

NGHIÊN CỨU XÂY DỰNG KỸ THUẬT KHỬ NITƠ LIÊN KẾT TRONG NƯỚC ĂN UỐNG

HOÀNG THỊ YẾN, TRẦN VĂN NHỊ, ĐỖ THỊ LIÊN

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Việt Nam là nước có nguồn tài nguyên nước dồi dào, nhưng ở các vùng dân cư tập trung lượng nước mặt và nước ngầm đang bị giảm sút nhanh chóng. Nguyên nhân của hiện tượng này là do phế thải sản xuất, chăn nuôi và sinh hoạt ngày càng gia tăng nhưng không được xử lý và tích tụ lại. Trong các thành phần ô nhiễm phổ biến có các hợp chất chứa nitơ ở dạng NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- . Do các tác nhân lí, hoá và hoạt động của vi sinh vật chúng có thể chuyển hoá lẫn nhau và tích tụ lại ở nhiều dạng có độc tính cao đối với thủy sinh vật và con người. Nếu sử dụng nước chứa NO_2^- kéo dài trẻ em và phụ nữ có thai có thể mắc bệnh xanh da do hợp chất này cạnh tranh với hồng cầu để lấy oxy [1, 5]. Người ta cũng đã chứng minh rằng một số dẫn xuất hữu cơ từ NO_2^- như nitrosamin là tác nhân gây ung thư [1, 7]. Vì thế, theo tiêu chuẩn của các nước hợp chất này không được có mặt trong nước ăn uống hoặc nếu có chỉ với một hàm lượng rất nhỏ (0,01 mg/l tính theo N) [3]. Đối với nitrat (NO_3^-), tuy tiêu chuẩn cho phép có cao hơn NO_2^- song khi hấp thụ vào ruột, một số vi khuẩn kỵ sinh ở đó có khả năng chuyển hoá thành NO_2^- .

Như vậy, amonni, nitrat, nitrit đều là các chất cần phải loại bỏ khỏi nước ăn uống. Nhằm mục đích đó, ngoài các biện pháp lí, hoá người ta đã sử dụng các biện pháp sinh học dựa vào các hoạt động sống của một số vi khuẩn. ở nhiều nước tiên tiến kĩ thuật sinh học để khử các hợp chất này đang được áp dụng phổ biến. ở nước ta trong những năm gần đây đã có nhiều nghiên cứu về các vi khuẩn chuyển hoá nitơ liên kết phân lập từ các nguồn nước thải và nước sinh hoạt [2, 4].

Trong bài báo này sẽ trình bày kết quả sử dụng các vi khuẩn đó vào kĩ thuật khử nitơ liên kết trong nước ăn uống.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đối tượng nghiên cứu là các vi khuẩn chuyển hoá nitơ liên kết (nitrit hoá, nitrat hoá và phân nitrat hoá) từ tập đoàn giống vi khuẩn của phòng Quang Sinh Học - viện Công nghệ Sinh học. Các nhóm vi khuẩn này được nuôi cấy trong môi trường khoáng cơ sở I, II, III tương ứng [6].

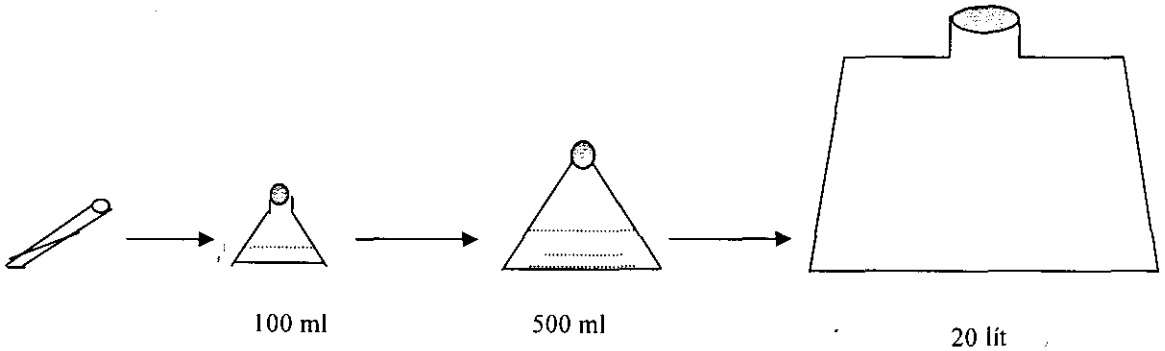
Hiệu quả khử nitơ liên kết được đánh giá theo khả năng loại bỏ NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- .

Hàm lượng NH_4^+ được xác định theo phương pháp Nessler, hàm lượng NO_2^- được xác định theo phương pháp phản ứng tạo màu với thuốc thử Griss và hàm lượng NO_3^- được xác định theo phương pháp phản ứng tạo màu với Salisilat [8].

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Quá trình nhân giống vi khuẩn

Quy trình nhân giống các loại vi khuẩn được trình bày ở hình 1:



Hình 1. Quá trình nhân giống vi khuẩn

Các chủng vi khuẩn được cấy truyền từ ống thạch nghiêng sang bình tam giác thể tích 100 ml chứa 50 ml môi trường dịch thể. Sau 3 ngày nuôi cấy (đối với vi khuẩn nitrat hoá) và 1 ngày (đối với vi khuẩn phản nitrat hoá) chuyển sang bình thể tích 500 ml chứa 300 ml môi trường. Cuối cùng chuyển sang bình 20 lít.

Đối với vi khuẩn nitrit, nitrat hoá phải tiến hành nuôi cấy trong điều kiện hiếu khí (lắc trên dàn lắc hoặc sục khí) còn đối với vi khuẩn phản nitrat hoá phải bảo đảm điều kiện thiếu khí nhưng có khuấy đảo ngầm. Trong giai đoạn nhân giống vi khuẩn trong bình 20 lít chúng tôi đã tiến hành xác định hoạt lực của vi khuẩn nitrat hoá và phản nitrat hoá ở trạng thái sinh trưởng lơ lửng.

3.2. Hoạt lực chuyển hoá nitơ của vi khuẩn ở trạng thái sinh trưởng lơ lửng

3.2.1. Hoạt lực oxy hoá amoni

Hoạt lực này được đánh giá theo lượng NH_4^+ bị mất đi hoặc lượng NO_2^- tạo thành. Sau mỗi khoảng 24 giờ chúng tôi lấy mẫu để xác định hoạt tính này. Hoạt tính oxy hoá amoni thành nitrit được trình bày ở bảng 1.

3.2.2. Hoạt lực oxy hoá nitrit thành nitrat

Hoạt lực này được đánh giá theo hàm lượng NO_2^- bị loại bỏ hoặc lượng NO_3^- xuất hiện. Cũng cứ sau mỗi giai đoạn 24 giờ chúng tôi lấy mẫu nước để xác định hoạt tính này. Kết quả theo dõi cho thấy rằng ở mẫu đối chứng hàm lượng NO_2^- không giảm, NO_3^- không xuất hiện. Hoạt tính oxy hoá NO_2^- thành NO_3^- được trình bày ở bảng 2.

Bảng 1. Hoạt tính oxy hoá NH_4^+ thành NO_2^- của chủng vi khuẩn oxy hoá amoni ở trạng thái sinh trưởng lơ lửng

Thời gian (ngày)	N- NH_4^+ mất đi (mg/l)	N - NO_2^- tạo thành (mg/l)
1	0,14	0,12
2	0,47	0,39
3	1,25	1,27
4	2,06	2,11
5	2,83	2,86
6	3,15	3,13
7	3,27	3,27
8	3,28	3,28
9	3,36	3,32

Bảng 2. Hoạt tính chuyển hoá NO_2^- thành NO_3^- của vi khuẩn ở trạng thái sinh trưởng lơ lửng

Thời gian (ngày)	N - NO_2^- mất đi (mg/l)	N - NO_3^- tạo thành (mg/l)
1	0,22	0,21
2	0,44	0,23
3	0,79	0,79
4	1,07	1,08
5	1,34	1,33
6	1,47	1,47
7	1,53	1,51
8	1,56	1,54
9	1,61	1,61

Bảng 3. Biến động hàm lượng NO_3^- mg/l trong môi trường nuôi cấy vi khuẩn phân nitrat hoá

Thời gian (giờ)	N- NO_3^- mất đi (mg/l)	N- NO_2^- mg/l tạo thành
0	0	0
12	49,16	0
24	63,9	0

3.2.3. Hoạt lực khử nitrat

Hoạt lực này được đánh giá theo hàm lượng NO_3^- bị loại bỏ trong một đơn vị thời gian. Kết quả phân tích hàm lượng N- NO_3^- được trình bày ở bảng 3.

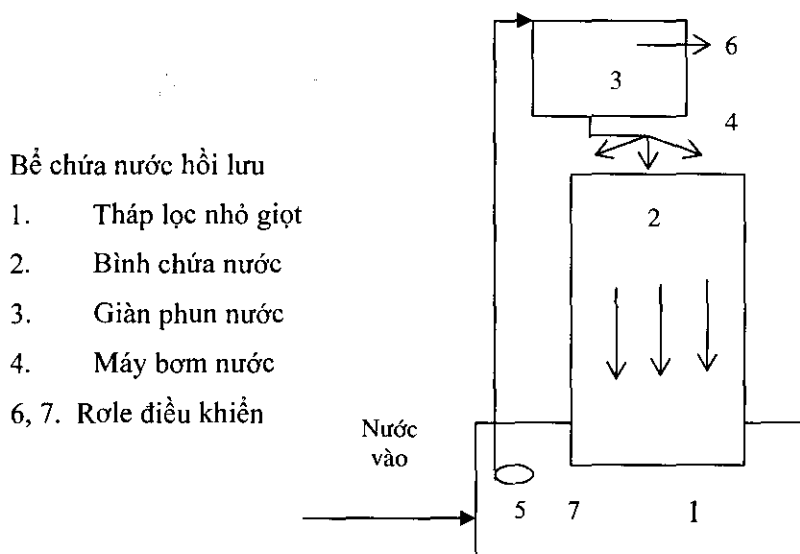
Từ bảng trên ta thấy sau 24 giờ hàm lượng NO_3^- chuyển hoá được rất lớn (63,9 mg/l).

3.3. Hoạt lực chuyển hoá nitơ của vi khuẩn trên vật liệu lọc

Chúng tôi sử dụng một số vật liệu làm chất mang cho vi khuẩn bám vào như: sợi nhân tạo, hạt kêramzit, polisteron, v.v để cố định các loại vi khuẩn. Kết quả thăm dò cho thấy: sợi nhân tạo thích hợp cho vi khuẩn nitrat hoá và hạt kêramzit thích hợp cho vi khuẩn phân nitrat hoá bám vào.

3.3.1. Hoạt lực của vi khuẩn oxy hoá NH_4^+ thành NO_2^- và oxy hoá NO_2^- thành NO_3^- trên sợi nhân tạo

Sau khi nhân giống và xác định hoạt tính chuyển hoá NH_4^+ thành NO_2^- của vi khuẩn oxy hoá amoni trên môi trường đặc trưng cho chúng. Chúng tôi cố định nhóm vi khuẩn này trên sợi nhân tạo - chất mang của tháp lọc nhỏ giọt. Cấu tạo của tháp được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Sơ đồ cấu tạo tháp lọc nhỏ giọt

Tháp hoạt động theo nguyên lí sau

Nguồn nước cần xử lí có hàm lượng NH_4^+ khoảng 20 - 30 mg/l được dẫn vào bể (1). Mức nước ở đó được điều chỉnh bằng rơle (7). Từ bể (1) nước được bơm lên bình chứa (3) nhờ bơm (5) và hệ thống rơle (6) điều khiển mức nước ở thùng này. Từ thùng (3) nước qua hệ thống lưới phun (4) chảy xuống tháp lọc nhỏ giọt (2). Ở đây nước được tiếp xúc với không khí nên lấy thêm oxy rồi chảy xuống bể (1). Từ bể (1) nước lại được hồi lưu một phần bằng bơm (5), phần còn lại được đi tiếp vào hệ xử lí sau.

Kết quả đánh giá khả năng oxy hoá NH_4^+ thành NO_2^- sau một đợt thí nghiệm điển hình được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Biến động hàm lượng NH_4^+ , NO_2^- trong bể hồi lưu

Đợt thu mẫu (ngày)	N- NH_4^+ (mg/l) còn lại	N- NO_2^- (mg/l) tạo thành
Ngày thứ 1	20	0
Ngày thứ 2	16,3	3,5
Ngày thứ 3	2,6	16,16
Ngày thứ 4	0,05	17,2

Từ bảng 4 ta thấy sau khi cố định chủng vi khuẩn oxy hoá NH_4^+ (thành NO_2^-) lên sợi nhân tạo thì hoạt tính khử NH_4^+ khá mạnh. Sau 4 ngày bơm hồi lưu hàm lượng này gần như không còn và xuất hiện hàm lượng đáng kể NO_2^- trong nước.

Vì vi khuẩn oxy hoá nitrit thành nitrat cũng là vi khuẩn hiếu khí, tự dưỡng về carbon do vậy trong nghiên cứu tiếp theo chúng tôi cố định 2 loại vi khuẩn hiếu khí này lên chất mang của tháp này để xác định hoạt lực của chúng. Kết quả xác định hàm lượng NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. Biến động hàm lượng NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- trong hệ lọc nhỏ giọt

(sau khi đã cố định 2 loại vi khuẩn oxy hoá amoni và oxy hoá nitrit)

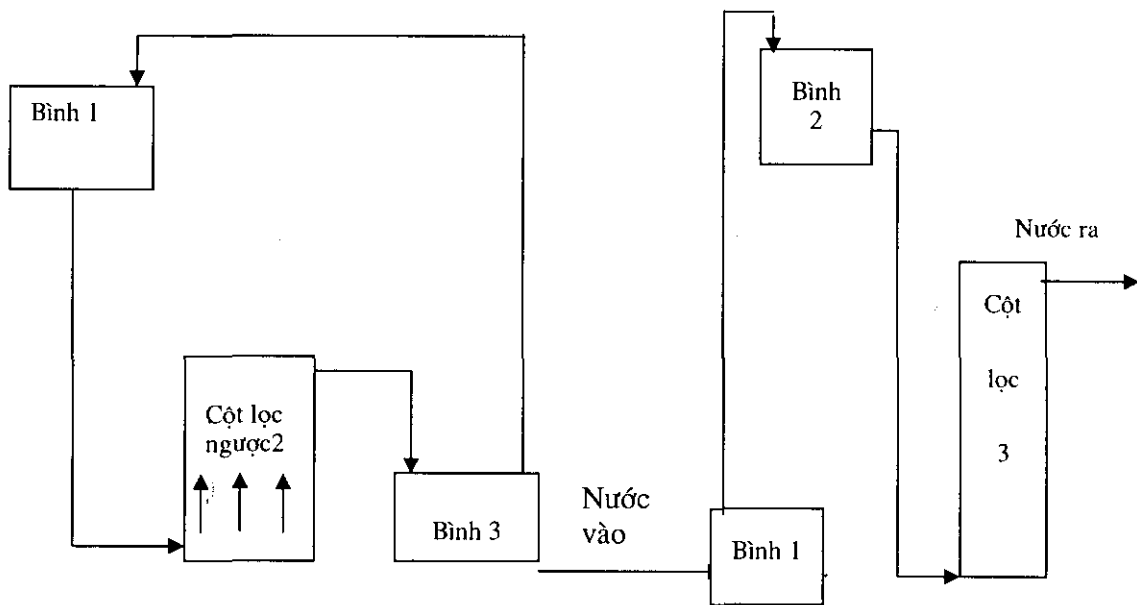
Thời gian thí nghiệm (giờ)	N- NH_4^+ (mg/l) còn lại	N- NO_2^- (mg/l) tạo thành	N- NO_3^- (mg/l) tạo thành
0	22,5	0	0,31
1	21,4	0	7,9
16	1,26	0	22

Từ bảng 5 ta thấy hệ vi sinh vật hoạt động trong tháp rất mạnh. Sau 16 giờ oxy hoá gần như hoàn toàn lượng NH_4^+ thành NO_3^- . Lượng NO_2^- không thấy xuất hiện trong hệ có thể là do khi NH_4^+ bị oxy hoá thành NO_2^- thì NO_2^- lại bị oxy hoá thành NO_3^- .

3.3.2. Hoạt lực phân nitrat hoá của vi khuẩn khi cố định trên hạt keramzit

Chúng tôi nhân giống chủng vi khuẩn phân nitrat hoá trên môi trường đặc trưng, sau đó cố định trên chất mang và xác định hoạt lực của chúng trên hạt keramzit trong hệ thống kín (hệ hồi lưu) và hệ thống chảy liên tục (nước vào và ra khỏi hệ) (hình 2, 3).

Ở hệ thống hồi lưu: nước bị nhiễm nitrat từ bình cao độ (1) tự chảy xuống đáy cột lọc ngược (2). Nước bị dâng lên trong cột lọc (2) và chảy tràn vào bình (3). Từ bình (3) khi nước đạt đến mức nhất định nước được bơm lên bình (1). Kết quả xác định hàm lượng NO_3^- trong nước được trình bày ở bảng 6.



Hình 2. Hệ thống khử NO₃⁻ hồi lưu

Hình 3. Hệ thống khử NO₃⁻ chảy liên tục

Bảng 6. Biến động hàm lượng NO₃⁻ trong nước ở hệ thống hồi lưu

Thời gian thí nghiệm (h)	Hàm lượng N- NO ₃ ⁻ (mg/l) còn lại	Hàm lượng N- NO ₂ ⁻ (mg/l) tạo thành
0	10,0	0,13
4	8,43	0,05
6	6,78	0,04
16	3,05	0,04
24	1,24	0,03

Ở hệ thống nước chảy liên tục: nước nhiễm nitrat được chứa trong bể (1), sau đó được bơm lên bình (2). Nước từ bình (2) chảy tự động xuống đáy cột lọc ngược (3) và cuối cùng tràn ra ngoài. Kết quả xác định hàm lượng NO₃⁻ trong nước được trình bày ở bảng 7.

Bảng 7. Biến động hàm lượng NO₃⁻ trong nước ở hệ thống chảy liên tục

Lưu lượng nước lít/ngđ		Hàm lượng N- NO ₃ ⁻ (mg/l)	Hàm lượng N- NO ₂ ⁻ (mg/l)	Hiệu xuất khử (%)
500	Vào	10,85	0,033	39,5
	Ra	6,53	0,018	
250	Vào	10,33	0,029	48,5
	ra	5,0	0,016	

Từ bảng 6 và 7 ta thấy trong hệ thống kín sau 24 giờ bơm hồi lưu nước nhiễm nitrat đã khử được hơn 90 % lượng chất này. Còn trong hệ thống chảy liên tục với lưu lượng nước 500 l/ngđ hiệu xuất khử đạt khoảng $\approx 40\%$. Hiệu xuất khử NO_3^- thấp có thể do những nguyên nhân sau:

- Thời gian lưu của nước trong cột lọc quá ngắn
- Nồng độ oxy hoà tan trong nước còn cao
- Không đủ nguồn cacbon

Trong nghiên cứu tiếp theo chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nguồn hữu cơ đến quá trình này. Khi bổ sung chất hữu cơ hiệu xuất xử lí NO_3^- tăng lên rõ rệt (bảng 8).

Bảng 8. Ảnh hưởng của nguồn hữu cơ đến quá trình phản nitrat hoá

Đặc điểm mẫu	Vị trí thu mẫu	Hàm lượng N- NO_3^- (mg/l)	Hàm lượng N- NO_2^- (mg/l)	Hiệu xuất khử NO_3^- (%)
Đối chứng	Nước vào	11,202	0,08	58,5
	Nước ra	4,651	0,016	
Bổ sung nguồn hữu cơ	Nước vào	10,24	0,12	81,8
	Nước ra	1,87	1,4	

Từ bảng 8 ta thấy quá trình phản nitrat hoá xảy ra với tốc độ cao khi bổ sung nguồn hữu cơ. Tuy nhiên, lại làm tăng lượng NO_2^- đến mức không cho phép. Để quá trình khử nitrat được triệt để hơn chúng tôi đưa ra giải pháp sau: nước sau xử lí được tuần hoàn lại tháp lọc nhỏ giọt để oxy hoá NO_2^- thành NO_3^- nhờ vi khuẩn nitrat hoá. Với lưu lượng 300 l/ngđ, kết quả đánh giá hiệu xuất xử lí được trình bày ở bảng 9.

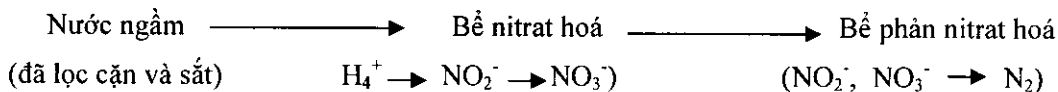
Bảng 9. Hiệu suất khử NO_3^- , NO_2^- của hệ xử lí

Chế phẩm bổ sung	Vị trí thu mẫu	Hàm lượng N- NO_2^- còn lại (mg/l)	Hàm lượng N- NO_3^- còn lại (mg/l)
Đối chứng	Nước vào (2)	0,08	7,2
	Nước ra	0,005	3,0
Bổ sung nguồn hữu cơ	Nước vào (2)	0,12	6,5
	Nước ra	0,009	0,9

Từ bảng 9 ta thấy hệ xử lí hoạt động có hiệu quả, hàm lượng NO_3^- trong nước sau xử lí giảm đi đáng kể còn hàm lượng NO_2^- đạt tiêu chuẩn cho phép.

3.3.2. Hệ thống liên hợp xử lí nước nhiễm nitơ liên kết

Trong thực tế nước ngầm thường bị nhiễm nitơ liên kết ở dạng NH_4^+ . Do vậy, chúng tôi kết hợp kĩ thuật nitrat hoá và phản nitrat hoá để xây dựng một hệ xử lí nước liên hợp nhiễm nitơ liên kết với nguyên lí sau:



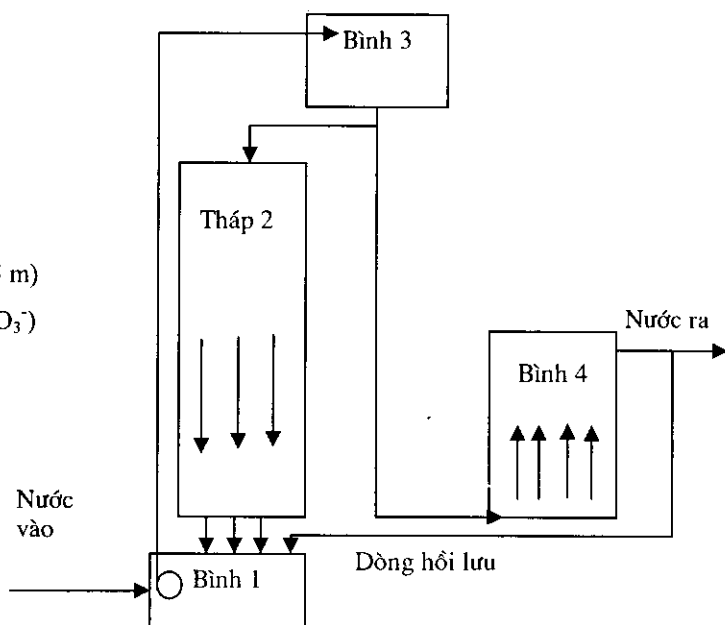
Hệ thống này được mô tả ở hình 4.

Bình 1: Bể chứa nước

Bình 2: Tháp lọc nhỏ giọt
 (khử $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-, NO_3^-$)

Bình 3: Bình chứa (ở độ cao 2,5 m)

Bình 4: Bể lọc sinh học (khử NO_3^-)



Hình 4. Hệ thống liên hợp xử lí nước nhiễm nitơ liên kết

Hệ liên hợp hoạt động theo nguyên lí sau

Nước nhiễm NH_4^+ được chứa trong bình (1). Nước từ bình đó được bơm lên bình (3). Từ bình (3) một phần nước được chảy tự động xuống tháp (2) (tháp này có tác dụng khử $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-, NO_3^-$). Một phần nước từ bình (3) chảy xuống đáy bình lọc (4) (bình này có tác dụng khử $NO_3^- \rightarrow N_2$). Phần nước từ đáy bình (4) được phân đều trên các vật liệu lọc và cuối cùng chảy ra ngoài. Một phần nước sau xử lí được hồi lưu lại bình (1).

Kết quả xác định hàm lượng nitơ liên kết trong nước ở mô hình này được trình bày ở bảng 10.

Bảng 10. Biến động hàm lượng NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- trong hệ thống xử lí nước nhiễm nitơ liên kết liên hợp (lưu lượng $6 m^3/ngđ$)

Hàm lượng (mg/l)	Đợt 1			Đợt 2			Đợt 3		
	N- NH_4^+	N- NO_2^-	N- NO_3^-	N- NH_4^+	N- NO_2^-	N- NO_3^-	N- NH_4^+	N- NO_2^-	N- NO_3^-
Thời gian									
Vào	15,11	0,05	1,23	11,96	0,16	1,08	8,52	0,19	2,47
Ra	0,96	0,009	1,88	0,84	0,003	1,94	0,0	0,0	0,97

Sau nhiều đợt lấy mẫu điển hình, chúng tôi thấy hàm lượng NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- trong nước sau xử lí đạt tiêu chuẩn cho phép đối với nước ăn uống.

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được quy trình nhân giống và kĩ thuật nitrat hoá và phản nitrat hoá để xử lí nước ngầm nhiễm nitơ liên kết.

Kết hợp kĩ thuật nitrat hoá và phản nitrat hoá đã xây dựng được một hệ xử lí nước nhiễm nitơ liên kết liên hợp với lưu lượng 6 m³/ ngày. Nước sau xử lí đạt tiêu chuẩn cho phép về nitơ liên kết đối với nước ăn uống.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Khoa - Môi trường và ô nhiễm, NXB Giáo dục, 1995, tr. 49-105.
2. Lê Thị Hương Mai, Mai Thị Hằng, Đặng Thị Cẩm Hà, Trần Văn Nhị - Nghiên cứu vi khuẩn nitrat hoá từ nước thải chế biến nông sản, thực phẩm ở một số ngoại ô Hà Nội, Kỷ yếu Viện Công nghệ Sinh học, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 1997, tr. 329-332.
3. TCVN - Các tiêu chuẩn nhà nước về môi trường Tập1, 1995.
4. Hoàng Thị Yến, Vũ Thị Minh Đức, Kiều Hữu ánh, Trần Văn Nhị - Nghiên cứu vi khuẩn phản nitrat hoá để sử dụng vào công nghệ xử lí nước ngầm nhiễm nitơ liên kết, Kỷ yếu Viện Công nghệ Sinh học, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 1995.
5. Atlas R.M, Bartha R. - "Microbial Ecology- Fundamental and Application", Benjamin cummings publishing company, 1987, pp. 338-342.
6. Atlas R.M. - Media for environmental microbiologists, USA, 1995, 342-344.
7. Lansing M. Prescott., John P. Harley and Donald A.Klein - Microbiology 4thed, 1999, pp. 837-838, pp.176-177.
8. Standard method for examination of water and waste water. Amer. pub. Health Ass. Washington. p. 351 - 356.

SUMMARY

STUDY ON TECHNIQUE FOR REMOVING COMBINED INORGANIC NITROGEN FROM DRINKING WATER

Methods for inoculum production of some nitrifying, denitrifying bacteria were experimented.

Nitrification and denitrification activities of obtained bacteria in both suspended and attached growth were determined.

A treatment system of pilot scale was constructed and operated. At flow rate of 6m³/ day from underground water containing 15 mg N/l, ammonium and nitrite were absolutely removed and the remained NO₃⁻ was lower than allowed standard.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 17 tháng 5 năm 2003

Viện Công nghệ sinh học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.