

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ NGUỒN NƯỚC GIÀU CHẤT HỮU CƠ DỄ HÒA TAN CỦA MỘT SỐ CHỦNG VI SINH VẬT - VI TẢO KẾT HỢP VẬT LIỆU NANO Fe-Mn/AC

Nguyễn Thị Kim Cúc¹, Ngô Thị Hoài Thu², Đặng Diễm Hồng²

Trường Đại học Thủy lợi

²Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt

Công nghệ sử dụng màng sinh học (Biofilm) do các vi sinh vật - vi tảo tạo ra kết hợp các vật liệu có kích thước nano với tính chất ưu việt đã và đang được xem là công nghệ tối ưu, xử lý có hiệu quả nguồn nước giàu (ô nhiễm) hữu cơ. Nghiên cứu đã phân lập và nhân nuôi ba chủng vi tảo (*Chlorella* sp., *Scenedesmus* sp. và *Spirulina* sp.) và ba chủng vi sinh vật (*Bacillus* sp., *Aeromonas* sp. và *Pseudomonas* sp.) có khả năng tạo màng sinh học (Biofilm) và xử lý nguồn nước giàu chất hữu cơ dễ hòa tan để phối kết hợp với chất mang là vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính để thực hiện mô hình thí nghiệm xử lý nguồn nước thu gom từ hệ thống thủy lợi Bắc Hưng Hải. Hỗn hợp vi tảo - vi sinh vật được làm giàu trong 5 ngày và nuôi trong môi trường có chứa chất mang trong 3 ngày trước khi bắt đầu tham gia vào mô hình xử lý. Sau 6 ngày thí nghiệm, công thức CT4 gồm hỗn hợp nước giàu chất hữu cơ dễ hòa tan, vi tảo - vi sinh vật và chất mang cho hiệu quả xử lý cao nhất, BOD₅ giảm còn 5,47 mg/L (42 %), nito tổng số còn 7,01 mg/L (giảm 75 %) và photpho tổng số còn 0,25 mg/L (giảm 63 %) đạt tiêu chuẩn theo cột B1 (chất lượng nước tưới) theo Quy chuẩn chất lượng quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Bên cạnh hiệu quả xử lý cao, có thể so sánh với các kết quả của những công bố trước đó và trong thời gian tối ưu (06 ngày) ưu việt nữa của mô hình này là không gây mùi trong suốt quá trình xử lý.

Từ khóa: Nguồn nước giàu chất hữu cơ dễ hòa tan; Vi sinh vật; Vi tảo; Nano; Fe-Mn/AC; Than hoạt tính.

Abstract

Investigating the treatment of high dissolved organic water by using the combination of microorganisms - microalgae - biochar and Fe - Mn/AC nano material

The technology of using microorganisms - microalgae biofilm in combination with nano-sized materials has been considered as an optimal technology for effective treatment of organically rich (polluted) water. This study isolated and cultured three strains of microalgae (*Chlorella* sp., *Scenedesmus* sp. and *Spirulina* sp.) and three strains of microorganisms (*Bacillus* sp., *Aeromonas* sp. and *Pseudomonas* sp.) which are capable in forming biofilms and treatment of high dissolved organic water. They were combined with the carrier as Fe - Mn/AC activated carbon nanomaterials to perform an experimental treatment model of water collected from the Bac Hung Hai irrigation system. The microalgae - microorganism mixture was enriched for 5 days and cultured in a medium containing the Fe - Mn/AC activated carbon nanomaterials for 3 days before using in the treatment model. After 6 days of experiment, formula CT4

with a mixture of wastewater, microalgae - microorganisms and Fe - Mn/AC activated carbon nanomaterials gave the highest treatment efficiency: BOD₅ decreased to 5.47 mg/L (42 %), total nitrogen and total phosphorus were 7.01 mg/L (75 % reduction) and 0.25 mg/L (63 % reduction), respectively. Treated water meets the national standards for water quality used for irrigation (QCVN 08-MT:2015/BTNMT - column B1). In addition to the high treatment efficiency, compared with the results of previous publications and in the optimal time (06 days), another advantage of this model is that there is no odor during the treatment process.

Keywords: High dissolved organic water; Microorganisms; Microalgae; Nano; Fe - Mn/AC; Activated carbon.

1. Mở đầu

Tảo là những thực vật bậc thấp, sống chủ yếu trong nước. Tế bào của tảo có chứa diệp lục, chúng có khả năng quang hợp và giải phóng oxy [7]. Thành phần dinh dưỡng chính của tảo vẫn là nguồn cacbon, nitơ, phốt pho và các loại muối khoáng. Đây là những thành phần chính có trong môi trường ô nhiễm hữu cơ dễ phân hủy.

Màng sinh học là 1 tập hợp các tế bào vi sinh vật, vi tảo liên kết với một bề mặt và được bao bọc trong một chất nền chủ yếu là polysaccharide. Màng sinh học là một phương tiện thích hợp để loại bỏ các hợp chất nitơ ra khỏi môi trường nước, đặc biệt là amoniac và nitrit, những chất có độc tính cao. Màng sinh học là rất cần thiết trong việc duy trì chất lượng nước khi vi khuẩn nitrat hóa và vi tảo sẽ đồng hóa amoniac, cho phép luân chuyển các chất dinh dưỡng trong môi trường nuôi. Hơn nữa, màng sinh học cũng sẽ hấp thu photphas và sản xuất oxy cho các hệ thống nuôi. Việc bổ sung các giá thể nhân tạo cho vi sinh vật phát triển sẽ giúp màng sinh học có chất lượng tốt hơn.

Ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu xử lý nước thải bằng vi tảo của các tác giả [3, 4, 5, 6, 10, 11, 15, 16, 21]. Những

nghiên cứu trong lĩnh vực này cho thấy vi tảo có khả năng xử lý các chất vô cơ, chất hữu cơ dễ hòa tan và một số kim loại nặng trong nước thải. Những kết quả nghiên cứu này đã mở ra hướng sử dụng cộng nghệ xanh trong xử lý ô nhiễm nước.

Trong nguồn nước mặt thường có khả năng chứa các chất hữu cơ như dầu mỡ, đường, xác động vật thối rữa,... Các tạp chất này ở trong nước dưới dạng chất hữu cơ bền vững (POPs), không tan (cặn lơ lửng) và dạng dễ hòa tan. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tập trung vào nhóm chất hữu cơ trong nước dưới dạng dễ hòa tan/dễ phân hủy.

Hiện tượng ô nhiễm chất hữu cơ dễ hòa tan ở các nguồn nước mặt nói chung và nguồn nước tưới trên các hệ thống thủy lợi, đặc biệt vào mùa khô đang ngày càng nghiêm trọng. Trong thời gian gần đây, các ngành đã có những hành động cụ thể nhằm giải quyết vấn đề ô nhiễm nước mặt cục bộ, đặc biệt trên các hệ thống thủy lợi như thau rửa hệ thống và các biện pháp công trình khác. Bên cạnh các biện pháp công trình, để giải quyết toàn diện hơn tình trạng ô nhiễm nêu trên, các hệ thống này cần có giải pháp xử lý nguồn nước ô nhiễm một cách khoa học, hiệu quả, bền vững với giá thành phù hợp.

Việc xử lý ô nhiễm môi trường nước bằng giải pháp phân hủy sinh học đã và đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước quan tâm nghiên cứu. Các phương pháp này có ưu điểm vượt trội như: An toàn với môi trường, đơn giản, xử lý triệt để không gây ra hiện tượng ô nhiễm thứ cấp, giá thành rẻ. Công nghệ sử dụng màng sinh học (Biofilm) do các vi sinh vật - vi tảo tạo ra kết hợp các vật liệu mới có kích thước nano với tính chất ưu việt hiện đang được xem là công nghệ tối ưu, xử lý có hiệu quả nguồn nước giàu (ô nhiễm) hữu cơ và kim loại nặng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Hỗn hợp các chủng vi tảo bao gồm ba chủng vi tảo *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* và *Spirulina sp.* và hỗn hợp các chủng vi sinh vật gồm ba chủng vi sinh vật *Bacillus sp.*, *Aeromonas sp.* và *Pseudomonas sp.*, phân lập được từ nguồn nước thu được ở một kênh trên hệ thống thủy lợi Bắc Hưng Hải.

Môi trường phân lập: Môi trường được sử dụng trong toàn bộ quá trình nghiên cứu là hai môi trường C¹ và SOT² [3]. Để tránh gây kết tủa các thành phần có trong môi trường cần pha phải tiến hành cân các hóa chất và hòa tan vào cốc pha môi trường có chứa nước cất. Yêu cầu môi trường sau khi pha xong: Dịch môi trường là trong suốt, không bị đục trong

suốt thời gian sử dụng và bảo quản; Tảo sinh trưởng bình thường.

Than hoạt tính sử dụng trong nghiên cứu này sản xuất từ gỗ bạch đàn và được cung cấp bởi Công ty Cổ phần đầu tư Lam An, Nam Định (Hình 1). Trước khi thí nghiệm, than hoạt tính được làm sạch bằng siêu âm trong 1 giờ và sau đó rửa bằng nước cất. Cuối cùng, than hoạt tính đã được xử lý trước được làm khô ở 80 °C và được bảo quản trong bình hút ẩm [12].

Vật liệu nano Fe-Mn/AC được điều chế từ hỗn hợp gồm KMnO₄ và Fe(NO₃)₃·9H₂O (98,5 %), với Mn(NO₃)₂ (98,5 %), Polyvinyl ancol (PVA, 99 %), axit nitric, amoni hydroxit và một số hóa chất khác. Hỗn hợp được khuấy trên các máy từ gia nhiệt và luôn hiệu chỉnh để giữ độ pH trong khoảng 7 ~ 8. Hỗn hợp sau đó được lọc, cặn thu được được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô và nghiền để thu được oxit sắt và mangan. Một lượng thích hợp của oxit sắt và mangan đã được làm khô và nghiền đã được thêm vào nước cất cùng với than hoạt tính đã được xử lý trước. Sau đó, vật liệu được ngâm tẩm trong thời gian 8 - 10 giờ để đảm bảo sắt và ôxít mangan được nạp đầy đủ vào than hoạt tính. Cuối cùng, hỗn hợp được làm khô, đặt trong lò nung, nung ở nhiệt độ 3 °C/phút đến 450 °C và nung trong 2 giờ. Sản phẩm nung là vật liệu nano Fe-Mn/AC [13]. Tỷ lệ sắt mangan là 1:1 (mol), tỷ lệ phủ trên than hoạt tính là tổng

¹ Môi trường C bao gồm 500 mg/L Tris base, 100 mg/L KNO₃, 150 mg/L Ca(NO₃)₂, 50 mg/L Na₂glycerolphosphate, 40 mg/L MgSO₄·7 H₂O và 3 mg/L Na₂ EDTA, 0,108 mg/L MnCl₂·4H₂O; 0,022 mg/L ZnSO₄·7H₂O; 0,0075 mg/L Na₂MoO₄·2H₂O; 0,012 mg/L CoCl₂·6H₂O; 0,588 mg/L FeCl₃·6 H₂O; 0,0001 mg/L vitamin B12 và 0,01 mg/L vitamin B1. Chỉnh pH = 7.5 bằng dung dịch HCl, khử trùng ở 121°C trong 30 phút trước khi sử dụng.

² Môi trường SOT gồm 0,2 g/l MgSO₄·7 H₂O, 16,8 g/l NaHCO₃, 0, g/l K₂HPO₄, 2,5 g/l NaNO₃, 1 g/l K₂SO₄, 1 g/l NaCl, 0,04 g/l CaCl₂·2H₂O, 0,01 g/l FeSO₄·7H₂O và 0,08 g/l Na₂EDTA

ôxit kim loại/than là 5 % (khối lượng), tỷ lệ kim loại/PVA là 1/3 (khối lượng). Sau khi tổng hợp xong, mẫu vật liệu được tiến hành phân tích phổ nhiễu xạ tia X (bằng

thiết bị Avan D5000, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu kết quả.



Hình 1: Than hoạt tính sử dụng trong nghiên cứu

2.2. Thiết kế và thực hiện thí nghiệm

Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý nước thải môi trường có gắn vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính và hỗn hợp vi tảo, vi sinh vật

Thực hiện thí nghiệm với các công thức thí nghiệm mô tả trong Bảng 1 với 03 lần lặp lại/công thức thí nghiệm.

Các công thức thí nghiệm với chất mang được thiết kế như sau: Gắn hỗn hợp vi tảo *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* và *Spirulina sp.* và vi sinh vật *Bacillus sp.*, *Aeromonas sp.* và *Pseudomonas sp.* lên giá thể chất mang (CM) là vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính: 1 lít hỗn hợp sinh khối vi tảo *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* và *Spirulina sp.* được phối trộn với nhau theo tỉ lệ 1:1:q (v/v) sao cho OD₆₈₀ ban đầu đạt 0,54.

Các chủng vi khuẩn *Bacillus sp.*, *Aeromonas sp.* và *Pseudomonas sp.* được nuôi trong 400 ml môi trường MPA trong điều kiện 35 °C với OD₆₀₀ ban đầu là 1,0 - 1,2, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Sau 72 giờ

nuôi cấy, dịch nuôi cấy được ly tâm với tốc độ 10.000 vòng/phút trong 6 phút.

Với các công thức thí nghiệm sử dụng chất mang (CT2, CT4, CT6 và CT7), thực hiện tạo màng sinh học trên chất mang như sau: Đặt 3 viên than hoạt tính (20 g/viên) đã được gắn vật liệu nano Fe-Mn/AC vào bình nhựa (có thể tích 20 lít), sau đó đổ dần dần 1 lít sinh khối hỗn hợp vi tảo nói trên sao cho ngập đều cả 3 viên than hoạt tính. Các viên than hoạt tính được để tĩnh, không di chuyển mạnh và có ánh sáng tự nhiên chiếu vào. Sau 5 ngày, tiến hành quan sát và nhận thấy tế bào tảo đã được bám trên bề mặt than hoạt tính thì bắt đầu tiến hành thí nghiệm (Hình 2).

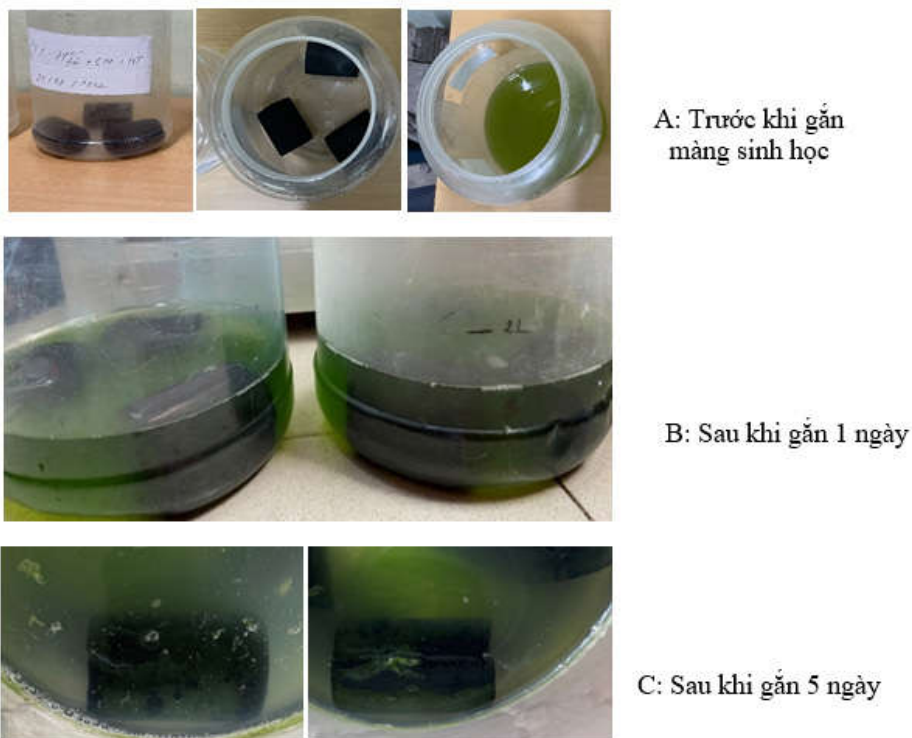
Các công thức thí nghiệm còn lại (CT1, CT3 và CT5) sinh khối hỗn hợp sinh khối vi tảo và/hoặc vi sinh vật (mô tả trên) được đưa trực tiếp và nguồn nước ô nhiễm.

Sau khi đưa nguồn vật liệu xử lý vào nguồn nước, các mẫu nước ở các công thức thí nghiệm được chiết rút lần lượt ở các ngày thứ 3, 6, 9 và 15 để đánh giá biến động chất lượng nước trong quá trình thí nghiệm.

Bảng 1. Các công thức thí nghiệm

STT	Nước thải (NT)	Hỗn hợp vi tảo (VT)	Hỗn hợp vi sinh vật (VSV)	Vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính (Chất mang)
CT1	+	+		
CT2	+	+		+
CT3	+	+	+	
CT4	+	+	+	+
CT5	+		+	
CT6	+		+	+
CT7	+			+

Ghi chú: Hỗn hợp các chủng vi tảo bao gồm ba chủng vi tảo *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* và *Spirulina sp.* và hỗn hợp các chủng vi sinh vật gồm ba chủng vi sinh vật *Bacillus sp.*, *Aeromonas sp.* và *Pseudomonas sp.* phân lập được từ nguồn nước thu được ở một kênh trên hệ thống thủy lợi Bắc Hưng Hải.



Hình 2: Gắn hỗn hợp vi tảo và vi sinh vật lên vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính ở các thời điểm (A): trước khi gắn, (B) Sau khi gắn 1 ngày và (C) Sau 5 ngày

2.3. Phân tích các chỉ số của nước thải

Các chỉ số môi trường bao gồm BOD₅ được phân tích theo TCVN 6001-1: 2008, nitrơ tổng số được phân tích theo TCVN 6638: 2000 và photpho tổng số được phân tích theo TCVN 6202: 2008. Các chỉ tiêu này đều được tiến hành phân tích tại Phòng thí nghiệm trong điểm về

an toàn thực phẩm và môi trường thuộc Trung tâm nghiên cứu và chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mật độ tế bào được xác định bằng buồng đếm hồng cầu Burkert - Turk (Hirschmann, Laborgerate Hilgenberg, Đức).

3. Kết quả nghiên cứu***3.1. Sự thay đổi của BOD₅ trong nước thải ở các thời điểm xử lý khác nhau***

Sự thay đổi của thông số BOD₅ sau 15 ngày xử lý nước thải ở các công thức thí nghiệm được trình bày ở Bảng 2.

Thông số BOD₅ ban đầu ở thời điểm 0 ngày đạt 9,47 mg/L. Kết quả ở Bảng 6 thông số BOD₅ tăng ở cả 4 công thức sau 6 ngày xử lý, cụ thể thông số BOD₅ tăng từ 8,28 lần (ở công thức CT1) đến 22,3 lần (trong công thức CT3) tăng (22,3 lần), riêng CT4 giảm (1,73 lần) so với thời điểm 0 ngày. Từ kết quả này có thể thấy với chất mang là vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính có những ức chế nhất định

đến sự sinh trưởng và phát triển của các chủng vi tảo trong thí nghiệm ở 6 ngày đầu (CT2 và CT4) và phản ứng này là muộn hơn với các chủng vi sinh vật (CT6 và CT7) trong khoảng thời gian từ ngày thứ 6 đến ngày thứ 9. Biến động BOD₅ cùng tăng hoặc cùng giảm ở cùng 1 thời điểm lấy mẫu sẽ phụ thuộc khá nhiều vào sinh trưởng của tế bào tảo và vi khuẩn, ở đây có thể nhận thấy rõ mức độ tiêu thụ oxy của hỗn hợp vi khuẩn góp phần làm tăng chỉ số BOD₅ ở ngày thứ 3, cụ thể là các công thức có mặt vi sinh vật (CT4, CT5, CT6 và CT7). Sự có mặt của than hoạt tính có gắn hạt nano sắt đã giúp cho thông số BOD₅ giảm nhanh đáng kể ở CT2, CT4, CT6 và CT7.

Bảng 2. Thông số BOD₅ (mg/L) ở các công thức trong quá trình xử lý

BOD₅ (mg/L)	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5	CT6	CT7
0N	9,47	9,47	9,47	9,47	9,47	9,47	9,47
3N	23,27	20,41	376,6	76,8	634	309,5	222,6
6N	78,49	11,23	211,6	5,47	69,25	200,6	165,4
9N	9,5	18,54	185,2	63,53	69,25	200,6	160,4
15N	80,69	5,74	89,49	42,47	401,89	111,69	152,9

Ở thời điểm 9 ngày, thông số BOD₅ ở CT2 và CT4 đều có xu hướng tăng, còn CT1 và CT3 giảm so với ngày thứ 6. Điều này có thể giải thích là do CT2 và CT4 đều sử dụng than hoạt tính gắn với hạt nano sắt làm giá thể tạo điều kiện để cho hỗn hợp vi tảo và vi sinh vật cùng phát triển. CT1 và CT3 do không có giá thể và cạnh tranh về dinh dưỡng nên sẽ ảnh hưởng nhiều tới khả năng sinh trưởng và thích nghi của hỗn hợp vi tảo và vi sinh vật.

Với kết quả của thí nghiệm này, cần đổi về cả tiêu chuẩn chất lượng nước và

hiệu quả xử lý thì ở ngày thứ 6 với công thức CT4 cho kết quả thông số BOD₅ tối ưu nhất. Tại đó, giá trị BOD₅ đạt giá trị nhỏ hơn 15 mg/l theo cột B1 (chất lượng nước tưới) theo Quy chuẩn chất lượng quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT:2015/BTNMT.

3.2. Sự thay đổi của nitơ tổng số của nước thải ở các thời điểm xử lý khác nhau

Sự thay đổi của thông số nitơ tổng số sau 15 ngày xử lý nước thải ở các công thức có sử dụng hỗn hợp vi tảo được trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3. Thông số nitơ tổng số ở các công thức trong quá trình xử lý

Nitơ tổng số (mg/L)	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5	CT6	CT7
0N	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
3N	1,4	5,6	11,21	39,23	74,72	387,6	12,61
6N	89,66	11,21	154,1	7,01	298,9	156,9	61,64
9N	2,1	5,6	92,47	44,8	251,21	140,11	61,60
15N	44,83	7,01	42,03	19,61	224,16	56,04	<0,75

Sau 6 ngày xử lý nước thải thì hàm lượng nitơ tổng số ở cả 7 công thức đều tăng so với thời điểm 0 ngày với các mức tăng cụ thể từ 2,53 lần đến 10,65 lần riêng CT2 và CT4 có xu hướng giảm. Đến ngày thứ 9 của thí nghiệm, thông số Nitơ tổng số ở tất cả các công thức thí nghiệm đồng loạt giảm xuống đáng kể. Đến ngày thứ 15 của thí nghiệm, có sự phân hóa trong biến động thông số này của các công thức thí nghiệm.

Tại các thời điểm 3, 6, 9, 15 ngày, có những công thức đã đạt giá trị nitơ tổng số nhỏ hơn 10,95 mg/l theo cột B1 (chất lượng nước tưới) theo Quy chuẩn chất lượng quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Xét

tổng diện cả hiệu quả xử lý, thời gian thực hiện, thời điểm 6 ngày của công thức CT4 đạt yêu cầu hơn cả cho nhiệm vụ xử lý thông số nitơ tổng số. Tại thời điểm này, có tới 75 % lượng nitơ trong nguồn nước đã được loại bỏ.

3.3. Sự thay đổi của phốt pho tổng số của nước thải ở các thời điểm xử lý khác nhau

Sự thay đổi của thông số phốt pho tổng số sau 15 ngày xử lý nước thải ở các công thức được trình bày ở Bảng 4. Thông số phốt pho ban đầu trong nước thải (sau khi đi qua hệ thống lọc và xử lý kim loại nặng) đạt 0,98 mg/L và được sử dụng để làm thí nghiệm.

Bảng 4. Thông số phốt pho tổng số ở các công thức trong quá trình xử lý

Phốt pho tổng số (mg/L)	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5	CT6	CT7
0N	0,68	0,68	0,68	0,68	0,85	0,85	0,85
3N	0,71	1,43	2,1	0,76	2,67	5,19	4,74
6N	0,81	2,98	2,05	0,25	2,67	3,75	7,32
9N	1,17	4,43	1,64	2,75	2,41	3,94	7,54
15N	1,61	5,02	2,44	3,18	2,55	5,4	7,49

Sau 6 ngày xử lý nước thải thì hàm lượng phốt pho tổng số ở tất cả các công thức thí nghiệm đều có xu hướng tăng lên so với giá trị này ở thời điểm 0 ngày riêng CT4, thông số này giảm đạt 0,25 mg/l, đạt tiêu chuẩn theo cột B1 (chất lượng nước tưới) theo Quy chuẩn chất lượng quốc gia về chất lượng nước mặt

QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Tỷ lệ loại bỏ Phốt pho tổng số của công thức thí nghiệm CT4 là 63 %.

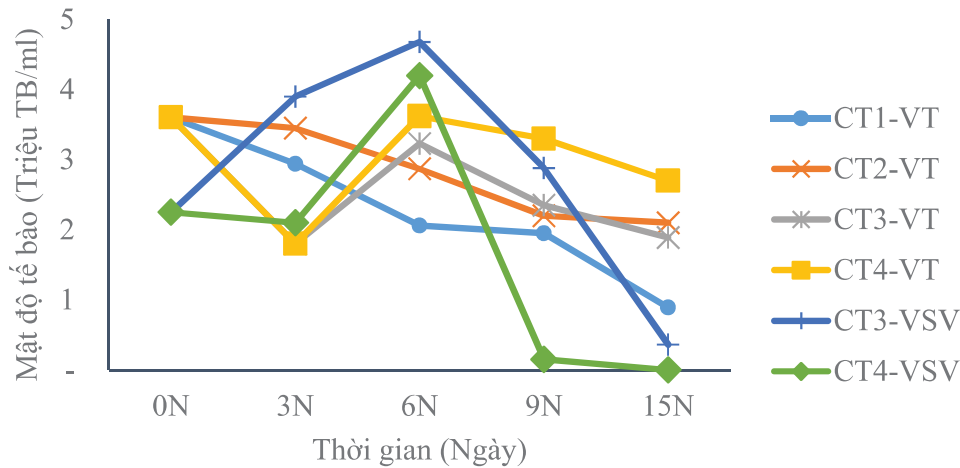
Ở thời điểm 9 ngày xử lý nước thải cho thấy hàm lượng phốt pho tổng số tăng đều ở tất cả các công thức và đều vượt giới hạn phép đối với chất lượng nước tưới và giá trị của thông số này có xu hướng tăng

lên ở ngày thứ 15 của thí nghiệm ở các công thức thí nghiệm.

Như vậy, hàm lượng photpho tổng số đạt yêu cầu chất lượng nước tưới khi thực hiện xử lý ở công thức CT4 và đến ngày thứ 6.

3.4. Sinh trưởng của hỗn hợp vi tảo *Chlorella sp. 1* và *Scenedesmus sp. 1* trong các công thức xử lý nước thải

Sinh trưởng của hỗn hợp vi tảo và vi sinh vật trong các công thức xử lý nước thải sau 15 ngày xử lý nước thải được trình bày ở Hình 3.



Hình 3: Sự thay đổi mật độ tế bào vi tảo ở các công thức thí nghiệm xử lý khác nhau sau 15 ngày

Kết quả trình bày ở Hình 3 cho thấy sau 6 ngày xử lý, mật độ tế bào hỗn hợp vi tảo các công thức thí nghiệm có xu hướng tăng nhẹ và giảm dần tới ngày thứ 15, cụ thể mật độ tế bào (MĐTB) ở CT4 tăng nhẹ dao động 3,62 triệu tế bào/mL (tăng 4,7 %), còn các công thức CT3 với MĐTB đạt 3,23 triệu tế bào/mL (triệu TB/mL) (giảm 10 %), CT2 đạt 2,87 triệu TB/mL (giảm 20,3 %) và CT1 đạt 2,06 triệu TB/mL (giảm 42,8 %) so với mật độ tế bào ban đầu ở thời điểm 0 ngày (3,603 triệu TB/mL). Quan sát trong các bình thí nghiệm cho thấy ở CT1, tế bào tảo từ ngày thứ 6 trở đi có hiện tượng bị vón, bám đáy và dần mất sắc tố (ở ngày thứ 15), nguyên nhân có thể là do hỗn hợp tảo chưa thích nghi với nguồn nước thải trong thời gian ngắn. Ở công thức CT2, do tảo bám vào trên bề mặt của than hoạt tính nano, ngoài ra cũng xuất hiện các màng

sinh học trên bề mặt nên có hiện tượng bị yếm khí, hạn chế oxy nên sinh trưởng của tảo cũng bị ảnh hưởng và dẫn đến MĐTB giảm mạnh sau 15 ngày xử lý. Ở CT3, do có kết hợp giữa hỗn hợp của tảo và vi sinh vật nên nước thải trong quá trình xử lý có mùi do môi trường vi sinh khá giàu dinh dưỡng nên vi sinh vật phát triển khá mạnh, tảo phát triển chậm hơn nên không cạnh tranh về nguồn dinh dưỡng do vậy MĐTB lại bị giảm sau 15 ngày xử lý. Ở CT4, kết hợp giữa hỗn hợp vi khuẩn và vi tảo đã được gắn với than hoạt tính có gắn hạt nano sắt, theo đánh giá cảm quan cho thấy nước sau khi xử lý không có mùi hôi khó chịu, MĐTB vi tảo tăng nhẹ sau 6 ngày xử lý (3,62 triệu TB/mL), màng sinh học cũng đã được hình thành. Tuy nhiên, không gây ra hiện tượng yếm khí trên bề mặt nước xử lý.

Kết quả kiểm đếm mật độ tế bào ở các công thức thí nghiệm trong các thời điểm khác nhau của quá trình thí nghiệm cũng đã phần nào lý giải được biến động chất lượng nước thông qua các thông số BOD₅, Nitơ tổng số, Phốt pho tổng số. Có thể hiểu rằng khi mới được đưa vào môi trường nước thải có chứa chất mang là vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính, các chủng vi sinh vật và vi tảo đã có phản ứng để thích nghi với sự có mặt của chất mang. Một cách giải thích khác là nano Fe-Mn/AC đã có tác động hạn chế sự phát triển của các vi sinh vật và vi tảo trong giai đoạn đầu. Sau khi hệ vi sinh vật và vi tảo đã thích nghi, phát triển và tạo màng, thì chúng hoạt động tích cực, phối hợp cùng chất mang một cách hiệu quả trong xử lý nguồn nước giàu chất hữu cơ dễ hòa tan. Quá trình thích nghi này được cho là diễn ra trong thời gian trước 6 ngày bắt đầu từ chu kỳ thí nghiệm.

Sau ngày thứ 6 của thí nghiệm, lượng nitơ và phốt pho trong môi trường đã giảm đáng kể, nguồn dinh dưỡng cho các vi sinh vật và vi tảo đã hạn chế cùng với giới hạn vòng đời của chúng dẫn đến xu hướng giảm số lượng tế bào trong môi trường. Đây cũng chính là thời gian khuyến nghị thực hiện xử lý nguồn nước này theo mô hình thiết kế.

Như vậy, với công thức thí nghiệm CT4, hiệu suất xử lý tổng nitơ trong nguồn nước đạt 75 % và tổng phốt pho là 63 % tại ngày thứ 6 của quá trình xử lý. Kết quả này có thể so sánh được với nghiên cứu của tác giả Prakash và cộng sự (2021). Trong đó, tại thời điểm 30 ngày sau khi thực hiện thí nghiệm, *Chlorella vulgaris* được sử dụng để loại bỏ các chất dinh dưỡng như nitơ và phốt pho trong

nước thải công nghiệp thu được từ thác Berkelah, Gambang với hiệu suất xử lý cao nhất là 51,31 % với tổng nitơ 93,62 % với tổng phốt pho. Nghiên cứu của Rani và cộng sự (2021) chỉ ra rằng tảo *Chlorella sorokiniana* giúp loại bỏ nhanh > 80 % nitơ và phốt pho khỏi nước thải đô thị, hiệu suất loại bỏ COD và BOD được cải thiện 10 %. Tuy nhiên, hiệu quả loại bỏ nitơ giảm mạnh do hoạt động của chất nitrat hóa được tăng cường và quá trình thủy phân tế bào chết thông qua quá trình thủy phân của vi sinh vật, giải phóng nitơ hữu cơ hòa tan và amoniac. Lau và cộng sự (1996) nghiên cứu khả năng của *Chlorella vulgaris* trong việc loại bỏ chất dinh dưỡng và báo cáo hiệu quả loại bỏ chất dinh dưỡng là 86 % đối với nitơ vô cơ và 78 % đối với phốt pho vô cơ. Trong nghiên cứu trước đó, Colak và Kaya (1988) đã báo cáo loại bỏ nitơ (50,2 %) và phốt pho (85,7 %) trong xử lý nước thải công nghiệp và khử photpho (97,8 %) trong nước thải sinh hoạt do xử lý tảo.

Vi sinh và vi tảo là những nhà máy sản xuất tế bào để chuyển hóa sinh học các chất thải nông nghiệp thành nhiên liệu sinh học và hóa chất sinh học. Nhiều vật liệu nano khác nhau đã được nghiên cứu để cải thiện hiệu quả của các nhà máy sản xuất tế bào vi sinh vật và vi tảo. Zhao và cộng sự (2022) đã cung cấp một đánh giá toàn diện về việc sử dụng vật liệu nano để tăng hiệu quả sản xuất hóa chất của tế bào vi sinh vật. Việc sử dụng vật liệu nano trong hệ thống phân hủy kỵ khí để tạo điều kiện thuận lợi cho việc truyền điện tử trực tiếp giữa các cá thể, ngăn chặn sự ức chế lưu huỳnh/ amoniac, cung cấp vi chất dinh dưỡng và cố định các enzym hoạt động có thể là một chiến lược hữu ích để cải thiện

hiệu suất của quá trình phân hủy kỵ khí [1]. Các hạt nano oxit sắt có thể làm tăng đáng kể sản lượng khí sinh học trong quá trình phân hủy kỵ khí bằng các cộng đồng vi sinh vật xen kẽ [8]. Than sinh học có ngâm tẩm cấu trúc nano oxit sắt được sử dụng để hấp phụ photpho từ nước thải nông nghiệp [21]. Các hạt nano từ tính có ứng dụng rộng rãi để thu hoạch vi tảo và cố định vi sinh vật [19]. Vì các vật liệu gốc cacbon có tính linh động điện tử tốt, diện tích bề mặt lớn, độ ổn định hóa học cao và giá thành tương đối thấp nên chúng đã được sử dụng để chế tạo chất xúc tác điện và điện cực cho pin nhiên liệu vi sinh vật [14]. Các nghiên cứu cũng cho thấy oxit sắt được nạp vào than sinh học có thể tạo thành một tổ hợp nano cho các điện cực [20]. Vi tảo có thể được sử dụng như một tiền chất đầy hứa hẹn để chế tạo điện cực sinh học với tỷ lệ N / C cao có thể tăng cường sự gắn kết của vi khuẩn [23].

Một ưu điểm lớn của mô hình xử lý nước này là không sinh mùi hôi trong suốt quá trình xử lý bên cạnh tính năng xử lý nguồn nước giàu hữu cơ bằng biện pháp đơn giản và kinh tế.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã phân lập và nhân nuôi thành công ba chủng vi tảo và ba chủng vi sinh vật có khả năng tạo màng sinh học (Biofilm) và xử lý nguồn nước giàu chất hữu cơ dễ hòa tan để phối kết hợp với chất mang là vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính để thực hiện mô hình thí nghiệm xử lý nguồn nước thu gom từ hệ thống thủy lợi Bắc Hưng Hải. Hỗn hợp vi tảo *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* và *Spirulina sp.* phối hợp với tỷ lệ 1:1:1 sau 5 ngày rồi gắn với hỗn hợp các chủng

vi sinh vật *Bacillus sp.*, *Aeromonas sp.* và *Pseudomonas sp.* và nuôi trong môi trường chất mang trong 3 ngày trước khi đưa vào nguồn nước cần xử lý.

Sau 6 ngày thí nghiệm, công thức CT4 với hỗn hợp hỗn hợp vi tảo *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* và *Spirulina sp.* và vi sinh vật *Bacillus sp.*, *Aeromonas sp.* và *Pseudomonas sp.* có gắn với chất mang (vật liệu nano Fe-Mn/AC than hoạt tính) cho hiệu quả cao nhất, hàm lượng BOD₅ giảm còn 5,47 mg/L (42 %), hàm lượng nitơ tổng số còn 7,01 mg/L (giảm 75 %) và photpho tổng số còn 0,25 mg/L (giảm 63 %) đạt tiêu chuẩn theo cột B1 (chất lượng nước tưới) theo Quy chuẩn chất lượng quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT : 2015/BTNMT.

Bên cạnh hiệu quả xử lý cao, có thể so sánh với các kết quả của những công bố trước đó và trong thời gian tối ưu (06 ngày) ưu việt nữa của mô hình này là không gây mùi trong suốt quá trình xử lý.

Nghiên cứu đã đạt được những kết quả nhất định, tuy nhiên cần tiến hành các nghiên cứu sâu hơn với quy mô lớn hơn về thể tích và thử nghiệm với mô hình động để có những đánh giá tốt hơn về mô hình này hướng đến mô hình xử lý phù hợp cho các nguồn nước mặt đặc biệt là nguồn nước trên hệ thống thủy lợi đảm bảo tiêu chuẩn chất lượng nước tưới đồng thời phù hợp về công nghệ và giá thành đầu tư; hướng đến một mô hình toàn diện hơn, bền vững và không gây ô nhiễm không khí (mùi) khi xử lý ô nhiễm nước.

Lời cảm ơn: Xin cảm ơn đề tài “Nghiên cứu ứng dụng phức hệ nano - biofilm từ vi sinh vật và vi tảo để xử lý nước thải giàu hữu cơ dễ hòa tan và kim

loại nặng: thí điểm với chất lượng nước trên hệ thống thủy lợi Bắc Hưng Hải” - Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, 2020 - 2021 đã cung cấp số liệu cho bản thảo bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Baniamerian, H.; Isfahani, P. G.; Tsapekos, P.; Alvarado-Morales, M.; Shahrokhi, M.; Vossoughi, M.; Angelidaki, I. (2019). *Application of nano - structured materials in anaerobic digestion: Current status and perspectives*. Chemosphere, 229, 188 - 199.
- [2]. Colak, O., Kaya, Z. (1988). *A study on the possibilities of biological wastewater treatment using algae*. Doga Biyolji Serisi 12 (1), 18 - 29.
- [3]. Đặng Diễm Hồng (2019). *Nuôi trồng vi tảo giàu dinh dưỡng làm thực phẩm chức năng cho người và động vật nuôi ở Việt Nam*. Sách chuyên khảo Tài nguyên và Môi trường Việt Nam. Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 750 trang.
- [4]. Đặng Đình Kim, Trần Văn Tựa, Đặng Diễm Hồng, Hoàng Thị Bảo, Cao Văn Sung (1996). *Một số kết quả về sử dụng vi tảo và bèo tây trong xử lý nước ngầm đục*. Thông báo khoa học của các trường đại học, trang 28 - 32.
- [5]. Đặng Xuyên Như và cộng sự (1998). *Sử dụng một số biện pháp sinh học để làm sạch môi trường đất và nước*. Báo cáo đề tài cấp Bộ Khoa học và Công nghệ, Hà Nội.
- [6]. Dương Đức Tiến và cộng sự (1990). *Ô nhiễm môi trường Xã Dương Liễu, huyện Hoài Đức, thành phố Hà Nội và giải pháp xử lý*. Báo cáo chương trình Nghiên cứu khoa học - kỹ thuật thành phố Hà Nội.
- [7]. Dương Đức Tiến, Võ Văn Chi (1978). *Phân loại học thực vật - thực vật bậc thấp*. Nhà xuất bản đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội.
- [8]. Faisal, S.; Salama, E.-S.; Malik, K.; Lee, S.-h.; Li, X. (2020). *Anaerobic digestion of cabbage and cauliflower biowaste: Impact of iron oxide nanoparticles (IONPs) on biomethane and microbial communities alteration*. Bioresour. Technol. Rep. 12, 100567.
- [9]. Lau, P. S., Tam, N. F. Y., Wong, Y. S. (1996). *Wastewater nutrients removal by Chlorella vulgaris: Optimization through acclimation*. Environ. Technol. 17 (2), 183 - 189.
- [10]. Lê Thị Hiền Thảo (1999). *Nghiên cứu quá trình xử lý sinh học và ô nhiễm nước ở một số hồ Hà Nội*. Luận án Tiến sỹ, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, Hà Nội.
- [11]. Lê Thị Phụng, Phan Văn Mạch, Mai Sỹ Tuấn (2009). *Tìm hiểu khả năng làm giảm ô nhiễm môi trường nước của 3 loài vi tảo Chlorella sp., Platymonas sp. và Nannochloropsis oculata*. Kỷ yếu Hội nghị Khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ ba, Hà Nội, trang 1513 - 1518.
- [12]. Liu, Z., Pan, L., Hu, F., Yunqi Hu (2020). *Advanced landfill leachate biochemical effluent treatment using Fe-Mn/AC activates $O_3/Na_2S_2O_8$ process: Process optimization, wastewater quality analysis and activator characterization*. Environ Sci Pollut Res 27, 15337 - 15349. <https://db.vista.gov.vn:2087/10.1007/s11356-020-08046-2>.
- [13]. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chúc, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Đức Văn (2015). *Phương pháp sản xuất vật liệu nano oxit hỗn hợp Fe-Mn trên cát thạch anh để hấp phụ arsen ra khỏi nước sinh hoạt*. Bằng độc quyền Giải pháp hữu ích số 1305, cấp theo Quyết định số: 63353/QĐ-SHTT, ngày 12/10/2015, Cục Sở hữu Trí tuệ, Bộ Khoa học và Công nghệ.
- [14]. Mir, R. A.; Singla, S.; Pandey, O. P. (2020). *Hetero carbon structures derived from waste plastics as an efficient electrocatalyst for water splitting and high-performance capacitors*. Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures 2020, 124, 114284.
- [15]. Nguyễn Đình San (2000). *Vi tảo trong một số thủy vực bị ô nhiễm ở các tỉnh Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh và vai trò của*

chúng trong quá trình làm sạch nước thải.
Luận án Tiến sĩ, Đại học Sư phạm Vinh.

[16]. Nguyễn Minh Phương, Đinh Thị Ngọc Mai, Ngô Hoài Thu, Đặng Diễm Hồng (2011). *Bước đầu ứng dụng vi sinh vật và vi tảo Spirulina đột biến để làm sạch nước thải theo định hướng sản xuất nguồn nguyên liệu chất dẻo sinh học dùng cho công nghiệp ở làng nghề bún Phú Đô*. Tạp chí Môi trường, 12: 51 - 54

[17]. Prakash Bhuyar, Fakhrul Farez, Mohd Hasbi Ab. Rahim, Gaanty Pragas Maniam and Natanamurugaraj Govindan (2021). *Removal of nitrogen and phosphorus from agro - industrial wastewater by using microalgae collected from coastal region of peninsular Malaysia*. African Journal of Biological Sciences, vol 3(1). <https://doi.org/10.33472/AFJBS.3.1.2021.58-66>. Page: 58 - 66.

[18]. Rani, S.; Chowdhury, R.; Tao, W.; Nedbalová, L. Microalga-Mediated Tertiary (2021). *Treatment of municipal wastewater: Removal of nutrients and pathogens*. Sustainability 2021, 13, 9554. <https://doi.org/10.3390/su13179554>.

[19]. Stolyar, S. V.; Krasitskaya, V. V.; Frank, L. A.; Yaroslavtsev, R. N.; Chekanova, L. A.; Gerasimova, Y. V.; Volochaev, M. N.; Bairmani, M. S.; Velikanov, D. A. (2021). *Polysaccharide-coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, properties, surface modification*. Mater. Lett. 2021, 284, 128920.

[20]. Thomas, D.; Fernandez, N. B.; Mullassery, M. D.; Surya, R. (2020). *Iron oxide loaded biochar/polyaniline nanocomposite: Synthesis, characterization and electrochemical analysis*. Inorg. Chem. Commun. 2020, 119, 108097.

[21]. Trần Văn Nhân (1989). *Nghiên cứu tận dụng nước thải của sản xuất urê để nuôi trồng vi tảo có giá trị dinh dưỡng cao*. Luận án Tiến sĩ, Đại học Bách khoa Hà Nội.

[22]. White, S. A.; Strosnider, W. H. J.; Chase, M. E. M.; Schlautman, M. A. (2021). *Removal and reuse of phosphorus from plant nursery irrigation return water with reclaimed iron oxides*. Ecol. Eng. 2021, 160, 106153.

[23]. Yang, W.; Dong, Y.; Li, J.; Fu, Q.; Zhang, L. (2021). *Templating synthesis of hierarchically meso/macroporous N-doped microalgae derived biocarbon as oxygen reduction reaction catalyst for microbial fuel cells*. Int. J. Hydrogen Energy 2021, 46, 2530 - 2542.

[24]. Zhao, Q.; Wang, S.; Lv, Z.; Zupanic, A.; Guo, S.; Zhao, Q.; Jiang, L.; Yu, Y. (2022). *Using nanomaterials to increase the efficiency of chemical production in microbial cell factories: A comprehensive review*. Biotechnol. Adv. 2022, 59, 107982.

Ngày nhận bài: 05/7/2022; Ngày chấp
nhận đăng: 27/9/2022