

P-ISSN 1859-4794 * E-ISSN 2615-9929

TẬP 66, SỐ 10ĐB-HH, THÁNG 10 NĂM 2024
VOLUME 66, NUMBER 10ĐB-HH, OCTOBER 2024

TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST VIỆT NAM



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Chủ tịch

Châu Văn Minh - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Việt Nam

Thành viên

Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng, Việt Nam

Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp miền Nam, Việt Nam

Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam, Việt Nam

Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, Việt Nam

Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Trương Nam Hải - Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Việt Nam

Trần Thanh Hải - Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải, Việt Nam

Phạm Gia Khánh - Hội Ghép tạng Việt Nam, Việt Nam

Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Công nghệ TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Bành Tiến Long - Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam

Lê Quan Nghiêm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Trần Hữu Phúc - Hội đồng Giáo sư Nhà nước, Việt Nam

Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Tổng biên tập

Nguyễn Thị Hương Giang - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Phó Tổng biên tập

Phạm Thị Minh Nguyệt - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Ban biên tập

Phí Công Thường - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Vũ Văn Hưng - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Ninh Văn Diện - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Lê Thị Bắc - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Tăng Xuân Bình - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Lê Thị Tuyết Hạnh - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Trương Thị Thảo Dương - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

EDITORIAL BOARD

Chairman

Chau Van Minh - Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Members

Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering, Vietnam

Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam, Vietnam

Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology, Vietnam

Tran Tho Dat - National Economics University, Vietnam

Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi, Vietnam

Vu Minh Giang - VNU, Hanoi, Vietnam

Truong Nam Hai - Institute of Biotechnology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Tran Thanh Hai - Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

Pham Huy Khang - University of Transport and Communications, Vietnam

Pham Gia Khanh - Vietnam Society of Organ Transplantation, Vietnam

Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam

Nguyen Thi My Loc - University of Education, VNU, Hanoi, Vietnam

Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology, Vietnam

Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City, Vietnam

Mai Trong Nuan - VNU, Hanoi, Vietnam

Tran Huu Phuc - The State Council for Professorship, Vietnam

Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University, Vietnam

Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi, Vietnam

Pham Hung Viet - University of Science, VNU, Hanoi, Vietnam

Editor-in-Chief

Nguyen Thi Huong Giang - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Deputy Editor-in-Chief

Pham Thi Minh Nguyệt - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Managing Editors

Phi Cong Thuong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Vu Van Hung - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Ninh Van Dien - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Le Thi Bac - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Tang Xuan Binh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Le Thi Tuyen Hanh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Truong Thi Thao Duong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội - Việt Nam

Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 459/GP-BTTTT ngày 20/7/2021

Số 50/GP-BTTTT ngày 01/02/2023

Giá: 18000^d

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi - Vietnam

Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

E-journal: b.vjst.vn

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

No. 50/GP-BTTTT 1st February 2023

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày 11/10/2024, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHKHTN), Đại học Quốc gia Hà Nội (ĐHQGHN) đã tổ chức phiên toàn thể Hội nghị Khoa học thường niên với chủ đề *“Gia tăng nguồn lực cho nghiên cứu khoa học và đổi mới sáng tạo ở Trường ĐHKHTN”*. Hội nghị là sự kiện quan trọng của Nhà trường và là diễn đàn để các nhà khoa học trong và ngoài Trường trình bày những kết quả nghiên cứu mới nhất, trao đổi chuyên môn, kinh nghiệm và hợp tác nghiên cứu trong các lĩnh vực khoa học tự nhiên cũng như một số lĩnh vực liên ngành mới. Hội nghị Khoa học phiên toàn thể và tám tiểu ban tại các đơn vị được kỳ vọng sẽ tiếp thêm nguồn lực và thúc đẩy hơn nữa hoạt động nghiên cứu khoa học chất lượng cao, đổi mới sáng tạo và khởi nghiệp của Nhà trường.

Là một trong tám tiểu ban của Hội nghị Khoa học Trường ĐHKHTN năm 2024, Tiểu ban liên ngành Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững tổ chức Hội nghị với chủ đề **“Chất ô nhiễm mới nổi trong môi trường và giảm nhẹ hiện tượng biến đổi khí hậu”** vào ngày 30/10/2024.

Hội nghị thu hút sự quan tâm của đông đảo các nhà khoa học đến từ ĐHQGHN, Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại học Thái Nguyên, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Trung tâm Ứng phó Biến đổi Khí hậu (Bộ Tài nguyên và Môi trường), Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hội nghị không chỉ mang ý nghĩa học thuật sâu sắc mà còn là cơ hội để các nhà khoa học mở rộng mạng lưới, thúc đẩy hợp tác và chia sẻ kinh nghiệm nghiên cứu. Đặc biệt, trong bối cảnh môi trường toàn cầu đang phải đối mặt với nhiều thách thức nghiêm trọng, việc triển khai những nghiên cứu về các chất ô nhiễm mới nổi và biến đổi khí hậu đang trở thành nhiệm vụ cấp thiết và thu hút sự quan tâm của cộng đồng khoa học trong nước và quốc tế. Hội nghị cũng là cơ hội để khuyến khích thế hệ các nhà khoa học trẻ tham gia vào nghiên cứu khoa học và phục vụ xã hội.

Tuyển tập những kết quả nghiên cứu mới nhất trình bày tại Hội nghị Khoa học năm nay được tổng hợp trong ấn phẩm đặc biệt với chủ đề **“Chất ô nhiễm mới nổi trong môi trường và giảm nhẹ hiện tượng biến đổi khí hậu”**. Hy vọng rằng, số Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam đặc biệt này có thể là nguồn tư liệu tham khảo hữu ích cho các nhà khoa học quan tâm đến chủ đề nêu trên.



GS.TS Phạm Hùng Việt

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
thành viên Hội đồng biên tập Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TM BAN TỔ CHỨC HNKH TIỂU BAN



GS.TS Phạm Hùng Việt

Ảnh hưởng của TiO_2 và nhiệt độ đến chế tạo gốm xốp trên cơ sở Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết không áp lực

Dương Minh Hồng¹, Chu Hoàng Đức Anh^{1,2}, Nguyễn Đức Sơn¹, Vũ Trọng Nghĩa¹,
Nguyễn Xuân Trường³, Đặng Quốc Khánh¹, Nguyễn Thị Thảo^{1*}

¹Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Cục Công nghiệp, Bộ Công Thương, 54 Hai Bà Trưng, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 30/9/2024; ngày chấp nhận đăng 15/10/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của TiO_2 và nhiệt độ thiêu kết tới cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp trên cơ sở Al_2O_3 được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột. Kết quả nghiên cứu cho thấy, chỉ với hàm lượng nhỏ TiO_2 được thêm vào (nhỏ hơn 1%.kl) đã làm tăng khả năng liên kết giữa các hạt Al_2O_3 , từ đó làm tăng khả năng thiêu kết của Al_2O_3 và cải thiện đáng kể độ bền của sản phẩm ở nhiệt độ thiêu kết thấp hơn 1500°C. Khi thiêu kết ở 1400°C, độ xốp giảm từ 82,54 xuống 64,11% và độ bền nén tăng từ 1,35 lên 13,73 MPa khi tăng hàm lượng TiO_2 từ 0 đến 1%.kl. Khi tăng nhiệt độ từ 1400 đến 1500°C, độ xốp của tất cả các mẫu gốm xốp giảm mạnh và độ bền tăng cao. Độ xốp giảm mạnh từ 64,11 xuống 55,74% và độ bền nén tăng từ 13,73 đến 17,53 MPa khi thêm vào 1%.kl TiO_2 . Kết quả nghiên cứu này chỉ ra rằng, TiO_2 đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tính chất cơ học của gốm xốp trên cơ sở Al_2O_3 .

Từ khóa: Al_2O_3 , gốm xốp, luyện kim bột, thiêu kết không áp lực, TiO_2 .

Chỉ số phân loại: 1.3, 1.4, 2.5

Effect of TiO_2 and temperature on fabrication of porous Al_2O_3 - based porous ceramic by pressureless sintering

Minh Hong Duong¹, Hoang Duc Anh Chu^{1,2}, Duc Son Nguyen¹, Trong Nghia Vu¹,
Xuan Truong Nguyen³, Quoc Khanh Dang¹, Thi Thao Nguyen^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Industry Agency, Ministry of Industry and Trade, 54 Hai Ba Trung Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 12 September 2024; revised 30 September 2024; accepted 15 October 2024

Abstract:

This study investigated the effects of TiO_2 and sintering temperature on the structure and mechanical properties of Al_2O_3 -based porous ceramic materials fabricated by powder metallurgy techniques. The results showed that a small addition of TiO_2 (less than 1% by weight) increased the sintering ability of Al_2O_3 and significantly improved the strength of the samples at sintering temperatures below 1500°C. When sintered at 1400°C, the porosity decreased sharply from 82.54 to 64.11%, while compressive strength increased dramatically from 1.35 to 13.73 MPa as the TiO_2 content increased from 0 to 1 wt.%. As the temperature increased from 1400 to 1500°C, the porosity of all porous ceramic samples decreased significantly, while their strength increased remarkably. The porosity decreased from 64.11 to 55.74%, and the compressive strength increased from 13.73 to 17.53 MPa with the TiO_2 addition of 1 wt%. These study results indicated that TiO_2 played a crucial role in the improvement of the mechanical properties of Al_2O_3 - based porous ceramic.

Keywords: Al_2O_3 , porous ceramic, powder metallurgy techniques, pressureless sintering, TiO_2 .

Classification numbers: 1.3, 1.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: thao.nguyenthi1@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, các vấn đề về môi trường đang ngày càng được các nước trên toàn thế giới quan tâm, đặc biệt là các nước đang phát triển như Việt Nam. Trong đó, ô nhiễm môi trường không khí do bụi mịn đang là một trong những vấn đề rất nghiêm trọng đối với sức khỏe con người và chưa có giải pháp giải quyết triệt để vấn đề này. Do đó, các công nghệ xử lý khí thải cần phải được nghiên cứu và phát triển. Trong đó, công nghệ xử lý không khí bằng vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 đang là một hướng đi đầy hứa hẹn trong lĩnh vực này.

Vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 là một trong những vật liệu tiềm năng cho việc sản xuất các bộ lọc ứng dụng trong xử lý môi trường, lọc các hạt từ các luồng khí nóng sinh ra từ quá trình đốt cháy, khí hóa... bởi nhiều ưu điểm nổi bật của vật liệu này như khả năng chịu nhiệt, độ xốp và độ bền cơ học cao [1]. Cho tới nay, có nhiều phương pháp với các kỹ thuật khác nhau để chế tạo loại vật liệu này và có tổng cộng bốn kỹ thuật chính bao gồm: mẫu chảy, sử dụng chất chiếm chỗ, thiêu kết một phần và tạo xốp trực tiếp [2]. Phương pháp luyện kim bột là một trong số các phương pháp chế tạo mang nhiều ưu điểm như quy trình chế tạo đơn giản, thân thiện với môi trường, tổn hao nguyên vật liệu thấp và tiết kiệm năng lượng [3]. Ngoài ra, phương pháp này sử dụng kỹ thuật mẫu chảy có ưu điểm nổi bật là khả năng điều khiển cấu trúc xốp, kích thước và phân bố lỗ xốp phụ thuộc vào yêu cầu và mục đích ứng dụng của sản phẩm cần chế tạo. Tuy nhiên, do nhiệt độ thiêu kết của Al_2O_3 có thể đến 1700°C nên nhiệt độ chế tạo vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 bằng phương pháp này rất cao [4]. Để giảm nhiệt độ thiêu kết của Al_2O_3 xuống dưới 1500°C với chi phí chế tạo thấp, các loại phụ gia thiêu kết như MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 là một giải pháp vô cùng hiệu quả [4-8]. Trong đó, TiO_2 là loại phụ gia phổ biến được sử dụng để thiêu kết của Al_2O_3 ở nhiệt độ thấp hơn theo cơ chế thiêu kết pha rắn bằng cách tạo dung dịch rắn trên bề mặt hạt Al_2O_3 , ngoài ra TiO_2 còn có thể tạo pha $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ với Al_2O_3 , cản trở sự lớn hạt của Al_2O_3 . Nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 và nhiệt độ tới độ xốp, cấu trúc lỗ xốp và độ bền nén của vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột.

2. Phương pháp chế tạo vật liệu

2.1. Nguyên liệu ban đầu

Nguyên liệu đầu vào bao gồm bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Macklin, Trung Quốc) có độ tinh khiết lớn hơn 99,9%, bột TiO_2 ở dạng rutile (Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Trung Quốc) có độ tinh khiết lớn hơn 99%, chất tạo xốp NH_4HCO_3 (Guangdong Chemical Reagent, Trung Quốc) với kích thước hạt trung bình khoảng $150\text{ }\mu\text{m}$ và silica sol với 30% khối lượng (%.kl) SiO_2 được sử dụng làm chất kết dính.

2.2. Chuẩn bị bột và chế tạo vật liệu

Bột Al_2O_3 và TiO_2 được trộn theo tỷ lệ tính toán trước để thu được hỗn hợp bột có thành phần thể hiện trong bảng 1 bằng phương pháp nghiền cơ học với bi nghiền Al_2O_3 và môi trường nghiền là ethanol trong 2 giờ. Huyền phù thu được sau quá trình nghiền được sấy ở 200°C để bay hơi ethanol.

Bảng 1. Tỷ lệ thành phần của hỗn hợp bột Al_2O_3 - TiO_2

Mẫu	Al_2O_3 (%.kl)	TiO_2 (%.kl)
A	100	0
A - 0,25Ti	99,75	0,25
A - 0,5Ti	99,5	0,5
A - 0,75Ti	99,25	0,75
A - 1Ti	99	1

Hỗn hợp bột sau đó được trộn với chất tạo xốp NH_4HCO_3 với tỷ lệ 20:80 theo tỷ lệ phần trăm thể tích và chất kết dính silica sol, sau đó được ép tạo hình với lực ép là 50 MPa. Mẫu sau khi ép tạo hình sẽ được nung ở 150°C trong 3 giờ để loại bỏ chất tạo xốp theo phương trình (1) và thiêu kết (sử dụng lò nung Linn HT1600, Đức) ở các nhiệt độ lần lượt là 1400, 1450, 1500°C với thời gian thiêu kết là 2 giờ trong môi trường khí Ar (việc sử dụng khí Ar nhằm bảo vệ điện cực của lò thiêu kết).



2.3. Kiểm tra và đánh giá tính chất của vật liệu

Thành phần pha của các mẫu gồm xốp được xác định và phân tích trên thiết bị chụp nhiễu xạ tia X (PANalytical AERIS, Hà Lan). Kích thước, hình dạng của lỗ xốp và cấu trúc xốp được quan sát và phân tích trên máy hiển vi quang học kỹ thuật số (VHX - 7000, Keyence, Nhật Bản). Máy thử kéo vạn năng (MTS 809, Hoa Kỳ) được dùng để xác định độ bền nén của mẫu gồm xốp dựa theo tiêu chuẩn quốc tế

ISO 17162:2014. Phương pháp cân thủy tĩnh theo trên tiêu chuẩn TCVN 10826:2015 được dùng để xác định độ xốp của mẫu gốm xốp sau khi thiêu kết theo phương trình sau:

$$\text{Tỷ trọng} \quad \gamma_t = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

$$\text{Độ xốp thực} \quad \theta = \frac{\gamma_{lt} - \gamma_t}{\gamma_{lt}} \cdot 100\% \text{ (}\%) \quad (3)$$

$$\text{Độ xốp biểu kiến} \quad \theta_h = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100\% \text{ (}\%) \quad (4)$$

trong đó: m_1 là khối lượng mẫu khô; m_2 là khối lượng mẫu sau khi bão hòa chất lỏng; m_3 là khối lượng mẫu khi cân trong chất lỏng dựa trên định luật Acsimet bằng hệ thống cân bao gồm dây hoặc rổ treo mẫu sao cho mẫu thử được ngâm hoàn toàn trong chất lỏng, bình chứa chất lỏng và thiết bị cân phân tích OHAUS PR224 với độ chính xác 0,0001 g; γ_{lt} là tỷ trọng lý thuyết của hỗn hợp bột được tính theo phương trình sau:

$$\gamma_{lt} = \frac{1}{\frac{\%m_a}{d_a} + \frac{\%m_b}{d_b}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (5)$$

trong đó: $\%m_a$, $\%m_b$ là phần trăm khối lượng tương ứng của thành phần chất Al_2O_3 và TiO_2 trong hỗn hợp; d_a , d_b là khối lượng riêng theo lý thuyết tương ứng của thành phần chất Al_2O_3 và TiO_2 trong hỗn hợp.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

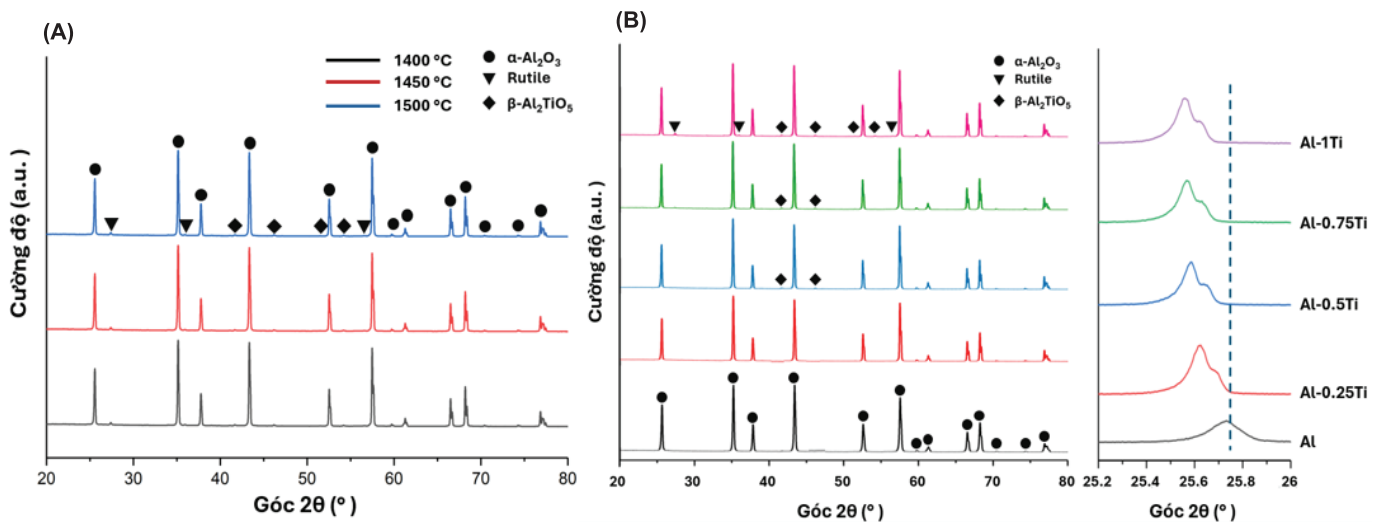
Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu gốm được thiêu kết ở 1450°C với hàm lượng TiO_2 thay đổi từ 0 đến 1%.kl và các mẫu gốm sử dụng 1%.kl TiO_2 khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 1400 đến 1500°C . Kết quả phân tích ở hình 1A

và 1B chỉ ra rằng, chỉ xác nhận được các đỉnh nhiễu xạ của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có cường độ lớn và một vài đỉnh nhiễu xạ có cường độ nhỏ của TiO_2 . Khi sử dụng tiêu chuẩn JCPDS-41-0258 dành cho aluminium titanate, một số đỉnh nhiễu xạ của aluminium titanate ứng với một số đỉnh nhiễu xạ trong các mẫu gốm xốp với hàm lượng TiO_2 là 0,5, 0,75 và 1%.kl.

Khi so sánh vị trí của đỉnh nhiễu xạ đầu tiên của các mẫu, chúng có xu hướng dịch chuyển sang bên trái khi hàm lượng TiO_2 tăng. Kết quả này chứng tỏ đã xảy ra quá trình thay thế vị trí của cation Al^{3+} và cation Ti^{4+} trong mạng tinh thể để tạo thành dung dịch rắn do sự sai lệch về bán kính ion nhỏ hơn 15% (bán kính ion của Al^{3+} là 0,068 nm và bán kính ion của Ti^{4+} là 0,075 nm) [9]. Khi giới hạn hòa tan là 0,27%.kl TiO_2 , pha aluminium titanate bắt đầu hình thành và lượng pha mới hình thành tăng theo chiều tăng hàm lượng TiO_2 . Khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 1400 đến 1500°C , các đỉnh nhiễu xạ không có sự thay đổi, đỉnh nhiễu xạ của pha aluminium titanate đã xuất hiện ở 1400°C , kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đây của P.C.F. Alves và cs (2021) [10].

3.2. Kết quả cấu trúc bề mặt, độ xốp

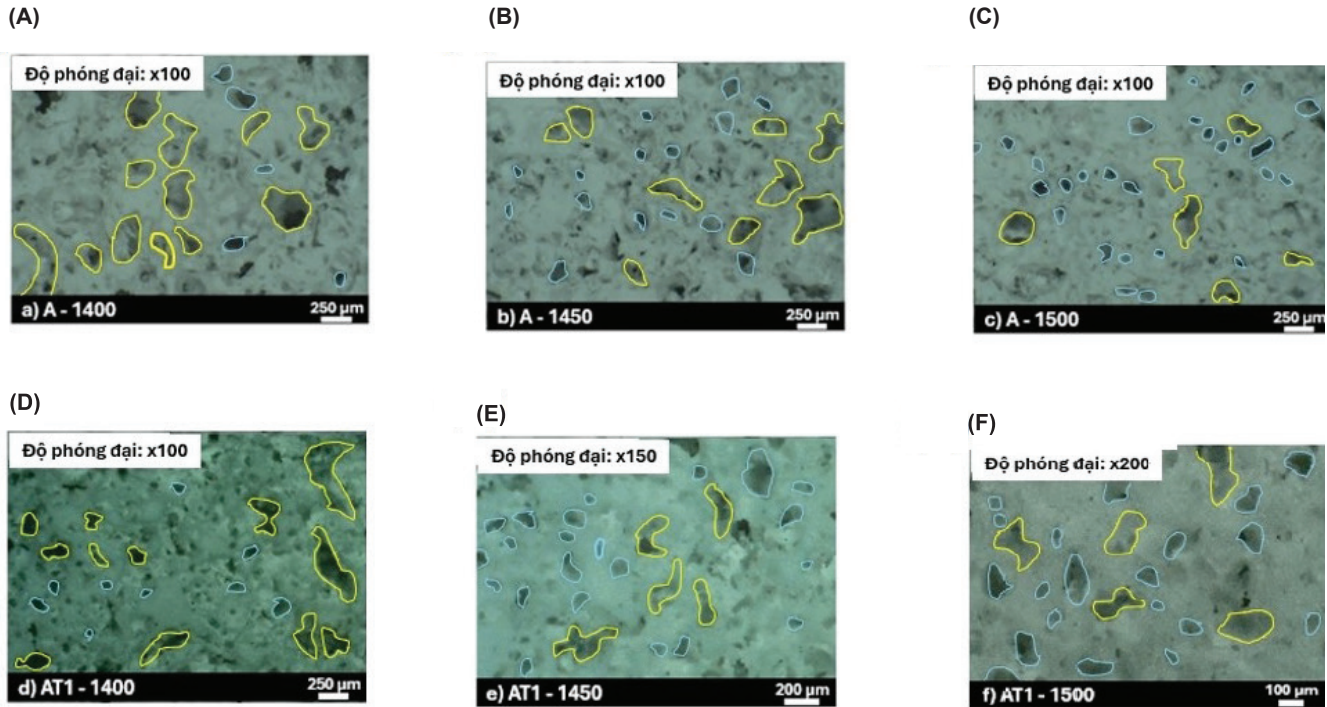
Hình 2 là hình ảnh về hình thái bề mặt của các mẫu gốm xốp không dùng và có dùng 1%.kl TiO_2 . Kết quả cho thấy, khi đưa thêm 1%.kl TiO_2 , các lỗ xốp liên thông (lỗ xốp khoanh vàng) dần biến mất và các lỗ xốp nằm đơn lẻ bắt đầu xuất hiện nhiều hơn và kích thước của chúng có xu hướng nhỏ dần. Hình thái bề mặt mẫu có xu hướng thay đổi tương tự khi nhiệt độ tăng từ 1400 đến 1500°C .



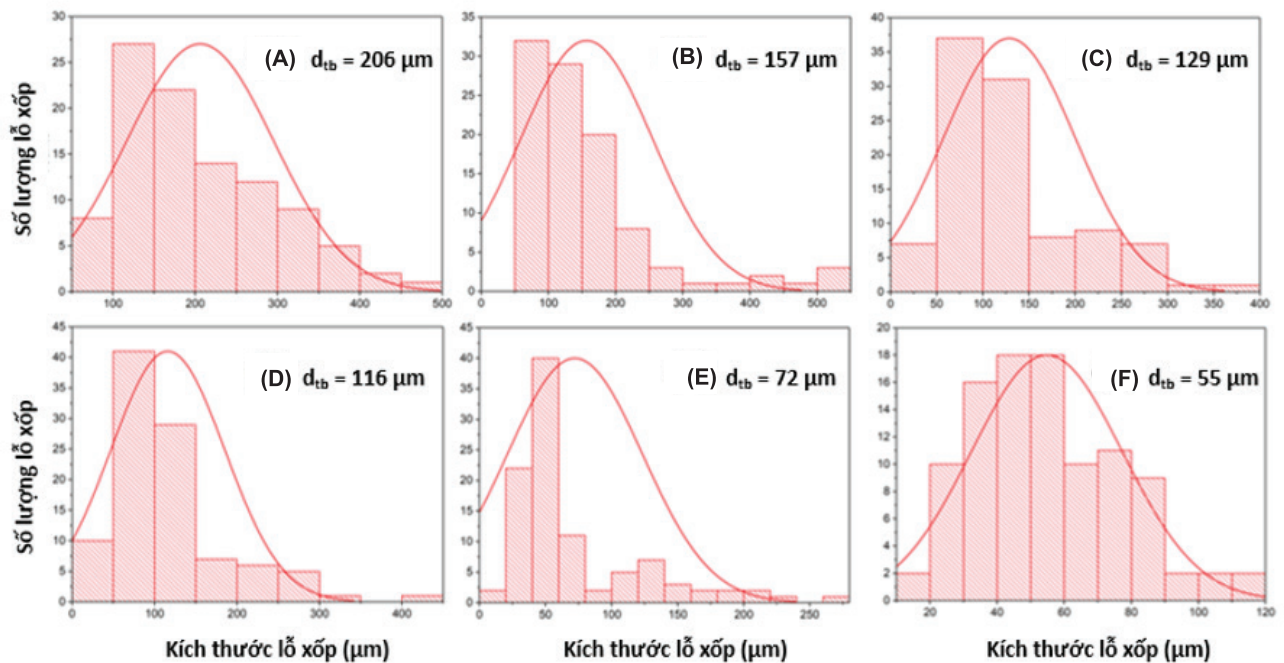
Hình 1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X. (A) Các mẫu gốm sử dụng 1%.kl TiO_2 khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1400 đến 1500°C ; **(B)** Các mẫu gốm thiêu kết ở 1450°C với hàm lượng TiO_2 khác nhau.

Hình 3 cho thấy kết quả phân tích phân bố và kích thước lỗ xốp tương ứng với các mẫu được thể hiện ở hình 2. Sự phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình có xu hướng thay đổi tương tự khi tăng hàm lượng

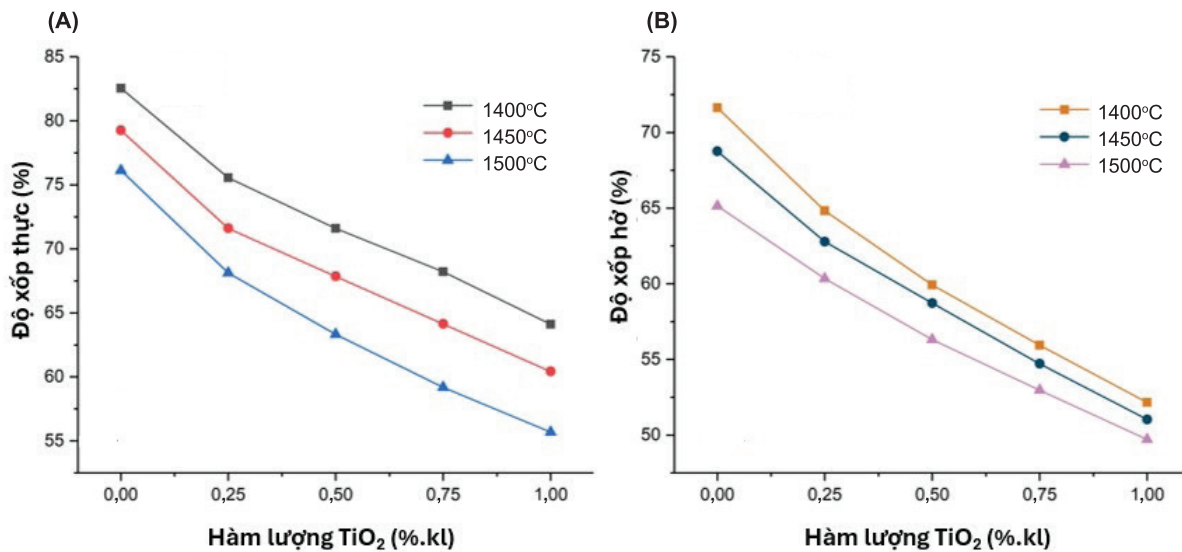
chất phụ gia hoặc tăng nhiệt độ thiêu kết. Ở mọi nhiệt độ thiêu kết, ta có thể thấy rằng, mẫu không dùng TiO_2 có kích thước lỗ xốp trung bình lớn hơn rất nhiều so với mẫu dùng TiO_2 .



Hình 2. Ảnh qua kính hiển vi kỹ thuật số của các mẫu gốm xốp không dùng TiO_2 ở nhiệt độ thiêu kết: (A) 1400°C; (B) 1450°C; (C) 1500°C và các mẫu gốm xốp dùng 1% TiO_2 ở nhiệt độ thiêu kết: (D) 1400°C; (E) 1450°C; (F) 1500°C.



Hình 3. Giản đồ mô tả phân bố, kích thước lỗ xốp trung bình (d_{tb}) của các mẫu gốm xốp không dùng TiO_2 ở: (A) 1400°C; (B) 1450°C; (C) 1500°C và các mẫu gốm xốp dùng 1 kl.% TiO_2 ở (D) 1400°C; (E) 1450°C; (F) 1500°C.



Hình 4. Đồ thị mô tả sự thay đổi: (A) Độ xốp thực của các mẫu gốm xốp; (B) Độ xốp hở của các mẫu gốm xốp với hàm lượng TiO_2 khác nhau khi nhiệt độ thay đổi từ 1400 đến 1500°C.

Hình 4 là đồ thị mô tả sự thay đổi của độ xốp thực và độ xốp hở của các mẫu gốm xốp dùng TiO_2 với hàm lượng khác nhau khi nhiệt độ tăng từ 1400 đến 1500°C.

Độ xốp của tất cả các mẫu gốm xốp đều giảm khi tăng hàm lượng TiO_2 hoặc nhiệt độ. Ở nhiệt độ 1400°C, độ xốp thực của mẫu gốm xốp giảm mạnh từ 82,54 xuống còn 64,11% và độ xốp hở giảm mạnh từ 71,62 xuống còn 52,23% khi tăng hàm lượng TiO_2 từ 0 đến 1%. Khi tăng nhiệt độ từ 1400 đến 1500°C, độ xốp của tất cả các mẫu gốm xốp giảm mạnh. Ở nhiệt độ 1500°C, độ xốp thực của mẫu gốm xốp giảm mạnh từ 76,15 xuống 55,74% và độ xốp hở giảm mạnh từ 65,12 xuống 49,76% khi tăng hàm lượng TiO_2 .

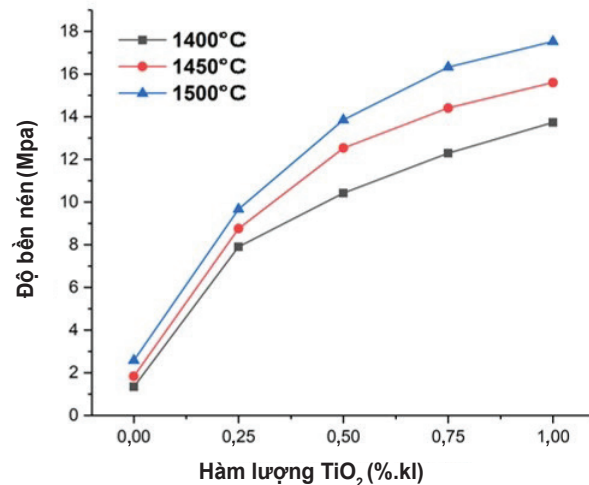
Từ các kết quả nhận được sau khi phân tích về cấu trúc bề mặt, độ xốp, phân bố và kích thước lỗ xốp có thể thấy khả năng thiêu kết của Al_2O_3 được cải thiện rõ rệt khi dùng TiO_2 . Sau khi loại bỏ chất tạo xốp, một hệ thống lỗ xốp liên thông được hình thành bởi khoảng trống giữa các hạt bột Al_2O_3 và khoảng trống để lại sau khi chất tạo xốp bị loại bỏ. Khi bắt đầu quá trình thiêu kết, tại bề mặt các hạt Al_2O_3 diễn ra quá trình hình thành và phát triển cổ liên kết. Cổ liên kết tiếp tục phát triển đến mức độ nhất định sẽ diễn ra quá trình kết khối. Khi đó, các hạt Al_2O_3 bắt đầu hợp nhất với nhau làm cho kích thước các lỗ xốp hở giữa các hạt nhỏ dần và trở thành các lỗ xốp kín, kích thước các lỗ xốp kín này tiếp tục nhỏ dần đến kích thước tới hạn.

Mặt khác, khi quá trình kết khối ở nhiệt độ cao diễn ra đồng nghĩa với việc co ngót về thể tích diễn ra mạnh mẽ hơn. Do đó, kích thước các lỗ xốp liên thông được tạo bởi khoảng trống sau khi loại bỏ chất tạo xốp có xu hướng giảm dần và trở thành lỗ xốp kín. Sự hình thành dung dịch rắn của TiO_2 và Al_2O_3 trên bề mặt làm tăng khả năng liên kết giữa

các hạt Al_2O_3 dẫn đến quá trình kết khối diễn ra nhanh hơn. Việc tăng hàm lượng TiO_2 cũng khiến cho dung dịch rắn của TiO_2 và Al_2O_3 hình thành nhiều hơn. Do vậy, độ xốp và kích thước lỗ xốp trung bình giảm khi tăng hàm lượng TiO_2 , cùng với đó, độ xốp và kích thước lỗ xốp trung bình giảm khi nâng cao nhiệt độ thiêu kết.

3.3. Độ bền nén

Hình 5 mô tả sự phụ thuộc của độ bền nén của các mẫu gốm xốp vào sự thay đổi của nhiệt độ và hàm lượng TiO_2 . Tại 1400°C, khi hàm lượng TiO_2 tăng từ 0 đến 1%.kl, độ bền nén của mẫu tăng từ 1,35 lên 13,73 MPa. Khi nhiệt độ tăng từ 1400 đến 1500°C, độ bền nén của mẫu không sử dụng TiO_2 tăng từ 1,35 đến 2,58 MPa, độ bền nén của mẫu sử dụng 1%.kl TiO_2 tăng từ 13,73 đến 17,53 MPa.



Hình 5. Độ bền nén của các mẫu gốm khi thay đổi hàm lượng TiO_2 và nhiệt độ tăng từ 1400 đến 1500°C.

Kết quả về độ xốp ở phần 3.2 và kết quả độ bền nén ở hình 5 cho thấy giá trị của độ bền nén tăng khi độ xốp giảm. Mỗi quan hệ đó có thể được biểu diễn theo công thức Rice được biểu diễn ở phương trình (6) [11]:

$$\sigma = \sigma^0 \exp(-bp) \quad (6)$$

trong đó: σ là độ bền của vật liệu ở độ xốp p ; σ^0 là độ bền của vật liệu khi độ xốp bằng 0; p là độ xốp của vật liệu và b là hằng số đặc trưng của lỗ xốp. Trong kết quả nghiên cứu của hai nhóm lần lượt là M.S. Ali và cs (2017) [11], A. Çelik và cs (2022) [12] cũng xác nhận tương tự mối quan tương quan hệ giữa độ bền nén và độ xốp.

Mối quan hệ tương quan giữa độ bền nén và độ xốp cũng có thể được giải thích do khả năng kết khối của Al_2O_3 được cải thiện rõ rệt khi tăng hàm lượng TiO_2 dẫn đến mẫu kết khối nhanh hơn và làm tăng độ bền của các mẫu có dung TiO_2 .

4. Kết luận

Với một lượng nhỏ TiO_2 được thêm vào đã có thể làm cải thiện khả năng thiêu kết do đó làm tăng độ bền của vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 ở nhiệt độ thấp hơn 1500°C . Với mục tiêu nhằm chế tạo vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 ở nhiệt độ thấp, kết quả cho thấy, vật liệu gồm xốp trên cơ sở Al_2O_3 khi sử dụng 1%kl TiO_2 , thiêu 1400°C có độ xốp thực chỉ đạt 64,11%, trong đó xốp hở chiếm 52,15%, thấp hơn khá nhiều so với vật liệu khi không sử dụng TiO_2 , thiêu ở 1500°C có độ xốp thực đạt 82,54%, độ xốp hở đạt 71,6%. Tuy nhiên, độ bền nén của vật liệu khi sử dụng 1%kl TiO_2 , thiêu kết tại 1400°C có độ bền nén 13,73 MPa, cao hơn rất nhiều so với độ bền nén của vật liệu khi không sử dụng TiO_2 , thiêu kết ở 1500°C là 2,58 MPa. Do đó, cần nghiên cứu thêm nhằm nâng cao độ xốp của vật liệu khi sử dụng 1%kl TiO_2 và thiêu kết ở 1400°C .

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ thông qua đề tài Nghị định thư hợp tác nghiên cứu khoa học Việt Nam - Hungary của Bộ Khoa học và Công nghệ, mã số NĐT/HU/22/21. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Peck, M. Zappi, D. Gang, et al. (2023), "Review of porous ceramics for hot gas cleanup of biomass syngas using catalytic ceramic filters to produce green hydrogen/fuels/chemicals", *Energies*, **16**(5), DOI: 10.3390/en16052334.
- [2] U.M. Basheer, A. Naib (2018), "Introductory chapter: A brief introduction to porous ceramic", *Recent Advanced in Porous Ceramic*, DOI: 10.5772/intechopen.74747.
- [3] A. Panda, J. Dobránsky, M. Jančík, et al. (2018), "Advantages and effectiveness of the powder metallurgy in manufacturing technologies", *Metalurgija*, **57**(4), pp.353-356.
- [4] L.A. Xue, I.W. Chen (1991), "Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x.
- [5] K. Hamano, C. Hwang, Z. Nakagawa, et al. (1987), "Effects of TiO_2 on sintering of alumina ceramics", *International Journal of High Technology Ceramics*, **94**(5), pp.505-511, DOI: 10.1016/0267-3762(87)90069-5.
- [6] K. Cui, Y. Zhang, T. Fu, et al. (2021), "Effects of Cr_2O_3 content on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 matrix composites", *Coatings*, **11**(2), pp.1-17, DOI: 10.3390/coatings11020234.
- [7] Z. Harun, N. Ismail, N. Badarulzaman (2012), "Effect of MgO additive on microstructure of Al_2O_3 ", *Advanced Materials Research*, pp.335-339, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.335.
- [8] M. Qiu, X. Chen, Y. Fan, et al. (2017), "Ceramic membranes", *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, pp.270-297, DOI: 10.1016/b978-0-12-409547-2.12243-7.
- [9] R.D. Shannon (1976), "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, **32**(5), pp.751-767, DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [10] P.C.F. Alves, D.G.D. Silva, D.C.L. Vasconcelos, et al. (2021), "Microstructural characterisation and mechanical properties on Al_2O_3 - TiO_2 materials obtained by uniaxial pressing and extrusion", *Ceramics International*, **47**(17), pp.24988-24996, DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.227.
- [11] M.S. Ali, M.A. Hanim, S. Tahir, et al. (2017), "Preparation and characterisation of porous alumina ceramics using different pore agents", *Journal of The Ceramic Society of Japan*, **125**(5), pp.402-412, DOI: 10.2109/jcersj2.16233.
- [12] A. Çelik, G. Çağlar, Y. Çelik (2022), "Fabrication of porous Al_2O_3 ceramics using carbon black as a pore forming agent by spark plasma sintering", *Ceramics International*, **48**(19), pp.28181-28190, DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.121.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến chế tạo gốm xốp Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều

Nguyễn Thị Thảo¹, Chu Hoàng Đức Anh^{1,2}, Dương Minh Hồng¹, Nguyễn Xuân Trường³, Đặng Quốc Khánh^{1*}

¹Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Cục Công nghiệp, Bộ Công Thương, 54 Hai Bà Trưng, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 5/10/2024; ngày chấp nhận đăng 15/10/2024

Tóm tắt:

Trong bài báo này, ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp Al_2O_3 chế tạo bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều (PECS) đã được tiến hành nghiên cứu. Từ các kết quả đạt được, có thể thấy khi giảm áp lực ép, độ xốp của vật liệu tăng và có giá trị lớn nhất là 65,6% ở 1000°C với áp lực ép là 30 MPa. Bên cạnh đó, độ xốp thay đổi theo xu hướng tăng khi giảm nhiệt độ thiêu kết và có giá trị nhỏ nhất là 58,5% ở 1150°C với áp lực ép là 30 MPa. Ngược lại, khi tăng áp lực ép, độ bền nén tăng và có giá trị lớn nhất là 16,68 MPa ở 1150°C với áp lực ép là 40 MPa. Kết quả cũng cho thấy, độ bền nén của mẫu gốm xốp giảm và có giá trị nhỏ nhất là 6,86 MPa ở 1000°C với áp lực ép là 30 MPa khi giảm nhiệt độ thiêu kết. Kết quả thu được đã cho thấy tầm quan trọng của nhiệt độ và áp suất thiêu kết trong việc cải thiện các tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp Al_2O_3 và cung cấp cơ sở khoa học cho việc phát triển các vật liệu này.

Từ khóa: Al_2O_3 , áp lực ép, gốm xốp, nhiệt độ, thiêu kết xung dòng điện một chiều.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5, 2.7

Effects of sintering temperature and pressure on fabrication of porous Al_2O_3 by pulsed electric current sintering process

Thi Thao Nguyen¹, Hoang Duc Anh Chu^{1,2}, Minh Hong Duong¹, Xuan Truong Nguyen³, Quoc Khanh Dang^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Industry Agency, Ministry of Industry and Trade, 54 Hai Ba Trung Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 12 September 2024; revised 5 October 2024; accepted 15 October 2024

Abstract:

In this article, the effects of temperature and pressure on the structure and mechanical properties of porous Al_2O_3 ceramic materials fabricated by pulsed electric current sintering (PECS) were investigated. The results showed that a decrease in pressure led to an increase in the porosity, which reached a maximum value of 65.6% at 1000°C with an applied pressure of 30 MPa. Additionally, the porosity tended to increase as the sintering temperature decreased, with the minimum value of 58.5% achieved at 1150°C under the same applied pressure of 30 MPa. On the other hand, when the applied pressure increased, there was an increase in compressive strength, with a maximum value of 16.68 MPa at 1150°C under an applied pressure of 40 MPa. When the sintering temperature decreased, compressive strength decreased, with a minimum value of 6.86 MPa at 1000°C under an applied pressure of 30 MPa. The obtained results have shown the important role of sintering temperature and pressure in improving the mechanical properties of Al_2O_3 porous ceramic materials and provided a scientific basis for the development of these materials.

Keywords: Al_2O_3 , porous ceramic, pressure, pulse electric current sintering, temperature.

Classification numbers: 1.3, 2.5, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: khanh.danguoc@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, vật liệu gốm xốp Al_2O_3 đang là một trong những vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng bộ lọc như lọc kim loại nóng chảy, lọc luồng khí nóng từ quá trình đốt cháy, lọc khí trong môi trường ô nhiễm... do vật liệu này mang nhiều ưu điểm như khoảng nhiệt độ làm việc rộng, độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền lớn [1-3]. Dù mang nhiều ưu điểm nổi bật, nhưng loại vật liệu này lại có hạn chế lớn đó là nhiệt độ chế tạo vật liệu gốm xốp Al_2O_3 rất cao do nhiệt độ chế tạo của Al_2O_3 lớn hơn 1700°C [4]. Để chế tạo vật liệu này ở nhiệt độ thấp và trong thời gian ngắn có thể dùng tới các chất phụ gia giảm nhiệt độ thiêu kết như TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO ... [4-9] hoặc các phương pháp thiêu kết hiện đại như phương pháp thiêu kết bằng sóng điện từ, phương pháp PECS [2, 3, 10-14]. Trong đó, PECS là phương pháp hiện đại, hiệu quả được sử dụng trong nghiên cứu này do nó cho phép sản xuất các vật liệu với cấu trúc mịn, đồng nhất với tính chất được cải thiện, tốc độ nung (hạ) nhiệt nhanh, có thể rút ngắn thời gian của quá trình thiêu kết [14]. Ngoài ra, phương pháp này có thể điều khiển cấu trúc và độ xốp của vật liệu phụ thuộc vào yêu cầu và mục đích ứng dụng [2]. Tính đến thời điểm hiện tại, đã có một số nghiên cứu mới về việc chế tạo vật liệu gốm xốp Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết xung dòng điện được công bố. Kết quả cho thấy, vật liệu có độ xốp cao (>50%) chỉ với 10-30% thể tích graphite làm chất tạo xốp, có khả năng điều khiển phân bố và kích thước lỗ xốp dựa vào đặc tính của chất tạo xốp sử dụng và độ bền của vật liệu cũng được cải thiện rõ rệt [2-3, 11-13]. Nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp Al_2O_3 chế tạo bằng phương pháp PECS.

2. Phương pháp chế tạo vật liệu

2.1. Nguyên liệu ban đầu

Bột Al_2O_3 (Macklin) có độ tinh khiết lớn hơn 99,9% có kích thước hạt trung bình 6 μm được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu, chất tạo xốp sử dụng là than hoạt tính (Merck) với kích thước hạt trung bình khoảng 40 μm .

2.2. Chuẩn bị bột và chế tạo vật liệu

Hỗn hợp bột ban đầu thu được bằng cách trộn bột Al_2O_3 với than hoạt tính theo tỷ lệ tính toán trước và được đưa vào trong khuôn graphite với đường kính lòng khuôn là 20 mm. Sau đó, khuôn được đặt trong thiết bị thiêu kết xung dòng điện LABOX 625F (Sinterland, Nhật Bản). Vật liệu được chế tạo ở nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1150°C với áp lực ép lần lượt là 30 và 40 MPa trong môi trường chân không. Mẫu gốm xốp sau khi thiêu kết được nung ở nhiệt độ 800°C trong thời gian là 3 giờ ở môi trường không khí nhằm mục đích loại bỏ hoàn toàn than hoạt tính tồn tại trong mẫu theo phương trình (1).



2.3. Kiểm tra và đánh giá cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định thành phần pha của mẫu bằng thiết bị đo nhiễu xạ tia X của Hãng PANalytical AERIS (Hà Lan). Kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL JSM-IT200, Nhật Bản), kính hiển vi quang học kỹ thuật số VHX-7000 (Keyence, Nhật Bản) được sử dụng để phân tích cấu trúc bề mặt. Sự phân bố và kích thước lỗ xốp được phân tích bằng phần mềm ImageJ trên kết quả hiển vi nhận được. Độ bền nén của mẫu gốm xốp được xác định bằng thiết bị thử cơ tính MTS E45.1058 (Hoa Kỳ) theo tiêu chuẩn JIS-R 1608-2003 của Nhật Bản.

Theo tiêu chuẩn TCVN 10826:2015, phương pháp cân thủy tĩnh dựa trên định luật Acsimet được sử dụng để xác định độ xốp của mẫu theo phương trình (2):

$$\text{Tỷ trọng thực} \quad \gamma_t = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

$$\text{Độ xốp thực} \quad \theta = \frac{\gamma_{lt} - \gamma_t}{\gamma_{lt}} \cdot 100\% \text{ (%)}$$

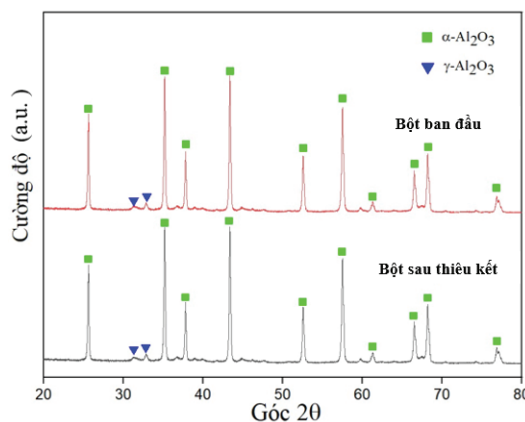
(Độ xốp tổng) (3)

trong đó: m_1 là khối lượng mẫu khô; m_2 là khối lượng mẫu sau khi bão hòa chất lỏng; m_3 là khối lượng mẫu khi cân thủy tĩnh; γ_{lt} là tỷ trọng lý thuyết của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

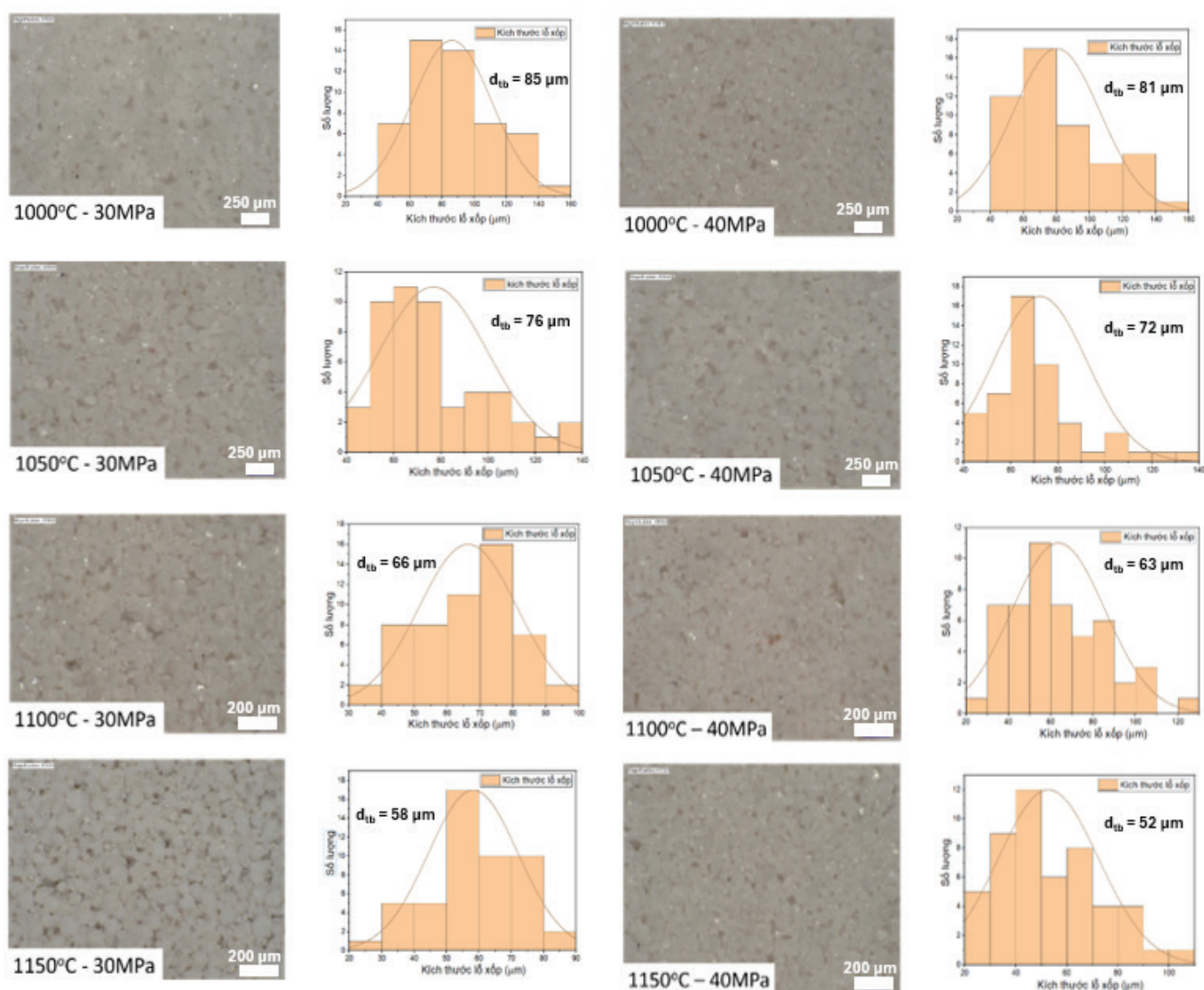
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

Hình 1 biểu thị giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Al_2O_3 trước và sau khi thiêu kết tại nhiệt độ 1150°C . Giản đồ cho thấy, đa phần các đỉnh nhiễu xạ ứng với đỉnh nhiễu xạ của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ và một vài đỉnh nhiễu xạ ứng với đỉnh nhiễu xạ của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Không nhận thấy sự khác biệt giữa hai kết quả nhiễu xạ tia X. Kết quả này cho thấy, mẫu gốm xốp sau khi thiêu kết ở 1150°C trong 3 phút và nung ở 800°C trong 3 giờ, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vẫn chưa chuyển hóa hoàn toàn thành $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ và chất tạo xốp được loại bỏ hoàn toàn.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Al_2O_3 trước và sau khi thiêu kết ở 1150°C .



Hình 2. Ảnh qua kính hiển vi kỹ thuật số và biểu đồ mô tả phân bố lỗ xốp, kích thước lỗ xốp trung bình (d_b) của gốm xốp Al_2O_3 thiêu kết bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều.

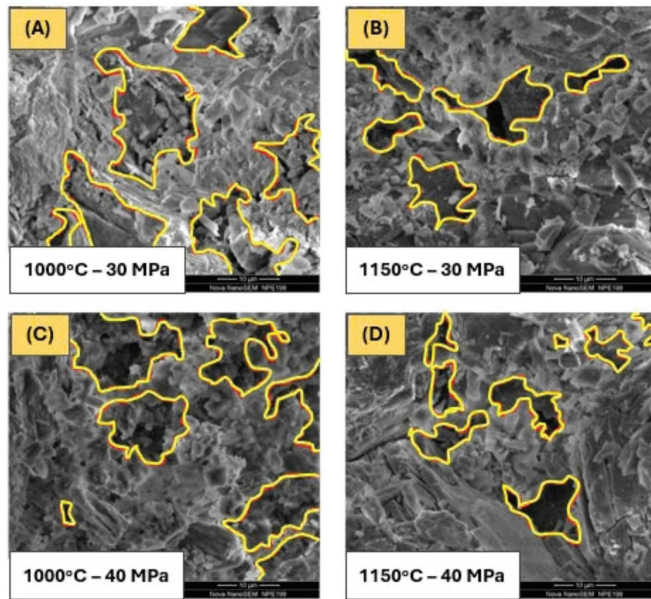
3.2. Kết quả cấu trúc bề mặt, độ xốp

Hình 2 cho thấy cấu trúc bề mặt, phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình của các mẫu gốm xốp khi nhiệt độ thay đổi từ 1000 đến 1150°C với áp lực ép là 30 và 40 MPa. Kết quả cho thấy, kích thước lỗ xốp trung bình có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép. Các lỗ xốp có kích thước 100-140 μm dần biến mất và các lỗ xốp có kích thước 20-90 μm bắt đầu xuất hiện với tần suất nhiều hơn, dẫn đến kích thước lỗ xốp trung bình giảm từ 85 xuống 58 μm khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1150°C.

Hình 3 là kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu gốm xốp thiêu kết ở 1000 và 1150°C với áp lực ép lần lượt là 30 và 40 MPa. Từ kết quả nhận được, kích thước lỗ xốp giảm khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi trong khoảng 1000-1150°C. Với áp lực ép 30 MPa, mẫu gốm xốp Al_2O_3

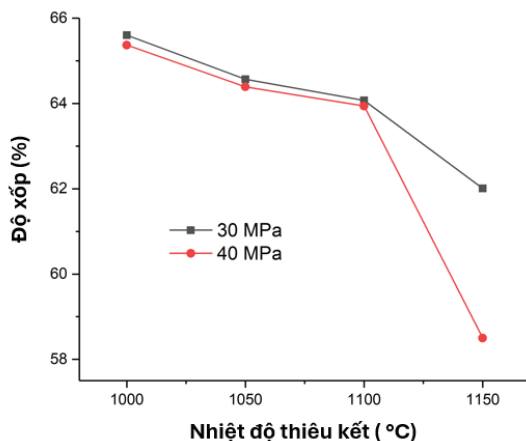
có kích thước hạt trung bình 85 μm với nhiệt độ thiêu kết là 1000°C, kích thước lỗ xốp giảm xuống còn 58 μm khi nhiệt độ thiêu kết là 1150°C. Với áp lực ép 40 MPa, kích thước lỗ xốp giảm từ 81 xuống 52 μm khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 lên 1150°C.

Sự thay đổi của kích thước lỗ xốp có thể được giải thích do khi tăng nhiệt độ thiêu kết làm tăng động lực thiêu kết, thúc đẩy khả năng kết khối, do đó làm cho vật liệu kết khối nhanh hơn. Mặt khác, khi ở nhiệt độ cao, quá trình kết khối diễn ra nhanh hơn, đồng nghĩa với co ngót về thể tích mạnh hơn, dẫn đến kích thước của lỗ xốp nhỏ hơn khi nhiệt độ tăng từ 1000 đến 1150°C. Khi áp lực ép tăng làm cho các hạt bột sắp xếp lại trật tự. Các hạt nhỏ hơn điền đầy vào khoảng trống giữa các hạt lớn hơn dẫn đến làm tăng diện tích tiếp xúc bề mặt giữa các hạt do đó thúc đẩy quá trình kết khối và làm giảm kích thước lỗ xốp.



Hình 3. Ảnh qua kính hiển vi điện tử quét mẫu gốm xốp Al_2O_3 được thiêu kết bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều. (A) 1000°C-30 MPa; (B) 1150°C-30 MPa; (C) 1000°C-40 MPa; (D) 1150°C-40 MPa.

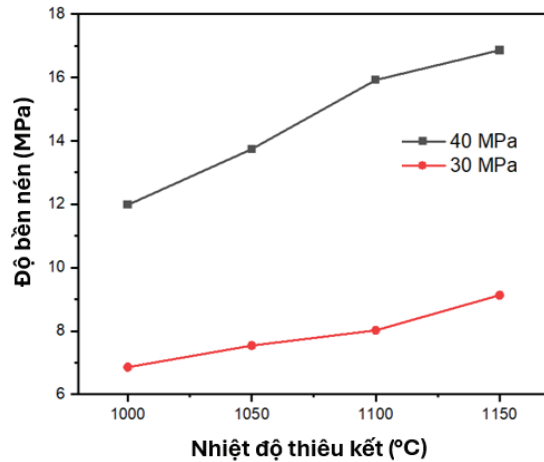
Hình 4 cho thấy mối quan hệ tương quan giữa độ xốp với nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép. Có thể thấy rằng, độ xốp, phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình có cùng một xu hướng thay đổi khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép thay đổi. Khi tăng nhiệt độ từ 1000 đến 1150°C, độ xốp giảm từ 65,60 xuống còn 62,01% với áp lực ép 30 MPa. Với áp lực ép 40 MPa thì độ xốp giảm từ 65,37 xuống còn 58,50% từ 1000 đến 1150°C. Ta có thể dễ dàng nhận thấy khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng làm thúc đẩy quá trình kết khối của vật liệu, do đó làm giảm kích thước lỗ xốp, tức là thể tích khoảng trống bên trong vật liệu giảm đồng nghĩa với việc độ xốp của vật liệu giảm. Từ những phân tích trên, có thể thấy, khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng, độ xốp, sự phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình giảm.



Hình 4. Kết quả độ xốp thực của các mẫu thiêu kết ở 1000, 1050, 1100 và 1150°C với áp lực ép lần lượt là 30 và 40 MPa.

3.3. Độ bền nén

Hình 5 cho thấy mối quan hệ tương quan giữa độ bền nén với nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép. Độ bền nén thay đổi theo chiều tăng khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng. Ở áp lực ép 30 MPa, độ bền nén của gốm xốp Al_2O_3 tăng từ 6,86 lên 9,13 MPa. Còn ở áp lực ép 40 MPa, độ bền nén tăng từ 11,98 lên 16,86 MPa. Khi so sánh với kết quả về độ xốp ở hình 4, có thể dễ dàng nhận thấy độ bền nén và độ xốp có xu hướng thay đổi đối nghịch với nhau.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến độ bền nén của gốm xốp Al_2O_3 .

Ta có thể thấy độ bền nén và độ xốp có mối quan hệ nghịch đảo. Mối quan hệ này còn được biểu diễn thông qua công thức của Rice được biểu diễn trong phương trình số (4) như sau [15]:

$$\sigma = \sigma^0 \exp(-bp) \quad (4)$$

trong đó, σ và σ^0 lần lượt là độ bền của vật liệu xốp và vật liệu không xốp (độ xốp có giá trị bằng 0); p là độ xốp của vật liệu và b là hằng số phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của lỗ xốp. Ta có thể so sánh kết quả về mối quan hệ tương quan giữa độ bền nén và độ xốp với các kết quả nghiên cứu đã công bố trước đó [2, 15, 16]. Kết quả về sự thay đổi của độ bền nén còn có thể giải thích do khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng làm tăng khả năng kết khối, dẫn đến vật liệu sau khi thiêu kết có độ kết khối tốt hơn, do đó làm tăng độ bền của vật liệu.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu gốm xốp Al_2O_3 đã được chế tạo thành công bằng phương pháp PECS sử dụng than hoạt tính là chất tạo xốp. Từ các kết quả nhận được, ta có thể rút ra các kết luận:

- Độ xốp, kích thước lỗ xốp trung bình giảm và độ bền nén thay đổi theo chiều tăng khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng. Khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1150°C,

tính chất của vật liệu bị ảnh hưởng nhiều hơn so với khi tăng áp lực ép từ 30 đến 40 MPa.

- Kích thước lỗ xốp trung bình của vật liệu nằm trong khoảng 52-85 μm khi sử dụng chất tạo xốp là than hoạt tính với kích thước hạt trung bình ban đầu khoảng 40 μm . Có thể thấy, than hoạt tính là một chất tạo xốp rất có tiềm năng trong việc kiểm soát kích thước lỗ xốp theo mong muốn.

- Tính chất của vật liệu ở hai áp lực ép khác nhau như độ xốp, kích thước lỗ xốp trung bình giảm nhẹ khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 đến 1100°C và giảm mạnh hơn khi tiếp tục tăng nhiệt độ đến 1150°C. Trong khi đó, độ bền nén của vật liệu tăng mạnh ở 1100°C khi tăng áp lực ép từ 30 đến 40 MPa. Kết quả cho thấy, gốm xốp có tính chất tốt nhất được chế tạo ở nhiệt độ 1100°C với áp lực ép là 40 MPa.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ thông qua đề tài Nghị định thư hợp tác nghiên cứu khoa học Việt Nam - Hungary của Bộ Khoa học và Công nghệ, mã số NĐT/HU/22/21. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Peck, M. Zappi, D. Gang, et al. (2023), "Review of porous ceramics for hot gas cleanup of biomass syngas using catalytic ceramic filters to produce green hydrogen/fuels/chemicals", *Energies*, **16**(5), DOI: 10.3390/en16052334.
- [2] A. Çelik, G. Çağlar, Y. Çelik (2022), "Fabrication of porous Al_2O_3 ceramics using carbon black as a pore forming agent by spark plasma sintering", *Ceramics International*, **48**(19), pp.28181-28190, DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.121.
- [3] C. Young, C. Zhang, A. Nisar, et al. (2021), "Spark plasma sintered porous aluminum oxide for filtration applications", *Ceramics International*, **47**(15), pp.21822-21827, DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.199.
- [4] L.A. Xue, I.W. Chen (1991), "Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), pp.2011-2013, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x.
- [5] A. Nakajima, G.L. Messing (1998), "Liquid-phase sintering of alumina coated with magnesium aluminosilicate glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), pp.1163-1172, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02464.x.

- [6] Y. Wu, Y. Zhang, X. Huang, et al. (2001), "Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(5), pp.581-587, DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00245-4.
- [7] J.P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, et al. (2006), "Grain boundary strengthening in Alumina by rare earth impurities", *Science*, **311**(5758), pp.212-215, DOI: 10.1126/science.1119839.
- [8] M. Qiu, X. Chen, Y. Fan, et al. (2017), "Ceramic membranes", *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, **1**, pp.270-297, DOI: 10.1016/b978-0-12-409547-2.12243-7.
- [9] P. Alves, D. Silva, D. Vasconcelos, et al. (2021), "Microstructural characterisation and mechanical properties on Al_2O_3 - TiO_2 materials obtained by uniaxial pressing and extrusion", *Ceramics International*, **47**(17), pp.24988-24996, DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.227.
- [10] S.T. Oh, K.I. Tajima, M. Ando, et al. (2001), "Fabrication of porous Al_2O_3 by microwave sintering and its properties", *Mater. Lett.*, **48**(3-4), pp.215-218, DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00306-2.
- [11] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, et al. (2002), "Spark plasma sintering of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(8), pp.1921-1927, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x.
- [12] D. Chakaravarty, H. Ramed, T.N. Rao, et al. (2009), "High strength porous alumina by spark plasma sintering", *Journal of The European Ceramic Society*, **29**(8), pp.1361-1369, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.021.
- [13] W.S. Cho, Y.C. Yoo, C.M. Whang, et al. (2006), "Preparation of porous alumina ceramics by spark plasma sintering", *Ceramic Transactions*, **336-338**, pp.1056-1059, DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.1056.
- [14] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi (2011), "Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process", *Journal of The American Ceramic Society*, **94**(1), pp.1-19, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x.
- [15] M.S. Ali, M.A.A. Hanim, S.M. Tahir, et al. (2017), "Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents", *Journal of The Ceramic Society of Japan*, **125**(5), pp.402-412, DOI: 10.2109/jcersj2.16233.
- [16] R.L. Coble, W.D. Kingery (1956), "Effect of porosity on physical properties of sintered alumina", *Journal of The American Ceramic Society*, **39**(11), pp.377-385, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x.

Ứng dụng tia UV trong bảo quản quả cam đường Canh (*Citrus reticulata*)

Phan Thị Lan Anh^{1*}, Hoàng Cẩm Ly², Nguyễn Thúy Ngọc¹

¹Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,

334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,

334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2024; ngày chuyển phản biện 20/9/2024; ngày nhận phản biện 30/9/2024; ngày chấp nhận đăng 10/10/2024

Tóm tắt:

Cam đường Canh (*Citrus reticulata*) là một trong những giống cam được ưa chuộng tại Việt Nam bởi hương vị và giá trị dinh dưỡng cao. Tuy nhiên, giống cam đường Canh có thời gian bảo quản ngắn, dễ bị thối hỏng sau thu hoạch, dẫn đến thất thoát lớn về kinh tế. Ứng dụng tia UV trong bảo quản là một phương pháp tiềm năng, giúp kéo dài thời lượng bảo quản của hoa quả nhờ khả năng diệt vi sinh vật và khử bỏ khí ethylen. Trong nghiên cứu này, quả cam đường Canh được chiếu tia UV (254 nm) trong thời gian 30 phút (20,6 kJ/m²), sau đó bảo quản ở nhiệt độ 4°C. Kết quả chỉ ra rằng, quả cam được xử lý bằng tia UV có sự cải thiện về chất lượng quả và kéo dài thời gian bảo quản. Cụ thể, sau 4 tuần bảo quản, vẫn còn trên 90% số quả cam chưa bị thối hỏng, tỷ lệ tổn thất khối lượng tự nhiên rất thấp. Đồng thời, quả vẫn duy trì các tính chất cảm quan với tổng điểm đánh giá cảm quan là 16,5, thuộc mức chất lượng khá, hao hụt vitamin C giảm đáng kể so với mẫu cam chỉ được bảo quản lạnh và mẫu đối chứng. Như vậy, phương pháp chiếu tia UV kết hợp với bảo quản lạnh có thể kéo dài thời hạn bảo quản quả cam đường Canh tới 4 tuần, đảm bảo hiệu quả kinh tế vì tổn thất khối lượng dưới 10%, chất lượng và hình thức được duy trì.

Từ khoá: bảo quản, bảo quản sau thu hoạch, cam đường Canh, *Citrus reticulata*, tia UV.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.10

Application of UV irradiation in preserving Canh oranges (*Citrus reticulata*)

Thi Lan Anh Phan^{1*}, Cam Ly Hoang², Thuy Ngoc Nguyen¹

¹Center for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi,

334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Environmental Science, VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi,

334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 19 September 2024; revised 30 September 2024; accepted 10 October 2024

Abstract:

Canh orange (*Citrus reticulata*) is one of the favourite orange varieties in Vietnam due to its high flavour and nutritional value. However, Canh oranges have a short shelf life and are prone to spoilage after harvest, leading to significant economic losses. The application of UV technology in post-harvest preservation is a promising method that helps prolong the shelf life by its antibacterial effects and the removal of ethylene gas. In this study, oranges were irradiated with UV light (254 nm) for 30 minutes (20.6 kJ/m²), then stored at 4°C. The results indicated that the UV-irradiated oranges showed improvements in fruit quality and shelf life. Specifically, after 4 weeks of storage, 90% of the oranges remained unspoiled, and the natural weight loss rate of Canh oranges is very low. Additionally, the fruit still maintained its sensory properties with a total sensory evaluation score of 16.5, indicating a good quality level, the loss of vitamin C was also significantly lower compared to orange samples that were only stored in cold conditions and the control sample. Thus, the UV irradiation method combined with cold storage can extend the shelf life of Canh oranges up to 4 weeks, ensuring economic efficiency because the mass loss is less than 10%, and the quality and appearance are maintained.

Keywords: Canh orange, *Citrus reticulata*, postharvest preservation, preservation, UV rays.

Classification numbers: 1.3, 2.10

*Tác giả liên hệ: Email: lananh@vnu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trong các loài thuộc họ cam quýt, thì cam Canh hay còn gọi là cam đường Canh là loại cây trồng nhiều ở các địa phương trong nước, có giá trị dinh dưỡng cao và được người tiêu dùng ưa thích [1]. Tuy nhiên, việc bảo quản cam và quýt sau thu hoạch tương đối khó khăn, đặc biệt là trong điều kiện thời tiết khí hậu của Việt Nam. Khí hậu nóng ẩm làm tăng cường các quá trình sinh hóa bên trong quả, tăng quá trình mất nước dẫn đến giảm chất lượng đường chất, cảm quan và giá trị thị trường của sản phẩm hoa quả. Bên cạnh đó, môi trường nhiệt đới ẩm khiến sự phát triển của vi khuẩn, nấm mốc và các loại sinh vật gây hại khác dễ dàng hơn, góp phần làm tăng nguy cơ ô nhiễm, hư hỏng cam đường Canh trong quá trình bảo quản và giảm thời hạn sử dụng của quả [2, 3].

Việc ứng dụng các phương pháp bảo quản quả có múi sau thu hoạch hợp lý sẽ góp phần hạn chế tổn thất. Các phương pháp bảo quản sau thu hoạch hiện nay đối với quả có múi bao gồm bảo quản lạnh, sử dụng hóa chất, phương pháp điều chỉnh khí quyển (MAP) nhưng phổ biến nhất là phương pháp phủ màng bề mặt [3]. Phương pháp sử dụng tia UV với khả năng diệt khuẩn và nấm mốc, đã được ứng dụng phổ biến trong y tế hay thực phẩm. Đối với rau quả tươi, việc chiếu tia UV còn giúp làm chậm quá trình chín, già hóa do có khả năng phản ứng hóa học với các enzyme làm chín quả như ethylene [4, 5]. Ưu điểm nổi bật của công nghệ UV là không làm thay đổi thành phần hóa học thực phẩm, an toàn cho sức khỏe người tiêu dùng, không làm tổn thất chất dinh dưỡng của nông sản, không gây ô nhiễm môi trường. Do vậy, tia UV không những giúp hạn chế tổn thất, kéo dài thời hạn sử dụng của rau quả, mà còn góp phần cải thiện chất lượng và an toàn thực phẩm [6].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng tia UV kết hợp với nhiệt độ thấp nhằm nâng cao hiệu quả bảo quản của cam với mong muốn mở ra những nghiên cứu sâu hơn và ứng dụng được trong thực tế với số lượng lớn cam Canh. Nghiên cứu này có thể đóng góp vào sự phát triển của ngành nông nghiệp, đồng thời hỗ trợ người nông dân trong việc duy trì và nâng cao giá trị của sản phẩm cam Canh trên thị trường.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Quả cam đường Canh thu mua trên địa bàn quận Thanh Xuân, TP Hà Nội vào tháng 2/2024 được vận chuyển về phòng thí nghiệm, tiến hành xử lý trong thời gian sớm nhất.

60 quả cam đường Canh được lựa chọn có kích thước đồng đều, bỏ những quả có dấu hiệu sâu bệnh, sau đó rửa sạch bằng nước để ion và để ráo tại nhiệt độ phòng.

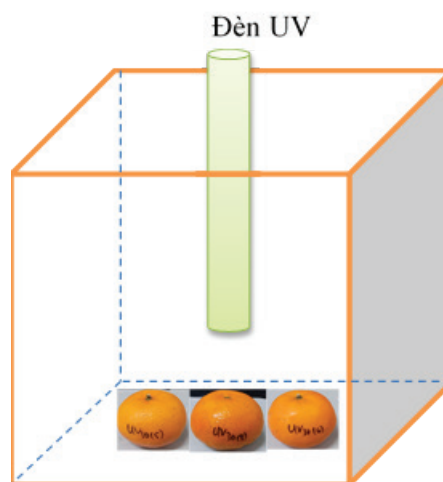
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các thí nghiệm bảo quản quả Cam được tiến hành lần lượt:

Thí nghiệm (TN) 1 (Đối chứng): Không bao gói, bảo quản quả ở điều kiện phòng, nhiệt độ 25-30°C và độ ẩm 80-85%.

TN 2: Cam được cho vào túi nilon và bảo quản tủ lạnh ở nhiệt độ 4°C trong tủ mát Hòa Phát.

TN 3: Cam được đặt cố định trong tủ kín (kích thước 31 cm x 31 cm x 41 cm) có trang bị đèn UV 11W (liều lượng tương đương 20,6 kJ/m²) và chiếu trong thời gian 30 phút như hình 1, sau đó cho vào túi nilon và bảo quản lạnh ở nhiệt độ 4°C (hình 1).



Hình 1. Tủ kín chiếu tia UV quả cam đường Canh trước khi cho vào bảo quản lạnh.

2.3. Phương pháp phân tích, đánh giá

Tỷ lệ thối hỏng: Quả cam được quan sát sau từng tuần bảo quản. Tỷ lệ này được tính bằng tỷ lệ số lượng quả hư hỏng trên tổng số lượng quả của mẫu tại mỗi công thức TN. Quả cam khi có các dấu hiệu như đốm nâu, vỏ quả thối nhũn đặc trưng do nấm bệnh gây ra trên bề mặt quả sẽ kết luận bị thối hỏng, cụ thể các chủng *Cylindrocladium* sp. hay *Rhizopus* sp. [3].

Tỷ lệ tổn thất khối lượng tự nhiên: Quả cam được đo bằng cách cân khối lượng từng quả với độ chính xác 0,001 g ở mỗi thí nghiệm sau mỗi tuần bảo quản.

Tính chất cảm quan: Quả cam trong quá trình bảo quản được đánh giá cảm quan dựa vào hình thức bên ngoài, trạng thái bên trong của quả, mùi và vị của quả. Dựa vào tiêu chuẩn TCVN 3215-79, quả cam đường Canh được đánh giá chất lượng cảm quan theo thang điểm 5 (0-5 điểm). Việc đánh giá cảm quan dựa vào điểm chấm của 5 thành viên trong hội đồng cảm quan. Mỗi chỉ tiêu đều có hệ số quan trọng, trong nghiên cứu này, hội đồng thống nhất hệ số quan trọng cụ thể là: hình thức bên ngoài (1, 2), trạng thái thịt quả (0,95), mùi (0,85) và vị (1).

Việc phân loại chất lượng cam dựa vào tổng điểm trung bình với các mức độ chất lượng khác nhau, cụ thể: tốt (18,6-20,0), khá (15,2-18,5), trung bình (11,2-15,1), kém (7,2-11,1), rất kém (4,0-7,1) và hỏng (0,0-3,9).

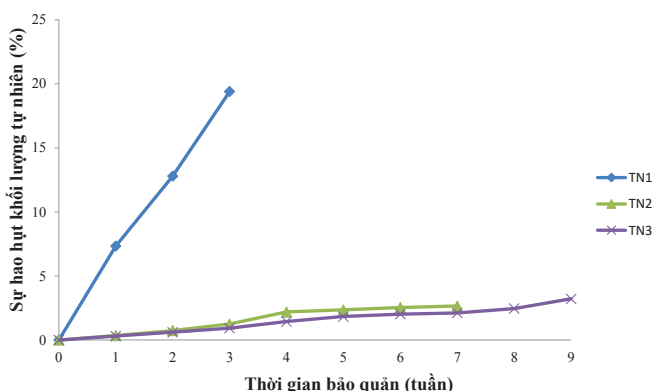
Hàm lượng vitamin C: quả cam đường Canh được đo theo phương pháp chuẩn độ iot dựa vào TCVN 11168:2015.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tỷ lệ tổn thất khối lượng tự nhiên của quả cam đường Canh

Thành phần nước chiếm tỷ lệ lớn trong quả cam đường Canh, giúp căng mọng và hòa tan các chất dinh dưỡng trong quả cam. Tuy nhiên, theo thời gian, lượng nước trong cam đường Canh cũng như rau quả nói chung sẽ giảm đi do sự thoát hơi nước và giảm các hợp chất hữu cơ khi quả hô hấp, dẫn đến vỏ quả khô, nhăn nheo và biến màu, do đó làm suy giảm chất lượng và mất giá trị thương phẩm [7].

Hình 2 trình bày sự giảm khối lượng tự nhiên của quả cam đường Canh qua các tuần bảo quản bởi các TN khác nhau.



Hình 2. Sự giảm khối lượng của cam đường Canh ở các thí nghiệm khác nhau. Thí nghiệm 1 (TN1): bảo quản quả cam ở điều kiện phòng; thí nghiệm 2 (TN2): cam được bảo quản ở nhiệt độ 4°C; thí nghiệm 3 (TN3): cam được chiếu tia UV 30 phút, sau đó bảo quản lạnh ở nhiệt độ 4°C.

Hình 2 cho kết quả thời gian bảo quản càng lâu thì giá trị hao hụt khối lượng tự nhiên của quả cam càng tăng ở tất cả các mẫu và sự giảm khối lượng tự nhiên giữa các mẫu là khác nhau. Sau 1 tuần, tỷ lệ giảm khối lượng của cam ở TN 2 và TN3 lần lượt là 0,35 và 0,31% (không có sự khác biệt); trong khi đó, sự giảm khối lượng của cam ở TN1 là 7,34%, cao hơn hẳn so với 2 TN trên. Bắt đầu từ tuần thứ 4, sự giảm khối lượng tự nhiên của cam bảo quản ở TN2 và TN3 đã có sự khác nhau rõ rệt hơn. Tỷ lệ giảm khối lượng ở mẫu TN2 là 2,66% sau 7 tuần bảo quản, còn ở mẫu TN3 là 2,46% sau 8 tuần bảo quản. Điều này cho thấy, cam được xử lý bằng tia UV kết hợp bảo quản lạnh ở nhiệt độ 4°C có tác dụng trong việc ngăn sự giảm khối lượng tự nhiên của quả trong thời gian bảo quản. Xử lý bằng tia UV kết hợp với bảo quản ở nhiệt độ thấp đã giúp hạn chế quá trình hô hấp và sự thoát hơi nước của quả. Bên cạnh đó, vi sinh vật bị tiêu diệt bởi tia UV, khi quả bị nhiễm bệnh hoặc bị xâm nhập bởi các loại vi sinh vật gây bệnh, chúng có thể gây ra quá trình phân hủy và làm giảm khối lượng tự nhiên của quả.

Kết quả nghiên cứu này so với nghiên cứu của M. Baka và cs (1999) [8] trên dâu tây có sự tương đồng. Các tác giả đã báo cáo rằng, dâu tây được xử lý tia UV với liều lượng 0,25 và 1 kJ/m², sau đó bảo quản ở 4°C đã làm giảm sự hô hấp của quả dâu tây, đồng thời kiểm soát được sự thối hỏng gây ra bởi nấm *Botrytis cinerea* và tăng thời gian bảo quản lên 4-5 ngày.

3.2. Tỷ lệ thối hỏng của quả cam đường Canh

Thối hỏng là hiện tượng tự nhiên xảy ra trong bảo quản rau quả, vỏ trái cây nhăn nheo và thay đổi màu sắc do mất nước, quá trình hô hấp làm tiêu hao và làm giảm các chất hữu cơ có giá trị dinh dưỡng, sự phát triển của vi sinh vật gây ra quá trình thối hỏng của trái cây. Bên cạnh đó, việc xâm nhập lây nhiễm nấm bệnh từ các cá thể trong nhóm cùng bảo quản sẽ làm cho tỷ lệ hư hỏng quả nhiều hơn và làm giảm giá trị chất lượng của quả.

Tỷ lệ thối hỏng của quả cam đường Canh theo các tuần bảo quản ở ba TN được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ thối hỏng của các mẫu quả cam đường Canh theo thời gian bảo quản.

Thời gian bảo quản (tuần)	Tỷ lệ thối hỏng của quả (%)		
	TN 1	TN 2	TN 3
1	0	0	0
2	40	0	0
3	40	20	0
4	40	60	10

Kết quả cho thấy, theo thời gian, lượng cam bị thối hỏng ở tất cả các TN tăng dần. Sau 4 tuần bảo quản, mẫu TN1 có tỷ lệ thối hỏng là 40%, mẫu TN2 là 60% và mẫu TN3 là 10%. Như vậy, trong cùng thời gian bảo quản 4 tuần, mẫu TN3 có tỷ lệ cam thối hỏng là ít nhất, tiếp theo là mẫu đối chứng TN1; tỷ lệ cam thối hỏng cao nhất là mẫu TN2.

Mẫu TN1 lại có tỷ lệ quả thối hỏng thấp hơn mẫu TN2 là mẫu được bảo quản trong tủ lạnh. Thông thường, quả được bảo quản trong tủ lạnh sẽ lâu hỏng hơn so với quả để ngoài điều kiện môi trường bình thường vì nhiệt độ thấp sẽ hạn chế sự phát triển và hoạt động của vi sinh vật. Tuy nhiên, TN này cho thấy kết quả ngược lại. Việc bao gói quả trong túi nilon sẽ làm cho khí ethylene không thể thoát ra ngoài môi trường, điều này có thể dẫn đến đẩy mạnh quá trình già hóa của cam đường Canh khiến quả nhanh thối hỏng. Ngoài ra, việc bảo quản cam như vậy khiến cho vi sinh vật gây hư hỏng dễ dàng lây lan từ các quả bị bệnh sang quả không bị bệnh. Do đó, số lượng quả bị thối hỏng tăng lên nhanh chóng.

Mẫu TN 3 có tỷ lệ thối hỏng thấp nhất và thời gian bảo quản dài nhất là do ở TN này, cam được xử lý bằng tia UV. Khi cam đường Canh được chiếu tia UV, các vi sinh vật có trong quả được loại bỏ và giảm bớt. Điều này làm giảm nguy cơ quả bị nhiễm bệnh và phân hủy. Ngoài ra, tia UV có khả năng loại bỏ khí ethylene, giúp quá trình chín quả chậm lại, thời gian bảo quản của quả sẽ lâu hơn. Nghiên cứu tương tự trên quả mâm xôi cho thấy, liều chiếu xạ UV-C 1-4 kJ/m² và bảo quản ở 5°C trong 7 ngày đã tiêu diệt một số lượng 2 loại nấm là *Colletotrichum acutatum* và *Colletotrichum gloeosporioides* giúp tỷ lệ thối hỏng của quả giảm đi 10% [9]. S. Mukhopadhyay và cs (2014) [10] chỉ ra rằng xử lý UV-C ở cường độ 0,60-6,0 kJ/m² đã ức chế thành công các mầm bệnh *Escherichia coli* và *Salmonella enterica* trên cà chua được bảo quản trong 25 ngày ở 5°C.

Nghiên cứu của C. Stevens và cs (1998) [11] cho thấy, liều UV-C 7,5 kJ/m² ức chế sản xuất ethylene của quả đào. Kết quả này tương tự trên cà chua. J. Severo và cs (2015) [12] đã báo cáo rằng, việc xử lý bằng UV-C 3,7 kJ/m² đã làm giảm sản xuất ethylene ở cà chua “MicroTom” trong thời gian bảo quản 12 ngày ở 21°C. Tương tự, theo J. Bu và cs (2013) [13] phơi nhiễm cà chua bị “Zhenzhu” ở nhiệt độ 4,2 kJ/m² trước khi bảo quản ở nhiệt độ 18°C trong 35 ngày sẽ làm giảm sản xuất ethylene.

3.3. Đánh giá cảm quan của quả cam đường Canh

Cam đường Canh sau 4 tuần bảo quản có kết quả đánh giá cảm quan trong bảng 2. Chỉ tiêu cảm quan trong thương phẩm rau quả rất quan trọng vì đây là chỉ tiêu mà người tiêu dùng nhìn thấy đầu tiên khi chọn mua quả.

Trong bảng 2, kết quả sau 4 tuần tiến hành bảo quản, mẫu TN3 có điểm cảm quan cao nhất là 16,5, thuộc mức chất lượng khá. Cam có độ tươi, vỏ quả căng bóng, vị ngọt giảm nhẹ, quả mềm hơn và vẫn giữ được hương cam tự nhiên. Bên cạnh đó, quả cam ở mẫu đối chứng TN1 và mẫu TN2 có điểm cảm quan lần lượt là 2,3 và 3,6 xếp ở mức chất lượng loại hỏng, tuy nhiên tổng điểm của mẫu TN2 cao hơn mẫu TN1. Ở 2 mẫu này, các chỉ tiêu bao gồm cả hình thức bên ngoài, trạng thái thịt quả, mùi và vị của cam giảm nhanh, màu sắc vỏ quả thay đổi, độ tươi giảm nhiều, vỏ quả nhăn nheo, thịt quả mềm hơn, mùi và vị không còn thơm ngon.

Bảng 2. Điểm đánh giá cảm quan qua các thí nghiệm sau 4 tuần bảo quản.

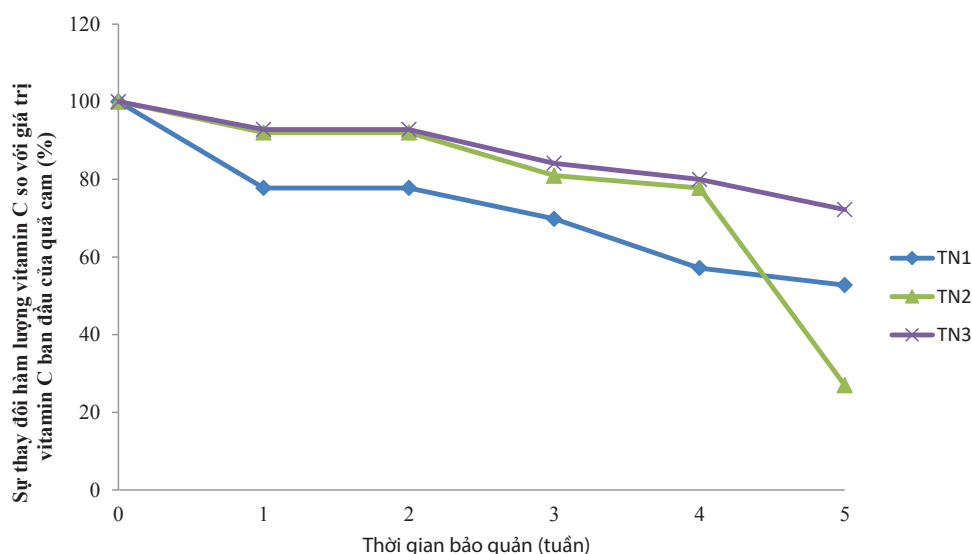
Chỉ tiêu đánh giá	Điểm đánh giá		
	TN1	TN2	TN3
Hình thức quả bên ngoài	1,4	1,7	5,5
Vị	0,2	0,8	4
Trạng thái thịt quả	0,4	0,6	3,8
Mùi	0,2	0,5	3,2
Tổng điểm	2,2	3,6	16,5
Mức chất lượng	Hỏng	Hỏng	Khá

Như vậy, có thể thấy mẫu TN3 có kết quả cảm quan tốt, A.F.S. Darvishi và cs (2012) [14] nghiên cứu trên dâu ‘Kurdistan’ cũng có kết quả tương tự. Mẫu dâu được chiếu tia UV với liều lượng 0,50 kJ/m² và bảo quản ở 1-5°C trong 7 ngày được chấm điểm cao hơn và có chất lượng cảm quan tốt hơn so với liều lượng 0,25 kJ/m² và mẫu đối chứng.

Tia UV thực sự có tác dụng duy trì độ cứng, màu sắc và hàm lượng đường trong quả. Một số nghiên cứu trên dâu, đào, táo đã cho thấy độ cứng cao hơn khi được xử lý bằng tia UV [15]. Đối với cà chua được xử lý bằng tia UV, J. Bu và cs (2013) [13] đã lưu ý rằng, thành tế bào và lớp giữa của quả được xử lý bằng UV-C vẫn được sắp xếp dày đặc, trong khi thành tế bào của quả không được chiếu xạ đã co và tách ra khỏi màng sinh chất. Ngoài ra, UV-C được chứng minh là có tác dụng hạn chế đáng kể các hoạt động của cellulase, polygalacturonase và pectinmethylesterase - các enzyme làm suy giảm thành tế bào quan trọng, dẫn đến khả năng giữ độ cứng cao hơn.

3.4. Hàm lượng vitamin C của quả cam đường Canh

Hàm lượng vitamin C rất dễ bị hao hụt và sẽ hao hụt nhiều sau thu hái và trong quá trình bảo quản. Tại hình 3, hàm lượng vitamin C trong quả cam được đo và ghi lại trong quá trình bảo quản.



Hình 3. Sự thay đổi hàm lượng vitamin C tại các thời điểm bảo quản so với hàm lượng vitamin C ban đầu của các mẫu cam đường Canh ở các thí nghiệm khác nhau. TN1: bảo quản quả cam ở điều kiện phòng; TN2: cam được bảo quản ở nhiệt độ 4°C; TN3: cam được chiếu tia UV 30 phút, sau đó bảo quản lạnh ở nhiệt độ 4°C.

Từ kết quả hình 3, hàm lượng vitamin C đã thay đổi theo hướng giảm dần tại các TN bảo quản theo thời gian so với lúc bắt đầu quá trình bảo quản. Việc quả cam vẫn tiếp tục hô hấp trong quá trình bảo quản sẽ làm giảm lượng chất trong quả, trong đó có vitamin C. Ngoài ra, vitamin C còn có thể bị oxy hóa bởi oxy trong không khí và ánh sáng. Tại thời điểm sau 4 tuần, mẫu TN1 có hàm lượng vitamin C giảm nhiều nhất, tiếp theo là mẫu TN2, sau đó hàm lượng vitamin C giảm ít nhất ở mẫu TN3. Cụ thể, sau 4 tuần bảo quản, thí nghiệm đối chứng TN1 có hàm lượng vitamin C giảm còn 57,14% so với lượng vitamin C ban đầu, ở thí nghiệm TN2 còn 77,78 và ở thí nghiệm TN3 là 79,98%. Tuy nhiên, sau 5 tuần, hàm lượng vitamin C ở mẫu TN2 giảm mạnh chỉ còn 26,98%, trong khi hàm lượng vitamin C ở mẫu TN1 và TN3 lần lượt là 52,78% và 72,22% so với lượng vitamin C ban đầu của quả. Hiện tượng này có thể giải thích là do hàm lượng khí ethylene được sinh ra trong quá trình bảo quản mẫu TN2 trong tủ lạnh. Khí ethylene có thể thúc đẩy hoạt động trao đổi chất và quá trình oxy hóa, dẫn đến sự phân hủy nhanh chóng của vitamin C. Như vậy, mẫu TN3 giữ được tỷ lệ vitamin C cao nhất trong suốt quá trình bảo quản. Việc xử lý bằng tia UV kết hợp với bảo quản lạnh đã giúp giữ được hàm lượng vitamin C của quả tốt nhất. Điều này có thể là do tia UV đã ức chế sự hô hấp và sản sinh khí ethylene làm chậm các quá trình sinh hóa của quả. Ngoài ra, tia UV còn có khả năng tăng cường các hợp chất chống oxy

hóa như flavonoids và phenolic, đồng thời tăng cường hoạt tính chống oxy hóa. Nghiên cứu của L. Cai và cs (2012) [16] trên cà chua xanh cho thấy những mẫu được tiếp xúc với tia UV-C ở mức 4 và 8 kJ/m², sau đó bảo quản ở 14°C và độ ẩm 95% làm tăng tổng hàm lượng phenolic trong quả lên lần lượt là 21,2% và 20,2%. Đồng thời, các liều chiếu xạ này cũng thúc đẩy sự tích tụ tổng số flavonoids và tăng hoạt động chống oxy hóa của quả.

4. Kết luận

Cam đường Canh được xử lý bằng tia UV (254 nm) trong thời gian 30 phút (20,6 kJ/m²) kết hợp với bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C có tác dụng tích cực đối với sự thay đổi các chỉ tiêu vật lý và sinh hóa của quả. Phương pháp này có tác dụng làm giảm sự giảm khối lượng tự nhiên, giảm tỷ lệ thối hỏng, đảm bảo chất lượng cảm quan bao gồm hình thức quả bên ngoài, trạng thái bên trong, mùi và vị, hạn chế được sự biến đổi hàm lượng vitamin C. Với bước đầu sử dụng tia UV kết hợp với nhiệt độ thấp nhằm nâng cao hiệu quả bảo quản của cam, chúng tôi mong muốn mở ra những nghiên cứu sâu hơn và ứng dụng được trong thực tế với số lượng lớn cam Canh, từ đó, có thể đóng góp vào sự phát triển của ngành nông nghiệp, đồng thời hỗ trợ người nông dân trong việc duy trì và nâng cao giá trị của sản phẩm cam Canh trên thị trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] National Center for Agricultural Promotion (2022), *Current Status and Development Orientation of Fruit Trees in The Midland and Mountainous Provinces of The Northern Region*, 106pp (in Vietnamese).
- [2] B.T.L.T. Bui (2021), “Research on the production of composite Fibroin preparations from silkworm cocoons for the preservation of Canh oranges”, *Journal of Physical, Chemical and Biological Analysis*, **26(4A)**, pp.180-185 (in Vietnamese).
- [3] H. Oktarina, D.R. Adithia, T. Chamzurni (2022) “Isolation and identification of endophytic fungi from mandarin orange (*Citrus reticulata* L.)”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **951(1)**, DOI: 10.1088/1755-1315/951/1/012052.
- [4] C. Eckert, W. Xu, W. Xiong, et al. (2014), “Ethylene-forming enzyme and bioethylene production”, *Biotechnol Biofuels*, **7**, pp.1-11, DOI: 10.1186/1754-6834-7-33.
- [5] L.H. Nguyen, D.A. Dinh, L.A.P. Thi, et al. (2023), “Advances and perspectives of nanomaterials for photocatalytic degradation of biological ethylene toward the postharvest improvement of agricultural products”, *Environmental Science and Pollution Research*, pp.1-21, DOI: 10.1007/s11356-023-31524-2.
- [6] O.J. Ajibola (2020), “An overview of irradiation as a food preservation technique”, *Novel Research in Microbiology Journal*, **4(3)**, pp.779-789, DOI: 10.21608/nrmj.2020.95321.
- [7] A.A.N. Gunny, S.C.B. Gopinath, A. Ali, et al. (2024). “Challenges of postharvest water loss in fruits: Mechanisms, influencing factors, and effective control strategies - A comprehensive review”, *Journal of Agriculture and Food Research*, **17**, DOI: 10.1016/j.jafr.2024.101249.
- [8] M. Baka, J. Mercier, R. Corcuff, et al. (1999), “Photochemical treatment to improve storability of fresh strawberries”, *Journal of Food Science*, **64(6)**, pp.1068-1072, DOI: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb12284.x.
- [9] P.P. Veazie, J.K. Collins, L. Howard, (2008) “Blueberry fruit response to postharvest application of ultraviolet radiation”, *Postharvest Biology and Technology*, **47(3)**, pp.280-285, DOI: 10.1016/j.postharvbio.2007.08.002.
- [10] S. Mukhopadhyay, D.O. Ukuku, V. Juneja, et al. (2014), “Effects of UV-C treatment on inactivation of *Salmonella enterica* and *Escherichia coli* O157:H7 on grape tomato surface and stem scars, microbial loads, and quality”, *Food Control*, **44**, pp.110-117, DOI: 10.1016/j.foodcont.2014.03.027.
- [11] C. Stevens, V.A. Khan, J.Y. Lu, et al. (1998), “The germicidal and hormetic effects of UV-C light on reducing brown rot disease and yeast microflora of peaches”, *Crop Protection*, **17(1)**, pp.75-84, DOI: 10.1016/S0261-2194(98)80015-X.
- [12] J. Severo, A. Tiecher, J. Pirrello, et al. (2015), “UV-C radiation modifies the ripening and accumulation of ethylene response factor (ERF) transcripts in tomato fruit”, *Postharvest Biology and Technology*, **102**, pp.9-16, DOI: 10.1016/j.postharvbio.2015.02.001.
- [13] J. Bu, Y. Yu, G. Aisikaer, et al. (2013), “Postharvest UV-C irradiation inhibits the production of ethylene and the activity of cell wall-degrading enzymes during softening of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) fruit”, *Postharvest Biology and Technology*, **86**, pp.337-345, DOI: 10.1016/j.postharvbio.2013.07.026.
- [14] A.F.S. Darvishi, K. Davari (2012), “Keeping quality of use of fresh ‘Kurdistan’ strawberry by UV-C radiation”, *World Applied Sciences Journal*, **17(7)**, pp.826-831.
- [15] M. Darré, L.C. Zevallos, A.R. Vicente, et al. (2022), “Postharvest ultraviolet radiation in fruit and vegetables: Applications and factors modulating its efficacy on bioactive compounds and microbial growth”, *Foods*, **11(5)**, DOI: 10.3390/foods11050653.
- [16] L. Cai, L.C. Hong, T.J. Ying, et al. (2012), “Effect of postharvest UV-C irradiation on phenolic compound content and antioxidant activity of tomato fruit during storage”, *Journal of Integrative Agriculture*, **11(1)**, pp.159-165, DOI: 10.1016/S1671-2927(12)60794-9.

Sự biến đổi sau 10 năm của amoni trong nước ngầm ở khu vực đông nam Hà Nội

Vũ Thị Duyên^{1,2}, Phạm Thị Kim Trang¹, Nguyễn Thanh Đàm¹, Phạm Hùng Việt^{1*}, Lenny H.E. Winkel^{3,4}, Benjamin C. Bostick⁵

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Phân tích Phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn Thực phẩm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Công nghệ Liên bang Thụy Sĩ (ETH Zurich), 8092 Zurich, Thụy Sĩ

⁴Viện Nghiên cứu Nước Liên bang Thụy Sĩ, 8600 Dübendorf, Thụy Sĩ

⁵Đài quan sát Trái đất Lamont - Doherty, Đại học Columbia, Palisades, 10964 New York, Hoa Kỳ

Ngày nhận bài 12/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 8/10/2024; ngày chấp nhận đăng 14/10/2024

Tóm tắt:

Nước ngầm tại Hà Nội, trong đó đặc biệt là khu vực phía nam đã được báo cáo có chứa hàm lượng amoni (NH_4^+) cao trong gần 30 năm qua, nhưng hiểu biết về sự biến đổi theo thời gian của amoni trong nước ngầm tại Hà Nội vẫn còn hạn chế. Trong nghiên cứu này, nước ngầm từ 44 giếng khoan hộ dân ở khu vực phía đông nam Hà Nội từ nghiên cứu trước đó (năm 2013) được tái thu thập và phân tích nhằm tìm hiểu sự biến đổi theo thời gian của amoni trong nước ngầm sau 10 năm. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, amoni phân bố không đều theo không gian, phía bờ phải sông Hồng có nồng độ amoni cao hơn so với bờ trái. Trong số các giếng khảo sát, amoni trong khoảng 57% số giếng có xu hướng giảm và 23% số giếng có xu hướng tăng sau 10 năm. Các giếng có xu hướng gia tăng amoni cũng tập trung chủ yếu ở phía bờ phải sông Hồng. Điều này phần nào cho thấy tác động của quá trình khai thác nước tập trung đến chất lượng nước ngầm ở Hà Nội. Tuy nhiên, do những hạn chế nhất định nên để có bằng chứng xác thực và tin cậy hơn cho cơ chế đằng sau sự biến đổi này thì các nghiên cứu về ảnh hưởng của quá trình khai thác nước tập trung đến chất lượng nước ngầm tại Hà Nội vẫn cần được tiếp tục khảo sát và mở rộng quy mô nghiên cứu.

Từ khóa: amoni, biến đổi theo thời gian, đông nam Hà Nội, nước ngầm.

Chỉ số phân loại: 1.4, 1.5, 2.7

Decadal variation of ammonium in groundwater in southeast Hanoi

Thi Duyen Vu^{1,2}, Thi Kim Trang Pham¹, Thanh Dam Nguyen¹, Hung Viet Pham^{1*}, Lenny H.E. Winkel^{3,4}, Benjamin C. Bostick⁵

¹Key laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control, VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Swiss Federal Institute of Technology (ETH Zurich), 8092 Zurich, Switzerland

⁴Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 8600 Dübendorf, Switzerland

⁵Lamont - Doherty Earth Observation, Columbia University, Palisades, 10964 New York, United States of America

Received 12 September 2024; revised 8 October 2024; accepted 14 October 2024

Abstract:

Groundwater in Hanoi, particularly in the southern area, has been reported to contain high levels of ammonium (NH_4^+) for nearly 30 years, but understanding of the temporal variation of ammonium in Hanoi's groundwater remains limited. In this study, groundwater samples from 44 household wells in the southeastern area of Hanoi, which were studied in the past (in 2013), were re-collected and investigated about the changes in ammonium levels over 10 years. The results revealed a spatially heterogeneous distribution of ammonium, with higher concentrations observed on the right side of the Red river. Among the surveyed wells, concentrations of ammonium in about 57% of the wells tended to decrease, while 23% showed an increasing trend over the past decade. Once again, the wells with a growing trend are predominantly located on the right side of the Red river, where groundwater continues to be exploited for domestic purposes. These findings suggested that the impact of excessive groundwater abstraction in Hanoi may deteriorate groundwater quality. However, due to certain limitations in this study, further research is needed to elucidate the mechanisms behind these changes and to understand better the impact of groundwater abstraction on the temporal variation of groundwater quality in Hanoi.

Keywords: ammonium, groundwater, southeast Hanoi, temporal variation.

Classification numbers: 1.4, 1.5, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: vietph@vnu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Amoni (NH_4^+) là một trong những chất dinh dưỡng vô cơ đa lượng quan trọng trong hệ sinh thái dưới nước, đóng vai trò là nguồn nitơ cố định có tính khả dụng sinh học cao cho sinh - thực vật phù du. Amoni có thể đi vào môi trường nước thông qua con đường tự nhiên do phân hủy kỵ khí các vật chất hữu cơ bởi vi sinh vật và do ảnh hưởng từ các hoạt động của con người như nước thải công - nông nghiệp, đô thị, nước rỉ rác... [1]. Trong môi trường nước, amoni có thể chuyển đổi thành các dạng nitơ khác thông qua các quá trình sinh - hóa học khác nhau [2, 3]. Nồng độ amoni trong nước tự nhiên có thể biến đổi trong khoảng rộng, từ vài đến hàng trăm mmol/l. Nồng độ amoni trong nước mặt không bị ô nhiễm có thể đạt tới vài mmol/l hoặc trong một vài trường hợp như nước biển thì nồng độ amoni có thể rất thấp, chỉ vài nmol/l. Amoni trong nước thải đô thị và công nghiệp có thể cao tới vài trăm mmol/l [3, 4].

Mặc dù amoni không ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe như các dạng nitơ khác và Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) cũng chưa đưa ra bất kỳ hướng dẫn nào dựa trên sức khỏe về amoni trong nước uống vì nồng độ thường thấp hơn mức gây lo ngại cho sức khỏe, nhưng với nồng độ cao thì nó lại là một trong những chất gây ô nhiễm nguồn nước [5, 6]. Lượng amoni dư thừa đưa vào nước mặt có thể kích thích quá trình sản sinh nhanh chóng của quần thể sinh - thực vật phù du, làm cạn kiệt oxy trong nước và gây ra hiện tượng phú dưỡng và có thể trở thành mối đe dọa đối với hệ sinh thái dưới nước [1]. Đối với nguồn nước dùng cho sinh hoạt thì sự có mặt với nồng độ cao của amoni có thể làm giảm hiệu quả xử lý nước do giảm hiệu quả khử trùng bằng clo và tăng mức tiêu thụ clo, dễ dẫn đến hình thành nitrit và thay đổi về mùi vị [2, 6, 7].

Đối với nước ngầm, amoni là một trong những chất gây ô nhiễm phổ biến và có thể bắt nguồn từ nguyên nhân tự nhiên là kết quả của quá trình phân hủy kỵ khí vật chất hữu cơ hoặc do con người như sự xâm nhập amoni từ các nguồn nước thải công - nông nghiệp, nước thải sinh hoạt và nước rỉ rác... [4, 8]. Sự có mặt với nồng độ cao của amoni trong hệ thống tầng chứa nước có thể dẫn đến sụt giảm chất lượng nước ngầm, hạn chế khả năng sử dụng nước, nó có thể tác động đến tương tác nước - đá, là nguồn cung cấp nitơ đáng kể cho nước mặt [4]. Ngoài ra, hàm lượng amoni cao thường chỉ thị cho môi trường khư trong nước ngầm và môi trường khư này lại là điều kiện thuận lợi cho việc hòa tan nhiều chất gây ô nhiễm khác từ trầm tích ra nước ngầm như asen, sắt, mangan... [9].

Tại Hà Nội, nước ngầm đã được khai thác tập trung trong các nhà máy xử lý nước ngầm kể từ năm 1909 và tốc

độ đô thị hóa nhanh chóng làm cho nhu cầu sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt ngày càng tăng [10]. Mặc dù hiện nay nước mặt từ sông Hồng và sông Đuống đã được khai thác lại, nhưng cho tới năm 2017 thì tổng lượng nước ngầm khai thác vẫn đạt hơn 1 triệu m^3 /ngày và chiếm khoảng 70% tổng lượng nước khai thác cho cấp nước sinh hoạt trên toàn Thành phố [11, 12]. Việc khai thác nước ngầm tập trung từ hơn 100 năm nay tại Hà Nội đã dẫn đến việc mực nước ngầm bị sụt giảm, làm tăng nguy cơ ô nhiễm các hệ thống tầng chứa nước và gây sụt lún đất.

Nước ngầm một số khu vực tại Hà Nội, điển hình là khu vực phía nam được báo cáo bị ô nhiễm bởi sắt, mangan, amoni và đặc biệt là asen [10, 13, 14]. Mặc dù hiện trạng ô nhiễm trong các tầng chứa nước tại Hà Nội đã được báo cáo suốt nhiều thập kỷ qua, nhưng sự biến thiên về chất lượng nước ngầm nói chung và đặc biệt là sự thăng giáng theo thời gian của các chất ô nhiễm trong nước ngầm, dưới tác động của đô thị hóa và khai thác nước ngầm tầng sâu quá mức, vẫn là vấn đề đáng được quan tâm. Câu trả lời cho xu hướng biến đổi chất ô nhiễm trong nước ngầm theo thời gian có thể giúp ích trong công tác quản lý, khai thác và xử lý các chất ô nhiễm nước ngầm một cách hiệu quả và bền vững hơn.

Báo cáo của M. Berg và cs (2008) [13] cho thấy, từ năm 1993 đến năm 2001, nước ngầm tầng sâu ở Hà Nội có xu hướng gia tăng hàm lượng amoni. Đồng thời, nhiều nơi có nồng độ amoni vượt quá 10 mg/l và đặc biệt cao trong khu vực có lớp than bùn dày. Ngoài ra, nghiên cứu của J. Norrman và cs (2015) [5] trên bãi giếng sát bờ sông tại Nam Dư, Hoàng Mai, Hà Nội cho thấy, nồng độ amoni trung bình trong nước ngầm tầng Holocene và Pleistocene lần lượt là 18 và 12,2 mg/l.

Những nghiên cứu trên cho thấy, nước ngầm tại Hà Nội có chứa hàm lượng từ cao đến rất cao của amoni. Hiện tại, khi mà nước ngầm vẫn là nguồn cung chính cho các nhà máy xử lý nước sinh hoạt cho người dân toàn Thành phố thì việc amoni có mặt với nồng độ cao trong cả hai tầng chứa nước đã trở thành một thách thức nghiêm trọng. Do sự có mặt của amoni có thể ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nước cũng như có khả năng chuyển hóa thành dạng nitơ khác có độc tính cao hơn. Đồng thời, dưới tác động khai thác nước ngầm tập trung trong hơn một thế kỷ qua thì việc nghiên cứu về sự biến động theo thời gian của chất lượng nước ngầm nói chung và ô nhiễm amoni nói riêng là rất cần thiết và có ý nghĩa đặc biệt quan trọng. Sự biến đổi amoni theo thời gian cũng sẽ phần nào cung cấp dấu hiệu cảnh báo cho các chất ô nhiễm đồng hành khác. Ngoài ra, việc theo dõi và khảo sát amoni theo thời gian còn giúp các nhà máy xử lý nước lựa chọn phương án phù hợp để loại bỏ amoni trong quy trình làm sạch nước một cách hiệu quả hơn hoặc giúp dự đoán xu

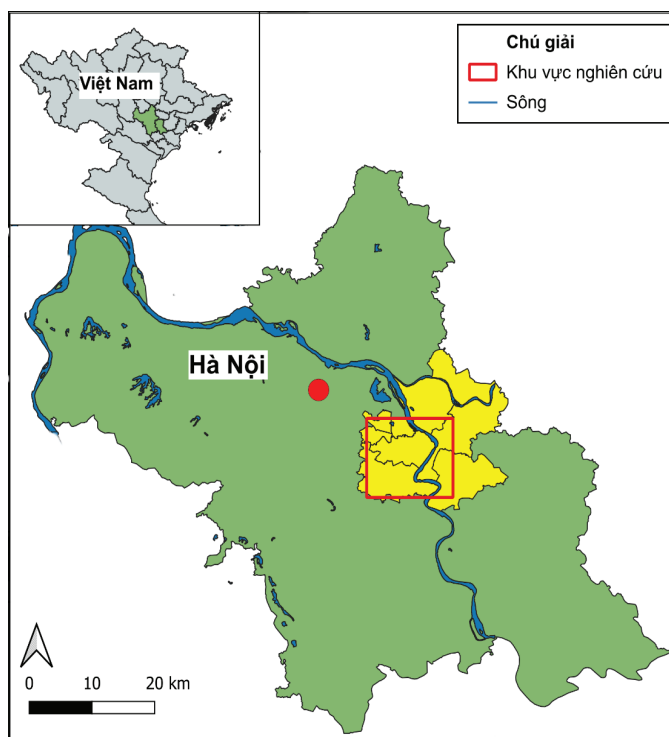
hướng biến động của amoni nhằm tìm nguồn cung cấp nước sinh hoạt an toàn hơn. Đồng thời, biết được xu hướng biến động theo thời gian của chất lượng nước ngầm nói chung hay amoni nói riêng có thể giúp cung cấp thêm cơ sở dữ liệu cho công tác quản lý và khai thác nước ngầm bền vững hơn.

Do đó, để tìm hiểu sự thay đổi nồng độ amoni trong nước ngầm sau thời gian 10 năm, nghiên cứu này sẽ thu thập và phân tích lại amoni trong nước ngầm từ 44 giếng khoan hộ dân trong một dự án trước đó (năm 2013-2014) tại vùng đông nam Hà Nội [14].

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Khu vực nghiên cứu

Điểm lấy mẫu là các giếng của hộ dân ở hai phía sông Hồng (hình 1) trên một vùng có diện tích khoảng 200 km² về phía đông nam Hà Nội, trải rộng trên địa bàn của 7 quận/huyện, bao gồm: Đống Đa, Thanh Trì, Thanh Xuân, Hoàng Mai, Long Biên, Gia Lâm (TP Hà Nội) và Văn Giang (Hưng Yên).



Hình 1. Khu vực nghiên cứu.

Khu vực phía nam Hà Nội nói chung là nơi tập trung đông dân cư, địa hình thấp trũng, thỉnh thoảng xảy ra lụt lội vào mùa mưa, có hệ thống sông - ngòi, kênh - mương và ao hồ dày đặc. Các nhà máy khai thác nước ngầm dùng cho cấp nước sinh hoạt được vận hành từ lâu và hiện vẫn còn hoạt động như Nhà máy nước Pháp Vân, Nam Dư, Tương Mai, Hạ Đình...

Địa chất khu vực được đặc trưng bởi trầm tích Kỷ Đệ Tứ có độ dày thay đổi từ khoảng 50 đến 90 m với cấu trúc địa chất phức tạp. Hệ thống tầng chứa nước sâu phía dưới được đặc trưng bởi các trầm tích lắng đọng trong thời kỳ Pleistocene (tầng chứa nước Pleistocene), có thành phần đá sỏi cứng, màu nâu vàng biểu thị cho các điều kiện oxy hóa sau lắng đọng. Các trầm tích tạo thành tầng chứa nước phía trên được lắng đọng trong thời kỳ Holocene (tầng chứa nước Holocene) với đặc trưng bởi các lớp cát xen kẽ sét và bùn sét, có chứa than bùn và tàn tích thực vật [5]. Hai tầng chứa nước thường được phân tách bởi lớp trầm tích ít thấm nước. Tuy nhiên, do sự thay đổi hình thái sông tự nhiên, các tầng chứa nước không được tách biệt hoàn toàn, một số vị trí được kết nối thông qua thấu kính cát. Nước sông là nguồn chủ yếu bổ cập vào các tầng chứa nước Holocene và Pleistocene dọc theo sông Hồng trong một vùng rộng khoảng 5 km. Đối với tầng chứa nước Pleistocene xa hơn thì nước chủ yếu được bổ sung thông qua quá trình thấm thấu theo chiều dọc từ tầng chứa nước Holocene [5, 13].

2.2. Lấy và phân tích mẫu

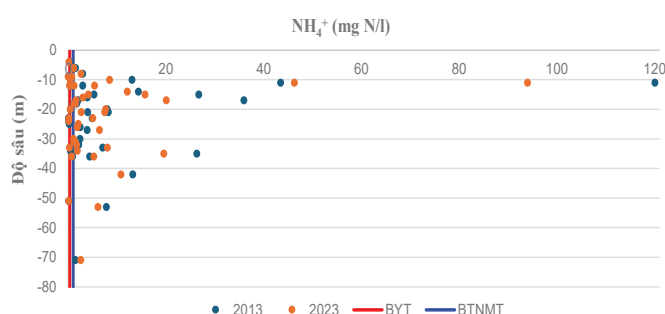
Nước ngầm từ 44 giếng khoan trong tổng số 137 giếng hộ dân có độ sâu trong khoảng 4-71 m (so với mực nước biển) đã được thu thập lại từ tháng 2 đến tháng 4/2023 (93 giếng khoan còn lại đã bị phá bỏ). Trong đó, có 19 mẫu nước ngầm được lấy từ các giếng khoan thuộc bờ trái sông Hồng và 25 mẫu được lấy từ các giếng khoan thuộc bờ phải sông Hồng.

Mẫu nước ngầm được lấy sau khi đã bơm bỏ phần nước đọng trong giếng khoảng 5-15 phút và các thông số hiện trường pH, oxy hòa tan (DO), độ dẫn điện (EC) và thế oxy hóa khử (Eh) đạt ổn định (thiết bị cầm tay HQ 40d, Hach). Mẫu sau đó được lọc qua màng lọc cellulose acetate (CA) 0,45 µm vào lọ nhựa polyethylene (PE) và bảo quản bằng acid H₂SO₄ 1:1 (v/v) tới pH<2 cho phân tích amoni. Lọ mẫu sau đó được giữ lạnh ngoài hiện trường với đá gel và ở 4°C trong phòng thí nghiệm cho phân tích tiếp theo.

Amoni sau đó được phân tích bằng phương pháp salicylate [15], phức chất hình thành được đo tại bước sóng 690 nm trên thiết bị UV 1800, Shimadzu.

3. Kết quả và bàn luận

Kết quả cho thấy, nồng độ amoni trong nước ngầm thay đổi trong khoảng rộng từ <0,2 đến 120 mg N/l (trung bình 8,66 mgN/l) và <0,2 đến 94 mg N/l (trung bình 7,16 mg/l) tương ứng trong 2 năm 2013 và 2023. Độ sâu các giếng lấy mẫu nằm trong khoảng 4-71 m, chủ yếu (khoảng 73%) tập trung trong khoảng 10-36 m so với mực nước biển, tuy nhiên amoni trong nước ngầm phân bố không đồng đều theo độ sâu (hình 2).



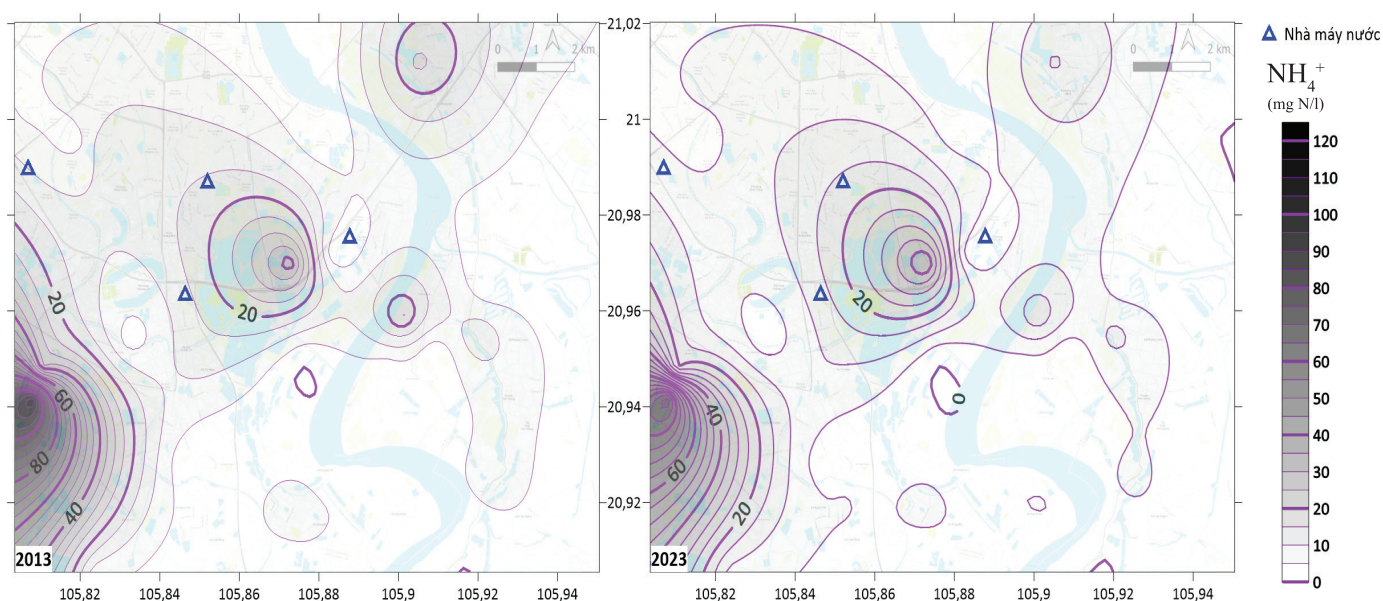
Hình 2. Phân bố nồng độ amoni trong nước ngầm khu vực nghiên cứu theo độ sâu.

Mặc dù WHO chưa đưa ra bất kỳ hướng dẫn nào về sức khỏe liên quan đến amoni trong nước uống, nhưng tại Việt Nam, giới hạn hàm lượng tổng amoni (NH_4^+) và amoniac (NH_3) trong nước sinh hoạt được quy định bởi Bộ Y tế là 0,3 mg N/l [16] và quy định trong nước ngầm là 1 mg/l theo Bộ Tài Nguyên và Môi trường [17]. Vậy, nếu theo quy định của Bộ Y tế thì năm 2013, có tới hơn 88% số giếng (39 trong tổng số 44 giếng) và 84% số giếng (37 trên tổng số 44 giếng) trong năm 2023 vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Trong số đó, khoảng 20% số mẫu (9 trên tổng số 44 mẫu) có nồng độ amoni trong khoảng 0,3-1 mg N/l; 16% số mẫu (7 trên tổng số 44 mẫu) có nồng độ amoni cao hơn 10 mg N/l; còn lại có tới một nửa (50%) số mẫu có nồng độ amoni trong khoảng 1-10 mg N/l, cao hơn tiêu chuẩn cho phép từ 3 đến 30 lần. Nếu xét theo tiêu chuẩn của Bộ Tài Nguyên và Môi trường thì nước ngầm tại đây vẫn chiếm hơn 63 và 70% số giếng vượt quá tiêu chuẩn tương ứng trong năm 2013 và 2023. Qua đó cho thấy, nước ngầm khu vực này bị ô nhiễm

với nồng độ cao đến rất cao của amoni trong cả 2 năm 2013, 2023 và hầu hết nước ngầm tại đây không phù hợp cho mục đích sinh hoạt. Đồng thời, điều này cũng chỉ ra rằng, việc xử lý và loại bỏ amoni là điều cần được lưu ý nếu nước ngầm tại đây được khai thác làm nước cấp sinh hoạt.

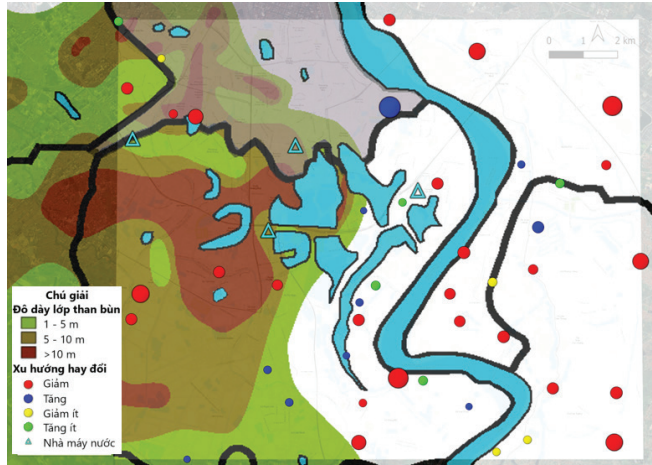
Kết quả nghiên cứu cho thấy, amoni trong nước ngầm phân bố không đều theo không gian trong cả 2 năm 2013 và 2023, nước ngầm tại bờ phải sông Hồng như khu vực huyện Hoàng Mai và Thanh Trì có nồng độ amoni cao hơn so với phía bờ trái sông Hồng như huyện Gia Lâm và Văn Giang (hình 3). Các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng, phía bờ phải sông Hồng có nồng độ amoni cao và trầm tích khu vực phía nam Hà Nội có nơi có chứa lớp than bùn dày tới 10 m [13] và nguồn gốc cho sự có mặt với nồng độ rất cao của amoni trong nước ngầm tại đây là thông qua quá trình phân hủy vật chất hữu cơ tự nhiên có chứa nitơ từ lớp than bùn này [5, 13]. Điều này cho thấy, kết quả phân tích là phù hợp với các nghiên cứu trước đây, theo đó, các giếng có nồng độ amoni cao chủ yếu nằm trong khu vực có lớp than bùn.

Đối với sự biến thiên trong thời gian 10 năm của amoni trong nước ngầm, kết quả nghiên cứu cho thấy, do khoảng không đảm bảo đo của phương pháp nên những mẫu có sự thay đổi dưới 5% và các mẫu có nồng độ amoni nhỏ hơn giới hạn định lượng là 0,2 mg N/l được coi là ít thay đổi. Theo đó, trong tổng số 44 mẫu thì có 9 mẫu là ít thay đổi và chiếm khoảng 20% tổng số mẫu. Trong số các mẫu có sự thay đổi được coi là đáng kể của amoni theo thời gian thì có khoảng 23% (10 trên tổng số 44 mẫu) số mẫu có xu hướng tăng sau 10 năm với sự thay đổi trong khoảng 6,5-805%



Hình 3. Phân bố amoni theo không gian trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu.

và phần lớn các giếng này đều nằm ở phía bờ phải sông Hồng. Ở xu hướng ngược lại, có tới khoảng 57% số giếng có xu hướng giảm nồng độ amoni sau 10 năm. Tỷ lệ thay đổi amoni trong các mẫu này nằm trong khoảng 9-53% và phân bố đều 2 bên bờ sông (hình 4).



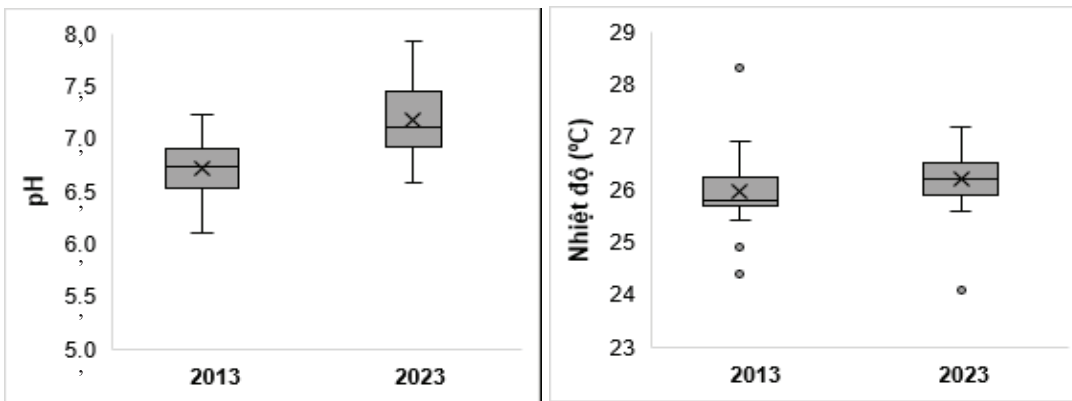
Hình 4. Xu hướng thay đổi về nồng độ amoni trong nước ngầm ở các giếng khảo sát. Kích thước các điểm được biểu diễn dựa theo tỷ lệ thay đổi nồng độ amoni. Lớp bản đồ than bùn được tham khảo và bổ sung từ M. Berg và cs (2008) [13].

Một vài nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, amoni (NH_4^+) có thể bị deproton hóa thành amoniac (NH_3) trong điều kiện pH trên 6 và amoniac hình thành có thể bị khử khí đặc biệt trong điều kiện nhiệt độ nước 19-27°C [5]. Đồng thời, nhiều nghiên cứu khác cũng cho thấy sự hình thành methane trong tầng chứa nước có điều kiện khử và nếu methane có mặt trong nước với áp suất riêng phần cao cũng có thể dẫn đến sự khử khí trong các tầng chứa nước [5, 18]. Trong nghiên cứu này, giá trị trung bình trong 2 năm 2013 và 2023 có xu hướng tăng trong nước ngầm của pH là 6,71 và 7,18 và giá trị nhiệt độ là 25,96 và 26,19°C trong nước ngầm có thể đã kích thích quá trình chuyển amoni thành amoniac (hình 5). Đồng thời, từ số liệu chưa công bố của chúng tôi cũng cho

thấy, nước ngầm tại khu vực này có chứa nồng độ methane tương đối cao trong khoảng <0,13 đến 48 mg/l (trung bình 5,49 mg/l). Sự xuất hiện cả 2 yếu tố này trong nước ngầm khu vực nghiên cứu cho thấy rằng, khả năng amoni có thể bị deproton hóa và bị khử khí cùng với methane, từ đó dẫn đến giảm nồng độ amoni trong nước. Hơn nữa, do điều kiện địa chất phức tạp của khu vực và sự liên kết của tầng chứa nước Holocene và Pleistocene thông qua thấu kính cát có thể làm cho nước ngầm từ tầng Holocene bổ cập vào tầng Pleistocene do tác động của khai thác nước tập trung. Điều này có thể gián tiếp làm dịch chuyển các chất ô nhiễm từ tầng Holocene xuống tầng Pleistocene, đồng thời làm cho amoni trong nước ngầm tầng nông giảm xuống [13].

Mặc dù gần 57% số giếng thể hiện xu hướng giảm nồng độ amoni trong nước ngầm nhưng vẫn xuất hiện xu hướng gia tăng ở một vài giếng ngay gần đó. Các giếng có xu hướng giảm này tập trung chủ yếu ở phía bờ phải sông Hồng và phân bố dọc gần bờ sông và phía ngoài rìa của lớp than bùn (hình 4). Các nghiên cứu trước đó về nguồn nước bổ cập đã chỉ ra rằng, nước ngầm tầng chứa nước khu vực Hà Nội, đặc biệt khu vực nội thành, được bổ sung từ nguồn chính là nước sông, nước bề mặt từ ao, hồ, mương, nước mưa cũng là nguồn bổ sung khác cho khu vực này [5, 19]. Quá trình khai thác nước tập trung dẫn đến sụt giảm mực nước ngầm ở Hà Nội đồng thời có thể kéo theo các nguồn chất ô nhiễm vào tầng chứa nước. Trong đó, sự xâm nhập của nguồn carbon hữu cơ hòa tan có thể làm tăng nồng độ các sản phẩm khử như amoni và methane trong nước ngầm tại nơi này. Sự phân bố các giếng có thể hiện sự gia tăng ô nhiễm amoni bên phía bờ phải sông Hồng cũng đã phần nào cho thấy tác động của quá trình khai thác nước tập trung đến chất lượng nước ngầm. Do đó, việc tiếp tục khai thác nước ngầm với tốc độ như hiện nay cần được xem xét để có phương án khai thác và xử lý amoni phù hợp và hiệu quả nhất trong tương lai.

Mặc dù phần lớn các mẫu nước ngầm nghiên cứu cho thấy xu hướng giảm theo thời gian, tuy nhiên do hạn chế về mặt số lượng mẫu nên để có thêm các bằng chứng xác thực và tin cậy hơn thì việc mở rộng phạm vi điều tra là cần thiết. Do đó, các khảo sát tiếp theo vẫn cần tập trung tìm hiểu cơ chế và xu hướng ảnh hưởng của việc khai thác nước quá mức đến sự biến đổi theo thời gian trong chất lượng nước ngầm tại Hà Nội.



Hình 5. Giá trị pH và nhiệt độ của nước ngầm khu vực nghiên cứu trong hai năm 2013 và 2023.

4. Kết luận

Amoni có mặt với hàm lượng cao trong nước ngầm khu vực phía đông nam Hà Nội cho thấy, nước ngầm tại đây không phù hợp cho mục đích sinh hoạt. Ngoài hàm lượng cao thì amoni trong nước ngầm phân bố không đều theo cả không gian và độ sâu. Tuy nhiên, trong năm 2013 và 2023 nghiên cứu đều cho thấy nước ngầm phía bờ phải sông Hồng ô nhiễm nặng hơn so với phía bờ trái. Điều này phần nào cho thấy ảnh hưởng của khai thác nước tập trung đến chất lượng nước ngầm nói chung và amoni nói riêng. Do đó, các nhà máy khai thác và xử lý nước ngầm cho sinh hoạt cần lựa chọn phương pháp tối ưu nhằm loại bỏ amoni khỏi nước sinh hoạt. Đồng thời, sự xuất hiện với nồng độ cao của amoni trong tầng chứa nước cũng là dấu hiệu cảnh báo rằng tầng chứa nước có thể chứa nồng độ cao các chất ô nhiễm khác do điều kiện khur thuận lợi cho việc giải phóng các chất ô nhiễm vốn có trong trầm tích vào nước ngầm.

Kết quả đánh giá sự thăng giáng sau 10 năm cho thấy, 57% số giếng nghiên cứu có amoni có xu hướng giảm và khoảng 23% số giếng có sự gia tăng nồng độ amoni theo thời gian. Trong đó, xu hướng gia tăng ô nhiễm tập trung nhiều hơn ở phía bờ phải sông Hồng. Nguyên nhân cho xu hướng giảm nồng độ ô nhiễm amoni này có thể là do điều kiện pH và nhiệt độ hiện tại đã làm cho amoni chuyển thành amoniac và thoát ra ngoài cùng với khí methane hình thành trong điều kiện khur của tầng chứa nước. Tuy nhiên, do có những hạn chế nhất định về cỡ mẫu nghiên cứu nên để có bằng chứng xác thực và tin cậy hơn cho cơ chế đằng sau sự biến đổi này và ảnh hưởng của quá trình khai thác nước tập trung đến chất lượng nước ngầm tại Hà Nội cần được tiếp tục khảo sát và mở rộng quy mô nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả Vũ Thị Duyên được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo tiến sỹ trong nước của Quỹ Đổi mới Sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2022.TS028. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Nguyễn Văn Tiến đã cùng tham gia và hỗ trợ trong suốt quá trình lấy mẫu. Các tác giả xin cảm ơn sinh viên Nguyễn Thúy Hiền đã hỗ trợ trong quá trình phân tích mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] X. Guo, J. Chen, Y. Shen, et al. (2024), "Evolution of the fluorometric method for the measurement of ammonium/ammonia in natural waters: A review", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **171**, DOI: 10.1016/j.trac.2024.117519.

[2] K. Lin, Y. Zhu, Y. Zhang, et al. (2019), "Determination of ammonia nitrogen in natural waters: Recent advances and applications", *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **24**, DOI: 10.1016/j.teac.2019.e00073.

[3] M. Zhang, X. Dong, X. Li, et al. (2020), "Review of separation methods for the determination of ammonium/ammonia in natural water", *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **27**, DOI: 10.1016/j.teac.2020.e00098.

[4] J.K. Böhlke, R.L. Smith, D.N. Miller (2006), "Ammonium transport and reaction in contaminated groundwater: Application of isotope tracers and isotope fractionation studies", *Water Resources Research*, **42(5)**, DOI: 10.1029/2005WR004349.

[5] J. Norrman, C.J. Sparrenbom, M. Berg, et al. (2015), "Tracing sources of ammonium in reducing groundwater in a well field in Hanoi (Vietnam) by means of stable nitrogen isotope ($\delta^{15}\text{N}$) values", *Applied Geochemistry*, **61**, pp.248-258, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.06.009.

[6] G. Radu, G. Racoviteanu (2021), "Removing ammonium from water intended for human consumption. A review of existing technologies", *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **664**, DOI: 10.1088/1755-1315/664/1/012029.

[7] S.R. Buss, A.W. Herbert, P. Morgan, et al. (2004), "A review of ammonium attenuation in soil and groundwater", *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, **37(4)**, pp.347-359, DOI: 10.1144/1470-9236/04-005.

[8] J. Liu, J. Yuan, Y. Zhang, et al. (2023), "Identification of ammonium source for groundwater in the piedmont zone with strong runoff of the Hohhot basin based on nitrogen isotope", *Science of The Total Environment*, **882**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163650.

[9] K.R. Henke (2009), *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, John Wiley & Sons, Inc., 592pp.

[10] V.D. Nguyen, T.D. Nguyen (2004), "Current status of groundwater pollution in Hanoi area", *Journal of Geology*, **280**, pp.44-53.

[11] P.H. Giao, V.T. Hue, N.D. Han, et al. (2020), "Land subsidence prediction for a new urban mass rapid transit line in Hanoi", *Underground Space*, **5(2)**, pp.93-104, DOI: 10.1016/j.undsp.2018.11.002.

[12] L.W. Contreras, H. March, S. Schramm (2017), "Fragmented landscapes of water supply in suburban Hanoi", *Habitat International*, **61**, pp.64-74, DOI: 10.1016/j.habitatint.2017.02.002.

[13] M. Berg, P.T.K. Trang, C. Tengel, et al. (2008), "Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction", *Chemical Geology*, **249(1-2)**, pp.91-112, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.12.007.

[14] T.T. Mai, P.T.K. Trang, V.T.M. Lan, et al. (2017), "Chemical characteristics of groundwater in southeastern Hanoi", *HNUE Journal of Science*, **62(10)**, pp.44-51, DOI: 10.18173/2354-1059.2017-0053.

[15] Ministry of Science and Technology (1996), *TCVN 6179-1:1996, Water Quality - Determination of Ammonium. Part 1: Manual Spectrometric Method* (in Vietnamese).

[16] Ministry of Health (2018), *QCVN 01-1:2018/BYT, National Technical Regulation on Domestic Water Quality* (in Vietnamese).

[17] Ministry of Natural Resources and Environment (2023), *QCVN 09:2023/BTNMT, National Technical Regulation on Ground Water Quality* (in Vietnamese).

[18] D. Postma, F. Larsen, N.T.M. Hue, et al. (2007), "Arsenic in groundwater of the Red river floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71(21)**, pp.5054-5071, DOI: 10.1016/j.gca.2007.08.020.

[19] A.A. Nghiem, M.O. Stahl, B.J. Mailloux, et al. (2019), "Quantifying riverine recharge impacts on redox conditions and arsenic release in groundwater aquifers along the Red river, Vietnam", *Water Resour. Res.*, **55(8)**, pp.6712-6728, DOI: 10.1029/2019wr024816.

Đánh giá thực trạng, tiềm năng tài nguyên môi trường phục vụ phát triển nông nghiệp hữu cơ khu vực Tây Nguyên

Hoàng Hiệp¹, Nguyễn Thị Hoàng Anh², Nguyễn Hữu Linh², Nguyễn Hùng Minh^{2*}

¹Viện Nghiên cứu Tăng trưởng xanh, Học viện Nông nghiệp Việt Nam, thị trấn Trâu Quỳ, huyện Gia Lâm, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Ứng phó Biến đổi Khí hậu, Cục Biến đổi Khí hậu, 8 Pháo Đài Láng, phường Láng Thượng, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 10/10/2024; ngày chấp nhận đăng 15/10/2024

Tóm tắt:

Nghiên cứu được thực hiện ở khu vực Tây Nguyên tại 4 tỉnh: Đắk Lắk, Đắk Nông, Gia Lai và Lâm Đồng nhằm đánh giá thực trạng và tiềm năng tài nguyên môi trường phục vụ phát triển nông nghiệp hữu cơ (NNHC). Các phương pháp thu thập số liệu thứ cấp, khảo sát thực địa, quan trắc môi trường và xử lý số liệu đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Kết quả cho thấy, Tây Nguyên có tài nguyên đất đai rộng lớn, màu mỡ; khí hậu thuận lợi; tài nguyên nước dồi dào, đảm bảo để phát triển NNHC. Hiện tại, chất lượng môi trường tự nhiên: đất, nước và không khí ở các vùng sản xuất NNHC của vùng đảm bảo, chưa bị ô nhiễm, có thể duy trì và phát triển lâu dài. Tuy nhiên, một số vấn đề như nguồn nước phân bố không đồng đều, chất lượng đất suy giảm, biến đổi khí hậu (BĐKH) có diễn biến phức tạp là những rào cản cần phải giải quyết. Trong thời gian tới, cần có những giải pháp tổng thể cho phát triển NNHC ở Tây Nguyên như thực hiện quy hoạch phát triển vùng NNHC; xây dựng kế hoạch thích ứng với BĐKH cho ngành nông nghiệp; phát triển các chuỗi liên kết sản xuất và tiêu dùng các sản phẩm NNHC; ban hành các chính sách hỗ trợ người nông dân tham gia canh tác NNHC.

Từ khóa: đánh giá tiềm năng, nông nghiệp hữu cơ, tài nguyên môi trường, Tây Nguyên, thực trạng phát triển.

Chỉ số phân loại: 1.4, 1.5, 4.7

Assessment of the current status and potential of environmental resources for the development of organic agriculture in the Central Highlands region, Vietnam

Hiep Hoang¹, Thi Hoang Anh Nguyen², Huu Linh Nguyen², Hung Minh Nguyen^{2*}

¹Academy Institute for Green Growth, Vietnam National University of Agriculture, Trau Quỳ Town, Gia Lam District, Hanoi, Vietnam

²Center for Climate Change Response, Department of Climate Change, 8 Phao Dai Lang Street, Lang Thuong Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

Received 12 September 2024; revised 10 October 2024; accepted 15 October 2024

Abstract:

The study was conducted in the Central Highlands region across four provinces: Dak Lak, Dak Nong, Gia Lai, and Lam Dong, aimed at assessing the current situation and potential of environmental resources for the development of organic agriculture. The main methods used in the study included secondary data collection, field surveys, environmental monitoring, and data analysis. The result has shown that the Central Highlands region has the potential for large and fertile land resources, a favourable climate, and abundant water resources for organic agricultural development. Currently, the natural environment quality including soil, water, and air in areas with organic agricultural production is still good, allowing for long-term maintenance and development. However, certain issues such as uneven water distribution, declining soil quality, and complex climate change are barriers that need to be addressed. In the coming time, there need to be comprehensive solutions for the development of organic agriculture in the Central Highlands, such as implementing a development plan for organic agriculture areas, building climate change adaptation plans for the agricultural sector, developing production and consumption chains of organic farm products, and enacting policies to support farmers in engaging in organic farming.

Keywords: Central Highlands, development status, environmental resources, organic agriculture, potential assessment.

Classification numbers: 1.4, 1.5, 4.7

*Tác giả liên hệ: Email: lminh.nh7576@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Nông nghiệp hữu cơ là một hệ thống sản xuất nông nghiệp hướng tới việc duy trì sự lành mạnh của đất, hệ sinh thái tự nhiên và con người. NNHC dựa trên các nguyên lý và chu trình sinh thái, tính đa dạng sinh học của hệ sinh thái tự nhiên để thích ứng với điều kiện thực tế của địa phương, hạn chế tối đa việc sử dụng các yếu tố bên ngoài gây tác động tiêu cực cho hệ thống sản xuất. NNHC kết hợp phương thức canh tác truyền thống với các thành tựu khoa học và công nghệ, từ đó tạo ra lợi ích hài hòa cho môi trường và con người, nâng cao chất lượng cuộc sống của con người nhưng vẫn bảo vệ được môi trường tự nhiên [1]. Điểm khác biệt của NNHC với các hệ thống nông nghiệp khác là việc cung cấp các chất dinh dưỡng dưới dạng gián tiếp thông qua huy động nguồn dinh dưỡng có sẵn trong tự nhiên nhờ tác động của vi sinh vật; tăng cường sử dụng các cây họ đậu có khả năng cố định đạm và phân giải chất hữu cơ; tiến hành kỹ thuật phòng trừ sâu bệnh hại tổng hợp bằng nhiều biện pháp như: luân canh, sử dụng các loài thiên địch để diệt sâu bọ, sử dụng các giống mới kháng bệnh, các loại thuốc trừ sâu sinh học, thảo mộc... Nói một cách khác, trọng tâm của NNHC là tăng cường tính bền vững của hệ thống, sự hài hòa của tự nhiên, tăng cường bảo vệ môi trường và sức khỏe con người.

Nông nghiệp hữu cơ với tính ưu việt và những lợi ích đang được ưu tiên triển khai trên phạm vi toàn cầu. Các quốc gia đang dẫn đầu thế giới về canh tác NNHC gồm có: Ấn Độ, Uganda, Mexico, Úc, Argentina, Hoa Kỳ, Tây Ban Nha, Trung Quốc, Đức. Tính đến cuối năm 2017, trên thế giới có xấp xỉ 70 triệu ha đất được sử dụng cho NNHC. Ba nước có diện tích đứng đầu về NNHC lần lượt là Úc (35,6 triệu ha), Argentina (3,4 triệu ha) và Trung Quốc (3 triệu ha). Cho tới năm 2019, đã có 187 quốc gia trên thế giới thực hiện NNHC. Diện tích dành cho NNHC có xu hướng tăng lên. Liên đoàn quốc tế các phong trào nông nghiệp hữu cơ (IFOAM) cho rằng, NNHC còn có vai trò đóng góp cho giảm nhẹ biến đổi khí hậu. Một nghiên cứu được ủy thác bởi IFOAM cho thấy, NNHC có tiềm năng lớn trong giảm thiểu phát thải và cố định khí nhà kính (KNK) so với nông nghiệp truyền thống [2].

Tại Việt Nam, BĐKH đang diễn biến phức tạp gây ra những tác động nặng nề cho kinh tế - xã hội, đặc biệt là sản xuất nông nghiệp và đời sống của người nông dân. Trong bối cảnh đó, Chính phủ Việt Nam đã đưa quan điểm cụ thể cho vấn đề tam nông là phát triển nông nghiệp sinh thái, nông thôn hiện đại và nông dân văn minh. Tại Hội nghị thượng đỉnh về hệ thống lương thực do Liên hợp quốc tổ chức vào tháng 9/2012, Chính phủ Việt Nam đã cam kết trở thành nhà cung cấp lương thực, thực phẩm minh bạch - trách nhiệm - bền vững của thế giới. Đến tháng 11/2021, tại Hội nghị thượng đỉnh của Liên hợp quốc về biến đổi khí hậu (COP26), Việt Nam tiếp tục khẳng định sẽ trở thành quốc gia có phát thải carbon ròng bằng 0 vào năm 2050. Thực hiện các cam kết trên, Việt Nam đã và đang triển khai nhiều

mô hình nông nghiệp theo định hướng xanh, thân thiện với môi trường như: nông nghiệp sinh thái [3], nông nghiệp bền vững [4, 5], nông nghiệp thông minh thích ứng với BĐKH [6], nông nghiệp tuần hoàn [7-9], NNHC [10, 11]... Trong đó, NNHC nhận được sự quan tâm đặc biệt để tạo ra các nông sản sạch, giảm thiểu phát sinh KNK và bảo vệ sức khỏe của con người.

Tây Nguyên là khu vực có vị trí địa lý chiến lược của Việt Nam bao gồm các tỉnh Lâm Đồng, Đắk Lắk, Đắk Nông, Gia Lai và Kon Tum. Tây Nguyên có diện tích tự nhiên vào khoảng gần 54,5 nghìn km² (chiếm 1/6 tổng diện tích tự nhiên của cả nước), trong đó, có khoảng 5 triệu ha đất nông nghiệp. Khu vực Tây Nguyên được biết đến là vùng trọng điểm về sản xuất nông nghiệp của Việt Nam với nhiều sản phẩm chủ lực để xuất khẩu như: cà phê, hồ tiêu, cao su. Bên cạnh nguồn tài nguyên đất dồi dào, Tây Nguyên còn có nhiều điều kiện tự nhiên thuận lợi về thời tiết và nguồn nước để phát triển nông nghiệp theo hướng hàng hoá, quy mô lớn. Tuy nhiên, thời gian gần đây, BĐKH diễn biến phức tạp đã tác động tiêu cực đến sản xuất nông nghiệp ở khu vực Tây Nguyên, gây ra những thiệt hại lớn về kinh tế. NNHC trở thành hướng đi phù hợp để đưa nông nghiệp của khu vực Tây Nguyên thích ứng với điều kiện khắc nghiệt của BĐKH, giảm thiểu phát thải KNK và ô nhiễm môi trường, nâng cao chất lượng nông sản và từng bước cải thiện đời sống của người nông dân. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá thực trạng và tiềm năng tài nguyên môi trường của khu vực Tây Nguyên để đưa ra các giải pháp phù hợp nhằm phát triển NNHC tại khu vực này trong thời gian tới.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thu thập số liệu thứ cấp

Nghiên cứu đã thu thập tài liệu về hiện trạng chất lượng môi trường, số lượng nguồn thải, tài liệu điều kiện tự nhiên, tài nguyên thiên nhiên, kinh tế - xã hội... từ các cơ quan/đơn vị có liên quan như: Sở Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, Sở Tài nguyên và Môi trường các tỉnh Gia Lai, Đắk Lắk, Đắk Nông và Lâm Đồng; Trường Đại học Tây Nguyên, Viện Khoa học Kỹ thuật Nông Lâm Nghiệp Tây Nguyên; số liệu niên giám thống kê và các số liệu từ các công bố khoa học trong và ngoài nước.

2.2. Điều tra khảo sát thực địa

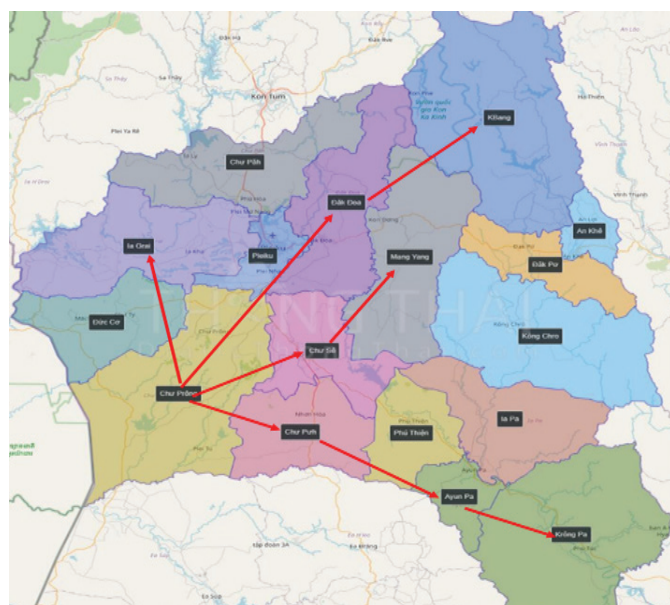
Nhóm nghiên cứu đã thực hiện 4 tuyến điều tra khảo sát từ ngày 03 đến ngày 07/12/2023 tại các vùng sản xuất NNHC điển hình thuộc 4 tỉnh Gia Lai, Lâm Đồng, Đắk Lắk và Đắk Nông để đánh giá điều kiện tự nhiên, tài nguyên môi trường của khu vực. Hoạt động quan trắc môi trường (lấy mẫu đất, nước và không khí) được kết hợp trong quá trình điều tra khảo sát để đánh giá hiện trạng chất lượng môi trường của các khu vực phát triển NNHC. Tổng số 64 mẫu đất mặt, 32 mẫu nước mặt và 16 mẫu không khí xung quanh đã được lấy tại các khu vực canh tác NNHC điển hình của 4 tỉnh Gia Lai, Đắk Lắk, Đắk Nông và Lâm Đồng (bảng 1).

Bảng 1. Thông tin số lượng mẫu đất, nước mặt và không khí lấy tại các khu vực sản xuất nông nghiệp hữu cơ điển hình của Tây Nguyên.

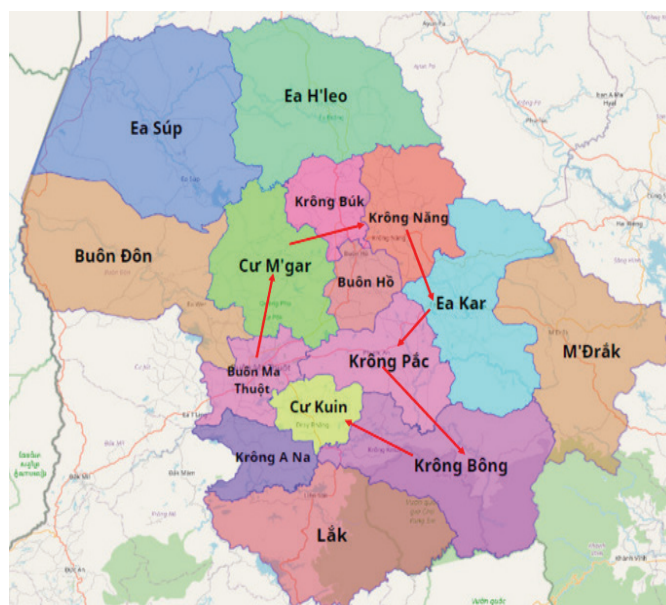
Thứ tự	Tỉnh	Mẫu đất	Mẫu nước mặt	Mẫu không khí
1	Gia Lai	16	8	4
2	Đắk Lắk	16	8	4
3	Đắk Nông	16	8	4
4	Lâm Đồng	16	8	4
	Tổng số	64	32	16

2.3. Quan trắc môi trường

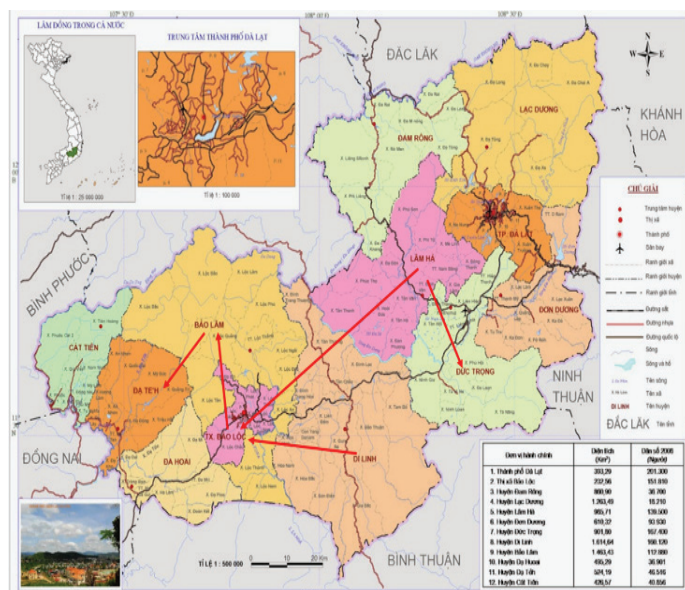
Tại các khu vực sản xuất NNHC, chúng tôi tiến hành lấy các mẫu đất, nước và không khí để đánh giá hiện trạng chất lượng môi trường. Mẫu đất được lấy tại tầng canh tác với độ sâu 0-30 cm; mẫu nước được lấy tại các ao, hồ, sông, suối..., là nguồn nước phục vụ cho hoạt động tưới tiêu và mẫu không khí xung quanh tại các khu vực sản xuất NNHC. Mô tả các tuyến khảo sát, lấy mẫu môi trường tại 4 tỉnh thành được chỉ ra trong hình 1.



Tỉnh Gia Lai



Tỉnh Đắk Lắk



Tỉnh Lâm Đồng



Tỉnh Đắk Nông

Hình 1. Sơ đồ các tuyến khảo sát và lấy mẫu môi trường tại 4 tỉnh nghiên cứu.

Bảng 2. Phương pháp phân tích các chỉ tiêu chất lượng đất và nước.

Thứ tự	Thông số	Phương pháp phân tích	Thứ tự	Thông số	Phương pháp phân tích
Mẫu đất			Mẫu nước mặt		
1	OC	TCVN 6642:2000	1	TSS	TCVN 6625:2000
2	N tổng	AGG/L-SOP-S.15	2	BOD ₅	TCVN 6001-1:2008
3	P tổng	TCVN 6499:1999	3	COD	SMEWW 5220C:2017
4	K tổng	AGG/L-SOP-S.24	4	NH ₄ ⁺	TCVN 6179-1:1996
5	Ca ²⁺	AGG/L-SOP-PB.13	5	NO ₃ ⁻	SMEWW 4500-NO3-.E:2017
6	Mg ²⁺	AGG/L-SOP-PB.13	6	NO ₂ ⁻	SMEWW 4500-NO2-.B:2017
7	Na ⁺	AGG/L-SOP-S.32	7	Cl ⁻	TCVN 6194:1996
8	K ⁺	TCVN 8660:2011	8	F ⁻	SMEWW 4500-F-.B&D:2017
9	KLN (Cu, Pb, Zn, Cd, As)	US EPA Method 3051A + US EPA Method 200.8	9	CN ⁻	TCVN 6181:1996
10	Thuốc BVTV nhóm clo hữu cơ	US EPA Method 3510C + US EPA Method 3630C + US EPA Method 8270D	10	PO ₄ ³⁻	TCVN 7939:2008
11	Thuốc BVTV nhóm photpho hữu cơ	US EPA Method 3510C + US EPA Method 3620C + US EPA Method 8270D	11	KLN (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe, As, Hg, Cr ⁶⁺ , Cr tổng)	US EPA Method

KLN: kim loại nặng; BVTV: bảo vệ thực vật.

Phương pháp phân tích các chỉ tiêu chất lượng đất và nước được thể hiện ở bảng 2. Các thông số phân tích cho mỗi thành phần môi trường cụ thể như sau:

- Mẫu đất: Chất hữu cơ (OC), N tổng, P tổng, K tổng, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, các kim loại nặng (Cd, Pb, Cu, Zn, As), dư lượng thuốc bảo vệ thực vật nhóm clo hữu cơ và photpho hữu cơ.

- Mẫu nước mặt: Tổng chất rắn lơ lửng (TSS), nhu cầu oxy sinh hoá (BOD₅), nhu cầu oxy hoá học (COD), amoni (NH₄⁺), nitrat (NO₃⁻), nitrit (NO₂⁻), clorua (Cl⁻), florua (F⁻), photphat (PO₄³⁻), xyanua (CN⁻), KLN (As, Cd, Pb, Cr⁶⁺, Cr tổng, Cu, Zn, Ni, Mn, Hg, Fe), chất hoạt động bề mặt, phenol, tổng dầu mỡ và tổng các bon hữu cơ.

- Mẫu không khí: SO₂, CO, NO₂, O₃, TSP, bụi PM10, bụi PM 2.5, bụi Pb.

Phương pháp phân tích các thông số chất lượng không khí được chỉ ra trong bảng 3.

Bảng 3. Phương pháp phân tích các thông số chất lượng không khí.

Thứ tự	Thông số	Phương pháp
1	SO ₂	TCVN 5971:1995
2	CO	SOP/KKXQ-PT.CO
3	NO ₂	TCVN 6137:2009
4	O ₃	SOP/KKXQ-PT.O3
5	Tổng bụi lơ lửng (TSP)	TCVN 5067:1995
6	Bụi PM10	SOP-KKLV.15
7	Bụi PM 2.5	SOP-KKLV.16
8	Bụi Pb	US EPA Compendium Method IO-3.4

2.4. Xử lý số liệu

Đánh giá chất lượng đất, nước, không khí:

- Đánh giá đất: Các chỉ tiêu chất lượng đất được đánh giá theo thang đánh giá đất của FAO năm 1992 - Đánh giá đất đai và phân tích hệ thống canh tác cho quy hoạch sử dụng đất đai. Bên cạnh đó, hàm lượng các chất ô nhiễm trong đất được so sánh với QCVN03:2023/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng đất.

- Đánh giá chất lượng nước mặt: Kết quả phân tích các mẫu nước mặt được so sánh với QCVN08:2023/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt.

- Đánh giá chất lượng không khí: Kết quả phân tích các mẫu không khí được so sánh với QCVN05:2023/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh.

Phân tích điểm mạnh, yếu, cơ hội, thách thức (SWOT): Tiến hành phân tích điểm mạnh, điểm yếu, cơ hội, thách thức của hiện trạng tài nguyên môi trường đối với phát triển NNHC tại khu vực Tây Nguyên. Phân tích SWOT được thực hiện thông qua hình thức thảo luận nhóm của các thành viên chính của đề tài và các cán bộ quản lý (cán bộ nông nghiệp, tài nguyên môi trường) của các tỉnh Gia Lai, Đắk Lắk, Lâm Đồng và Đắk Nông dựa trên kết quả của quá trình điều tra khảo sát và đánh giá các số liệu thu thập được.

Xử lý số liệu: Các số liệu, dữ liệu của đề tài được tổng hợp thành các bảng biểu, hình vẽ, đồ thị và xử lý thống kê bằng phần mềm Excel.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tiềm năng tài nguyên và môi trường phục vụ nông nghiệp hữu cơ khu vực Tây Nguyên

Tài nguyên đất đai:

Tổng diện tích tự nhiên của khu vực Tây Nguyên là gần 54,5 nghìn km² chiếm 1/6 tổng diện tích của cả nước với khoảng 5 triệu ha đất nông nghiệp, trong đó 1,3 triệu ha là đất đỏ bazan - loại đất rất màu mỡ và phì nhiêu để phát triển các loại cây trồng khác nhau. Đây là nền tảng cơ bản giúp Tây Nguyên trở thành khu vực phát triển nông nghiệp trọng điểm của Việt Nam, đặc biệt là về các cây công nghiệp và cây ăn quả lâu năm. Bảng 4 mô tả tài nguyên đất và đất nông nghiệp của 4 tỉnh khảo sát.

Bảng 4. Tài nguyên đất đai của khu vực nghiên cứu.

Thứ tự	Tỉnh	Diện tích tự nhiên (km ²)	Diện tích đất nông nghiệp (ha)
1	Đắk Lắk	13.070,41	1.191.514
2	Đắk Nông	6.509,27	378.000
3	Gia Lai	15.510,99	500.000
4	Lâm Đồng	9781,2	4.932
	Toàn khu vực Tây Nguyên	54.473,79	5.000.000

Nguồn: Niên giám thống kê 2023.

Theo kết quả đánh giá đất của Bộ Tài nguyên và Môi trường, khu vực Tây Nguyên có 11 nhóm đất chính, trong đó nhóm đất đỏ bazan có diện tích lớn nhất (chiếm 60% tổng diện tích đất bazan của cả nước), loại đất này phân bố chủ yếu tại các cao nguyên như Pleiku, Buôn Ma Thuột, Kon Hà Nừng, Lâm Viên, Đắk Nông và Di Linh. Đất đỏ bazan có đặc điểm là chứa hàm lượng mùn rất cao, có kết cấu viên cục, độ xốp lớn (65%), độ ẩm cao vào mùa khô vẫn duy trì được mức 40%, đây được coi là loại đất tốt nhất thế giới nên rất thích hợp cho sinh trưởng và phát triển của nhiều loại cây trồng. Bên cạnh đó, Tây Nguyên còn có một số loại đất khác rất màu mỡ như đất đen (78.658 ha), đất phù sa (134.575 ha) phù hợp để phát triển cơ cấu cây trồng đa dạng. Có thể nói, tài nguyên đất là yếu tố nền tảng và quan trọng nhất đưa Tây Nguyên thành vùng sinh thái đặc thù có nhiều ưu thế nổi bật để phát triển nông nghiệp nói chung và NNHC nói riêng.

Tài nguyên nước:

Tài nguyên nước của Tây Nguyên được cung cấp bởi hệ thống sông ngòi và các hồ chứa nước lớn, cụ thể:

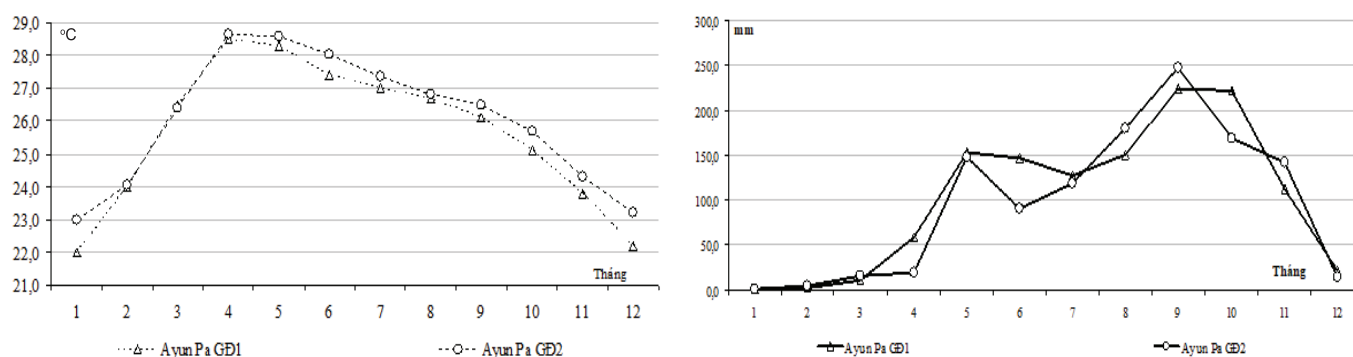
- Hệ thống sông ngòi của Tây Nguyên khá dày đặc, có nhiều thác, ghềnh. Tây Nguyên có 4 hệ thống sông chính với trữ lượng thủy năng lên tới 15-16 tỷ kWh (chiếm 22% nguồn thủy năng của cả nước). Các sông lớn gồm hệ thống sông Pô Kô - Sê San thuộc tỉnh Kon Tum và hệ thống sông Sê rê pôk ở tỉnh Đắk Lắk đổ vào sông Mê Kông; hệ thống sông Ba - Ayun thuộc tỉnh Gia Lai đổ vào sông Đà Rằng sau đó chảy ra biển Đông; hệ thống sông Đồng Nai thuộc 2 tỉnh Đắk Nông và Lâm Đồng có nguồn nước đổ ra biển Đông.

- Hồ chứa nước tự nhiên và nhân tạo: Tây Nguyên có hệ thống các hồ lớn tự nhiên và nhân tạo để chứa nước góp phần chống hạn vào mùa khô và tiêu thoát nước vào mùa mưa, đảm bảo cung cấp nước đầy đủ cho sản xuất nông nghiệp của khu vực. Một số hồ lớn có thể kể tới như hồ thủy điện Yaly (nằm trên địa bàn tỉnh Gia Lai và Kon Tum) có diện tích lòng hồ lên tới 6.450 ha, hồ thủy lợi Ay Un Hạ (tỉnh Gia Lai) với khả năng trữ nước vào khoảng 253 triệu m³, Biển Hồ, hồ Ia Brung, hồ Ia Nang (tỉnh Gia Lai), hồ Đắk Hniêng, hồ Đắk Uy thuộc tỉnh Kon Tum, hồ Lắk, hồ Ea Kao và hồ Buôn Triết thuộc tỉnh Đắk Lắk.

Với hệ thống sông ngòi dày đặc và nhiều hồ chứa lớn về lý thuyết sẽ bảo đảm nguồn nước dồi dào cho hoạt động sản xuất nông nghiệp, sinh hoạt của người dân và các lĩnh vực kinh tế khác. Tuy nhiên, do phân bố dòng chảy không đồng đều trong mùa khô và mùa mưa nên nguy cơ thiếu hụt nước ở khu vực Tây Nguyên khá cao. Dòng chảy bề mặt tập trung chủ yếu vào mùa mưa, cộng với chiều dài dòng chảy ngắn, địa hình dốc nhiều thác ghềnh nên tốc độ dòng chảy cao, nước chảy xiết rất dễ gây hiện tượng lũ lụt. Ngược lại vào mùa khô dòng chảy bề mặt thấp, dẫn tới tình trạng hạn hán diễn biến nghiêm trọng, gây những tác động xấu cho sản xuất nông nghiệp. Ngoài ra, việc phát triển nhiều nhà máy thủy điện trên thượng nguồn các sông lớn, khai thác nước ngầm thiếu hợp lý và diễn biến phức tạp của BĐKH khiến cho tình trạng khan hiếm nguồn nước càng trở lên trầm trọng hơn tại khu vực Tây Nguyên những năm vừa qua. Trước thực trạng này, việc chuyển đổi sang phát triển nông nghiệp từ phương thức canh tác truyền thống sang canh tác theo hướng thân thiện với môi trường và giảm thiểu phát thải KNK như mô hình NNHC là xu hướng tất yếu và phù hợp đối với khu vực Tây Nguyên.

Tài nguyên khí hậu:

Tây Nguyên nằm trong vùng nhiệt đới gió mùa, khí hậu chia 2 mùa rõ rệt: mùa mưa và mùa khô. Mùa mưa ở Tây Nguyên bắt đầu từ tháng 5 và kéo dài đến tháng 10, thường có mưa nhiều, nhiệt độ không khí giảm, lượng bốc hơi thấp.



Hình 2. Diễn biến nhiệt độ và lượng mưa trung bình các tháng trong năm tại Trạm Khí tượng Ayun Pa giai đoạn 1960-2000 và từ 2010-2018. Nguồn: Trạm Khí tượng Ayun Pa, 2020.

Mùa khô bắt đầu từ tháng 11 và kéo dài đến tháng 4 năm sau với lượng mưa rất ít, nhiệt độ không khí cao, lượng bốc hơi lớn, dẫn đến nguy cơ khô hạn cao. Ngoài ra, do sự phân hoá về địa hình (hướng núi, độ cao), dẫn tới việc hình thành nhiều tiểu vùng có đặc điểm khí hậu khác biệt tại Tây Nguyên như: tiểu vùng bắc Tây Nguyên (Kon Tum, Gia Lai), tiểu vùng trung Tây Nguyên (Đắk Lắk, Đắk Nông) và tiểu vùng nam Tây Nguyên (Lâm Đồng).

- Về nhiệt độ: Nhiệt độ trung bình năm của khu vực biến thiên 18,4-28,4°C, trung bình đạt 22,8°C. Nền nhiệt độ bình quân của khu vực trong mùa khô thường cao hơn từ 0,8 đến 3,2°C so với mùa mưa. Tổng số giờ nắng của khu vực là 2.366,7 giờ/năm với độ ẩm bình quân đạt 81,3%. Trong giai đoạn gần đây, nền nhiệt độ trung bình của vùng có xu hướng tăng, đặc biệt là trong những tháng nóng nhất (hình 2). Cụ thể nền nhiệt độ trung bình giai đoạn 2010-2018 cao hơn bình quân 0,2-0,7°C. Nền nhiệt tăng có vai trò kích thích sự phát triển của cây trồng, nhưng cũng gây ra nhiều vấn đề như: nắng nóng, hạn hán và mưa lớn xảy ra nhiều hơn, bất lợi cho hoạt động sản xuất nông nghiệp.

- Về lượng mưa và bốc hơi nước: Tổng lượng mưa bình quân hằng năm vào khoảng 1.970,1 mm, số ngày mưa trong năm là 154,4 ngày, ngày mưa lớn nhất có lượng mưa là 205,2 mm. Lượng mưa phân bố không đều giữa các mùa (thời gian) và các khu vực (không gian).

Khu vực có lượng mưa lớn nhất là vùng Đắk Nông, Bảo Lộc (tỉnh Lâm Đồng) với lượng mưa trung bình năm là 2.413-2.542 mm, số ngày mưa là >190 ngày. Vùng Ayun Pa, An Khê có lượng mưa trung bình năm chỉ đạt 1.248,8-1.466,2 mm. Thấp nhất là Ayun Pa có lượng mưa trung bình năm là 1.248,8 mm, số ngày mưa có 109,9 ngày, ngày mưa lớn nhất có lượng mưa là 250,5 mm.

Căn cứ lượng mưa, có thể chia khí hậu khu vực Tây Nguyên thành 2 mùa là mùa khô và mùa mưa. Mùa mưa từ tháng 5 đến tháng 10, lượng mưa trung bình đạt 1.478 mm, chiếm 80% tổng lượng mưa năm. Lượng bốc hơi là 491,6 mm (mưa gấp 3,2 lần lượng bốc hơi). Mùa khô kéo dài từ tháng 11 đến tháng 4 năm sau, với lượng mưa trung bình chỉ đạt 366,8 mm, trong khi đó, lượng bốc hơi là 771,5mm, gấp 2,10 lần lượng mưa. Điều này cho thấy, sự phân bố lượng nước không đồng đều của khu vực Tây Nguyên, cụ thể mùa mưa lượng mưa lớn, độ ẩm cao, dòng chảy bề mặt lớn dễ gây lũ lụt, ngược lại mùa khô lượng mưa thấp, độ ẩm thấp, dòng chảy cạn, nguy cơ khô hạn cao.

Trong những năm gần đây, lượng mưa trung bình năm tại những khu vực có lượng mưa lớn như Bảo Lộc (tỉnh Lâm Đồng), Đắk Nông có xu hướng tăng, đặc biệt là trong mùa mưa; còn tại các khu vực ít mưa thì lượng mưa bình quân có xu hướng giảm hầu hết các tháng trong năm, kể cả trong mùa mưa. So sánh lượng mưa trung bình theo các tháng giai đoạn 1960-2000 và giai đoạn 2010-2018 tại trạm khí tượng Ayun Pa cho thấy, 6 tháng có lượng mưa giảm là các tháng 2, 4, 5, 6, 7, 10, trong đó tháng 10 lượng mưa giảm nhiều nhất là 75 mm.

- Về chế độ gió: Tây Nguyên có 2 chế độ gió thịnh hành. Gió Tây Nam thổi trong khoảng thời gian từ tháng 5 đến tháng 9, tốc độ gió trung bình 4,1-5,2 m/s, là nguyên nhân gây hiệu ứng phơn sườn đông của dãy Trường Sơn tạo ra các cơn gió nóng hoặc cơn lốc lớn. Gió mùa Đông thổi từ tháng 11 đến tháng 4 năm sau, đây là gió mùa Đông Bắc, loại gió này thường gây hiện tượng khô hạn cho đất. Đây là những kiểu thời tiết bất lợi cho sản xuất nông nghiệp, vì vậy, cần phải quan tâm chú ý để bố trí lịch thời vụ canh tác và lựa chọn các giống cây trồng cho phù hợp với kiểu loại thời tiết này.

Tài nguyên thực vật:

Thực vật quyết định đến độ phì nhiêu của đất trước hết là hàm lượng hữu cơ, đạm và một số chất dinh dưỡng khác. Ngoài ra, thảm thực vật còn góp phần làm thay đổi chế độ ẩm, nhiệt, quá trình lý, hoá trong đất, các quá trình thoái hóa đất như xói mòn, rửa trôi, kết vón, đá ong hóa, khô hạn, hoang hóa...

- Độ che phủ của thảm thực vật tự nhiên: Rừng tự nhiên của Tây Nguyên có diện tích vào khoảng 2,57 triệu ha, chiếm 17,5% tổng diện tích rừng của cả nước. Độ che phủ rừng tự nhiên của Tây Nguyên vào khoảng 45,94% (không tính rừng trồng). Tây Nguyên rất đa dạng các loại rừng như: rừng rậm nhiệt đới thường xanh vùng núi thấp, vùng núi trung bình; rừng rậm nhiệt đới rụng lá, rừng tre, trảng tre, rừng thông, rừng đầm lầy...

- Độ che phủ của thảm thực vật nhân tạo: Thảm thực vật nhân tạo của Tây Nguyên gồm: rừng trồng (209,5 ha) với độ che phủ quy đổi đạt 70-80% so với rừng tự nhiên; diện tích cây lâu năm (hơn 1 triệu ha) với độ che phủ quy đổi đạt 60-70% so với rừng tự nhiên; và diện tích cây hằng năm (673 nghìn ha) với độ che phủ quy đổi đạt 20-40% so với rừng tự nhiên.

Lớp phủ của thảm thực vật tự nhiên và nhân tạo chiếm khoảng 70% diện tích toàn vùng, tỷ lệ che phủ rừng đạt 53,12% (bao gồm cả rừng trồng), ở mức khá cao so với cả nước và đạt ngưỡng an toàn sinh thái, thuận lợi cho hoạt động phát triển nông nghiệp theo hướng hữu cơ bền vững. Tuy nhiên, do phân bố không đồng đều trên lãnh thổ nên mức độ bảo đảm cho sự phát triển bền vững nói chung và giữ được độ phì nhiêu của đất nói riêng còn thấp.

Nguồn tài nguyên phụ phẩm nông nghiệp phục vụ nông nghiệp hữu cơ:

Tây Nguyên là vùng sản xuất nông sản hàng hóa trọng điểm của Việt Nam với hơn 2,4 triệu ha đất canh tác. Tây Nguyên nổi tiếng với nhiều loại cây công nghiệp như cà phê (diện tích 610 nghìn ha, chiếm 90% diện tích cà phê cả nước); cao su với hơn 250 nghìn ha, chiếm 26% và xếp thứ 2 cả nước về diện tích (xếp sau vùng Đông Nam Bộ). Bên cạnh đó, một số loại cây trồng nổi bật khác như hồ tiêu với 90 nghìn ha, chiếm 60% diện tích hồ tiêu cả nước; điều 83 nghìn ha, chiếm 28% tổng diện tích điều của cả nước. Với diện tích cây trồng rộng lớn ngoài sản phẩm thu hoạch (các nông sản), Tây Nguyên cũng sản sinh một lượng rất lớn phụ phẩm hữu cơ như: vỏ quả cà phê, thân cành cà phê, thân hồ

tiêu cắt tia tạo hình sau thu hoạch, vỏ sầu riêng, trấu và rơm rạ, thân lõi ngô, vỏ hạt điều... Mặc dù một phần phụ phẩm cây trồng đã được nông dân tận dụng ủ làm phân vi sinh, sản xuất khí sinh học, đệm sinh học, sấy nông sản hoặc làm chất đốt... Tuy nhiên, lượng phụ phẩm nông nghiệp được xử lý và tận dụng vẫn còn ít, một lượng sinh khối lớn chưa được xử lý, dẫn tới lãng phí chất dinh dưỡng và ô nhiễm môi trường. Trong thời gian tới, nếu biết cách tận dụng tốt nguồn phụ phẩm nông nghiệp thì sẽ tạo ra một nguồn chất hữu cơ, dinh dưỡng hữu ích phục vụ nhu cầu đầu vào của các khu vực sản xuất NNHC trong toàn vùng.

Như vậy, qua đánh giá tài nguyên và môi trường tự nhiên của Tây Nguyên có thể thấy đây là vùng có thể mạnh để phát triển nông nghiệp nói chung và NNHC nói riêng khi sở hữu tài nguyên đất dồi dào, màu mỡ; nguồn nước phong phú, khí hậu nóng ẩm rất phù hợp cho canh tác nông nghiệp. Mặc dù vậy, các yếu tố như phân bố nước không đồng đều, điều kiện khí hậu khắc nghiệt (nắng nóng, khô hạn) và diễn biến phức tạp của BĐKH cần được quan tâm chú ý để giảm tác động xấu đến sản xuất nông nghiệp.

3.2. Chất lượng đất, nước, không khí phục vụ phát triển nông nghiệp hữu cơ khu vực Tây Nguyên

Môi trường đất:

Các chỉ tiêu dinh dưỡng đất:

- Hàm lượng các bon hữu cơ: Giá trị trung bình dao động 2,40-4,53%. Theo thang đánh giá của FAO (1992), hàm lượng carbon tổng số của đất xếp ở mức trung bình đến giàu. Trong đó, chỉ có tỉnh Lâm Đồng giá trị OC ở mức giàu (>4%), ba tỉnh còn lại xếp ở mức trung bình (2-4%).

- Hàm lượng N tổng số của các khu vực đất canh tác NNHC của tỉnh Đắk Lắk, Đắk Nông xếp ở mức khá theo thang đánh giá của FAO với lần lượt là 0,17 và 0,18%. Trong khi đó, hàm lượng đạm tổng số trong đất tại tỉnh Lâm Đồng và Gia Lai xếp ở mức giàu với lần lượt là 0,21 và 0,20%.

- Hàm lượng trung bình của P tổng số dao động 0,13-0,19% (<5%) và K tổng số dao động 0,06-0,56% (<4%) đều bị xếp ở mức rất nghèo (theo thang đánh giá của Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp của Liên hợp quốc - FAO).

Như vậy, có thể thấy, đất ở khu vực canh tác NNHC của khu vực Tây Nguyên có đặc điểm là giàu N, rất nghèo P và K. Trong khi đó hàm lượng mùn dao động từ trung bình đến giàu. Đất tại khu vực tỉnh Lâm Đồng tốt hơn so với đất ở 3 tỉnh còn lại.

Các chỉ tiêu chất lượng đất: Hàm lượng các kim loại nặng trong đất khu vực canh tác NNHC của Tây Nguyên đều nằm dưới ngưỡng quy định của QCVN 03:2023/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng đất. Trong khi đó, kết quả phân tích cũng không phát hiện dư lượng thuốc bảo vệ thực vật nhóm clo hữu cơ và photpho hữu cơ (bảng 5). Điều này cho thấy, đất tại các khu vực này hiện còn tốt, không bị ô nhiễm bởi kim loại nặng và thuốc bảo vệ thực vật - những dạng ô nhiễm khá phổ biến tại các khu vực thâm canh nông nghiệp sử dụng nhiều phân bón hoá học và hoá chất bảo vệ thực vật.

Bảng 5. Kết quả phân tích chất lượng đất tại khu vực sản xuất nông nghiệp hữu cơ điển hình khu vực Tây Nguyên

Thứ tự	Thông số	Đất Lấp	Đất Nông	Lâm Đồng	Gia Lai
1	Carbon hữu cơ (OC)	2,77	2,40	4,53	2,77
2	T-N	0,17	0,18	0,21	0,20
3	T-P	0,13	0,16	0,20	0,29
4	Tổng K ₂ O	0,56	0,18	0,06	0,24
5	Ca ²⁺	3,91	8,15	4,27	4,70
6	Mg ²⁺	1,22	4,65	1,27	1,77
7	K ⁺	0,36	0,26	0,28	0,28
8	Na ⁺	0,40	0,82	0,43	0,49
9	Cd	0,34	0,49	0,33	0,00
10	Pb	11,27	9,48	3,60	7,04
11	Cu	2,15	1,56	0,69	1,81
12	Zn	77,79	80,49	88,63	97,58
13	As	2,92	2,89	4,35	2,88
14	Thuốc bảo vệ thực vật nhóm clo hữu cơ	KPH	KPH	KPH	KPH
15	Thuốc bảo vệ thực vật nhóm photpho hữu cơ	KPH	KPH	KPH	KPH

Môi trường nước:

Kết quả phân tích chất lượng nước phục vụ tưới tiêu tại khu vực sản xuất NNHC điển hình của Tây Nguyên được trình bày trong bảng 6.

Theo đó, chất lượng nước đầu vào của khu vực sản xuất NNHC còn khá tốt khi hầu hết các chỉ tiêu chất lượng nước đều nằm dưới ngưỡng cho phép của QCVN08:2023/BTNMT cột B (Chất lượng nước phục vụ tưới tiêu nông nghiệp). Tuy nhiên, nồng độ của BOD₅ và COD đang ở mức hơi cao, cụ thể BOD₅ dao động 4,18-7,17 mg/l (trung

Bảng 6. Kết quả phân tích chất lượng nước tại các vùng sản xuất nông nghiệp hữu cơ điển hình của Tây Nguyên.

Thứ tự	Chỉ tiêu phân tích	Lâm Đồng	Gia Lai	Đắk Nông	Đắk Lắk	QCVN 08:2023/BTNMT (Mức B)
1	TSS	85,00	62,50	62,29	69,62	≤100
2	BOD ₅	6,22	5,25	5,83	5,39	≤6
3	COD	13,05	10,96	12,05	11,55	≤15
4	Amoni	0,19	0,15	0,17	0,17	0,3
5	Clorua	76,28	84,53	74,93	66,68	250
6	Florua	0,24	0,19	0,29	0,36	1
7	Nitrit	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05
8	Nitrat	0,32	0,31	0,52	0,41	-
9	Phosphat	0,12	0,13	0,11	0,08	-
10	Xyanua	-	-	-	-	0,01
11	As	0,001	0,0014	0,002	0,002	0,01
12	Cd	-	0,0008	0,001	0,001	0,005
13	Pb	0,003	0,0022	0,001	0,002	0,02
14	Cr (VI)	-	-	-	-	0,01
15	Cr	0,03	0,01	0,01	0,02	0,05
16	Cu	0,01	0,004	0,01	0,01	0,1
17	Zn	0,07	0,07	0,07	0,05	0,5
18	Ni	0,004	0,003	0,00	0,004	0,1
19	Mn	0,04	0,05	0,04	0,04	0,1
20	Hg	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,001
21	Fe	0,40	0,35	0,33	0,38	0,5
22	Chất hoạt động bề mặt	-	-	-	-	0,1
23	Phenol *	-	-	-	-	0,005
24	Tổng dầu mỡ	-	-	-	-	5
25	Tổng cacbon hữu cơ *	5,18	4,37	4,85	4,49	≤6

binh đạt 5,67 mg/l) với tỷ lệ mẫu vượt quá ngưỡng cho phép là 31,25%. Trong khi đó, COD dao động 8,76-15,95 mg/l (trung bình 11,9 mg/l) với tỷ lệ mẫu vượt chuẩn thấp 3,13%. Điều này cho thấy, nguồn nước phục vụ canh tác NNHC tại Tây Nguyên có dấu hiệu bị ô nhiễm chất hữu cơ dễ phân huỷ ở mức độ nhẹ.

Chất lượng không khí:

Kết quả phân tích cho thấy, tại khu vực sản xuất NNHC chất lượng môi trường không khí còn rất tốt. Các chỉ tiêu quan trắc đều ở mức thấp và nằm dưới ngưỡng cho phép của QCVN05:2023/BTNMT (bảng 7).

Bảng 7. Kết quả phân tích chất lượng không khí tại một số khu vực canh tác nông nghiệp hữu cơ điển hình của Tây Nguyên.

Thứ tự	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Đắk Lắk	Lâm Đồng	Gia Lai	Đắk Nông
1	SO ₂	µg/m ³	16,58	16,58	16,55	16,55
2	CO	µg/m ³	KPH	KPH	KPH	KPH
3	NO ₂	µg/m ³	15,75	13	17,25	18
4	O ₃	µg/m ³	41,00	45,25	45,00	45,25
5	TSP	µg/m ³	69,29	70,73	68,56	68,43
6	Bụi PM10	µg/m ³	36,75	36,5	35,00	34
7	Bụi PM 2.5	µg/m ³	8,25	8,25	9,50	7,5
8	Bụi Pb	µg/m ³	KPH	KPH	KPH	KPH

Kết quả đánh giá chất lượng môi trường tự nhiên tại các vùng sản xuất NNHC của Tây Nguyên cho thấy, các khu vực này hiện có chất lượng môi trường khá tốt, đảm bảo điều kiện cho hoạt động sản xuất NNHC. Tuy nhiên, để phát triển bền vững và hiệu quả các khu vực này cần chú ý tới việc bổ sung hàm lượng P, K và chất hữu cơ cho đất. Đối với nguồn nước sử dụng để tưới tiêu cần chú ý kiểm soát các chất dinh dưỡng và hữu cơ trong nước, có thể coi đây là một dinh dưỡng bổ sung cho đất nhưng khi sử dụng phải tính toán phù hợp với lượng phân bón sử dụng cho phù hợp.

3.3. Phân tích các điều kiện thuận lợi, khó khăn và điều kiện tài nguyên môi trường phục vụ phát triển nông nghiệp hữu cơ tại khu vực Tây Nguyên

Phân tích điểm mạnh, điểm yếu, cơ hội, thách thức:

Dựa trên việc phân tích, đánh giá thực trạng tài nguyên môi trường ở trên có thể rút ra một số điểm mạnh, điểm yếu, cơ hội và thách thức đối với phát triển NNHC của Tây Nguyên như trong bảng 8.

Bảng 8. Phân tích điểm mạnh, điểm yếu, cơ hội, thách thức phát triển nông nghiệp hữu cơ đối với các yếu tố tài nguyên và môi trường của Tây Nguyên.

Điểm mạnh - Diện tích đất nông nghiệp lớn, đặc biệt là đất đỏ bazan có độ màu mỡ, phì nhiêu cao. - Khí hậu nóng, ẩm với nền nhiệt độ cao cho phép phát triển cơ cấu cây trồng đa dạng, đặc biệt là các cây công nghiệp dài ngày. - Hệ thống sông ngòi dày đặc và có nhiều hồ chứa nước lớn, giúp lưu trữ, điều tiết và phân bổ nước cho sản xuất nông nghiệp. - Kết quả quan trắc chất lượng đất, nước, không khí cho thấy chất lượng môi trường tại các vùng sản xuất NNHC hiện còn khá tốt. - Tài nguyên rừng phong phú, độ che phủ của thảm thực vật lớn, góp phần duy trì các đặc trưng sinh thái tự nhiên, đặc biệt là bảo vệ và duy trì độ phì nhiêu của đất. - Nguồn phụ phẩm nông nghiệp phát sinh lớn tạo nguồn cung cấp chất hữu cơ và dinh dưỡng dồi dào cho hoạt động sản xuất NNHC.	Điểm yếu - Tài nguyên đất dồi dào, màu mỡ, nhưng dưới tác động của canh tác nông nghiệp không bền vững nên độ phì nhiêu có xu hướng giảm; đất nghèo lân và kali. - Nguồn nước phong phú, nhưng phân bố không đồng đều giữa mùa mưa và mùa khô, dẫn đến nguy cơ thiếu hụt nước cho sản xuất nông nghiệp trong mùa khô. - Nhiều hiện tượng khí hậu khắc nghiệt như: mưa lớn, lũ lụt vào mùa mưa, nắng nóng, khô hạn vào mùa khô, giông lốc, phong nóng... gây ảnh hưởng xấu cho sản xuất nông nghiệp. - Phát triển cây công nghiệp và cây ăn quả quy mô lớn dẫn tới nguy cơ mất rừng và suy thoái đất khiến đất bị suy giảm chất lượng khó đáp ứng yêu cầu của canh tác hữu cơ. - Chất lượng nguồn nước ở một số khu vực bị ô nhiễm chất hữu cơ ở mức độ nhẹ.
Cơ hội - NNHC đang được khuyến khích phát triển trong giai đoạn hiện nay. - Thị trường carbon hình thành và phát triển tạo ưu thế lớn cho các hình thức canh tác nông nghiệp phát thải thấp, trong đó có NNHC. - Sản phẩm của NNHC ngày càng được quan tâm và sử dụng tại thị trường trong và ngoài nước. - Quá trình thương mại hoá toàn cầu giúp các sản phẩm NNHC mở rộng thị trường ra toàn thế giới.	Thách thức - Diễn biến của BĐKH ngày một phức tạp, làm trầm trọng hơn tình hình khô hạn và một số kiểu thời tiết bất lợi cho sản xuất nông nghiệp tại Tây Nguyên. - Thị trường tiêu thụ sản phẩm hữu cơ trong nước còn nhiều hạn chế, giá thành của các sản phẩm hữu cơ còn thấp so với chi phí và công sức đầu tư. Trong khi đó, thị trường tiêu thụ ngoài nước gặp nhiều khó khăn do thiếu các chuỗi liên kết trong sản xuất và tiêu thụ sản phẩm. - Suy giảm tài nguyên rừng, suy thoái chất lượng đất, ô nhiễm nguồn nước dưới áp lực của phát triển kinh tế - xã hội và canh tác nông nghiệp không hợp lý còn phổ biến đe dọa các nguồn lực tự nhiên của NNHC.

Qua bảng phân tích SWOT có thể thấy, điểm mạnh của Tây Nguyên trong phát triển NNHC là nền tảng tài nguyên đất đai rộng lớn, màu mỡ phì nhiêu; nguồn nước ngọt dồi dào và điều kiện khí hậu nóng ẩm cho phép phát triển đa dạng các loại cây trồng. Trong khi đó, các khó khăn chủ yếu đến từ việc khai thác và sử dụng các nguồn tài nguyên chưa hợp lý như: canh tác thiếu hợp lý dẫn tới đất có nguy cơ bị suy thoái; mất rừng dẫn tới thảm thực vật che phủ đất giảm; khai thác và điều tiết tài nguyên nước chưa hợp lý dẫn tới tình trạng khan hiếm nước vào mùa khô và gia tăng nguy cơ ô nhiễm nước. Trong thời gian tới, NNHC của Tây Nguyên tiếp tục phải đối diện với nhiều khó khăn thách thức, trong đó đặc biệt là tác động tiêu cực của BĐKH, suy giảm tài nguyên rừng, thoái hoá đất và khan hiếm nước trong mùa khô tiếp tục gia tăng. Tuy nhiên, nếu biết phát huy tốt các tiềm năng, thế mạnh, hạn chế các khó khăn, thách thức sẽ mở ra những cơ hội lớn để NNHC của Tây Nguyên phát triển do đây là xu hướng phát triển nông nghiệp phù hợp với tình hình thực tế của thế giới và thị hiếu của thị trường tiêu thụ nông sản trong và ngoài nước trong thời gian tới.

Đề xuất một số giải pháp thúc đẩy phát triển nông nghiệp hữu cơ tại Tây Nguyên:

Đề thúc đẩy và phát triển NNHC trong thời gian tới tại khu vực Tây Nguyên, cần phải thực hiện một số giải pháp cụ thể như sau:

Thứ nhất, cần sớm thực hiện việc quy hoạch phát triển các vùng sản xuất NNHC cụ thể cho khu vực Tây Nguyên dựa trên việc phân tích, đánh giá các thế mạnh về tài nguyên môi trường và các nguồn lực khác. Trong đó, chú trọng tới việc phân vùng sản xuất NNHC để bảo đảm các điều kiện cần thiết cho sản xuất NNHC được duy trì và phát triển bền vững.

Thứ hai, cần xây dựng kế hoạch thích ứng với BĐKH cho ngành nông nghiệp của Tây Nguyên, chú trọng tới các giải pháp như: điều tiết sử dụng nước hợp lý; phát triển mô hình nông lâm thông minh kết hợp thích ứng với BĐKH; bảo vệ rừng và lớp che phủ đất; khắc phục tình trạng thoái hoá đất canh tác.

Thứ ba, đẩy mạnh ứng dụng khoa học và công nghệ trong sản xuất nông nghiệp, đặc biệt là các giải pháp kỹ thuật, công nghệ trong xử lý và tái sử dụng phụ phẩm nông nghiệp, tận dụng tối đa nguồn phụ phẩm nông nghiệp để cung cấp chất hữu cơ, dinh dưỡng cho đất. Đây là yếu tố đầu vào không thể thiếu của canh tác NNHC.

Thứ tư, có chính sách khuyến khích phù hợp đối với NNHC và các sản phẩm hữu cơ; hình thành các chuỗi liên kết trong sản xuất và tiêu dùng để đưa sản phẩm hữu cơ đến với người tiêu dùng trong nước và quốc tế.

Thứ năm, phải kiểm soát tốt các nguồn gây ô nhiễm đất, nước, không khí để duy trì điều kiện môi trường tự nhiên trong sạch, đảm bảo chất lượng cho các sản phẩm NNHC ở hiện tại và tương lai.

4. Kết luận

Qua điều tra khảo sát cho thấy, Tây Nguyên là vùng có thế mạnh lớn để phát triển sản xuất nông nghiệp nói chung và NNHC nói riêng. Cụ thể, Tây Nguyên có diện tích đất đai lớn với 5 triệu ha đất sản xuất nông nghiệp, trong đó có 1,3 triệu ha đất đỏ bazan - loại đất có chất lượng tốt hàng đầu để phát triển nông nghiệp; tài nguyên nước của Tây Nguyên khá dồi dào với hệ thống sông ngòi và hồ chứa nước lớn đáp ứng được nhu cầu sử dụng cho canh tác nông nghiệp và các mục tiêu phát triển kinh tế khác. Tây Nguyên có khí hậu nóng ẩm, nền nhiệt bình quân cao, lượng mưa lớn nên thuận lợi để phát triển cơ cấu cây trồng đa dạng và phong phú. Kết quả quan trắc chất lượng môi trường (đất, nước, không khí) tại các vùng sản xuất NNHC trọng điểm của Tây Nguyên cho thấy đất tại các khu vực này giàu chất hữu cơ, đạm, nhưng hàm lượng P và K lại ở mức trung bình. Các chỉ tiêu ô nhiễm đất như kim loại nặng và dư lượng hoá chất bảo vệ thực vật nằm trong ngưỡng an toàn. Chất lượng nước tưới và không khí xung quanh còn khá tốt, bảo đảm cho canh tác NNHC duy trì và phát triển. Tuy nhiên, các kết quả đánh giá cho thấy, sản xuất NNHC ở Tây Nguyên còn gặp nhiều khó khăn, thách thức như: tình trạng khan hiếm nước tưới vào mùa khô, diễn biến phức tạp của BĐKH, xu hướng suy giảm độ phì nhiêu của đất và các áp lực về ô nhiễm môi trường do mất rừng và gia tăng các chất ô nhiễm. Do đó, để thúc đẩy phát triển NNHC ở khu vực Tây Nguyên trong thời gian tới, cần có những chính sách cụ thể, trong đó tập trung vào thực hiện quy hoạch tốt vùng sản xuất NNHC, đưa ra kế hoạch hành động giảm thiểu tác động của BĐKH; tăng cường chuỗi liên kết trong sản xuất và tiêu dùng đối với sản phẩm nông sản hữu cơ; thực hiện các biện pháp hỗ trợ người nông dân tham gia sản xuất NNHC.

Nghiên cứu này của chúng tôi là nghiên cứu bước đầu, chỉ giới hạn trong việc khảo sát và đánh giá các điều kiện tài nguyên môi trường để đánh giá tiềm năng cho phát triển NNHC ở Tây Nguyên. Nhiều yếu tố khác có liên quan tới phát triển nông nghiệp hữu cơ như: tập quán canh tác, kỹ thuật chăm sóc cây trồng, thị trường tiêu thụ... chưa được xem xét trong nghiên cứu này, cần được xem xét trong các nghiên cứu sâu hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài “Nghiên cứu xác định các vùng sản xuất nông nghiệp hữu cơ cho khu vực Tây Nguyên thích ứng với biến đổi khí hậu và đề xuất giải pháp tiêu thụ sản phẩm nông nghiệp hữu cơ ứng dụng công nghệ chuỗi khối” (mã số: TNMT.885.08) do Bộ Tài nguyên và Môi trường tài trợ. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Willer, J. Lernoud (2016), *The World of Organic Agriculture 2016: Statistics and Emerging Trends*, FiBL, IFOAM - Organics International, 340pp.
- [2] H. Willer, J. Travnicek, M. Meier, et al. (2021), *The World of Organic Agriculture: Statistics and Emerging Trends 2021*, 360pp.
- [3] N.M. Quang, A. Holbake, L.A. Tran, et al. (2021), "Agroecology - Key to agricultural production responding to climate change", <https://vjst.vn/vn/tin-tuc/4213/agroecology-chia-khoa-cho-san-xuat-nong-nghiep-ung-pho-voi-bien-doi-khi-hau.aspx>, accessed 10 August 2024 (in Vietnamese).
- [4] N.T. Lam, C.T. Son, B.H. Doan, et al. (2022), "Situation and challenges in green-oriented agricultural development in Thừa Thiên Huế province", *TNU Journal of Science and Technology*, **227(17)**, pp.39-49, DOI: 10.34238/tnu-jst.6598 (in Vietnamese).
- [5] V.T. Minh (2013), "Clean and sustainable agriculture development in the world and in Vietnam: Current situation and some solutions", *Economics and Development*, **196**, pp.46-54 (in Vietnamese).
- [6] Center for Tropical Agriculture and World Bank (2017), *Climate-Smart Agriculture in Viet Nam*, CSA Country Profiles for Asia Series, International Center for Tropical Agriculture (CIAT), The World Bank, Washington D.C, 28pp.
- [7] P.T.C. Van (2021), "Smart agriculture adapting to climate change in Phu Yen district, Son La province: Opportunities and challenges", *Vietnam Social Sciences*, **10**, pp.107-117 (in Vietnamese).
- [8] M.L. Phuong, T.N. Thanh, N.T.M. Hien, et al. (2021), "Developing organic agriculture: The experience of the world and lessons for Vietnam", *Economic Research Journal*, **5(516)**, pp.85-92 (in Vietnamese).
- [9] N.T. Ngan, T.H. Ngoc (2022), "Development of organic agriculture in Vietnam: Some theoretical and practical issues", *American Research Journal of Humanities & Social Science (ARJHSS)*, **05(03)**, pp.36-42.
- [10] N.N. Cu (2023), "Solutions for developing organic agriculture in Vietnam", *Journal of Science and Technology, Hoa Binh University*, **8**, pp.20-28 (in Vietnamese).
- [11] M. Presilla (2018), "The development of organic farming in Vietnam", *Journal Kajian Wilayah*, **9(1)**, pp.20-23, DOI: 10.14203/jkw.v9i1.783.

Động học khử màu methylene blue trong dung dịch bằng peracetic acid với điều kiện xúc tác Co^{2+} và tia UV

Nguyễn Thị Kim Giang¹, Vũ Ngọc Duy^{2,3*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, phường Dịch Vọng Hậu, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2024; ngày chuyển phản biện 20/9/2024; ngày nhận phản biện 30/9/2024; ngày chấp nhận đăng 10/10/2024

Tóm tắt:

Tốc độ khử màu methylene blue (MB) bằng peracetic acid (PAA) trong dung dịch với xúc tác Co^{2+} và chiếu ánh sáng UV ở nhiệt độ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ đã được khảo sát trong nghiên cứu này. Các thí nghiệm động hóa học được tiến hành với thể tích dung dịch là 0,5 l, trong đó nồng độ PAA cao hơn 100 lần so với nồng độ chất màu. Hai yếu tố chính ảnh hưởng đến tốc độ mất màu là pH và nồng độ ion Co^{2+} được khảo sát. Khả năng tăng cường khử màu khi kết hợp PAA với ánh sáng tử ngoại cũng được đánh giá trong nghiên cứu này. Các số liệu thực nghiệm cho thấy, giá trị pH của dung dịch phản ứng ảnh hưởng lớn đến tốc độ khử màu, khi pH tăng từ 4 lên 6, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 7 lần. Ion Co^{2+} có tác dụng xúc tác cho quá trình phân hủy màu, nồng độ Co^{2+} tăng từ 0,01 đến 0,1 mg/l giúp tốc độ tăng khoảng 11 lần. Khi chiếu ánh sáng UV, tốc độ phản ứng của PAA trong dung dịch nhanh hơn nhiều so với H_2O_2 , hiệu quả khử màu đạt 95% chỉ trong thời gian 420 giây. Hiệu quả này có thể được lý giải nhờ liên kết O—O của phân tử PAA có năng lượng thấp nên rất dễ phân li khi được chiếu tia UV.

Từ khóa: động hóa học, khử màu, methylene blue, peracetic acid, quang xúc tác.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Kinetics of decolourising methylene blue by peracetic acid in the presence of Co^{2+} and UV light

Thi Kim Giang Nguyen¹, Ngoc Duy Vu^{2,3*}

¹Faculty of Chemistry, Hanoi University of Education, 136 Xuan Thuy Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Research Center for Environmental Technology and Sustainable Development, VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

³Faculty of Chemistry, VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 19 Le Thanh Tong Street, Phan Chu Trinh Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

Received 19 September 2024; revised 30 September 2024; accepted 10 October 2024

Abstract:

The kinetics of decolourising methylene blue (MB) by peracetic acid (PAA) in the presence of Co^{2+} ion and ultraviolet (UV) light at the temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$ were examined in this study. All experiments were conducted with a solution volume of 0.5 l, where the concentration of PAA was over 100 times higher than that of MB. The effects of two main factors (pH and Co^{2+} concentration) on the rate of MB decolourisation, and the enhancement of combining PAA with UV light were examined in this study. The obtained experimental results showed that the pH value of the reaction solution strongly affected the reaction rate of decolourisation. When pH increased from 4 to 6, the reaction rate increased about 7 times. The Co^{2+} ion revealed high catalytic activity for the reaction, concentrations of Co^{2+} varied from 0.01 mg/l to 0.1 mg/l, resulting in a rate increase of nearly 11 times. Under UV light irradiation, PAA exhibited more powerful activity compared to H_2O_2 , achieving a decolourisation efficiency of 95% in 420 seconds. This observation can be explained by the low energy of intramolecular bonding O-O in PAA molecule.

Keywords: decolourisation, kinetics, methylene blue, peracetic acid, photocatalyst.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: duyk44ahoahoc@yahoo.com

1. Đặt vấn đề

Trong những năm qua, ngành dệt may đã góp phần quan trọng vào phát triển nền kinh tế nước ta. Trên cơ sở những thành tựu đạt được, Chính phủ đã đề ra mục tiêu kim ngạch xuất khẩu dệt may năm 2025 là 50-52 tỷ USD và năm 2030 đạt 68-70 tỷ USD [1]. Tuy nhiên, dệt may lại là ngành tạo ra lượng nước thải rất lớn nên có nguy cơ ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường nếu không được quản lý và xử lý phù hợp, đặc biệt là công đoạn nhuộm vải. Thành phần của nước thải nhuộm rất phức tạp, trong đó thuốc nhuộm hữu cơ có cường độ màu lớn, bền và độc với hệ sinh thái. Hiện nay, các công nghệ cũ như keo tụ - tạo bông, công nghệ vi sinh đang được sử dụng phổ biến để xử lý nước thải dệt nhuộm, nhưng hiệu quả chưa được triệt để [2]. Các công nghệ tiên tiến hơn như lọc màng, Fenton, oxi hóa quang hóa có khả năng khoáng hóa hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ, nhưng chưa được áp dụng do công nghệ phức tạp và chi phí đầu tư lớn. Do vậy, việc tìm ra giải pháp xử lý nước thải hiệu quả có công nghệ đơn giản, phù hợp với điều kiện Việt Nam là cần thiết để thực hiện mục tiêu phát triển ngành dệt may mà Chính phủ đã đề ra. Gần đây, một số nhóm trên thế giới đã nghiên cứu khả năng xử lý nước thải của PAA và cho thấy đây là một tác nhân tiềm năng có tính oxi hóa mạnh, thân thiện với môi trường [3, 4]. Tuy nhiên, các thông tin về động học cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính PAA chưa được công bố nhiều. Peracetic là một peracid hữu cơ có hoạt tính oxi hóa mạnh với thế oxi hóa - khử nằm trong khoảng 1,06-1,96 (V) tùy theo giá trị pH [5]. Tại điều kiện bình thường, PAA ở trạng thái lỏng, không màu, có mùi hăng đặc trưng. Trong dung dịch nước, PAA tồn tại đồng thời với H_2O_2 và CH_3COOH . Hỗn hợp này đã được ứng dụng để tẩy trắng và sát khuẩn từ lâu [6-10]. Khả năng oxi hóa mạnh của PAA được giải thích là do liên kết peroxy (O—O) nội phân tử tương đối yếu và kém bền [5]. Sản phẩm chính trong quá trình phân huỷ/phản ứng của PAA là CH_3COOH , H_2O_2 , O_2 và nước là các chất không có tác động xấu đến môi trường. Vì thế, gần đây một số nghiên cứu đã thử nghiệm xử lý các chất ô nhiễm sử dụng PAA [5, 11, 12]. Ion Co^{2+} đã được công bố có vai trò xúc tác rất tốt cho các phản ứng của PAA [11]. Nhằm mục đích có thêm thông tin về khả năng áp dụng PAA trong xử lý môi trường, nghiên cứu này khảo sát tốc độ khử màu methylene blue bằng PAA với xúc tác là ion Co^{2+} trong nước khi thay đổi pH, nồng độ xúc tác và chiếu ánh sáng tử ngoại.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Đối tượng được chọn để đánh giá hiệu quả khử màu là MB. Các hóa chất khác (H_2SO_4 , NaOH, $NaNO_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) có nguồn gốc của hãng Xilong (Trung Quốc) với độ tinh khiết phân tích, được sử dụng không qua

tinh chế lại. Dung dịch PAA sử dụng hằng ngày cho các thí nghiệm được pha từ dung dịch gốc PAA điều chế theo quy trình ở 2.2. Đèn UV cho thí nghiệm chiếu sáng có công suất 15 W, chiều dài 45 cm được gắn trong ống phản ứng inox với thể tích 1,25 l.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

PAA được điều chế tại phòng thí nghiệm từ acetic acid đặc và hydrogen peroxide (30%) với tỷ lệ thể tích $CH_3COOH:H_2O_2$ là 1,5:1. Nồng độ sản phẩm (PAA) sinh ra được xác định bằng chuẩn độ iodine - thiosulphate. PAA được điều chế trước khi được sử dụng cho các thí nghiệm một ngày.

Động học khử màu MB bằng PAA trong dung dịch được tiến hành ở nhiệt độ $25 \pm 1^\circ C$, thể tích dung dịch 0,5 l có khuấy từ. Nồng độ PAA được sử dụng (2,5 mM), dư hơn nhiều so với nồng độ đầu của chất màu (0,025 mM). Những yếu tố có ảnh hưởng tới tốc độ khử màu được khảo sát bao gồm: nồng độ Co^{2+} , pH và ánh sáng tử ngoại UV. Tốc độ mất màu trong các dung dịch phản ứng được theo dõi qua độ hấp thụ quang tại bước sóng 664 nm, tương ứng với đỉnh hấp thụ cực đại của methylene blue.

2.3. Mô hình động học

Phương trình động học biểu diễn tốc độ mất màu được giả thiết có dạng công thức (1):

$$r = (k + k_{xt}[Co^{2+}]^{n1})[MB]^{n2}[PAA]^{n3}[OH^-]^{n4} \quad (1)$$

trong đó: $n1$, $n2$, $n3$, $n4$ lần lượt là bậc riêng của Co^{2+} , MB, PAA và OH^- .

Vì nồng độ PAA được sử dụng rất dư so với nồng độ chất màu; nồng độ Co^{2+} và pH không đổi nên công thức (1) được chuyển thành công thức (2):

$$r = k'[MB]^{n2} \quad (2)$$

$$\text{với } k' = (k + k_{xt}[Co^{2+}]^{n1})[PAA]^{n3}[OH^-]^{n4} \quad (3)$$

trong đó k' được coi là hằng số trong quá trình phản ứng.

Giả thiết $n2=1$, công thức (2) được chuyển thành dạng tích phân:

$$\ln\left(\frac{[MB]_0}{[MB]}\right) = k't \quad \text{hoặc} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k't \quad (4)$$

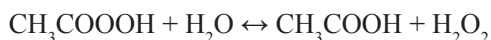
trong đó C là nồng độ MB.

Từ các số liệu thu được về diễn biến biến nồng độ MB theo thời gian, giá trị k' được xác định trên đồ thị sự phụ thuộc của $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ theo thời gian (t).

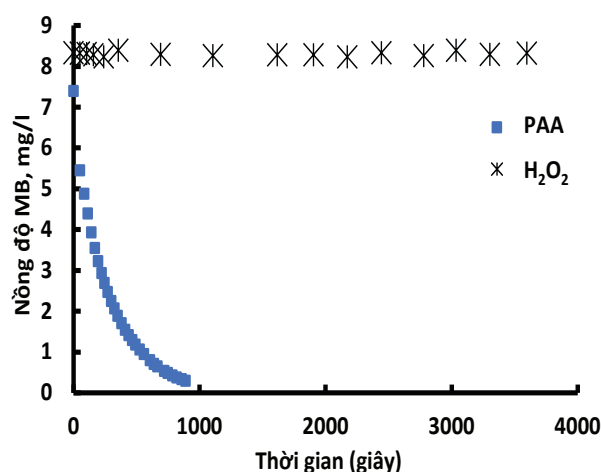
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hoạt tính của PAA so với H_2O_2

Dung dịch PAA luôn chứa H_2O_2 do cân bằng phản ứng:



Nhằm khẳng định hoạt tính của dung dịch là do PAA chứ không phải do H_2O_2 , thí nghiệm này tiến hành đo sự mất màu MB khi sử dụng hai dung dịch PAA và H_2O_2 có cùng nồng độ 2,5 mM (với dung dịch PAA, đây là nồng độ tổng PAA+ H_2O_2), các điều kiện phản ứng khác giống nhau gồm: pH=6, nồng độ MB ban đầu 8,5 mg/l, $[Co^{2+}] = 0,1$ mg/l, và nhiệt độ $25 \pm 1^\circ C$. Diễn biến nồng độ MB theo thời gian ứng với hai dung dịch ôxi hóa được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Diễn biến nồng độ màu methylene blue trong hai phản ứng với peracetic acid và H_2O_2 ở cùng nồng độ 2,5 Mm.

Số liệu động học thu được cho thấy, ở điều kiện đã khảo sát, dung dịch H_2O_2 hầu như không làm thay đổi nồng độ MB trong thời gian 3500 (giây). Tuy nhiên, dung dịch PAA đã khử được trên 95% màu trong thời gian 1000 (giây). Do vậy, hoạt tính khử màu của PAA cao hơn nhiều so với H_2O_2 . Kết quả này cũng đã được công bố bởi nhóm nghiên cứu của Z. Zhao và cs (2021) [12] khi khảo sát phản ứng của PAA và H_2O_2 với bisphenol A (BPA). BPA hầu như không phân hủy bởi H_2O_2/Co^{2+} nhưng phân hủy được 93,6% trong thời gian 20 phút bởi hệ PAA/ Co^{2+} . Điểm khác biệt ở chỗ nghiên cứu này đánh giá khả năng phản ứng vào nhóm mang màu còn nghiên cứu của Z. Zhao và cs (2021) [12] đánh giá khả năng phản ứng vào vòng thơm.

3.2. Ảnh hưởng của pH

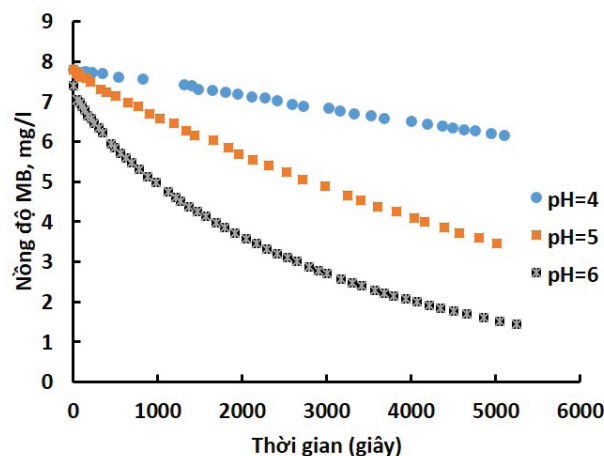
PAA là một axit yếu nên dạng tồn tại (axít hay bazơ liên hợp) phụ thuộc pH của dung dịch phản ứng (tỷ lệ dạng bazơ sẽ tăng ở pH cao). Hoạt tính dạng axít và bazơ của PAA có thể thay đổi theo pH, nên hoạt tính chung của dung dịch PAA

sẽ phụ thuộc vào giá trị pH. Để khảo sát hiện tượng này, các nghiên cứu đo tốc độ mất màu MB được thực hiện tại 3 giá trị pH (4-6) với các điều kiện khác như trong bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng pH.

pH	[MB] (mg/l)	$[Co^{2+}]$ (mg/l)	[PAA](mM)	Nhiệt độ ($^\circ C$)
4, 5, 6	7÷8	0,01	2,5	25 ± 1

Diễn biến nồng độ MB theo thời gian trong các thí nghiệm được trình bày trên hình 2. Hình này cho thấy, tốc độ phản ứng khử màu nhanh hơn khi pH tăng. Do đó, ta có thể kết luận là dạng bazơ của PAA có hoạt tính cao hơn dạng axít.

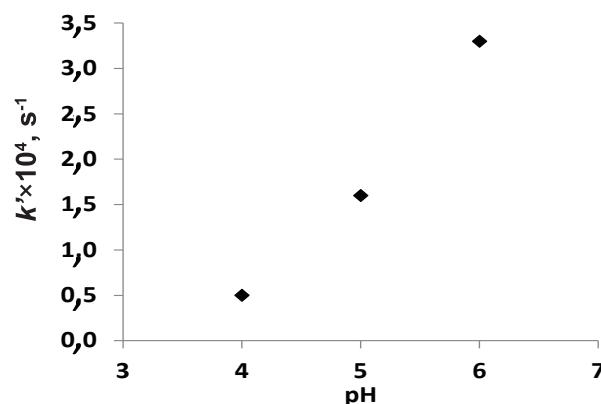


Hình 2. Diễn biến nồng độ methylene blue theo thời gian khi thay đổi pH.

Dựa trên mô hình động học phản ứng được trình bày ở mục 2.3, hằng số tốc độ biểu kiến k' cho từng pH được xác định và trình bày ở bảng 2 và hình 3.

Bảng 2. Hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến ở các pH khác nhau.

pH	4	5	6
$k' \times 10^4, s^{-1}$	0,5	1,6	3,3



Hình 3. Hằng số k' khi thay đổi pH.

Hằng số k' tăng theo pH (k' tăng khoảng 7 lần khi pH tăng từ 4 lên 6). Xu hướng này có thể được giải thích như sau: ở pH cao, PAA tồn tại dạng ion PAA^- nhiều hơn. PAA^- lại có khả năng tương tác với PAA để tạo các chất trung gian hoạt động mạnh [13]. Các chất trung gian phản ứng nhanh với MB làm tăng tốc độ mất màu. Kết quả này cho thấy tiềm năng sử dụng PAA để loại bỏ các chất có màu và các chất ô nhiễm hữu cơ ở điều kiện pH gần 7.

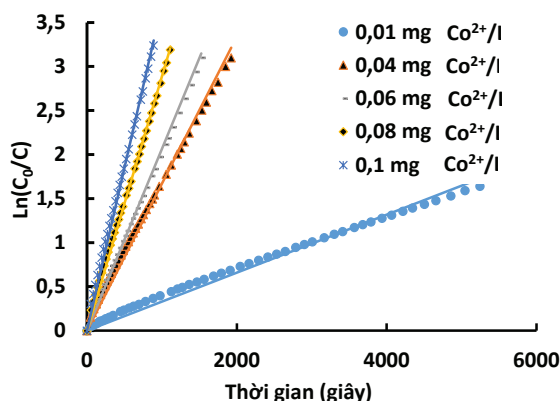
3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+}

Để thấy rõ vai trò xúc tác của ion Co^{2+} , tốc độ khử màu MB đã được khảo sát khi thay đổi nồng độ Co^{2+} từ 0,01 đến 0,1 mg/l. Các điều kiện khác để thực hiện thí nghiệm như trong bảng 3.

Bảng 3. Điều kiện phản ứng để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+} .

[PAA] (mM)	[MB] (mg/l)	[Co^{2+}] (mg/l)	pH	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)
2,5	7,5	0,01; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1	6,0	$25 \pm 1^{\circ}\text{C}$

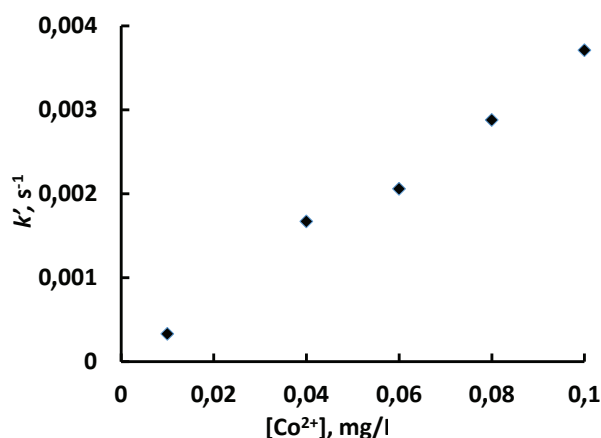
Từ các số liệu về biến thiên nồng độ chất màu theo thời gian cho từng giá trị nồng độ Co^{2+} ta tính và biểu diễn $\ln(C_0/C)$ phụ thuộc thời gian như hình 4.



Hình 4. Diễn biến $\ln(C_0/C)$ phụ thuộc thời gian (t) ở các nồng độ Co^{2+} .

Hình 4 cho thấy, ở các nồng độ xúc tác khác nhau, giá trị $\ln(C_0/C)$ đều phụ thuộc tuyến tính vào thời gian (t). Sự phụ thuộc tuyến tính này khẳng định bậc phản ứng riêng của MB là 1 ($n=1$). Khi nồng độ Co^{2+} tăng thì độ dốc của đường thẳng (hay giá trị k') tăng lên, nghĩa là tốc độ quá trình xảy ra nhanh hơn. Các giá trị k' thu được ứng với các nồng độ xúc tác khác nhau được biểu diễn trên hình 5 cho thấy tốc độ phản ứng tăng tuyến tính theo nồng độ Co^{2+} . Các số liệu này đã chứng minh hoạt tính xúc tác của ion Co^{2+} đối với quá trình xử lý màu MB bằng PAA. Khi so sánh với các giá trị k' ($0,8 \div 11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) do nhóm nghiên cứu D. Yuan và cs (2022) [14] công bố khi sử dụng xúc tác Fe^{2+} ở pH=3 để xử lý màu MB, kết quả thu được trong nghiên cứu này ($3,3 \div 37 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) cao hơn. Điều đó chứng tỏ xúc tác Co^{2+} hiệu quả hơn so với Fe^{2+} .

Hơn thế nữa, xúc tác Co^{2+} được thực hiện ở pH gần trung hòa nên không tốn chi phí chỉnh pH như trường hợp Fe^{2+} khi được áp dụng thực tiễn.



Hình 5. Sự phụ thuộc k' vào nồng độ Co^{2+} .

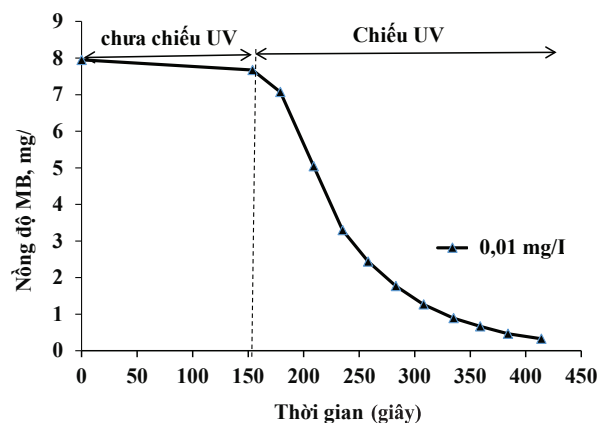
3.4. Ảnh hưởng của ánh sáng tử ngoại

Trong phần mở đầu đã trình bày năng lượng liên kết O-O của phân tử PAA nhỏ hơn so với của phân tử H_2O_2 . Do đó, dưới tác dụng của tia UV, liên kết O—O trong phân tử PAA rất dễ phân li, đồng li để tạo gốc tự do. Nhằm chứng minh khả năng này, thí nghiệm chiếu ánh sáng UV được tiến hành với các điều kiện phản ứng trong bảng 4.

Bảng 4. Các điều kiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của UV.

[PAA] (mM)	[MB] (mg/l)	[Co^{2+}] (mg/l)	pH	UV (W)	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)
2,5	8	0,01	6	15	25 ± 1

Khoảng thời gian 150 (giây) đầu tiên, dung dịch phản ứng được tiến hành khi không có tia UV. Sau khoảng thời gian này, đèn UV được bật chiếu dung dịch phản ứng. Kết quả đo màu theo thời gian trong cả 2 giai đoạn được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Diễn biến nồng độ methylene blue trong thí nghiệm chiếu ánh sáng UV.

Hình 6 cho thấy, khoảng thời gian đầu tiên (150 giây) khi chưa có UV, nồng độ màu giảm không đáng kể (<5%). Khi được chiếu UV (từ thời điểm 150-450 (giây)), tốc độ khử màu tăng nhanh, đạt được 95% sau 420 giây. Các kết quả đã cho thấy hoạt tính vượt trội của PAA để xử lý màu khi được chiếu UV và sự có mặt của ion kim loại Co^{2+} làm xúc tác. Nhiều công bố trước đây cũng thu được hiệu quả tương tự như nhóm của M. Cai và cs (2017) [4], Y. Zhu và cs (2023) [15]. Tốc độ phản ứng nhanh khi chiếu UV được giải thích là do liên kết O-O trong phân tử PAA yếu dễ bị phân li để tạo gốc tự do, hiệu suất lượng tử lớn $\Phi_{254\text{nm}}=1,2$ [4].

4. Kết luận

Các số liệu thu được đã chứng minh dung dịch PAA có khả năng xử lý màu của methylene blue rất nhanh. Hoạt tính oxy hóa của PAA mạnh hơn rất nhiều so với tiền chất là H_2O_2 (H_2O_2 không làm mất màu trong khi dung dịch PAA đã khử được trên 95% màu trong thời gian 1000 giây với sự có mặt $[\text{Co}^{2+}]=0,1 \text{ mg/l}$). Tốc độ của phản ứng tăng ở pH cao được giải thích là do hoạt tính dạng bazơ của PAA cao hơn so với dạng axit, khi pH tăng từ 4 lên 6, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 7 lần. Nghiên cứu cũng cho thấy rằng, ion Co^{2+} có vai trò xúc tác rất tốt để tăng cường hoạt động của PAA, nồng độ Co^{2+} tăng từ 0,01 đến 0,1 mg/l giúp tốc độ tăng khoảng 11 lần. Khi kết hợp PAA với chiếu UV, tốc độ mất màu xảy ra nhanh hơn rất nhiều (hiệu quả trên 95% sau 420 giây). Hiệu quả này có thể được lý giải nhờ liên kết O—O của phân tử PAA có năng lượng thấp nên rất dễ phân li khi được chiếu tia UV. Kết quả thu được rất có ý nghĩa trong định hướng sử dụng PAA làm tác nhân xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] The Prime Minister of the Government (2022), *Decision No. 1643/QĐ-TTg Approving The Strategy for The Development of The Textile, Garment, and Leather-Footwear Industry in Vietnam Until 2030, with A Vision to 2035* (in Vietnamese).

[2] H. Halepoto, T.G. Hafeez, U. Memon (2022), "Current status and research trends of textile wastewater treatments - A bibliometric-based study", *Frontiers in Environmental Science*, **10**, DOI: 10.3389/fenvs.2022.1042256.

[3] S. Rothbart, E.E. Ember, R.V. Eldik (2012), "Mechanistic studies on the oxidative degradation of orange II by peracetic acid catalyzed by simple manganese(II) salts. Tuning the lifetime of the catalyst", *New J. Chem.*, **36**(3), pp.732-748, DOI: 10.1039/C2NJ20852K.

[4] M. Cai, P. Sun, L. Zhang, et al. (2017), "UV/Peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation", *Environ. Sci. Technol.*, **51**(24), pp.14217-14224, DOI: 10.1021/acs.est.7b04694.

[5] D. Kiejza, U. Kotowska, W. Polńska, et al. (2021), "Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern - A review", *Science of The Total Environment*, **790**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148195.

[6] M. Kitis (2004), "Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review", *Environment International*, **30**(1), pp.47-55, DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00147-8.

[7] S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner (2007), "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research", *Mutation Research/Review in Mutation Research*, **636**(1-3), pp.178-242, DOI: 10.1016/j.mrrev.2007.09.001.

[8] D.P. Barros, V.L. Silva, H. Hamalainen, et al. (2010), "Effect of last stage bleaching with peracetic acid on brightness development and properties of eucalyptus pulp", *Bioresource*, **5**(2), pp.881-898, DOI: 10.15376/biores.5.2.881-898.

[9] D.S.R. Gehr, T.A. Bartrand, L. Liberti, et al. (2007), "Wastewater disinfection by peracetic acid: Assessment of models for tracking residual measurements and inactivation", *Water Environment Research*, **79**(7), pp.775-787, DOI: 10.2175/106143007x156817.

[10] S. Bonetta, C. Pignata, E. Lorenzi, et al. (2017), "Peracetic acid (PAA) disinfection: Inactivation of microbial indicators and pathogenic bacteria in a municipal wastewater plant", *Water*, **9**(6), DOI: 10.3390/w9060427.

[11] J. Kim, P. Du, W. Liu, et al. (2020), "Cobalt/Peracetic acid: Advanced oxidation of aromatic organic compounds by acetylperoxyl radicals", *Environmental Science and Technology*, **54**(8), pp.5268-5278, DOI: 10.1021/acs.est.0c00356.

[12] Z. Zhao, X. Li, H. Li, et al. (2021), "New insights into the activation of peracetic acid by Co (II): Role of Co (II)-peracetic acid complex as the dominant intermediate oxidant", *ACS EST Engg.*, **10**(1), pp.1432-1440, DOI: 10.1021/acsestengg.1c00166.

[13] W.P.D. Silva, T.D. Carlos, G.S. Cavallini, et al. (2020), "Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment", *Water Research*, **168**, DOI: 10.1016/j.watres.2019.115143.

[14] D. Yuan, K. Yang, E. Zhu, et al. (2022), "Peracetic acid activated with electro- Fe^{2+} process for dye removal in water", *Coatings*, **12**(4), DOI: 10.3390/coatings12040466.

[15] Y. Zhu, Y. Cao, S. Shu, et al. (2023), "Comparison of medium-pressure UV/Peracetic acid to remove three typical refractory contaminants of textile wastewater", *Processes*, **11**(4), DOI: 10.3390/pr11041183.

Nghiên cứu ứng dụng phức xúc tác giữa ion kim loại chuyển tiếp coban (II) và axit xitric để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm

Nguyễn Đức Trung, Trần Thu Vân, Nguyễn Ngọc Huệ*

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2024; ngày chuyển phản biện 20/9/2024; ngày nhận phản biện 30/9/2024; ngày chấp nhận đăng 10/10/2024

Tóm tắt:

Trong những năm trở lại đây, hướng nghiên cứu về ứng dụng những ưu thế của phức xúc tác đồng thể trong xử lý môi trường đang được các nhà nghiên cứu quan tâm và phát triển. Bài báo thảo luận về phương pháp xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm sử dụng hydrogen peroxide (H_2O_2) dưới tác dụng của phức chất giữa ion kim loại chuyển tiếp coban (II) và axit xitric (H_4L). Nghiên cứu đã khảo sát các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nhu cầu oxy hóa học (COD) để xác định các điều kiện phản ứng tối ưu theo thông số COD được quy định trong QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Trong điều kiện tối ưu là pH 9,5, nồng độ ban đầu là $2,0 \cdot 10^{-6}$ M đối với cả $[Co^{2+}]_0$ và $[H_4L]_0$, cũng như nồng độ ban đầu là $2,0 \cdot 10^{-3}$ M đối với $[H_2O_2]_0$, hiệu quả xử lý COD là 87,1% (khoảng 65 mg/l) sau 150 phút. Tính khả thi của phương pháp góp phần đáng kể vào sự phát triển bền vững của các cơ sở sản xuất công nghiệp. Đây là cơ sở để đề xuất thêm các phương pháp bổ sung nhằm xử lý nước thải nhuộm dệt bằng cách sử dụng các phức chất xúc tác đồng thể ở nhiệt độ môi trường và áp suất khí quyển.

Từ khóa: Co^{2+} , H_2O_2 , H_4L , nước thải dệt nhuộm, phức chất đồng thể.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Research on the application of catalytic complex between transitional metal ion cobalt (II) and citric acid to treat organic pollutants contained in textile wastewater

Duc Trung Nguyen, Thu Van Tran, Ngoc Tue Nguyen*

School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 19 September 2024; revised 30 September 2024; accepted 10 October 2024

Abstract:

In recent years, the research direction on the application of the advantages of homogeneous catalytic complexes in environmental treatment has gained significant interest and development. This article discusses the findings of a method for the treatment of organic pollutants in textile wastewater using hydrogen peroxide (H_2O_2) with the assistance of a homogeneous complex formed by the transition metal ion cobalt (II) and citric acid (H_4L). The parameters affecting the efficiency of chemical oxygen demand (COD) treatment were investigated to identify the optimal reaction conditions according to the COD standards specified in the technical regulation QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Under the ideal conditions of pH 9.5 and initial concentrations of $2,0 \cdot 10^{-6}$ M for both $[Co^{2+}]_0$ and $[H_4L]_0$, as well as an initial concentration of $2,0 \cdot 10^{-3}$ M for $[H_2O_2]_0$, the treatment efficiency for COD was 87.1% (about 65 mg/l) after 150 minutes. The feasibility of the method significantly contributes to the sustainable development of industrial production facilities. This serves as a basis for proposing additional methods for the treatment of textile dyeing wastewater using homogeneous catalyst complexes at ambient temperature and atmospheric pressure.

Keywords: Co^{2+} , H_2O_2 , H_4L , homogeneous complex, textile wastewater.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: tue.nguyennhoc@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Nước thải từ công đoạn dệt nhuộm đã và đang gây ra những ảnh hưởng không nhỏ đối với môi trường nước nói chung và sức khỏe con người bởi hàm lượng chất hữu cơ khó phân hủy, các chất màu, cũng như sự tồn dư chất hoạt động bề mặt. Bên cạnh các phương pháp phổ biến để xử lý nước thải dệt nhuộm như keo tụ, hấp phụ... thì việc ứng dụng phương pháp oxi hóa tiên tiến mang lại nhiều kết quả khả quan [1-4]. Phức xúc tác giữa ion kim loại chuyển tiếp (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ...) và các phối tử thích hợp (EDTA, Histidine, H_4L ...) được lựa chọn cho quá trình chuyển hóa H_2O_2 sinh ra các gốc tự do có khả năng oxi hóa các chất hữu cơ độc hại thành CO_2 , H_2O hoặc các hợp chất ít độc hại hơn [2-6]. Bên cạnh đó, một số loại phức chất có trong môi trường, tham gia vào phản ứng Fenton hóa, mở rộng vùng pH xử lý so với Fenton cổ điển, giảm được lượng lớn bùn thải so với hệ cổ điển do tiết kiệm được nồng độ ion kim loại cũng như H_2O_2 . Theo những nghiên cứu và báo cáo của N.N. Tue (2004) [3] và N.V. Duong (2004) [4] đã chứng minh sự hình thành phức giữa ion Co^{2+} , Ni^{2+} - H_4L có hoạt tính cao trong quá trình xúc tác hoạt hóa H_2O_2 tạo thành gốc tự do $\text{OH}^\bullet$ [7, 8]. Trong nghiên cứu này, khả năng ứng dụng phức xúc tác giữa ion Coban (II) và phối tử axit xitric (H_4L) trong xử lý chất hữu cơ độc hại và khó phân hủy sinh học có trong nước thải dệt nhuộm (trước khi đưa ra hệ thống xử lý) được thu thập từ Công ty TOP TEXTILES (Hà Nam) đã được phối hợp khảo sát nhằm nâng cao năng lực kiểm soát môi trường của Công ty. Chỉ số COD được sử dụng làm chỉ số đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý. Mẫu nước thải có giá trị COD ban đầu là 525 mg/l, pH=7,8; độ màu 1026 Pt/Co và TSS là 116mg/l. Hệ phản ứng được tối ưu để mang lại hiệu suất cao nhất bằng cách khảo sát có điều kiện của môi trường phản ứng như pH, nồng độ ion Co^{2+} , $[\text{H}_4\text{L}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Hai hệ phản ứng sau sẽ được lựa chọn để khảo sát các sự thay đổi trên:

Nước thải- Co^{2+} - H_2O_2 (I)

Nước thải- H_4L - Co^{2+} - H_2O_2 (II)

2. Phương pháp thực nghiệm

Mẫu nước thải được thu thập từ Công ty TOP TEXTILES (Hà Nam) theo TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006). Chỉ số COD trước và sau khi xử lý được sử dụng để đánh giá hiệu quả của phương pháp được lựa chọn. Lần lượt mẫu nước thải, ligand H_4L , Co^{2+} và H_2O_2 được cho vào bình phản ứng 3 cổ, đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt AREC.X Velp. Sau mỗi khoảng thời gian sẽ lấy mẫu đi phân tích COD theo TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989).

3. Kết quả và bàn luận

Thực tế cho thấy, việc nghiên cứu vai trò của phức xúc tác giữa ion Co^{2+} và phối tử thích hợp trong xử lý chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác dụng của tác nhân oxi hoá là các gốc tự do là rất tiềm năng. Hệ (I) được lựa chọn để xác định khả năng xử lý khi không có phối tử (axit xitric- H_4L).

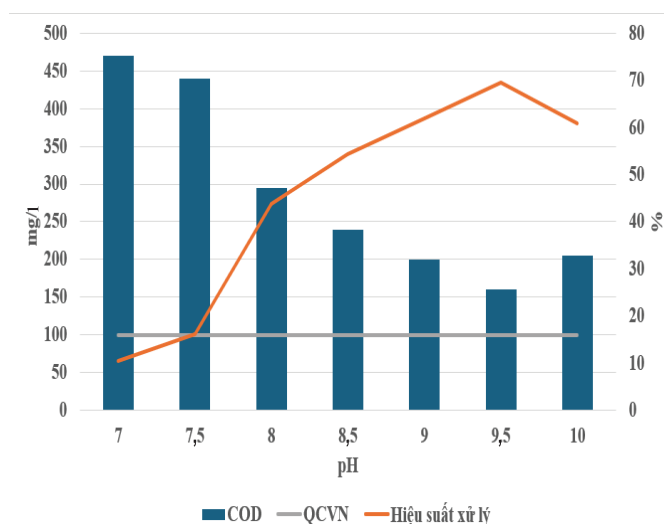
Nước thải- Co^{2+} - H_2O_2 (I)

Điều kiện phản ứng: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M; $\text{COD}_{\text{in}} = 525$ mg/l; pH=9,0; t=120 phút. Giá trị COD (521 mg/l) sau xử lý không khác biệt đáng kể so với COD ban đầu (525 mg/l). Trong môi trường pH tương đối cao, với nồng độ lớn $[\text{Co}^{2+}]$ ($\sim 10^{-3}$ M), các ion Co^{2+} có thể bị thủy phân để tạo thành các hydroxit có nồng độ khác nhau, dẫn đến kết tủa khiến hệ trở nên đục, mất tính đồng thể và không có hoạt tính xúc tác [3, 4]. Nghiên cứu tiếp tục lựa chọn và khảo sát hệ (II):

Nước thải- H_4L - Co^{2+} - H_2O_2 (II)

3.1. Ảnh hưởng của điều kiện môi trường pH

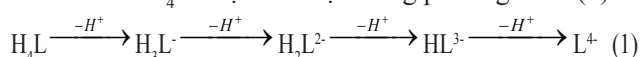
Trong số những tác nhân đã đề cập ở trên, điều kiện của môi trường phản ứng (pH) quyết định rất lớn đến hiệu quả của quá trình chuyển hóa H_2O_2 thành gốc tự do $\text{OH}^\bullet$ và điều kiện để tồn tại phức chất có hoạt tính xúc tác. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của môi trường đến hiệu suất của quá trình xử lý COD của nước thải được lấy từ nhà máy dệt nhuộm được trình bày trên hình 1 cho thấy hiệu quả xử lý tăng tỷ lệ thuận với pH (đạt cực đại tại pH=9,5). Các phản ứng được tiến hành ở các điều kiện sau: $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{H}_4\text{L}]_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M, pH được khảo sát tại các giá trị 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5.



Hình 1. Ảnh hưởng của môi trường pH đến quá trình xử lý COD.

Thực nghiệm quá trình xử lý nước thải cho thấy hiệu quả của quá trình xử lý là rất thấp khi hệ phản ứng có $\text{pH} \leq 7$, và khi tăng giá trị pH của môi trường lên $\text{pH} = 9,5$ thì hiệu suất của quá trình phản ứng cũng tăng tỷ lệ thuận. Kết quả thực nghiệm chứng minh rằng, ở môi trường pH thấp thì nồng độ ion L^{4-} sinh ra không đáng kể, trong hệ phản ứng thì H_4L tồn tại chủ yếu ở dạng axit [9, 10]. Do đó, hoạt tính của xúc tác tạo thành trong hệ phản ứng là không cao, nồng độ phức chất hoạt động thấp.

Khảo sát giá trị pH trong khoảng $7,5 \div 9,5$ thấy rằng, quá trình xử lý cho hiệu suất tăng dần và đạt cực đại tại $\text{pH} = 9,5$. Ở khoảng pH này, nồng độ phức chất hoạt động tạo thành có hoạt tính xúc tác cho quá trình chuyển hóa H_2O_2 tăng lên theo chiều tăng của giá trị pH do khi pH tăng thì nồng độ ion H^+ giảm, chiều của phản ứng phân ly của H_4L (1) sẽ dịch chuyển về phía phải, phía tạo nhiều ion L^{4-} , phức xúc tác được tạo thành nhiều hơn và hệ có hoạt tính rõ rệt. Quá trình proton hóa của H_4L được thể hiện trong phương trình (1):

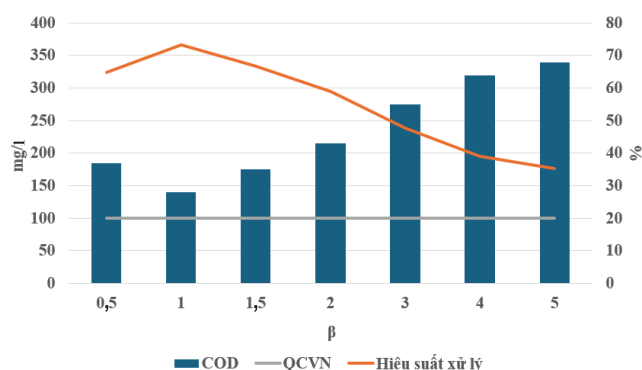


Khi tăng giá trị pH lên trên 9,5, hệ có hiện tượng vẩn đục, nguyên nhân có thể do có một lượng lớn ion Co^{2+} bị thủy phân tạo thành phức hydroxo không có hoạt tính xúc tác hoặc chuyển thành hydroxit, nồng độ phức chất hoạt động giảm. Mặt khác, H_2O_2 kém bền ở những giá trị pH cao, dễ bị phân hủy thành O_2 và H_2O [6, 7]. Giá trị $\text{pH} = 9,5$ được nghiên cứu lựa chọn để thực hiện những khảo sát tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ $[\text{H}_4\text{L}]$ và $[\text{Co}^{2+}]$

Tỷ lệ giữa $[\text{H}_4\text{L}]$ và $[\text{Co}^{2+}]$ được biểu diễn bởi hệ số β . Điều kiện quá trình khảo sát được diễn ra như sau: $\beta = [\text{H}_4\text{L}]_0/[\text{Co}^{2+}]_0$; $[\text{Co}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,5$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Sự thay đổi nồng độ H_4L được khảo sát thông qua giá trị β với các giá trị được khảo sát là 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 3,0. Hiệu suất của quá trình xử lý COD được trình bày trong hình 2.

Với giá trị $\beta = 0$, phức chất gần như không được tạo thành, hệ chỉ gồm có ion Co^{2+} tại giá trị $\text{pH} = 9,5$, COD của mẫu thu được có giá trị xấp xỉ với mẫu thải ban đầu. Hệ nghiên cứu (II) trở thành (Nước thải - Co^{2+} - H_2O_2). Trong hệ khi không có sự tham gia của ligand (H_4L), khi tiến hành ở điều kiện môi trường có giá trị pH lớn (khoảng 9,5), ion Co^{2+} ở trong điều kiện này bị thủy phân tạo thành kết tủa có hoạt tính xúc tác rất thấp làm cho dung dịch nghiên cứu mất tính đồng thể [4].



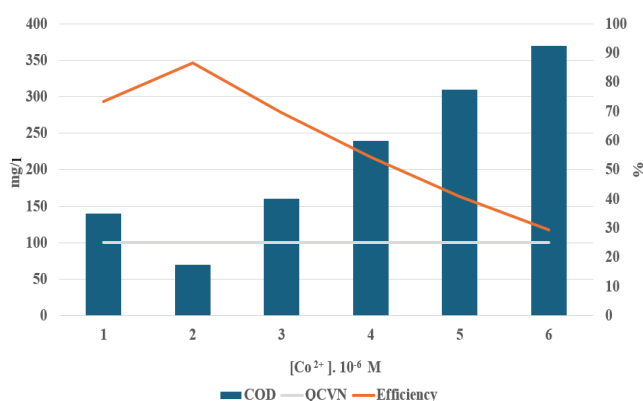
Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ $[\text{H}_4\text{L}]$ và $[\text{Co}^{2+}]$.

Khi $\beta > 0$, sự có mặt của ligand (phối tử) H_4L , tương tác phối trí được hình thành giữa ligand và ion Co^{2+} . Mặc dù ở giá trị pH cao, nhưng nồng độ ion kim loại Co^{2+} giảm xuống đáng kể, dẫn đến quá trình hình thành phức chất hydroxo và hydroxit bị cản trở, nồng độ phức chất có hoạt tính xúc tác tăng lên. Kết quả cho thấy, hiệu quả xử lý COD cao nhất đạt 71,67% tại giá trị $\beta = 1$ ($[\text{Co}^{2+}]_0 : [\text{H}_4\text{L}]_0 = 1:1$). Kết hợp với kết quả khảo sát pH có thể thấy rằng, phức chất được tạo thành là phức đa nhân $[\text{Co}_2\text{L}_2]^{4-}$, đây là phức chất kim loại chuyển tiếp có hoạt tính cao đối với quá trình xúc tác để chuyển hóa H_2O_2 và sinh ra gốc tự do có khả năng oxi hóa cao - gốc tự do HO [2-4]. Tại $\beta = 1$, gần như toàn bộ lượng L^{4-} đã tham gia tạo phức với Co^{2+} trong hệ (II) và phức xúc tác đạt giá trị cực đại, tăng tốc độ quá trình phân hủy H_2O_2 , tạo gốc tự do $\cdot\text{OH}$, tăng hiệu quả xử lý COD.

Khi $\beta > 1$, ngoài quá trình oxi hóa các chất hữu cơ, phẩm nhuộm có sẵn trong mẫu nước thải, thì khi dư một lượng lớn H_4L cũng gây cản trở cho quá trình phản ứng, do đây cũng là tác nhân phản ứng với gốc tự do $\cdot\text{OH}$ được sinh ra, do đó làm giảm nồng độ gốc tự do trong hệ, dẫn đến làm giảm khả năng COD các chất ô nhiễm khác (hiệu suất xử lý COD giảm). Giá trị $\beta = 1$ được chọn là giá trị tối ưu cùng với pH (9,5) cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ $[\text{Co}^{2+}]$

Nhiều nghiên cứu cho thấy, ion Co^{2+} độc lập không có hoặc có hoạt tính rất thấp khi tham gia các phản ứng hóa học, nhưng khi ion này tương tác, hình thành liên kết với các ligand (phối tử) thích hợp thì lại cho thấy hoạt tính xúc tác rất rõ ràng. Trong nghiên cứu này, điều kiện của phản ứng được giữ nguyên với các giá trị $\beta = 1$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} = 9,5$; thời gian phản ứng 120 phút, khoảng nồng độ Co^{2+} khảo sát từ $1 \cdot 10^{-6}$ tới $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.



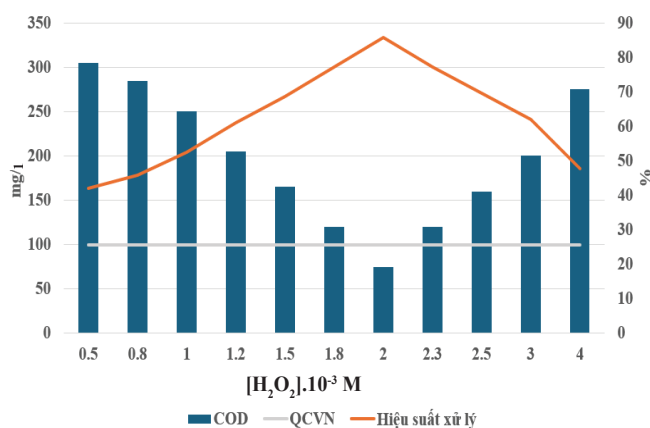
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ Co²⁺.

Hiệu quả của quá trình xử lý COD tăng dần và đạt giá trị cao nhất khi nồng độ của ion trong hệ $[Co^{2+}]_0 = 2.10^{-6} M$. Điều này thể hiện trên hình 3. Có thể tại giá trị nồng độ này sự hình thành phức chất đa nhân có hoạt tính, xúc tác cho quá trình xử lý là thuận lợi.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Quá trình khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ tới hiệu suất của quá trình xử lý COD được xét trong khoảng từ 0,5 đến 4 mM, các yếu tố khác được giữ cố định $[Co^{2+}]$ là $2.10^{-6} M$, $\beta=1$, pH=9,5 trong 120 phút.

Khi thay đổi nồng độ H₂O₂ từ $0,5.10^{-3}$ lên $4.10^{-3} M$ (hình 4) cho thấy, hiệu suất của quá trình xử lý nồng độ COD với mẫu nước thải dệt nhuộm trên có xu hướng tăng từ 41,9 lên 85,7% (đạt cực đại tại giá trị nồng độ H₂O₂ là $2.10^{-3} M$). Khi hàm lượng H₂O₂ tăng cũng thúc đẩy làm tăng nhanh tốc độ phản ứng, do quá trình này thúc đẩy một lượng lớn gốc HO[•] được sinh ra tấn công vào một các phân tử chất ô nhiễm hữu cơ, chuyển thành các chất vô cơ như CO₂ và H₂O, làm giảm thiểu giá trị COD của mẫu nước thải dệt nhuộm.

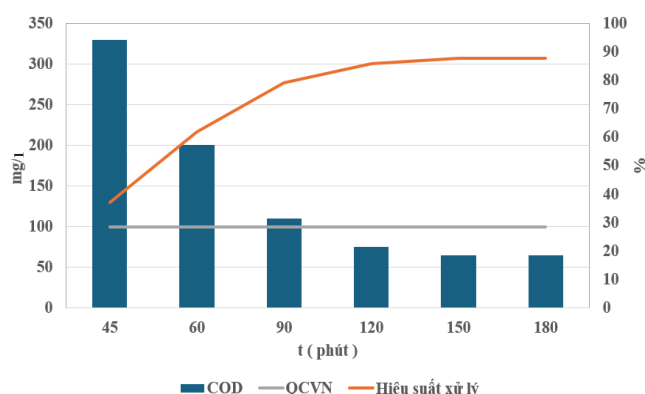


Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂.

Tuy nhiên, khi nồng độ H₂O₂ trong hệ tăng lên trên ngưỡng phản ứng thì hiệu quả có xu hướng giảm đối với quá trình xử lý COD. Mặt khác, ở điều kiện pH cao, lượng H₂O₂ dư trong hệ phản ứng sẽ làm tăng giá trị COD do được cao hơn so với thực tế, thêm một lượng H₂O₂ dư này có khả năng phân huỷ sinh ra H₂O và O₂, đồng thời có khả năng oxy hóa H₄L dẫn đến hiệu quả xử lý có thể bị giảm ở vùng nồng độ H₂O₂ lớn.

3.5. Ảnh hưởng của thời gian hệ phản ứng

Với các thông số được tối ưu hóa như pH, β , $[Co^{2+}]$, $[H_2O_2]$, nghiên cứu tiến hành khảo sát khi thay đổi thời gian phản ứng của hệ tới quá trình xử lý COD của nước thải dệt nhuộm (hình 5).



Hình 5. Ảnh hưởng thời gian hệ phản ứng.

Qua kết quả thu được cho thấy, khi thời gian phản ứng của hệ tăng lên thì hiệu suất quá trình xử lý COD tăng từ 37,1 lên 87,61% (65mg/l), độ màu đạt 32 Pt/Co sau 150 phút. Điều này được lý giải là do khi thời gian phản ứng nhỏ hơn 150 phút thì lượng chất ô nhiễm chưa bị phân hủy hoàn toàn, hệ vẫn tồn dư một lượng lớn H₂O₂ dẫn đến hiệu suất quá trình xử lý thấp. Khi tăng thời gian phản ứng, thời gian tương tác giữa chất oxy hóa và chất ô nhiễm cũng tăng lên, hệ dần ổn định, dẫn đến hiệu suất của quá trình xử lý COD cũng như độ màu của mẫu nghiên cứu tăng lên (hình 6).



Hình 6. Mẫu nước thải trước và sau quá trình xử lý bằng phức xúc tác.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã được thực hiện và xác định được bộ thông số tối ưu cho quá trình xử lý đạt hiệu quả cao nhất tại giá trị pH=9,5, nồng độ phức chất là 2.10^{-6} M, giá trị $\beta=1$, $[H_2O_2] = 2.0.10^{-3}$ M, thời gian phản ứng là 150 phút, nhiệt độ khảo sát ở 30°C. Giá trị COD của mẫu nghiên cứu thực tế sau quá trình xử lý là 65 mg/l (giảm 87,61% so với mẫu ban đầu (525 mg/l)), độ màu 32 Pt/Co, đạt cột (A) QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Tiềm năng của phức chất xúc tác [11] trong xử lý môi trường, được hình thành giữa ion kim loại chuyển tiếp Co (II) và ligan H_4L đã được nghiên cứu và chứng minh có ứng dụng cao, góp phần tăng cường giải pháp xử lý nước thải quá trình dệt nhuộm của Công ty TOP TEXTILES (Hà Nam).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. Karam, J.A. Nicell (1997), "Potential applications of enzymes in waste treatment", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**(2), pp.141-153, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199706)69:2<141::AID-JCTB694>3.0.CO;2-U.

[2] V.X. Nguyen (1994), *Homogeneous Oxidation-Reduction Catalysis Using Mononuclear and Dinuclear Complexes of Some Transition Metal Ions*, PhD Thesis in Chemistry, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).

[3] N.N. Tue (2004), *Catalase Properties of Ni(II) Complex and Citric Acid*, Master's Thesis in Chemistry, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).

[4] N.V. Duong (2004), *Peroxidase Properties of The System: $H_2O-CO_2-H_4L$ -Indigocamine- H_2O_2* , Master's Thesis in Chemistry, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).

[5] S. Biswas, S. Bose, J. Debgupta, et al. (2020), "Redox-active ligand assisted electrocatalytic water oxidation by a mononuclear cobalt complex", *Dalton Transactions*, **49**(21), pp.7155-7165, DOI: 10.1039/D0DT00838A.

[6] M. Nasrollahzadeh, Z. Nezafat, N. Bidgoli, et al. (2020), "Recent progresses in polymer supported cobalt complexes/nanoparticles for sustainable and selective oxidation reactions", *Molecular Catalysis*, **484**, DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110942.

[7] N.N. Tue, N.D. Trung (2021), "Degradation of organic pollutant in restaurant wastewater using the homogenous catalysis with Mn (II) and EDTA", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **10**(4), pp.50-55, DOI: 10.51316/jca.2021.067.

[8] T.N. Ngoc, N.N. Trong, T.N. Thi, et al. (2020), "Study on printing wastewater treatment by decomposition reaction H_2O_2 catalyzed of complex between ion Ni^{2+} and citric acid", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **9**(4), pp.106-110, DOI: 10.51316/jca.2020.078.

[9] M.D. Ingram, G.G. Lewis, J.A. Duffy (1972), "Ionic-covalent interactions and glass formation in molten acetates. Cobalt (II) as a spectroscopic probe", *The Journal of Physical Chemistry*, **76**(7), pp.1035-1040, DOI: 10.1021/j100651a016.

[10] T.V. Nhan, N.T. Nga (2006), *Technology Curriculum for Wastewater Treatment*, Science and Technics Publishing House, 331pp (in Vietnamese).

[11] T.Q. Khan, M.M.A.E. Martell (1974), *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York and London, 415pp.

Nghiên cứu quy trình biến tính chất hấp phụ sinh học rau ngót (*Sauropus androgynus*) để xử lý ion chì trong nước

Nguyễn Thị Mai¹, Bùi Văn Nhâm¹, Chu Thị Bảo Trân¹, Cao Mẫn Bình¹, Lê Văn Dũng², Vũ Anh Tuấn^{1*}

¹Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Nghiên cứu Khoa học Hậu cần Quân sự, Học viện Hậu cần, phường Ngọc Thụy, quận Long Biên, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 15/10/2024; ngày chấp nhận đăng 20/10/2024

Tóm tắt:

Rau ngót, tên khoa học là *Sauropus androgynus* (SA) có chứa nhiều hợp chất như cellulose, hemicellulose, lignin và pectin, có khả năng tạo liên kết với các ion kim loại nhờ các nhóm chức như hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH), amit bậc 2 (-CONH), amin (-NH, NH₂). Tuy nhiên, bề mặt lá nguyên bản có ít vị trí hấp phụ. Nghiên cứu đã tiến hành biến đổi bề mặt của SA bằng cách sử dụng dung dịch NaOH để tạo ra một chất hấp phụ sinh học mới mang tên *Sauropus androgynus* biến tính (MSA). Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ của MSA đã tăng từ 49,64 lên đến 80% trong 30 phút, khi thực hiện ở điều kiện pH6 với 0,1 g vật liệu và ở nhiệt độ phòng. Để đặc trưng hình thái cấu trúc, nghiên cứu đã tiến hành phân tích mẫu vật bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Quá trình biến đổi bề mặt đã làm thay đổi rõ rệt cấu trúc và khả năng hấp phụ của MSA. Bên cạnh đó, điều kiện tối ưu để biến đổi bề mặt được xác định là nhiệt độ 40°C, thời gian khuấy trộn trong 2 giờ và nồng độ NaOH là 0,1 M. Những kết quả thực nghiệm này không chỉ chứng minh khả năng hấp phụ vượt trội của MSA so với SA mà còn mở ra tiềm năng cho các nghiên cứu tiếp theo về việc cải tiến chất hấp phụ sinh học thông qua các kỹ thuật biến đổi bề mặt.

Từ khóa: biến tính bề mặt, chất hấp phụ sinh học, kim loại nặng, rau ngót, rau ngót biến tính.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Research on the process of modifying the bio-adsorbent of *Sauropus androgynus* to treat ion heavy metals Pb²⁺ in water

Thi Mai Nguyen¹, Van Nham Bui¹, Thi Bao Tran Chu¹, Man Binh Cao¹, Van Dung Le², Anh Tuan Vu^{1*}

¹School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Military Logistics Scientific Research Institute, Military Academy of Logistics, Ngoc Thuy Ward, Long Bien District, Hanoi, Vietnam

Received 12 September 2024; revised 15 October 2024; accepted 20 October 2024

Abstract:

Sauropus androgynus (SA) leaves contain many compounds such as cellulose, hemicellulose, lignin and pectin, which can form bonds with metal ions thanks to functional groups such as hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH), secondary amides (-CONH), amines (-NH, NH₂). However, the intact leaf surface only provides a few adsorption sites. In this study, the surface of SA leaves was modified with NaOH solution, resulting in a new biological adsorbent referred to as modified *Sauropus androgynus* (MSA). The results showed that the adsorption performance of MSA increased from 49.64 to 80% within 30 min at a pH6, using 0.1 g of material at room temperature. To characterise the structural morphology, the samples were analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The surface modification process significantly changed the structure and adsorption capacity of MSA. In addition, a temperature of 40°C, a stirring time of 2 hours and a NaOH concentration of 0.1 M were determined as optimal conditions for surface modification. These experimental results not only demonstrated that the adsorption capacity of MSA was significantly superior to that of the SA, but also highlighted the further potential studies on the improvement of biological adsorbents through surface modification techniques.

Keywords: bio-adsorbent, heavy metal, modification of *Sauropus androgynus*, *Sauropus androgynus*, surface modification.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: tuan.vuanh@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, sự phát triển mạnh mẽ của các hoạt động kinh tế - kỹ thuật làm cho đời sống con người ngày càng được nâng cao, nhưng mặt trái của nó là thải ra môi trường nhiều chất độc hại. Trong đó, nước thải công nghiệp, vốn là nguồn phát thải mang theo vô số hóa chất độc hại và một hiểm họa mang tên “kim loại nặng”. Nguy hiểm hơn, nước thải chứa kim loại nặng thường được xả trực tiếp ra sông, hồ và đại dương mà không qua xử lý [1, 2]. Các ion kim loại này không thể bị phân hủy hoặc phá hủy và chúng tích tụ trong môi trường ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ sinh thái và sức khỏe con người.

Ion chì (Pb^{2+}) là một trong những ion kim loại nặng phổ biến có trong nước thải. Ô nhiễm chì trong các sông, hồ và suối xảy ra chủ yếu do các hoạt động khai thác, luyện kim, sản xuất ắc quy, sản xuất sơn, đồ gốm sứ, nhựa, mực in. Tính ổn định, độc tính cao và khả năng thay thế các kim loại khác trong enzym người khiến chì trở nên vô cùng nguy hiểm. Theo Tổ chức Y tế Thế giới, nồng độ tối đa cho phép của Pb^{2+} trong nước sinh hoạt là 0,05 mg/l. Khi vượt quá ngưỡng cho phép, nó gây tổn thương hệ tuần hoàn, hệ thống tim mạch, hệ thần kinh và gây ung thư [3].

Hiện nay, có một số phương pháp thường được sử dụng để loại bỏ Pb^{2+} trong nước như trao đổi ion, kết tủa hóa học, thẩm thấu màng và xử lý sinh học được cho là không hiệu quả và tốn kém, đặc biệt, khi xử lý nước thải có nồng độ Pb^{2+} cao [4-6]. Mặt khác, sự hấp phụ đã nổi lên như một giải pháp thay thế tiềm năng cho các công nghệ hóa lý thông thường. Hấp phụ là một quá trình phân tách hiệu quả có ưu điểm về chi phí, thiết kế đơn giản và dễ vận hành [2]. Song thực tế chứng minh rằng, không phải tất cả các chất hấp phụ đều có khả năng loại bỏ Pb^{2+} tốt, và do đó, việc tìm kiếm chất hấp phụ hiệu quả, chi phí thấp, thân thiện môi trường với hiệu suất hấp phụ cao vẫn là một thách thức.

SA thường mọc tự nhiên ở các khu vực nhiệt đới trên toàn thế giới. Một số nghiên cứu cho thấy, lá của cây này có nhiều chất có hoạt tính sinh học như terpenoid, steroid, tannin, phenol, alkaloid, flavonoid, axit béo và dầu dễ bay hơi [7]. Trong số này, có chứa nhiều các nhóm chức như hydroxyl, carboxyl, amit và amin có khả năng liên kết với Pb^{2+} thông qua lực tương tác tĩnh điện và liên kết phối trí. Tuy nhiên, bề mặt lá còn nguyên vẹn, cấu trúc cellulose chặt chẽ, tạo ra ít khoảng trống, lỗ rỗng và khe hở. Để khắc phục những vấn đề này, các biện pháp như sửa đổi chất hấp phụ sinh học thô để tăng cường khả năng phản ứng bề mặt của chúng đã được đề xuất.

Nghiên cứu này tập trung vào khả năng loại bỏ Pb^{2+} bằng việc sử dụng lá SA, được tăng cường hiệu quả hấp

phụ thông qua biến đổi bề mặt bằng natri hydroxit (NaOH). Mẫu vật liệu được chuẩn bị và được đặc trưng bằng SEM và FT-IR. Hiệu suất của vật liệu trước và sau khi biến tính được đo lường bằng cách xử lý Pb^{2+} trong môi trường nước. Quy trình tổng hợp vật liệu được nghiên cứu thông qua việc điều chỉnh nhiệt độ, thời gian khuấy và hàm lượng NaOH sử dụng để biến tính bề mặt.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

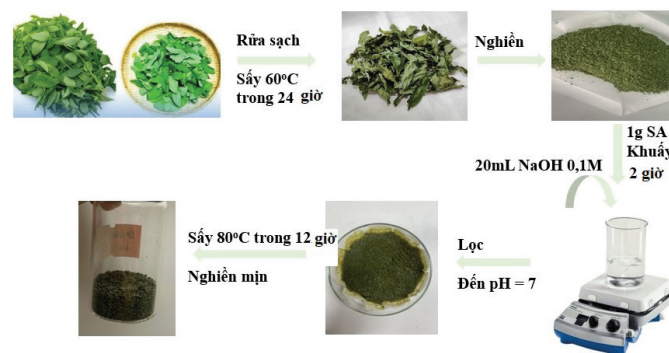
SA được thu mua trong siêu thị Winmart trên địa bàn phố Lê Thanh Nghị, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, TP Hà Nội. Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này là: chì (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$, 99,5%), sodium hydroxit (NaOH, 96%), sodium acetat trihydrat ($CH_3COONa.3H_2O$, 99%), ammonia (NH_3 , 25-28%), 4-(2-pyridylazo)-rezoxin (PAR, $C_{11}H_8N_3NaO_2.H_2O$, 99%). Nước cất được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp vật liệu và đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng.

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Hình thái cấu trúc của các mẫu vật liệu được quan sát bằng SEM (JEOL-7600F). Các liên kết và dao động tương ứng của các mẫu vật liệu được xác định bằng FT-IR (Madison, WI).

2.3. Tổng hợp vật liệu

Lá SA được tuốt, thu gom lại, rửa sạch nhiều lần bằng nước thường và nước cất cho đến khi hết bụi bẩn. Sau đó, mẫu sẽ được sấy ở $60^\circ C$ trong 24 giờ. Cuối cùng, mẫu được đem đi nghiền mịn thủ công bằng cối. MSA được tổng hợp bằng cách cân chính xác 1g SA cho vào cốc có mỏ chứa 20 ml NaOH và khuấy với tốc độ quay 250 vòng/phút trong 2 giờ để đảm bảo bề mặt rau đã được biến tính đồng đều. Mẫu sau khi biến tính được lọc và rửa bằng nước cất nhiều lần cho đến khi pH bằng 7. Cuối cùng, mẫu được đem đi sấy ở $80^\circ C$ trong 12 giờ, được lưu giữ bảo quản ở lọ khô, sạch, kín cho đến khi sẵn sàng sử dụng (hình 1).



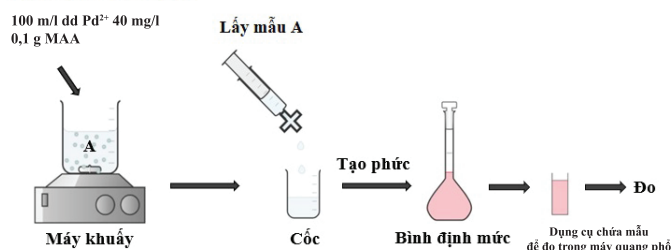
Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu từ rau ngót biến tính.

2.4. Phương pháp, quy trình đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu

Để đánh giá khả năng hấp phụ Pb^{2+} thì vật liệu đã được tiến hành đo trên máy quang phổ hấp thụ UV-vis NIR Cary 500. Hiệu quả được đánh giá thông qua khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu MSA. Đầu tiên, 0,1g chất hấp phụ MSA được thêm vào cốc có chứa 100 ml dung dịch Pb^{2+} với nồng độ là 40 mg/l và siêu âm cho vật liệu phân tán đều trong dung dịch. Hỗn hợp (A) này được khuấy trộn liên tục, sau những khoảng thời gian nhất định lấy 4-5 ml bằng xylanh ra lọc qua filter, đem đi tạo phức. Bình tạo phức gồm 1 ml dung dịch mẫu Pb^{2+} , 3 ml dung dịch CH_3COONa 0,1 M, 2 ml dung dịch NH_3 0,1 M, 2 ml dung dịch PAR 100 mg/l ở pH=5,5-5,8 và định mức lên 25 ml. Sau khi tạo thành phức $Pb(II)$ -PAR, dung dịch được đem đi phân tích trên thiết bị đo quang phổ UV-Vis ở bước sóng xác định là 520 nm được mô tả ở hình 2 [8]. Hiệu suất hấp phụ của ion kim loại nặng Pb^{2+} được tính theo công thức sau [2]:

$$\%H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \%$$

trong đó: C_0 và C_t tương ứng là nồng độ kim loại nặng (mg/l) ở thời điểm ban đầu ($t=0$), sau thời gian t (phút).



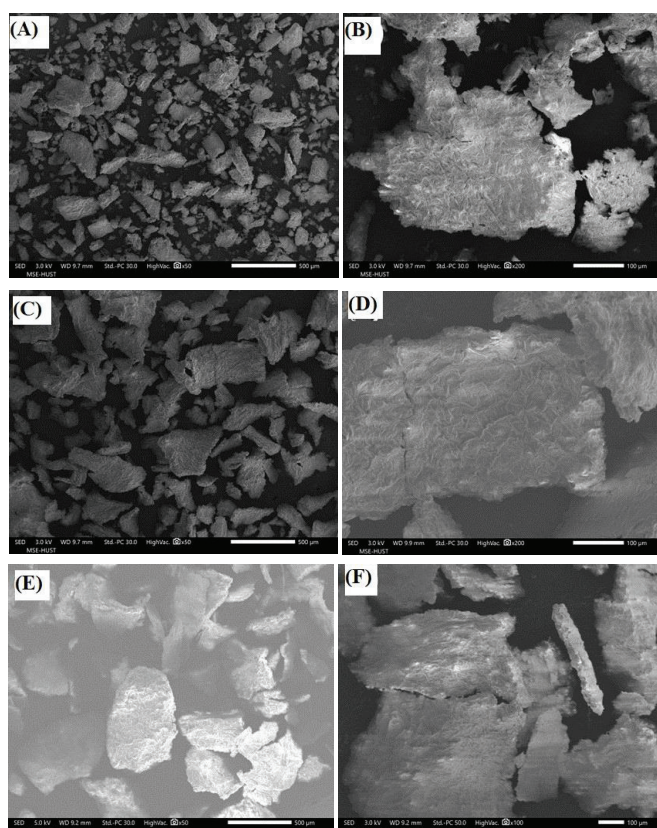
Hình 2. Sơ đồ đánh giá khả năng xử lý kim loại nặng của vật liệu từ rau ngót biến tính.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu

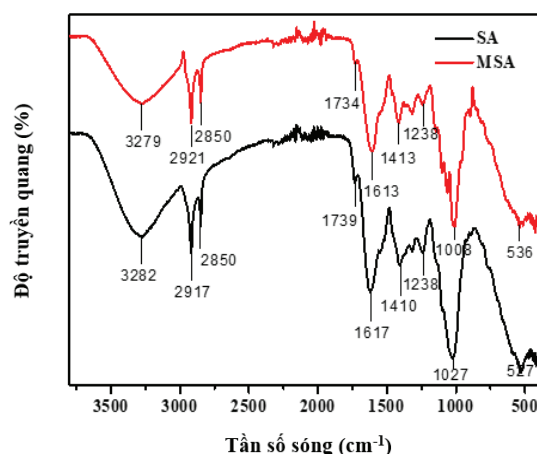
Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu trước và sau khi biến tính là một trong những đặc trưng rất quan trọng. Trong nghiên cứu này, ảnh SEM đã được phân tích và kết quả được trình bày trong hình 3.

Trước khi biến tính hình 3 (A, B), bề mặt với cấu trúc không đồng nhất, xếp chồng chéo lên nhau tạo ra ít khoảng trống hấp phụ. Sau khi biến tính hình 3 (C, D), các mảnh vỡ có xu hướng tập hợp lại với nhau thành những mảng lớn có cấu trúc xốp với những nếp gấp đều đặn hơn làm tăng diện tích bề mặt, các vị trí sẵn có để hấp phụ, tạo nhiều cơ hội hơn cho các ion kim loại tương tác và được giữ lại bởi



Hình 3. Ảnh từ kính hiển vi điện tử quét phát xạ ở các độ phóng đại khác nhau để thấy rõ bề mặt của vật liệu: (A, B) Rau ngót; (C, D) Rau ngót biến tính trước khi hấp phụ; (E, F) Rau ngót biến tính sau khi hấp phụ ion chì.

chất hấp phụ sinh học. Sau khi hấp phụ hình 3 (E, F), quan sát thấy sự thay đổi do các vị trí liên kết sau khi tương tác với Pb^{2+} làm bề mặt của chất hấp phụ sinh học trở nên sáng hơn, mịn hơn và độ xốp giảm. Bên cạnh đó, cấu trúc tổng thể không thay đổi, chứng tỏ rằng cấu trúc MSA ổn định sau khi hấp phụ Pb^{2+} .

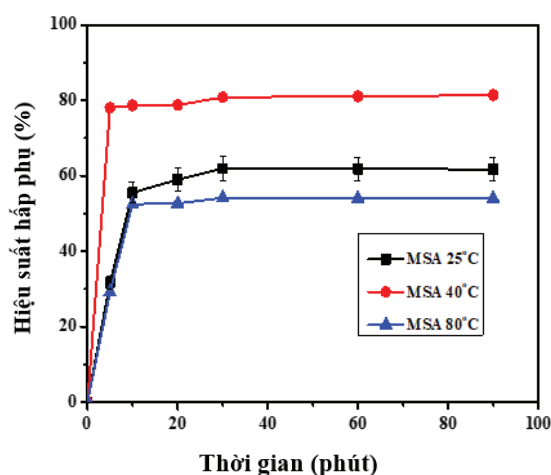


Hình 4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của rau ngót và rau ngót biến tính.

Tiếp theo, liên kết và dao động của mẫu vật liệu được xác định bằng máy FT-IR ở hình 4. Tần số dao động khoảng 3282 cm^{-1} có thể phản ánh nhóm (-OH) kéo dài hoặc (-NH₂, -NH) kéo dài. Dải hấp thụ của nhóm (-OH) trong axit carboxylic rộng do sự tạo liên kết hydro mạnh giữa các phân tử axit, và nó có thể chồng lấn lên dải hấp thụ của nhóm (-NH) trong amit bậc 2. Dải yếu ở 2917 cm^{-1} cho thấy sự có mặt của liên kết (Csp³-H) trong nhóm methyl (-CH₃) [9, 10]. Dao động uốn 1729 cm^{-1} được gán cho liên kết (-C=O) trong nhóm (-COOH) [10, 11]. Cuối cùng, dải dao động trung bình ở 1617 cm^{-1} xác nhận sự tồn tại của liên kết (-C=O), và dải dao động của (C-N) được quan sát ở 1027 cm^{-1} trong amit bậc 2 (-CONH) [12]. Sau khi biến tính bề mặt SA bằng NaOH, xuất hiện những thay đổi nhỏ về tần số dao động được quan sát thấy: các dải kéo dài (-OH) hoặc (-NH), (C-H), (-C=O), (C-N) ở mức 3279 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} . Sự dịch chuyển này cho thấy, sau khi biến tính các nhóm chức này có thể tham gia quá trình hấp phụ ion Pb²⁺ trong nước.

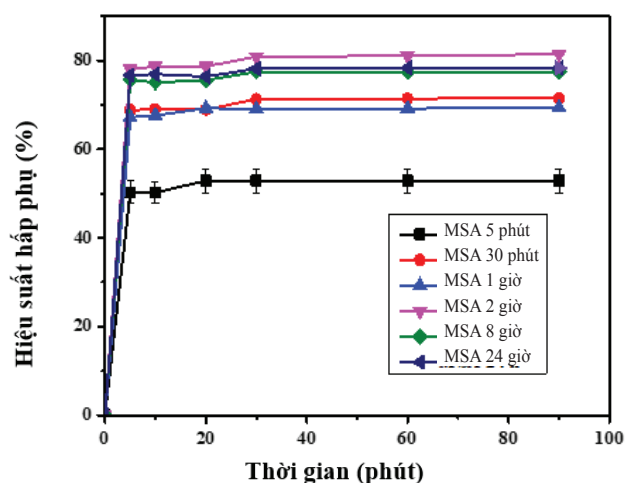
3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp vật liệu

Khảo sát nhiệt độ của quá trình biến tính bề mặt rau ngót: Từ hình 5, kết quả cho thấy 40°C là nhiệt độ tối ưu cho quá trình biến tính. Ở 40°C , tốc độ phản ứng vừa phải đảm bảo quá trình biến tính bề mặt diễn ra một cách ổn định và đồng đều, cung cấp năng lượng để kích thích sự tương tác giữa các phân tử cấu trúc. Ngược lại, ở 80°C , năng lượng cao có thể gây phá vỡ cấu trúc của SA, làm mất đi một số nhóm chức hữu ích. Trong khi đó, ở 30°C , năng lượng không đủ để thúc đẩy quá trình biến tính hiệu quả, dẫn đến tốc độ phản ứng chậm và hiệu quả thấp.



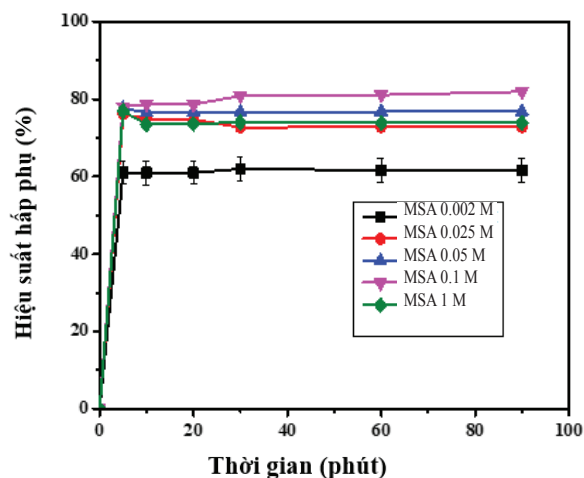
Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ ban đầu.

Khảo sát thời gian khuấy của dung dịch: Hình 6 cho thấy, khuấy trong 2 giờ với tốc độ khuấy 250 vòng/phút là tối ưu, giúp NaOH di chuyển và tiếp xúc đồng đều trên bề mặt SA. Tuy nhiên, nếu khuấy quá lâu, ở 8 giờ hoặc 24 giờ, có thể ăn mòn dẫn đến phá vỡ cấu trúc xốp của bề mặt. Ngược lại, nếu khuấy trong thời gian quá ngắn, quá trình biến tính không đồng đều và kém hiệu quả.



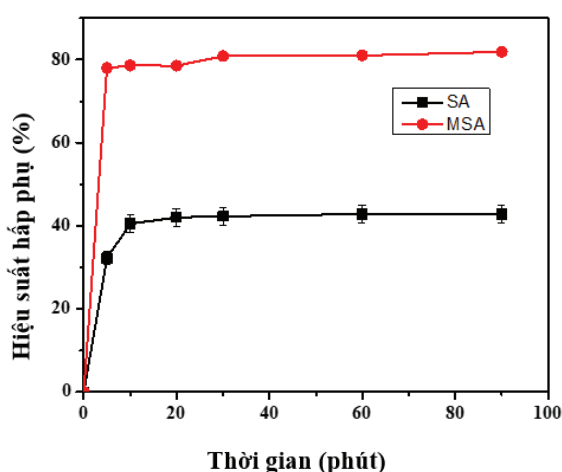
Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian khuấy của dung dịch.

Khảo sát nồng độ NaOH dùng để biến tính: Kết quả hình 7 cho thấy, nồng độ NaOH 0,1 M được xác định là tối ưu để biến tính bề mặt rau ngót, đạt hiệu suất hấp phụ kim loại nặng cao nhất. Nồng độ này đủ để phá vỡ cấu trúc tế bào, tăng diện tích bề mặt và tạo nhiều vị trí hấp phụ kim loại. Tuy nhiên, nồng độ NaOH vượt quá 0,1 M có thể gây ma sát và ăn mòn mạnh, làm mất các nhóm chức hữu cơ hữu ích, trong khi nồng độ thấp hơn không đủ để phá vỡ hoàn toàn cấu trúc bề mặt, dẫn đến ít vị trí hấp phụ và hiệu suất thấp hơn.



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH dùng để biến tính.

Hiệu suất hấp phụ ion chì của vật liệu trước và sau khi biến tính: Kết quả từ hình 8 cho thấy, sau khi biến tính ở điều kiện tối ưu, hiệu suất hấp phụ tăng từ 49,64 lên 80% sau 30 phút và gần như đạt trạng thái hấp phụ bão hòa sau 60 phút với hiệu suất hấp phụ là 81,93%, ở pH=6, khối lượng vật liệu là 0,1 g, nồng độ Pb^{2+} ban đầu là 40 ppm và nhiệt độ phòng. Quá trình biến tính đã làm bề mặt SA trở nên sạch hơn, loại bỏ các tạp chất và phá vỡ cấu trúc cellulose, tạo ra nhiều lỗ rỗng, khe hở và nếp gấp trên bề mặt. Những thay đổi này cung cấp nhiều điểm hấp phụ hơn, làm cho các nhóm chức trên bề mặt trở nên hoạt động hơn và làm tăng hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} .



Hình 8. Hiệu suất hấp phụ ion chì trước và sau khi biến tính bề mặt.

4. Kết luận

Nhìn chung, trong nghiên cứu này đã tổng hợp thành công chất hấp phụ sinh học MSA biến tính bề mặt. Các đặc trưng của vật liệu đã được phân tích, chứng tỏ sau khi biến tính bề mặt có sự thay đổi rõ rệt. Cấu trúc bề mặt xốp với những nếp gấp đều đặn tạo ra nhiều lỗ rỗng, khe hở làm tăng vị trí liên kết với ion kim loại. Quá trình biến tính bề mặt tối ưu nhất ở nhiệt độ dung dịch NaOH ban đầu là 40°C, thời gian khuấy 2 giờ và nồng độ NaOH là 0,1 M. Vật liệu MSA cho thấy hiệu suất hấp phụ cao lên đến trên 80% sau 30 phút hấp phụ. Đây là một vật liệu đầy hứa hẹn, tạo cơ sở cho các nghiên cứu trong tương lai về nâng cao khả năng hấp phụ của kim loại nặng thông qua biến tính bề mặt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo tài trợ thông qua đề tài khoa học công nghệ mã số CT2022.04. BKA.01. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.T. Vu, V.T. Vu (2018), "Preparation of MgO for removal of dyes and heavy metal from aqueous solution: Facially controlling the morphology, kinetic, isotherms and thermal dynamic investigations", *Indian J. Sci. Technol.*, **11(41)**, DOI: 10.17485/ijst/2018/v11i41/131018.
- [2] V.D. Nguyen, V.T. Cuong, T.H. Nguyen, et al. (2024), "Preparation of novel CS/SiO₂-EDTA nanocomposite from ash of rice straw pellets for enhanced removal efficiency of heavy metal ions in aqueous medium", *Journal of Water Process Engineering*, **60**, DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105175.
- [3] M.S. Collin, M.S. Collin, S.K. Venkatraman, et al. (2022), "Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review", *Journal of Hazardous Materials Advances*, **7**, DOI: 10.1016/j.hazadv.2022.100094.
- [4] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, et al. (2004), "Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method", *Chemosphere*, **56(2)**, pp.91-106, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.03.006.
- [5] M.M. Brbooti, B.A. Abid, N.M.A. Shuwaiki (2011), "Removal of heavy metals using chemicals precipitation", *Eng. Technol. J.*, **29(3)**, pp.595-612.
- [6] Y. Cui, Q. Ge, X.Y. Liu, et al. (2014), "Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions", *Journal of Membrane Science*, **467**, pp.188-194, DOI: 10.1016/j.memsci.2024.05.034.
- [7] B.D. Zhang, J.X. Cheng, C.F. Zhang, et al. (2020), "*Sauropus androgynus* L. Merr.-A phytochemical, pharmacological and toxicological review", *Journal of Ethnopharmacology*, **257**, DOI: 10.1016/j.jep.2020.112778.
- [8] L.Q. Vo, A.T. Vu, T.D. Le, et al. (2024), "Fe₃O₄/graphene oxide/chitosan nanocomposite: A smart nanosorbent for lead (II) ion removal from contaminated water", *ACS Omega*, **9(15)**, pp.17506-17517, DOI: 10.1021/acsomega.4c00486.
- [9] C.W. Chieng, N.A.H.M. Zaidi, N. Priyantha, et al. (2021), "Adsorption characteristics of sauropus androgynus and its base modified form toward cationic crystal violet dye", *Desalination Water Treatment*, **210**, pp.446-460, DOI: 10.5004/dwt.2021.26576.
- [10] F.S. Parker (1971), "Amides and amines", *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine*, Springer, pp.165-172.
- [11] K.I. Takei, R. Takahashi, T. Noguchi (2008), "Correlation between the hydrogen-bond structures and the CO stretching frequencies of carboxylic acids as studied by density functional theory calculations: Theoretical basis for interpretation of infrared bands of carboxylic groups in proteins", *The Journal of Physical Chemistry*, **112(21)**, pp.6725-6731, DOI: 10.1021/jp801151k.
- [12] F. Secundo, N. Guerrieri (2005), "ATR-FT/IR study on the interactions between gliadins and dextrin and their effects on protein secondary structure", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **53(5)**, pp.1757-1764, DOI: 10.1021/jf049061x.

So sánh hiệu quả chiết dioxin/furan bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi và phương pháp chiết Soxhlet trong mẫu đất và trầm tích

Nguyễn Xuân Hưng^{1,2}, Vũ Đức Nam^{2*}, Bùi Quang Minh², Nguyễn Quang Trung³, Nguyễn Anh Tuấn⁴

¹Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam
²Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam
³Viện Khoa học Môi trường và Sức khỏe Cộng đồng, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam
⁴Trung tâm Phát triển Năng lực Cộng đồng Nhân văn, 199 Trung Kính, phường Yên Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/8/2024; ngày chuyển phân biện 29/8/2024; ngày nhận phân biện 5/9/2024; ngày chấp nhận đăng 15/9/2024

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu này là so sánh hiệu quả chiết dioxin/furan trong mẫu đất và trầm tích của phương pháp chiết Soxhlet và chiết gia tốc dung môi. Kết quả phân tích mẫu đất đã được chứng nhận nồng độ cho thấy, hiệu quả chiết của hai phương pháp chiết là tương đương nhau, với độ lệch nằm trong khoảng do nhà sản xuất đưa ra. Độ lệch về kết quả từ -14,5 đến 11,7% khi chiết mẫu đất chuẩn (CRM) bằng hai phương pháp nêu trên. Kết quả phân tích trong mẫu đất và mẫu trầm tích bằng hai phương pháp chiết gia tốc dung môi và Soxhlet cho độ lệch về kết quả lần lượt từ -6,3 đến 13,6% và từ -15,8 đến 18,6%. Mẫu đất thử nghiệm liên phòng chiết bằng phương pháp gia tốc dung môi cho kết quả Z-score từ -2 đến 2 với 16/17 đồng loại độc, ngoại trừ octa chloro dibenzo furan (OCDF) trong khoảng từ 2 đến 3, mẫu trầm tích 17/17 đồng loại độc có kết quả Z-score trong khoảng -2 đến 2. Phương pháp Soxhlet và chiết gia tốc dung môi đều cho hiệu quả tách chiết tương đương, tuy nhiên phương pháp chiết gia tốc sử dụng ít dung môi, tiết kiệm điện năng và thời gian hơn.

Từ khóa: chiết gia tốc dung môi, chiết Soxhlet, dioxin/furan, mẫu đất và trầm tích.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Comparison of dioxin/furan extraction efficiency using accelerated solvent extraction and Soxhlet methods in soil and sediment samples

Xuan Hung Nguyen^{1,2}, Duc Nam Vu^{2*}, Quang Minh Bui², Quang Trung Nguyen³, Anh Tuan Nguyen⁴

¹Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
²Center for High Technology Research and Development, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
³Institute of Environmental Science and Public Health, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
⁴Centre for Community Capacity Development Nhan Van, 199 Trung Kinh Street, Yen Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 28 August 2024; revised 5 September 2024; accepted 15 September 2024

Abstract:

The purpose of this study is to compare the efficiency of extracting dioxins/furans from soil and sediment samples using two methods: Soxhlet extraction and accelerated solvent extraction (ASE). Analysis of certified soil samples showed that both extraction methods provided comparable performance, with deviations falling within the manufacturer's acceptable range. The deviation in results when extracting certified reference material (CRM) soil samples with the two methods ranged between -14.5% and 11.7%. Further analysis of soil and sediment samples yielded deviations as follows: soil samples: -6.3% to 13.6%, sediment samples: -15.8% to 18.6%. In inter-laboratory tests, the ASE method yielded concentrations with Z-score between -2 to 2 for 16 out of 17 toxic congeners, with the exception of octa chloro dibenzo furan (OCDF), which fell within the range of 2 to 3. For sediment samples, all 17 congeners had Z-score within the range of -2 to 2. Both Soxhlet and ASE demonstrated equivalent extraction efficiency. However, ASE offers advantages by requiring less solvent, energy, and time compared to Soxhlet extraction.

Keywords: dioxin/furan, soil and sediment samples, solvent accelerated extraction, Soxhlet extraction.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: vuducnam@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Dioxin/furan là nhóm hóa chất hữu cơ độc hại bậc nhất không có trong tự nhiên mà chỉ được hình thành từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn của một số hoạt động như luyện kim, tái chế, ngoài ra các hoạt động sản xuất giấy, sản xuất thuốc trừ sâu cũng tạo ra dioxin/furan [1-6]. Các quy định giới hạn về hàm lượng vô cùng thấp nên các phương pháp phân tích dioxin/furan luôn gây ra nhiều khó khăn đối với các nhà nghiên cứu về phân tích hóa học, phương pháp phân tích đòi hỏi quy trình xử lý mẫu phức tạp và thiết bị phân tích phải có độ nhạy, độ chính xác cao. Đối với mẫu đất và trầm tích, phổ biến nhất là các nghiên cứu dựa trên phương pháp của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) 1613B [6]. Phương pháp này áp dụng chiết bằng Soxhlet và phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) để phân tích 17 đồng loại độc trong tổng số 210 đồng loại của dioxin/furan với quy trình tốn kém hóa chất và tốn nhiều thời [7, 8]. Tại Việt Nam, xử lý mẫu bằng Soxhlet theo phương pháp US EPA 1613B không chỉ được áp dụng tốt đối với các mẫu môi trường mà còn có thể áp dụng được với nhiều loại nền mẫu sinh học [2, 3, 9-11]. Do vậy, một phương pháp chiết hiện đại nhằm khắc phục nhược điểm trên mà vẫn đảm bảo cho kết quả tin cậy là phương pháp chiết gia tốc dung môi [12, 13].

Phương pháp chiết gia tốc dung môi (ASE) là phương pháp chiết hiện đại. Chất phân tích được tách khỏi mẫu trong điều kiện nhiệt độ cao (50-200°C) và áp suất lớn (500-3000 psi) [14]. Trong quá trình chiết, chất phân tích được tách khỏi mẫu bởi dung môi chiết trong trạng thái lỏng ở nhiệt độ và áp suất cao [15]. So với phương pháp chiết Soxhlet thì phương pháp chiết gia tốc dung môi tiêu thụ ít dung môi hơn, thời gian chiết nhanh hơn trong khi hiệu quả chiết tách chất hữu cơ ra khỏi mẫu tương đương với phương pháp chiết Soxhlet [16, 17]. Một số nghiên cứu trước đây đã sử dụng phương pháp chiết gia tốc dung môi ASE để phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ như PAHs, PCBs, thuốc trừ sâu [18-20]. Bên cạnh đó, kỹ thuật chiết gia tốc dung môi cũng đã được sử dụng để chiết PCDD/Fs trong mẫu bụi, mẫu thực phẩm hiệu quả chiết mẫu tương đương với phương pháp chiết Soxhlet [21, 22]. Như vậy, phương pháp chiết gia tốc dung môi là có thể áp dụng để phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại như dioxin trong các mẫu môi trường.

Mục đích của nghiên cứu này là so sánh hiệu quả chiết dioxin/furan trong các mẫu đất và trầm tích bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi và phương pháp chiết Soxhlet.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật tư, hóa chất và chất chuẩn

Các chất chuẩn dioxin được mua từ Công ty Cambridge Isotope Laboratories, Inc., (Hoa Kỳ), bao gồm các dung dịch chuẩn: các dung dịch chuẩn đường chuẩn EDF 9999, dung dịch kiểm tra đường chuẩn, dung dịch chuẩn làm sạch EDF 6999, dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu EDF 8999, dung dịch chuẩn xác định hiệu suất thu hồi EDF 5999. Các dung môi Acetone, Hexane, Toluene, Nonane, độ tinh khiết 99% và các cột làm sạch silica đa lớp và cột than hoạt tính dùng cho phân tích đều mua từ công ty Merck (Đức). Mẫu đất chuẩn (CRM) mua từ Công ty Cambridge Isotope Laboratories, Inc., (Hoa Kỳ) và mẫu đất và mẫu trầm tích trong chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm PT InterCIN 2022.

2.2. Dụng cụ, thiết bị nghiên cứu

Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) model DFS, sản xuất bởi hãng Thermo (Hoa Kỳ); thiết bị chiết gia tốc dung môi model ASE 350, sản xuất bởi hãng Thermo (Hoa Kỳ); thiết bị chiết Soxhlet 6 vị trí model R106S, sản xuất bởi hãng Behr (Đức); cân phân tích từ hãng Ohaus (Hoa Kỳ) với khả năng cân chính xác đến 0,0001 g; thiết bị cô quay chân không Buchi R-300 (Hoa Kỳ); máy rung Vortex VX-200 (Hoa Kỳ).

2.3. Lấy mẫu

Mẫu đất và trầm tích được thu thập tại Hà Nội và Huế. Mẫu đất được lấy bằng xẻng lấy mẫu, mẫu trầm tích được lấy bằng gầu Ekman. Mẫu sau khi lấy, được loại bỏ tạp chất, phơi khô ở nhiệt độ phòng, rồi nghiền mịn bằng cối gốm, rây qua rây 1 mm và được bảo quản trong tủ lạnh cho đến khi phân tích.

2.4. Chiết mẫu

Phương pháp chiết Soxhlet, được thực hiện theo quy trình được mô tả trong nghiên cứu của N.X. Hung và cs (2024) [2], tóm tắt như sau: cân 2 (g) mẫu cho vào ống chiết bằng xenlulo; tiếp theo 100μl chất chuẩn đồng vị ^{13}C EDF 8999 nồng độ 2-4 ng/ml được tiêm vào mẫu, chiết bằng 300 ml dung môi hexane: diclometane tỷ lệ 95:5 trong vòng 18 giờ [3]. Phương pháp chiết gia tốc dung môi như sau: cân 2 g mẫu cho vào ống chiết; 50μl chất chuẩn đồng vị ^{13}C EDF 8999 nồng độ 2-4 ng/ml được tiêm vào. Mẫu sau đó được trộn đều với đất chiết và cho vào ống chiết bằng thép không gỉ và chiết gia tốc dung môi bằng thiết bị ASE 350. Mẫu

được chiết bằng dung môi toluene ở nhiệt độ 150°C, áp suất 1500 psi, lượng dịch chiết thu được là 80 ml.

2.5. Làm sạch mẫu

Mẫu sau khi chiết được cô cạn dung môi bằng thiết bị cô quay chân không đến gần cạn. Sau đó chuyển lên cột silica đã hoạt hóa bằng 100 ml n-hexane; rửa giải bằng 150 ml n-hexane. Sau đó tiếp tục cô cạn và làm sạch qua cột than hoạt tính được hoạt hóa bằng 40 ml toluene và rửa giải bằng 150 ml toluene. Cuối cùng mẫu được cô cạn, thổi khô bằng khí nitơ, thêm 100 µl chất nội chuẩn đồng vị EDF 5999 nồng độ 2 ng/ml, tiếp tục thổi khô bằng nitơ đến cạn. Mẫu sau đó được hòa tan vào 20 µl nonane rồi chuyển vào vial rồi phân tích trên thiết bị sắc ký khối phổ phân giải cao.

2.6. Phân tích mẫu

2 µl mẫu được tiêm vào thiết bị HRGC/HRMS sử dụng cột sắc ký TG-Dioxin (thông số cột: 60 m × 0,25 m × 0,25 µm) sản xuất bởi hãng Therm (Hoa Kỳ). Chương trình nhiệt độ của cột như sau: nhiệt độ ban đầu 160°C giữ trong vòng 1 phút rồi tăng lên 220°C với tốc độ 20°C/phút, giữ ở nhiệt độ này trong vòng 11 phút rồi tăng với tốc độ 10°C/phút lên 280°C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 10 phút rồi tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 25 phút. Nhiệt độ cổng bơm mẫu là 290°C, nhiệt độ nguồn ion là 250°C, độ phân giải >10000, chế độ dò chọn lọc ion (SIM). Kết quả sau đó được xử lý bằng phần mềm Targetquant 3.0 và phần mềm Excel.

2.7. Tính toán kết quả

Độ lệch kết quả của 2 phương pháp chiết được tính toán theo công thức (1):

$$RPD = \frac{C1 - C2}{\frac{1}{2} \times (C1 + C2)} \times 100 (\%) \quad (1)$$

trong đó: RPD là phần trăm sai khác kết quả phân tích C1 và C2, C1 là kết quả phân tích theo phương pháp chiết ASE, C2 là kết quả phân tích theo phương pháp chiết Soxhlet.

Tính toán Z-score của kết quả phân tích thử nghiệm liên phòng quốc tế: Chỉ số Z-score dùng để đánh giá độ chính xác của các kết quả phân tích trong chương trình. Chỉ số Z-score được tính toán bằng công thức (2):

$$Z = \frac{X - X_{mean}}{SD} \quad (2)$$

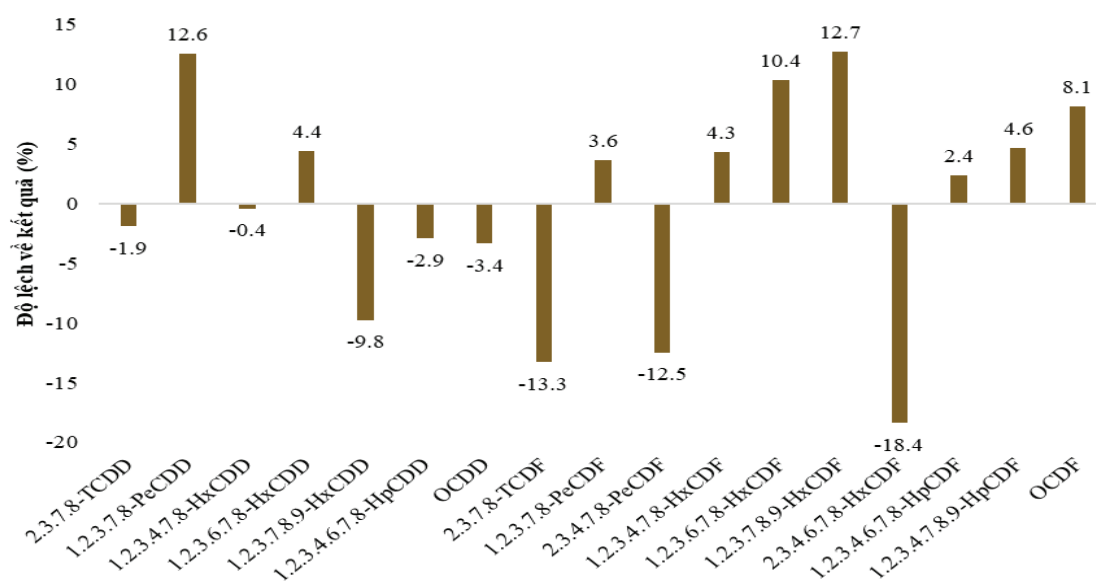
trong đó: Z là kết quả Z-score của kết quả phân tích; X là nồng độ dioxin phân tích được; Xmean là trung bình kết quả phân tích của tất cả các phòng thí nghiệm, SD là độ lệch chuẩn của tất cả các kết quả phân tích.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. So sánh hiệu quả của hai phương pháp chiết trên mẫu đất chuẩn và mẫu thử nghiệm liên phòng InterCinD 2022

Các kết quả so sánh hiệu quả chiết của hai phương pháp ASE và Soxhlet được trình bày trong hình 1. Phương pháp chiết ASE được tiến hành lặp lại 3 lần và 1 lần bằng phương pháp Soxhlet. Sở dĩ phương pháp chiết ASE chiết lại 3 lần là do phương pháp chiết này chưa được công nhận trong các phương pháp phân tích dioxin/furan ở Hoa Kỳ, Nhật Bản và châu Âu trong khi phương pháp chiết Soxhlet là phương pháp đã được áp dụng rộng rãi. Độ lệch kết quả nồng độ dioxin/furan trong các mẫu đất và trầm tích được sử dụng để so sánh hiệu quả của phương pháp chiết ASE với phương pháp chiết Soxhlet. Kết quả phân tích nồng độ 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu đất bằng phương pháp chiết ASE trung bình từ 1,89 ng/kg đến 1958 ng/kg; bằng phương pháp chiết Soxhlet từ 2,11 đến 1978 ng/kg và kết quả tham khảo từ nhà sản xuất là từ 1,96 đến 2050 ng/kg. Độ lệch về kết quả RPD phân tích được tính dựa trên nồng độ phân tích được và nồng độ do nhà sản xuất đưa ra. Kết quả RPD thể hiện dưới hình 1 cho thấy, phương pháp chiết bằng ASE cho RPD từ -17,9 đến 33,5%; phương pháp chiết Soxhlet cho RPD các đồng loại từ -11,2 đến 20,5%. RPD hai phương pháp chiết đều nằm trong khoảng do nhà sản xuất đưa ra. Độ lệch kết quả mẫu đất giữa 2 phương pháp chiết nằm trong khoảng từ -14,5 đến 11,7%. Như vậy, phương pháp chiết ASE và chiết Soxhlet khi áp dụng phân tích mẫu đất CRM đều có RPD nằm trong khoảng của nhà sản xuất và trong khoảng chấp nhận của Hiệp hội Các nhà hoá phân tích chính thống [23].

Bên cạnh đó, mẫu đất thử nghiệm liên phòng quốc tế cũng được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp chiết ASE. Kết quả Z-score của kết quả phân tích của 16/17 đồng loại từ -1,57 đến 0,23 của chất OCDF có Z-score là 2,69 (hình 2). Kết quả Z-score thể hiện độ chính xác của kết quả phân tích, trong đó Z-score trong khoảng -2 đến 2, nghĩa là độ chính xác cao; từ -3 đến -2 và từ 2 đến 3 cho độ chính xác thấp, ngoài khoảng trên cho độ chính xác rất thấp. Kết quả 16/17 đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu thử nghiệm liên phòng cho kết quả chính xác cao và chất OCDF cho độ chính xác thấp. Như vậy, phương pháp chiết ASE áp dụng để phân tích mẫu đất thử nghiệm liên phòng hầu hết có kết quả chính xác cao, ngoại trừ OCDF.



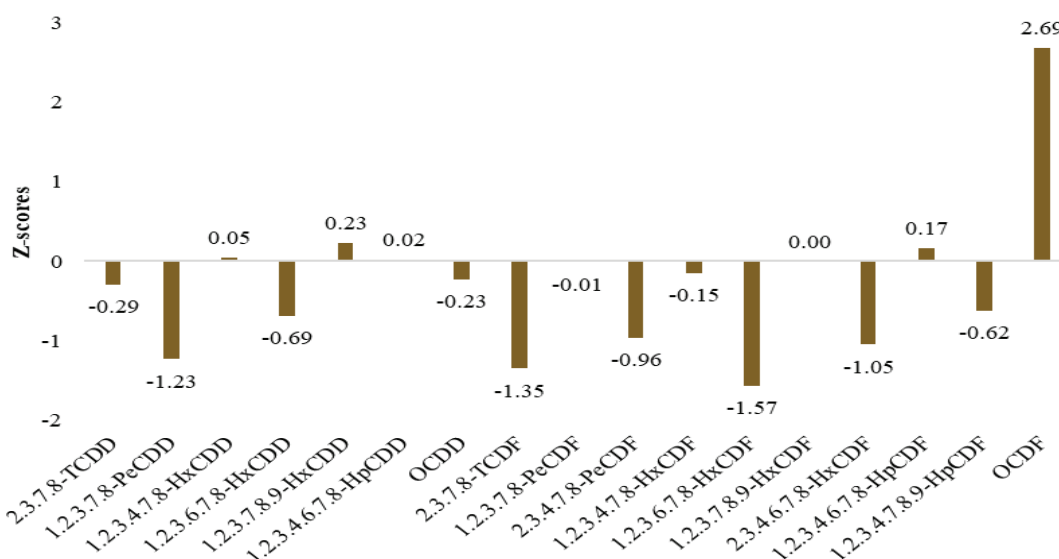
Hình 1. So sánh độ lệch kết quả phân tích giữa hai phương pháp chiết.

3.2. So sánh hiệu quả chiết trong mẫu thật

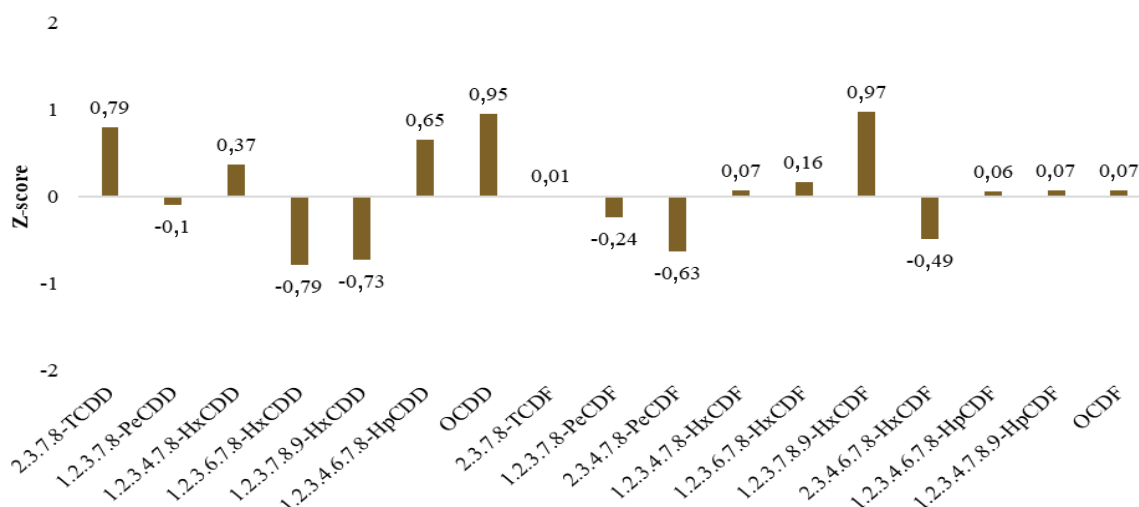
Một mẫu trầm tích thu thập tại hồ Tân Xá, huyện Thạch Thất, Hà Nội (tọa độ: 21.022649 N, 105.541162 E) được chiết bằng 2 phương pháp ASE và Soxhlet, sau đó phân tích và so sánh kết quả. Kết quả trung bình nồng độ dioxin của mẫu đất chiết bằng thiết bị ASE 350 và chiết Soxhlet thể hiện dưới hình 2. Kết quả cho thấy, có 4 đồng loại (2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 2,3,7,8-TCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF) của 2,3,7,8-PCDD/Fs không phát hiện thấy trong mẫu ở phương pháp ASE và 05 đồng loại (2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 2,3,7,8-TCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF) không phát hiện

thấy trong mẫu chiết theo phương pháp Soxhlet. RPD của trung bình 03 lần chiết ASE với kết quả phương pháp chiết Soxhlet trong khoảng -15,8 đến 18,6%. Điều này cho thấy phương pháp chiết ASE cho hiệu quả chiết dioxin ra khỏi mẫu trầm tích tương đương với phương pháp chiết Soxhlet.

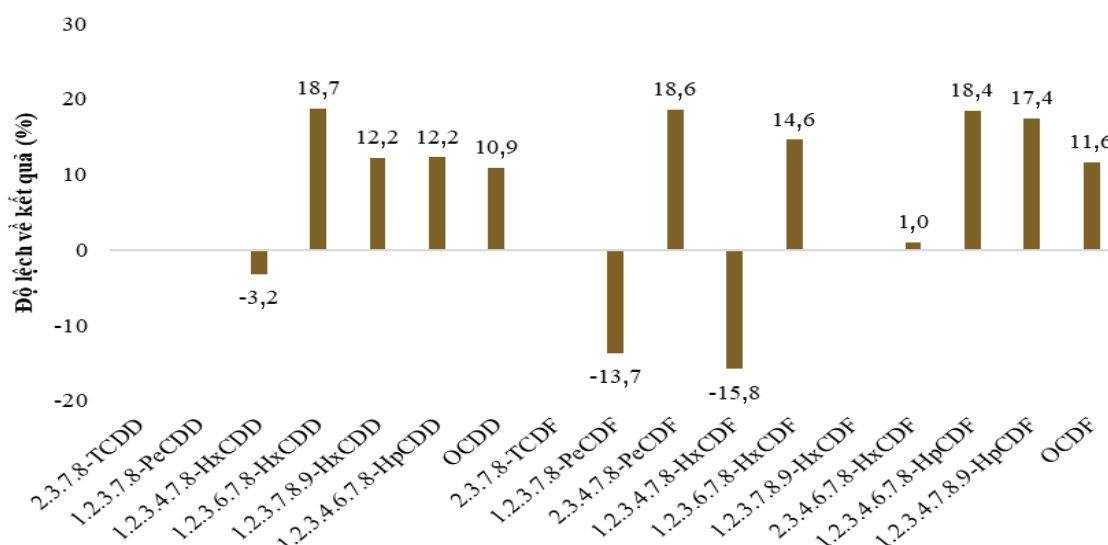
Ngoài ra, mẫu trầm tích từ chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm quốc tế cũng được phân tích bằng phương pháp sử dụng thiết bị chiết gia tốc dung môi. Kết quả phân tích 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu trầm tích thử nghiệm cho kết quả có độ chính xác cao, thể hiện qua kết quả Z-score trong hình 3 [10].



Hình 2. Kết quả Z-score của kết quả phân tích PCDD/Fs trong mẫu đất.



Hình 3. Kết quả Z-score của 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích.



Hình 4. So sánh độ lệch kết quả phân tích giữa hai phương pháp chiết.

Mẫu được thu thập tại khu vực sân bay A Lưới, huyện A Lưới, tỉnh Thừa Thiên Huế (tọa độ 16.118906 N, 107.331937 E). Mẫu được chiết bằng 02 phương pháp gia tốc dung môi và Soxhlet. Kết quả độ lệch kết quả của hai phương pháp chiết thể hiện ở hình 4. Kết quả tỷ lệ chênh lệch kết quả mẫu đất phân tích bằng cách sử dụng hai phương pháp chiết ASE và Soxhlet nằm trong khoảng từ -6,3 đến 13,6%.

Như vậy, phương pháp chiết dioxin trong mẫu đất và mẫu trầm tích bằng thiết bị chiết gia tốc dung môi cho hiệu quả chiết tương đương với phương pháp chiết Soxhlet. Kết quả phân tích dioxin trong mẫu trầm tích phân tích bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi cho độ chính xác cao.

4. Kết luận

Hiệu quả chiết phương pháp chiết Soxhlet và ASE đã được so sánh trong nghiên cứu này. Mặc dù phương pháp

chiết ASE và Soxhlet có một sự sai khác nhỏ về kết quả phân tích dioxin trong mẫu đất và trầm tích, chênh lệch giữa các kết quả chỉ trong khoảng dưới 20%, nhưng các kết quả cho thấy, phương pháp ASE có hiệu quả tương tự như phương pháp Soxhlet. Cả hai phương pháp đều có tỷ lệ sai khác kết quả khi phân tích mẫu thật và chỉ số Z-score tương đồng đối với tất cả các mẫu. Phương pháp ASE có ưu điểm là thời gian xử lý mẫu ngắn hơn so với Soxhlet; lượng hóa chất sử dụng cũng ít tốn kém hơn so với phương pháp Soxhlet và tiêu tốn ít năng lượng hơn cho 1 lần chiết.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được tài trợ bởi hợp phần số 5: “Nâng cao chất lượng phân tích dioxin của phòng thí nghiệm đạt tầm quốc tế” (mã số TDDIOX.05/22-24) thuộc đề án khoa học và công nghệ trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X. Zhou, V. Strezov, T. Evans, et al. (2022), "Influence of iron ore properties on dioxin emissions during iron ore sintering", *Scientific Reports*, **12**, DOI: 10.1038/s41598-022-25752-8.
- [2] N.X. Hung, N.T. Xuyen (2024a), "A comprehensive evaluation of dioxins and furans occurrence in river sediments from a secondary steel recycling craft village in northern Vietnam", *Molecules*, **29**, DOI: 10.3390/molecules29081788.
- [3] N.X. Hung, P.D. Quang, N.T. Xuyen, et al. (2024b), "Occurrence and contamination levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in soil and sediment in the vicinity of recycled metal casting villages: A case study in Vietnam", *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, pp.1-26, DOI: 10.1080/15320383.2024.2407643.
- [4] C. Rosenberg, H. Kotsas, P. Jäppinen, et al. (1994), "Airborne chlorinated dioxins and furans in a pulp and paper mill", *Chemosphere*, **29(9)**, pp.1971-1978.
- [5] E. Fiani (2013), *UNEP Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, <https://toolkit.pops.int/>, accessed 5 May 2024.
- [6] United States Environmental Protection Agency (1994), *Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*, Office of Water Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street S.W. Washington, D.C. 20460.
- [7] M. Schrock, A. Dindal, S. Billets (2009), "Evaluation of alternative approaches for screening contaminated sediments and soils for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans", *J. of Env. Mana.*, **90(2)**, pp.1289-1295, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.011.
- [8] M. Nakamura, I. Watanabe, Y. Ueda, et al., (2021), "Contamination of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in Jatropha curcas cultivation areas and their transfer from soil to seed in the Ba Vi, Quang Tri, and Trang Bang regions of Vietnam", *Envi. Mon. and Cont. Res.*, **1**, pp.66-74, DOI: 10.5985/emcr.20210003.
- [9] N.T.M. Hue, V.D. Nam, N.V. Thuong, et al. (2014), "Determination of PCDD/Fs in breast milk of women living in the vicinities of Da Nang Agent Orange hot spot (Vietnam)", *Sci. Tot. Envi.*, **1**, pp.491-492, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.054.
- [10] N.T. Xuyen, N.X. Hung, L.M. Thuy, et al. (2019), "Research on the development of a process for analyzing dioxin/furans in milk samples using high-resolution gas chromatography/mass spectrometry (HRGC/HRMS)", *Journal of Analytical Chemistry, Physics and Biology*, **24(4B)**, pp.16-21.
- [11] N.T. Xuyen, N.X. Hung, C.D. Binh, et al. (2023), "Analysis of PCDD/Fs in environmental samples by using gas chromatography in combination with high resolution mass spectrometry: Optimisation of sample", *I. J. of Envi. Anal. Chem.*, pp.1-17, DOI: 10.1080/03067319.2023.2260987.
- [12] R. Petronijevic, T. Radicevic, V. Jankovic, et al. (2015), "Methods for determination of dioxins and dioxin-like compounds-a brief review of recent advances", *Pro.Fo. Sci.*, **5**, pp.227-230, DOI:10.1016/j.profoo.2015.09.036.
- [13] N. Tateishi, Y. Takagi, S. Oshima, et al. (2013), "The rapid analysis for dioxin derived from agent orange in soil analytical method with flow immunosensor", *Organohalogen Compounds*, **75**, pp.347-350.
- [14] M. Cerasa, E. Guerriero, S. Mosca, et al. (2015), "Evaluation of extraction procedure of PCDD/Fs, PCBs and chlorobenzenes from activated carbon fibers (ACFs)", *Molecules*, **26(21)**, DOI: 10.3390/molecules26216407.
- [15] T. Bernsmann, P. Fürst (2004), "Comparison of accelerated solvent extraction with integrated sulphuric acid clean up and soxhlet extraction for determination of Pcd/f, dioxin-like and indicator pcb in feeding stuffs", *Org. Comp.*, **66**, pp.157-161.
- [16] M.D.L.D. Castro, F.P. Capote, (2012), "Sohxlet extraction versus accelerated solvent extraction", *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, **2**, pp.83-103, DOI: 10.1016/b978-0-12-381373-2.00038-7.
- [17] B.E. Richter, B.A. Jones, J.L. Ezzell, et al. (1996), "Accelerated solvent extraction: A technique for sample", *Anal. Chem.*, **68(6)**, pp.1033-1039.
- [18] A.D. Kinross, K.J. Hageman, W.J. Doucette, et al. (2020), "Comparison of accelerated solvent extraction (ASE) and energised dispersive guided extraction (EDGE) for the analysis of pesticides in leaves", *J. of Chro. A*, **1627**, DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461414.
- [19] C. Bandh, E. Björklund, L. Mathiasson, et al. (2000), "Comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic sea sediments", *Envi. Sci. & Tech.*, **34(23)**, pp.4995-5000, DOI:10.1021/es991064g.
- [20] W. Wang, B. Meng, X. Lu, et al. (2007), "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques", *Anal. Chimi. Acta*, **602(2)**, pp.211-222, DOI: 10.1016/j.aca.2007.09.023.
- [21] K. Saito, M. Takekuma, M. Ogawa, et al. (2003), "Extraction and cleanup methods of dioxins in house dust from two cities in Japan using accelerated solvent extraction and a disposable multi-layer silica-gel cartridge", *Chemosphere*, **53(2)**, pp.137-142, DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00305-9.
- [22] Y.M. Nabil (2012), "Method development for rapid analysis of dioxin in some food and feed using freeze drying and accelerated solvent extraction techniques", *J. of Pla. Prot. and Path.*, **3(6)**, pp.547-561, DOI: 10.21608/jppp.2012.83795.
- [23] Association of Official Analytical Chemists (2012), *Guidelines For Standard Method Performance Requirements*, AOAC, International Rockville, MD, USA, <https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/appf.pdf>, accessed 5 May 2024.

Tổng hợp zeolite X và đánh giá khả năng hấp phụ chất màu crystal violet trong môi trường nước

Lê Văn Dương, Mai Thùy Trang, Đặng Trung Dũng, Nguyễn Xuân Trường*

Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/9/2024; ngày chuyển phản biện 13/9/2024; ngày nhận phản biện 13/10/2024; ngày chấp nhận đăng 21/10/2024

Tóm tắt:

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp zeolite X ứng dụng làm vật liệu hấp phụ loại bỏ chất màu crystal violet trong môi trường nước. Các đặc tính của vật liệu gồm liên kết đặc trưng, hình thái và cấu trúc; diện tích và điện tích bề mặt; nhiệt trọng lượng đã được phân tích. Kết quả đã khẳng định, vật liệu được tổng hợp thành công và có cấu trúc điển hình của zeolite X. Trong điều kiện tối ưu như môi trường pH 9, thời gian hấp phụ 2 giờ và nồng độ ban đầu của crystal violet là 15 mg/l, hiệu suất đạt ~92% ứng với dung lượng 6,9 mg/g. Nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ crystal violet bằng zeolite X đã tổng hợp có động học hấp phụ bậc 2 giả định, tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, và là hấp phụ vật lý. Vật liệu zeolite X cho thấy khả năng tái sử dụng tốt sau khi xử lý nhiệt. Vật liệu zeolite X đã tổng hợp có thể sử dụng như một loại vật liệu hấp phụ loại bỏ crystal violet hiệu quả từ môi trường nước.

Từ khóa: crystal violet, hấp phụ, vật liệu mao quản, zeolite X.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Evaluate the adsorption ability of crystal violet in water using synthesised zeolite X materials

Van Duong Le, Thuy Trang Mai, Trung Dung Dang, Xuan Truong Nguyen*

School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 10 September 2024; revised 13 October 2024; accepted 21 October 2024

Abstract:

This article investigated the adsorption ability of synthetic zeolite X materials for the removal of crystal violet from water. The characteristics of the synthesised materials including characteristic bonds, crystalline structure and morphology; specific surface area and surface charge; and thermogravimetric were examined. The results confirmed that the material was successfully synthesised and exhibited the typical structure of zeolite X. Under the optimal conditions of the adsorption process such as pH 9, adsorption time of 2 hours and initial concentration of crystal violet of 15 mg/l, the synthesised material bead adsorbed crystal violet up to ~92% efficiency corresponding to a capacity of 6.9 mg/g. The study showed that the adsorption process of crystal violet by synthesised zeolite X has assumed second-order adsorption kinetics, adhered to the Langmuir isotherm adsorption model, and physical adsorption. Zeolite X material showed good reusability after heat treatment. The synthesised zeolite X material can effectively be used as an effective adsorbent for removing crystal violet from an aqueous environment.

Keywords: adsorption, crystal violet, mesoporous materials, zeolite X.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: truong.nguyenxuan@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Ngành công nghiệp dệt may chiếm một tỷ trọng lớn trong các ngành công nghiệp ở Việt Nam. Nước thải từ ngành công nghiệp này chứa nhiều loại chất màu hữu cơ khó phân hủy sinh học, khi bị thải ra môi trường, có độc tính cao đối với con người và động thực vật. Các nguồn nước thải từ công nghiệp dệt nhuộm nói chung và các ngành khác chứa thuốc nhuộm cần phải được xử lý, loại bỏ các chất ô nhiễm để đạt các tiêu chuẩn theo quy định của Bộ Tài nguyên và Môi trường [1] trước khi xả thải trực tiếp vào nguồn nước mặt xung quanh.

Zeolite X là tinh thể aluminosilicate thuộc họ faujasite (FAU) có cấu trúc bền vững và hệ thống vi mao quản đồng đều (hay rây phân tử) được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: xúc tác, sơn phủ, mỹ phẩm, hấp phụ và xử lý môi trường. Mặt khác, nhờ vào các ưu điểm như: diện tích bề mặt lớn, thể tích lỗ xốp lớn, độ bền cao, lại có thể được tổng hợp từ nguyên liệu đầu là cao lanh Việt Nam, đây là nguồn nguyên liệu rất dồi dào và giá thành thấp, nên zeolite X có tiềm năng dùng để chế tạo thành các vật liệu hấp phụ hiệu quả. Crystal violet (CV) còn gọi là methyl violet 10B hay basic violet 3 hoặc gentian violet, là chất màu cation cấu trúc triphenylmethane [2, 3] được sử dụng nhiều trong ngành dệt may và nghiên cứu y-sinh [4]. Một số loại chất hấp phụ khác nhau đã được nghiên cứu nhằm loại bỏ CV trong môi trường nước [5-7]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp zeolite X từ nguyên liệu cao lanh của tỉnh Phú Thọ, Việt Nam và đánh giá khả năng hấp phụ CV của vật liệu.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Metacaolanh ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,74$) thu được bằng cách nung cao lanh của tỉnh Phú Thọ ở 650°C trong 3 giờ; NaOH 99%; crystal violet, ethylenediaminetetracetic acid disodium salt (EDTA); NaCl 96%, thủy tinh lỏng có tỷ khối $d=1,36-1,4$ g/ml, thành phần khối lượng: $\text{SiO}_2=25-29\%$; $\text{Na}_2\text{O}=8,5-9,5\%$; nước cất một lần.

2.2. Tổng hợp zeolite X

Vật liệu zeolite X được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt [8, 9], theo quy trình có sửa đổi để rút ngắn thời gian tổng hợp và phù hợp với nguyên liệu cao lanh đầu vào. Tạo hỗn hợp với tỷ lệ: $3,5\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:4,5\text{SiO}_2:130\text{H}_2\text{O}:1,2\text{EDTA}:2\text{NaCl}$. Cân và hòa tan NaOH, NaCl vào nước trong thiết bị đồng thể hóa có khuấy. Sau đó bổ sung 1,8 kg metacaolanh và thủy tinh lỏng theo khối lượng (hoặc quy đổi theo thể tích) vào thiết bị. Sau 10 phút, chờ hỗn hợp được khuấy đều sẽ bổ sung EDTA. Hỗn hợp được đồng thể hóa ở nhiệt độ phòng ($25-30^\circ\text{C}$) trong 48 giờ và kết tinh ở nhiệt độ $90\pm3^\circ\text{C}$ trong 8 giờ, có khuấy trộn liên

tục. Kết thúc phản ứng, mẫu được đưa sang thiết bị lọc, rửa để giảm pH tới 9-10, sấy tại nhiệt độ 120°C trong 4 giờ, rồi nghiền và rây lấy cỡ hạt 0,18-0,35 mm.

2.3. Phân tích tính chất vật liệu

Các dao động đặc trưng ứng với các liên kết (nhóm chức) trong cấu trúc của vật liệu hấp phụ zeolite X đã tổng hợp được xác định bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (sử dụng thiết bị của hãng Thermo Scientific, Hoa Kỳ). Cấu trúc tinh thể vật liệu được xác định thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Siemens D8 Advance- Brucker (Đức). Hình thái học của vật liệu được xác định thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), Hitachi S-4800 (Japan Electron Co., Nhật Bản). Bên cạnh đó, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), Linseis (Đức) được sử dụng để xác định sự thay đổi trọng lượng của vật liệu theo nhiệt độ. Diện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (BET) và đường kính lỗ xốp của hạt vật liệu được xác định bởi thiết bị Micromeritics model ASAP 2060 - Hoa Kỳ. Điểm đẳng điện (PZC) của zeolite X được xác định bằng phương pháp khảo sát sự thay đổi pH của dung dịch CV trước và sau khi thêm vật liệu [10].

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ crystal violet bởi vật liệu zeolite X

Thí nghiệm khảo sát sự hấp phụ được thực hiện như sau: thêm 0,2 g vật liệu zeolite X vào cốc 250 ml chứa 100 ml dung dịch CV có nồng độ 15 mg/l ở nhiệt độ phòng, khuấy dung dịch với tốc độ 360 vòng/phút. Sau 15 phút lấy ra 3 ml mẫu, lọc qua màng lọc PTFE 0,22 μm và đưa dịch lọc vào cuvet thủy tinh để tiến hành phân tích. Nồng độ chất màu CV trong dịch lọc (C, mg/l) được phân tích bằng máy đo UV-Vis tại bước sóng hấp thụ 582 nm (A_{582}) theo phương trình $A_{582}=0,1062C-0,1322$. Tiếp tục thực hiện quá trình hấp phụ như trên liên tục, mỗi lần 15 phút, đến tổng 150 phút.

Khả năng hấp phụ chất màu CV và hiệu suất hấp phụ loại bỏ chúng khỏi nước được đánh giá bằng phương trình (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Hiệu suất hấp phụ chất màu CV (H%) của vật liệu được tính theo công thức (2):

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

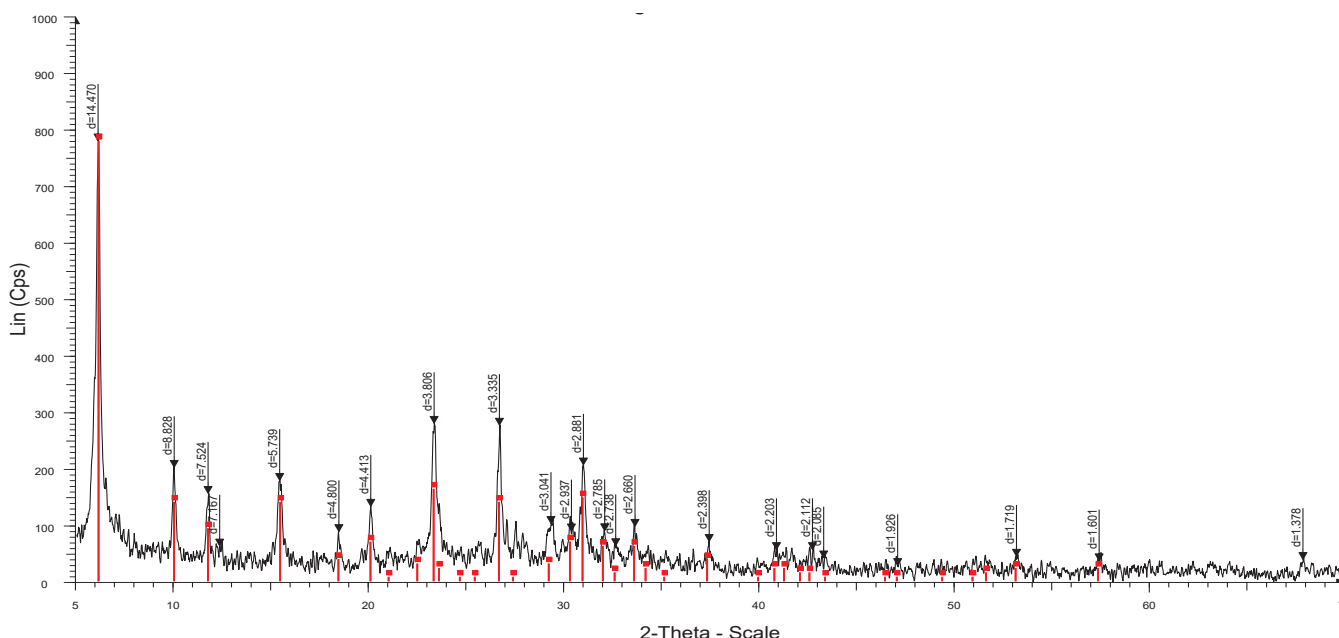
trong đó: C_0 , C_t và C_e tương ứng là nồng độ chất màu CV (mg/l) lúc ban đầu ($t=0$), sau thời gian t và tại thời điểm cân bằng hấp phụ (phút); m là khối lượng vật liệu (g); V là thể tích dung dịch (l).

3. Kết quả và bàn luận

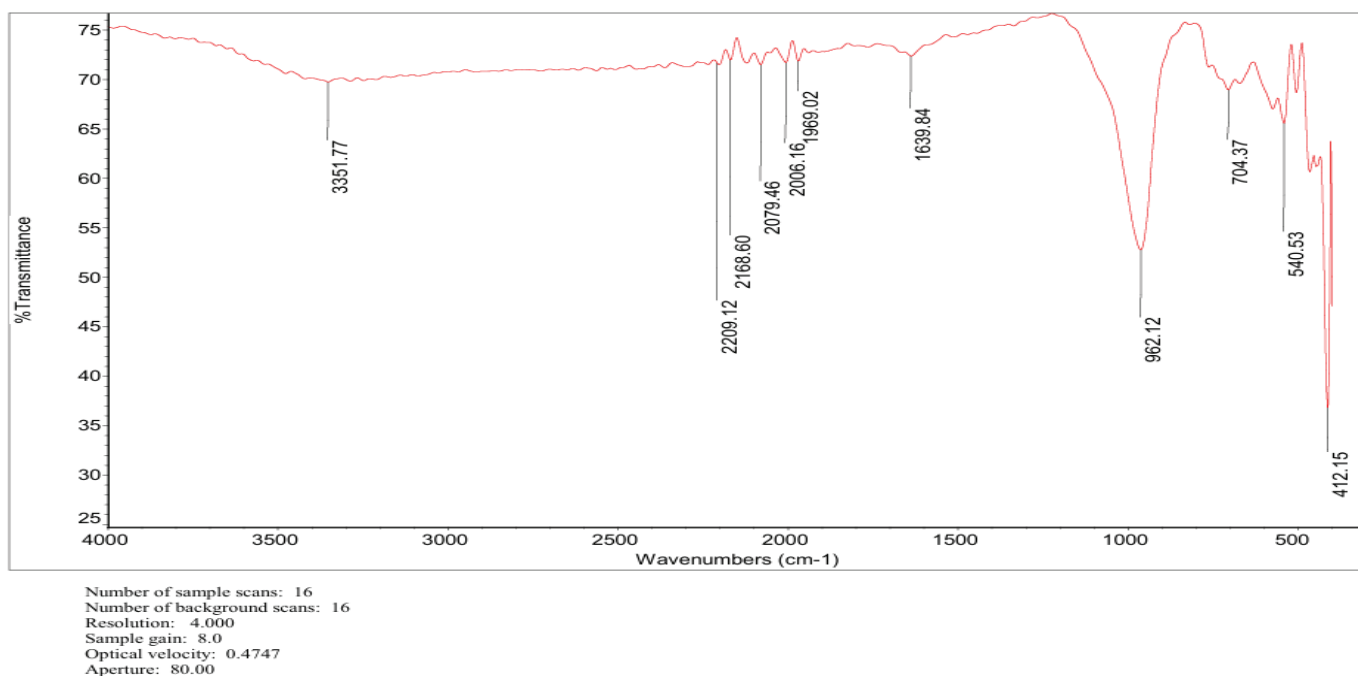
3.1. Đặc trưng vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD): Từ hình 1 có thể thấy, trên phổ XRD của mẫu tổng hợp xuất hiện pic đặc trưng của zeolit X tại góc $2\theta=6,20^\circ$ (mẫu chuẩn JCPDS 38-0237) với cường độ pic cao và đường nền phẳng, nên có thể kết luận mẫu có chứa zeolit X với độ tinh thể cao.

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Phổ FTIR của hạt zeolite X đã tổng hợp được trình bày ở hình 2. Đỉnh hấp thụ (chân rộng) ở $3351,77\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động kéo dãn của liên kết —OH , cho thấy sự có mặt của nước hấp phụ hoặc các nhóm hydroxyl trong cấu trúc zeolite. Thông thường, dải hấp thụ ở $2168,60\text{--}2209,12\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động của các nhóm $\text{C}\equiv\text{C}$ hoặc $\text{C}\equiv\text{N}$, nhưng trong vật liệu zeolite, nó có thể liên quan đến tạp chất hoặc các cấu



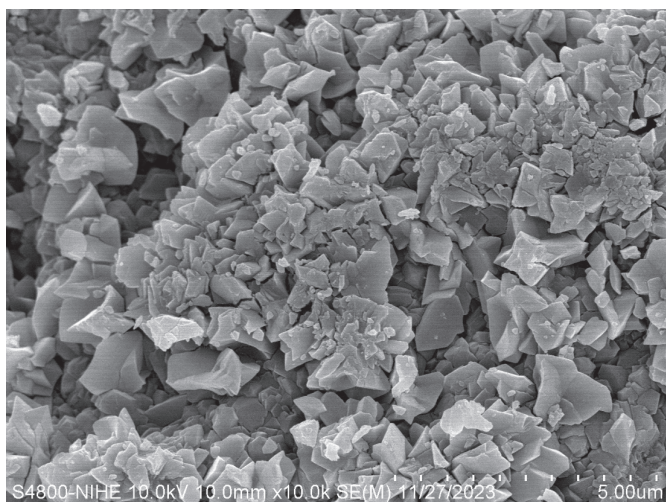
Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu zeolite X tổng hợp.



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu zeolite X tổng hợp.

trúc bề mặt. Đỉnh hấp thụ ở $962,12\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo giãn của liên kết Si–O hoặc Al–O trong khung zeolite, cho thấy sự có mặt của liên kết silicate và aluminat. Đỉnh hấp thụ tại $540,53\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu đặc trưng cho dao động liên kết ngoài tứ diện TO_4 của vòng kép 6 cạnh trong zeolite X có cường độ mạnh cũng góp phần khẳng định mẫu tổng hợp có độ tinh thể cao. Dải hấp thụ $704,37\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến các dao động ngoài mặt phẳng của các nhóm Si–O hoặc Al–O trong khung zeolite. Như vậy, các đỉnh hấp thụ đặc trưng trong phổ FTIR đã khẳng định sự có mặt của các nhóm chức và cấu trúc điển hình của zeolite X có sự phù hợp với kết quả theo tài liệu [8, 9].

Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM): Ảnh SEM (hình 3) cho thấy bề mặt của zeolite X có dạng đa diện, gồ ghề xen

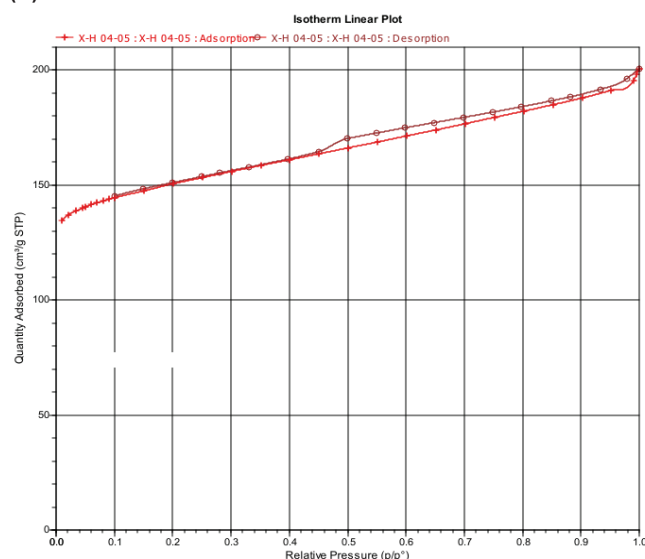


Hình 3. Hình ảnh hiển vi điện tử quét của bề mặt vật liệu zeolite X ở độ phóng đại x 10.000.

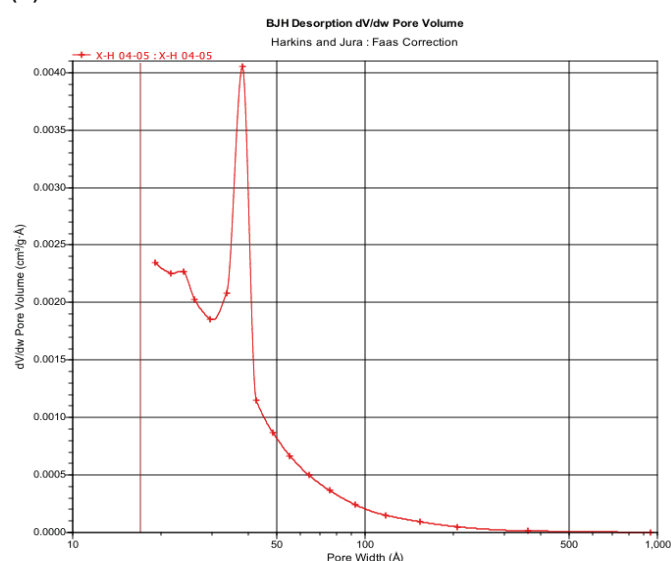
kẽ, có nhiều khe hở lớn. Hình thái này làm diện tích bề mặt tăng, tạo điều kiện thuận lợi cho CV gắn vào tâm hấp phụ và đồng thời tạo ra nhiều vị trí hấp phụ hơn. Hình ảnh SEM cũng cho thấy các tinh thể có kích thước dao động trong khoảng 1-2 micromet. Điều này có thể do các tinh thể đang vẩy bắt diện liên kết với nhau bởi sol silica trong quá trình tổng hợp, sau quá trình sấy sẽ tạo thành hạt zeolite X to hơn. Bên cạnh đó, cũng quan sát được hạt zeolite X có khe hở giữa các tinh thể hình thành vùng mao quản trung bình thứ cấp tương ứng với vòng trễ trên đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 khi đo diện tích bề mặt. Chính sự hình thành các hạt zeolite X đã làm tăng độ bền hóa lý và hỗ trợ hấp phụ các chất màu.

Diện tích bề mặt riêng (BET): Hình 4 biểu diễn các kết quả phân tích BET của zeolite X đã tổng hợp. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77K (hình 4A) cho thấy, vật liệu Zeolit X thuộc dạng vật liệu vi mao quản, có dung lượng hấp phụ lớn ngay cả ở P/Po thấp. Kết quả đo cho thấy, mẫu có diện tích bề mặt riêng lớn, S_{BET} đạt $\sim 492\text{ (m}^2/\text{g)}$, thể tích lỗ xốp vi mao quản (t-Plot) và thể tích lỗ xốp nhả hấp phụ (theo BJH) có giá trị tương ứng là $0,174\text{ (cm}^3/\text{g)}$ và $0,117\text{ (cm}^3/\text{g)}$; diện tích vi mao quản: $\sim 358\text{ (m}^2/\text{g)}$; diện tích bề mặt ngoài $\sim 134\text{ (m}^2/\text{g)}$. Các giá trị này ở mức cao trung bình của vật liệu zeolite X (diện tích bề mặt riêng 400-600 m^2/g), tương đương với các vật liệu zeolite FAU (X, Y) đã được đề cập trong [8, 9]. Đặc biệt mẫu có phần diện tích bề mặt ngoài cao là do mao quản trung bình thứ cấp hình thành giữa các hạt tinh thể zeolite X, ứng với vòng trễ nhỏ trên đường hấp phụ-giải hấp phụ N_2 , phù hợp với kết quả SEM. Theo phân bố tại hình 4B, kích thước lỗ xốp của vật liệu có mao quản trung bình (mesoporous) thứ cấp tập trung ở vùng

(A)



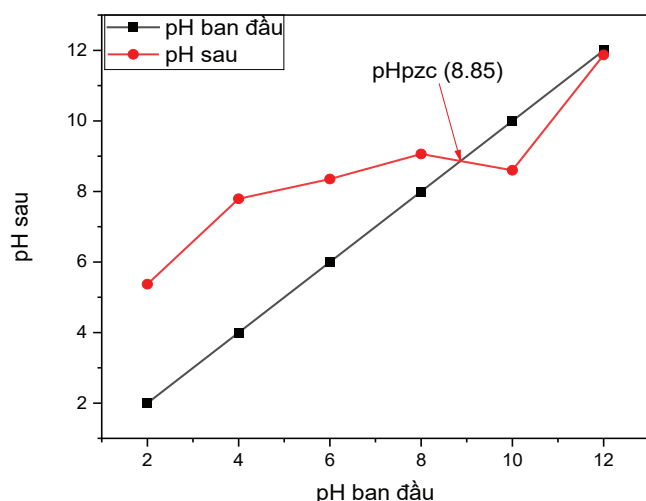
(B)



Hình 4. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77K và (B) phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu zeolite X.

30-40 Å. Kích thước lỗ mao quản thuộc vào loại mesopore nên làm cho việc hấp phụ các phân tử CV được dễ dàng.

Điểm đẳng điện (PZC) của vật liệu zeolite X: Hình 5 biểu diễn kết quả xác định điểm đẳng điện của zeolite X tổng hợp. Theo đó, khi $\text{pH} < 8,85$ bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương, ngược lại khi $\text{pH} > 8,85$ bề mặt của vật liệu sẽ tích điện âm, và điểm đẳng điện của vật liệu là $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,85$. Từ đó có thể dự đoán rằng, cation tím tinh thể (dạng CV^+) sẽ bị hấp phụ tốt bởi bề mặt hạt vật liệu khi $\text{pH} > 8,85$ phù hợp với tính chất của zeolite X là vật liệu có dung lượng trao đổi cation (CEC) cao.

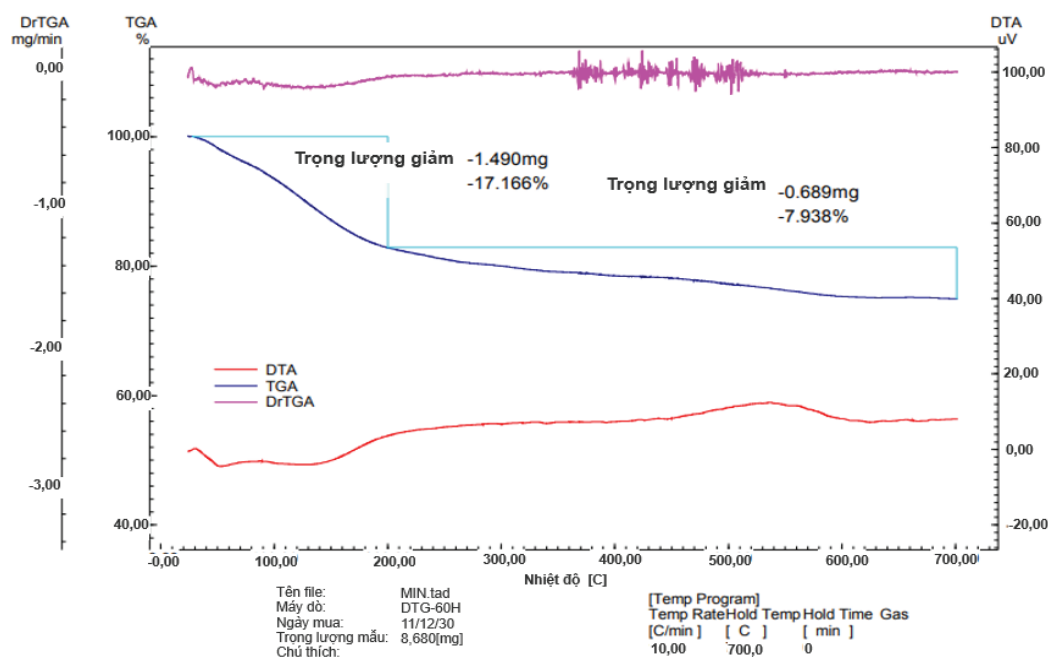


Hình 5. Điểm đẳng điện của vật liệu zeolite X.

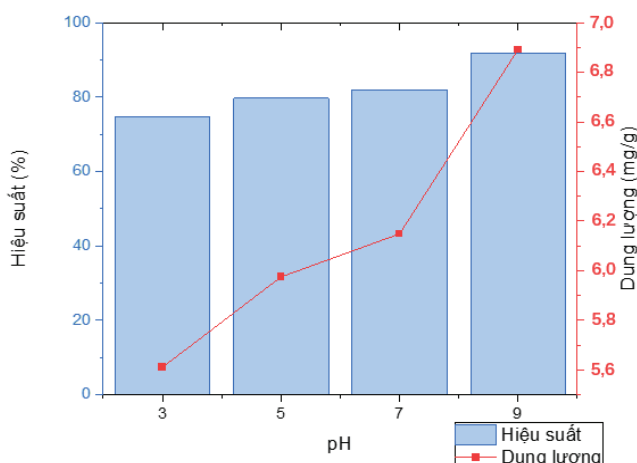
Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA): Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của hạt vật liệu zeolite X được biểu diễn ở hình 6. Đường cong TGA biểu thị 2 giai đoạn suy giảm khối lượng. Ở giai đoạn 1, có pic thu nhiệt khoảng 100 đến 200°C với mức giảm 17,2% khối lượng. Khối lượng bị mất là do sự bay hơi của nước bề mặt và trong mao quản. Giai đoạn 2 khoảng 250 đến 600°C với mức giảm 7,9% khối lượng, chủ yếu ở vùng 500-600°C ứng với pic tỏa nhiệt nhẹ và có thể do sự phân hủy hoặc cháy của các hợp chất hữu cơ còn lại trong vật liệu, cụ thể là phức chất tạo cấu trúc còn dư chưa lọc rửa hết. Từ 600°C trở lên, biểu đồ không cho thấy sự thay đổi khối lượng đáng kể, chứng tỏ vật liệu còn lại ổn định và có thể không bị phá hủy thêm trong khoảng nhiệt độ cao hơn chứng tỏ cấu trúc của zeolite có độ bền nhiệt cao.

3.2. Quá trình hấp phụ crystal violet bởi vật liệu zeolite X

Ảnh hưởng của pH: Kết quả khảo sát (pH 3-9) chỉ ra rằng, hiệu suất hấp phụ tăng theo pH (hình 7). Ở pH 3 hiệu suất hấp phụ chỉ đạt 74,8% do bề mặt vật liệu tích điện dương không thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Ở các giá trị pH 5, 7, 9 hiệu suất hấp phụ tương ứng là 79,7%, 82,0% và 91,90%. CV trong nước tồn tại ở dạng cation CV^+ . Khi ở pH 9 điện tích âm trên bề mặt vật liệu sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Mặt khác, giá trị pH 9 vẫn thuộc trong khoảng cho phép theo Quy chuẩn Việt Nam (QCVN 24:2009/BTNMT) [1] về nước thải công nghiệp đối với nguồn nước tiếp nhận, nên pH 9 được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

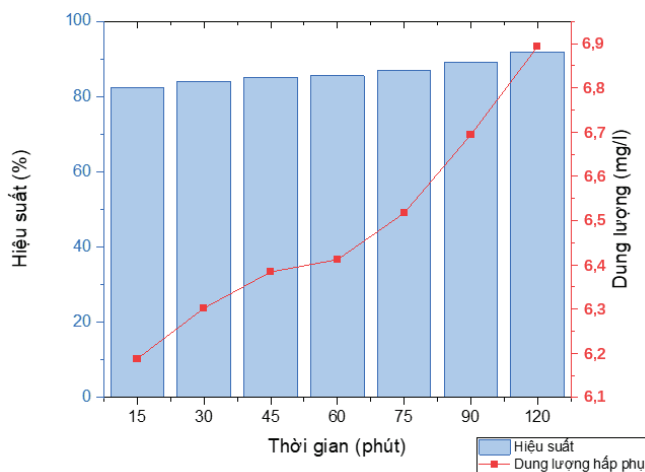


Hình 6. Biểu đồ phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu zeolite X.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu zeolite X ($t=120$ phút, $C_0=15$ mg/l, $m=0,2$ g, $V=360$ vòng/phút).

Thời gian hấp phụ: Hình 8 chỉ ra kết quả đánh giá sự hấp phụ CV bởi zeolite X theo thời gian. Theo đó, hiệu suất hấp phụ đạt được là 91,9% sau 2 giờ ứng với dung lượng hấp phụ là 6,9 mg/g. Sự hấp phụ diễn ra nhanh trong khoảng thời gian từ 15-60 phút.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ crystal violet bởi vật liệu zeolite X ($pH=9$, $C_0=15$ mg/l, $m=0,2$ g, $V=360$ vòng/phút).

Động học hấp phụ: Phương trình động học biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) dạng tuyến tính được biểu diễn như sau:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 \cdot t \quad (a)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (b)$$

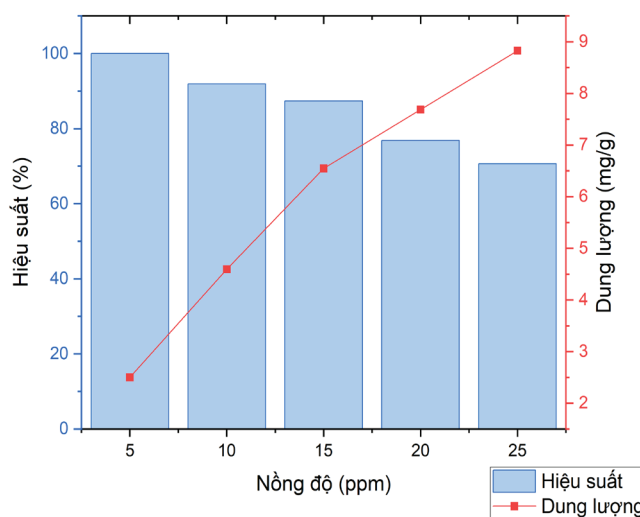
trong đó, q_e và q_t (mg/g) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời gian t ; k_1 và k_2 là hằng số tốc độ bậc 1 (1/giờ) và bậc 2 (g/mg.giờ) giả định.

Đánh giá các tham số của phương trình (a) và (b) thu được kết quả như ở bảng 1. Giá trị $q_e=1,54$ mg/g thấp hơn nhiều so với thực nghiệm chứng tỏ phương trình động học bậc một giả định là không phù hợp. Giá trị $R^2=0,9983$ và $q_e=6,99$ mg/g gần với thực nghiệm dẫn đến kết luận rằng phương trình động học bậc hai giả định là hoàn toàn phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ CV bởi zeolite X.

Bảng 1. Các tham số động học bậc một và bậc hai giả định.

Thông số	Bậc 1	Bậc 2
a	-0,0071	0,143
b	0,4297	0,5352
q_e (mg/g)	1,54	6,99
k_1	0,0071	-
k_2	-	0,0382
R^2	0,9435	0,9983

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch crystal violet ban đầu: Kết quả ở hình 9 cho thấy, khi nồng độ dung dịch CV tăng (5-25 mg/l) thì hiệu suất hấp phụ giảm (100%-70,6%), nhưng dung lượng hấp phụ lại tăng ~3,5 lần (2,50-8,83 mg/g). Điều này có thể được giải thích do, dung dịch với nồng độ thuốc nhuộm thấp có gradient nồng độ nhỏ, do đó sự khuếch tán CV vào trong cấu trúc của zeolite X chậm hơn so với dung dịch ở nồng độ cao. Tuy nhiên, dung dịch có nồng độ thuốc nhuộm thấp lại cho hiệu suất hấp phụ của vật liệu lớn hơn do lượng tâm hấp phụ chưa bão hòa trên bề mặt vật liệu còn nhiều.



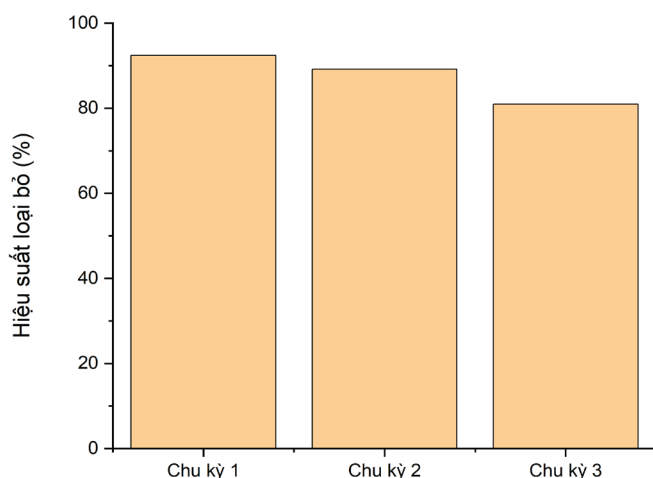
Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ crystal violet ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu zeolite X ($pH=9$, $t=75$ phút, $m=0,2$ g, $V=360$ vòng/phút).

Đẳng nhiệt hấp phụ: Kết quả các tham số hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy, theo mô hình Freundlich, hệ số tương quan tuyến tính ($R^2=0,9835$) thấp hơn so với theo mô hình Langmuir ($R^2=1$). Đối với mô hình Freundlich thì khi $n=-7,241$ hay $1/n=-0,1381$ thì quá trình hấp phụ có thể không ổn định hoặc không thuận lợi. Như vậy có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ CV bằng hạt vật liệu zeolite X tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir - hấp phụ đơn lớp, một chiều ($K_L=0$).

Bảng 2. Các tham số hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Thông số	Langmuir	Freundlich
K_L	0	-
q_{max}	7,502	-
K_F	-	91,791
n	-	-7,241
R^2	1	0,9835

Khả năng tái sử dụng vật liệu zeolite X: Nghiên cứu này đánh giá việc tái sử dụng vật liệu bằng phương pháp xử lý nhiệt, nung ở nhiệt độ 550 trong 3-4 giờ để loại bỏ chất hấp phụ, sau đó tái sử dụng vật liệu trong chu trình tiếp theo. Kết quả ở hình 10 cho thấy hiệu suất loại bỏ chất màu CV thay đổi không quá đáng kể trong ba chu kỳ khảo sát. Hiệu suất loại bỏ chất hấp phụ là 89,2% ở chu kỳ thứ 2 và còn 81,0% ở chu kỳ thứ 3. Điều này có thể thấy chất hấp phụ zeolite X là một loại vật liệu có độ bền cao và khả năng tái sử dụng tương đối tốt. Tuy nhiên, trong quá trình tái sử dụng, hạt vật liệu cũng có thể bị biến dạng hoặc vỡ, làm giảm một phần khả năng hấp phụ của nó.



Hình 10. Khả năng loại bỏ chất màu crystal violet qua ba chu kỳ tái sử dụng.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu zeolite X có khả năng hấp phụ tốt chất màu CV trong nước. Vật liệu thu được có cấu trúc vi mao quản và diện tích bề mặt riêng lớn với nhiều khe rãnh, lỗ xốp và mao quản thứ bậc, phân bố từ lớn đến nhỏ, từ ngoài vào trong, tạo ra nhiều vị trí hấp phụ. Vật liệu zeolite X cho hiệu suất hấp phụ CV đạt ~92% với dung lượng hấp phụ 6,9 mg/g ở các điều kiện tối ưu pH=9, nồng độ chất màu CV là 15 mg/l và thời gian là 2 giờ. Bên cạnh đó, vật liệu cho thấy khả năng tái sử dụng tương đối tốt với ba chu kỳ xử lý nhiệt liên tiếp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] The Vietnam Ministry of Natural Resources and Environment (2011), *National Technical Regulation on Industrial Wastewater*, 8pp (in Vietnamese).
- [2] S. Mani, R.N. Bharagava (2016), “Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety”, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **237**, Springer, pp.71-104, DOI: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [3] M. Akdemir, B. Isik, F. Cakar, et al.(2022), “Comparison of the adsorption efficiency of cationic (crystal violet) and anionic (congo red) dyes on Valeriana officinalis roots: Isotherms, kinetics, thermodynamic studies, and error functions”, *Mater. Chem. Phys.*, **291**, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126763.
- [4] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal (2005), “Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina”, *Sep. Purif. Technol.*, **44**(2), pp.139-144, DOI: 10.1016/j.seppur.2005.01.002.
- [5] Z. Falaki, H. Bashiri (2021), “Preparing an adsorbent from the unused solid waste of rosewater extraction for high efficient removal of crystal violet”, *Journal of The Iranian Chemical Society*, **18**(10), pp.2689-2702, DOI: 10.1007/s13738-021-02222-y.
- [6] C. Muthukumar, V.M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan (2016), “Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nano-adsorbent”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63**, pp.354-362, DOI: 10.1016/j.jtice.2016.03.034.
- [7] I.C.B. Pires, I.C.M. Candido, H.P. de Oliveira (2020), “Adsorptive removal of crystal violet from water by chemically modified coconut shell”, *Water Conservation Science and Engineering*, **5**(3-4), pp.159-168, DOI: 10.1007/s41101-020-00090-w.
- [8] T.X. Bai, T.N. Don (2009), *Synthesis method of 13X zeolite from kaolin in Vietnam*, Intellectual Property Office of Vietnam, Utility Solution No. 807 (in Vietnamese).
- [9] T.N. Don (2012), *Molecular Sieves and Adsorbent Materials*, Bach Khoa Publishing House, 128pp (in Vietnamese).
- [10] T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, et al. (2011), “Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(17), pp.10017-10023, DOI: 10.1021/ie200271d.

Ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao để định lượng đồng thời ba hoạt chất levodopa, carbidopa và benserazide trong thuốc điều trị bệnh Parkinson

Nguyễn Thanh Đàm¹, Nguyễn Thị Minh Tâm¹, Trần Đỗ Quốc Huy², Nguyễn Mạnh Huy^{1*}, Dương Hồng Anh³, Phạm Hùng Việt^{1*}

¹Phòng thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Phân tích Phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn Thực phẩm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 13/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 20/9/2024; ngày chấp nhận đăng 25/9/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, một phương pháp phân tích mới đã được xây dựng và thẩm định để xác định đồng thời levodopa (LD), carbidopa (CD) và benserazide (BZ) trong các thuốc điều trị bệnh Parkinson bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao sử dụng detector UV-Vis mảng diode (HPLC-DAD). Các điều kiện tối ưu được lựa chọn bao gồm pha động sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) là hệ đệm 100 mM KH_2PO_4 - H_3PO_4 có pH=3,5 và bổ sung sodium 1-octanesulfonate (SOSF) 0,10 mM, mẫu được xử lý bằng cách hoà tan trong dung dịch H_3PO_4 100 mM. Ở các điều kiện này, giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL) đối với LD, CD và BZ lần lượt là 0,76; 0,19 và 0,38 mg/l. Độ lặp lại trong ngày và giữa các ngày theo độ lệch chuẩn tương đối (RSD) đều dưới 4% đối với cả thời gian lưu và diện tích peak. Phương pháp này đã được sử dụng để xác định ba hoạt chất trong các loại thuốc thực tế, với hiệu suất thu hồi dao động từ 80 đến 100%. Sự khác biệt giữa kết quả thu được từ phương pháp HPLC-DAD đã phát triển và giá trị công bố trên nhãn sản phẩm là dưới 8%.

Từ khóa: benserazide, carbidopa, levodopa, Parkinson, sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 3.4

Application of high-performance liquid chromatography for simultaneous quantification of levodopa, carbidopa, and benserazide in Parkinson's drugs

Thanh Dam Nguyen¹, Thi Minh Tam Nguyen¹, Do Quoc Huy Tran², Manh Huy Nguyen^{1*}, Hong Anh Duong³, Hung Viet Pham^{1*}

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 19 Le Thanh Tong Street, Phan Chu Trinh Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³Research Centre of Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 13 September 2024; revised 20 September 2024; accepted 25 September 2024

Abstract:

In this study, an analytical method was developed and validated to simultaneously determine the contents of levodopa (LD), carbidopa (CD), and benserazide (BZ) in pharmaceutical formulations used for the treatment of Parkinson's disease by using high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with a diode array detector (DAD). The optimal chromatographic conditions were established using an HPLC mobile phase consisting of a 100 mM KH_2PO_4 - H_3PO_4 buffer solution with a pH of 3.5 and an addition of 0.10 mM sodium 1-octanesulfonate (SOSF). The drug samples were prepared by dissolving them in a 100 mM H_3PO_4 solution to ensure complete solubilisation and stable chromatographic signals of the active ingredients. Under these optimised conditions, good sensitivity was demonstrated, with instrumental limits of detection (IDL) for LD, CD, and BZ determined to be 0.76, 0.19 and 0.38 mg/l, respectively. Precision was evaluated through intra-day and inter-day repeatability studies, with the relative standard deviation (RSD) values for both retention time and peak area consistently remaining below 4%, indicating high reproducibility. The validated method was subsequently applied to the analysis of commercial pharmaceutical tablets with recovery rates for LD, CD, and BZ ranging from 80 to 100%. The difference between the actual content determined by the HPLC-DAD method and the labelled content of the product was found to be less than 8%.

Keywords: benserazide, carbidopa, high-performance liquid chromatography, levodopa, Parkinson.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 3.4

*Tác giả liên hệ: Email: manhhuydhkhtn@gmail.com; vietph@vnu.edu.vn/phamhungviet@hus.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Bệnh Parkinson là một loại bệnh lý liên quan tới sự tích tụ α -synuclein, dẫn tới các hội chứng rối loạn vận động [1]. Bệnh Parkinson liên quan trực tiếp tới sự suy giảm dopamine, một chất dẫn truyền thần kinh trong não [2] và do vậy thường được điều trị bằng cách bổ sung levodopa (LD, 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-L-alanine), một tiền chất của dopamine [3]. Tuy nhiên, levodopa thường bị phân hủy trước khi đi qua vỏ màng não, vì vậy, các chất ức chế như carbidopa (CD, 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydrazineyl-2-methylpropanoic acid) hay benserazide (BZ, 2-amino-3-hydroxy-N'-(2,3,4-trihydroxybenzyl)propanehydrazide) thường được bổ sung với tỷ lệ 1:10-1:4 (w/w) so với levodopa trong thành phần thuốc để nâng cao hiệu quả sử dụng [4].

Trong nhóm bệnh thoái hóa thần kinh, bệnh Parkinson xếp thứ hai về số người mắc, chỉ sau bệnh Alzheimer. Theo thống kê năm 2016, ở Việt Nam có khoảng 65.000 người mắc bệnh và trên toàn thế giới là 6,1 triệu người; con số này đã tăng gấp gần 2,5 lần từ 2,5 triệu người mắc năm 1990 [5]. Sự gia tăng nhanh chóng về số lượng người mắc đã đặt ra nhu cầu lớn trong việc sử dụng thuốc để điều trị, kéo theo đó là yêu cầu cấp thiết trong việc kiểm định chất lượng thuốc, mà cụ thể là phân tích định lượng LD, CD và BZ.

Trong lĩnh vực phân tích dược phẩm, sắc ký lỏng (LC) là phương pháp tách chất mạnh mẽ và được sử dụng rất rộng rãi. HPLC sử dụng detector UV là phương pháp tiêu chuẩn được quy định để phân tích các thuốc chứa LD và CD trong dược điển của nhiều quốc gia như Việt Nam hay Mỹ. Phương pháp này cũng thường được sử dụng trong các nghiên cứu phân tích các hoạt chất chính hoặc tạp chất trong thuốc [6], phân tích các mẫu y sinh như huyết tương [7] hay huyết thanh [8] của người bệnh sử dụng thuốc điều trị Parkinson. Để nâng cao giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp HPLC, các detector có độ nhạy cao hơn như huỳnh quang (FL) hay khối phổ (MS) thường được sử dụng [9-13]. Một số phương pháp khác cũng được đã được sử dụng để phân tích thuốc điều trị Parkinson như phương pháp quang phổ kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến [14-18]; phương pháp điện hóa [19-23]; phương pháp điện di mao quản [24-26]. Trong các nghiên cứu trên, chỉ 1 nghiên cứu phân tích đồng thời ba hoạt chất LD, CD và BZ, các nghiên cứu còn lại chỉ xác định đồng thời LD với CD hoặc LD với BZ với đối tượng mẫu là mẫu thuốc hoặc mẫu y sinh [19].

Tại Việt Nam, hiện chưa có công bố về hướng nghiên cứu định lượng ba hoạt chất nói trên trong thuốc điều trị bệnh Parkinson, ngoại trừ một nghiên cứu về CE-C⁴D của chính các tác giả [27]. Thiết bị được sử dụng trong nghiên

cứu này là hệ CE-C⁴D tự chế tạo vận hành bằng tay, do vậy khó có thể đáp ứng được các yêu cầu vận hành ổn định, lâu dài với số lượng mẫu lớn. Các hệ thống HPLC với ưu điểm độ ổn định cao là giải pháp phù hợp hơn với những phân tích số lượng lớn. Mặc dù vậy, Dược điển Việt Nam cũng chưa có phương pháp tương ứng để xác định BZ. Vì vậy, nghiên cứu này được thực hiện với mục tiêu phát triển một quy trình phân tích trên HPLC sử dụng detector UV-Vis mảng diode (DAD) để xác định đồng thời LD, CD và BZ trong thuốc điều trị bệnh Parkinson.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất

Benserazide hydrochloride, levodopa và carbidopa monohydrate được đặt mua từ Tokyo Chemical Industry (Tokyo, Nhật Bản). Các hoá chất được sử dụng để chuẩn bị pha động, bao gồm potassium dihydrogen phosphate rắn (99%), dung dịch phosphoric acid 85%, được mua từ Merck KGaA (Darmstadt, Đức). Các hoá chất khác được sử dụng để chuẩn bị mẫu (dung dịch HCl 37% (w/w)) được mua từ Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Đức).

Dung dịch chuẩn gốc của LD, CD và BZ với nồng độ 1000 mg/l mỗi chất được chuẩn bị bằng cách hoà tan một lượng chính xác mỗi chất trong dung dịch H₃PO₄ 100 mM. Các dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ khác nhau thu được bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn gốc bằng nước deion với các hệ số pha loãng thích hợp. Dung dịch chuẩn gốc được pha mới hàng tháng trong khi các dung dịch chuẩn làm việc được chuẩn bị mới hàng ngày. Các dung dịch đều được bảo quản lạnh ở 4°C trước khi sử dụng.

2.2. Thiết bị

Các thí nghiệm được tiến hành trên hệ thống HPLC-DAD 20A của Shimadzu (Nhật Bản) với cột tách pha đảo C18 Shim-pack VP-ODS (kích thước cột 4,6 x 25 mm và đường kính hạt nhồi 5 μ m) và detector DAD SPD-M20A. Thể tích mẫu bơm là 50 μ l. Detector DAD được cài đặt để đo phổ trong dải 200-800 nm và các sắc ký đồ được ghi ở 282 nm.

2.3. Quy trình phân tích

Pha động được sử dụng là dung dịch đệm phosphate KH₂PO₄-H₃PO₄ trong dung môi nước có bổ sung sodium 1-octanesulfonate (SOSF) và chạy ở chế độ đẳng dòng ở 1,0 ml/min. Trong quá trình tối ưu hóa điều kiện phân tích, nồng độ của hệ đệm phosphate được khảo sát trong khoảng 50-150 mM với pH được thay đổi từ 3,0 đến 4,0 và SOSF được thêm vào tới mức nồng độ 0,05-0,15 mM. Việc thẩm định quy trình phân tích và đo các mẫu thực tế được thực hiện

ở các điều kiện phân tích tối ưu được tìm thấy, bao gồm hệ đệm 100 mM KH_2PO_4 - H_3PO_4 với pH=3,5 và bổ sung SOSF nồng độ 0,1 mM. Các chất phân tích được phát hiện và định lượng ở bước sóng 282 nm.

2.4. Lấy mẫu và xử lý mẫu

Trong nghiên cứu này, hai loại thuốc điều trị bệnh Parkinson dạng viên là Madopar (chứa 200 mg LD và 50 mg BZ trong mỗi viên) được sản xuất bởi Delpharm Milano (Segrate, Ý) và Syndopa (chứa 250 mg LD và 25 mg CD mỗi viên) được sản xuất bởi Roche (Shanghai Branch, Trung Quốc) đã được thu thập tại các nhà thuốc ở Hà Nội. Năm viên thuốc được cân khối lượng, sau đó nghiền thành bột và khối lượng bột chính xác tương ứng với một viên thuốc được hoà tan trong 100 ml dung dịch H_3PO_4 100 mM và siêu âm trong vòng 20 phút. Dung dịch thu được sau đó được pha loãng bởi dung dịch H_3PO_4 100 mM tới nồng độ 100 mg/l LD, 25 mg/l BZ và 10 mg/l CD. Mẫu sau khi pha loãng được lọc qua màng lọc nylon với kích thước lỗ 0,45 μm trước khi được bơm vào hệ HPLC.

2.5. Xử lý thông kê

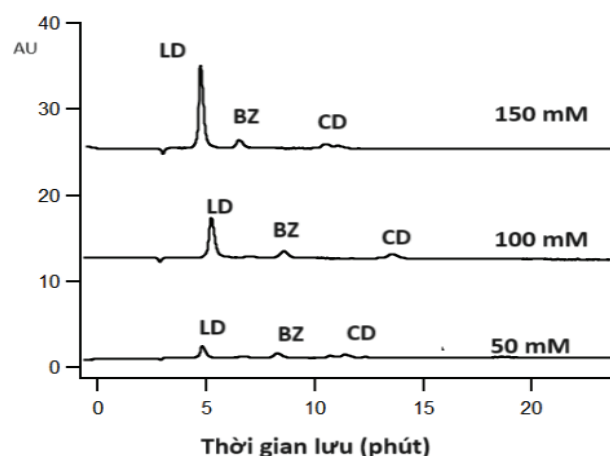
Sắc ký đồ và các thông tin của peak chất phân tích được ghi nhận và xử lý bởi phần mềm Shimadzu Lab Solution. Các xử lý thông kê được thực hiện bằng phần mềm Microsoft Excel 365.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phát triển quy trình phân tích

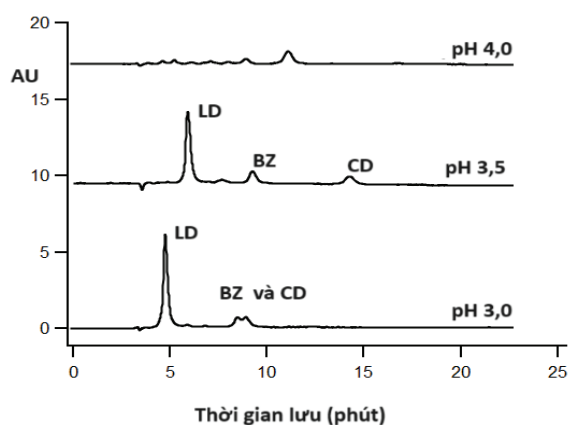
Dược điển của Việt Nam chỉ quy định phương pháp phân tích đồng thời LD và CD trong các mẫu được phẩm thay vì phân tích đồng thời cả ba hoạt chất này và chưa có phương pháp phân tích cho BZ. Vì vậy, bước đầu tiên là kiểm tra sự phù hợp của phương pháp hiện có này đối với nhu cầu phân tích đồng thời LD, CD và BZ. Pha động là hệ đệm 100 mM KH_2PO_4 - H_3PO_4 có pH=3,0, cột tách được sử dụng là cột C18, nhiệt độ cột được giữ không đổi ở 30°C và tốc độ dòng được cố định ở 1,0 ml/phút. Kết quả cho thấy, độ phân giải giữa hai peak LD và BZ đều khá thấp (nhỏ hơn 1,0), khẳng định rằng điều kiện này không thích hợp để phân tích đồng thời LD, CD và BZ và việc phát triển một quy trình phân tích mới là cần thiết. Bên cạnh đó, trong dược điển của Mỹ, pha động được sử dụng ngoài hệ đệm phosphate, còn có sự bổ sung của sodium 1-decanesulfonate nhằm tăng cường khả năng tách và độ nhạy của phương pháp. Do vậy, trong nghiên cứu này, thành phần pha động cũng được bổ sung SOSF với mục tiêu tương tự. Việc sử dụng SOSF thay thế cho sodium 1-decanesulfonate xuất phát từ hạn chế trong việc tiếp cận hoá chất này.

Khảo sát nồng độ pha động: Các pha động với thành phần phosphoric acid hoặc hệ đệm phosphoric acid-muối dihydrogen phosphate đã được chứng minh là phù hợp để phân tích LD và CD và được sử dụng trong các Dược điển. Tuy nhiên, do bản chất cột C18 không thích hợp với những pha động có pH thấp <2. Do vậy, trong nghiên cứu này, pha động được sử dụng là hệ đệm H_3PO_4 - KH_2PO_4 với nồng độ của KH_2PO_4 nằm trong khoảng 50-150 mM và pH được giữ cố định ở 3,5, bổ sung 0,1 mM SOSF. Các sắc ký đồ được thể hiện trên hình 1 cho thấy khi tăng nồng độ pha động, diện tích peak có xu hướng tăng lên, đặc biệt là với peak LD. Ngược lại, sự biến đổi về thời gian lưu diễn ra phức tạp hơn, khi có xu hướng tăng từ nồng độ 50 mM tới 100 mM và giảm xuống ở nồng độ 150 mM. Điều kiện nồng độ KH_2PO_4 100 mM cho độ phân giải tốt hơn cả, và do vậy, được lựa chọn để sử dụng trong các khảo sát tiếp theo.

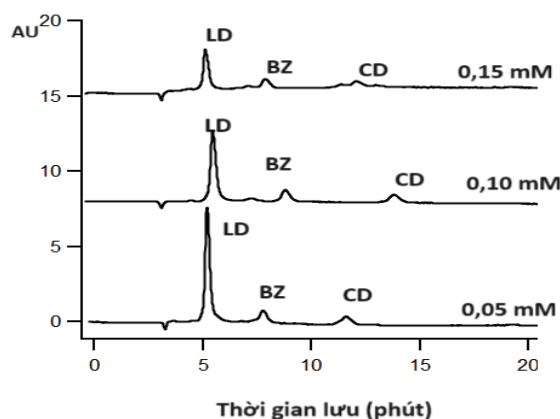


Hình 1. Sắc ký đồ phân tích đồng thời levodopa, carbidopa và benserazide bằng HPLC-DAD với pha động chứa nồng độ khác nhau của hệ đệm KH_2PO_4 - H_3PO_4 ở pH=3,5, bổ sung 0,1 mM SOSF. Nồng độ levodopa, carbidopa và benserazide lần lượt là 40, 10 và 20 mg/l.

Khảo sát pH của pha động: pH của pha động sau đó được thay đổi trong khoảng 3,0 tới 4,0, trong khi nồng độ KH_2PO_4 được giữ không đổi ở 100 mM và bổ sung 0,1 mM SOSF. Kết quả thu được trên hình 2 cho thấy, khi tăng pH, diện tích peak có xu hướng giảm dần và thời gian lưu tăng dần. Ở điều kiện pH=4,0, không thể xác định được các peak chất phân tích, trong khi ở pH=3,0, hai peak BZ và CD không thể tách ra khỏi nhau. Điều kiện pH=3,5 cho sự phân tách tốt nhất với cả ba chất phân tích khi độ phân giải giữa LD-BZ và BZ-CD đều lớn hơn 2,0. Do vậy, pH=3,5 tiếp tục được sử dụng trong các khảo sát kế tiếp.

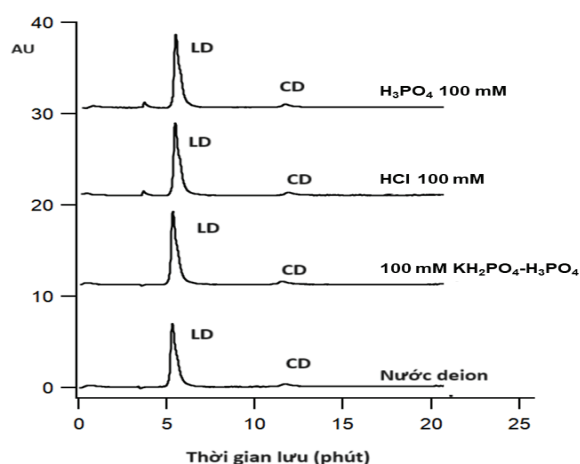


Hình 2. Sắc ký đồ phân tích đồng thời levodopa, carbidopa và benserazide bằng HPLC-DAD với pha động ở các pH khác nhau của hệ đệm 100 mM $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$, bổ sung 0,1 mM SOSF. Nồng độ levodopa, carbidopa và benserazide lần lượt là 40, 10 và 20 mg/l.

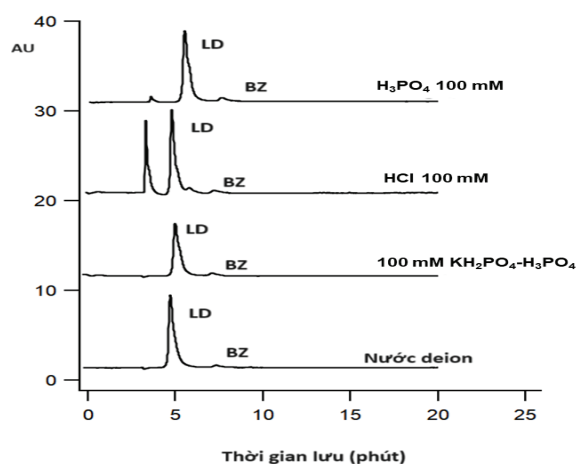


Hình 3. Sắc ký đồ phân tích đồng thời levodopa, carbidopa và benserazide bằng HPLC-DAD với pha động là hệ đệm 100 mM $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ ở pH=3,5 chứa nồng độ khác nhau chất bổ trợ SOSF. Nồng độ levodopa, carbidopa và benserazide lần lượt là 40, 10 và 20 mg/l.

(A)



(B)



Hình 4. Sắc ký đồ HPLC-DAD phân tích các mẫu thuốc được xử lý bằng các dung dịch khác nhau. (A) Mẫu thuốc chứa levodopa và carbidopa; (B) Mẫu thuốc chứa levodopa và benserazide.

Khảo sát nồng độ chất bổ trợ SOSF: Sau khi xác định được thành phần và pH của pha động (hệ đệm 100 mM $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$, pH=3,5), nồng độ của chất bổ trợ SOSF tiếp tục được khảo sát trong khoảng 0,05-0,15 mM. Các sắc ký đồ thu được trên hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ chất bổ trợ, diện tích peak có xu hướng giảm dần và thời gian lưu tăng dần. Điều kiện nồng độ SOSF 0,05 mM cho tín hiệu chất phân tích lớn nhất, tuy nhiên, độ phân giải giữa LD và BZ lại là thấp nhất. Ngược lại, điều kiện SOSF 0,15 mM cho diện tích peak nhỏ nhất và độ phân giải lớn nhất. Để đảm bảo cả hai yếu tố diện tích peak và độ phân giải thu được đều tốt, điều kiện nồng độ 0,10 mM SOSF được lựa chọn.

Khảo sát điều kiện xử lý mẫu: Việc phân tích các thuốc điều trị bệnh Parkinson với thành phần LD, CD và BZ thường được thực hiện đơn giản bằng việc nghiền nhỏ và hoà tan viên thuốc trong dung môi nước. Trong nghiên cứu này, các dung dịch khác nhau trong dung môi nước đã được sử dụng để đánh giá khả năng áp dụng trong việc hoà tan thuốc, bao gồm: nước, dung dịch HCl 100 mM, dung dịch H_3PO_4 100 mM và dung dịch đệm 100 mM $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ pH=3,5. Hai loại thuốc, bao gồm một mẫu chứa thành phần LD và CD và mẫu còn lại chứa LD và BZ, đã được sử dụng. Kết quả thu được trên hình 4 cho thấy, dung môi nước, dung dịch đệm $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ cho tín hiệu phân tích của BZ khá kém, trong khi dung dịch HCl 100 mM có ảnh hưởng của nền mẫu lớn khi xuất hiện một peak khá lớn bên cạnh peak LD. Việc sử dụng dung dịch H_3PO_4 100 mM đem lại kết quả tốt hơn cả và được lựa chọn để hòa tan mẫu thuốc.

3.2. Thẩm định quy trình phân tích

Sau khi xác định được các điều kiện phân tích và xử lý mẫu phù hợp, bao gồm pha động là hệ đệm 100 mM $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ pH=3,5, bổ sung SOSF nồng độ 0,1 mM và hoà tan mẫu trong dung dịch H_3PO_4 100 mM, quy trình phân tích được đánh giá thông qua các thông số: giới hạn phát hiện của thiết bị và của phương pháp (IDL và MDL), giới hạn định lượng của thiết bị và của phương pháp (IQL và MQL), đường chuẩn, độ chụm và độ chính xác. Với phương pháp HPLC-DAD đã phát triển, IDL và IQL được xác định là nồng độ cho tỷ lệ tín hiệu/nhiều nền (S/N) bằng 3 và bằng 10 tương ứng; trong khi MDL và MQL được xác định dựa trên IDL và IQL, có tính đến quá trình xử lý mẫu. Các giá trị IDL thu được đối với ba chất phân tích từ 0,19 (với CD) tới 0,76 mg/l (với LD) và IQL đạt được từ 0,63 tới 2,50 mg/l. Với giả thiết các mẫu thuốc được phân tích có khối lượng 0,5 g, được hòa tan trong 100 ml dung dịch H_3PO_4 100 mM và sau đó pha loãng 10 lần, các giá trị MDL thu được đối với LD, CD và BZ lần lượt là 1,52; 0,38 và 0,76 mg/g và các giá trị MQL đạt được nằm trong khoảng 1,27 mg/g (với CD)-5,07 mg/g (với LD).

Đường chuẩn được xây dựng với 6 điểm chuẩn trong khoảng 5,0-160 mg/l đối với LD, 1,25-40 mg/l đối với CD và 2,5-80 mg/l đối với BZ. Hệ số tương quan tuyến tính R^2 của ba đường chuẩn thu được đều lớn hơn 0,999 cho thấy mối tương quan cao giữa nồng độ và diện tích peak của các chất phân tích (bảng 1).

Bảng 1. Thông số giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, phương trình đường chuẩn và hệ số tương quan của phương pháp HPLC-DAD.

Chất phân tích	IDL (mg/l)	MDL* (mg/g)	IQL (mg/l)	MQL** (mg/g)	Phương trình đường chuẩn***	R^2
LD	0,76	1,38	2,50	5,07	$y=9385x+6605$	0,9997
BZ	0,38	0,76	1,25	2,53	$y=1984x-731$	0,9995
CD	0,19	0,38	0,63	1,27	$y=4537x+321$	0,9998

$$\text{*MDL (mg/g)} = \text{IDL (mg/l)} \times \frac{DF \times V \text{ (L)}}{m \text{ (g)}};$$

$$\text{** MQL (mg/g)} = \text{IQL (mg/l)} \times \frac{DF \times V \text{ (L)}}{m \text{ (g)}};$$

trong đó: DF là hệ số pha loãng, V là thể tích dung dịch H_3PO_4 dùng để hòa tan mẫu thuốc và m là khối lượng mẫu thuốc được phân tích. Các giá trị MDL và MQL trong bảng được xác định với DF=10, V=0,1 L và m=0,5 g.

*** y: diện tích peak (mAU.min), x: nồng độ chất phân tích (mg/l).

Độ chụm của phương pháp được đánh giá thông qua độ lặp lại trong ngày (n=5) và độ lặp lại giữa các ngày (n=3), thể hiện thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) về thời gian lưu và diện tích peak. Các kết quả thu được ở bảng 2 cho thấy, các giá trị RSD thu được trong ngày nhỏ hơn 1% cho thời gian lưu và nhỏ hơn 2% đối với diện tích peak; trong khi các giá trị này trong đánh giá độ lặp lại giữ các ngày là 3 và 4% tương ứng. Các số liệu này cho thấy phương pháp HPLC-DAD có độ chụm tốt, đảm bảo việc phân tích thường xuyên, liên tục.

Bảng 2. Độ lệch chuẩn tương đối về thời gian lưu và diện tích peak trong các đánh giá độ lặp lại trong ngày và độ lặp lại giữa các ngày.

Chất phân tích	Độ lặp lại trong ngày (n=5)		Độ lặp lại giữa các ngày (n=3)	
	RSD ^a (%)	RSD ^b (%)	RSD ^a (%)	RSD ^b (%)
LD	0,4	2,0	0,5	2,9
BZ	0,6	3,7	1,9	0,4
CD	0,5	2,6	1,5	1,3

*RSD^a: độ lệch chuẩn tương đối về thời gian lưu; RSD^b: độ lệch chuẩn tương đối về diện tích peak.

Độ đúng của phương pháp HPLC-DAD đã phát triển được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi bằng cách phân tích mẫu thêm chuẩn trên các nền mẫu thực (bảng 3). Mẫu thực được chuẩn bị như trong mục 2.4 và nền mẫu được tạo ra bằng cách pha loãng dung dịch mẫu thuốc với các hệ số khác nhau (0, 2 và 4 lần). Các chất phân tích được thêm vào để thu được nồng độ chất phân tích gấp hai lần nồng độ trong nền mẫu. Hiệu suất thu hồi đạt được với CD và BZ đều rất tốt, nằm trong khoảng 92-100%, trong khi giá trị thu được đối với LD thấp hơn, dao động từ 80-90%.

Bảng 3. Hiệu suất thu hồi của phương pháp HPLC-DAD trên các nền mẫu khác nhau.

Nền mẫu thực	Thêm chuẩn để đạt được	Hiệu suất thu hồi (%)		
		Levodopa	Carbidopa	Benserazide
25% mẫu 1	50% mẫu 1	80,8	94,8	-
50% mẫu 1	100% mẫu 1	87,3	97,8	-
100% mẫu 1	200% mẫu 1	81,3	99,9	-
25% mẫu 3	50% mẫu 3	83,5	-	92,8
50% mẫu 3	100% mẫu 3	90,3	-	97,8
100% mẫu 3	200% mẫu 3	86,5	-	99,1

*Ký hiệu (-) thể hiện mẫu phân tích không chứa chất mục tiêu.

3.3. Phân tích mẫu thực

Bốn mẫu thực, trong đó mẫu 1 và mẫu 2 chứa LD và CD, mẫu 3 và mẫu 4 chứa LD và BZ, được phân tích theo quy trình HPLC-DAD đã phát triển. Các kết quả thu được được trình bày trên bảng 4 cho thấy, nồng độ đo được theo HPLC-DAD chỉ sai khác dưới 8% so với giá trị được công bố trên nhãn thuốc.

Bảng 4. Kết quả phân tích các mẫu thuốc điều trị Parkinson bằng phương pháp HPLC-DAD.

		Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4
Nồng độ đo được (mg/l)	LD	20,55	21,21	19,61	19,76
	BZ	-	-	4,92	4,62
	CD	2,10	2,10	-	-
Hàm lượng đo được (mg/viên)	LD	256,9	265,1	196,1	197,6
	BZ	-	-	49,25	46,22
	CD	26,26	26,34	-	-
Hàm lượng trên nhãn (mg/viên)	LD	250	250	200	200
	BZ	0	0	50	50
	CD	25	25	0	0
Sai khác*	LD	-2,7%	-6,0%	2,0%	1,2%
	BZ	-	-	1,5%	7,6%
	CD	-5,0%	-5,4%	-	-

*Sai khác=(Hàm lượng trên nhãn-Hàm lượng đo được theo HPLC-DAD)/Hàm lượng đo được theo HPLC-DAD * 100 (%). Ký hiệu (-) thể hiện mẫu phân tích không chứa chất mục tiêu.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã xây dựng và thẩm định được một quy trình phân tích trên HPLC-DAD để định lượng đồng thời các hoạt chất LD, CD và BZ trong một số loại thuốc điều trị bệnh Parkinson. Các kết quả thu được cho thấy khả năng phân tích đã phát triển có giới hạn phát hiện phù hợp cho việc phân tích các dược phẩm với độ đúng và độ chính xác tốt. Kết quả đo mẫu thực tế cho thấy các mẫu được phân tích có hàm lượng sai khác không quá 8% so với nhãn sản phẩm. Những dữ liệu thu được chỉ ra rằng phương pháp HPLC-DAD đã xây dựng có thể được sử dụng cho nhu cầu kiểm soát chất lượng dược phẩm điều trị bệnh Parkinson.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài QG.23.11 của Đại học Quốc gia Hà Nội. Nguyễn Thanh Đàm được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sỹ, tiến sỹ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2022.TS019. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R.B. Postuma, D. Berg, C.H. Adler, et al. (2016), "The new definition and diagnostic criteria of Parkinson's disease", *Lancet Neurol.*, **15**(6), pp.546-548, DOI: 10.1016/S1474-4422(16)00116-2.
- [2] M. Jahangeer, M. Ashiq, A. Ghaffar, et al. (2021), "Dopamine in Parkinson's disease", *Clin. Chim. Acta.*, **522**, pp.114-126, DOI: 10.1016/j.cca.2021.08.009.
- [3] P.A. LeWitt, S. Fahn (2016), "Levodopa therapy for Parkinson disease", *Neurology*, **86**, pp.S3-S12, DOI:10.1212/WNL.0000000000002509.
- [4] N. Nishikawa, M. Nagai, T. Tsujii, et al. (2014), "Pharmacokinetics of levodopa/benserazide versus levodopa/carbidopa in healthy subjects and patients with Parkinson's disease", *Neurology and Clinical Neuroscience*, **3**(2), pp.68-73, DOI: 10.1111/ncn3.152.
- [5] G.B.D.P.S.D. Collaborators (2018), "Global, regional, and national burden of Parkinson's disease, 1990-2016: A systematic analysis for the global burden of disease study", *Lancet. Neurol.*, **17**(11), pp.939-953, DOI: 10.1016/S1474-4422(18)30295-3.
- [6] A. Vemic, I. Stamenkovic, A. Malenovic, et al. (2013), "Chaotropic agents in liquid chromatographic method development for the simultaneous analysis of levodopa, carbidopa, entacapone and their impurities", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **77**, pp.9-15, DOI: 10.1016/j.jpba.2013.01.007.
- [7] H.L. Wu, Y.J. Yu, Y.N. Li, (2010), "Quantitative analysis of levodopa, carbidopa and methyldopa in human plasma samples using HPLC-DAD combined with second-order calibration based on alternating trilinear decomposition algorithm", *Talanta*, **81**(3), pp.805-812, DOI: 10.1016/j.talanta.2010.01.019.
- [8] F. Ibrahim, Z.A. Sheribah, H. Alaa, et al. (2018), "Micellar HPLC-UV method for the simultaneous determination of levodopa, carbidopa and entacapone in pharmaceuticals and human plasma", *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **1091**, pp.36-45, DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.05.030.
- [9] D. Wu, H. Xie, Q.L. Zhang, et al. (2017), "Simultaneous and sensitive determination of levodopa and carbidopa in pharmaceutical formulation and human serum by high performance liquid chromatography with on-line gold nanoparticles-catalyzed luminol chemiluminescence detection", *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **45**(6), pp.e1726-e1733, DOI: 10.1016/S1872-2040(17)61021-1.
- [10] Y. Guo, Z. Li, J. Chen, et al. (2010), "Simultaneous determination of levodopa, benserazide and 3-O-Methyldopa in human serum by LC-MS-MS", *Chromatographia*, **72**(7-8), pp.627-633, DOI: 10.1365/s10337-010-1683-x.
- [11] V. Junnotula, H.L. Perez (2013), "Development and validation of a simple and sensitive method for quantification of levodopa and carbidopa in rat and monkey plasma using derivatization and UPLC-MS/MS", *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **926**, pp.47-53, DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.03.004.

- [12] F.L. Pontes, B.M. Marson, R.P.P. Ribeiro, et al. (2014), "A new HILIC-MS/MS method for the simultaneous analysis of carbidopa, levodopa, and its metabolites in human plasma", *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **967**, pp.41-49, DOI: 10.1016/j.jchromb.2014.06.030.
- [13] J. Chi, Y. Ling, R. Jenkins, et al. (2017), "Quantitation of levodopa and carbidopa in rat plasma by LC-MS/MS: The key role of ion-pairing reversed-phase chromatography", *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **1054**, pp.1-9, DOI: 10.1016/j.jchromb.2017.04.001.
- [14] L.A. Hussein, M.F. Ayad, M.M. Youssef, "Investigation of different spectrophotometric and chemometric methods for determination of entacapone, levodopa and carbidopa in ternary mixture", *Spectrochim Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **171**, pp.236-245, DOI: 10.1016/j.saa.2016.07.053.
- [15] W.H. Kim, M.M. Karim, S.H. Lee (2008), "Simultaneous determination of levodopa and carbidopa by synchronous fluorescence spectrometry using double scans", *Anal. Chim. Acta.*, **619(1)**, pp.2-7, DOI: 10.1016/j.aca.2008.01.006.
- [16] M. Chamsaz, A. Safavi, J. Fadaee (2007), "Simultaneous kinetic-spectrophotometric determination of carbidopa, levodopa and methyl dopa in the presence of citrate with the aid of multivariate calibration and artificial neural networks", *Anal. Chim. Acta.*, **603(2)**, pp.140-146, DOI: 10.1016/j.aca.2007.09.006.
- [17] A. Safavi, M. Tohidi (2007), "Simultaneous kinetic determination of levodopa and carbidopa by H-point standard addition method", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **44(1)**, pp.313-318, DOI: 10.1016/j.jpba.2007.02.020.
- [18] J. Tashkhourian, M.R.H. Nezhad, J. Khodaveisi (2011), "Application of silver nanoparticles and principal component-artificial neural network models for simultaneous determination of levodopa and benserazide hydrochloride by a kinetic spectrophotometric method", *Spectrochim Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **82(1)**, pp.25-30, DOI: 10.1016/j.saa.2011.06.014.
- [19] M.P. Ortiz, M. Bravo, A.C. Olivieri, et al. (2010), "Simultaneous voltammetric determination of levodopa, carbidopa and benserazide in pharmaceuticals using multivariate calibration", *Talanta*, **82(3)**, pp.962-968, DOI: 10.1016/j.talanta.2010.05.071.
- [20] M.M. Ardakani, A. Khoshroo (2013), "Nano composite system based on coumarin derivative-titanium dioxide nanoparticles and ionic liquid: Determination of levodopa and carbidopa in human serum and pharmaceutical formulations", *Anal. Chim. Acta.*, **798**, pp.25-32, DOI: 10.1016/j.aca.2013.08.045.
- [21] E.K. Savan, G. Erdoğdu (2017), "Simultaneous determination of levodopa and benserazide using poly(3-methylthiophene) and a multi-walled carbon nanotube sensor", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **21(8)**, pp.2209-2217, DOI: 10.1007/s10008-017-3549-8.
- [22] M.S. Kalkhoran, F. Faridbod, M.R. Ganjali, et al. (2017), "Praseodymium molybdate nanoplates/reduced graphene oxide nanocomposite based electrode for simultaneous electrochemical determination of entacapone, levodopa and carbidopa", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29(1)**, pp.20-31, DOI: 10.1007/s10854-017-7882-6.
- [23] M.A. Taher, S. Cheraghi, F. Karimi, et al. (2019), "Voltammetric amplified platform based on ionic liquid/NiO nanocomposite for determination of benserazide and levodopa", *Journal of Molecular Liquids*, **278**, pp.672-676, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.081.
- [24] G. Chen, Q. Hu, Y. Fang (2001), "Separation and determination of levodopa and carbidopa in composite tablets by capillary zone electrophoresis with amperometric detection", *Analytica Chimica Acta.*, **431(2)**, pp.287-292, DOI: 10.1016/S0003-2670(00)01327-1.
- [25] Y. Zhou, J. Liang, P.G. He, et al. (2005), "Determination of levodopa and benserazide hydrochloride in pharmaceutical formulations by cze with amperometric detection", *Chromatographia*, **61(5-6)**, pp.265-270, DOI: 10.1365/s10337-005-0515-x.
- [26] W.W. He, X.W. Zhou, J.Q. Lu (2006), "Simultaneous determination of benserazide and levodopa by capillary electrophoresis-chemiluminescence using an improved interface", *Journal of Chromatography A*, **1131(1)**, pp.289-292, DOI: 10.1016/j.chroma.2006.08.071.
- [27] M.T.N. Thi, T.D. Nguyen, M.H. Nguyen, et al. (2023), "A simple method for simultaneous determination of levodopa, carbidopa, and benserazide in parkinson's drugs by capillary electrophoresis using capacitively coupled contactless conductivity detection", *The 8th Analytica Vietnam Conference*, Vietnam National University Press, Hanoi.

Đánh giá hàm lượng caffeine trong một số loại đồ uống phổ biến có nguồn gốc từ trà, cà phê và nước tăng lực trên thị trường Việt Nam hiện nay

Nguyễn Thúy Ngọc^{1*}, Trương Thị Kim^{1,2}, Phạm Đỗ Quỳnh Anh², Nguyễn Đình Phúc Hưng¹, Phùng Thị Vĩ², Dương Hồng Anh^{1,2}

¹Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD),

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Phân tích Phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn Thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 27/8/2024; ngày chuyển phân biện 29/8/2024; ngày nhận phân biện 5/9/2024; ngày chấp nhận đăng 20/9/2024

Tóm tắt:

89 mẫu sản phẩm trà, cà phê, nước trà và nước cà phê đóng chai, nước tăng lực phổ biến trên thị trường hiện nay được thu thập và phân tích hàm lượng caffeine. Hàm lượng caffeine trong trà từ 4,11 đến 22,37 mg/g mẫu khô (d.w) (trung bình $12,67 \pm 4,90$ mg/g d.w) với hàm lượng caffeine giảm dần theo thứ tự: trà matcha > trà xanh > trà đen > trà oolong > trà tươi. Hàm lượng caffeine trong cà phê từ 3,32 đến 21,17 mg/g d.w (trung bình $11,09 \pm 5,02$ mg/g d.w) với hàm lượng caffeine cao hơn trong cà phê hòa tan so với cà phê rang. Hàm lượng caffeine trong nước tăng lực và nước cà phê pha sẵn gấp 5-7 lần nước trà đóng chai. Do vậy, cần lưu ý khi sử dụng hai loại sản phẩm này. Lượng sản phẩm trà và cà phê của một người sử dụng tối đa tính theo giá trị khuyến cáo (<400 mg/ngày đối với người trưởng thành) là 17-48 g tương ứng với từng loại, sản phẩm nước tăng lực và nước cà phê đóng chai là 3-6 đơn vị đóng gói. Tuy nhiên, sử dụng ở liều thấp caffeine (<200 mg/ngày) sẽ cho hiệu quả tích cực hơn, trẻ em và bà mẹ mang thai cần cân nhắc khi sử dụng và theo khuyến cáo của nhà sản xuất.

Từ khóa: caffeine, cà phê, nước tăng lực, trà.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.10

Evaluation of caffeine levels in some popular drinks originated from tea, coffee, and energy drinks on the Vietnam market

Thuy Ngoc Nguyen^{1*}, Thi Kim Truong^{1,2}, Do Quynh Anh Pham², Dinh Phuc Hung Nguyen¹, Thi Vi Phung², Hong Anh Duong^{1,2}

¹Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi,

334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi,

334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 27 August 2024; revised 5 September 2024; accepted 20 September 2024

Abstract:

The popular products (n=89 samples) of tea, coffee, and bottled beverages originated from tea, coffee, and energy drinks on the market today, were collected and analysed for caffeine content. Caffeine levels in tea products were in a range of 4.11 and 22.37 mg/g d.w (mean 12.67 ± 4.90 mg/g d.w), with the caffeine levels decreasing in the order of matcha tea ~ green tea > black tea > oolong tea > fresh tea. Caffeine levels in coffee ranged from 3.32 to 21.17 mg/g d.w (mean 11.09 ± 5.02 mg/g d.w) with higher caffeine amounts in instant coffee compared to roasted powdered coffee. This is particularly noteworthy for consumers because energy drinks and bottled coffee contain a caffeine amount 5-7 times higher than bottled tea water. According to the recommended value (<400 mg/day for adults), the maximum intake of tea and coffee was calculated to be 17-48 g of dried weight per day, depending on the type of product, while energy drinks and bottled coffee can be consumed at a rate of 3-6 packaging units per day. However, only using low doses of caffeine (<200 mg/day) is likely to have more positive health effects. Children and pregnant women should consider using these beverages and follow the manufacturer's recommendations.

Keywords: caffeine, coffee, energy drink, tea.

*Tác giả liên hệ: Email: ngthngoc@yahoo.com

1. Đặt vấn đề

Trà và cà phê được biết đến là những loại đồ uống truyền thống được ưa thích ở Việt Nam. Dần dần theo thời gian, những thức uống này đã được biến tấu nhằm đa dạng hóa và tiếp cận được nhiều đối tượng. Trong những năm gần đây, bên cạnh trà và cà phê thì nước tăng lực cũng trở nên phổ biến hơn ở Việt Nam, đặc biệt là trong giới trẻ và nhóm tuổi thanh niên. Trà, cà phê và nước tăng lực đều có chứa caffeine hay còn được gọi là theine, mateine, guaranine, methyltheobromine. Caffeine (1,3,7-trimethylxanthine) là một xanthine alkaloid được tìm thấy trong nhiều loại thực vật như trà, cà phê, ca cao...[1]. Caffeine ức chế tác dụng của adenosine - một hợp chất dẫn truyền thần kinh giúp não thư giãn, dễ buồn ngủ, mệt mỏi. Bổ sung một lượng vừa phải caffeine giúp tăng tỉnh táo, giảm cảm giác mệt mỏi và buồn ngủ [2, 3]. Caffeine có thể cải thiện hiệu suất vận động trong khi tập thể dục, nâng cao cảnh giác, tâm trạng và quá trình nhận thức [4]. Ngoài ra, caffeine còn có vai trò đáng kể trong việc giảm cân bằng cách tác động lên tốc độ trao đổi chất vì các chất chuyển hóa của nó có thể kích hoạt sự ức chế các enzyme quan trọng trong quá trình chuyển hóa toàn thân và điều chỉnh quá trình chuyển hóa lipid và glucose [5].

Bên cạnh đó, việc sử dụng caffeine trên 400 mg/ngày có thể gây ra lo lắng, khó chịu và mất ngủ đến rối loạn cảm giác, lợi tiểu, rối loạn nhịp tim, nhịp tim nhanh, hô hấp tăng cao và rối loạn tiêu hóa. Sử dụng caffeine quá liều còn gây đau đầu mãn tính, thậm chí gây ngộ độc và lạm dụng dài ngày có thể dẫn đến nghiện caffeine [6]. Do đó, hàm lượng caffeine trong các sản phẩm từ trà, cà phê và nước tăng lực cũng là một yếu tố quan trọng được quan tâm.

Các nghiên cứu về caffeine trong trà và cà phê ở Việt Nam đã công bố không nhiều và chủ yếu tập trung vào nghiên cứu khảo sát và tối ưu hóa phương pháp phân tích caffeine hoặc phân tích đồng thời caffeine với một số chất khác như theobromin, theophyllin trong một số loại trà xanh của Việt Nam [7]; caffeine với các hợp chất chống oxy hóa (EGCG) trong cao lá chè [8]; caffeine và thành phần hương cà phê bằng sắc ký khối phổ (GCMS) với nhiều kỹ thuật chiết khác nhau [9]. Số lượng, chủng loại trà và cà phê được phân tích và đánh giá còn hạn chế. Lượng caffeine trung bình trong 5 mẫu hạt cà phê khô đại diện trồng tại huyện Mai Sơn, tỉnh Sơn La là 1,18% [10]. Hàm lượng caffeine nằm trong khoảng từ 0,3-1,79% đối với cà phê rang xay (n=8) và từ 0,32-0,88% đối với cà phê hòa tan (n=7) [9]. Nghiên cứu của nhóm tác giả T.T. Hue và cs (2019) [7] xác

định caffeine trên 35 mẫu trà xanh và trà đen tại các vùng cho thấy có sự khác biệt rõ ràng, cụ thể: vùng miền núi phía Bắc và Trung du Bắc Bộ (6,0-8,0%) cao hơn rất nhiều so với vùng Tây Nguyên (2,5-3,5%). Trong nghiên cứu này, chúng tôi hiện đánh giá hàm lượng caffeine trong các loại đồ uống phổ biến có nguồn gốc từ trà, cà phê và nước tăng lực trên thị trường Việt Nam hiện nay nhằm so sánh hàm lượng caffeine trong các loại đồ uống và đưa ra định hướng sử dụng đồ uống cho người tiêu dùng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Chất chuẩn caffeine (1,3,7-trimethylxanthine; methyltheobromine; 1,3,7-trimethyl-1H-purine-2,6(3H,7H)-dione; $C_8H_{10}N_4O_2$), của hãng Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ). Các hóa chất khác như dung môi ethyl acetate, magnesium monoxide MgO, chất lượng phân tích (p.a) và methanol dùng cho phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được mua từ nhà sản xuất Merck (Đức), nước deion.

2.2. Đối tượng nghiên cứu

89 mẫu trà, cà phê và nước tăng lực được mua ở các chợ và siêu thị ở TP Hà Nội, được chia thành 2 nhóm mẫu chính. Nhóm mẫu thứ nhất là nhóm mẫu trà và cà phê: 5 mẫu lá trà (tươi); các mẫu đóng gói khô gồm 10 mẫu trà xanh, 3 mẫu trà matcha, 5 mẫu trà ô long, 9 mẫu trà đen, 11 mẫu cà phê rang, 11 mẫu cà phê hòa tan. Nhóm thứ 2 là nhóm các sản phẩm pha sẵn đóng chai hoặc lon trên thị trường gồm 11 mẫu nước trà đóng chai, 3 mẫu cà phê pha sẵn đóng chai, 22 mẫu nước tăng lực. Mẫu trà thảo mộc (03 mẫu) là các loại lá/hoa không có chứa thành phần lá trà được phân tích làm mẫu kiểm chứng

2.3. Phân tích

Phân tích caffeine trong các sản phẩm từ trà, cà phê và nước tăng lực trong nghiên cứu này dựa trên phương pháp tiêu chuẩn của Việt Nam (TCVN 9723:2013) [11] và có thay đổi để làm sạch mẫu và phù hợp với việc phân tích cho các đối tượng mẫu.

Xử lý mẫu: Mẫu (trà tươi: 5 g, trà khô và cà phê: 1 g) được cho vào bình định mức 250 ml cùng với 5 g MgO và khoảng 200 ml nước. Mẫu được đun cách thủy ở khoảng 90°C trong vòng 20 phút. Sau đó mẫu được làm nguội về nhiệt độ phòng và định mức 250 ml. Lấy khoảng 30 ml dịch chiết và ly tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút. Với quy trình xử lý mẫu theo TCVN 9723:2013, thì dịch

chiết mẫu đến đây được lọc và bơm lên thiết bị phân tích. Tuy nhiên, dịch chiết mẫu trà và cà phê có màu từ vàng nhạt đến nâu đậm sẽ ảnh hưởng khi phân tích caffeine trên thiết bị HPLC. Do vậy trong nghiên cứu này, bước chiết caffeine với dung môi etylacetate được thêm vào để loại bỏ các chất màu, tạp chất không mong muốn đi cùng với dịch chiết mẫu. 5 ml dịch chiết được lấy và thêm vào 3 ml ethyl acetate, lắc mạnh bằng máy lắc Voltex trong 5 phút và ly tâm ở tốc độ 1000 vòng/phút trong 10 phút, hút phần dịch chiết phía trên. Lớp nước phía dưới được chiết với ethyl acetate thêm 2 lần nữa như trên. Dịch chiết ethyl acetate của 3 lần được gộp lại và cô cạn bằng khí nitơ để loại hết ethyl acetate và thêm 5 ml nước deion, lắc đều. Mẫu được phân tích trên thiết bị HPLC sau khi lọc qua màng lọc nylon 0,2 μ m, của hãng Vertical.

Mẫu nước trà và nước cà phê pha sẵn được lấy thể tích mẫu phù hợp để lượng caffeine có thể định lượng chính xác trên thiết bị phân tích. 1 ml nước cà phê được pha loãng thành 5 ml bằng nước deion và 5 ml nước trà được dùng để chiết với 3 ml ethyl acetate, lặp lại bước chiết với ethyl acetate thêm 2 lần như trên và dịch chiết được lọc trước khi phân tích trên thiết bị HPLC.

Sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector UV (HPLC-UV/PDA): Hệ thống HPLC Shimadzu (Nhật Bản) LC-20AB, cột sắc ký pha đảo VP-ODS (1,25 cm $\times$ id. 1 cm $\times$ 5 μ m), Shimadzu, pha động 24% methanol, với tốc độ dòng qua cột là 1 ml/phút, nhiệt độ lò cột là 40°C, thể tích bơm mẫu 10 μ l, sử dụng detector UV/PDA với dải sóng quét từ 200 đến 800

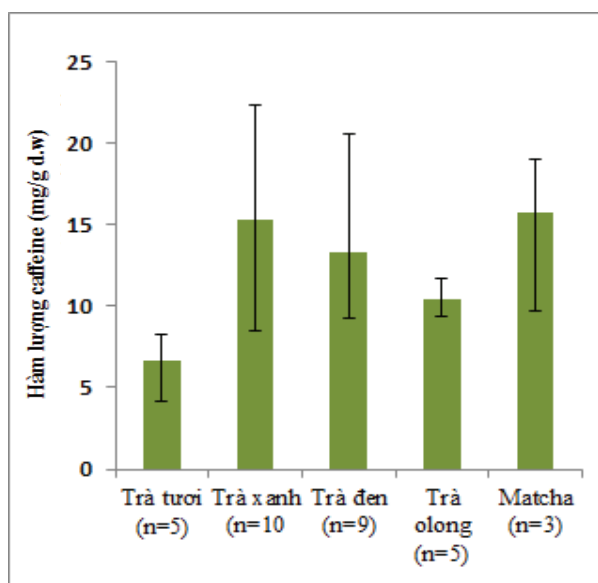
nm và cực đại hấp phụ của caffeine ghi nhận tại bước sóng 272 nm. Dung dịch chuẩn được chuẩn bị bao gồm 10, 20, 30, 40 và 50 mg/l làm đường chuẩn được pha từ dung dịch chuẩn caffeine (2000 mg/l). Hệ số tương quan của đường chuẩn đạt $R^2 > 0,99$, đạt yêu cầu phân tích. Mẫu thu hồi được chuẩn bị bằng cách thêm chuẩn caffeine vào nền mẫu trà và cà phê (mẫu rắn) và vào nước deion (mẫu lỏng) và thực hiện toàn bộ quá trình chiết tách như trên. Hiệu suất thu hồi của caffeine trên mẫu rắn là 82-90 % và của mẫu nước là 98% với độ lệch chuẩn (SD) là 1,6%. Mẫu trắng luôn được phân tích cùng để tránh sự nhiễm bẩn trong quá trình phân tích.

3. Kết quả và bàn luận

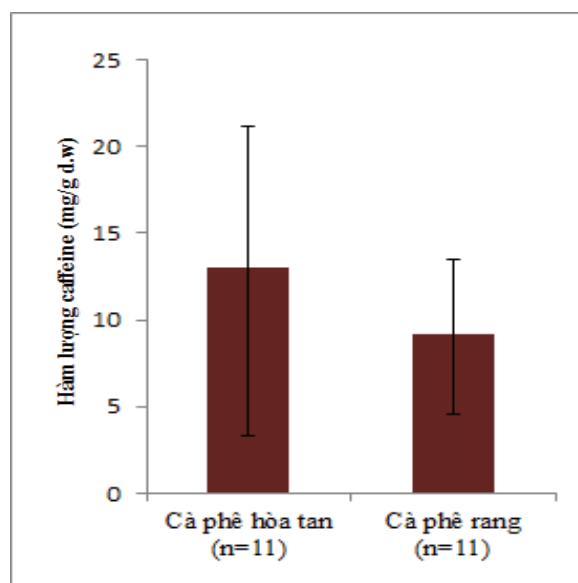
3.1. Hàm lượng caffeine trong các loại trà và cà phê

Hàm lượng caffeine trung bình trong 32 mẫu trà (5 mẫu trà tươi, 10 mẫu trà xanh, 9 mẫu trà đen, 5 mẫu trà ôlong và 3 mẫu matcha) là $12,67 \pm 4,90$ mg/g mẫu khô (d.w) với khoảng hàm lượng dao động từ 4,11 đến 22,37 mg/g mẫu khô. Trong 5 loại trà được khảo sát hàm lượng caffeine trong các loại trà giảm dần trà matcha $\sim$ trà xanh $>$ trà đen $>$ trà ôlong $>$ trà tươi (hình 1A). Hàm lượng trung bình caffeine cao nhất trong 2 loại trà là trà matcha là $17,72 \pm 5,23$ mg/g d.w (9,68-18,98 ng/g d.w) và trà xanh là $15,32 \pm 5,48$ mg/d d.w (8,43-22,37 mg/g d.w). Trà đen và trà ôlong hàm lượng caffeine thấp hơn với hàm lượng trung bình tương ứng là $13,28 \pm 4,09$ mg/g d.w (9,28-20,53mg/g d.w) và $10,48 \pm 0,85$ mg/g d.w (9,41-11,7 mg/g d.w). Lá trà tươi có hàm lượng caffeine thấp hơn hẳn chỉ bằng 1/3 so với trà xanh khô với

(A)



(B)

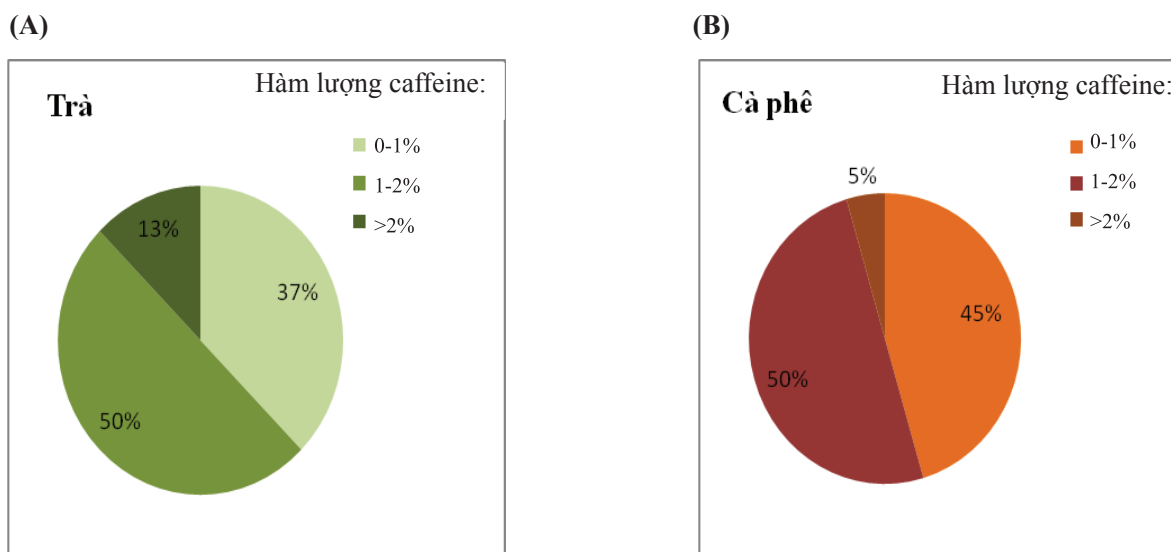


Hình 1. Hàm lượng caffeine trong một số loại trà và cà phê. (A) Trà; (B) Cà phê.

giá trị trung bình là $6,68 \pm 1,56$ mg/g d.w ($4,11-8,26$ mg/g d.w). Trà xanh khô được bán trên thị trường chủ yếu là búp trà, trong khi lá trà tươi được mua ở chợ là loại lá trà bánh tẻ hoặc lá già. Điều này cho thấy, lá trà non sẽ chứa hàm lượng caffein cao hơn. Một nghiên cứu của trà Đài Loan [12] cũng cho thấy hàm lượng caffein trong lá trà non cao hơn hẳn so với lá trà già. Với 03 trà thảo mộc không chứa thành phần lá trà được làm mẫu đối chứng, kết quả không phát hiện thấy caffein trong nhóm trà này. Sự khác nhau về hàm lượng caffein trong các loại trà có thể do nhiều nguyên nhân, nhưng có thể nguồn nguyên liệu ban đầu là trà tươi và cách chế biến các loại trà là khác nhau. Trà xanh khô với quy trình sao khô đơn thuần, trà đen và trà ôlong trải qua quá trình lên men và diệt men trong quá trình chế biến. Trà matcha được chế biến có vẻ cầu kỳ hơn sau khi búp trà được hấp hơi nước nóng, nghiền dập, sấy khô, tinh loại các phần cặng lá, phần thịt lá được sấy khô trước khi nghiền mịn thành bột trà. Các loại trà xanh, trà đen, trà ôlong đều được chế biến từ búp trà non, còn trà tươi trong nghiên cứu được lấy từ những lá trà già hoặc bánh tẻ hiện bán cho người tiêu dùng nấu nước uống. Do vậy, hàm lượng caffein trong lá trà tươi thấp hơn hẳn.

Trên bao bì sản phẩm trà, cà phê và một số đồ uống có chứa caffein luôn được biểu diễn hàm lượng caffein dưới dạng %. Trong 32 mẫu trà khảo sát (hình 2A), số lượng mẫu trà có khoảng hàm lượng 1-2% cao hơn hẳn với 50% về tỷ lệ số lượng chủ yếu ở nhóm trà xanh, trà matcha và cả trà đen. Hầu hết các mẫu trà tươi và trà ôlong có hàm lượng caffein <1% và caffein >2% ở một số mẫu trà xanh và 01 mẫu trà đen.

Hàm lượng caffein trong 22 mẫu cà phê (11 mẫu cà phê hòa tan và 11 mẫu cà phê rang) được thể hiện ở hình 1B và 2B. Hàm lượng caffein trung bình trong các mẫu cà phê là $11,09 \pm 5,02$ mg/g d.w và dao động trong khoảng 3,32 đến 21,17 mg/g d.w. Cà phê hòa tan có hàm lượng caffein cao hơn cà phê rang với giá trị trung bình và khoảng nồng độ tương ứng là $13,02 \pm 6,13$ mg/g d.w ($3,32-21,7$ mg/g d.w) trong cà phê hòa tan và $9,16 \pm 2,67$ mg/g d.w ($4,54-13,54$ mg/g d.w) trong cà phê rang. Trung bình hàm lượng caffein trong cà phê hòa tan cao hơn 1,4 lần so với cà phê rang. Sự khác nhau về nồng độ này liên quan đến từng loại sản phẩm cà phê và cách chế biến. Ví dụ, hàm lượng caffein cao hơn trong cà phê rang vừa so với cà phê rang cháy và nghiền lạnh cao hơn hạt cà phê được nghiền nóng [9]. Cà phê hòa tan là loại cô đặc của dịch chiết cà phê trong khi cà phê rang còn chứa lượng bã nhiều. Kết quả có sự tương đồng với hàm lượng caffein trên nhãn mác của các loại cà phê được khảo sát từ $\geq 0,2\%$ đến $\geq 1\%$. So sánh tỷ lệ số mẫu cà phê ở các khoảng hàm lượng, ghi nhận 50% số mẫu nằm trong khoảng từ 1-2% caffein, 45% số mẫu chứa <1% caffein và 5% số mẫu có caffein >2%. Kết quả có phần ngược lại với nhóm tác giả N.P. Quyen và cs (2015) [13] xác định hàm lượng caffein trong cà phê rang lớn hơn cà phê hòa tan, với số lượng mẫu ít hơn nhưng hàm lượng caffein của 2 loại cà phê này nằm trong khoảng từ 0,3-1,79%. Caffein trong cà phê hòa tan trong mỗi khẩu phần cũng tìm thấy cao nhất trong các loại đồ uống có chứa caffein của Argentina [14].



Hình 2. Tỷ lệ số lượng mẫu thuộc các khoảng hàm lượng caffein. (A) Trà; (B) Cà phê.

3.2. Hàm lượng caffeine trong các loại đồ uống đóng chai

Sản phẩm nước trà pha sẵn trên thị trường rất đa dạng, cũng bao gồm các loại pha từ trà xanh, trà đen và trà ôlong nhưng được bổ sung rất nhiều hương vị và thành phần khác như chanh, chanh sả, chanh dây, việt quất, hương bưởi, hạt chia... Nước cà phê pha sẵn đóng vào lon hoặc túi giấy ít sản phẩm hơn. Sản phẩm nước tăng lực khá phong phú với nhiều hương vị của cả công ty trong nước và nước ngoài. Đây là những sản phẩm rất được ưa chuộng của giới trẻ. Bảng 1 trình bày kết quả phân tích hàm lượng caffeine trong các sản phẩm nước trà, nước cà phê đóng chai và nước tăng lực. Kết quả cho thấy, hàm lượng caffeine trong nước trà thấp hơn cả với hàm lượng trung bình là 38 mg/l, tiếp đó là nước tăng lực 181 mg/l và nước cà phê là 256 mg/l. Xét về tổng lượng caffeine nhận được sau khi uống hết một đơn vị đóng gói (chai/lon) thì nước tăng lực lại là cao nhất với 56 mg/chai, tiếp đó là nước cà phê 43 mg/chai và cuối cùng là nước trà 16 mg/chai. Hàm lượng caffeine trong dung dịch và trong đơn vị đóng gói của một số sản phẩm nước trà, nước cà phê và nước tăng lực trên thị trường hiện nay được biểu diễn trên hình 3. Hàm lượng caffeine trong nước tăng lực và nước cà phê pha sẵn gấp 5-7 lần nước trà, do vậy cần phải lưu ý khi sử dụng 2 loại này. Đánh giá chi tiết lượng sản phẩm có thể sử dụng theo liều caffeine khuyến cáo được trình bày ở mục sau.

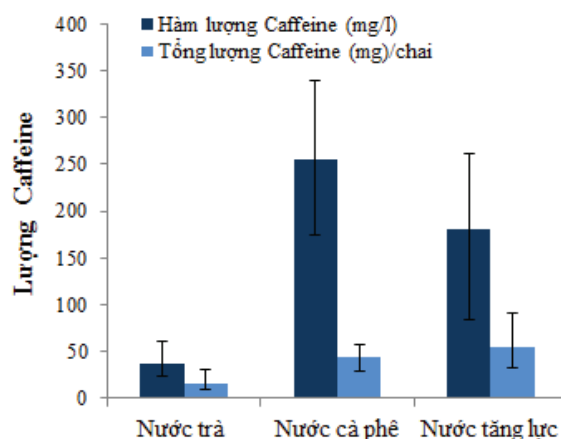
Bảng 1. Hàm lượng caffeine trong chai sản phẩm.

Sản phẩm	Số mẫu (n)	Hàm lượng trung bình (mg/l)	Khoảng nồng độ (mg/l)	Thể tích chai (ml)	Lượng trung bình (min - max) caffeine (mg)/chai
Nước trà	11	38±6	24-61	320-580	16 (9,6-31)
Nước cà phê	3	256±14	174-339	170	43 (30-58)
Nước tăng lực	22	181±15	84-261	150-390	56 (32-91)

Bảng 2. Lượng caffeine khuyến cáo sử dụng trong các sản phẩm.

Sản phẩm nước	Hàm lượng caffeine cao nhất (mg/l)	Thể tích chai lớn nhất (ml)	Lượng caffeine cao nhất (mg)/chai	Số chai sử dụng tối đa/ngày	Ghi chú (HSD)
Nước trà (n=11)	61	580	35	11	
Nước cà phê đen (n=3)	339	170	58	6	
Nước tăng lực (n=22)	261	390	102	3	
Sản phẩm khô	Hàm lượng caffeine cao nhất (mg/g)	Lượng sản phẩm dùng/lần (g)	Lượng sản phẩm dùng tối đa/ngày (g)	Số lần sử dụng tối đa/ngày	
Cà phê hòa tan (n=11)	21,2	4	18,9	4	1-2 gói/ly, mỗi gói từ 2-3 g
Cà phê rang (n=11)	13,5	20	29,5	1	20-25 g/ly ~ 80 ml nước cốt
Trà tươi (n=5)	8,26	10	48,4	4	
Trà xanh (n=10)	22,4	5	17,9	3	
Trà đen (n=9)	20,5	5	19,5	3	
Trà ôlong (n=5)	11,7	5	34,2	6	3-5 g trà khô/150ml, trà túi lọc dùng 2-3 g
Matcha (n=3)	19,0	3	21,1	7	

Liều caffeine khuyến cáo đối với người lớn (<400 mg/ngày); HSD: hướng dẫn sử dụng.



Hình 3. So sánh hàm lượng caffeine trong dung dịch và trong đơn vị đóng gói sản phẩm nước trà, nước cà phê và nước tăng lực.

3.3. Khuyến cáo lượng sử dụng các sản phẩm có chứa caffeine

Theo Cơ quan bảo vệ sức khỏe Canada (2010), trong nhiều nghiên cứu, lượng caffeine tiêu thụ đối với người lớn (65 kg) là không được vượt quá 400 mg/ngày [1, 6, 15]. Dựa vào kết quả về hàm lượng caffeine có trong một số sản phẩm trà, cà phê, sản phẩm nước trà, nước cà phê pha sẵn và nước tăng lực, nghiên cứu đã đưa ra lượng sản phẩm người dân có thể sử dụng tối đa tương ứng với mỗi loại trong bảng 2. Đối với nhóm sản phẩm nước, nếu chỉ dùng duy nhất sản phẩm này mà không dùng bất cứ thực phẩm nào có chứa caffeine thì mỗi ngày người lớn có thể dùng 11 chai với thể tích lớn nhất 580 ml nước trà, 6 chai nước cà phê pha sẵn thể tích 170 ml và gần 3 chai nước tăng lực với thể tích lớn nhất 390 ml. Tuy nhiên, trong các sản phẩm nước có chứa caffeine này, ngoài thành phần là caffeine, nhà sản xuất còn bổ sung nhiều thành phần khác như đường, hương liệu, tinh

dầu, sữa bột... Đặc biệt, nước tăng lực ngoài đường tổng hợp còn có các thành phần để tăng sự hưng phấn, tỉnh táo như vitamin nhóm B, taurin, inositol... [16]. Trên nhãn mác của hầu hết các sản phẩm nước tăng lực đều khuyến cáo người trưởng thành nên sử dụng 1 lon/chai mỗi ngày; sản phẩm có thể không phù hợp người mẫn cảm với caffeine, trẻ em và bà mẹ mang thai hoặc không sử dụng cho trẻ em.

Đối với nhóm sản phẩm trà, cà phê khô, lượng sản phẩm có thể dùng từ 17,9 đến 48,4 g/ngày ước tính theo lượng caffeine có trong các nhóm sản phẩm trà cà phê và số lần dùng tối đa từ 1 đến 7 lần trong ngày. Đây là lượng ước tính tối đa một người trưởng thành có thể sử dụng được. Tuy nhiên, sử dụng liều cao trong một thời gian dài sẽ gây nghiện caffeine và lượng thường sử dụng ở mức thấp là 200 mg/ngày. Ở liều thấp (<200 mg/ngày), các nghiên cứu báo cáo rằng, tiêu thụ caffeine có thể cải thiện tâm trạng, sự tỉnh táo và tăng hiệu suất vận động, cũng như cảm giác chú ý và tốc độ xử lý thông tin [6]. Vì vậy, lượng sản phẩm chứa caffeine nên dùng bằng nửa lượng tối đa ở trên. Phụ nữ có thai và đang cho con bú, trẻ em nên cân nhắc và thận trọng khi dùng [1].

4. Kết luận

Caffeine có trong nhiều đồ uống có nguồn gốc trà, cà phê và nước tăng lực được kiểm tra trong nghiên cứu này. Hàm lượng caffeine thay đổi trong từng mẫu và nhóm mẫu nhưng không thấy thay đổi nhiều trong hai loại sản phẩm khô, trà và cà phê. Đối với nhóm sản phẩm nước trà, nước cà phê và nước tăng lực, hàm lượng caffeine cao ở trong nước tăng lực và cà phê pha sẵn. Sử dụng nhóm sản phẩm nước cần lưu ý các thành phần khác như đường nhân tạo, vitamin nhóm B, taurin... và các dược liệu, hương liệu bổ sung. Caffeine trong trà và cà phê đều giúp cho tinh thần tỉnh táo, dễ tập trung hơn, nhưng nên dùng các sản phẩm từ trà vì trong trà còn chứa một lượng nhỏ các chất alkaloid và axit amin... có tác dụng giảm mỏi cơ, làm dịu não, tạo cảm giác thư giãn đối với hệ thần kinh trung ương mà trong cà phê không có các chất này. Lượng caffeine trong các loại đồ uống từ trà và cà phê và nước tăng lực sử dụng hằng ngày nên ở liều thấp (<200 mg/ngày) để caffeine có tác dụng tốt với sức khỏe.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội theo kinh phí hỗ trợ các nhóm nghiên cứu mạnh năm 2024. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.A. Heckman, J. Weil, E.G.D. Mejia, et al. (2010), "Caffeine (1,3,7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters", *J. Food Sci.*, **75**(3), DOI: 10.1111/j.1750-3841.2010.01561.x.
- [2] N. Fried, M. Elliott, M. Oshinsky (2017), "The role of adenosine signalling in headache: A review", *Brain Sci.*, **7**(12), DOI: 10.3390/brainsci7030030.
- [3] O.J. Onaolapo, A.Y. Onaolapo (2020), "Chapter 28 - Caffeine, sleep, and antioxidant status", *Neurological Modulation of Sleep*, pp.265-274, DOI: 10.1016/B978-0-12-816658-1.00028-4.
- [4] A.C. Marquina, J.J. Tarín, A. Cano (2013), "The impact of coffee on health", *Maturitas*, **75**(1), pp.7-21, DOI: 10.1016/j.maturitas.2013.02.002.
- [5] L.L. Spriet (2014), "New insights into the interaction of carbohydrate and fat metabolism during exercise", *Sports Med.*, **44**(S1), pp.87-96, DOI: 10.1007/s40279-014-0154-1.
- [6] P. Nawrot, S. Jordan, J. Eastwood, et al. (2003), "Effects of caffeine on human health", *Food Addit. Contam.*, **20**(1), pp.1-30, DOI: 10.1080/0265203021000007840.
- [7] T.T. Hue, N.T. Thanh (2019), "Determination and assessment of caffeine, theobromine, theophylline content in Vietnamese teas collected in different geographical areas", *Analytical Journal of Chemistry, Physics and Biology*, **24**(1), pp.181-186 (in Vietnamese).
- [8] T.T. Bien, B.T.L. Phuong (2020), "Development and validation of an HPLC method of quantification of caffeine and EGCG in green tea (*Camellia sinensis* L.) extract", *VNU Journal of Science: Medical and Pharmaceutical Sciences*, **36**(3), pp.24-32, DOI: 10.25073/2588-1132/vnumps.4212 (in Vietnamese).
- [9] M. Fuller, N.Z. Rao (2017), "The effect of time, roasting temperature, and grind size on caffeine and chlorogenic acid concentrations in cold brew coffee", *Scientific Reports*, **7**, DOI: 10.1038/s41598-017-18247-4.
- [10] P.T. Chuyen, T.H. Son, L.S. Binh (2022), "A study of assessing caffeine content in coffee (*Catimor*) and yellow tea flowers (*Camellia chrysanthra*)", *Journal of Science - Natural Science and Technology, Tay Bac University*, **28**, pp.59-66 (in Vietnamese).
- [11] National Technical Standards Committee (2013), *Vietnam Technical Standards 9723:2013 (ISO 20481:2008) Coffee and Coffee Products - Determination of The Caffeine Content Using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) - Reference Method* (in Vietnamese).
- [12] Y.S. Lin, Y.J. Tsai, J.S. Tsay, et al. (2003), "Factors affecting the levels of tea polyphenols and caffeine in tea leaves", *J. Agric. Food Chem.*, **51**, pp.1864-1873, DOI: 10.1021/jf021066b.
- [13] N.P. Quyen, N.T.N. Tuyet, L.T.K. Phung, et al. (2015), "Determination of caffeine content and the volatile compound in some products of roasted and instant coffee in Vietnam", *Science & Technology Development*, **18**(K3), pp.86-94 (in Vietnamese).
- [14] V. Olmos, N. Bardoni, A.S. Ridolfi, et al. (2009), "Caffeine levels in beverages from Argentina's market: Application to caffeine dietary intake assessment", *Food Additives and Contaminants*, **26**(3), pp.275-281, DOI: 10.1080/02652030802430649.
- [15] E. Rudolph, A. Färber, J. König (2012), "Determination of the caffeine contents of various food items within the Austrian market and validation of a caffeine assessment tool (CAT)", *Food Additives & Contaminants: Part A*, **29**(12), pp.1849-1860, DOI: 10.1080/19440049.2012.719642.
- [16] J.B. Wolk, M. Ganetsky, K.M. Babu (2012), "Toxicity of energy drinks", *Current Opinion in Pediatrics*, **24**(2), pp.243-251, DOI: 10.1097/MOP.0b013e3283506827.

Bước đầu phát hiện một số chất ô nhiễm hữu cơ độc hại trong trầm tích vùng hợp lưu sông Hồng - Bạch Hạc, Phú Thọ, Việt Nam

Đặng Thị Thơm^{1,2}, Thái Hà Vinh^{2,3}, Lộc Văn Kỳ⁴, Nguyễn Xuân Đạt^{1,2}, Nguyễn Thị Huệ¹, Đỗ Văn Mạnh^{1,2*}

¹Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Trạm Quan trắc và Phân tích Môi trường Lao động, Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh Lao động, 99 Trần Quốc Toàn, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trung tâm Kiểm nghiệm tỉnh Hà Giang, tổ 10, phường Nguyễn Trãi, TP Hà Giang, tỉnh Hà Giang, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2024; ngày chuyển phân biên 21/9/2024; ngày nhận phân biên 4/10/2024; ngày chấp nhận đăng 15/10/2024

Tóm tắt:

Ô nhiễm các chất hữu cơ độc hại là một vấn đề có tính thời sự và đang được quan tâm đánh giá trong các đối tượng môi trường. Nghiên cứu bước đầu đã phát hiện một số chất ô nhiễm hữu cơ như: hydrocarbon thơm đa vòng (polycyclic aromatic hydrocarbon - PAHs), hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) nhóm clo hữu cơ và photpho hữu cơ trong trầm tích vùng hợp lưu của ba nhánh sông chính: sông Hồng - sông Thao; sông Lô - sông Chảy và sông Đà (ngã ba Việt Trì - Phú Thọ) tại phường Bạch Hạc, TP Việt Trì, tỉnh Phú Thọ. Bằng kỹ thuật phân tích sắc ký khí khối phổ (GC/MS), các chất PAHs, HCBVTV clo hữu cơ và photpho hữu cơ trong các mẫu trầm tích tại năm vị trí khảo sát (sông Hồng - sông Thao, sông Lô - sông Chảy, sông Đà, Bạch Hạc và sông Hồng) đã được xác định. Kết quả cho thấy, đã phát hiện trong trầm tích 12 chất thuộc nhóm PAHs trong khoảng hàm lượng trung bình từ 3,70 đến 32,9 µg/kg trọng lượng khô (dw), 16 HCBVTV nhóm cơ clo với hàm lượng rất nhỏ (<0,01 µg/kg dw) và 9 loại HCBVTV photpho hữu cơ có hàm lượng trung bình từ 0,022 đến 0,88 µg/kg dw. Các kết quả ban đầu này đã cung cấp thông tin khoa học về hiện trạng ô nhiễm và đóng góp vào việc xây dựng chiến lược quản lý ô nhiễm các chất hữu cơ trong môi trường, đặc biệt trong bối cảnh ô nhiễm các chất độc hại trong trầm tích đang ngày càng tăng lên.

Từ khóa: Bạch Hạc, hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ, hóa chất bảo vệ thực vật photpho hữu cơ, hydrocarbon thơm đa vòng, trầm tích.

Chỉ số phân loại: 1.5, 2.4, 2.7

Preliminary detection of toxic organic pollutants in sediments of the confluence area of Hong river - Bach Hac, Phu Tho, Vietnam

Thi Thom Dang^{1,2}, Ha Vinh Thai^{2,3}, Van Ky Loc⁴, Xuan Dat Nguyen^{1,2}, Thi Hue Nguyen¹, Van Manh Do^{1,2*}

¹Institute of Science and Technology for Energy and Environment, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³National Working Environment Monitoring Station, Vietnam National Institute of Occupational Safety and Health, 99 Tran Quoc Toan Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

⁴Quality Control Center of Ha Giang Province, Group 10, Nguyen Trai Ward, Ha Giang City, Ha Giang Province, Vietnam

Received 19 September 2024; revised 4 October 2024; accepted 15 October 2024

Abstract:

Pollution of toxic organic substances in the environment is a topical issue that is receiving attention and evaluation. This article has initially detected a number of organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine and organophosphorus pesticides in the sediments of the confluence of three main river branches: Red river - Thao river (HT); Lo river - Chay river (LC) and Da river (Viet Tri - Phu Tho junction) (SD) in Bach Hac ward, Phu Tho province. Using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) analysis techniques, PAHs, organochlorine and organophosphorus pesticides were determined in sediments at five survey locations (HT, LC, SD, BH and SH). The results showed that the average concentrations of 12 substances belonging to the PAHs group in the sediments ranged from 3.70 to 32.9 µg/kg dry weight (dw). Sixteen organochlorine pesticides with minimal concentrations <0.01 µg/kg dw and nine organophosphorus pesticides with average content from 0.022 to 0.88 µg/kg dw were found. These preliminary results have provided scientific information about the current levels of pollution and contributed to the development of strategies for managing organic pollution in the environment, especially in the context of an increase in toxic pollution in sediments.

Keywords: Bach Hac, organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbon, sediments.

Classification numbers: 1.5, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: dovanmanh@istee.vast.vn

1. Mở đầu

Hiện nay, ô nhiễm lượng vết các chất hữu cơ độc hại đang trở thành vấn đề môi trường cần được quan tâm bởi các đối tượng ô nhiễm này hầu hết chưa được liệt kê vào chương trình quan trắc, giám sát môi trường định kỳ của quốc gia; đặc biệt phải kể đến sự tồn tại của các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POP) là các dạng hợp chất halogen hữu cơ như HCBVTV nhóm cơ clo (OCPs), PolyChlorinated Biphenyls (PCBs), PolyBrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)... và các hóa chất bền độc hại (PTS) như các chất hữu cơ đa vòng thơm (PAHs), các phthalate, HCBVTV nhóm cơ photpho... có mặt trong môi trường nước, trầm tích và sinh vật. Sự tồn tại của các hợp chất độc hại này gần đây đã được phát hiện trong trầm tích ở sông, hồ và biển tại Việt Nam và trên thế giới [1-3].

Nghiên cứu sự có mặt của một số OCPs, PCBs và PBDEs trong các mẫu trầm tích tại 6 cửa sông - ven biển từ Nghệ An đến Quảng Nam cho thấy, hàm lượng PBDEs trong trầm tích mặt tại Nhật Lệ, sông Hàn và Cửa Đại có giá trị trung bình dao động $9,81 \div 45,1$ ng/g, mức độ ô nhiễm OCPs và PCBs có khoảng hàm lượng lần lượt là $8,99 \div 19,8$ ng/g và $19,7 \div 820$ ng/g [4]. Đánh giá về sự phát tán Phthalate vào môi trường, H.T.T. Thuy và cs (2016) [5] đã phát hiện hàm lượng trung bình của các chất bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), Diisononyl phthalate (DINP) lần lượt là 74 và 0,12 mg/kg trong các mẫu trầm tích sông tại thời điểm khảo sát tháng 11/2013 ở khu vực Thủ Thiêm (TP Hồ Chí Minh). Hàm lượng DEHP dao động trong khoảng 0,31-2,02 mg/kg, chất ô nhiễm này có mặt ở hầu hết các mẫu phân tích trong khu vực nghiên cứu.

Trong một nghiên cứu tại Trung Quốc, tổng cộng có 96 mẫu nước và trầm tích, được lấy tại 32 địa điểm ở khu vực sông Dương Tử và phân tích đã tìm ra 9 este phthalate (PAEs). Tổng nồng độ của 9 PAEs trong các mẫu nước và trầm tích trong khoảng $2,23-6,30 \mu\text{g l}^{-1}$ (trung bình: $4,11 \mu\text{g l}^{-1}$), $155-1410 \mu\text{g kg}^{-1}$ ($408 \mu\text{g kg}^{-1}$), và tương ứng là 30,1-16.000 $\mu\text{g/kg}$ (1.200 $\mu\text{g/kg}$). Trong số 9 PAEs, di-n-butyl phthalate (DBP), DEHP và di-isobutyl phthalate (DIBP) là những cấu tử chiếm ưu thế trong khu vực Đồng bằng sông Dương Tử. DBP là cấu tử PAEs chiếm nồng độ ưu thế trong mẫu nước, đóng góp 50,6% vào tổng 9 PAEs, trong khi DEHP có hàm lượng chiếm ưu thế trong đất và trầm tích (lần lượt chiếm 69,6 và 83,1% tổng 9 PAEs). Trong một nghiên cứu khác [6], các mẫu trầm tích được thu thập từ TP Vô Tích, tỉnh Giang Tô, Trung Quốc đã cho thấy hàm lượng PAE tương đối lớn hơn. Trong trầm tích, DIBP có nguy cơ cao đối với các loài cá nhạy cảm, trong khi DMP, DEP, DBP và DEHP được đánh giá chưa gây ra nguy cơ. Một nghiên cứu sự phân bố nồng độ các chất PAHs, diphenyl, thuốc trừ sâu clo hữu cơ trong trầm tích ven biển từ vùng ngập

nước miền Trung - Đài Loan, Trung Quốc cho thấy, hàm lượng PAHs đạt tới 254,38 ng/g-dw ở các khu vực gần hoạt động công nghiệp và chiếm khoảng 41,8-58,42 ng/g-dw ở các khu vực xa hoạt động công nghiệp [7]. Nghiên cứu các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POP) trong trầm tích sông ở Ba Lan cho thấy, tổng hàm lượng thuốc trừ sâu từ 2,00 đến 77,5 ng/g-dw với giá trị cao nhất ở thượng nguồn và tìm thấy dạng Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane (DDT). Tổng hàm lượng PCB trong khoảng 0,9 đến 64,2 ng/g-dw. Tổng hàm lượng chlorophenol thay đổi từ 0,48 đến 14,3 ng/g-dw, hai cấu tử 2,4-dichlorophenol và pentachlorophenol được tìm thấy ở nồng độ cao nhất [8].

Như vậy, nghiên cứu xác định các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại PAHs, các chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ (hiện đã bị cấm sử dụng ở Việt Nam) và photpho hữu cơ trong trầm tích tại khu vực hợp lưu sông Hồng - Bạch Hạc, tỉnh Phú Thọ là hết sức cần thiết.

2. Vị trí khảo sát và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vị trí khảo sát

Các mẫu trầm tích khảo sát được lấy vào mùa khô năm 2023 tại khu vực ngã 3 sông Bạch Hạc, là nơi hợp lưu của 3 nhánh sông chính: sông Hồng - sông Thao, sông Lô - sông Chảy và sông Đà (ngã 3 Việt Trì - Phú Thọ). Ký hiệu mẫu và vị trí mẫu cụ thể trên bảng 1. Mỗi điểm lấy 1.000 mg mẫu trầm tích bằng gầu múc trầm tích chuyên dụng, mẫu trầm tích được đựng trong túi nhựa zip nhôm bảo quản kín trước khi vận chuyển về phòng thí nghiệm.

Bảng 1. Vị trí lấy mẫu tại sông Bạch Hạc.

Thứ tự	Vị trí	Ký hiệu mẫu	Vĩ độ	Kinh độ
1	Sông Hồng - sông Thao	VT1	21.2859945	105.4341294
2	Sông Lô - sông Chảy	VT2	21.2840523	105.4307163
3	Sông Đà	VT3	21.2883638	105.4324483
4	Sông Bạch Hạc	VT4	21.2910073	105.4329406
5	Sông Hồng	VT5	21.2684582	105.4352589

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các chỉ tiêu PAHs, HCBVTV nhóm cơ clo và cơ photpho trong mẫu trầm tích được phân tích tại Phòng thí nghiệm của Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường (VIMCERTS 079) bằng các phương pháp đã được thẩm định trên cơ sở tham khảo USEPA Method 3540C + 8027D, 8081B và 3540C + 3660B + 8270E.

Các hợp chất thuộc nhóm PAHs được chiết từ trầm tích vào dung môi thích hợp bằng phương pháp chiết lỏng - rắn. Sau đó, dịch chiết được loại nước bằng natri sulfat khan, làm sạch bằng silica gel và cô giảm thể tích bằng cô quay chân không, thổi bằng dòng khí nitơ tới thể tích 1 ml. Cuối

cùng, mẫu sau xử lý sẽ được tiêm vào hệ thống sắc ký khí/khối phổ GC/MS (model Agilent 8890N) để định lượng. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các PAHs đơn trong trầm tích là 1-10 $\mu\text{g/kg dw}$.

Phân tích HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích: Mẫu mẫu trầm tích sau khi được phơi khô và nghiền, được cân một lượng chính xác để xử lý. Các chất cơ clo được chiết ra khỏi mẫu bằng kỹ thuật chiết Soxhlet sử dụng hỗn hợp dung môi hexane và acetone (1:1). Sau đó dịch chiết được loại nước bằng muối natri sulfat và được làm sạch qua cột florisil. Dung dịch chiết tách sau khi cô cất quay, thổi bằng dòng khí nitơ để làm giàu mẫu sẽ được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) [9]. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các OCPs đơn trong trầm tích là 0,01 $\mu\text{g/kg dw}$.

Phân tích HCBVTV cơ photpho trong trầm tích: Mẫu mẫu trầm tích sau khi được phơi khô và nghiền được cân một lượng chính xác để xử lý. Các chất photpho hữu cơ được chiết ra khỏi mẫu với dung môi hexane và acetone (1:1) bằng kỹ thuật chiết Soxhlet. Sau đó dịch chiết được loại nước với muối natri sulfat và đưa qua cột florisil để làm sạch. Dịch chiết đã làm sạch, sau khi cô giảm thể tích sẽ được tiêm vào thiết bị sắc ký khí khối phổ [9]. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các HCBVTV cơ photpho trong trầm tích là 0,01-0,2 $\mu\text{g/kg dw}$.

3. Kết quả và bàn luận

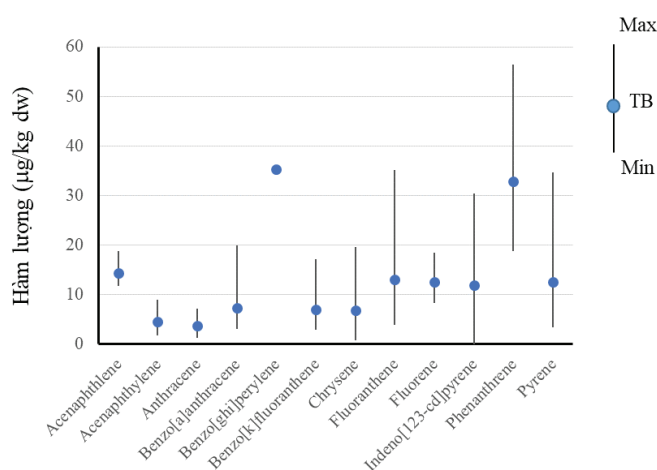
3.1. Kết quả phân tích hydrocacbon thơm đa vòng trong trầm tích khu vực nghiên cứu

Kết quả phân tích các chất PAHs trong trầm tích khu vực nghiên cứu ngã ba sông Bạch Hạc - sông Hồng được thể hiện trong bảng 2 và hình 1.

Bảng 2. Kết quả phân tích hydrocacbon thơm đa vòng ($\mu\text{g/kg dw}$).

Thứ tự	Tên chất	VT1	VT2	VT3	VT4	VT5	Trung bình	Ngưỡng quy định*
1	Acenaphthlene	18,8	15,5	11,8	12,7	12,5	14,3	88,9
2	Acenaphthylene	8,99	5,07	3,83	3,13	1,82	4,57	128
3	Anthracene	5,07	7,20	2,77	2,21	1,24	3,70	245
4	Benzo[a]anthracene	20,0	4,34	3,02	5,77	3,67	7,35	385
5	Benzo[ghi]perylene	35,3	-	-	-	-	35,3	
6	Benzo[k]fluoranthene	17,1	5,52	3,62	5,92	2,91	7,01	
7	Chrysene	19,6	4,43	0,80	7,56	1,88	6,86	862
8	Fluoranthene	35,1	8,20	3,92	12,5	5,06	13,0	2355
9	Fluorene	16,9	18,4	8,30	11,5	8,06	12,6	144
10	Indeno[123-cd]pyrene	30,4	3,12	KPH	2,04	KPH	11,9	
11	Phenanthrene	56,4	35,0	18,7	35,5	18,9	32,9	515
12	Pyrene	34,7	7,90	3,42	12,4	4,05	12,5	875

Ghi chú: * Ngưỡng quy định trong trầm tích nước ngọt theo QCVN 43:2017/BTNMT. - : không phát hiện (nhỏ hơn giới hạn phát hiện).



Hình 1. Hàm lượng trung bình của một số hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng trong các mẫu trầm tích tại khu vực khảo sát.

Các kết quả phân tích PAHs trong các mẫu trầm tích đã phát hiện được 12 chất có mặt ở trong mẫu lấy ở các vị trí từ VT1 tới VT5 với hàm lượng khác nhau, trung bình từ 3,70 tới 32,9 $\mu\text{g/kg dw}$ trong đó Benzo[ghi]perylene chỉ xuất hiện trong một mẫu ở vị trí VT1 và không xuất hiện trong các mẫu còn lại tại khu vực lấy mẫu ngã 3 sông Bạch Hạc - sông Hồng, Indeno[1,2,3-cd]pyrene được phát hiện ở 3/5 mẫu. Các PAHs còn lại được tìm thấy trong tất cả các mẫu, trong đó Phenanthrene là cấu tử trội nhất với hàm lượng trung bình là 32,9 $\mu\text{g/kg dw}$ còn Anthracene là cấu tử có hàm lượng thấp nhất (bảng 2). So sánh với kết quả nghiên cứu khác cho thấy, các giá trị hàm lượng PAHs tìm thấy trong trầm tích vùng hợp lưu sông Hồng, Việt Nam thấp hơn hẳn hàm lượng của PAHs trong trầm tích mặt và trầm tích ở các độ sâu khác nhau tại bãi biển ở Vịnh Santos trên bờ biển phía đông nam của bang São Paulo (Brazil) với các giá trị PAHs đơn dao động trong khoảng 198 đến 1.042 ng/g. Tại đây, hàm lượng PAHs tập trung cao nhất trong lớp bề mặt của trầm tích (0-10 cm) với tổng PAHs trung bình 1.996 ng/g dw, giảm dần ở các lớp trầm tích 60-70 và 30-40 cm với hàm lượng tương ứng là 1.336 và 1.004 ng/g. So sánh kết quả thu được trong trầm tích vùng Bạch Hạc với QCVN 43:2017/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích nước ngọt, nước mặn và nước lợ [10] có thể thấy sự có mặt của các PAHs trong trầm tích khảo sát tại vùng Bạch Hạc này đều thấp hơn ngưỡng giới hạn của các PAHs trong trầm tích nước ngọt.

3.2. Kết quả phân tích hóa chất bảo vệ thực vật nhóm cơ clo trong trầm tích

Tất cả 16 HCBVTV nhóm cơ clo đã phân tích đều không phát hiện thấy (ở mức dưới 0,01 $\mu\text{g/kg dw}$) trong các mẫu trầm tích vùng Bạch Hạc, thấp hơn so với ngưỡng quy định trong trầm tích nước ngọt theo QCVN 43:2017/BTNMT (bảng 3).

Bảng 3. Kết quả phân tích hóa chất bảo vệ thực vật nhóm cơ clo trong trầm tích khu vực nghiên cứu ($\mu\text{g/kg dw}$).

Thứ tự	Tên chất	VT1	VT2	VT3	VT4	VT5	Ngưỡng quy định*
1	Lindan	-	-	-	-	-	1,4
2	Heptachlor	-	-	-	-	-	
3	Adrin	-	-	-	-	-	
4	Heptachlor Epoxide	-	-	-	-	-	2,7
5	cis-Chlordane	-	-	-	-	-	8,9
6	trans-Chlordane	-	-	-	-	-	8,9
7	Endosulfan	-	-	-	-	-	
8	p,p'-DDE	-	-	-	-	-	6,8
9	Dieldrin	-	-	-	-	-	6,7
10	Endrin	-	-	-	-	-	62,4
11	p,p'-DDD	-	-	-	-	-	8,5
12	Endrin Aldehyde	-	-	-	-	-	
13	Endosulfan sulfate	-	-	-	-	-	
14	p,p'-DDT	-	-	-	-	-	4,8
15	Endrin ketone	-	-	-	-	-	
16	Methoxychlor	-	-	-	-	-	

Ghi chú: * Ngưỡng quy định trong trầm tích nước ngọt theo QCVN 43:2017/BTNMT. -: không phát hiện (nhỏ hơn giới hạn phát hiện).

Nghiên cứu này cũng phát hiện được vùng trầm tích ở đây có độ xáo trộn cao, khai thác cát nhiều cùng với lý do HCBVTV như DDT đã bị cấm ở Việt Nam từ cách đây gần 30 năm đã lý giải việc không phát hiện thấy dư lượng HCBVTV cơ clo tại vùng Bạch Hạc. So sánh với các số liệu đã công bố trước đây 10-20 năm tại vùng biển Nha Trang (2005-2014) có phát hiện thấy tổng DDTs (bao gồm DDT và các sản phẩm chuyển hóa DDE và DDD), dao động từ 0,01 đến 1,98 ng/g [11] và tại 6 cửa sông - ven biển từ Nghệ An đến Quảng Nam dao động 8,99-19,8 ng/g [4], sự xuất hiện của các chất thuộc nhóm OCPs trong nghiên cứu này là ít hơn. Kết quả này cũng góp phần khẳng định sự tuân thủ quy định cấm sử dụng HCBVTV nhóm cơ clo xung quanh khu vực khảo sát, cũng như chưa có nguồn phát sinh ô nhiễm các hợp chất này từ xa mang tới.

3.3. Kết quả phân tích hóa chất bảo vệ thực vật nhóm cơ photpho trong trầm tích

Các kết quả phân tích dư lượng HCBVTV cơ photpho trong trầm tích được chỉ ra trong bảng 4. Kết quả phân tích cho thấy, đã phát hiện được cả 9 loại HCBVTV cơ photpho trong trầm tích khu vực sông Bạch Hạc - sông Hồng với hàm lượng và tần suất khác nhau tại các vị trí lấy mẫu từ VT1 tới VT5. Trong số các HCBVTV nhóm cơ photpho khảo sát, hàm lượng trung bình của Chlorfenvinphos trong

trầm tích có giá trị cao nhất 0,881 $\mu\text{g/kg dw}$ và Dichlorvos cho kết quả thấp 0,022 $\mu\text{g/kg dw}$. Một số chất được phát hiện với tần suất thấp như 1/5 mẫu (Parathion-Methyl, Dichlorvos), 2/5 mẫu (Chlorpyrifos methyl, Fenitrothion, Malathion, Fenthion) tại khu vực khảo sát. Chlorfenvinphos và Propentamphos là 2 loại HCBVTV nhóm cơ photpho mà dư lượng của chúng xuất hiện phổ biến nhất trong cả 5 mẫu và cũng ở mức nồng độ trung bình cao nhất trong 9 chất khảo sát. Sự xuất hiện phổ biến của dư lượng các HCBVTV nhóm cơ photpho trong mẫu trầm tích có thể lý giải vì 8/9 hóa chất hiện nay đều thuộc danh mục HCBVTV được phép sử dụng, ngoại trừ Parathion Methyl bị cấm sử dụng theo Thông tư số 19/2022/TT-BNNPTNT. Hiện trạng này khác so với các HCBVTV cơ clo là nhóm chất ô nhiễm hữu cơ bền vững đã bị cấm sử dụng từ cách đây gần 30 năm.

Bảng 4. Kết quả phân tích một số hóa chất bảo vệ thực vật photpho hữu cơ trong trầm tích khu vực khảo sát ($\mu\text{g/kg dw}$).

Thứ tự	Tên chất	VT1	VT2	VT3	VT4	VT5	Trung bình
11	Dichlorvos	-	-	-	-	0,022	0,022
52	Propentamphos	0,011	0,34	1,13	0,868	0,537	0,58
43	Diazinon	0,44	KPH	0,20	0,22	0,23	0,27
24	Chlorpyrifos methyl	-	0,061	0,043	-	-	0,052
15	Parathion-Methyl	-	-	-	-	-	0,29
26	Fenitrothion	0,050	0,10	-	-	-	0,076
27	Malathion	-	-	0,011	-	0,070	0,041
28	Fenthion	-	0,047	-	0,030	-	0,039
59	Chlorfenvinphos	1,42	0,33	0,40	1,83	0,430	0,88

-: không phát hiện (nhỏ hơn giới hạn phát hiện).

Số lượng nghiên cứu tại Việt Nam về sự có mặt của các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại trong môi trường là không nhiều, các kết quả đã công bố cho thấy việc phân tích, quan trắc đánh giá định kỳ ngày càng phải được quan tâm để thấy phát hiện nguồn gốc ô nhiễm cũng như đánh giá mức độ tồn lưu, ảnh hưởng của chúng đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người [12-14].

4. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu này bước đầu đã xác định được hàm lượng các chất PAHs, HCBVTV nhóm cơ clo, và cơ photpho trong các mẫu trầm tích tại khu vực hợp lưu sông Hồng - Bạch Hạc. Nghiên cứu đã phát hiện sự có mặt của 12 chất thuộc nhóm PAHs với các hàm lượng trong khoảng 3,7-35,3 $\mu\text{g/kg}$ trầm tích lấy từ các vị trí VT1-VT5 trong khu vực khảo sát. HCBVTV nhóm cơ clo đều không phát hiện được trong tất cả các mẫu trầm tích (hàm lượng nhỏ hơn 0,01 $\mu\text{g/kg}$). Các HCBVTV nhóm cơ photpho chưa bị cấm sử dụng ở Việt Nam đều phát hiện thấy dư lượng trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu. Như vậy, sự có mặt của

các chất ô nhiễm độc hại như PAHs, HCBVTV thuộc nhóm cơ clo và cơ phot pho trong các mẫu trầm tích tại khu vực hợp lưu sông Hồng - Bạch Hạc đã bước đầu góp phần cho các đánh giá sâu hơn trong các nghiên cứu tương lai về ô nhiễm hữu cơ độc hại và quản lý, kiểm soát ô nhiễm về chất lượng trầm tích hiện nay.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ kinh phí thực hiện Hợp phần 2 trong nhiệm vụ khoa học và công nghệ mã số TĐĐGVN.02/24-26.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Tang, M. Yin, W. Yang, et al. (2019), "Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment", *Water Environ. Res.*, **91**(10), pp.984-991, DOI: 10.1002/wer.1163.
- [2] F. Samara, C.W. Tsai, D.S. Aga (2006), "Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara river", *Environmental Pollution*, **139**(3), pp.489-497, DOI: 10.1016/j.envpol.2005.06.001.
- [3] H. Hu, T. Li, J. Bao, et al. (2022) "Determination of phthalates in marine sediments using ultrasonic extraction followed by dispersive solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatographic Science*, **60**(3), pp.207-216, DOI: 10.1093/chromsci/bmab080.
- [4] T.T. Tham (2017), *Residual Levels of Several OCPs, PCBs, and PBDEs Compounds in The Central Coastal Areas of Vietnam*, Doctoral Thesis, VNU University of Science, Vietnam National University - Hanoi (in Vietnamese).
- [5] H.T.T. Thuy, C.T. Van, N.D. Tuan (2016), "Study on the occurrence of phthalates in downstream area of Sai Gon - Dong Nai river basin", *Journal of Science - Earth and Environmental Sciences*, **32**(3S), pp.217-223, DOI: 10.25073/2588-1094/vnuees.4080.
- [6] Q. Zhu, L. Xu, W. Wang, et al. (2022), "Occurrence, spatial distribution and ecological risk assessment of phthalate esters in water, soil and sediment from Yangtze river delta, China", *Science of The Total Environment*, **806**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150966.
- [7] S. Das, A.H. Aria, J.O. Cheng, et al. (2020), "Occurrence and distribution of anthropogenic persistent organic pollutants in coastal sediments and mud shrimps from the wetland of central Taiwan", *PLOS ONE*, **15**(1), DOI: 10.1371/journal.pone.0227367.
- [8] D. Urszula, M. Piacik, B. Taboryska, et al. (2008), "Persistent organic pollutants (POPs) in bottom sediments of the Vistula river, Poland", *Clean Soil Air and Water*, **36**(2), pp.222-229, DOI: 10.1002/clen.200700107.
- [9] V. Marta, P. Viktor, K. Jana, et al. (1997), "Analytical methods for the determination of organochlorine compounds: Application to environmental samples in the Slovak Republic", *J. Chromatography A*, **774**, pp.333-347, DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00359-2.
- [10] Ministry of Natural Resources and Environment (2017), *QCVN 43: 2017/BTNMT- National Technical Regulation on Sediment Quality* (in Vietnamese).
- [11] T.T.M. Hue, L.T. Dung (2015), "Organochlorine pesticide residues in water and sediment at Nha Trang marine monitoring station in 10 recent years (2005-2014)", *Collection of Marine Research Works*, **21**(2), pp.80-87.
- [12] M.T. Ahmed, S.M.M. Ismail, S.S. Mabrouk (1998), "Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil and ground water and their influence on some soil microorganisms", *Environ. International*, **24**(5-6), pp.665-670, DOI: 10.1016/s0160-4120(98)00050-6.
- [13] J.H. Kim, A. Smith (2001), "Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea", *Chemosphere*, **43**, pp.137-140, DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00281-2.
- [14] S. Lee, K. Ra, H.B. Moon (2021), "Severe contamination and time trends of legacy and novel halogenated flame retardants in multiple environmental media from lake Shihwa, Korea: Effectiveness of regulatory action", *Chemosphere*, **279**, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130620.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI BÁO ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài báo gửi đăng trên Tạp chí phải là bài báo nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài báo trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài báo gửi qua Hệ thống gửi bài trực tuyến tại địa chỉ https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/about/submissions hoặc có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam) hoặc qua hòm thư điện tử: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn.

Cấu trúc của các loại bài báo khác nhau có thể thay đổi tùy theo loại hình nghiên cứu và nội dung của bài báo. Sau đây là chi tiết các thành phần chính của bài báo.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, in đậm, không gạch chân hay viết nghiêng.
- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.
- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số ^(1,2,...) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.
- Khí liệt kê cơ quan công tác của tác giả, cần nêu rõ tên cơ quan và địa chỉ cơ quan (số nhà, tên đường, phường, quận, thành phố, quốc gia) bằng tiếng Việt và tiếng Anh.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh (khoảng 160-250 từ). Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khóa bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet (ít nhất 3 từ khóa). Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

1. Đặt vấn đề/Dẫn nhập/Mở đầu

Định nghĩa vấn đề; tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

2. Đối tượng/Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu. Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

3. Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

4. Bàn luận (phần này có thể gộp với phần kết quả)

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài. Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài. Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

5. Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN (nếu có)

Tác giả cảm ơn các tổ chức/cá nhân đã tài trợ kinh phí hoặc hỗ trợ cho nghiên cứu.

Phụ lục (nếu có)

Đăng tải bảng số liệu, thông tin để hỗ trợ thêm cho nội dung bài báo.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện ^(1,2,3,...) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với một hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Lưu ý:

- Đối với trích dẫn trong bài báo: tài liệu tham khảo có nhiều hơn một tác giả chỉ để tên tác giả đầu tiên và cộng sự, viết tắt là cs, ví dụ: T.V. Nguyen và cs (năm xuất bản) [thứ tự trong danh mục tài liệu tham khảo].
- Đối với danh mục tài liệu tham khảo cuối bài: tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh, các tài liệu không phải tiếng Anh cần được dịch sang tiếng Anh và chú thích ở cuối câu, ví dụ: (in Vietnamese), (in French)...
- Tài liệu tham khảo là các đường link cần bổ sung ngày truy cập.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập(số)**, trang/số trang/trang đầu-trang cuối (nếu có), số DOI (nếu có), URL (nếu có), ngày truy cập (ghi rõ ngôn ngữ nào nếu không phải tài liệu bằng tiếng Anh).

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn: liệt kê đầy đủ tên tác giả (chữ viết tắt đưa lên trước) với những tài liệu tham khảo có ≤3 tác giả; liệt kê 3 tác giả đầu tiên và theo sau là "et al." khi có từ 4 tác giả trở lên.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách... (chỉ viết hoa chữ cái đầu, trừ tên riêng và sau dấu hai chấm), viết trong ngoặc kép.

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được *in nghiêng*), viết hoa chữ cái đầu tiên của mỗi từ chính.

Tập(số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang/số trang/trang đầu cuối phần ảnh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Nếu có ≥2 tài liệu tham khảo do cùng tác giả đầu tiên và cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a, 1986b...).

Nếu có một số tài liệu tham khảo có cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: A. Amber (1982, p.39).

Chi tiết vui lòng xem thêm tại: https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/quy-dinh-bai-viet.

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Toà soạn không trả lại bản thảo.
- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.
- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

Quy định này áp dụng từ năm 2022 trở đi.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng; kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của khoa học y - dược

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 66 - Number 10DB-HH - October 2024

Ảnh hưởng của TiO_2 và nhiệt độ đến chế tạo gốm xốp trên cơ sở Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết không áp lực.

Dương Minh Hồng, Chu Hoàng Đức Anh, Nguyễn Đức Sơn, Vũ Trọng Nghĩa, Nguyễn Xuân Trường, Đặng Quốc Khánh, Nguyễn Thị Thảo

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến chế tạo gốm xốp Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều.

Nguyễn Thị Thảo, Chu Hoàng Đức Anh, Dương Minh Hồng, Nguyễn Xuân Trường, Đặng Quốc Khánh

Ứng dụng tia UV trong bảo quản quả cam đường Canh (*Citrus reticulata*).

Phan Thị Lan Anh, Hoàng Cẩm Ly, Nguyễn Thúy Ngọc

Sự biến đổi sau 10 năm của amoni trong nước ngầm ở khu vực đông nam Hà Nội.

Vũ Thị Duyên, Phạm Thị Kim Trang, Nguyễn Thanh Đàm, Phạm Hùng Việt, Lenny H.E. Winkel, Benjamin C. Bostick

Đánh giá thực trạng, tiềm năng tài nguyên môi trường phục vụ phát triển nông nghiệp hữu cơ khu vực Tây Nguyên.

Hoàng Hiệp, Nguyễn Thị Hoàng Anh, Nguyễn Hữu Linh, Nguyễn Hùng Minh

Động học khử màu Methylene Blue trong dung dịch bằng peracetic acid với điều kiện xúc tác Co^{2+} và tia UV.

Nguyễn Thị Kim Giang, Vũ Ngọc Duy

Nghiên cứu ứng dụng phức xúc tác giữa ion kim loại chuyển tiếp coban (II) và axit xitric để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm.

Nguyễn Đức Trung, Trần Thu Vân, Nguyễn Ngọc Tuệ

Nghiên cứu quy trình biến tính chất hấp phụ sinh học rau ngót (*Sauropus androgynus*) để xử lý ion chì trong nước.

Nguyễn Thị Mai, Bùi Văn Nhâm, Chu Thị Bảo Trân, Cao Mẫn Bình, Lê Văn Dũng, Vũ Anh Tuấn

So sánh hiệu quả chiết dioxin/furan bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi và phương pháp chiết Soxhlet trong mẫu đất và trầm tích.

Nguyễn Xuân Hưng, Vũ Đức Nam, Bùi Quang Minh, Nguyễn Quang Trung, Nguyễn Anh Tuấn

Tổng hợp zeolite X và đánh giá khả năng hấp phụ chất màu crystal violet trong môi trường nước.

Lê Văn Dương, Mai Thùy Trang, Đặng Trung Dũng, Nguyễn Xuân Trường

Ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao để định lượng đồng thời ba hoạt chất levodopa, carbidopa và benserazide trong thuốc điều trị bệnh Parkinson.

Nguyễn Thanh Đàm, Nguyễn Thị Minh Tâm, Trần Đỗ Quốc Huy, Nguyễn Mạnh Huy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt

Đánh giá hàm lượng caffeine trong một số loại đồ uống phổ biến có nguồn gốc từ trà, cà phê và nước tăng lực trên thị trường Việt Nam hiện nay.

Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Phạm Đỗ Quỳnh Anh, Nguyễn Đình Phúc Hưng, Phùng Thị Vĩ, Dương Hồng Anh

Bước đầu phát hiện một số chất ô nhiễm hữu cơ độc hại trong trầm tích vùng hợp lưu sông Hồng - Bạch Hạc, Phú Thọ, Việt Nam.

Đặng Thị Thom, Thái Hà Vinh, Lộc Văn Kỳ, Nguyễn Xuân Đạt, Nguyễn Thị Huệ, Đỗ Văn Mạnh

2 Effect of TiO_2 and temperature on fabrication of porous Al_2O_3 -based porous ceramic by pressureless sintering.

Minh Hong Duong, Hoang Duc Anh Chu, Duc Son Nguyen, Trong Nghia Vu, Xuan Truong Nguyen, Quoc Khanh Dang, Thi Thao Nguyen

8 Effects of sintering temperature and pressure on fabrication of porous Al_2O_3 by pulsed electric current sintering process.

Thi Thao Nguyen, Hoang Duc Anh Chu, Minh Hong Duong, Xuan Truong Nguyen, Quoc Khanh Dang

13 Application of UV irradiation in preserving Canh oranges (*Citrus reticulata*).

Thi Lan Anh Phan, Cam Ly Hoang, Thuy Ngoc Nguyen

19 Decadal variation of ammonium in groundwater in southeast Hanoi.

Thi Duyen Vu, Thi Kim Trang Pham, Thanh Dam Nguyen, Hung Viet Pham, Lenny H.E. Winkel, Benjamin C. Bostick

25 Assessment of the current status and potential of environmental resources for the development of organic agriculture in the Central Highlands region, Vietnam.

Hiep Hoang, Thi Hoang Anh Nguyen, Huu Linh Nguyen, Hung Minh Nguyen

35 Kinetics of decolourising methylene blue (MB) by peracetic acid (PAA) in the presence of Co^{2+} and UV light.

Thi Kim Giang Nguyen, Ngoc Duy Vu

40 Research on the application of catalytic complex between transitional metal ion cobalt (II) and citric acid to treat organic pollutants contained in textile wastewater.

Duc Trung Nguyen, Thu Van Tran, Ngoc Tue Nguyen

45 Research on the process of modifying the bio-adsorbent of *Sauropus androgynus* to treat ion heavy metals Pb^{2+} in water.

Thi Mai Nguyen, Van Nham Bui, Thi Bao Tran Chu, Man Binh Cao, Van Dung Le, Anh Tuan Vu

50 Comparison of dioxin/furan extraction efficiency using accelerated solvent extraction and Soxhlet methods in soil and sediment samples.

Xuan Hung Nguyen, Duc Nam Vu, Quang Minh Bui, Quang Trung Nguyen, Anh Tuan Nguyen

56 Evaluate the adsorption ability of crystal violet in water using synthesised zeolite X materials.

Van Duong Le, Thuy Trang Mai, Trung Dung Dang, Xuan Truong Nguyen

63 Application of high-performance liquid chromatography for simultaneous quantification of levodopa, carbidopa, and benserazide in Parkinson's drugs.

Thanh Dam Nguyen, Thi Minh Tam Nguyen, Do Quoc Huy Tran, Manh Huy Nguyen, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham

70 Evaluation of caffeine levels in some popular drinks originated from tea, coffee, and energy drinks on the Vietnam market.

Thuy Ngoc Nguyen, Thi Kim Truong, Do Quynh Anh Pham, Dinh Phuc Hung Nguyen, Thi Vi Phung, Hong Anh Duong

76 Preliminary detection of toxic organic pollutants in sediments of the confluence area of Hong river - Bach Hac, Phu Tho, Vietnam.

Thi Thom Dang, Ha Vinh Thai, Van Ky Loc, Xuan Dat Nguyen, Thi Hue Nguyen, Van Manh Do