



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002391

(51) **A62D 3/02; B09C 1/10**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00102

(22) 10/05/2018

(67) 1-2018-01977

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/07/2018 364A

(73) Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A10, 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đặng Thị Cẩm Hà (VN).

(54) **TỔ HỢP HỖ TRỢ XỬ LÝ DIOXIN THEO PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY SINH HỌC VÀ
QUY TRÌNH XỬ LÝ ĐẤT HOẶC TRẦM TÍCH NHIỄM DIOXIN SỬ DỤNG TỔ HỢP
NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học có tác dụng kích thích các tập đoàn vi sinh vật tham gia vào cả bốn cơ chế chuyển hoá xảy ra trong quá trình xử lý sinh học dioxin và các chất đa vòng thơm khác với hiệu quả cao. Ngoài ra, các thành phần của tổ hợp đều có nguồn gốc thực vật, thân thiện với môi trường và còn giúp tận dụng được nguồn phế thải nông, lâm nghiệp tại Việt Nam. Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế có giá thành thấp, dễ sản xuất, giúp giảm thiểu chi phí cho việc xử lý ô nhiễm dioxin trong thực tế. Sáng chế còn đề cập đến quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ sinh học xử lý ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (persistent organic pollutants – POPs). Cụ thể, sáng chế đề cập tới tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học và quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp này. Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế chứa tổ hợp các chất để nuôi vi sinh vật bản địa sinh trưởng, phân hủy được hỗn hợp dioxin và các chất tương tự trong khoảng thời gian ngắn nhất có thể. Tổ hợp này có khả năng phân hủy dioxin, đặc biệt là loại dioxin 2,3,7,8-TCDD và các chất diệt cỏ bằng kích thích sinh học. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dioxin là một trong 21 chất ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ (persistent organic pollutants - POPs) được quy định theo Công ước Stockholm. Các công nghệ xử lý ô nhiễm các chất ô nhiễm đa vòng thơm, các chất diệt cỏ/dioxin đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trên thế giới và cả ở Việt Nam. Để xử lý các chất này thế giới đã có khoảng 40 loại hình công nghệ được giới thiệu. Chương trình môi trường của Liên hợp quốc đã khuyến cáo các nước đang phát triển về việc áp dụng các công nghệ không đốt để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm khó phân huỷ và đề xuất 27 loại hình công nghệ. Báo cáo của Cục bảo vệ môi trường Mỹ (US EPA) năm 2010 đã đề xuất phát triển 3 loại hình công nghệ và Tổ chức các nước công nghiệp phát triển của liên hợp quốc (UNIDO) đã giới thiệu 14 công nghệ không đốt để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ, và chúng thuộc 3 loại hình đã được công nhận và áp dụng; đang được chứng minh và mới nổi.

Trong các nhóm công nghệ được giới thiệu trên, các giải pháp công nghệ liên quan đến sinh học được giới thiệu với 7 loại hình như phân huỷ DARAMEND; phân huỷ bằng enzym, chủng nấm; xử lý bằng thực vật; xử lý đất tại chỗ bằng phương pháp sinh học; phân huỷ kỵ khí; nhóm công nghệ kết hợp (quang phân/vi khuẩn; sinh học/fenton); nhóm công nghệ khác (biểu hiệu gen; đồng ruộng). Một số công nghệ và giải pháp xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1 - Các công nghệ có thể xử lý đất, trầm tích ô nhiễm dioxin

Công nghệ/giải pháp cô lập	Công nghệ xử lý triệt để
Bãi chôn lấp thụ động	Lò đốt
Bãi chôn lấp chủ động	Khử bám nhiệt, Gia nhiệt truyền dẫn gồm:
Che phủ tại chỗ	Khử bám nhiệt trong xử lý thô
Hóa rắn/ổn định vật liệu	Gia nhiệt truyền dẫn tại chỗ
	Gia nhiệt truyền dẫn ngoài hiện trường
	Hồ quang plasma; nhiệt phân
	Phân hủy hóa cơ (nghiền bi)
	Khử bám xúc tác bazơ
	Xử lý nước trên cực hạn và dưới cực hạn
	Thủy tinh hoá
	Xối rửa đất/Chiết tách khí hóa lỏng
	Khử hóa chất pha khí
	Xử lý sinh học tại chỗ
	Khử hóa chất/Oxy hóa ngoài hiện trường
	Oxy hóa tăng cường
	Xử lý sinh hóa kết hợp
	Công nghệ electron xúc tác
	Phân hủy xúc tác đồng
	Quang phân tại chỗ
	Chưng hơi
	Phân hủy phân ly phóng xạ
	Xử lý thủy nhiệt
	Plasma không dùng nhiệt
	Xử lý thực vật học
	Cải tạo sinh học bằng nấm

Các công nghệ xử lý bằng các phương pháp hóa học, lý học kể trên có khả năng phân hủy dioxin và các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) nói chung rất hiệu quả, triệt để và thời gian xử lý ngắn. Tuy nhiên, các công nghệ này có chi phí rất cao và hiện nay mới chỉ được áp dụng ở các nước phát triển như Mỹ, Canada, Anh, Đức, Australia, New Zealand, v.v.. Điều kiện kinh tế và tình hình ô nhiễm chất diệt cỏ/dioxin của Việt Nam hiện nay chưa cho phép áp dụng thực hiện những công nghệ có giá thành cao trong việc xử lý khử độc đất nhiễm hỗn hợp chất diệt cỏ chứa dioxin. Các nhà khoa học ở Việt Nam và thế giới đã nghiên cứu và phát triển các giải pháp phân hủy sinh học đối với đất ô nhiễm chất diệt cỏ chứa dioxin, đây là phương pháp khả thi, thân thiện với môi trường, giá thành công nghệ thấp và phù hợp với điều kiện kinh tế đặc biệt là với các nước đang phát triển như nước ta. Một số vấn đề về phương pháp phân hủy sinh học được giới thiệu để hiểu rõ hơn về công nghệ này.

Phân hủy sinh học hay tái tạo môi trường (Bioremediation) là quá trình xử lý sinh học có sử dụng các chủng vi sinh vật để phân hủy các chất ô nhiễm có trong đất. Phân hủy sinh học bao gồm nhiều hình thức khác nhau, bao gồm (i) làm giàu sinh học (Bioaugmentation) là quá trình bổ sung các chủng vi sinh vật, như vi khuẩn và nấm, để phân hủy các chất ô nhiễm; (ii) kích thích sinh học (Biostimulation) là quá bổ sung dinh dưỡng, thay đổi các điều kiện môi trường để tăng số lượng và hoạt tính của cộng đồng vi sinh vật bản địa tồn tại trong đất để chúng phân hủy chất ô nhiễm; và (iii) cải tạo môi trường bằng thực vật (Phytoremediation) là cách sử dụng thực vật để tích lũy các chất ô nhiễm trong đất.

Phương pháp khử độc bằng phân hủy sinh học được xem là khắc phục được các hạn chế của các phương pháp hóa học và lý học vì các phương pháp này khử độc một cách triệt để, không gây ô nhiễm thứ cấp cũng như không ảnh hưởng đến môi trường sinh thái. Phương pháp này được gọi là “công nghệ xanh”. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là thời gian xử lý dài.

Phân hủy sinh học được tiến hành theo hai cách thức. Phân hủy sinh học *in situ* và *ex situ*. *Ex situ* lấy chất ô nhiễm từ vùng ô nhiễm ban đầu để xử lý ở nơi khác, còn *in situ* là xử lý ô nhiễm tại chỗ. Phân hủy sinh học *in situ* sử dụng những kỹ thuật khác nhau để giảm tối đa các tác động vào vùng ô nhiễm. Với các kỹ thuật này, không cần phải đào xới vùng ô nhiễm cũng như các hệ thống bơm xử lý phức tạp trên quy mô sâu và rộng, do đó góp phần hạ giá thành và có thể giải quyết các vấn đề tồn tại trong những cách tiếp cận khác. Hầu hết quá trình *in situ* kích thích quần xã vi sinh vật bản địa, hoạt hóa khả năng trao đổi chất và khả năng phân hủy chất ô nhiễm của chúng. Có thể chia phân hủy sinh học *in situ* làm ba nhóm chính là kích thích sinh học, làm giàu sinh học và xử lý kỵ khí. Cách phân chia này chỉ có ý nghĩa tương đối, trên thực tế có thể tiến hành kết hợp các phương pháp nhằm thu hiệu quả xử lý tối đa.

Trên thế giới, phương pháp khử độc bằng phân hủy sinh học đã thành công trên các đối tượng khác nhau như tricloetylen, perchloroetylen, các hợp chất polychlorinated biphenyl, benzen, toluen, ethylbenzen, xylen, các hợp chất hydrocacbon đa nhân thơm, các loại thuốc trừ sâu v.v..

Phân hủy dioxin và các chất tương tự cũng đã được thực hiện bằng phương pháp phân hủy sinh học. Các enzym ngoại bào trong đó có laccaza đã nhận được sự quan tâm to lớn của các nhà khoa học do khả năng có thể oxy hóa một số các chất ô nhiễm bền vững trong môi trường của chúng. Tuy nhiên, các minh chứng chi tiết về khả năng phân hủy dioxin được xúc tác bởi laccaza còn hạn chế. Các nghiên cứu trước đây cho thấy, laccaza của loài *Polyporus versicolor* oxy hóa không đáng kể đồng loại 2,3,7,8-TCDD, trong khi đó laccaza của loài *Trametes vesicolor* và *Pycnoporus cinnabarinus* chuyển hóa được 2-hydroxy-dibenzofuran. Hơn nữa, laccaza của *P. Cinnabarinusi* chuyển hóa hydroxy diphenyl ete; 2-hydroxybiphenyl và loại clo của các chlorinated hydroxy biphenyl.

Như vậy, đến thời điểm hiện nay việc sử dụng enzym ngoại bào nói chung, laccaza nói riêng trong nghiên cứu phân hủy các chất diệt cỏ/dioxin đã được tiến hành và đã thu được những kết quả bước đầu khả quan. Tuy nhiên các nghiên cứu mới chỉ dừng lại ở phần ứng dụng một số enzym nói chung và laccaza nói riêng để phân hủy các hợp chất chlorophenol. Còn đối với dioxin thì các nghiên cứu về mức độ, cơ chế phân hủy chỉ mới dừng lại ở các đồng loại ít độc của PCDD và PCDF. Chưa có nhiều nghiên cứu về sự phân hủy các đồng loại độc của dioxin như 2,3,7,8-TCDD, hơn thế nữa, chưa có nghiên cứu chi tiết về mức độ phân hủy hỗn hợp bởi dioxin, 2,4-D, 2,4,5-T, PAHs và các chất trao đổi chất do vi sinh vật bản địa tạo ra ở Quy mô phòng thí nghiệm và ở hiện trường ô nhiễm bởi laccaza thật hay các hợp chất giống laccaza (CGLaccaza) với độ độc cao tới hàng nghìn ngTEQ/kg/L.

Các chủng nấm được sử dụng trong phân hủy sinh học thường là các chủng nấm mục trắng và thuộc ngành nấm *Basidiomycetes*. Các chủng nấm này có khả năng độc đáo mà không tìm thấy ở các chủng vi sinh vật khác đó là khả năng khoáng hóa với phổ cơ chất rộng các chất ô nhiễm hữu cơ độc bằng việc sinh tổng hợp các hệ enzym ngoại bào không đặc hiệu. Vi khuẩn có khả năng phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ ngang với các nấm nhưng ít có khả năng đặc hiệu khi các chất ô nhiễm hữu cơ không phải là các chất dinh dưỡng để hấp thu. Bên cạnh đó, vi khuẩn khó có thể hoạt động khi các chất ô nhiễm có độ độc cao hoặc chất ô nhiễm có mức độ oxy hóa cao, như PCDD/F hoặc TNT do đó rất khó để các hệ enzym của vi khuẩn có thể phát huy khả năng của mình. Nấm mục trắng sinh tổng hợp enzym ligninaza có khả năng oxy hóa cao, hệ enzym này phân hủy, khoáng hóa lignin và các hợp chất tương tự lignin. Với đặc tính ưu việt như vậy nên các hệ enzym của đại diện nấm đảm này được sử dụng để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong đất.

Enzym cytochrome P-450 monooxygenaza (P-450) là một hemoprotein phân bố rộng rãi trong các sinh vật nhân thật và tiền nhân. Enzym này trong nấm men và nấm sợi có thể hydroxyl hóa DBF. Gần đây, các nhà nghiên cứu đã quan tâm cải biến

P-450 nhằm nâng cao khả năng phân hủy xử lý dioxin. Sakaki và cộng sự đã chứng minh được sự trao đổi chất đối với DD, MCDD, 2,7-DCDD và 2,3,7-TCDD bởi tế bào nấm men tái tổ hợp biểu hiện P-450 trong chuột.

Có một số công bố về khả năng của nấm sợi trong đất phân hủy dioxin như chủng *Acremonium* sp. 622 (tên mới là *Pseudallescheria boydii*) sinh trưởng ở điều kiện hiếu khí có khả năng phân hủy cao các đồng loại của dioxin chứa 4-8 clo bằng cách oxy hóa vòng thơm và loại clo. Các enzym của chủng *Acremonium* sp. 622 này bám vào màng, tham gia quá trình phân hủy dioxin chứa clo và có cơ chế khác với các enzym từ các chủng nấm chuẩn. Kunichika và cộng sự cũng đã chứng minh khả năng phân hủy đất nhiễm dioxin bởi nấm *Acremonium* sp.. Gần đây con đường phân hủy dioxin bằng phân hủy vòng ete bởi nấm *Cordyceps sinensis* A (nấm đông trùng hạ thảo) đã được nghiên cứu. Nấm này có khả năng phân hủy DD, 2,3,7-TriCDD và OCDD tạo thành catechol, chất này sau đó được trao đổi chất tiếp đến cis-cis-muconat; trong khi đó phân hủy 2,3,7-TriCDD và OCDD dẫn đến catechol chứa 1-3 clo và catechol không chứa clo. Tuy nhiên, các cơ chế phân hủy PCDD/F của chủng nấm kể trên vẫn chưa được nghiên cứu rõ ràng.

Phương pháp sàng lọc các chủng nấm có khả năng phân hủy dioxin đã được tiến hành khá sớm với các đồng loại dioxin chứa 2 và 3 clo là 2,7-DCDD, 2,8-DCDD, 2,4,8-TCDF và 2,7-DCDD, các chủng nấm này đã được sàng lọc từ tự nhiên. Những nghiên cứu về phân hủy sinh học đồng loại của dioxin và furan như 2,7-DCDD, 2,3,7,8-TCDD và 2,4,8-TCDF có trong đất bởi các chủng nấm khác cũng đã được tiến hành. Đã có một số bài báo cung cấp dữ liệu về khả năng phân hủy 2,3,7,8-TCDD và thậm chí các chất có số lượng clo cao hơn bởi loài *Phanerochaete chrysosporium* và *Phanerochaete sordida*. Sự phân hủy 2,7-DCDD bởi loài *P. chrysosporium* đạt gần 50% sau 27 ngày nuôi cấy trong điều kiện hạn chế nitơ. Tuy nhiên, chưa có công bố nào về chủng này có khả năng phân hủy các đồng loại khác của PCDD và PCDF. Chủng *P. sordida* YK-624 và *P. chrysosporium* IFO31249 thực

sự có khả năng phân hủy hỗn hợp tetra đến OCDD và CDF, khi xác định sự tồn tại của các chất trong dung dịch sau quá trình phân hủy. Thêm vào đó, sự phân hủy các đồng loại 2,3,7,8-TCDD và OCDD bởi chủng YK-624 được chứng minh thông qua xác định sự hình thành các chất chuyển hóa. Kết quả nghiên cứu này có ý nghĩa khi nhìn nhận tiềm năng của nấm trắng với quá trình phân hủy dioxin trong môi trường. Phát hiện này có ý nghĩa đặc biệt do sự ô nhiễm bởi hỗn hợp các hóa chất thường phổ biến hơn nhiều so với là ô nhiễm bởi một chất riêng lẻ.

Nấm sinh tổng hợp các enzym như LiP, MnP như loài *P. chrysosporium* có khả năng phân hủy 2,3,7,8-TCDD và 2,7-DCDD. Một số chủng nấm trắng sinh tổng hợp các hệ enzym lignin thuộc các ngành *Phlebia* (*Phl. brevispora*, *Phl. lindtneri*) và *Phanerochaete* (*P. chrysosporium*, *P. sordida*) có khả năng phân hủy PCDD/F và một số chủng nấm lại có khả năng phân hủy tất cả các đồng loại của PCDD/F và thường diễn ra dưới dạng đồng trao đổi chất khi bổ sung các nguồn carbon và trong điều kiện hiếu khí. Ngoài hệ enzyme lignin trên, cũng có hệ enzym khác của nấm như P-450 cũng đóng vai trò trong phân hủy PCDD/F, phát hiện này đã được Kasai công bố năm 2010.

Các đồng loại dioxin khác nhau, như 2-MCDD, 2,7-DCDD, 2,3,7-TrCDD, 2,3,7,8-TCDD, 1,3,6,8-TCDD, 1,3,6,8-TCDD, 1,3,6,8-TCDD, 1,3,6,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,7,8,9-OCDD, đã được nghiên cứu phân hủy bởi các loài nấm trắng khác nhau, như *P. chrysosporium*, *Phl. lindtneri*, *Phlebia spp.*, *Phl. lindtneri*, *Phlebia spp.*, *P. chrysosporium*, *P. sordid*, *Phl. brevispora*, *Phl. lindtneri*, *Phlebia spp.*, *P. sordid*. Qua đó cho thấy tiềm năng của nấm đảm trong phân hủy các đồng loại của dioxin. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy trong điều kiện phòng thí nghiệm rất thấp. Vì vậy, phân hủy dioxin trong hỗn hợp với các chất ô nhiễm vòng thơm khác với tổng độ độc ban đầu cao tới hàng nghìn đến chục nghìn ngTEQ/kg hay ngTEQ/lit môi trường nuôi cấy bằng các chủng nấm đã được nghiên cứu này là không khả thi.

Chi phí của việc xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin bằng công nghệ xử lý bằng phân hủy sinh học trong các lô chôn lấp tích cực ước tính chỉ bằng 1/7 so với xử lý bằng các phương pháp khác hiện đang xử lý tại Việt Nam. Vì vậy, đây cũng là phương pháp được ưu tiên trong việc xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin tại Việt Nam.

Ở Việt Nam, các nghiên cứu khử độc đất nhiễm chất độc hóa học được bắt đầu từ năm 1999. Phòng Công nghệ sinh học môi trường (CNSHMT), Viện Công nghệ sinh học đã thực hiện nhiều nghiên cứu công nghệ và thực hiện xử lý hiện trường ở các quy mô khác nhau: 0,5 m³; 1,5 m³; 2 m³; 10 m³, 100 m³ và 3.384 m³ tại sân bay Đà Nẵng và Biên Hòa. Kết quả thu được cho thấy tổng độ độc đã giảm từ 50 đến 70% và 99,6% sau 2 năm và hơn 3 năm xử lý. Hiện nay, trong bộ sưu tập giống vi sinh vật phân lập từ đất nhiễm chất diệt cỏ chứa dioxin ở Đà Nẵng của Phòng CNSHMT, một số chủng đã được định tên bằng cả hai phương pháp truyền thống và xác định trình tự gen 16S rARN, 18S rARN bao gồm *Streptomyces* sp. XKDN11, *Streptomyces* sp. XKDN12, *Streptomyces* sp. XKDN19, *Streptomyces* sp. XKDNR1, *Brevibacillus* sp. XKDN13, *Brevibacillus* sp. BDNR10, *Bacillus* sp. BDN6, *Bacillus* sp. BU3, *Pseudomonas* sp. BDN15, *Pseudomonas* sp. BDNR1, *Pseudomonas* sp. Setdn1, *Aspergillus* sp. FDN9, *Aspergillus* sp. FDN20, *Aspergillus* sp. FDN21, *Aspergillus* sp. FDN41, *Curvularia* sp. FDN22, *Trichoderma* sp. FDNR40. Các trình tự gen đều được đăng ký trên GenBank. Một số gen chức năng tham gia vào việc phân hủy chất diệt cỏ/dioxin như *tdfA*, dioxin dioxygenaza, v.v., cũng đã được nghiên cứu và giải trình tự. Một số gen đã được đánh giá số lượng bản sao ngay trong các lô xử lý tẩy độc như C230, *tdfA*. Các chủng vi sinh vật này đều có khả năng phân hủy 2,3,4,7-TCDD hoặc 2,4,5-T, 2,4-D, DBF, PAH, v.v., ở các mức độ khác nhau như là nguồn carbon và năng lượng duy nhất hay theo cơ chế đồng trao đổi chất.

Nghiên cứu tẩy độc dioxin quy mô pilot phòng thí nghiệm và hiện trường trong đất tại sân bay Đà Nẵng theo 5 công thức xử lý khác nhau, sau một tháng thí nghiệm,

hàm lượng dioxin giảm từ 32,84% đến 71,04%. Nghiên cứu cũng đã xác định sự đa dạng của vi sinh vật tham gia vào quá trình phân hủy và khả năng sinh enzym ngoại bào laccaza (kể cả chất giống laccaza-CGLaccaza), LiP và MnP. Các tác giả cũng cho rằng hai enzym laccaza và MnP đóng một vai trò như là chất xúc tác trong quá trình phân hủy sinh học các chất có trong đất nhiễm chất diệt cỏ/dioxin.

Tình hình đất và trầm tích nhiễm dioxin tại Việt Nam là tương đối trầm trọng. Theo Báo cáo của Cơ quan phát triển Quốc tế Hoa Kỳ (USAID) thực hiện năm 2014/2015, riêng khu vực sân bay Biên Hòa ước tính tổng lượng đất và trầm tích nhiễm dioxin khoảng 408.500 - 495.300 m³. Trong đó, có 315.700 - 377.700 m³ đất ô nhiễm và 92.800 - 117.600 m³ trầm tích ô nhiễm. Tổng diện tích ô nhiễm ước tính là khoảng 522.400 m², trong đó có khoảng 369.600 m² diện tích đất và 152.800 m² diện tích trầm tích. Do đó, có nhu cầu rất lớn về việc xử lý đất và trầm tích nhiễm dioxin tại Việt Nam.

Trong Chương trình Khoa học và Công nghệ KHCN 33.02/11-15, Lâm Vĩnh Ánh và cộng sự đã nghiên cứu giải pháp công nghệ tích hợp giữa công nghệ rửa đất kết hợp với oxy hóa - khử, giải hấp và phân hủy nhiệt có xúc tác để xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin tại sân bay Biên Hòa. Kết quả, sau công đoạn rửa đất đã loại được 75% các vật liệu ô nhiễm, dung dịch rửa được xử lý bằng oxy hóa - khử hiệu suất đạt 97,48%, bùn và vật liệu hấp phụ được xử lý bằng công nghệ xử lý nhiệt có xúc tác hiệu suất phân hủy đạt 99,4%. Tuy nhiên, công nghệ này có giá thành cao, không khả thi về mặt môi trường, do không an toàn đối với người trực tiếp xử lý và có thể dẫn đến các hệ lụy khác. Hơn thế nữa, lượng dioxin sau khi thu hồi có thể phải vận chuyển đến lò đốt và Việt Nam hiện vẫn chưa có lò đốt chuyên dụng đạt tiêu chuẩn. Nếu đốt trong lò xi măng thì một số yếu tố xã hội và sản xuất không thể kiểm soát được

Bằng độc quyền sáng chế số 10248 được Cục sở hữu trí tuệ Việt Nam cấp bằng ngày 25/04/2012 theo quyết định số 20399/QĐ-SHTT đã mô tả chi tiết Quy trình xử

lý dioxin (mà đồng phân chủ yếu là 2,3,7,8-TCDD có độ độc tương đương là 1 về hàm lượng) trong hỗn hợp với chất diệt cỏ, polyphenol DCP, TCP (gây mùi phản cảm khi tiếp xúc với các điểm nóng tại các san bãi Đà Nẵng và Biên Hòa), PAHs và các chất trao đổi chất từ các chất ô nhiễm nguyên thủy nêu trên và thực tế đã xử lý thành công 3384 m³. Tổng độ độc trung bình trước khi khử độc ở các lô xử lý bằng công nghệ phân hủy sinh học (bioremediation) trong các lô chôn lấp tích cực nằm trong khoảng 10.000 ngTEQ/kg đất khô. Hiệu suất xử lý sau khi được các phòng thí nghiệm được cấp chứng chỉ trong và ngoài nước đánh giá độc lập đạt cao tới 99,86% sau 40 tháng. Độ tồn dư trong đất chỉ còn 14,12 ngTEQ/kg dưới ngưỡng đất được phép sản xuất nông nghiệp thường xuyên theo Quy chuẩn Việt Nam và thấp hơn độ độc nền Quy định trong cộng đồng chung châu Âu. Các chế phẩm tạo ra cũng đã được mô tả cùng với chi tiết cách xử lý ở giai đoạn đầu tiên trong hố chôn lấp tích cực đất ô nhiễm gồm Slow-D, DSH1, DSH2, cùng phụ phế liệu nông nghiệp như trấu, rơm, các chất phụ gia khác như chất hoạt động bề mặt sinh học, v.v., tất cả đều ở dạng chất thêm và bổ sung định kỳ cùng các chế phẩm hòa tan DSH1 và DSH2. Theo quy trình xử lý đất ô nhiễm được bộc lộ trong Bằng độc quyền sáng chế này, đất sau khi trộn các chế phẩm đã được đưa vào hố chôn lấp và tạo hệ đường ống dẫn chế phẩm hòa tan dạng dung dịch cung cấp để “nuôi” vi sinh vật theo định kỳ ở các vị trí khác nhau của hố chôn, để vi sinh vật bản địa phân hủy các chất ô nhiễm trong đất.

Quy trình công nghệ thực hiện theo sáng chế nêu trên đã thành công ở quy mô hiện trường, khi mà tổng độ độc ban đầu là 10.000 ngTEQ với khối lượng là 3384 m³. Tuy nhiên, bài toán cần xử lý khử độc dioxin và các chất hữu cơ clo đa vòng thơm ở trong đất hay đã được tách, chiết ở dạng dung dịch có tổng độ độc trung bình cao hơn, từ 50.000 đến 60.000 ngTEQ/kg hay ngTEQ/lít, vẫn cần các chế phẩm xử lý có hiệu quả cao hơn và phù hợp với tổng độ độc cao như đề cập trên. Chế phẩm slow-D là chế phẩm nhả chậm chất nuôi vi sinh vật và được sản xuất bằng quy trình tương đối phức tạp và thời gian xử lý cũng khá dài. Cho nên, việc tạo ra các chế phẩm đơn giản hơn,

để thực hiện và chủ động trong việc kiểm soát bổ sung chế phẩm trong hồ chôn lấp tích cực với hệ thống cung cấp chế phẩm hòa tan ở trong nước theo định kỳ dựa trên nhu cầu của các nhóm vi sinh vật bản địa vẫn cần được thực hiện.

Tóm lại, hiện nay tại Việt Nam vẫn có nhu cầu về chế phẩm cũng như quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học đơn giản, dễ thực hiện và chủ động hơn trong quá trình áp dụng trên hiện trường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục những nhược điểm nêu trên, sáng chế đề xuất tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học và quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp này.

Bản chất của tổ hợp theo sáng chế là tạo ra tổ hợp các chất để nuôi vi sinh vật bản địa sinh trưởng, phân hủy được hỗn hợp dioxin và các chất tương tự trong khoảng thời gian ngắn nhất có thể. Hơn thế nữa, dựa vào các hiểu biết gần đây về đa hệ gen (matagenome) của loại đất ô nhiễm nặng này có thể tạo ra các chất “nuôi vi sinh vật” mang tính chủ động, có chi phí thấp, dễ tạo ra ở quy mô công nghiệp và đặc biệt là bảo đảm an toàn nhất có thể để không ảnh hưởng đến sức khỏe của người tham gia xử lý. Quần xã vi sinh vật bản địa tại đất ô nhiễm tham gia vào 4 cơ chế chuyển hóa phân hủy dioxin cùng các chất ô nhiễm khác. Bốn cơ chế đó là: (i) oxy hóa cắt vòng; (ii) khử clo sau khi đã cắt vòng các chất hữu cơ chứa clo (dechlorination); (iii) xúc tác oxy hóa vòng thơm (thường do enzym ngoại bào thực hiện hay hoạt động xúc tác của chất tương tự enzym laccaza –CGLaccaza (laccase-like, không có bản chất protein, rất bền nhiệt cùng các đặc tính khác); và (iv) khử loại clo (reductive dechlorination). Ba cơ chế đầu tiên hoạt động trong điều kiện có oxy, còn cơ chế cuối cùng hoạt động ở điều kiện không có oxy.

Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế (trong phạm vi bản mô tả này, còn được gọi là DHS3) là các hỗn hợp các chất với vai

trò làm “chất nuôi” vi sinh vật bản địa có sẵn trong đất ô nhiễm dioxin rất nặng với tổng độ độc trung bình cao từ hơn 50.000 ngTEQ/kg đến 60.000 ngTEQ/kg và các chất ô nhiễm vòng thơm khác, tổ hợp này có thể được bổ sung định kỳ và bao gồm các thành phần (1) hỗn hợp nuôi vi sinh vật gồm các loại muối amoni, photphat, lactat, acetat khác nhau; (2) phân hữu cơ (compost) tạo nên từ việc chuyển hóa hiếu khí nhiệt độ cao (từ 50-75°C, kéo dài hơn 20 ngày) hỗn hợp phân gia súc gia cầm và thân cây ngô nghiền nát hay các loại sinh khối là phụ phế liệu nông lâm nghiệp, việc ủ phân hữu cơ như vậy đã làm nhiệt độ cao kéo dài khiến vi sinh vật gây bệnh bị tiêu diệt và thu được phân hữu cơ có độ mùn cao, hàm lượng N khoảng 2% và P khoảng 1%, với số lượng vi sinh vật hữu ích sinh tổng hợp các enzym ngoại bào như xylanaza, chitinaza, lipaza, proteinaza, amylaza, CMCase v.v.; các chất chứa trong compost với hỗn hợp vi sinh vật có khả năng tạo các enzym ngoại bào trên góp phần thúc đẩy quá trình phân hủy hỗn hợp dioxin và các phụ phế liệu nông lâm nghiệp khác; (3) dung dịch chiết xuất từ rau củ, quả; và (4) chất hỗ trợ gồm chất hoạt động bề mặt sinh học từ tự nhiên, v.v., và một số chất thêm dạng nano khác để tăng cường phản ứng xúc tác oxy hóa cắt vòng để xử lý đất nhiễm dioxin tại chỗ thông qua chôn lấp tích cực có thể mở rộng ở qui mô lớn hàng vài nghìn m³ đến hàng triệu m³.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học (trong phạm vi bản mô tả này, còn được gọi là DHS3) bao gồm (1) hỗn hợp nuôi vi sinh vật; (2) phân hữu cơ tạo nên từ việc chuyển hóa hiếu khí nhiệt độ cao (từ 50-75°C, kéo dài hơn 20 ngày) hỗn hợp phân gia súc gia cầm và thân cây ngô nghiền nát hay các loại sinh khối là phụ phế liệu nông lâm nghiệp; (3) dung dịch chiết xuất từ rau, củ và quả; và (4) chất hỗ trợ gồm chất hoạt động bề mặt sinh học từ tự nhiên, v.v., và một số chất thêm dạng nano khác để tăng cường phản ứng xúc tác oxy hóa cắt vòng để xử lý đất nhiễm dioxin tại chỗ thông qua chôn lấp tích cực.

Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học (DHS3) có thành phần tính theo % khối lượng như sau:

(i) Muối amoni (NH_4NO_3)	15
(ii) Muối phosphat hoà tan (K_2HPO_4 và KH_2PO_4 với tỷ lệ 1:1)	2
(iii) Các chất vi lượng khác	4,5
(iv) Muối natri (Natri axetat và natri lactat với tỷ lệ 1:1)	9
(v) Muối canxi phosphat khan	1,5
(vi) Phân hữu cơ (compost)	25
(vii) Chất hoạt động bề mặt sinh học	2
(viii) Vitamin và khoáng chất từ rau, củ, quả	16; và
(ix) Cám gạo và các loại bột là phụ phế liệu chế biến từ các sản phẩm nông nghiệp	25;

trong đó, phân hữu cơ là phân hữu cơ thu được từ việc chuyển hóa hiếu khí nhiệt độ cao từ 50-75°C, kéo dài hơn 20 ngày hỗn hợp phân gia súc gia cầm và thân cây ngô nghiền nát hay các loại sinh khối là phụ phế liệu nông lâm nghiệp, và có tổng hàm lượng nitơ nằm trong khoảng 1,8-2%. Các thành phần không tan của tổ hợp được đề riêng so với các thành phần tan được.

Thành phần phân hữu cơ trong DHS3, ngoài cung cấp chất mùn là thành phần hữu cơ chủ yếu thì trong chế phẩm này còn cung cấp một lượng các chất trao đổi chất khác với khối lượng nhỏ từ compost rất cần thiết cho vi sinh vật bản địa như xạ

khuẩn, nấm sợi, vi khuẩn đã tồn tại được trong đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sinh trưởng và phát triển. Các sản phẩm do các vi sinh vật ưa nhiệt và ưa nhiệt linh động có khả năng sinh tổng hợp các enzym ngoại bào như xylanaza, chitinaza, lipaza, proteinaza, amylaza, CMCaza, v.v. phân hủy chuyển hóa nguồn cacbon đa dạng trong phụ phế liệu và chăn nuôi tạo nên hàng loạt chất có hoạt tính sinh học mới đã hỗ trợ quá trình phân hủy dioxin trong đất hoặc trầm tích. Lượng thành phần phân hữu cơ trong chế tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế đã được các tác giả nghiên cứu trong thời gian dài. Nếu lượng dinh dưỡng (cả vô cơ và hữu cơ) quá lớn, sẽ ức chế sự sinh trưởng và phát triển của hệ vi sinh vật bản địa. Lượng dinh dưỡng được cung cấp quá nhiều, khiến cho vi sinh vật không thực hiện chức năng phân hủy các hợp chất khó phân hủy như dioxin như là nguồn cacbon được gọi theo dân gian là “thức ăn” để sinh trưởng và phát triển. Nếu lượng chế phẩm quá ít, thì thành phần phân hữu cơ và vô cơ sẽ không phát huy được tác dụng như mong muốn và các vi sinh vật sẽ không sinh trưởng đủ mạnh để có thể xử lý dioxin một cách có hiệu quả và xử lý được ở nồng độ nhiễm độc lớn. Ngoài ra, chất mùn có trong thành phần phân hữu cơ này còn giúp tạo độ xốp cho đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin được xử lý bằng tổ hợp này, tạo điều kiện thoáng khí trong thời gian đầu và cũng giúp cho các chế phẩm dinh dưỡng được bổ sung và các chất được tạo ra trong quá trình hoạt động của vi sinh vật trong hồ xử lý dễ dàng được trao đổi và phân tán trong hồ xử lý, giúp tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình xử lý.

Thành phần chất hoạt động bề mặt sinh học trong DHS3 là các chất hoạt động bề mặt sinh học từ thực vật chứa nhiều saponin như bồ kết và có thể là từ vi sinh vật sinh chất hoạt động bề mặt khi nuôi cấy trên đường hay dầu DO. Thành phần chất hoạt động bề mặt trong tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế có chức năng tạo sức căng bề mặt của tế bào vi khuẩn. Vì dioxin và các chất ô nhiễm cần đi vào tế bào chất của vi sinh vật, nhưng lỗ ở màng tế bào nhỏ nên gây hạn chế sự xâm nhập của dioxin vào bên trong tế bào. Chính vì vậy, chất hoạt

động bề mặt giúp cho dioxin cần xử lý đi qua màng tế bào dễ dàng hơn, để các enzym nội bào của vi khuẩn có thể tiếp cận dioxin và “tấn công” dioxin hay các chất tương tự. Nếu lượng chất hoạt động bề mặt sinh học được bổ sung quá nhiều, thì lượng dioxin đi qua màng tế bào sẽ rất lớn, tạo ra độ độc cao và gây chết tế bào. Ngược lại, nếu lượng chất hoạt động bề mặt sinh học được bổ sung thấp, thì sẽ hạn chế sự xâm nhập của dioxin qua thành tế bào vi khuẩn, khiến cho khả năng phân hủy dioxin của tổ hợp bị giảm sút.

Các thành phần còn lại đều đóng vai trò cung cấp các chất dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của hệ vi sinh vật phân hủy dioxin. Lượng từng thành phần đều là kết quả của quá trình nghiên cứu lâu dài do các tác giả của giải pháp thực hiện. Đây là thành phần tối ưu cho sự sinh trưởng và phát triển của các vi sinh vật bản địa, và giúp đạt được hiệu quả xử lý dioxin cao và trong thời gian ngắn.

Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học được cung cấp thành nhiều đợt vào hố xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin, nhằm kích thích sự sinh trưởng và phát triển của hệ sinh vật bản địa, giúp chúng phân hủy dioxin với hiệu quả cao. Không bổ sung tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế để cung cấp dinh dưỡng nuôi vi sinh vật một lần, mà bổ sung dần dần sau khi chôn lấp đất ô nhiễm trong hố xử lý. Nồng độ dioxin cao có trong đất khiến cho nếu chỉ bổ sung các chất dinh dưỡng một lần là không đủ cho hệ vi sinh vật sinh trưởng, phát triển để có thể xử lý hoàn toàn được các đồng phân dioxin có trong đất, vốn là những chất khó phân huỷ cần có thời gian xử lý kéo dài. Trong khi đó, nếu bổ sung một lần quá nhiều chất dinh dưỡng thì sẽ làm cho hệ vi sinh vật bản địa thay đổi bản chất của khả năng phân hủy dioxin hay các chất tương tự. Vì trước khi quần xã vi sinh vật có khả năng phân hủy chất khó phân huỷ này, thì chúng đều là vi sinh vật đất. Chúng sinh trưởng và phát triển nhờ nguồn cacbon tồn tại trong đất, mà không phải là dioxin. Khi chất diệt cỏ/dioxin ô nhiễm vào đất, đa số vi sinh vật đất chết khi nồng độ chất độc tăng dần. Tuy nhiên, một số vi sinh vật lại thích nghi được với nguồn cacbon

mới này. Thay vì các nguồn cacbon thông thường, thì chúng có khả năng sử dụng chất diệt cỏ/dioxin và các chất trao đổi chất tự nhiên đi kèm. Các chủng vi sinh vật nói trên chủ yếu là vi khuẩn và chúng là các vi sinh vật đã bị đột biến. Theo những hiểu biết về di truyền thì sự đột biến gen chức năng trong các trường hợp này xảy ra ở plasmit. Vì vậy, khi bổ sung rất nhiều chất chứa nguồn cacbon nguyên thủy thì cơ chế đột biến ngược quay lại chủng đại ban đầu sẽ xảy ra. Có nghĩa là vi sinh vật sử dụng nguồn cacbon là các chất dễ chuyển hóa thay cho dioxin hay các chất độc có trong đất. Lượng dinh dưỡng bổ sung chỉ vừa đủ để chúng sinh trưởng và thực hiện việc sử dụng nguồn cacbon là chất diệt cỏ/dioxin, v.v.. Trong đất bị nhiễm hỗn hợp chất diệt cỏ/dioxin và các chất trao đổi chất khác vẫn còn rất độc, thì cơ chế phân hủy đồng trao đổi chất quyết định hiệu suất xử lý khử độc. Còn trong phòng thí nghiệm, sử dụng dioxin hay các chất độc khác như nguồn cacbon và năng lượng duy nhất để đánh giá chủng vi sinh vật hay hỗn hợp vi sinh vật để thuận lợi hay dễ dàng đánh giá hơn cho kết quả nghiên cứu cơ bản. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy rất thấp và rất chậm trong các nghiên cứu đề cập trên. Nếu giữ giống các chủng vi sinh vật đã được chứng minh có khả năng phân hủy dioxin hay các chất tương tự rất dễ mất hoạt tính vì di truyền plasmit xảy ra theo cơ chế độc lập. Khi phân chia tế bào chất các chủng vi khuẩn mới được tạo ra có thể sẽ mất hoạt tính nếu sự đột biến có lợi cho môi trường bị loại bỏ ở thế hệ sau. Cho nên khi giữ giống phải luôn luôn có mặt của cơ chất chính và quan trọng nhất mà vi sinh vật phân hủy được. Tổ hợp tạo ra trong sáng chế này có tác dụng kích thích các tập đoàn vi sinh vật tham gia vào cả bốn cơ chế chuyển hoá xảy ra trong quá trình xử lý sinh học dioxin và các chất đa vòng thơm khác nêu trên.

Các thành phần của tổ hợp đều có nguồn gốc thực vật, thân thiện với môi trường và ngoài ra, còn giúp tận dụng được nguồn phế thải nông, lâm nghiệp tại Việt Nam. Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế có giá thành thấp, dễ sản xuất, giúp giảm thiểu chi phí cho việc xử lý ô nhiễm dioxin trong thực tế.

Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế được ứng dụng vào quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin. Quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế được thực hiện như sau:

(i) Chuẩn bị hồ xử lý chôn lấp tích cực:

Chuẩn bị hồ xử lý chôn lấp tích cực tại vị trí đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm môi trường sẽ biết các yêu cầu trong việc đào các hồ xử lý theo phương pháp chôn lấp tích cực.

Lắp đặt hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng. Hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng này có chức năng đưa chất dinh dưỡng vào trong hồ xử lý chôn lấp tích cực sau khi đã tiến hành chôn lấp. Hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng này được làm bằng vật liệu bền, không chịu tác động của axit và chịu được áp lực của đất, không bị bẹp hay biến dạng khi chôn lấp. Hệ thống ống có thể được làm bằng nguyên liệu như inox, composit, nhựa PE, v.v.. Khi thực hiện lắp đặt, cần đảm bảo hệ thống ống có thể cung cấp dinh dưỡng đều khắp hồ và các đoạn đường ống không bị hở, nối không đạt yêu cầu, v.v., gây rò rỉ hoặc tắc. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết cách thực hiện lắp đặt hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng một cách hợp lý để có thể thực hiện việc cung cấp dinh dưỡng sau khi đã tiến hành chôn lấp.

Xử lý chống thấm tránh rò rỉ sau khi chôn lấp. Hồ xử lý cũng cần phải được xử lý chống thấm để tránh việc rò rỉ các hợp chất từ bên trong hồ xử lý ra ngoài. Các phương án xử lý chống thấm có thể là sử dụng vải chống thấm, bao bằng lớp đất sét, nilon hoặc xây ngăn bằng bê tông, v.v.. Các chất hấp phụ thông thường được sử dụng có thể là than hoạt tính, than củi, v.v.. Các kỹ thuật chống thấm cho các hồ xử lý và các chất hấp phụ chất độc hại để tránh việc rò rỉ từ các hồ xử lý gây ô nhiễm thứ cấp là các kỹ thuật thông thường trong xây dựng và có thể được lựa chọn tùy ý.

(ii) Xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin trước khi đưa vào hồ xử lý:

Đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý được tiến hành phối trộn với chế phẩm cung cấp dinh dưỡng và tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế. Chế phẩm cung cấp dinh dưỡng được sử dụng là chế phẩm DHS1. Trong đó, thành phần theo khối lượng của chế phẩm DHS1 này được bộc lộ trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2 – Thành phần chế phẩm DHS1

Tên nguyên liệu	Định mức khối lượng (%)
Muối amoni (NH_4NO_3 và NH_4Cl với tỷ lệ 1:1)	46,00
Muối phosphat hoà tan (K_2HPO_4 và KH_2PO_4 với tỷ lệ 1:1)	6,00
Muối magie sulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	9,00
Natri axetat	0,90
Natri lactat	0,90
Đường đơn và đường kép (glucoza và sacaroza với tỷ lệ 1:1) có thể thay bằng rỉ đường nhưng phải đun sôi và tính lượng đường có trong rỉ đường để qui đổi cho đủ tỷ lệ	3,00
Tinh bột	4,00
Hỗn hợp vitamin (B12, B1, axit ascorbic – vitamin C)	2,40
Các chất khác (chất mùn hữu cơ, chất hoạt động bề mặt từ thực vật hay vi sinh vật tổng hợp trong nuôi cấy, khoáng sét nano, chất cảm ứng MnSO_4 và CuSO_4 với tỷ lệ 10:6:2:1:1)	27,80
Tổng	100

Xác định lượng cần dùng của chế phẩm và tổ hợp để trộn với đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý. Trong đó, lượng cần dùng của chế phẩm DHS1 là 6 – 12

kg/m³ đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý và của tổ hợp DHS3 là 10 – 18 kg/m³ đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý. Có thể thay đổi lượng dùng từng loại chế phẩm và tổ hợp theo kết quả phân tích mẫu định kỳ. Lượng chế phẩm hoặc tổ hợp cần dùng có thể được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực môi trường xác định một cách dễ dàng, trong đó lượng cần dùng của mỗi chế phẩm hoặc tổ hợp sẽ tăng khi độ độc của đất cao hơn và giảm khi độ độc của đất thấp.

Trộn đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với chế phẩm DHS1 và phần không tan của tổ hợp DHS3. Việc trộn này được thực hiện bằng các thiết bị thích hợp thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này.

(iii) Xử lý chôn lấp tích cực:

Đưa đất hoặc trầm tích sau khi trộn với chế phẩm DHS1 và phần không tan của chế phẩm DHS3 thu được sau bước (ii) vào hố chôn lấp.

Hòa chế phẩm DHS2 với một phần của phần tan được của tổ hợp DHS3, thu dung dịch trước xử lý. Trong đó, lượng cần dùng của chế phẩm DHS2 là khoảng 4 lít/m³ đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý và có thành phần như được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây. Một phần của phần tan được của tổ hợp DHS3 có thể chọn bất kỳ, nhưng không nhiều hơn 1/3 và ít hơn 1/8 phần tan được này, do phần còn lại của phần tan được của tổ hợp DHS3 này sẽ tiếp tục được cung cấp định kỳ vào hố xử lý chôn lấp tích cực, nên không gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý nói chung. Phần tan được của tổ hợp DHS3 có mục đích chủ yếu là cung cấp chất nuôi vi sinh vật duy trì trong hố xử lý chôn lấp tích cực. Do đó, lượng cung cấp ban đầu như vậy là để đảm bảo cung cấp đủ lượng chất nuôi ban đầu, nhưng vẫn đủ để duy trì lượng chất nuôi này trong suốt quá trình xử lý cho vi sinh vật phát triển. Nếu cung cấp quá nhiều từ ban đầu, lượng chất nuôi sau một thời gian có thể bị thiếu hụt, gây ảnh hưởng không tốt đến hiệu suất phân hủy của vi sinh vật trong hố xử lý chôn lấp tích cực và sẽ làm giảm hàm lượng dioxin xử lý được. Ngược lại, nếu cung cấp ban đầu quá ít, thì lượng

chất nuôi không đủ để phát huy tác dụng sinh trưởng của cả quần xã vi sinh vật. Các lượng sử dụng này là kết quả của quá trình nghiên cứu lâu dài của tác giả sáng chế.

Bảng 3 – Thành phần chế phẩm DHS2

Tên nguyên liệu	Định mức khối lượng (lít)
Hỗn hợp nguyên tố vi lượng (*)	38,00
Hỗn hợp vitamin (B12, B1, C)	8,00
Hỗn hợp axit hữu cơ khác (axit lactic, axit ascorbic và axit succinic với tỷ lệ 3:1:1)	54,00
Tổng	100

(*) Trong đó hỗn hợp nguyên tố vi lượng có thành phần như sau: Na₂-EDTA 5200 mg/l; FeSO₄.7H₂O 2100 mg/l; H₃BO₃ 30 mg/l; MnCl₂.4H₂O 100 mg/l; CoCl₂.6H₂O 190 mg/l; NiCl₂.6H₂O 24 mg/l; CuCl₂.2H₂O 2 mg/l; ZnSO₄.7H₂O 144 mg/l; Na₂MoO₄.2H₂O 36 mg/l. Dùng dung dịch NaOH 1N để chỉnh độ pH = 6,5.

Tưới đều dung dịch trước xử lý vào từng lớp đất hoặc trầm tích thu được sau bước (ii) khi đất hoặc trầm tích này được cho vào hố xử lý chôn lấp tích cực.

Phủ kín bề mặt các hố xử lý chôn lấp tích cực, để đảm bảo các hố xử lý chôn lấp tích cực không bị ảnh hưởng bởi thời tiết như mưa ngập, v.v., tránh việc rò rỉ chất ô nhiễm hoặc thất thoát các chất dinh dưỡng.

Hòa tan phần còn lại của phần tan được của tổ hợp DHS3 với nước tạo thành dạng dung dịch, và bổ sung theo định kỳ tại thời điểm 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 34 và 38 tháng với lượng đều nhau qua hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng. Việc bổ sung dung dịch dinh dưỡng này có thể được thực hiện bằng bơm thông thường.

Sau thời gian xử lý, tổng độ độc của dioxin trong đất hoặc trầm tích được xử lý đạt tiêu chí về mức độ ô nhiễm dioxin theo quy định tại Việt Nam.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Chuẩn bị tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học (DHS3) có thành phần tính theo % khối lượng như sau:

(i) Muối amoni (NH_4NO_3)	15
(ii) Muối phosphat hoà tan (K_2HPO_4 và KH_2PO_4 với tỷ lệ 1:1)	2
(iii) Các chất vi lượng khác	4,5
(iv) Muối natri (Natri axetat và natri lactat với tỷ lệ 1:1)	9
(v) Muối canxi phosphat khan	1,5
(vi) Phân hữu cơ (compost)	25
(vii) Chất hoạt động bề mặt sinh học	2
(viii) Vitamin và khoáng chất từ rau, củ, quả	16; và
(ix) Cám gạo và các loại bột là phụ phế liệu chế biến từ các sản phẩm nông nghiệp	25;

trong đó, phân hữu cơ là phân hữu cơ thu được từ việc chuyển hóa hiếu khí nhiệt độ cao từ 50-75°C, kéo dài hơn 20 ngày hỗn hợp phân gia súc gia cầm và thân cây ngô nghiền nát hay các loại sinh khối là phụ phế liệu nông lâm nghiệp, và có tổng hàm lượng nitơ nằm trong khoảng 1,8-2%. Các thành phần không tan của tổ hợp được để riêng so với các thành phần tan được.

Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế nêu trên được ứng dụng vào quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin thu được từ khu vực ô nhiễm mới được phát hiện ở Tây Nam sân bay Biên Hòa với tổng độ độc nằm trong khoảng hơn 50.0000 - 60.000 ngTEQ/kg.

Việc xác định độ độc của đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý hoặc sau khi xử lý được thực hiện như mô tả tiếp theo đây. Đất hoặc trầm tích sau khi được lấy từ các điểm cần xử lý hoặc từ các hố xử lý được trộn đều, phơi khô trong không khí và tiến hành sấy ở 105°C đến trọng lượng không đổi, nghiền nhỏ và sàng qua rây, thu mẫu. Mẫu được trộn đều và chia vào các lọ thủy tinh tối màu, nhỏ có ký hiệu mẫu, mã mẫu, và được dùng làm mẫu phân tích theo phương pháp đánh giá khả năng phân hủy dioxin trên máy sắc ký khí khối phổ độ phân giải cao (HRGC – HRMS). Mẫu được phân tích trên máy HRGC-HRMS tại Phòng thí nghiệm Dioxin – Tổng cục môi trường – Bộ Tài nguyên và môi trường (Theo phương pháp 1613, US EPA).

Tại vị trí xử lý, đào hố có độ sâu khoảng 50 cm, để thực hiện xử lý chôn lấp tích cực đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin. Trải tấm nhựa PDPE kín bề mặt lòng hố và trải than hoạt tính lên trên để đảm bảo hố không bị rò rỉ. Để đảm bảo việc chống thấm cho hố xử lý, việc thực hiện xử lý chôn lấp tích cực được thực hiện trong các thùng xử lý bằng chất liệu composit. Thùng xử lý được chọn là thùng composit có thể tích 200 m³. Các thùng xử lý được xếp thẳng hàng vào trong hố, trên lớp than hoạt tính đã trải sẵn. Lắp đặt hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng bằng nhựa PE dạng xương cá, sao cho đảm bảo hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng có thể cung cấp chất dinh dưỡng vào tất cả các thùng xử lý.

Đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin thu được từ khu vực ô nhiễm mới được phát hiện ở Tây Nam sân bay Biên Hòa được trộn đều và đập vụn. Thực hiện phối trộn đất hoặc trầm tích này với chế phẩm cung cấp dinh dưỡng và tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế. Chế phẩm cung cấp dinh dưỡng

được sử dụng là chế phẩm DHS1. Trong đó, thành phần theo khối lượng của chế phẩm DHS1 này được bộc lộ trong Bảng 2. Lượng chế phẩm DHS1 được sử dụng là 10 kg/m^3 hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý và tổ hợp DHS3 là 16 kg/m^3 đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý. Trộn đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với chế phẩm DHS1 và phần không tan của tổ hợp DHS3 bằng cách trộn cơ học sử dụng máy trộn lồng quay.

Đưa đất hoặc trầm tích sau khi trộn với chế phẩm DHS1 và phần không tan của chế phẩm DHS3 đưa vào thùng xử lý với lượng khoảng 140 kg/thùng.

Hòa chế phẩm DHS2 với 1/6 của phần tan được của tổ hợp DHS3, thu dung dịch trước xử lý. Trong đó, lượng cần dùng của chế phẩm DHS2 là khoảng 4 lít/m^3 đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý và có thành phần như được thể hiện trong Bảng 3.

Tưới đều dung dịch trước xử lý vào từng lớp đất hoặc trầm tích khi đất hoặc trầm tích này được cho vào các thùng xử lý, đập nắp thật kỹ.

Phủ kín bề mặt các thùng bằng tấm nhựa PDPE, cần thực hiện bọc nhiều lần để đảm bảo không bị rò rỉ hoặc ngấm nước mưa trong suốt thời gian xử lý. Sau khi phủ kín bằng tấm nhựa PDPE, có thể thực hiện rải đất và than hoạt tính để giữ cho khối vật liệu đất, trầm tích ô nhiễm được cố định an toàn trong hố chôn lấp.

Thực hiện mẫu đối chứng là thùng xử lý chứa đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý, nhưng không được bổ sung chế phẩm và tổ hợp theo sáng chế để xử lý dioxin.

Hòa tan phần còn lại của phần tan được của tổ hợp DHS3 với nước tạo thành dạng dung dịch, và bổ sung theo định kỳ tại thời điểm 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 34 và 38 tháng với lượng đều nhau qua hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng. Việc cung cấp chất dinh dưỡng vào đường ống được thực hiện bằng bơm thông thường.

Tại mỗi thời điểm kiểm tra độ độc của đất hoặc trầm tích trong thời gian xử lý, hố được đào, bỏ lớp đất ở trên các lớp bọc thùng xong và cẩn thận mở từng thùng, sau đó lấy mẫu bằng thiết bị chuẩn cho lấy mẫu đất cung cấp cho các phân tích, đánh giá các thông số sinh học, hóa học và thổ nhưỡng và phân tích độ độc các mẫu theo phương pháp nêu phía trên. Kết quả phân tích độ độc theo quy trình của EPA Hoa Kỳ như đã đề cập ở trên được thể hiện trong các Bảng 4 dưới đây.

Bảng 4: Hiệu quả xử lý dioxin sau 38 tháng

TT	Đồng loại dioxin và furan	TEF (WHO 2005)	Mẫu đối chứng - 0	Mẫu đối chứng - 38	Mẫu xử lý - 0	Mẫu xử lý - 38
1	2378-TCDD	1,00	21476	21476	62747,90	31031,05
2	12378-PeCDD	1,00	75,4	75,4	101,21	108,07
3	123478-HxCDD	0,10	7,88	7,88	0,00	0,00
4	123678-HxCDD	0,10	76,2	76,2	0,00	0,00
5	123789-HxCDD	0,10	39,0	39,0	0,00	0,00
6	1234678-HpCDD	0,01	240	240	10,50	2,62
7	OCDD	0,00	805	805	0,37	0,16
8	2378-TCDF	0,10	332	332	60,40	20,13
9	12378-PeCDF	0,03	6,00	6,00	0,00	0,00
10	23478-PeCDF	0,30	8,63	8,63	0,00	0,00
11	123478-HxCDF	0,10	8,63	8,63	0,00	0,00
12	123678-HxCDF	0,10	4,88	4,88	0,00	0,00
13	234678-HxCDF	0,10	2,63	2,63	0,00	0,00
14	123789-HxCDF	0,10	1,50	1,50	0,00	9,21
15	1234678-HpCDF	0,01	39,4	39,4	9,65	2,94
16	1234789-HpCDF	0,01	3,00	3,00	0,00	0,00
17	OCDF	0,00	61,5	61,5	0,00	0,00
	PCDD/F – TEQ (WHO 2005)		21605	21605	62930,02	31174,17
	Công thức		Mẫu đối chứng 0: trước xử lý 38: sau 38 tháng		Mẫu xử lý 0: trước xử lý 38: sau 38 tháng	
	Phân hủy (%)		0		50,46	

	Phân hủy (ngTEQ/kg/ngày)		0	27,45
	Đặc điểm mẫu (đợt 38 tháng)		Không có thay đổi đáng kể	Nước ngập gần miệng thùng, màu xám đen

Từ kết quả này cho thấy, mặc dù độ độc ban đầu của đất hoặc trầm tích trong mẫu xử lý là rất cao, 62930,02 ngTEQ/kg, quy trình xử lý dioxin sử dụng tổ hợp DHS3 vẫn có khả năng phân hủy dioxin với hiệu suất cao lên đến 50,46% (27,45 ngTEQ/kg/ngày). Đây là kết quả xử lý rất cao mà sáng chế đã đạt được.

Hiệu quả có thể đạt được

Đã tạo ra được tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo phương pháp phân hủy sinh học đơn giản hơn, dễ thực hiện và chủ động trong việc kiểm soát bổ sung trong hồ chôn lấp tích cực với hệ thống cung cấp chế phẩm hòa tan ở trong nước theo định kỳ dựa trên nhu cầu của các nhóm vi sinh vật bản địa. Tổ hợp tạo ra trong sáng chế này có tác dụng kích thích các tập đoàn vi sinh vật tham gia vào cả bốn cơ chế chuyển hoá xảy ra trong quá trình xử lý sinh học dioxin và các chất đa vòng thơm khác với hiệu quả cao. Ngoài ra, các thành phần của tổ hợp đều có nguồn gốc thực vật, thân thiện với môi trường và còn giúp tận dụng được nguồn phế thải nông, lâm nghiệp tại Việt Nam. Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế có giá thành thấp, dễ sản xuất, giúp giảm thiểu chi phí cho việc xử lý ô nhiễm dioxin trong thực tế.

Quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo sáng chế thực hiện đơn giản và có khả năng xử lý được đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin có độ độc cao, có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong việc xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin tại Việt Nam.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học có thành phần tính theo % khối lượng như sau:

(i) Muối amoni NH_4NO_3	15
(ii) Muối phosphat hoà tan là K_2HPO_4 và KH_2PO_4 với tỷ lệ 1:1	2
(iii) Các chất vi lượng khác	4,5
(iv) Muối natri là natri axetat và natri lactat với tỷ lệ 1:1	9
(v) Muối canxi phosphat khan	1,5
(vi) Phân hữu cơ (compost)	25
(vii) Chất hoạt động bề mặt sinh học	2
(viii) Vitamin và khoáng chất từ rau, củ, quả	16; và
(ix) Cám gạo và các loại bột là phụ phế liệu chế biến từ các sản phẩm nông nghiệp	25;

trong đó, phân hữu cơ là phân hữu cơ thu được từ việc chuyển hóa hiếu khí nhiệt độ cao từ 50-75°C, kéo dài hơn 20 ngày hỗn hợp phân gia súc gia cầm và thân cây ngô nghiền nát hay các loại sinh khối là phụ phế liệu nông lâm nghiệp, và có tổng hàm lượng nitơ nằm trong khoảng 1,8-2%; và các thành phần không tan của tổ hợp được để riêng so với các thành phần tan được.

2. Quy trình xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin sử dụng tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo điểm 1 (DHS3) bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị hố xử lý chôn lấp tích cực:

chuẩn bị hố xử lý chôn lấp tích cực tại vị trí đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý;

lắp đặt hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng để đưa chất dinh dưỡng vào trong hố xử lý chôn lấp tích cực sau khi đã tiến hành chôn lấp; và

xử lý chống thấm hố xử lý để tránh rò rỉ sau khi chôn lấp;

(ii) xử lý đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin trước khi đưa vào hố xử lý:

phối trộn đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với chế phẩm cung cấp dinh dưỡng và tổ hợp hỗ trợ xử lý dioxin theo phương pháp phân hủy sinh học theo điểm 1; trong đó chế phẩm cung cấp dinh dưỡng được sử dụng là chế phẩm DHS1 có thành phần tính theo % khối lượng là 46% muối amoni là NH_4NO_3 và NH_4Cl với tỷ lệ 1:1; 6% muối phosphat hòa tan là K_2HPO_4 và KH_2PO_4 với tỷ lệ 1:1; 9% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,9% natri axetat; 0,9% natri lactat; 3% đường đơn và đường kép là glucoza và sacaroza với tỷ lệ 1:1 hoặc tương đương; 4% tinh bột; 2,4% hỗn hợp vitamin B12, B1 và C; 27,8% các chất khác là chất mùn hữu cơ, chất hoạt động bề mặt từ thực vật hay vi sinh vật tổng hợp trong nuôi cấy, khoáng sét nano, chất cảm ứng MnSO_4 và CuSO_4 với tỷ lệ 10:6:2:1:1;

xác định lượng cần dùng của chế phẩm và tổ hợp để trộn với đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý, trong đó lượng cần dùng của chế phẩm DHS1 là 6 – 12 kg/m^3 đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý và của tổ hợp DHS3 là 10 – 18 kg/m^3 đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý; và

trộn đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với chế phẩm DHS1 và phần không tan của tổ hợp DHS3; và

(iii) xử lý chôn lấp tích cực:

đưa đất hoặc trầm tích sau khi trộn với chế phẩm DHS1 và phần không tan của chế phẩm DHS3 thu được sau bước (ii) vào hố chôn lấp;

hòa chế phẩm DHS2 với một phần của phần tan được của tổ hợp DHS3, thu dung dịch trước xử lý, trong đó lượng cần dùng của chế phẩm DHS2 là khoảng 4 lít/m³ đất hoặc trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý và có thành phần tính theo % (m/v) là 38% hỗn hợp nguyên tố vi lượng gồm Na₂-EDTA 5200 mg/l, FeSO₄.7H₂O 2100 mg/l, H₃BO₃ 30 mg/l, MnCl₂.4H₂O 100 mg/l, CoCl₂.6H₂O 190 mg/l, NiCl₂.6H₂O 24 mg/l, CuCl₂.2H₂O 2 mg/l, ZnSO₄.7H₂O 144 mg/l, Na₂MoO₄.2H₂O 36 mg/l, độ pH = 6,5; và một phần của phần tan được của tổ hợp DHS3 có thể chọn bất kỳ, nhưng không nhiều hơn 1/3 và ít hơn 1/8 phần tan được này;

tưới đều dung dịch trước xử lý vào từng lớp đất hoặc trầm tích thu được sau bước (ii) khi đất hoặc trầm tích này được cho vào hố xử lý chôn lấp tích cực;

phủ kín bề mặt các hố xử lý chôn lấp tích cực; và

hòa tan phần còn lại của phần tan được của tổ hợp DHS3 với nước tạo thành dạng dung dịch, và bổ sung theo định kỳ tại thời điểm 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 34 và 38 tháng, với lượng đều nhau qua hệ thống ống cung cấp chất dinh dưỡng.