Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Tập 33, Số 2S (2017) 274-279

Đánh giá khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu tại kho xăng dầu Đỗ Xá, Hà Nội bằng màng sinh học từ vi sinh vật gắn trên vật liệu mang xơ dừa

Đỗ Văn Tuân[1,2,*], Lê Thị Nhi Công[1,3], Đỗ Thị Liên[3], Đồng Văn Quyền[1,3]

[1]*Học viện Khoa học & Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam*
[2]*Trường Cao đẳng Sơn La*
[3]*Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam*

Nhận ngày 16 tháng 8 năm 2017
Chỉnh sửa ngày 20 tháng 9 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 10 năm 2017

Tóm tắt: Tình hình ô nhiễm nguồn nước do các nguồn thải chưa qua xử lý đang ngày trở nên nghiêm trọng trên thế giới và ở Việt Nam. Một trong những nguồn thải phổ biến đó chính là nước thải nhiễm dầu do các hoạt động lưu trữ, sục rửa dầu và sản phẩm của dầu gây ra. Nước thải nhiễm dầu gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ sinh thái bởi chứa nhiều các thành phần hydrocarbon độc hại, khó phân hủy như phenol, naphthalene, pyrene,... Gần đây việc sử dụng màng sinh học (biofilm) vi sinh vật nhằm xử lý nước ô nhiễm từ các ngành công nghiệp đang được nghiên cứu, ứng dụng đem lại nhiều kết quả khả quan. Biofilm bao gồm các nhóm vi sinh vật cộng sinh với nhau tạo nên một kết cấu bền vững giúp vi sinh vật chống chịu tốt hơn với các điều kiện của môi trường cũng như tạo nên một chuỗi thức ăn liên tục phân giải triệt để các thành phần dinh dưỡng sử dụng. Bằng việc sử dụng biofilm gắn trên vật liệu mang xơ dừa để thiết kế hệ thống xử lý sinh học nước thải nhiễm dầu quy mô 20.000 lít/mẻ tại kho xăng dầu Đỗ Xá, Thường Tín, Hà Nội. Sau 7 ngày xử lý, biofilm vi sinh vật trên vật liệu mang xơ dừa có khả năng loại bỏ 99.9% các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu, 99,9% phenol và trên 94,8% các thành phần hydrocarbon thơm đa vòng (PAH). Nghiên cứu tạo ra cơ sở khoa học đáng tin cậy trong việc ứng dụng phương pháp mới để xử lý nước thải nhiễm dầu tại Việt Nam.

Từ khoá: Phân hủy sinh học, màng sinh học, nước thải nhiễm dầu, xơ dừa, vi sinh vật.

1. Đặt vấn đề

Cùng với sự gia tăng về việc sử dụng nguồn năng lượng từ dầu mỏ, thì việc lưu trữ các sản phẩm của dầu mỏ đang được triển khai rộng rãi trên khắp các quốc gia. Hàng ngày, các hoạt động sục rửa, vận chuyển dầu tại các kho lưu trữ đã và đang thải ra môi trường một lượng lớn nước thải nhiễm dầu. Nước thải nhiễm dầu làm thay đổi tính chất hóa lý của nước, không những vậy còn chứa các thành phần hydrocarbon khó phân hủy như phenol, PAHs gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và hệ sinh thái. Phương pháp xử lý sinh học để loại bỏ các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu đã được nhiều tác giả trên thế giới

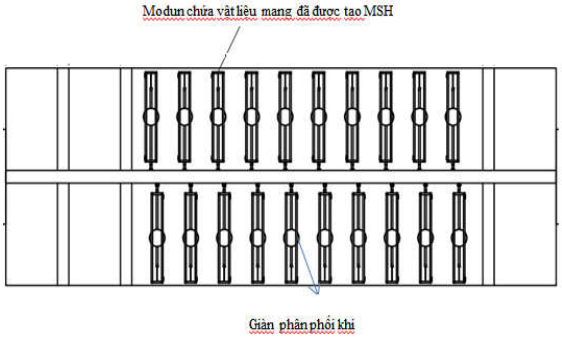
* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-961443266.
Email: dotuan.cnsh@gmail.com
https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4526

nghiên cứu cho hiệu quả xử lý cao và thân thiện với môi trường, trong đó thì việc sử dụng biofilm vi sinh vật đang được nghiên cứu ứng dụng đem lại nhiều kết quả khả quan [1-3]. Biofilm là một cấu trúc bền vững bao gồm tập hợp các nhóm vi sinh vật liên kết với nhau bởi chất nền polymer và protein do chúng tạo ra trên bề mặt chất rắn hoặc lơ lửng trong môi trường lỏng, các tế bào vi sinh vật trong biofilm có mật độ cao, liên kết chặt chẽ với nhau, vì vậy khả năng đồng hóa, trao đổi chất, phân hủy các hydrocarbon xảy ra nhanh và mạnh mẽ hơn tế bào ở dạng đơn lẻ [4-5]. Nhiều loại vật liệu mang đã được sử dụng để hình thành biofilm vi sinh vật dùng để xử lý nước thải đem lại hiệu quả như polyethylene [6], composite [1], gốm [7],… Ở Việt Nam, xơ dừa là một loại vật liệu sẵn có, rẻ tiền, kết quả thực nghiệm trên mô hình 300 lít cho hiệu quả xử lý tốt các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu khi sử dụng biofilm các chủng vi sinh vật phân hủy dầu tạo trên vật liệu mang xơ dừa [8]. Nghiên cứu này tập trung đánh giá khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu của biofilm vi sinh vật gắn trên vật liệu mang xơ dừa ở mô hình 20.000 lít tại khoa xăng dầu Đỗ Xá, Thường Tín, Hà Nội.

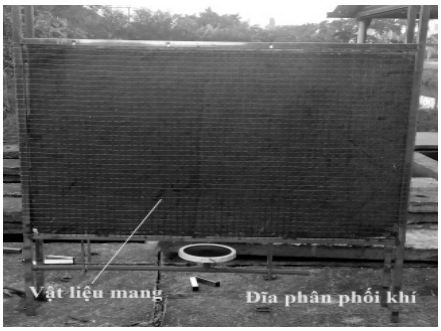
2. Phương pháp nghiên cứu

**** Thiết kế hệ thống***: Hệ thống xử lý 20.000 lít là một hệ thống xử lý theo mẻ được thiết kế bao gồm: Hệ thống tuyển nổi - gạt dầu dung tích 3.000 lít, bể lắng 6.000 lít, bể lọc sinh học 20.000 lít và bể khử trùng 5.000 lít. Nước thải nhiễm dầu của kho xăng dầu được đưa từ bể thu gom qua hệ thống tuyển nổi - gạt dầu để loại bỏ bớt một lượng dầu. Sau đó nước thải được đưa tới bể lắng rồi chuyển qua bể lọc sinh học, tại đây lượng dầu còn lại trong nước thải sẽ được xử lý cho tới khi đạt yêu cầu theo QCVN 40:2011/BTNMT thì chuyển qua bể khử trùng bằng Chlorine.

Bể lọc sinh học (Hình 1) có dung tích 20.000 lít được lắp đặt 20 modul vật liệu mang, mỗi modul được thiết kế bao gồm tấm xơ dừa (1,2*1*0,2m) và đĩa phân phối khí (Hình 2).



Hình 1. Cấu trúc bể lọc sinh học.



Hình 2. Modul vật liệu mang.

**** Chủng vi sinh vật***: Các chủng vi sinh vật sử dụng được sàng lọc từ bộ sưu tập chủng vi sinh vật phân hủy dầu của viện Công nghệ Sinh học, phân lập từ các vùng ô nhiễm dầu ở Việt Nam. Các chủng vi khuẩn và nấm men sử dụng được sàng lọc từ bộ sưu tập chủng thuộc phòng Công nghệ Sinh học môi trường, viện Công nghệ Sinh học vừa có khả năng tạo biofilm tốt vừa có khả năng phân hủy tốt các thành phần hydrocarbon của dầu bao gồm: *Acinetorbacter* sp. QN1, *Bacillus* sp. B8, *Rhodococcus* sp. BN5, *Serratia* sp. DX3, *Debaryomyces* sp. QNN1 và *Rhodotorula* sp. QNB3 [9].

**** Tạo biofilm trên vật liệu mang***: Các chủng vi sinh vật được nuôi cấy trên môi trường tổng hợp Hansen và HKTS (tỷ lệ 1 Hansen: 2 HKTS) với tỷ lệ thành phần các chủng giống bằng nhau. Vật liệu mang được ngâm vào dung dịch sinh khối vi khuẩn có chỉ số OD_{600} = 0,3; sau 48h giờ biofilm được hình

thành trên vật liệu mang, tấm vật liệu được đem ra lắp vào bể lọc sinh học.

**** Xác định hàm lượng các thành phần hydrocarbon trong nước thải***: Các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu được xác định theo TCVN 4582-88, thực hiện tại Viện Hóa học Công nghiệp, viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam.

**** Xác định mật độ vi sinh vật trong biofilm***: Mật độ vi sinh vật trong biofilm được xác định bằng phương pháp xác định số lượng có thể nhất (MPN- most probable number). 1cm^3 giá thể xơ dừa được lấy ra trong quá trình xử lý, sau đó được lắc nhiều lần trong dung dịch đệm BPW để tách các tế bào ra khỏi giá thể và tiến hành xác định bằng phương pháp MPN với 3 lần nhắc lại, số liệu được xử lý thống kê bằng Microsof excel 2010.

3. Kết quả nghiên cứu

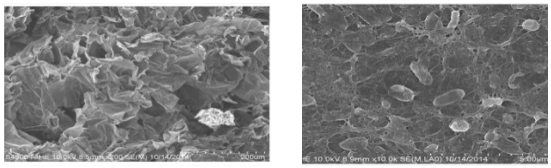
3.1. Khả năng hình thành biofilm vi sinh vật trên vật liệu mang

Sau 48h nuôi cấy, biofilm vi sinh vật được hình thành tốt trên vật liệu mang. Sự xuất hiện của biofilm được xác định theo thời gian bằng cách chụp ảnh trên kính hiển vi điện tử quét và so sánh với hình ảnh của xơ dừa khi chưa gắn màng sinh học (Hình 3). Trong quá trình xử lý sinh học mật độ vi sinh vật trong biofilm cao tại thời điểm 0h, đạt 21.10^{11} CFU/cm^3, và duy trì mật độ tương đối ổn định sau 5 và 7 ngày với mật độ vi sinh tương ứng là 9x10^9 và 4,3x10^9 CFU/cm^3 (Bảng 1*)*.

Kết quả về số lượng vi sinh vật giảm sau 5 và 6 ngày xử lý cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đó về sự hình thành biofilm vi sinh vật [5], trải qua nhiều thế hệ khả năng sản sinh chất nền bị hạn chế khiến biofilm vi sinh vật bị bong dần khỏi vật liệu mang theo thời gian. Thực tế trong quá trình xử lý sau 5 ngày bắt đầu thấy hiện tượng các váng sinh khối vi sinh vật nổi lên. Chính vì vậy, để duy trì được hiệu quả xử lý cao của biofilm vi sinh vật, đòi hỏi sự bổ sung chủng vi sinh vật sử dụng sau mỗi mẻ xử lý hoặc sau một thời gian xử lý nhất định.

Bảng 1. Số lượng vi sinh vật trên vật liệu mang xơ dừa

Tênmẫu	Số lượng vi sinhvật (CFU/cm^3)
Mẫu xơ dừa 0h	21 x10^{11}
Mẫu xơ dừa 5 ngày	9x10^9
Mẫu xơ dừa 7 ngày	4,3 x10^9

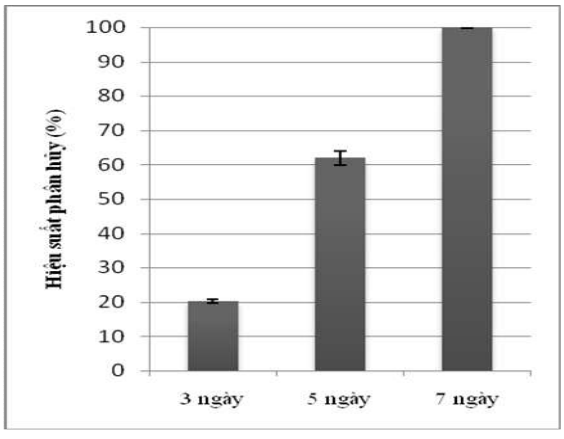


(a) (b)

Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu mang (a) và biofilm hình thành trên vật liệu mang (b).

3.2. Khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon của biofilm vi sinh vật

Nước thải tại bể gom đã được xác định có hàm lượng dầu tổng số rất cao lên tới 681976 mg/l. Sau khi nước thải nhiễm dầu được xử lý qua hệ thống tuyển nổi - gạt dầu và để lắng sau 48h, hàm lượng dầu còn lại trong nước thải trước khi đưa vào xử lý sinh học là 31950 mg/l. Quá trình xử lý sinh học được tiến hành trong 7 ngày, sục khí liên tục, kết quả được trình bày ở Hình 4.



Hình 4. Hiệu suất phân hủy dầu sau các ngày xử lý (%).

Kết quả phân tích cho thấy, sau 5 ngày xử lý biofilm vi sinh vật trên vật liệu mang xơ dừa có khả năng phân hủy 62% lượng dầu, sau 7 ngày hầu hết dầu đã được phân hủy hoàn toàn.

Các thành phần hydrocarbon thơm như phenol, PAHs trong nước thải nhiễm dầu cũng được phân tích trong suốt quá trình xử lý sinh học. Hàm lượng phenol trong nước thải nhiễm dầu khá cao sau khi qua hệ thống tuyển nổi - gạt dầu và lắng, hàm lượng phenol được xác định ở mức 1723 mg/l, các thành phần PAHs có hàm lượng thấp hơn. Sau 7 ngày xử lý sinh học, biofilm có khả năng phân giải mạnh các thành phần hydrocarbon thơm, hàm lượng phenol còn lại là 0,2 mg/l, các thành phần PAHs hầu như không còn, không xác định được trên mẫu nước sau xử lý, kết quả trình bày ở Bảng 2.

Các kết quả về khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu của biofilm vi sinh vật gắn trên vật liệu mang xơ dừa cũng phù hợp với nghiên cứu trước đó của Lê Thị Nhi Công và cs (2016) khi thử nghiệm khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu của biofilm vi sinh vật gắn trên vật liệu mang xơ dừa ở hệ thử nghiệm dung tích 300 lít/ngày. Kết quả nghiên cứu của Przybulewska và cs (2006) cũng đã chứng minh các chủng vi khuẩn và nấm men có khả năng sống trong môi trường có nồng độ phenol cao và sử dụng phenol như là nguồn carbon trong hoạt động sống của chúng.

Bảng 2. Khả năng phân hủy các thành phần phenol và PAHs của biofilm vi sinh vật trên vật liệu mang xơ dừa

Cơ chất	Hàm lượng sau các ngày xử lý (mg/l)			Hiệu suất phân hủy sau 7 ngày (%)
	0h	5 ngày	7 ngày	
Phenol	723 ± 6,7	272 ± 1,7	0,2 ± 0,01	99,9
Acenaphthylene	559 ± 6,2	325 ± 5,1	5,4 ± 0,1	99
Fluorene	205 ± 4,7	164 ± 2,3	10,7 ± 0,1	94,8
Phenanthrene	402 ± 2,1	288 ± 5,1	0,1 ± 0,01	99,9
Anthracene	57 ± 1,2	21,3 ± 0,9	KPHĐ	100
Flouranthene	107 ± 1,5	47 ± 0,3	KPHĐ	100
Pyrene	48 ± 0,6	13,6 ± 0,3	KPHĐ	100
Benzo(k)flouranthene	16,8 ± 0,2	6,8 ± 0,2	KPHĐ	100

Ghi chú: KPHĐ: Không phát hiện được

Phương pháp AOP (advance oxidation process) được nhiều tác giả nghiên cứu sử dụng để xử lý nước thải nhiễm dầu [11-12]. Phương pháp này có thể loại bỏ lượng lớn các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu trong một thời gian khá ngắn bằng cách sử dụng các tác nhân oxy hóa như: UV/H_2O_2, UV/O_3 hoặc $UV/H_2O_2/O_3$; phương pháp này cũng không để lại bùn trong quá trình xử lý. Tuy vậy, phương pháp AOP làm một phương pháp tốn kém nhiều chi phí vận hành cũng như thiết kế hệ thống xử lý so với sử dụng biofilm vi sinh vật.

Phương pháp sử dụng biofilm vi sinh vật khắc phục được nhược điểm là không gây ô nhiễm thứ cấp như các phương pháp hóa học đang được sử dụng hiện nay để loại bỏ các hydrocarbon trong dầu mỏ như: chiết tách (extraction) sử dụng các dung môi chiết, đông tụ (coagulation) sử dụng poly alunium zinc, anionic polyacrylamide... [13]. Tuy vậy, trong điều kiện xử lý thực tế thì nhiệt độ thay đổi ảnh hưởng đến hiệu quả của phương pháp, vấn đề này cần có những nghiên cứu tiếp theo hoàn thiện hệ thống xử lý bằng cách sử dụng phương pháp điều chỉnh nhiệt độ đơn giản hoặc chọn lọc chủng vi sinh vật thích nghi với khoảng nhiệt độ vùng xử lý. Trong nghiên cứu này đã sử dụng hỗn hợp 6 chủng vi sinh vật tạo biofilm để xử lý các thành phần dầu mỏ, tuy nhiên ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần các chủng trong hỗn hợp đến hiệu quả xử lý còn chưa được làm rõ, cần có nghiên cứu đánh giá trước khi ứng dụng rộng rãi trong thực tế.

4. Kết luận và khuyến nghị

4.1. Kết luận

1. Đã thiết kế được hệ thống xử lý nước thải nhiễm dầu với quy mô 20.000 lít/mẻ sử dụng các chủng vi sinh vật tạo biofilm trên vật liệu mang xơ dừa cho hiệu quả xử lý 99,9% sau 7 ngày.

2. Sau 7 ngày xử lý, biofilm vi sinh vật trên vật liệu mang có khả năng phân hủy 99,9% phenol và trên 94,8% các thành phần PAHs: Acenaphthylene, flourene, phenanthrene, anthracene, pyren, flouranthene và benzo(k) flouranthene trong nước thải nhiễm dầu.

4.2. Khuyến nghị

Tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện quy trình xử lý nước thải nhiễm dầu sử dụng biofilm vi sinh vật trong các điều kiện thời tiết tự nhiên khác nhau.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài do Bộ Khoa học và Công nghệ cấp, mã số KC.04.21/11-15 và sử dụng trang thiết bị phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ gen, viện Công nghệ Sinh học.

Tài liệu tham khảo

[1] Zhao Y, Cao D, Liu L &Wie J. Minicipal wastewater treatment by moving bed biofilm reactor with diatomaceous earth ac carriers. *Water Environmental Resources*, 78 (2006), 392-396.

[2] Sun C, Leiknes T, Weitzenbock J &Thorstensen B. Development of a biofilm - MBR for shipboard wastewater treatment: the effect of process configuration. *Desalination,* 250, 2 (2010), 745-750.

[3] Pendashteh AR, Fakhru'l- Razi A, Madaeni SS, Abdullah LC, Abidin ZZ & Biak ARA. Membrane foulants characterization in a membrane bioreactor (MBR) treating hypersaline oily wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011), 140-150.

[4] O'toole GA, Kaplan H &Kolter R. Biofilm formation as microbial development. *Annual Review of Microbiology*, 54 (2000), 49-79.

[5] Cheng KC, Demirci A, Catchmark JM. Advances in biofilm reactors for production of value-added products. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87 (2010), 445-456.

[6] Huysman P, Meenen P, van Assche P &Vertraete W. Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model up flow methane reactor. *Biotechnology Letter*, 5 (1983), 643-648.

[7] Kawase M, Nomura T, Najima T. An anaerobic fixed bed reactor with a porous ceramic carrier. *Water Science & Technology*, 21 (1989), 77-86.

[8] Lê Thị Nhi Công, Vũ Ngọc Huy, Đỗ Văn Tuân, Đỗ Thị Liên, Hoàng Phương Hà, Đỗ Thị Tố Uyên. Đánh giá khả năng xử lý nước thải nhiễm dầu bằng màng sinh học do vi sinh vật tạo thành được gắn trên vật liệu mang xơ dừa ở các hệ thử nghiệm dung tích 300 lít/ngày. *Tạp chí Công nghệ Sinh học*, 14, 1A (2016), 587-593.

[9] Nhi - Cong LT, Cung TNM, Morikawa M &Nghiem NM. Transformation of *iso* - pentylbanzene by a biofilm - forming strain of *Candida viswanathii* TH1 isolated from oil - polluted sediments collected in coastal zones in Vietnam. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49 (2014), 777-786.

[10] Przybulewska K, Wieczore A, Nowak A & Pochrzaszcz M. The isolation of microorganisms capable of phenol degradation. *Polish Journal of Microbiology*, 55,1 (2006), 63-67.

[11] Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zanomi MVB. Heretogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of photochemistry & photobiology*, 9 (2008), 171-192.

[12] Akpan UG and Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous materials*, 170(2009), 520-529.

[13] Basheer HD, Wan MAW & Abdul Aziz AR. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process safety and environmental protection,* 89(2011), 95-105.

Degradation of Hydrocarbon Components Contaminated in oily Waste-Water Collected in Doxa Petroleum Storage, Hanoi by Microbial Biofilm Attached on Coconut Fiber

Do Van Tuan[1,2], Le Thi Nhi Cong[1,3], Do Thi Lien[3], Dong Van Quyen[1,3]

[1]*Graduate of Science & Technology, Vietnam Academy of Science & Technology*
[2]*Sonla College*
[3]*Institue of Biotechnology, Vietnam Academy of Science & Technology*

Abstract: Oily waste-water is generated in many industrial processes, such as oil refining, oil storage, exploration, transportation, washing,... Oily waste water poses a great problem with water environment, ecosystem and human health. Nowadays, application of microbial biofilm for the removal of oil and derivatives from contaminated environments has received much attention. Microbial biofilms are defined as complex coherent structure of cells and cellular products, which are attached on solid surface. In biofilm structure, microorganisms increase their ability to grow and survive in changing environmental conditions and increase their access to absorb substrates or nutrients. This study focused on the degradation of hydrocarbon components contaminated in oil polluted waste water by biofilm formed by a mixture of bacterial and yeast strains isolated from oil contaminated water in Viet Nam attached on coconut fiber carriers in 20.000 liter system. As the results, biofilm attached on coir carrier could degrade 62% after 5 days and 99.9% after 7 days of the total amount of oil with the initial concentration of 31.950 mg/l. Phenol and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) also were degraded up to 99.9% phenol and more than 94.8%PAHs in oily wastewater. This result gave hint to develop new method to treat petroleum oil contaminated water in Vietnam.

Keywords: Biofilm, biodegradation, coir, microorganisms, oily wastewater.