

BÀI TÓNG QUAN

QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY CHẤT THẢI HỮU CƠ GIÀU DẦU MỠ TRONG ĐIỀU KIỆN KỸ KHÍ

Võ Hồng Thi

Trường Đại học Kỹ thuật công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh

TÓM TẮT

Trong số các kỹ thuật ứng dụng công nghệ sinh học trong công tác giảm thiểu ô nhiễm môi trường, kỹ thuật phân hủy sinh học kỵ khí là một phương pháp có nhiều ưu điểm nhờ tính kinh tế trong cả giai đoạn đầu tư cũng như vận hành thiết bị đồng thời lại là phương pháp có khả năng thu hồi lượng năng lượng từ sinh khối so với các kỹ thuật khác. Mặc dầu vậy, đối với các chất thải giàu dầu mỡ, việc ứng dụng kỹ thuật phân hủy kỵ khí lại không đơn giản và dễ dàng bởi vì các vi sinh vật sinh trưởng kỵ khí rất nhạy cảm với điều kiện môi trường chứa nhiều chất béo cũng như với chính các sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy chúng. Do vậy, mục tiêu của bài báo này nhằm giúp hiểu rõ các giai đoạn của quá trình phân hủy cũng như các điểm đặc trưng đối với từng giai đoạn một cách có hệ thống xét trên cả phương diện hóa sinh học và vi sinh vật học để từ đó rút ra những nét khác biệt của quá trình phân hủy kỵ khí chất thải giàu dầu mỡ với các loại chất thải thường gặp khác. Đó cũng là cơ sở quan trọng cho những nghiên cứu xử lý loại chất thải chuyên biệt này bằng kỹ thuật phân hủy kỵ khí đạt được hiệu quả như mong muốn.

Từ khóa: phân hủy kỵ khí, chất thải giàu dầu mỡ, sự lên men methane, acid béo mạch dài

MỞ ĐẦU

Trong khoảng 3 thập kỷ gần đây, xu hướng ổn định chất thải rắn đô thị nói chung bằng phương pháp phân hủy kỵ khí trước khi chôn lấp và thu năng lượng dưới dạng khí sinh học được phát triển mạnh và áp dụng rộng rãi (Lusk *et al.*, 1996). Quy định của hầu hết các quốc gia châu Âu giới hạn phần khối lượng hữu cơ trong chất thải đem chôn lấp không quá 5% là động lực thúc đẩy việc xử lý và tái sử dụng phần hữu cơ này thay vì đem chôn lấp cùng với các chất không thể phân hủy được. Trong số các chất thải đô thị hiện nay, đáng lưu ý là các chất thải hữu cơ có hàm lượng chất béo cao thải ra từ quá trình sản xuất của các ngành công nghiệp chế biến thực phẩm như dầu ăn, mì ăn liền, bánh kẹo, trái cây sấy khô, sữa và các sản phẩm sữa... với một lượng đáng kể, có thể chiếm tới 25%. Trong thành phần các chất thải này, chất béo hay dầu mỡ luôn hiện diện với một tỉ lệ khá cao (cùng với các chất khác) và luôn được coi là “thù phạm” của các vấn đề môi trường có liên quan. Trong các bể phân hủy kỵ khí, chất béo (dầu mỡ) có thể gây khó khăn cho quá trình vận chuyển và phân giải các cơ chất hòa tan bởi vi sinh vật do màng tế bào vi sinh vật đã bị dầu mỡ bao phủ (Pereira *et al.*, 2004). Do có khối lượng riêng nhỏ hơn nước, dầu mỡ luôn có xu thế nổi trên mặt nước và mang theo

một phần sinh khối, khiến mật độ vi sinh vật trong bể phân hủy giảm đi (Cammarota *et al.*, 2001). Ngoài ra, sản phẩm giai đoạn thủy phân - giai đoạn đầu tiên của quá trình phân hủy kỵ khí chất béo - bao gồm các acid béo mạch dài (Long Chain Fatty Acids (LCFAs)) và glycerine, trong đó LCFAs, qua nhiều nghiên cứu, đã cho thấy có khả năng gây ức chế lên các loại vi sinh vật khác nhau trong suốt quá trình phân hủy ngay cả ở nồng độ thấp do LCFAs bị hấp phụ lên thành/màng tế bào làm cản trở quá trình khuếch tán và vận chuyển của cơ chất (Kabara *et al.*, 1977; Rinzema *et al.*, 1994). Tất cả các vấn đề trên đã hạn chế hiệu quả vận hành của bể phân hủy, do vậy phân hủy kỵ khí các chất thải chứa nhiều dầu mỡ, cho đến nay, vẫn luôn là một khó khăn và thách thức. Tuy nhiên, xét trên góc độ thu năng lượng từ sinh khối, chất béo (dầu mỡ), nếu phân hủy kỵ khí được, lại là loại cơ chất có “tiềm năng” Vì trong khi 1 g carbohydrate hay protein chỉ giải phóng trung bình 4 Kcal thì với mức tương đương, 1g lipid giải phóng 9 Kcal khi bị oxy hóa hoàn toàn (Hans, Josef, 2005). Một số nghiên cứu đã chứng tỏ sản lượng sinh methane từ các chất thải đã gia tăng một cách đáng kể khi bổ sung thêm chất béo vào thành phần của cơ chất phân hủy (Tekin, Dalgiç, 2000; Li *et al.*, 2002; Fernandez *et al.*, 2005). Điều đó cũng có nghĩa là quá trình phân hủy kỵ khí các chất thải chứa nhiều dầu mỡ cần được tiếp tục quan tâm nghiên cứu để

tim kiếm và chỉ rõ các yếu tố cần lưu tâm nhất đối với loại cơ chất đặc biệt này.

Bên cạnh đó, tại Việt Nam nói riêng, các nghiên cứu về quá trình phân hủy kỵ khí nước thải đã tăng lên đáng kể trong thời gian gần đây theo xu thế tăng cường sử dụng năng lượng tái tạo thông qua các công cụ của Công nghệ sinh học (Trần Minh Chí *et al.*, 2004; Nguyễn Phước Hòa, 2005; Doãn Thái Hòa, 2005; Vũ Nguyên Thành, Lê Đức Mạnh, 2006). Tuy nhiên, ứng dụng kỹ thuật này đối với các cơ chất là bùn thải với độ ẩm khoảng 90% và chứa nhiều dầu mỡ là đối tượng thải ra từ một số ngành sản xuất thực phẩm đã đề cập ở trên thì hầu như chưa được nhắc đến, hoặc chỉ là các thông tin chưa đầy đủ trên một số phương tiện đại chúng mà chưa phải là các bài báo, các thông kê khoa học công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành. Do vậy, bài báo này ra đời với mục tiêu hệ thống hóa lại một số vấn đề then chốt cần lưu ý trong bể phân hủy kỵ khí cũng như làm rõ sự khác biệt của cơ chất tương đối đặc thù là chất thải hữu cơ có hàm lượng dầu mỡ cao so với các cơ chất khác làm cơ sở quan trọng cho phần nghiên cứu xử lý đối tượng này trong thực tiễn.

LƯỢC SỬ PHÁT TRIỂN QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY KỶ KHÍ VÀ XU HƯỚNG HIỆN NAY

Quá trình phân hủy kỵ khí (anaerobic digestion) là một trong những kỹ thuật ứng dụng cổ xưa nhất. Khí sinh học đã được sử dụng để làm nóng nước tắm ở Assyria (Iraq ngày nay) từ thế kỷ thứ 10 trước Công nguyên. Cho đến thế kỷ 17, quá trình mới bắt đầu được nghiên cứu một cách khoa học. Năm 1776, Count Alessandro Volta đã khẳng định có mối liên hệ giữa lượng chất hữu cơ phân hủy và lượng khí cháy được tạo thành. Sau đó, năm 1808, đã chứng minh được sự thành tạo của khí methane qua quá trình phân hủy kỵ khí phân gia súc (Lusk, 1997).

Quá trình được ứng dụng mang tính công nghiệp đầu tiên là một nhà máy xây dựng ở Bombay, Ấn Độ vào năm 1859 (Meynell, 1976) để sau đó nó bắt đầu thâm nhập vào Exeter, Anh quốc năm 1895 nhằm cung cấp năng lượng thấp sáng đèn đường từ khí biogas thu được trong hệ thống xử lý chất thải. Những tiến bộ của ngành vi sinh vật học khi đó có tác dụng hỗ trợ phát triển kỹ thuật này, trong đó phải kể tới các nghiên cứu của Buswell và cộng sự vào những năm 1930 đã đặt nền móng cho việc định danh các vi khuẩn kỵ khí và các điều kiện thúc đẩy sự sinh khí (Lusk *et al.*, 1996).

Khi những hiểu biết về quá trình đầy đủ hơn, các

kỹ thuật áp dụng trong quá trình vận hành và điều khiển ngày càng hoàn thiện với sự ra đời của những bể ủ kín cùng các thiết bị hâm nóng và khuấy đảo nhằm tối ưu hóa quá trình phân hủy. Tuy nhiên, vì thời gian đó giá than đá khá rẻ và trữ lượng dầu mỏ còn rất lớn cộng thêm sự phát triển mạnh mẽ của các hệ thống phân hủy hiếu khí nên khí sinh học và kỹ thuật phân hủy kỵ khí ở các nước phát triển nhìn chung chưa được quan tâm. Tại các quốc gia này, quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa nhanh chóng cùng với giá điện rẻ đã dẫn tới kết quả là các kỹ thuật phân hủy hiếu khí chế biến compost và chôn lấp trở thành sự lựa chọn để xử lý chất thải cho tới ngày nay. Trong khi đó, tại các nước chậm phát triển hơn như Trung Quốc và Ấn Độ, các hệ thống lên men kỵ khí loại nhỏ xuất hiện rất nhiều với mục đích chủ yếu để thu khí sinh học nấu ăn và thắp sáng trong hộ gia đình từ các phụ phẩm nông nghiệp và chất thải sinh hoạt.

Sau đó, hai cuộc khủng hoảng năng lượng trên thế giới vào các năm 1973 và 1979 lại có tác dụng tích cực khi phát động trở lại mối quan tâm tới kỹ thuật phân hủy kỵ khí thu methane làm năng lượng. Đầu tiên là tại Ấn Độ, Trung Quốc và Đông Nam Á và sau đó là Bắc Mỹ, Châu Âu và Liên Xô. Hoa Kỳ cũng đã thiết lập chương trình phát triển năng lượng tái tạo trong đó nhấn mạnh vai trò của năng lượng sinh khối thu được từ các bể phân hủy kỵ khí. Tuy nhiên, những hiểu biết về quá trình này còn hạn chế đã dẫn tới sự thất bại của 50% hầm ủ ở Ấn Độ, Trung Quốc, Thái Lan và 80% hầm ủ ở Mỹ và châu Âu (Lusk, 1997). Tuy nhiên, đó lại chính là động lực thúc đẩy sự nghiên cứu sâu hơn về quá trình. Cùng với thời gian, kỹ thuật phân hủy kỵ khí không chỉ được áp dụng để thu khí sinh học mà còn là một kỹ thuật chi phí thấp để ổn định các chất thải nông nghiệp hay chăn nuôi và thậm chí để xử lý chất thải đô thị hay công nghiệp (chế biến hóa chất, sản xuất thực phẩm các loại...) (Ye Chen *et al.*, 2008). Gần đây, dưới áp lực của giá dầu mỏ tăng cao và những quy định ngày càng chặt chẽ về môi trường để kiểm soát khối lượng phân chất hữu cơ trong chất thải đem chôn lấp, kỹ thuật phân hủy kỵ khí được lựa chọn ngày càng nhiều hơn. Điển hình là hai quốc gia Đức và Đan Mạch đã cam kết tăng sản lượng khí sinh học gấp đôi vào năm 2000 và gấp ba vào năm 2005 (Danish Ministry of Energy and Environment, 1996).

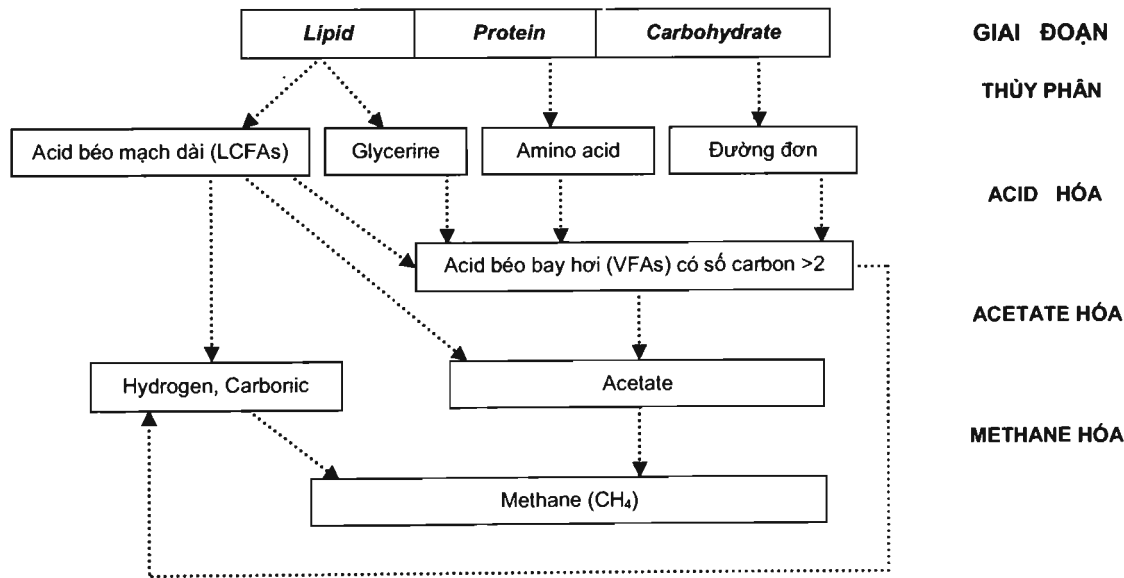
Ở Việt Nam, sản xuất khí sinh học đã được giới thiệu và áp dụng từ hơn 20 năm qua để thắp sáng do thiếu điện ở một số khu vực nông thôn. Một loạt các

hầm ủ sinh học vật liệu xi măng với thiết kế khác nhau đã được đưa vào thử nghiệm ở các vùng nông thôn dưới sự tài trợ của Chính phủ Việt Nam và quốc tế, từ các hầm ủ kiểu Ấn Độ đến kiểu Trung Quốc. Tuy nhiên, vì hầm ủ xi măng có giá cao, khó lắp đặt và sửa chữa nên thực tế còn ít được áp dụng. Sự ra đời của túi ủ hình ống bằng vật liệu PE sau đó đã giảm được đáng kể chi phí đầu tư và chi phí vận hành nên nhận được sự ủng hộ của nhiều hộ nông dân nghèo. Trong vòng 10 năm trở lại đây, hơn 20.000 túi ủ như thế đã ra đời ở Việt Nam và đa phần do nông dân tự trang trải chi phí, tuy túi ủ với giá thành rẻ cũng còn bộc lộ nhiều nhược điểm trong công tác vận hành và bảo trì. Tuy nhiên, những nghiên cứu về quá trình phân hủy kỵ khí đối với rác

thải nông thôn Việt Nam (với một số đặc trưng riêng) để làm căn cứ khoa học và ứng dụng còn rất hạn chế (Bui Xuan An, 2002).

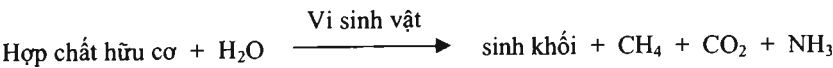
HÓA SINH HỌC CÁC GIAI ĐOẠN CỦA QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY KỶ KHÍ CHẤT THẢI HỮU CƠ GIÀU DẦU MỖ

Quá trình phân hủy kỵ khí nói chung gồm một chuỗi các giai đoạn sinh học phức tạp nhưng được liên kết đồng bộ và chặt chẽ với nhau để biến đổi hợp chất hữu cơ ban đầu thành khí sinh học. Một yếu tố bất lợi đối với bất kỳ giai đoạn nào đều có thể gây ra sự cố và kìm hãm cả quá trình. Các giai đoạn đó có thể được mô tả bằng sơ đồ khối trong hình 1 (Grady *et al.*, 1999).



Hình 1. Các giai đoạn của quá trình phân hủy kỵ khí chất thải hữu cơ.

Phản ứng tổng quát của quá trình có thể được viết:



Giai đoạn thủy phân

Trong bước này các chất hữu cơ phức tạp được thủy phân thành những chất đơn giản hơn (để có thể thâm nhập được vào tế bào vi khuẩn) với sự tham gia

của các enzyme ngoại bào của các vi khuẩn thủy phân. Protein bị phân hủy thành amino acid nhờ protease, carbohydrate chuyển thành đường đơn nhờ carbohydrase, và lipid, nhờ lipase, được chuyển hóa thành các acid béo mạch dài tương ứng (LCFA) và

glycerine.

Với mô hình cấu trúc 3 chiều của một số enzyme lipase được công bố gần đây trong những nghiên cứu hóa sinh phân tử hiện đại, người ta đã có thể giải thích cơ chế thủy phân chất béo của enzyme này. Enzyme hoạt động mạnh ở bề mặt phân cách dầu-nước. Do bản chất phân tử enzyme là một chuỗi các amino acid có tính ưa dầu mỡ đã cho phép enzyme gắn chặt với các phân tử dầu. Trong quá trình di chuyển từ pha nước vào pha dầu, trung tâm hoạt động của enzyme sẽ mở ra để tiếp nhận chất nền (dầu) (Ratledge, 1994).

Quá trình thủy phân chất thải nhiều dầu mỡ khác với thủy phân nước thải và khác với chất nền không có bản chất dầu mỡ ở một vài đặc điểm. Khác biệt thứ nhất là tốc độ thủy phân chất hữu cơ trong chất thải xảy ra chậm hơn so với trong nước thải. Nhìn chung, kích thước và cấu trúc hình học của hạt cơ chất cho diện tích tiếp xúc giữa cơ chất và vi sinh vật càng nhỏ thì nồng độ vi sinh tham gia thủy phân cơ chất càng thấp và tốc độ thủy phân càng chậm. Nhiệt độ thấp hay pH thấp cũng làm giảm tốc độ thủy phân. Đối với chất thải thì trong tổng số 4 giai đoạn của cả quá trình, thủy phân trở thành giai đoạn giới hạn tốc độ (tốc độ chậm nhất) (Vavilin *et al.*, 1996). Đặc biệt khi các hạt cơ chất có hàm lượng dầu mỡ cao, quá trình thủy phân xảy ra càng khó khăn do dầu mỡ tạo thành các micelle phân tán trong nước. Một vài nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ lipid trong chất nền đến sự thủy phân và tạo khí sinh học đã cho thấy giới hạn nồng độ chất béo trong chất nền để quá trình không bị ức chế là 18% (Cirne *et al.*, 2007).

Khác biệt tiếp theo là cho đến nay, pH tối ưu cho giai đoạn thủy phân chất béo vẫn chưa được nghiên cứu kỹ lưỡng và cho số liệu thực sự đáng tin cậy (Lalman, 2000). Tuy nhiên, các nghiên cứu đều cho thấy duy trì độ pH trung tính (6,5 - 7,5) thúc đẩy tốc độ thủy phân (Veeken *et al.*, 2000). Chính sản phẩm thủy phân chất béo là các acid béo mạch dài (LCFAs) lại gây ức chế lên các vi sinh vật giai đoạn sau (acid hóa, acetate hóa và methane hóa) khiến rất nhiều quá trình ủ kỵ khí chất thải giàu lipid bị thất bại. Sự ức chế có thể bị tác động bởi hàng loạt yếu tố: nói chung thì pH thấp (mức thấp nhất là 5,5) khiến nồng độ acid không phân ly tăng do đó làm tăng độc tính nhưng nhiệt độ càng cao thì ức chế càng mạnh (Ratledge, 1994). Độc tính với vi sinh của các acid béo chưa bão hòa lớn hơn acid béo bão hòa (Klein, 2002). Mạch carbon trong acid càng dài,

ngưỡng gây ức chế càng nhỏ (khi số nguyên tử C trong mạch nhỏ hơn 11). Tính chất vật lý, diện tích bề mặt riêng và phân bố cỡ hạt rắn của chất nền cũng có ảnh hưởng (Hwu, 1997). Về bản chất gây độc, có lý thuyết cho rằng sự hấp thụ của acid béo lên thành hay màng tế bào đã làm thay đổi tính thấm của màng, gây nên hiện tượng tiêu nguyên sinh (Galbraith *et al.*, 1971). Nói chung, các vi khuẩn acid hóa và acetate hóa ít nhạy cảm với acid béo mạch dài hơn các vi sinh vật sinh methane (Jeyaseelan, McCarty, 1995). Trong các bể lên men kỵ khí chất hữu cơ giàu dầu mỡ, luôn tồn tại giai đoạn thích nghi (lag phase) là thời gian để vi khuẩn acid hóa (là nhóm vi khuẩn phân hủy acid béo mạch dài) thích nghi dần với môi trường và phát triển lên về số lượng (Hwu, 1997).

Những nghiên cứu trên đã cho thấy giai đoạn thủy phân kỵ khí chất thải giàu dầu mỡ không đơn giản chỉ là sự chia cắt về mặt cơ học phân tử chất béo có trong chất thải ban đầu, mà là sự hình thành về mặt hóa học các sản phẩm không thuận lợi cho tiến trình phân hủy kỵ khí tiếp diễn, khiến nhiều quá trình phân hủy chất thải rắn giàu dầu mỡ bị thất bại.

Giai đoạn acid hóa

Những hợp chất tạo ra trong giai đoạn thủy phân vẫn quá lớn để có thể được vi sinh vật hấp thu nên cần được phân giải tiếp. Giai đoạn acid hóa bắt đầu bằng sự vận chuyển chất nền qua màng ngoài tế bào xuyên qua thành đến màng trong rồi vào tế bào chất với sự tham gia của các protein vận chuyển. Ở đó các amino acid, đường đơn và acid béo mạch dài đều biến đổi về các acid hữu cơ mạch ngắn hơn (propionic acid, valeric acid, acetic acid), rượu (ethanol), keton, một ít khí hydrogen và khí carbonic... Giai đoạn này thường gặp dưới một tên gọi khác là giai đoạn lên men.

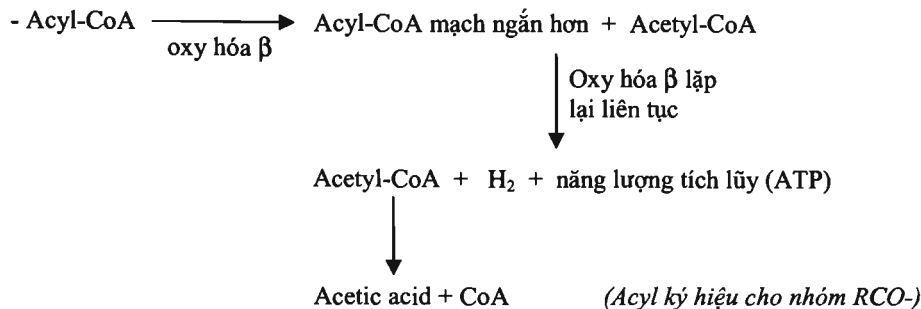
Cơ chế của giai đoạn acid hóa các acid béo và glycerine (là sản phẩm giai đoạn thủy phân chất béo) tương đối phức tạp và có thể được tóm tắt như sau:

Glycerine bị phân giải thành một số sản phẩm trung gian như 1,3-propanediol để tạo thành các sản phẩm cuối cùng là propionate và acetate. Sản phẩm trung gian vẫn song song tồn tại cùng sản phẩm cuối (Qatibi *et al.*, 1991).

Trong khi đó, cơ chế phân giải acid béo mạch dài (LCFA) phức tạp hơn nhiều (Nguyễn Tiến Thắng, Nguyễn Đình Huyền, 2000) theo các bước như sau:

- Acid béo + CoA $\leftrightarrow$ Acyl-CoA

Phản ứng hoạt hóa này được thực hiện nhờ enzyme acyl-CoA synthetase nằm ở màng trong tế bào vi khuẩn.



Đối với chất béo, sản phẩm tạo thành chủ yếu là acid acetic (thay vì tạo ra các acid có số C > 2 như giai đoạn lên men thông thường) nên đây **cũng chính là giai đoạn acetate hóa** của chất nền là dầu mỡ.

Đối với các acid béo chứa số C lẻ, trong sản phẩm ngoài acid acetic là chủ yếu, còn chứa cả propionic acid. Còn các acid béo chưa bão hòa, quá trình no hóa (ngay sau khi liên kết este được phân cắt) diễn ra trước khi trải qua quá trình oxy hóa β .

Ngoài acetic acid tạo ra từ con đường oxy hóa β , một số sản phẩm phụ của quá trình như rượu, keton, peroxide, các acid trung gian như acid butyric (C4:0), acid caprylic (C8:0), acid capric (C10:0) cũng có thể được tạo thành từ các con đường khác (oxy hóa α , oxy hóa ω) bởi một số nhóm vi khuẩn và vi nấm (Ratledge, 1994).

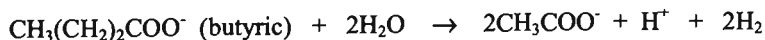
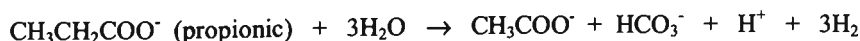
Như đã đề cập ở trên, đối với chất nền là lipid thì điều khó khăn nhất là sự ức chế của các acid béo mạch dài (nồng độ và loại LCFA) tạo thành từ giai đoạn thủy phân có ảnh hưởng đến toàn bộ các giai đoạn sau. Do đó quá trình phân giải kỵ khí chất béo có đặc điểm khác với quá trình phân giải các chất khác (protein, tinh bột...) ở tốc độ giai đoạn acid hóa chậm hơn (Broughton *et al.*, 1998; Sang *et al.*, 2004; Angelidaki, Ahring, 1992). Trong các nghiên cứu này, các tác giả đều nhận xét thời gian diễn ra pha lag tỉ lệ thuận gần như tuyến tính với nồng độ acid

béo dài ban đầu. Đặc biệt, sự ức chế không thể khắc phục bằng cách pha loãng để làm giảm nồng độ chất nền.

Ngoài sự ức chế từ các acid béo mạch dài, sản phẩm của giai đoạn này là acid béo bay hơi (Volatile Fatty Acids VFAs), một mặt vừa là chất nền cho các vi khuẩn acetate hóa ở giai đoạn sau, mặt khác lại gây ức chế lên các vi sinh vật sinh methane ở giai đoạn cuối cùng và ảnh hưởng đến toàn bộ quá trình. Độc tính thể hiện rõ nhất đối với acid propionic và acid butyric ở những nồng độ cao và ảnh hưởng thể hiện càng lớn khi pH càng thấp. Điều này được lý giải bởi sự ức chế gây ra chủ yếu do phần acid không phân ly (pH càng thấp thì lượng không phân ly càng lớn). Khi pH bên ngoài màng tế bào quá thấp sẽ dẫn đến sự chênh lệch lớn giữa pH trong và ngoài màng tế bào, khiến bơm proton bị ức chế và ngưng trệ quá trình trao đổi chất qua màng tế bào (Fukuzaki *et al.*, 1990).

Giai đoạn acetate hóa

Các vi sinh vật tạo methane vẫn không thể sử dụng trực tiếp các sản phẩm của giai đoạn acid hóa (acid hữu cơ, rượu, keton...) ngoại trừ acetic acid, do vậy các chất này cần được phân giải tiếp thành những phân tử đơn giản hơn nữa. Sản phẩm phân giải của giai đoạn này là acetic acid, khí hydrogen, khí carbonic được tạo bởi vi khuẩn acetate hóa:



Đối với chất nền giàu dầu mỡ, do sự phân hủy acid béo mạch dài cho sản phẩm là acetic acid mà không phải là các acid béo mạch cao hơn nên giai đoạn acetate hóa cũng chính là giai đoạn acid hóa.

Đặc điểm nổi bật của giai đoạn acetate hóa là sự thành tạo nhiều khí hydrogen mà khí này ngay lập tức được vi sinh vật sinh methane ở giai đoạn sau sử dụng như là chất nền cùng với khí carbonic. Mức độ phân giải các chất trong giai đoạn này phụ thuộc rất nhiều vào áp suất riêng phần của khí hydrogen trong bể phân hủy kỵ khí. Nếu vì lý do nào đó mà sự tiêu thụ hydrogen bị ức chế hay chậm lại, hydrogen tích lũy làm áp suất riêng phần của nó tăng lên thì sự thành tạo nó (bởi vi khuẩn acetate hóa) sẽ giảm mạnh. Khi đó acid béo bay hơi tích tụ lại kéo theo sự ức chế phân giải các acid béo mạch dài tạo thành dây chuyền. Và như đã đề cập trong mục giai đoạn thủy phân, acid béo mạch dài tích tụ đến mức nào đó sẽ đủ lớn để ức chế các vi khuẩn acid hóa, acetate hóa và methane hóa. Ngoài ra, acid tích tụ làm pH môi trường giảm rất bất lợi cho sự tổng hợp methane từ hydro và acetate. Cứ thế, yếu tố này tác động đến yếu tố kia và bản thân lại bị tác động của những yếu tố khác tạo thành một chuỗi tác động mang tính dây chuyền. Và quá trình phân hủy hoàn toàn “thất bại” (Klein, 2002).

Quan hệ cộng sinh giữa vi khuẩn sinh hydrogen (vi khuẩn acetate hóa) với vi sinh vật tiêu thụ hydrogen (chính là vi sinh vật tạo methane) là vô cùng quan trọng nhằm duy trì áp suất riêng phần của hydrogen ở mức thấp (từ 10^{-4} atm đến 10^{-6} atm) để đảm bảo quá trình tạo methane tiến triển bình thường (Grady *et al.*, 1999). Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với lý thuyết về nhiệt động học của các phản ứng trong giai đoạn này vì phản ứng sinh thành acid acetic từ propionic, butyric hay ethanol (phản ứng thu nhiệt) chỉ có thể xảy ra đồng thời với các phản ứng sinh methane trong giai đoạn methane hóa (phản ứng tỏa nhiệt) (Pereira, 2003).

Trong khi acetate (sản phẩm giai đoạn acetate hóa) là cơ chất mà vi sinh vật tạo methane sử dụng trực tiếp thì chính sự tích tụ của nó cũng sẽ gây ức chế sự phân giải các acid béo bay hơi khác, ví dụ 15 mmol acid acetic ức chế sự phân giải propionic acid (Fukuzaki *et al.*, 1990) và 100 mmol acid acetic ức chế sự phân giải acid butyric (Ahling, Westermann, 1988) và do đó làm chậm tốc độ acetate hóa. Bản thân acid acetic ở nồng độ quá cao (6.000 mg/l) (Zehnder, 1988) cũng khiến pH thấp và ảnh hưởng tốc độ phân giải acid béo bay hơi. Nói chung, pH và nhiệt độ tối ưu giai đoạn này là 6,8 - 7,8 và 35 - 42°C

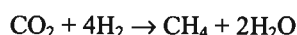
(Boone, Xun, 1987).

Ngoài ra, một con đường acetate hóa khác có thể xảy ra bởi sự tham gia của nhóm vi khuẩn homoacetogen từ hydrogen và carbonic (tự dưỡng) hay từ các chất hữu cơ (dị dưỡng). Tuy nhiên trong môi trường có nồng độ hydrogen thấp thì ái lực với hydrogen của vi sinh vật sinh methane (từ hydrogen) mạnh hơn của homoacetogen nên lượng acid acetic tổng hợp từ con đường này là không đáng kể (Pereira, 2003).

Giai đoạn tạo methane

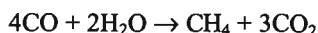
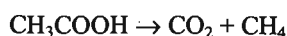
Đây là bước cuối cùng trong cả quá trình phân giải kỵ khí tạo ra sản phẩm mong muốn là khí sinh học với thành phần có ích là khí methane bằng tổ hợp các con đường sau. Mỗi con đường ứng với nhóm cơ chất sử dụng và nhóm vi sinh vật sinh methane khác nhau (trong tổng thể các cơ thể sinh methane) (Gerardi, 2003).

Con đường 1:



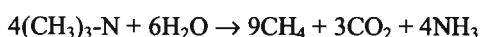
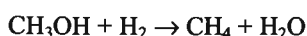
Loại vi sinh vật Hydrogenotrophic Methanogen sử dụng cơ chất là hydrogen và carbonic để tổng hợp CH_4 . Dưới 30% lượng methane sinh thành bằng con đường này.

Con đường 2:



Loại vi sinh vật Acetotrophic Methanogen chuyển hóa acetate thành methane và carbonic. Khoảng 70% lượng methane sinh ra là qua con đường này. Tuy nhiên, năng lượng giải phóng từ con đường này tương đối nhỏ. Carbonic tạo ra lại được khử thành methane bằng con đường 1. Chỉ có một số loài vi sinh vật sinh methane sử dụng được cơ chất là carbon monoxide (CO).

Con đường 3:



Loại vi sinh vật Methylotrophic Methanogen phân giải cơ chất chứa nhóm methyl ($-\text{CH}_3$). Chỉ một lượng không đáng kể methane được sinh thành từ con đường này.

Nhiều nghiên cứu trên các cơ chất hòa tan khác nhau trước đây đã cho thấy giai đoạn này diễn tiến

khá chậm chạp và do đó từng được coi là giai đoạn giới hạn tốc độ của cả quá trình. Phương trình động học Monod được coi là nền tảng cho hầu hết các nghiên cứu với giả thiết tốc độ sinh trưởng tế bào chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất nền (acetic acid) trong bể phân hủy. Tuy nhiên, các mô phỏng này chỉ đặc trưng được một giai đoạn nhất định của cả quá trình hoặc chưa bao quát được tương đối đủ các yếu tố ảnh hưởng (Graef, Andrews, 1974; Moletta *et al.*, 1986; Smith *et al.*, 1988). Các nghiên cứu gần đây đã cho thấy giả thiết trên được coi là không còn mang tính đại diện khi một loạt các yếu tố ảnh hưởng khác được tính đến làm tiền đề cho những mô hình nghiên cứu đầy đủ hơn, căn kẽ hơn, phức tạp hơn rất nhiều cùng với sự trợ giúp đắc lực của máy tính điện tử bao gồm nồng độ chất nền, sự ức chế bởi các sản phẩm trung gian và cân bằng ion của chúng, sự tương tác giữa các nhóm vi khuẩn khác nhau của mỗi giai đoạn, cấu trúc bề phân hủy (kích thước hình học, kết cấu bề, hình thức tập hợp vi khuẩn), các thông số thủy lực (lưu lượng chất thải, ảnh hưởng của sự truyền khối cơ chất đến hoạt động của vi sinh vật và sự vận chuyển khí sinh học từ trong lòng hỗn hợp phân hủy ra ngoài)... (Mussati *et al.*, 1998). Ngoài ra, cơ chất phân hủy trong thực tế lại là một hỗn hợp của những chất khác nhau (bao gồm cả chất béo, carbohydrate và protein) càng đòi hỏi các nghiên cứu chi tiết hơn và mô phỏng chính xác hơn các biến đổi xảy ra để từ đó dự đoán được xu hướng và diễn biến của quá trình (Angelidaki *et al.*, 1999).

VI SINH VẬT HỌC CÁC GIAI ĐOẠN CỦA QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY KỶ KHÍ CHẤT THẢI HỮU CƠ GIÀU DẦU MỠ

Các công tác nghiên cứu vi sinh vật của quá trình phân hủy kỵ khí nhìn chung gặp phải nhiều khó khăn do tốc độ sinh trưởng vi sinh chậm và nhiều loài thậm chí không sinh trưởng trong môi trường thuần khiết mà chỉ tồn tại trong điều kiện cộng sinh với loài khác hoặc cho các sản phẩm khác với môi trường tự nhiên. Mỗi giai đoạn trong quá trình có liên quan đến một số nhóm vi sinh vật khác nhau, mỗi nhóm lại gồm nhiều loài khác nhau (Hwu, 1997). Ngoài ra bản chất của chất nền cùng với điều kiện tiến hành phân hủy kỵ khí như nhiệt độ, pH, tốc độ nạp chất nền, thời gian lưu... có ảnh hưởng rất lớn đến thành phần và số lượng loài của khu hệ vi sinh vật. Các kỹ thuật truyền thông và gần đây là các phương pháp sinh học phân tử hiện đại đã được ứng dụng để nghiên cứu ngày một sâu sắc hơn về khu hệ vi sinh vật gắn liền với quá trình phân hủy kỵ khí.

Một số loại nấm và protozoa cũng đóng góp vào quá trình, nhưng vai trò phân hủy kỵ khí chất hữu cơ chủ yếu thuộc về các vi sinh vật nhân nguyên thủy (Prokaryotes) bao gồm vi khuẩn (Bacteria) và vi sinh vật cổ (Archaea).

Giai đoạn thủy phân

Tham gia vào giai đoạn đầu tiên của quá trình phân hủy kỵ khí các chất hữu cơ chủ yếu là các vi khuẩn kỵ khí bắt buộc xen lẫn các vi khuẩn kỵ khí tùy tiện. Vi khuẩn thủy phân thường có hình que, nhuộm Gram dương hoặc Gram âm (Gerardi, 2006). Bản chất của chất nền ảnh hưởng rất lớn đến chủng loại các vi khuẩn này. Đối với các chất nền dễ phân hủy như carbohydrate thì các loài *Streptococcus bovis*, *Bacteriodes amylophilus*, *Selenomonas ruminatum*, *Succinomonas amylolytica*, *Clostridium thermocellum* chiếm ưu thế. Vi khuẩn chịu trách nhiệm thủy phân dầu mỡ quan trọng nhất trong điều kiện kỵ khí là *Anaerovibrio lipolytica*, sau đó là một số loài thuộc chi *Clostridium* như *Clostridium botulinum*, *Clostridium noviy*. Chúng đều có khả năng tiết ra enzyme lipase ở pha logarithm. *Clostridium* là chi vi khuẩn kỵ khí bắt buộc, gram dương, sinh bào tử, hình que (Zehnder, 1988). Vi khuẩn kỵ khí tùy tiện có khả năng thủy phân dầu mỡ nhiều nhất là loài *Bacillus subtilis* (Odunfa, 1989).

Nhìn chung, các vi khuẩn giai đoạn thủy phân có thể sống trong môi trường có pH từ 5 đến 8, nhưng thích hợp nhất là pH 5,5 đến 6,5 (Cecchi, Mata-Alvarez, 1991). Chúng có thể chịu được sự dao động về nhiệt độ môi trường trong dải rộng. Ngoài ra còn một số vi khuẩn hydro hóa các acid béo chưa no (oleic acid, linoleic acid) như các giống *Ruminococcus albus*, *Eubacterium*, *Butyrivibrio*, *Fusocillus* (Zehnder, 1988).

Giai đoạn acid hóa

Khi sự acid hóa các hợp chất hữu cơ không phải là dầu mỡ (carbohydrate, protein) thì vi khuẩn acid hóa đồng nghĩa với vi khuẩn lên men. Một số các vi khuẩn lên men cũng đồng thời đảm nhiệm cả vai trò thủy phân cơ chất (đã đề cập ở mục trên) nếu chúng có khả năng sản sinh enzyme ngoại bào tương thích với nhóm cơ chất mà chúng tiếp xúc. Đối với các cơ chất này, nhóm vi khuẩn lên men quan trọng nhất phải kể đến Clostridia (Zehnder, 1988; Schwarz, 2001).

Đối với chất béo, sản phẩm thủy phân là glycerine và acid béo mạch dài (LCFA) được thực hiện nhờ các vi khuẩn thủy phân. Trong khi glycerine bị phân giải tiếp cũng chính nhờ vi khuẩn

thủy phân đó (khi này chúng đóng vai trò là vi khuẩn lên men) thì sự phân giải tiếp theo của các LCFA lại được diễn ra bởi vi khuẩn acetate hóa bằng quá trình oxy hóa β lặp lại liên tục (đã trình bày trong mục Hóa sinh học ở trên) để tạo thành acetic acid (Zehnder, 1988). Các vi khuẩn acetate hóa này sẽ được đề cập đến ngay dưới đây.

Giai đoạn acetate hóa

Như đã đề cập ở trên, vi khuẩn tham gia quá trình acetate hóa sinh trưởng cộng sinh cùng với vi sinh vật tạo methane. Áp suất khí hydrogen, nếu tăng lên đến giới hạn nhất định, có thể làm ngưng trệ hoạt động của các vi khuẩn giai đoạn này. Điều đó cũng có nghĩa chúng chỉ có thể sinh trưởng và phát triển trong môi trường mà sản phẩm do chúng tạo ra - hydrogen - phải luôn luôn được tiêu thụ. Chính vì thế việc sống cộng sinh với vi sinh vật sinh methane (là vi sinh vật tiêu thụ hydrogen) là thực sự quan trọng. Tốc độ sinh sản của vi khuẩn này tương đối chậm với thời gian thế hệ thường từ 3 - 7 ngày, ngay cả khi có sự hiện diện của vi sinh vật sinh methane. pH tối ưu cho các vi khuẩn acetate hóa nằm trong khoảng 6

7 (Gerardi, 2003). Cũng như vi sinh vật sinh methane, chúng rất nhạy cảm với sự thay đổi của nhiệt độ môi trường. Các giống vi khuẩn acetate hóa quan trọng gồm *Syntrophus*, *Syntrophobacter*, *Syntrophomonas* (Pereira, 2003). Được nghiên cứu nhiều có *Syntrophobacter wolinii* là loài vi khuẩn phân giải propionic và *Syntrophomonas wolfei* là loài vi khuẩn phân giải butyric. Đối với chất béo, hai loài *Syntrophomonas wolfei* subsp. *saponavida* và *Syntrophomonas sapovorans* là những vi khuẩn quan trọng tham gia vào sự oxy hóa β các acid béo mạch dài ở nhiệt độ ưa ấm (30° - 40°C) (Gerardi, 2006). Chúng là những vi khuẩn không sinh bào tử, gram âm, thuộc loại hóa dưỡng hữu cơ, hình que hơi xoắn, đầu hơi tròn, có từ 2 đến 8 tiên mao phân bố xung quanh dọc theo bờ lõm của tế bào. Khác với vi khuẩn gram âm thông thường, loài này có thành tế bào dày, nhiều lớp phức tạp nhưng lại nhạy cảm với Penicillin, sinh sản theo kiểu phân đôi tế bào, di chuyển chậm (McInerney *et al.*, 1981). Còn trong điều kiện ưa nóng (50° - 65°C), vi khuẩn acetate hóa tương ứng là *Thermosyntropho lipolytica* (Svetlitsnyi *et al.*, 1996). Các loài vi khuẩn này luôn được phân lập cùng với một hay vài loài tiêu thụ hydrogen cặp với nó trong điều kiện phân hủy ưa ấm hay ưa nóng.

Giai đoạn sinh methane

Trong hệ thống phân loại vi sinh vật hiện đại, vi

sinh vật sinh methane không thuộc giới vi khuẩn (Bacteria) như các vi sinh vật của ba giai đoạn trên mà thuộc giới vi sinh vật cổ hay vi khuẩn cổ (Archae) do có cấu tạo thành và màng tế bào khác biệt (Nguyễn Thành Đạt, 2005). Chúng đã xuất hiện từ rất lâu, được phân thành nhánh riêng trong cây phân loại nên được nghiên cứu khá kỹ lưỡng. Chuỗi phân giải kỵ khí chất hữu cơ được kết thúc nhờ các vi sinh vật này. Chúng có nhiều hình dạng khác nhau (que, cầu, đĩa dẹt, kết thành đám...) và có loài chuyển động được, có loài không. Các chi khác nhau có thành tế bào thuộc cả hai nhóm gram âm (ví dụ chi *Methanococcus*) và gram dương (ví dụ chi *Methanobacterium*). Đặc điểm chung của các cơ thể này là chịu được nhiệt độ khá cao (60 - 80°C, tùy loài), sinh trưởng trong môi trường có thế khử rất thấp ($E_h < -300\text{mV}$) (Gerardi, 2003), rất mẫn cảm với sự biến động của các yếu tố môi trường như oxy, nhiệt độ, pH... nhưng ít nhạy cảm với các chất kháng sinh như penicillin. Coenzyme của vi sinh vật sinh methane rất đặc biệt, bao gồm coenzyme M, coenzyme F_{430} và F_{420} khiến chúng có khả năng tự phát quang dưới vùng sóng tử ngoại do đó có thể dễ dàng phát hiện chúng dưới kính hiển vi trong điều kiện này. Thời gian thế hệ của chúng khá dài, khoảng 1 ngày ở 55°C đến 3 ngày ở 35°C và tới 50 ngày ở 10°C (Gerardi, 2003; Zehnder, 1988).

Các chất có thể sử dụng làm nguồn carbon và năng lượng cho vi sinh vật sinh methane khá đơn giản. Đó cũng chính là sản phẩm tạo ra từ giai đoạn acetate hóa. Tuy 70% lượng khí methane được sinh ra từ sự oxy hóa acetate, chỉ có một số loài vi sinh vật cổ có khả năng phân giải acetate, trong đó các giống quan trọng gồm *Methanosaeta*, *Methanosarcina*, *Methanococcus* (Pereira, 2003). Trong khi đó rất nhiều loài sinh methane có khả năng tạo methane từ hydrogen và carbonic, trừ một nhóm chỉ phân giải acetic và một nhóm chỉ phân giải hợp chất chứa metyl. Hai loài *Methanosarcina barkeri* và *Methanococcus mazei* là thường gặp nhất vì chúng có khả năng sử dụng bất cứ cơ chất nào (Lopes *et al.*, 2004).

Ngày nay có khoảng 83 loài vi sinh vật sinh methane đã được biết đến, đều thuộc loại kỵ khí bắt buộc. Dựa vào sự khác nhau về khả năng sử dụng cơ chất, có thể phân loại chúng thành 3 nhóm lớn là a) 61 loài sử dụng CO_2 và H_2 tạo CH_4 ; b) 20 loài sử dụng hợp chất chứa metyl (trong đó là cơ chất bắt buộc đối với 13 loài) và c) 9 loài sử dụng acetat tạo ra CH_4 (trong đó là cơ chất bắt buộc với 2 loài) (Garcia *et al.*, 2000).

Khoảng 23% số loài trong đó là vi sinh vật ưa nhiệt (thermophilic). Cần phải nhấn mạnh rằng điều kiện vận hành phân hủy kỵ khí (pH, nhiệt độ, tính chất của chất nền, thời gian lưu cơ chất trong hệ thống...) sẽ quyết định những loài vi sinh vật nào chiếm ưu thế. Nhu cầu chất dinh dưỡng thay đổi theo các loài khác nhau. Gần đây đã phát hiện một số loài còn có khả năng sử dụng nitrogen phân tử ở thể khí. Biên độ pH môi trường khá hẹp, trong khoảng 6,5 - 7,6. Tuy nhiên, có một số loài đặc biệt vẫn sinh trưởng được trong điều kiện pH thấp (5 - 5,5) hay pH cao (8 - 9,2) (Zehnder, 1988). Gần đây, các công cụ sinh học phân tử hiện đại đã cho phép phân loại vi sinh vật sinh methane chi tiết và tường tận hơn đến trình tự phân tử DNA trong tế bào. Tuy nhiên, vấn đề vẫn đang bỏ ngỏ hiện nay là xác lập mối liên hệ nhất định giữa loại chất đem phân hủy (type of waste) và biến động về quần xã vi sinh vật sinh methane tương ứng (Zehnder, 1988).

Ngoài các giống vi khuẩn tương ứng với từng giai đoạn, còn có thể tìm thấy vi khuẩn khử sulfate cùng tồn tại trong bể phân hủy sinh methane. Điều kiện môi trường và hình thái tế bào cũng như cấu trúc vi khuẩn khử sulfate cũng tương tự như vi sinh vật sinh methane. Nếu có sự hiện diện của sulfate, vi khuẩn khử sulfate như loài *Desulfovibrio desulfuricans* có thể phát triển và tiêu thụ hydrogen và acetate. Nói cách khác, vi khuẩn khử sulfate có sự cạnh tranh với vi sinh vật sinh methane tùy thuộc vào nồng độ cơ chất và nồng độ sulfate trong bể phân hủy kỵ khí mà lợi thế có thể nghiêng về một trong hai bên (Gerardi, 2003).

KẾT LUẬN

Tóm lại, khi phân tích khá chi tiết các khía cạnh quan trọng và mối liên quan chặt chẽ lẫn nhau của từng giai đoạn trong tổng thể quá trình phân giải kỵ khí chất thải hữu cơ giàu dầu mỡ, có thể thấy dễ dàng quá trình diễn tiến thuận lợi như mong muốn, cần duy trì một cân bằng giữa tốc độ tạo ra acid (bởi giai đoạn thủy phân, acid hóa và acetate hóa) với tốc độ tiêu thụ acid (bởi giai đoạn tạo methane). Sự sản xuất quá mức các acid dẫn đến sự tích tụ các sản phẩm lên men nếu chạm đến ngưỡng gây ức chế thì sẽ tiến tới chấm dứt quá trình. Bốn giai đoạn được phân chia như trên thực sự chỉ mang tính quy ước mà thôi. Thực tế trong bể phân hủy kỵ khí các giai đoạn xảy ra cùng một lúc và đồng bộ với nhau để đạt đến cân bằng và hiệu quả mong muốn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ahring BK, Westermann P (1988) Product Inhibition of Butyrate Metabolism by Acetate and Hydrogen in a Thermophilic Coculture. *Appl Environ Microb* 54: 2393-2397.
- Tekin AR, Dalgiç AC (2000) Biogas production from olive pomace. *Resources, Conservation and Recycling* 30: 301-313.
- Angelidaki I, Ahring BK (1992) Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl Microb Biotechnol* 37: 808-812.
- Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK (1999) A comprehensive model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrate to Biogas. *Biotechnol Bioengin* 63: 363-372.
- Boone DR, Xun L (1987) Effect of pH, Temperature and Nutrients on Propionate Degradation by a Methanogenic Enrichment Culture. *Appl Environ Microb* 53: 1589-1592.
- Broughton MJ, Thiele JH, Birch EJ, Cohen A (1998) Anaerobic batch digestion of sheep tallow. *Water Res* 32: 1423-1428.
- Bui Xuan An (2002) *Biogas technology in developing countries: Vietnam case study*. Proceedings Biodigester Workshop March 2002.
- Cammarota MC, Teixeira GA, Freire DMG (2001) Enzymatic pre-hydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high fat contents. *Biotechnol Lett* 23: 1591-1595.
- Cecchi F, J Mata-Alvarez (1991) Anaerobic digestion of municipal solid waste: an up-to-date review. *Solid Substrate Cultivation*. Elsevier Applied Science, Amsterdam.
- Cirne DG, Paluomet X, Bjornsson L, Alves M, Mattiasson B (2007) Influence of lipid concentration on the hydrolysis and biomethanation of lipid rich wastes. *Renewable Energy* 32: 965-975.
- Danish Ministry of Energy and Environment (1996) *Energy 21: The Danish Government's Action Plan for Energy 1996*. Copenhagen, Denmark.
- Đoàn Thái Hòa (2005) Xử lý dịch kiểm đen của nhà máy sản xuất bột giấy - giấy qua hai giai đoạn kỵ khí và hiếu khí. *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng* 8: 38-41.
- Fernandez A, Sanchez A, Font X (2005) Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. *Biochem Eng J* 26: 22-28.
- Fukuzaki S, Nishio N, Shobayashi M, Nagai S (1990). Inhibition of the Fermentation of Propionate to Methane by Hydrogen, Acetate and Propionate, *Appl Environ Microbiol* 56: 719-723.

- Galbraith H, Miller TB, Paton AM, Thomson JK (1971) Antibacterial activity of long chain fatty acids and reversal with calcium, magnesium, ergocalciferol and cholesterol, *Appl Bacteriol* 34: 803-813.
- Garcia JL, Patel BKC, Ollivier B (2000) Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea. *Anaerobe* 6: 205-226.
- Grady CPL, Daigger GT, Lim HC (1999) *Biological Wastewater treatment*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc. New York.
- Graef SP, Andrews JF (1974) Mathematical modeling and control of anaerobic digestion. *AIChE Symposium* 136: 101-131.
- Jördening H-J, Winter J (2005) *Environmental Biotechnology Concepts and Applications*. Wiley Interscience.
- Hwu CS (1997) Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid. *PhD. Thesis*. Wageningen Agricultural University, Netherlands.
- Jeyaseelan S, McCarty T (1995) Effects of phase separation in anaerobic on different substrates, *Water Sci Technol* 31: 153-162.
- Klein J (2002) *Anaerobic Wastewater treatment the Anaerobic Digestion of Lipids*. Tampere University of Technology Department of Environmental Engineering Seminar in Biotechnology.
- Kabara JJ, Vrable R, Lie Ken Jie MSF (1977) Antimicrobial lipids: natural and synthetic fatty acids and monoglycerides. *Lipids* 12: 753-759.
- Lalman JA (2000) Anaerobic degradation of linoleic (C18:2), oleic (C18:1) and stearic (C18:0) acids and their inhibitory effects on acidogens, acetogens and methanogens. *Ph.D. thesis. University of Toronto, Toronto, Canada*.
- Li YY, Sasaki H, Yamashita K, Seki K, Kamigochi I (2002) High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process. *Water Sci Technol* 45: 143-150.
- Lopes WS, Leite VD, Prasad S (2004) Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresour Technol* 94: 261-266.
- Lusk P (1997) Anaerobic digestion and Opportunities for International Technology Transfer. *The Third Biomass Conference of the Americas*. August 24-29, 1997; Montréal, Québec. UK Pergamon Press: 1211-1220.
- Lusk P, Wheeler P, Rivard C (1996) *Deploying anaerobic digester: Current status and Future Possibilities*. National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA, USA.
- McInerney MJ, Bryant MP, Hespell RB, Costerton JW (1981) *Syntrophomonas wolfei* gen. nov. sp. nov., an Anaerobic, Syntrophic, Fatty Acid-Oxidizing Bacterium. *Appl Environ Microbiol* 41: 1029-1039.
- Meynell PJ (1976) *Methane: Planning a Digester*. New York: Schocken Books: 3.
- Gerardi MH (2003) *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley and Sons Ltd., United States.
- Gerardi MH (2006) *Wastewater Bacteria*. John Wiley and Sons Inc. (United States).
- Mussati M, Aguirre P, Scenna NJ (1998) Modeling of real biological reactors for the treatment of complex substrates - Dynamic simulation. *Comput Chem Eng* 22: S723-S726.
- Moletta R, Verrier D, Albagnac G (1986) Dynamic modeling of anaerobic digestion. *Wat Res* 20: 427-434.
- Nguyễn Phước Hòa (2005) Hiệu suất phân huỷ COD nước thải chế biến thủy sản trong bể kỵ khí nhân tạo có thiết bị khuấy trộn khí sử dụng vi sinh vật có lợi. *Tạp chí Thủy sản* 10: 27-29.
- Nguyễn Thành Đạt (2005) *Cơ sở sinh học vi sinh vật - tập I*. Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, Hà Nội.
- Nguyễn Tiến Thắng, Nguyễn Đình Huyền (2000) *Giáo trình sinh hóa hiện đại*. Nhà xuất bản Giáo dục.
- Odunfa SA (1989) Bacteria involved in the deterioration of Nigerian palm oil under storage. *International Biodeterioration* 25: 393-405.
- Pereira MA (2003) Anaerobic Biodegradation of Long Chain Fatty Acids. *PhD Thesis*. University of Minho, Portugal.
- Pereira MA, Sousa DZ, Mota M, Alves MM (2004) Mineralization of LCFA associated to anaerobic sludge: kinetics, transport limitations, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA. *Biotechnol Bioeng* 88: 502-510.
- Qatibi AI, Bories A, Garcia JL (1991) Sulfate Reduction and Anaerobic Glycerol Degradation by a Mixed Microbial Culture. *Curr Microbiol* 22: 47-52.
- Ratledge (1994) *Biochemistry of microbial degradation*. Kluwer Academic Publishers, Netherland.
- Reith JH, Wijffels RH, Barten H (2003) *Bio-methane and Bio-hydrogen Status and perspectives of biological methane and hydrogen production*. Dutch Biological Hdrogen Foundation.
- Rinzema A, Boone M, Van Knippenberg K, Lettinga G (1994). Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Water Environ Res* 66: 40-49.
- Ross C, Walsh J (1988) *Biogas Utilization Handbook*. U.S. Department of Energy.
- Sang HK, Sun KH, Hang SS (2004) Kinetics of LCFA

Inhibition on Acetoclastic Methanogenesis, Propionate Degradation and β -Oxidation. *Environmental Science and Health* 39: 1025-1037.

Schwarz WH (2001) The cellulosome and cellulose degradation by anaerobic bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol* 56: 634-649.

Smith PH, Bordeaux FM, Goto M, Shiralipour A, Wilke A, Andrews JF, Ide S, Barnet MW (1988) Biological production of methane from Biomass. *Methane from Biomass. A treatment approach*. Elsevier, London: 291-334.

Svetlitsnyi V, Rainey F, Wiegel J (1996) *Thermosyntropha lipolytica* gen. nov., sp. nov., a lipolytic, anaerobic, alkalitolerant, thermophilic bacterium utilizing short- and long-chain fatty acids in syntrophic coculture with a methanogenic archaeum. *Int J Syst Bacteriol* 46: 1131-1137.

Trần Minh Chí, Trần Hiếu Nhuệ, Lâm Minh Triết (2004) Xử lý nước rỉ rác bằng các thiết bị công nghệ sinh học kỵ

khí cao tốc UASB, FBABR và UFAF kết hợp với FBR. *Tạp chí Phát triển Khoa học công nghệ* 8: 50-57.

Vavilin VA, Rytov SV, Lokshina LY (1996) A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour Technol* 56: 229-237.

Veeken A, Kalyuzhnyi S, Scharff H, Hamelers B (2000) Effect of pH and VFA on hydrolysis of Organic solid waste. *J Environ Eng* 126:1076-1081.

Vũ Nguyễn Thành, Lê Đức Mạnh (2006). Đánh giá khu hệ vi sinh vật trong bùn kỵ khí của hệ thống xử lý nước thải UASB bằng kỹ thuật DGGE. *Tạp chí Công nghệ Sinh học* 1: 55-63.

Ye Chen, Jay J Cheng, Kurt S Creamer (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour Technol* 99: 4044-4064

Zehnder AJB (1988) *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Agriculture University, The Netherlands, John Wiley and Sons, New York.

REVIEW: ANAEROBIC DIGESTION OF OIL-RICH SOLID WASTE

Vo Hong Thi*

Ho Chi Minh City University of Technology (HUTECH)

SUMMARY

Among applications of environmental biotechnology for pollution minimization from organic waste, anaerobic digestion has been supposed to be of advantage because of its cost-effectiveness in initial investment as well as operation. Furthermore, capability of energy recovery from biomass thanks to emitted biogas has been evidenced. Nevertheless, anaerobic digestion of oil-rich solid wastes is not always easy and simple since anaerobes are very sensitive to lipid-rich matters as well as to intermediate compounds of oily wastes degradation process. Therefore, the objective of this paper is to systematically draw a profound understanding of steps, the specific characteristics of each step considering both biochemistry and microbial community during anaerobic digestion resulting in the differences between digestion of oil-rich substrates and other organic wastes. That is also basis on which anaerobic treatment of this type of waste can be successfully carried out.

Keywords: anaerobic digestion, oil-rich solid wastes, methane fermentation, LCFAs

* Author for correspondence: Tel: 84-8-35120788; E-mail: yohongthi@yahoo.com