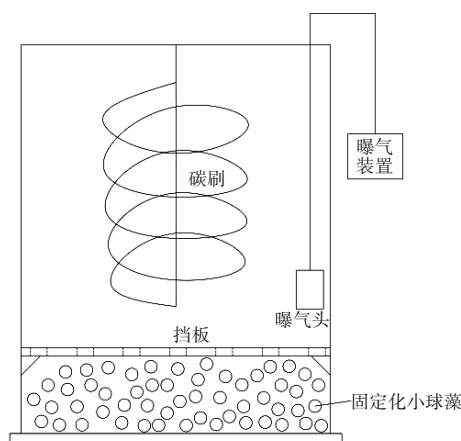


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematics of the experimental device

取10 mL厌氧培养污泥加入反应器,使其附着在碳刷上,待生物膜稳定后再接种10 mL好氧培养污泥。将该碳刷放在榨菜废水尾水中,采用序批式模式培养,当出水各指标连续3个周期均保持稳定后,认为挂膜成功。

在3个圆柱形光生物反应器中分别放入挂膜成功的碳刷、固定化小球藻以及同时放入碳刷和固定化小球藻,加入500 mL榨菜废水尾水,在只放碳刷的反应器内设置曝气装置,采用气体流量计调节曝气量,控制体系内DO浓度维持在3~4 mg/L,监测运行过程中3组反应器内的污染物浓度,对比藻、菌和藻菌共生系统对榨菜废水尾水的处理效果。

实验过程中全天保持光照,平均光照度为5 000 lx,小球藻投加量为0.1 g/L,实验用水盐度为(15±1) g/L,实验温度如无特殊说明均为(25±1) °C,实验采用序批式运行方式,水力停留时间为72 h。

1.5 分析项目与方法

COD采用便携式分光光度计测定;盐度采用电导率仪测定;DO浓度采用哈希HQ30D便携式溶解氧仪测定;pH采用便携式pH计检测;氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、总氮、磷酸盐等指标采用国家标准方法测定。

2 结果与分析

2.1 COD去除效果

生物膜、小球藻以及藻菌共生系统对榨菜废水

尾水中COD的去除效果如图2所示。由图2(a)可知,在生物膜系统中,COD浓度在前60 h内逐渐下降,在60~72 h内基本趋于稳定,说明此时尾水中剩余的COD为难降解有机物,不易为微生物所利用。实验结束时,COD浓度从初始的422 mg/L降至33 mg/L,去除率达到92.18%,去除效果较好,说明接种的污泥活性很高,能很好地适应榨菜废水尾水并高效去除其中的有机物。

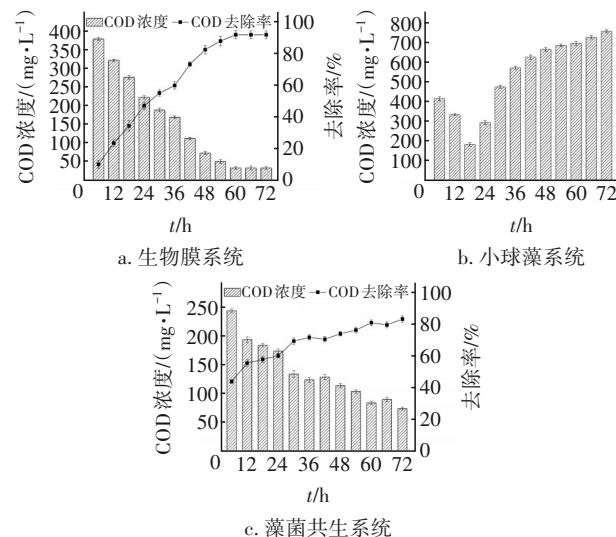


图2 生物膜、小球藻以及藻菌共生系统对COD的去除效果

Fig.2 COD removal effect by biofilm, *Chlorella* and microalgae-bacteria symbiotic system

由图2(b)可知,在小球藻系统中,COD浓度先下降后上升,在实验结束时,COD浓度由初始的422 mg/L升至753 mg/L。COD浓度先降低的原因可能是,在小球藻刚接种到榨菜废水尾水中时,代谢方式为混合营养代谢^[8],即自养代谢和异养代谢同时存在,异养代谢会消耗尾水中的有机物;随着运行时间的延长,COD浓度逐渐增加,这是因为在小球藻无法进一步去除榨菜废水尾水中的COD时,小球藻开始以自养代谢为主,自养代谢会产生有机物,导致COD浓度逐渐升高。

由图2(c)可知,在藻菌共生系统中,COD整体去除速率随着反应时间先快后慢,在前12 h内,COD浓度由初始的422 mg/L迅速降至193 mg/L,去除率达到54.26%;在12~72 h内,COD浓度缓慢下降,最终系统对COD的去除率为83.10%。后期COD去除速率下降的原因可能是,体系内小球藻产氧量过高(测得48 h时DO浓度为6.21 mg/L),过高的溶解氧会抑制细菌对有机物的利用。藻菌共生系统对

COD的去除效果比生物膜系统要差、比小球藻系统要好,说明在藻菌共生系统中,有机物主要是由异养微生物去除。

2.2 脱氮效果

生物膜、小球藻以及藻菌共生系统对榨菜废水尾水中氮的去除效果如图3所示。

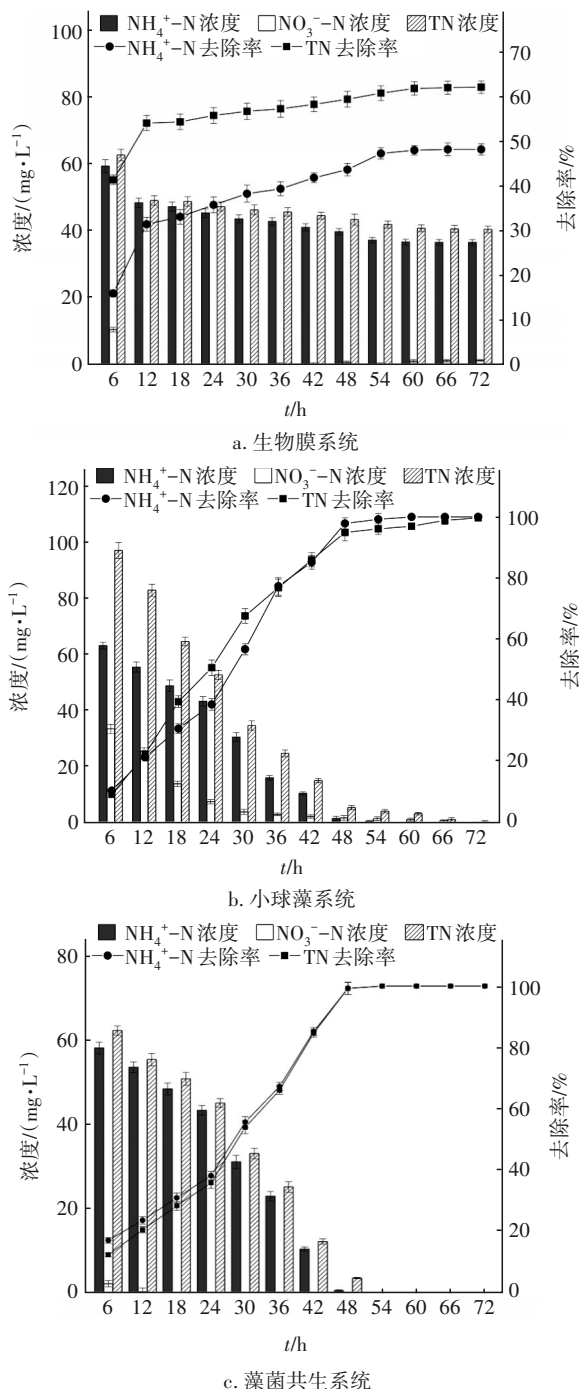


图3 生物膜、小球藻以及藻菌共生系统的脱氮效果

Fig.3 Nitrogen removal effect by biofilm, *Chlorella* and microalgae-bacteria symbiotic system

由图3(a)可知,在最初12 h内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度由初始的70.60 mg/L显著下降至48.39 mg/L,去除率为31.46%;在12~60 h内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率开始下降,60 h后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度趋于稳定,实验结束时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达到48.06%,这表明硝化反应主要发生在实验前期。实验前期进行的硝化反应会产生 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,但是系统中几乎未检测到,说明反硝化反应十分高效,异养反硝化菌活性很高,与硝化菌产生竞争,从而降低了硝化反应速率。另外,在前12 h内 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度迅速降为0,在12~36 h内系统中未检测到 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,在48 h后系统中逐渐出现了少量的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,实验结束时 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为1.25 mg/L。在实验前期,榨菜废水尾水中DO浓度较低,且有机物含量丰富,为反硝化菌提供了良好的生长环境,反硝化效果很好,之后系统中的DO浓度随着曝气而逐渐升高,维持在3~4 mg/L,并且随着反应的进行,有机物含量逐渐减少,反硝化反应受到了一定的影响,故开始出现少量 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。从图3(a)可以看出,系统中的TN以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主,在前12 h内TN浓度迅速降低,随后去除速率减缓,到实验结束时TN去除率为62.80%。

由图3(b)可知,小球藻系统中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度在前48 h内几乎呈直线下降的趋势,由初始的70.50 mg/L降至1.51 mg/L,至第60小时系统中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 已经完全去除,即固定化小球藻对榨菜废水尾水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率可达到100%。系统中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除过程可分为先慢后快再慢三个阶段,在0~12 h内 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除速率较慢,仅由初始的34.49 mg/L降至29.48 mg/L,而12~24 h内 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度陡降至4.25 mg/L,随后 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度缓慢降低,最终系统对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率为99.86%。当同时存在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 两种形态的氮时,藻类优先利用 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,直到大部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被去除,藻类才开始吸收 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ^[9]。然而,在本次实验中固定化小球藻可以同时吸收 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,这和以往研究得到的结果有所差异。此外,固定化小球藻对榨菜废水尾水中TN的去除率高达99.95%,远远优于生物膜法。

由图3(c)可知,在前48 h内,菌藻共生系统对各类形态氮的去除率均可达到100%。其中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TN的去除速率基本相同, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度在前6 h内由初始值33 mg/L迅速下降至2.15 mg/L,12 h之后

NO_3^- -N 浓度降为0,表明藻菌共生系统对氮的去除效果非常好。

在实验过程中,3个系统均未检测到 NO_2^- -N。藻菌共生系统的脱氮效果最好,固定化小球藻系统次之,生物膜系统的脱氮效果最差。在藻菌共生系统中,小球藻和细菌协同共生,可以弥补生物膜法对榨菜废水尾水中氮去除不佳的短板,并且两者的互利共生使得系统的脱氮效果优于小球藻系统。

2.3 除磷效果

生物膜、小球藻以及藻菌共生系统对榨菜废水尾水中磷的去除效果如图4所示。由图4(a)可知,生物膜系统中的 PO_4^{3-} -P浓度先降后升,最后趋于稳定。 PO_4^{3-} -P在前24 h内由初始值20.30 mg/L降至15.06 mg/L,在24~48 h内又上升至18.13 mg/L,到实验结束时, PO_4^{3-} -P去除率仅为10.69%,表明生物膜法对榨菜废水尾水中 PO_4^{3-} -P的去除效果很差。这可能是由于活性污泥中细菌在反应前期过度吸收磷,随后由于系统中有机物的缺乏而发生内源性呼吸,将部分磷释放到水体中。

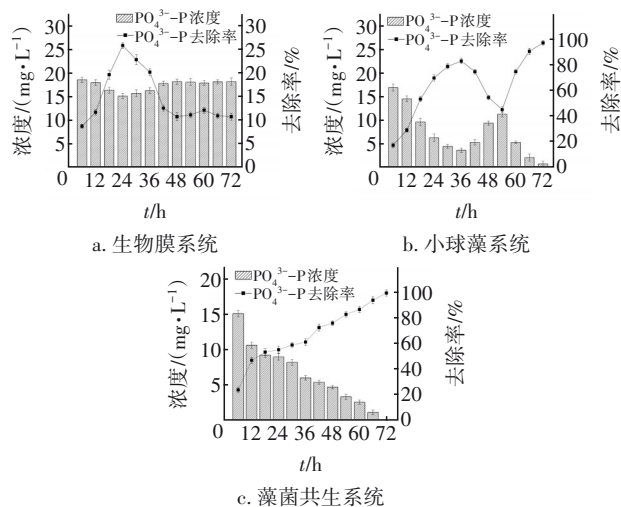


图4 生物膜法、小球藻以及藻菌共生系统对 PO_4^{3-} -P的去除效果

Fig.4 PO_4^{3-} -P removal effect by biofilm, *Chlorella* and microalgae-bacteria symbiotic system

由图4(b)可知,小球藻系统中的 PO_4^{3-} -P浓度呈先下降后上升再下降的趋势,在前36 h内由初始值20.30 mg/L降至3.55 mg/L,在36~60 h时回升至11.22 mg/L,随后 PO_4^{3-} -P浓度再次下降,实验结束时 PO_4^{3-} -P浓度为0.67 mg/L,去除率高达96.70%。 PO_4^{3-} -P浓度升高的原因可能是, PO_4^{3-} -P首先会被快速吸附到藻细胞表面,然后被藻细胞缓慢消耗,

在表面吸附的 PO_4^{3-} -P与周围的尾水达到平衡的过程中,有些藻细胞又被释放到系统中^[8];也可能是因为,小球藻过度增殖,导致部分藻细胞死亡裂解,释放出 PO_4^{3-} -P。接着 PO_4^{3-} -P再下降的原因可能是,藻类生长引起系统pH的升高,测得出水pH为9.04,因此实验后期尾水中 PO_4^{3-} -P去除的主要机制是磷酸盐沉淀。

由图4(c)可知,在藻菌共生系统中, PO_4^{3-} -P浓度不断下降,去除情况明显呈现三段式,在前12 h内 PO_4^{3-} -P浓度迅速下降,由初始值20.30 mg/L降至10.73 mg/L,去除率达到47.14%;在12~36 h内 PO_4^{3-} -P浓度缓慢下降;36 h后 PO_4^{3-} -P去除速率又开始增大,最终出水 PO_4^{3-} -P浓度降为0。 PO_4^{3-} -P在前12 h内迅速降低的原因可能是由于海藻酸钠的吸附作用;而后 PO_4^{3-} -P去除速率减慢的原因可能是,小球藻会优先利用海藻酸钠吸附的 PO_4^{3-} -P,再消耗尾水中的 PO_4^{3-} -P,这与Li等人^[10]和Zhu等人^[11]的研究结果类似;36 h后 PO_4^{3-} -P去除速率又增大,也是由于藻类生长引起系统pH升高所致。在本实验中, PO_4^{3-} -P的去除率达到了100%,去除效果优于小球藻系统,且实验过程中没有出现 PO_4^{3-} -P反弹的情况,这是藻菌共同作用的结果。

在除磷方面,藻菌共生系统的效果最好,小球藻系统次之,生物膜系统最差。藻菌共生系统对榨菜废水尾水中磷的去除分为两方面,一方面是固定化小球藻对磷的吸附、固定作用;另一方面是细菌和小球藻的协同共生作用,细菌和小球藻在反应过程中会向系统中释放磷酸酶等胞外酶,其主要作用是将大分子有机物水解为 CO_2 、 H_2O 、小分子有机酸等物质,通过细胞膜被细菌和微藻细胞利用,而细菌在利用这些物质生长的同时产生 CO_2 、无机盐以及生长因子,进而促进藻细胞生长^[12-13]。

3 结论

① 分别采用生物膜、固定化小球藻以及藻菌共生系统处理高氮磷、高盐度、低有机物的榨菜废水尾水,从有机物的去除情况来看,生物膜系统的处理效果最佳,COD去除率达到92.18%;藻菌共生系统次之,COD去除率为83.10%;固定化小球藻系统的处理效果最差,实验结束时出水COD浓度比初始值增加了78.44%。

② 从氮、磷污染物的去除情况来看,藻菌共

生系统的效果最好, NH_4^+-N 、 TN 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 去除率都达到了 100%; 固定化小球藻系统的去除效果次之, NH_4^+-N 、 TN 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 去除率分别为 100%、99.95%、96.70%; 生物膜系统的去除效果最差, NH_4^+-N 、 TN 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 去除率分别为 48.06%、62.80%、10.69%。

③ 藻菌共生系统对榨菜废水尾水的综合处理能力优于单独生物膜系统和小球藻系统, 其能够充分发挥细菌和微藻两者的优点, 为榨菜废水尾水的处理开辟了有效的新途径。

参考文献:

- [1] ZHAO Y Y, PARK H D, PARK J H, *et al.* Effect of different salinity adaptation on the performance and microbial community in a sequencing batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 808-816.
- [2] HONG J M, LI W B, LIN B, *et al.* Deciphering the effect of salinity on the performance of submerged membrane bioreactor for aquaculture of bacterial community [J]. *Desalination*, 2013, 316: 23-30.
- [3] WILSON L P, LOETSCHER L H, SHARVELLE S E, *et al.* Microbial community acclimation enhances waste hydrolysis rates under elevated ammonia and salinity conditions [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 15-22.
- [4] WANG Z C, GAO M C, SHE Z L, *et al.* Effects of salinity on performance, extracellular polymeric substances and microbial community of an aerobic granular sequencing batch reactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 144: 223-231.
- [5] KARYA N G A I, VAN DER STEEN N P, LENS P N L. Photo-oxygenation to support nitrification in an algal-bacterial consortium treating artificial wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 134: 244-250.
- [6] TANG C C, ZUO W, TIAN Y, *et al.* Effect of aeration rate on performance and stability of algal-bacterial symbiosis system to treat domestic wastewater in sequencing batch reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 222: 156-164.
- [7] GONÇALVES A L, PIRES J C M, SIMÕES M. Wastewater polishing by consortia of *Chlorella vulgaris* and activated sludge native bacteria [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 133: 348-357.
- [8] YAO B, XI B D, HU C M, *et al.* A model and experimental study of phosphate uptake kinetics in algae: considering surface adsorption and P-stress [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23 (2): 189-198.
- [9] SILVA N F P, GONCALVES A L, MOREIRA F C, *et al.* Towards sustainable microalgal biomass production by phycoremediation of a synthetic wastewater: a kinetic study [J]. *Algal Research*, 2015, 11: 350-358.
- [10] LI X, HU H Y, GAN K, *et al.* Growth and nutrient removal properties of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. LX1 under different kinds of nitrogen sources [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(4): 379-381.
- [11] ZHU L D, WANG Z M, SHU Q, *et al.* Nutrient removal and biodiesel production by integration of freshwater algae cultivation with piggery wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4294-4302.
- [12] WANG L, LIU J L, ZHAO Q Y, *et al.* Comparative study of wastewater treatment and nutrient recycle via activated sludge, microalgae and combination systems [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 1-5.
- [13] LIN W, ZHOU M J. Effect of marine bacteria on harmful algal blooms [J]. *Marine Science*, 2001, 25 (3): 34-38.

作者简介: 杨丽丽(1995-), 女, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事水处理技术与水污染控制研究。

E-mail: 250610936@qq.com

收稿日期: 2023-06-20

修回日期: 2023-08-16

(编辑: 刘贵春)