

三种胡椒脱皮方式污水水质指标比较分析

林玉钦¹, 陶锐², 邓浩^{3,4}, 刘建卓¹, 韩明喜¹, 冯建成¹, 张容鹄^{3,4}

(1. 海南大学热带生物资源教育部重点实验室, 海南海口 570228) (2. 海南海垦胡椒产业股份有限公司, 海南海口 571126) (3. 海南省农业科学院农产品加工设计研究所, 海南海口 571100) (4. 海南省热带果蔬冷链研究重点实验室, 海南海口 571100)

摘要:以海南文昌胡椒鲜果为原料, 对传统水沤法(A)、微生物酶法(B)和冷冻机械脱皮法(C)等三种不同的脱皮方法产生的污水中6个水质综合性指标(COD, BOD₅, pH, 氨氮, TN和TP)进行了测定和比较, 并对所得白胡椒品质进行对比分析。结果显示: 三种脱皮方式所产污水水质指标差异很大, COD值为 $742.31 \pm 23.82 \sim 1.89 \times 10^4 \pm 332.90$ mg/L, BOD₅值为 $445.54 \pm 23.68 \sim 9.21 \times 10^3 \pm 130.13$ mg/L, pH为 $5.03 \pm 0.05 \sim 7.44 \pm 0.06$, 氨氮值为 $59.88 \pm 4.56 \sim 164.47 \pm 8.85$ mg/L, TN为 $101.23 \pm 18.73 \sim 499.02 \pm 27.59$ mg/L, TP为 $17.78 \pm 0.44 \sim 41.92 \pm 2.95$ mg/L, 均为劣V类水; 污水的污染程度依次是A样污水>B样污水>C样污水; 三种不同的脱皮方法污水BOD₅/COD均大于0.4, BOD₅/TN均大于4.00, BOD₅/TP均大于25, 表明胡椒脱皮污水可生化性较好, 脱皮污水反硝化作用中碳源含量充足, 污水水质满足生物除磷需求。污水处理技术可考虑多种生化处理技术合理组合。微生物酶法脱皮所得白胡椒品质最优, 而冷冻机械法脱皮时间最短。为实现胡椒提质增效和产业化发展, 传统的水沤法脱皮必须加速淘汰, 寻求机械脱皮法和微生物酶法相结合的新型加工方法。

关键词: 胡椒; 脱皮; 污水水质指标; 品质; 对比分析

文章编号: 1673-9078(2019)03-140-147

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.3.022

Comparative Analysis of Quality Indicators of Sewage Water from Pepper

Prepared by Three kinds of Peeling Methods

LIN Yu-qin¹, TAO Rui², DENG Hao^{3,4}, LIU Jian-zhuo¹, HAN Ming-xi¹, FENG Jian-cheng¹, ZHANG Rong-hu^{3,4}

(1.Key Laboratory of Tropical Biological Resources of Ministry of Education, Hainan University, Haikou 570228, China)(2.Hainan State Farm Pepper Industry Co. Ltd., Haikou 571126, China)

(3.Institute of Processing & Design of Agroproducts, Hainan Academy of Agricultural Science, Haikou 571100, China)

(4.Hainan Tropical Fruit and Vegetable Cold-chain Key Laboratory, Haikou 571100, China)

Abstract: Hainan Wenchang green pepper were used as raw material. Six water quality indicators (COD, BOD₅, pH, ammonia nitrogen, TN and TP) in sewage from traditional water retting (A), microbial enzyme (B) and frozen mechanical peeling (C), were measured and compared. The qualities of white pepper were compared and analyzed. The results showed that the water quality indicators by three kinds of peeling methods had great difference. COD value ranged from 742.31 ± 23.82 to $1.89 \times 10^4 \pm 332.90$ mg/L, BOD₅ value from 445.54 ± 23.68 to $9.21 \times 10^3 \pm 130.13$ mg/L, pH from 5.03 ± 0.05 to 7.44 ± 0.06 , ammonia nitrogen value from 59.88 ± 4.56 to 164.47 ± 8.85 mg/L, TN value from 101.23 ± 18.73 to 499.02 ± 27.59 mg/L, TP from 17.78 ± 0.44 to 41.92 ± 2.95 mg/L. These were V water. The order of the pollution degree of the wastewater was A sample sewage > B sample sewage > C sample sewage. The BOD₅/COD of three kinds of peeling sewage was bigger than the 0.4. BOD₅/TN was greater than the 4.00. BOD₅/TP was greater than 25. These indicated that the pepper desquamate sewage could be better biochemical, the carbon source content of the denitrification of the peeling sewage was sufficient, and the sewage water quality met the biological phosphorus removal demand. Wastewater treatment technology can be considered in a reasonable combination of various biochemical treatment technologies. The quality of white pepper obtained by microbial enzyme was the best and the time of frozen mechanical peeling was the shortest. In order to improve the quality and industrialization of pepper, the traditional water-retting peeling must be obsoleted and the new

收稿日期: 2018-11-16

基金项目: 海口市重点科技计划项目(2017014); 海南省重大科技计划项目(zdkj201814); 海南省普通高等学校研究生创新科研课题(Hys2018-71)

作者简介: 林玉钦(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 生物化工

通讯作者: 冯建成(1972-), 男, 教授, 研究方向: 生物化学与分子生物学; 共同通讯作者: 张容鹄(1970-), 女, 研究员, 研究方向: 农产品加工与贮藏

processing method of mechanical peeling and microbial enzymatic combination should be developed.

Key words: pepper; peeling; wastewater composition; quality; comparative analysis

胡椒 (*Piper nigrum* L.) 是重要的热带香辛作物, 被誉为“香料之王”^[1]。海南省是我国胡椒最大种植、加工地区, 种植面积和产量分别居世界第 6 和第 5 位, 以白胡椒产品为主, 然而胡椒出口量仅占世界总出口量的 1.58%, 主要原因是白胡椒的加工技术^[2~4]落后, 异味明显。脱皮是白胡椒生产的关键工序, 传统而普遍采用的方法是水沤法^[5]。水沤法脱皮周期长 (7~15 d)、白胡椒产品外观差, 有“异臭味”, 并且浸泡后腐烂的果皮果梗严重污染河流河床等, 对生态环境破坏性大。随着技术进步, 利用微生物酶法^[6], 微生物发酵法^[7]和冷冻机械脱皮法^[8]等新方法替代传统胡椒加工方法日益受到重视, 寻求“快速、优质、节能、低污染”的胡椒脱皮环保新工艺是胡椒提质增效实现产业化发展的关键。

在胡椒脱皮过程生产过程中, 无论哪种脱皮方法, 都会产生大量的污水, 污水的产生及处理是困扰海南胡椒脱皮的难题。目前国内有关胡椒脱皮污水水质特征, 污水处理方法及再生回用可行性等方面还未见研究报道^[7,8]。污水水质数据的缺乏, 使得污水处理方案无法确定, 导致胡椒脱皮生产过程中污水排放超标, 或设计污水处理方法没有数据参考, 漫天要价造价昂贵造成资源浪费^[9,10]。胡椒在脱皮过程中所产污水总量大, 有机物含量高, 如何有效处理胡椒加工污水, 变废为宝资源化利用是海南胡椒加工产业亟待解决的新课题。

本研究以海南文昌胡椒鲜果为原料, 对 3 种不同的脱皮方法 (传统水沤法, 微生物酶法和冷冻机械脱皮法) 产生的废水中 6 个水质综合性指标 (化学需氧量 COD, 生化需氧量 BOD₅, pH, 氨氮, 总氮 TN 和总磷 TP) 进行测定和比较, 并对其所产白胡椒品质进行比较分析, 以期对胡椒脱皮新方法选择和污水处理技术优化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

新鲜成熟的胡椒购自海南省文昌市南阳农场, 除去泥沙脱梗后备用。

1.1.2 主要试剂与仪器

酒石酸钾钠、酒石酸锑钾、碘化钾、重铬酸钾、硫酸银、硫酸汞、1,10-菲咯啉、丙烯基硫脲、过硫酸

钾、四水合钼酸铵和碘化汞等均为国产分析纯试剂; 诺维信果胶裂解酶液 (活性 22500 PECTU/mL) 购于广州明耀商贸有限公司。

PHS-3C 型实验室 pH 计, 上海鹏顺科学仪器有限公司; T6 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; ZKB-1A 型手提式无油活塞真空泵、全玻璃微孔滤膜过滤器及吸滤瓶, 广东环凯微生物科技有限公司; BXM-30R 立式压力蒸汽灭菌器, 上海博迅实业有限公司; SHP-250 生化培养箱, 上海精宏有限公司; MS-3 微波消解 COD 测定仪, 郑州君翼仪器设备有限公司; 光机电一体化自适应脱皮机, 广州达桥食品设备有限公司; NS800 分光测色仪, 深圳市三恩驰科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 胡椒脱皮加工污水收集

A 样污水 (传统水沤法脱皮): 称取 1500.00±0.12 g 去梗胡椒鲜果 3 份, 分别加入自来水 2.0 L 浸泡, 每日检测胡椒脱皮情况, 待基本完全脱皮后, 收集废水。

B 样污水 (微生物酶法脱皮): 称取 1500.00±0.12 g 去梗胡椒果 3 份, 加入 5% (V/V) 酶液 2.0 L 浸泡, 每日检测胡椒脱皮情况, 待基本完全脱皮后, 收集污水。

C 样污水 (冷冻机械脱皮法): 称取 1500.00±0.12 g 去梗胡椒果 3 份, 在 -20 °C 冰箱中冷冻 4 d 后取出解冻 1 h, 用光机电一体化自适应脱皮机脱皮^[8], 再分别用 2.00 L 自来水冲洗皮籽, 收集冲刷废水。

1.2.2 水质指标检测

COD (化学需氧量) 测定采用 HJ 828-2017 重铬酸盐法。BOD₅ (五日生化需氧量) 测定采用 HJ 505-2009 稀释法。TN (总氮) 测定采用 HJ 636-2012 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。TP (总磷) 测定采用 GB 11893-89 钼酸铵分光光度法。NH₄⁺-N (氨氮) 测定参考 HJ 535-2009 纳氏试剂分光光度法。pH 测定采用 GB/T 11165-2005 实验室 pH 计法测定。

1.2.3 三种脱皮方法及其所产白胡椒品质比较

白胡椒干燥方法: 胡椒鲜果经 3 种方法脱皮后, 多次清洗干净, 胡椒粒沥干水分, 自然平铺于带孔托盘上, 经太阳光曝晒, 干燥后得白胡椒。干燥后的白胡椒按脱皮时间、脱皮率、破损率、风味、有无霉臭味、色泽、挥发油含量、胡椒碱含量及菌落总数等进行比较^[3~6]。脱皮率和破损率计算, 白胡椒色泽 L 值

的测定参照张容鹄方法^[6]。挥发油和胡椒碱含量按照国标 GB/T 7900-2008 进行测定。平行测定 3 次,取平均值。

1.2.4 数据统计分析

本实验所有数据采用软件 Origin 8.0 进行,处理采用 SPSS 18.0 对实验数据进行单因素分析,通过 Duncan's 多重比较方法进行差异显著性检验。以 $p<0.001$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 污水水质指标特征分析

2.1.1 试样的 COD 值

COD (化学需氧量) 表示废水中能被化学氧化剂氧化的还原性污染物的量。COD 值越大,说明水体受有机物的污染越严重^[11]。从表 1 可以看出,胡椒经 3 种脱皮方法所得废水 COD 均显著高于 GB 18918-2002 中三级水 COD 排放标准 (120 mg/L)。3 种脱皮废水的 COD 含量差异非常显著 ($p<0.001$),其中 A 样废水 COD 最高 ($1.89\times10^4\pm332.90$ mg/L),其次为 B 样废水 COD 也高达 $4.82\times10^3\pm91.03$ mg/L,主要原因可能是购买的商品酶液 (诺维信果胶裂解酶) 为未经纯

化的粗酶液,因而废水中除胡椒自身的有机物外,粗酶液还带入一定数量的外源有机物;而 C 样废水 COD 尽管最低,为 742.31 ± 23.82 mg/L,但仍然是 GB 18918-2002 三级水 COD 排放标准的 6 倍以上。因而 3 种胡椒脱皮方法所产废水污染量大,若未经处理直接排放将严重破坏自然水体。

2.1.2 试样的 BOD₅ 值

BOD₅ 代表五日生化需氧量,是水中有机物等需氧污染物质含量的一个综合指标。BOD₅ 值越高说明水中有机污染物质越多,污染越严重^[13]。从表 2 可以看出,胡椒经 3 种方法脱皮得污水 BOD₅ 均明显高于 GB 18918-2002 中三级水 BOD₅ 排放标准 (60 mg/L)。3 种脱皮污水的 BOD₅ 含量差异非常显著 ($p<0.001$),其中 A 样废水 BOD₅ 最高达 $9.21\times10^3\pm130.13$ mg/L,约为 B 样废水 BOD₅ 3 倍 ($3.05\times10^3\pm155.03$ mg/L);而 C 样污水 BOD₅ 尽管最低,为 445.54 ± 23.68 mg/L,但仍是 GB 18918-2002 中三级水 BOD₅ 排放标准的 7 倍以上。胡椒污水污染物来源除胡椒果皮表面附着的污染物、微生物代谢物,还有大量的胡椒果皮成分如糖类、有机酸、皂苷、黄酮、生物碱和酚类等有机物^[12],因而胡椒加工废水污染物成分复杂,必须经处理后才能排放。

表 1 样品的 COD 值

Table 1 The COD value of samples

样品	脱皮时间	滴定体积/mL			COD/(mg/L)
		1	2	3	
A 样 (10^{-2})	10 d	15.61	15.44	15.98	$1.89\times10^4\pm332.90^a$
B 样 (10^{-2})	3 d	3.99	4.08	3.93	$4.82\times10^3\pm91.03^b$
C 样 (10^{-1})	30 min	6.37	6.12	5.98	742.31 ± 23.82^c

注: (1) A 样为传统水沤法脱皮污水, B 样为微生物酶法脱皮污水, C 样为冷冻机械脱皮法污水; (2) 10^{-1} 、 10^{-2} 分别表示为稀释 10 倍、100 倍; (3) COD 数据以 $\bar{x}\pm SD$ 表示; (4) 不同字母表示经 Duncan's 检验,在 $p<0.001$ 水平差异非常显著。表 2~表 6 同。

表 2 样品的 BOD₅ 值

Table 2 The BOD₅ value of samples

样品	脱皮时间	BOD ₅ 空白-BOD ₅ 空白/(mg/L)	BOD ₅ -BOD/(mg/L)			BOD ₅ /(mg/L)
			1	2	3	
A 样 (10^{-2})	10 d	0.25	4.79	4.86	4.92	$9.21\times10^3\pm130.13^a$
B 样 (10^{-2})	3 d	0.25	3.46	3.30	3.15	$3.05\times10^3\pm155.03^b$
C 样 (10^{-1})	30 min	0.25	4.46	4.94	4.70	445.54 ± 23.68^c

2.1.3 试样的 pH 值

从表 3 可知,3 种脱皮方法所得污水的 pH 值差异非常显著 ($p<0.001$),A 样污水 pH 为 6.52 ± 0.13 ,呈弱酸性;C 样污水 pH 为 7.44 ± 0.06 ,呈弱碱性,均符合 GB 18918-2002 排放标准 (pH 为 6~9);而 B 样污水 pH 为 5.03 ± 0.05 ,不符合 GB 18918-2002 排放标准,必须处理后才能排放。

表 3 样品的 pH 值

Table 3 The pH value of samples

样品	脱皮时间	pH			pH
		1	2	3	
A 样	10 d	6.38	6.64	6.54	6.52 ± 0.13^a
B 样	3 d	4.99	5.03	5.08	5.03 ± 0.05^b
C 样	30 min	7.45	7.50	7.38	7.44 ± 0.06^c

2.1.4 试样氨氮的测定

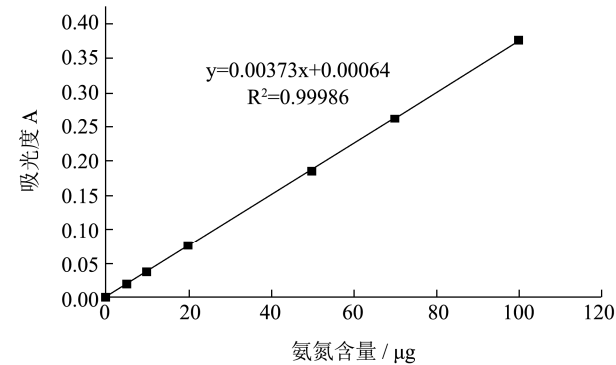


图1 氨氮标准曲线

Fig.1 Ammonia nitrogen standard curve

根据标准样液的吸光度绘制氨氮的标准曲线。氨氮的标准曲线回归方程为 $y=0.00373x+0.00064$ ， $R^2=0.99986$ （见图1）。从表4可以看出，经传统水沤和微生物酶法脱皮废水的氨氮含量差异不明显，但同冷冻机械法氨氮含量相比差异非常显著（ $p<0.001$ ）。A样废水氨氮含量最高，达 $164.47\pm8.85\text{ mg/L}$ ；B样废水氨氮含量与A样接近；而C样废水仅为 $59.88\pm4.56\text{ mg/L}$ 。但3种脱皮方法废水中氨氮含量均显著高于GB 18918-2002中二级水氨氮排放标准（30 mg/L）。氨氮是水体中铵根离子（ NH_4^+ ）及游离氨（ NH_3 ）的总称。一方面，氨氮富含氮素，易造成水体富营养化现象，造成水中溶解氧不足，导致水生生物生长繁殖受阻。另一方面，氨氮中的游离氨对生物

的毒害作用较大^[13]。因此3种加工方法产生的废水中的氨氮必须严格处理才能排放。

2.1.5 试样的 TN 值

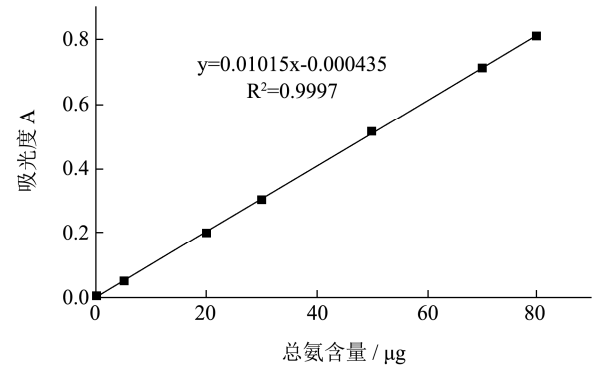


图2 总氮标准曲线

Fig.2 Total nitrogen standard curve

根据标准样液的吸光度绘制总氮的标准曲线，标准曲线回归方程为 $y=0.01015x-0.000435$ ， $R^2=0.9997$ （见图2）。从表5 TN含量测定实验表明，3种脱皮废水的TN含量差异非常显著（ $p<0.001$ ），A样废水TN含量最高，达 $499.02\pm27.59\text{ mg/L}$ ；而C样废水TN含量最低，为 $101.23\pm18.73\text{ mg/L}$ 。总氮是水中各种形态无机和有机氮的总量，常被用来表示水体受营养物质污染的程度^[14]。3种脱皮方法产生的废水中TN含量均显著高于GB 18918-2002中总氮排放标准（20 mg/L），如果直接排放，可造成水体富营养化，严重污染环境，因此不能直接排放。

表4 样品的 NH_4^+ -N值

Table 4 The NH_4^+ -N value of samples

样品	脱皮时间	吸光度 A 空白	吸光度 A			NH_4^+ -N/(mg/L)
			1	2	3	
A 样	10 d	0.025	0.316	0.332	0.349	164.47 ± 8.85^a
B 样	3 d	0.025	0.307	0.294	0.319	150.68 ± 6.70^a
C 样	30 min	0.025	0.232	0.266	0.249	59.88 ± 4.56^b

表5 样品的 TN 值

Table 5 The TN value of samples

样品	脱皮时间	空白校正 A_b	样品校正 A			TN/(mg/L)
			1	2	3	
A 样 (10^{-1})	10 d	0.043	0.521	0.549	0.521	499.02 ± 27.59^a
B 样 (10^{-1})	3 d	0.043	0.370	0.387	0.403	339.00 ± 16.26^b
C 样 (10^{-1})	30 min	0.043	0.146	0.126	0.164	101.23 ± 18.73^c

2.1.6 试样 TP 的测定

根据标准样液的吸光度绘制总磷的标准曲线，标准曲线回归方程为 $y=0.01001x+0.00001145$ ， $R^2=0.9999$ （见图3）。从表6 TP含量测定实验表明，经传统水沤和微生物酶法脱皮废水的TP含量差异不明显，但同冷冻机械法TP含量相比差异非常显著

（ $p<0.001$ ）。3种脱皮方法中，A样废水TP含量最高 $41.92\pm2.95\text{ mg/L}$ ，其次为B样废水，达 $37.16\pm1.60\text{ mg/L}$ ；而C样废水TP含量最低，为 $17.78\pm0.44\text{ mg/L}$ 。当含磷废水在水环境中积累时，也能导致水体富营养化，直接排放可降低水体中的溶解氧，严重破坏生态稳定性^[14]。3种脱皮方法产生的废水中TP含量均显著

高于 GB 18918-2002 中总磷排放标准 (5 mg/L), 因而不能直接排放。

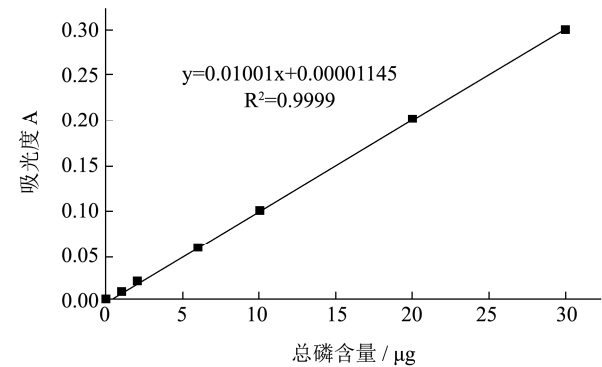


图3 总磷标准曲线

Fig.3 Total phosphorus standard curve

表6 样品的TP值

Table 6 The TP value of samples

样品	脱皮时间	吸光度			TP/(mg/L)
		1	2	3	
A 样	10 d	0.420	0.390	0.449	41.92±2.95 ^a
B 样	3 d	0.356	0.372	0.388	37.16±1.60 ^a
C 样	30 min	0.175	0.183	0.176	17.78±0.44 ^b

2.2 污水水质指标比例特征分析

2.2.1 污水 BOD₅/COD 特征分析

污水 BOD₅/COD 可在一定程度上反映污染物的可生化降解性, 因此常用作评价污水可生化性的指标^[9,10]。当 BOD₅/COD<0.1 时不适于生物处理; 当 0.2<BOD₅/COD<0.4 时, 表明污水中存在难生物降解性污染物; 当 0.4<BOD₅/COD<0.6 时, 适于生物处理^[10]。由表 7 可知, 3 种胡椒脱皮方式污水 BOD₅/COD 均大于 0.4, 可见胡椒脱皮污水具有良好的可生化性, 易于生物处理。

表7 BOD₅与 COD 的比值结果

Table 7 Results of BOD₅/COD

样品	脱皮时间	BOD ₅ /COD
A 样	10 d	0.49
B 样	3 d	0.63
C 样	30 min	0.60

注: A 样为传统水沤法脱皮污水, B 样为微生物酶法脱皮污水, C 样为冷冻机械脱皮法污水。表 8~表 10 同。

2.2.2 污水 BOD₅/TN 特征分析

污水 BOD₅/TN 比值是影响污水脱氮效果的主要因素之一, 因为 BOD₅ 即污水中的可生物利用碳源对脱氮效果起决定性作用, 直接影响着生物反硝化的效果。通常污水 BOD₅/TN 在 4.00~6.00 时, 其碳源含量

满足生物反硝化的需求^[15]。从表 8 可知, 3 种胡椒脱皮方式污水 BOD₅/TN 均大于 4.00, 表明 3 种胡椒脱皮方式污水反硝化过程碳源充足, 无需在污水处理过程中额外添加碳源。

表8 BOD₅与 TN 的比值结果

Table 8 Results of BOD₅/TN

样品	脱皮时间	BOD ₅ /TN
A 样	10 d	18.46
B 样	3 d	7.64
C 样	30 min	4.40

2.2.3 污水 BOD₅/TP 特征分析

污水 BOD₅/TP 比值是影响污水生物除磷效果的主要因素之一, 比值越大生物系统的除磷效率越高。这是因为生物除磷需要在厌氧释磷过程中补充大量碳源, 才能保证在好氧段过量吸磷。当 BOD₅/TP 大于 25 可认为是污水水质满足生物除磷的需求^[15]。从表 9 可知, 3 种胡椒脱皮方式污水 BOD₅/TP 均大于 25, 表明 3 种胡椒脱皮方式污水水质满足除磷要求, 无需在污水处理过程中额外补加碳源。

表9 BOD₅与 TP 的比值结果

Table 9 Results of BOD₅/TP

样品	脱皮时间	BOD ₅ /TP
A 样	10 d	219.70
B 样	3 d	82.08
C 样	30 min	25.06

2.3 3 种脱皮方法所得白胡椒品质比较

对 3 种不同脱皮方法处理所得白胡椒的品质进行了对比分析, 实验结果见表 10。从表 10 可知, 传统水沤法脱皮时间长 (10 d), 脱皮率最高 (99.12%), 无破损现象, 所得白胡椒色泽灰白, L 值为 51.88, 有明显“异臭味”, 且黑白胡椒混杂, 所得白胡椒菌落总数为 2.10×10² CFU/g, 远高于微生物酶法和冷冻机械脱皮法。微生物酶法脱皮脱皮时间 3 d, 与水沤法比, 脱皮时间明显缩短, L 值、胡椒碱和挥发油含量均比其他 2 种脱皮方法略高, 无异味, 胡椒粒完整性好, 商品性好, 得到的白胡椒品质最好。机械脱皮法耗时短, 只需 30 min, 为大规模产业化应用所需要, 虽破损率为 2.22%, 降低了白胡椒粒完整性, 但所得胡椒香味浓, 脱皮时间明显少于传统水沤法和酶脱皮法, 微生物污染总数最低, 污染指标含量最低。综上结果说明, 为实现胡椒提质增效和产业化发展, 真正实现白胡椒生产高效, 优质和低污染, 冷冻机械脱皮法和微生物酶法相结合的脱皮方法可能是一条新思路。

表 10 三种脱皮方法所得白胡椒品质比较

Table 10 Comparison of the quality of white pepper obtained by three peeling methods

脱皮方法	脱皮时间	脱皮率/(D/%)	破损率/(P/%)	风味	有无异味	色泽/L 值	挥发油含量/(mL/100 g)	胡椒碱含量/(m/m)	菌落总数/(CFU/g)
A	10 d	99.12±1.21	0	有香辣味	有	51.88±0.33	2.02±0.12	4.16±0.22	2.10×10 ² ±45
B	3 d	97.14±1.32	0	香辣味浓 味纯正	无	52.32±0.28	2.18±0.13	4.25±0.21	90±16
C	30 min	96.22±1.06	2.22±0.19	香辣味浓	无	50.08±0.31	2.19±0.12	4.23±0.19	45±10

由于经济快速发展,人口逐渐增多,城镇和农村居民的用水量逐年增大,工农业废水排放问题日益严重。如何有效缓解水污染及水资源短缺是亟待解决的关键问题^[10,15,16]。系统分析污水水质特征可为新建或改扩建污水处理厂提供科学依据,并为后续针对生活区及工业区的污水处理及再生回用提供参考。郭泓利等^[10]选取全国 127 座城市污水处理厂,系统分析了其进水水质特征和 BOD₅/COD, BOD₅/TN, BOD₅/TP, SS/BOD 之间的相关关系,表明 98% 的样本污水处理厂都适用于生化处理,有机物满足生物除磷需求,但进水水质污染负荷较低,大多数情况下反硝化碳源不足。吕博等^[9]对青岛市居民生活区与工业区污水处理厂进水水质指标(COD, BOD₅, SS, 氨氮, TN 和 TP)进行了分析,结果表明生活区污水处理厂进水各指标稳定,碳源较为充足,基本可以满足脱氮除磷的要求;而工业区污水处理厂的碳源明显不足。本研究以海南文昌胡椒鲜果为原料,对 3 种不同的脱皮方法(传统水沤法,微生物酶法和冷冻机械脱皮法)产生的废水中 6 个水质指标(COD, BOD₅, pH, 氨氮, TN 和 TP)进行了测定和比较,结果表明三种脱皮方式所产污水水质指标差异很大, COD 值为 742.31±23.82~1.89×104±332.90 mg/L, BOD₅ 值为 445.54±23.74~1.89×104±129.47 mg/L, pH 值为 5.03±0.05~7.44±0.06, 氨氮值为 59.90±4.44~164.54±8.89 mg/L, TN 为 101.23±18.91~499.02±27.33 mg/L, TP 为 17.50±0.62~41.91±2.98 mg/L,均为劣 V 类水(GB 3838-2002 地表水环境质量标准);废水的污染程度依次是 A 样废水>B 样废水>C 样废水;三种不同的脱皮方法废水 BOD₅/COD 均大于 0.4, BOD₅/TN 均大于 4.00, BOD₅/TP 均大于 25,表明胡椒脱皮废水可生化性较好,脱皮废水反硝化作用中碳源含量充足,污水水质满足生物除磷需求。

食品行业一直是“用水大户”,针对食品加工企业用水量和废水排放量大的现状,国内外已有较多有关食品工业废水处理及再利用的报道。目前关于食品工业废水处理方法,一是生化处理方法,主要包括活性污泥法及其改良工艺法、A²O 法和生物膜法等;二是

物理化学处理方法,主要包括中空纤维膜回收、化学沉淀法、吹脱法、吸附法等^[17~19]。吴丹等^[14]针对柑橘罐头加工废水富含有机质的特性,将柑橘罐头生产排放水分段收集和分析,研究表明柑橘罐头不同加工工序的水质差异很大,综合水质分为轻度,中度和重度污染水。Corsino S F 等^[17]用好氧颗粒污泥处理高浓度柑橘废水,获得较好的出水质量。污水的再生及资源化利用关系着食品企业成本和生态环境两大方面,研究表明山核桃废水可开发成马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA)的半合成培养基^[11];基于城市污水可用于海藻生物燃料生产^[18];淀粉废水发酵生产微生物絮凝剂^[19]等。鉴于胡椒废水为暗褐色、带臭味的高浓度有机废水,针对其水质特征,废水处理技术宜采用多种生化处理技术合理组合,如可采用水解酸化-UASB-A²O 处理工艺,该工艺已应用于烘焙食品等食品工业废水处理^[20,21]。同时,针对污水中有机物含量高,碳源与氮源充足,可对其资源化回收利用可行性开展研究。

我国胡椒初加工仍主要采用传统水沤法脱皮,长期徘徊在分散式农户小作坊式加工,白胡椒色泽差,杂质较多,质量差,且产生污水粗放型排放。“价贱伤农”的局面便自然产生,制约了我国胡椒业的发展,传统的水沤法脱皮加速淘汰势在必行。《国务院办公厅关于进一步促进农产品加工业发展的意见》国办发(2016)93 号中提出,要进一步促进农产品加工业发展,促进农业提质增效。因此探索新型、快速和低污染的依靠机械辅助的脱皮技术成为紧迫的研究课题。最近出现的冷冻机械法脱皮^[8]用时最短(30 min),胡椒加工废水污染最小,但机械法脱皮白胡椒破损率偏高,仅采用冷冻机械法脱皮仍无法满足工业化生产要求。为实现胡椒提质增效和产业化发展,可采用以微生物酶法与冷冻机械脱皮法相结合的方法,所用酶制剂必须是绿色酶制剂(将微生物发酵所产粗酶液进行分离纯化),胡椒经酶制剂快速软化后再结合冷冻机械脱皮,既可保证白胡椒产品品质,又能减少胡椒废水对环境的污染。

3 结论

3.1 对传统水沤法、微生物酶法和冷冻机械脱皮法产生的污水中6个水质指标进行了测定和比较,结果表明三种脱皮方式所产污水水质指标差异很大,COD值为 $742.31 \pm 23.82 \sim 1.89 \times 10^4 \pm 332.90$ mg/L, BOD_5 值为 $445.54 \pm 23.68 \sim 9.21 \times 10^3 \pm 130.13$ mg/L, pH 值为 $5.03 \pm 0.05 \sim 7.44 \pm 0.06$, 氨氮值为 $59.88 \pm 4.56 \sim 164.47 \pm 8.85$ mg/L, TN 为 $101.23 \pm 18.73 \sim 499.02 \pm 27.59$ mg/L, TP 为 $17.78 \pm 0.44 \sim 41.92 \pm 2.95$ mg/L, 均为劣V类水(GB 3838-2002 地表水环境质量标准)。

3.2 污水的污染程度依次是A样污水>B样污水>C样污水,机械脱皮污染程度最低;三种不同脱皮污水 BOD_5 /COD 均大于0.4, BOD_5 /TN 均大于4.00, BOD_5 /TP 均大于25,表明胡椒脱皮污水可生化性较好,污水水质满足生物除磷需求。

3.3 污水处理技术宜采用多种生化处理技术合理组合,如水解酸化-UASB-A²/O 等食品工业污水处理工艺^[21]。同时,针对污水中有机物含量高,碳源与氮源充足,可对其资源化回收利用可行性开展研究。

3.4 三种脱皮方法生产的白胡椒产品品质以微生物酶法脱皮最优(风味纯正,无异臭味,色泽亮白),而脱皮时间以冷冻机械脱皮法最短(仅30 min),且其所得白胡椒菌落总数最低,但冷冻机械脱皮法破损率(2.22%)远高于微生物酶法。

3.5 传统的水沤法脱皮加速淘汰势在必行。为实现胡椒提质增效和产业化发展,可采用以微生物酶法与冷冻机械脱皮法相结合的方法,所用酶制剂必须是绿色纯酶制剂,胡椒经酶制剂快速软化后再结合冷冻机械脱皮,既可保证白胡椒产品品质,又能减少胡椒污水对环境的污染。

参考文献

- [1] Ahmad N, Fazal H, Abbasi B H, et al. Biological role of *Piper nigrum* L. (black pepper): A review [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(3): S1945-1953
- [2] Gu F L, Tan L H, Wu H S, et al. Analysis of the blackening of green pepper (*Piper nigrum* Linnaeus) berries [J]. Food Chemistry, 2013, 138: 797-801
- [3] Feng J C. Screening and identification of an indigenous bacterial strain high active for fermentative production of white pepper (*Piper nigrum* L.) [J]. Advanced Materials Research, 2013, 781-784: 1489-1494
- [4] 郭华松,杨建峰,林丽云.中国胡椒研究综述[J].中国农业科学,2009,42(7):2469-2480
WU Hua-song, YANG Jian-feng, LIN Li-yun. A summary of pepper research in China [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42(7): 2469-2480
- [5] Steinhaus M, Schieberle P. Characterization of odorants causing an atypical aroma in white pepper powder (*Piper nigrum* L.) based on quantitative measurements and orthonasal breakthrough thresholds [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2005, 53(15): 6049-55
- [6] 张容鹄,窦志浩,谢辉,等.胡椒酶法搅拌脱皮的工艺优化[J].食品工业科技,2015,36(18):214-218
ZHANG Rong-hao, DOU Zhi-hao, XIE Hui, et al. Optimization of technology for enzymatic decortication of green pepper by stirring [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(18): 214-218
- [7] 李影,李从发,刘四新,等.乙烯利对胡椒固态发酵脱皮的影响[J].食品与机械,2014,30(6):187-190,242
LI Ying, LI Cong-fa, LIU Si-xin, et al. Effect of ethephon on pepper (*Piper nigrum* L.) peeling by solid-state fermentation [J]. Food & Machinery, 2014, 30(6): 187-190, 242
- [8] 冯建成,杨李益,陶锐.一种胡椒冷冻快速脱皮方法:中国, CN107028201A[P]2017-08-11
FENG Jian-cheng, YANG Li-yi, TAO Rui. A rapid peeling method for pepper freezing [P]. Hainan: CN107028201A, 2017-08-11
- [9] 吕博,宋德安,杨磊,等.青岛市居民生活区与工业区污水处理厂进水水质分析[J].给水排水,2018,1:76-81
LYU Bo, SONG De-an, YANG Lei, et al. Water quality analysis of sewage treatment plant in Qingdao residential area and industrial area [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 1: 76-81
- [10] 郭泓利,李鑫玮,任钦毅,等.全国典型城市污水处理厂进水水质特征分析[J].给水排水,2018,54(6):12-15
GUO Hong-li, LI Xin-wei, REN Qin-yi, et al. Analysis on characteristics of influent water quality of typical municipal sewage treatment plants in China [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 54(6): 12-15
- [11] 张贝贝,刘文洪,李俊峰,等.山核桃加工废水的成分测定与分析[J].环境工程学报,2016,10(1):150-156
ZHANG Bei-bei, LIU Wen-hong, LI Jun-feng, et al. Determination and analysis of components in wastewater from *Carya cathayensis* processing [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(1): 150-156
- [12] 葛畅,李明福,张园,等.胡椒鲜果皮化学成分定性分析[J].中国调味品,2015,40(6):109-110,114
GE Chang, LI Ming-fu, ZHANG Yuan, et al. Qualitative analysis of chemical constituents from *Piper nigrum* L. peel [J]. China Condiment, 2015, 40(6): 109-110, 114

- [13] 吴叶,陈云嫩,郭琳,等.高盐氨氮废/污水处理技术进展[J].应用化工,2017,46(5):972-976,981
WU Ye, CHEN Yun-nen, GUO Lin, et al. The research progress in treatment of high-salt and ammonium-nitrogen waste water [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(5): 972-976, 981
- [14] 吴丹,陈健初,洪基光,等.柑橘罐头加工工序排放水水质的分析研究[J].现代食品科技,2016,32(1):313-319
WU Dan, CHEN Jian-chu, HONG Ji-guang, et al. Quality of drainage water from different processing steps in a mandarin canning plant [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(1): 313-319
- [15] 朱信成,肖作义,肖明慧,等.包头市城市污水水质指标的统计学分析[J].环境污染与防治,2017,39(6):686-691
ZHU Xin-cheng, XIAO Zuo-yi, XIAO Ming-hui, et al. Statistical analysis of quality characteristics of municipal wastewater in Baotou city [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(6): 686-691
- [16] 张曼雪,邓玉,倪福全.农村生活污水处理技术研究进展[J].水处理技术,2017,6:5-10
ZHANG Man-xue, DENG Yu, NI Fu-quan. Research progress of rural domestic sewage treatment technology [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 6: 5-10
- [17] Corsino S F, Trapani D D, Torregrossa M, et al. Aerobic granular sludge treating high strength citrus wastewater: Analysis of pH and organic loading rate effect on kinetics, performance and stability [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 214: 23-35
- [18] Xin C, Addy M M, Zhao J, et al. Comprehensive techno-economic analysis of wastewater-based algal biofuel production: A case study [J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 584-593
- [19] 郭俊元,张宇哲,赵净.淀粉废水生产微生物絮凝剂及发酵动力学特征[J].中国环境科学,2016,36(9):2681-2688
GUO Jun-yuan, ZHANG Yu-zhe, ZHAO Jing. Production and fermentation kinetics characteristics of a bioflocculant by using potato starch waste [J]. China Environmental Science, 2016, 36(9): 2681-2688
- [20] Qiu Y, Shi H, He M. Nitrogen and phosphorous removal in municipal wastewater treatment plants in China: A review [J]. International Journal of Chemical Engineering, 2010, 914159
- [21] 李亚峰,魏春飞.水解酸化/UASB/A2O 工艺处理烘培食品废水[J].水处理技术,2013,39(12):128-131
LI Ya-fei, WEI Chun-fei. Bread wastewater treatment by hydrolysis acidification / UASB / A2O process [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(12): 128-131

(上接第 72 页)

- [16] Petersen T N, Brunak S, von Heijne G, et al. SignalP 4.0: discriminating signal peptides from transmembrane regions [J]. Nat Methods, 2011, 8(10): 785-786
- [17] Gallego Albiach V, Martínez Pastor F, Mazzeo I, et al. Intracellular changes in Ca^{2+} , K^{+} and pH after sperm motility activation in the European eel (*Anguilla*): Preliminary results [J]. Aquaculture, 2014, 418(1): 155-158
- [18] 张树波,赖剑煌.分子系统发育分析的生物学信息学方法[J].计算机科学,2010,37(8):47-51
ZHANG Shu-bo, LAI Jian-huang. Molecular system growth analysis biological information study method [J]. Computer Science, 2010, 37(8): 47-51
- [19] Jensen L J, Gupta R, Staerfeldt H H, et al. Prediction of human protein function according to gene ontology categories [J]. Bioinformatics, 2003, 19(5): 635-642
- [20] Li J B, Luan Y S. Molecular cloning and characterization of a pathogen-induced WRKY transcription factor gene from late blight resistant tomato varieties *Solanum pimpinellifolium* L3708 [J]. Physiological & Molecular Plant Pathology, 2014, 87: 25-31
- [21] 赵慧,郑文岭,马文丽.信号肽对外源蛋白分泌效率的影响[J].生物学杂志,2003,20(5):177-179
ZHAO Hui, ZHENG Wen-ling, MA Wen-li. Signal peptide to extraneous source protein secretion efficiency influence [J]. Biology Magazine, 2003, 20(5): 177-179
- [22] 马怡茗,柯欣,李晓霞,等.角蛋白酶基因 gm2886 在密旋链霉菌 ACT12 中的表达及鉴定[J].生物工程学报,2017,12:1968-1978
MA Yi-ming, KE Xin, LI Xiao-xia, et al. Because the keratin substrat gm2886 is turning on lathe in streptomycete ACT12 densely the expression and appraises [J]. Bio-engineering Journal, 2017, 12: 1968-1978