



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 61 - Số 1 - Tháng 1 năm 2019

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012
Số 592/GP-BTTTT ngày 28/12/2016
Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012
No.592/GP-BTTTT 28th December 2016

Tổng quan về xử lý axit perflooctanoic (PFOA) và muối peflooctansunfonat (PFOS) bằng sóng siêu âm

Phan Thị Lan Anh^{1*}, Đỗ Hữu Tuấn²

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

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

Ngày nhận bài 26/9/2018; ngày chuyển phản biện 28/9/2018; ngày nhận phản biện 25/10/2018; ngày chấp nhận đăng 1/11/2018

Tóm tắt:

Nhóm hợp chất peflo hóa (PFCs) trong đó có muối peflooctansunfonat (PFOS) và axit perflooctanoic (PFOA) là những chất ô nhiễm phổ biến trên toàn thế giới, chúng bền vững trong môi trường do tính khó phân hủy và tích lũy sinh học. Nghiên cứu xử lý PFOX (X = A hoặc S) bằng sóng siêu âm đang là một lựa chọn của các nhà nghiên cứu do có những ưu điểm: chất ô nhiễm được xử lý hoàn toàn với tốc độ cao mà không cần phải qua tiền xử lý thông qua sự hình thành, phát triển và phá vỡ các bọt khí trong quá trình siêu âm. Các tác động chính góp phần nâng cao tỷ lệ phân hủy chất ô nhiễm trong quá trình sóng siêu âm là: nhiệt phân, phản ứng ở bề mặt tiếp xúc hai pha lỏng - khí và tạo ra các gốc tự do hoạt động. Bài báo này tìm hiểu và tổng kết các ứng dụng của sóng siêu âm trong các trường hợp xử lý PFOX cụ thể. Đó là quá trình xử lý PFOX bằng sóng siêu âm, bằng sóng siêu âm được hỗ trợ bởi các chất oxy hóa - khử khác, bằng sóng siêu âm có kết hợp với các phương pháp vật lý khác. Qua đó sẽ khái quát các cơ chế của quá trình xử lý PFOX bằng siêu âm, siêu âm kết hợp hóa học và siêu âm kết hợp vật lý.

Từ khóa: axit perflooctanoic (PFOA), axit peflooctansunfonat (PFOS), hợp chất peflo hóa (PFCs), sóng siêu âm, xử lý.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Nhóm hợp chất peflo hóa (PFCs) trong đó có muối peflooctansunfonat (PFOS) và axit perflooctanoic (PFOA) là những hợp chất có tính bền về hóa học, nhiệt học và cả sinh học, có tính hoạt động bề mặt tốt [1, 2]. Cũng chính vì các tính chất này, trong những thập kỷ gần đây PFOX (X = A hoặc S) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống [3], kéo theo là sự ô nhiễm PFCs đáng báo động trên quy mô toàn cầu. Ở Việt Nam PFCs đã được tìm thấy trong nước sông [4], nước biển [5], nước thải [6], sinh vật [5, 7, 8], và thậm chí trong huyết thanh người [9, 10]. Tính khó phân hủy đi kèm với độc tính của PFCs mà axit PFOS và các muối của nó đã được liệt vào phụ lục B các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POPs) theo Công ước Stockholm vào năm 2009, PFOA cũng được chỉ định như là một chất POPs tương tự PFOS [11]. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra PFCs còn được tạo ra trong quá trình xử lý bằng sinh học từ các tiền chất PFCs. Nồng độ PFCs trong nước thải đã qua xử lý còn cao hơn nước thải đầu vào của các nhà máy xử lý nước thải [12-14], có nghĩa rằng PFOX rất khó để xử lý bằng các biện pháp xử lý nước thông thường trong các nhà

máy xử lý nước thải.

Các nghiên cứu xử lý PFOX đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới tiến hành, tuy nhiên với cấu trúc khó phân hủy thì các phương pháp xử lý PFOX có hiệu quả là các phương pháp oxy hóa - khử tiên tiến (AO/RP) [15]. Cụ thể các phương pháp xử lý PFOX có hiệu quả tốt như: quang hóa [16-19], siêu âm hóa học [20-23], điện phân hóa học [24, 25], phóng xạ hóa học [26], nhiệt hóa học [27], và plasma [28]. Trong các phương pháp nêu trên, sóng siêu âm đang là một lựa chọn của các nhà nghiên cứu do có những ưu điểm: chất ô nhiễm được xử lý hoàn toàn với tốc độ cao, thời gian xử lý ngắn mà không cần phải qua tiền xử lý thông qua sự hình thành, phát triển và phá vỡ các bọt khí trong quá trình siêu âm [29]. Một khi các bọt khí này bị phá vỡ sẽ tạo ra một môi trường có nhiệt độ cao đến 4000-10000 K và áp suất hàng ngàn atm [30]. Chính những điều kiện này tạo sự thuận lợi trong quá trình phân hủy các hợp chất ô nhiễm. Các tác động chính góp phần nâng cao tỷ lệ phân hủy chất ô nhiễm trong quá trình sóng siêu âm là: nhiệt phân, phản ứng ở bề mặt tiếp xúc hai pha lỏng - khí và tạo ra các gốc tự do hoạt động.

Trong khuôn khổ tổng quan về xử lý PFOX bằng sóng

*Tác giả liên hệ: lananh1507@yahoo.com

Degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic processes

Thi Lan Anh Phan^{1*}, Huu Tuan Do²

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS),

VNU University of Science, Hanoi

²Faculty of Environmental Science, VNU University of Science, Hanoi

Received 26 September 2018; accepted 1 November 2018

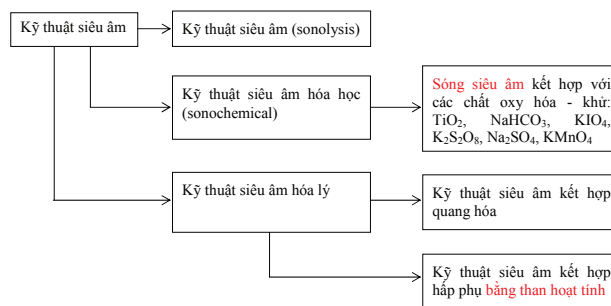
Abstract:

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) are shown to be globally distributed, environmentally persistent, and bioaccumulative. Ultrasonic processes or sonochemical methods have been used to degrade PFOX (X = A or S). They have unique advantages over conventional treatment methods because the complete defluorination can be attained without any pretreatment and at higher kinetic rates. The sonochemical processes depend on cavitation, a phenomenon involving formation (nucleation), rapid growth (expansion) until reaching a critical size, and violent collapse. These conditions are highly advantageous for degradation of toxic compounds. Major cavitation effects that contribute towards enhancing the rate of degradation include (a) pyrolysis (compounds on the surface and/or cavity of the bubbles are pyrolyzed at very high-temperature conditions), (b) reactions at gas-liquid interface (breaking bonds of long chain organic compounds), and (c) generation of hydroxyl radicals (oxidation of pollutants). The efficiencies and mechanism of PFOX sonochemical degradation process are also elucidated in detail through sonolysis only, sonochemical treatment, and sono-physiscal pprocess.

Keywords: degradation, perfluorinate chemicals (PFCs), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), sonolysis.

Classification number: 1.4

siêu âm, các ứng dụng của sóng siêu âm trong các trường hợp xử lý PFOX cụ thể được tìm hiểu và thảo luận. Đó là quá trình xử lý PFOX bằng sóng siêu âm, xử lý PFOX bằng sóng siêu âm được hỗ trợ bởi các chất oxy hóa - khử khác, xử lý PFOX bằng sóng siêu âm có kết hợp với các phương pháp vật lý khác. Qua đó sẽ khái quát các cơ chế của quá trình xử lý PFOX bằng siêu âm, siêu âm kết hợp hóa học và siêu âm kết hợp vật lý.

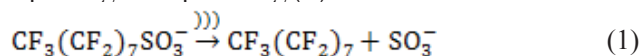


Hình 1: Ứng dụng kỹ thuật siêu âm trong xử lý PFOX.

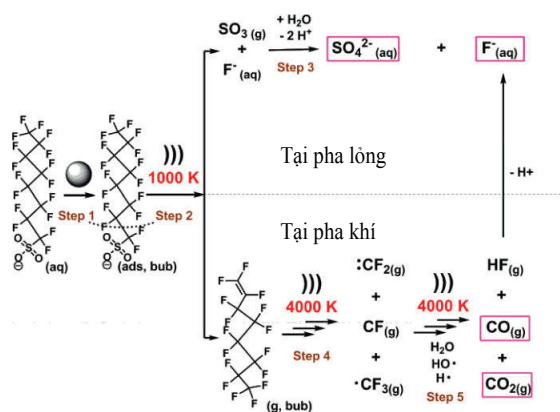
Kỹ thuật xử lý PFOX bằng siêu âm (sonolysis)

Kỹ thuật siêu âm ngày nay được ứng dụng nhiều trong cuộc sống, như làm sạch đồ kim hoàn, làm sạch các thiết bị kim loại nhỏ, hàn nhựa, khuấy trộn trong công nghiệp sản xuất mỹ phẩm và thực phẩm... Trong y khoa, các bác sĩ sử dụng sóng siêu âm để loại bỏ sạn, sỏi trong thận mà không cần phải làm phẫu thuật, chữa trị những tổn thương về sụn sụn (như ở khuỷu tay), và chụp những hình ảnh phát triển của thai nhi. Trong công nghiệp, siêu âm rất quan trọng trong sản xuất, làm sạch những vật có kích cỡ lớn [31]. Siêu âm công suất cao trong chất lỏng dẫn đến hiện tượng hình thành, phát triển, và phá vỡ của bong bóng, kèm theo việc tạo ra nhiệt độ và áp suất cao, các gốc tự do, đây chính là điều kiện để tạo nên hiệu ứng hóa học của siêu âm [32]. Có ba vị trí phản ứng khác nhau trong môi trường sóng siêu âm, đó là bên trong của bong bóng (cavitation), khu vực giao thoa khí - lỏng của bong bóng, và tại pha lỏng khí mà bong bóng bị vỡ ra [33]. Sự tồn tại của vùng giao thoa khí - lỏng, nơi nhiệt độ cao là đủ để gây ra nhiệt phân và tạo nồng độ gốc tự do cao [30]. Chính vì vậy, trong hóa môi trường, sóng siêu âm được ứng dụng rộng rãi để xử lý các hợp chất hữu cơ như: este axit phthalic, clorobenzen, và hydrocarbon chứa clo dễ bay hơi... [34-36], các chất hữu cơ dễ bay hơi có thể bị phân hủy tại pha khí (trong lòng bong bóng), tại vùng giao thoa lỏng - khí của bong bóng, và tại pha lỏng (bulk solution) khi bong bóng vỡ. Tuy nhiên, PFOX là những chất hoạt động bề mặt, tan nhiều trong nước, hằng số Henry trong dung dịch của chúng thấp, cụ thể của PFOS trong nước $3,05 \times 10^{-9}$ atm.m³/mol và PFOA là tan vô hạn trong nước [1]. Do vậy, phản ứng phân hủy PFOX trong môi trường siêu âm chủ yếu diễn ra tại vị trí giao thoa hai pha khí - lỏng và bị oxy hóa bởi các gốc tự do thoát ra từ

các bóng khí vỡ ra [37]. Hình 2 miêu tả cụ thể cơ chế phân hủy PFOS trong môi trường siêu âm, một lượng PFOS trong dung dịch bám dính trên các bong bóng, khi bong bóng vỡ ra giải phóng nguồn năng lượng lớn với nhiệt độ và áp suất cao. Tại vị trí tiêu môi trường này, PFOS được nhiệt phân theo phương trình phản ứng (1):



Tiếp đó, đầu kỵ nước $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7$ bị nhiệt phân tại pha khí thành các chất, các gốc 1-C không bền vững. Các gốc không bền vững này dễ dàng bị oxy hóa thành các sản phẩm vô cơ CO , CO_2 , HF .



Hình 2. Cơ chế phân hủy PFOS trong môi trường siêu âm [37].

Phản ứng phân hủy PFOX trong môi trường đơn siêu âm xảy ra chủ yếu dựa vào nguồn năng lượng và các gốc tự do $\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$... mà thiết bị siêu âm tạo ra. Dù vậy, PFOX vẫn bị phân hủy nhanh hơn so với các phương pháp vật lý khác như quang hóa, điện phân [15]. Bảng 1 tổng hợp các nghiên cứu tiến hành phân hủy PFOX bằng sóng siêu âm.

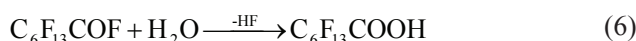
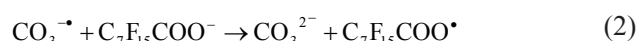
Bảng 1. Tổng hợp các nghiên cứu xử lý PFOX bằng sóng siêu âm, sóng siêu âm kết hợp với các phương pháp hóa - lý khác.

TT	Điều kiện tần số năng lượng	Chất được xử lý	Nồng độ ban đầu (uM)	Tốc độ phản ứng (min ⁻¹)	Thời gian (h), hiệu suất	Tài liệu tham khảo
1.	200 kHz, 200 W, 60 ml	PFOS/PFOA	20/24	0,016/0,032	60%/85% trong 1 giờ phản ứng	[20]
2.	618 kHz, 250 W L ⁻¹ , 600 ml	PFOS/PFOA	0,12/0,1	0,027/0,041	hoàn toàn trong 2h/3h	[37]
3.	505 kHz, 188 W L ⁻¹ , 400 ml	Chất tạo bọt màng nước (AFFF) FC-600: PFOS, PFHS, PFBS, PFOA, PFHA	PFOS = 26,2	0,01	Xử lý 70% sau 2h	[38]
4.	612 kHz, 250 W L ⁻¹ , 600 ml	PFOS/PFOA	0,2/0,24	0,024/0,047	Hoàn toàn trong 2h	[22]
5.	40 kHz, 150 W, 300 ml + 45mM KIO ₄	PFOA	170,1	0,0222	98% sau 2h	[39]
6.	20 kHz, 300 W, 100 ml + 10mM K ₂ S ₂ O ₈	Muối amoni perfluorooctanoat (APFO)	46,4	NR	51,2% sau 2h	[40]
7.	40 kHz, 150 W, 1l + 30mM NaHCO ₃	PFOA	120	0,024	90,1% sau 2h	[41]
8.	20 kHz, 150 W, 250 ml + 20 mg GAC	PFOS/PFOA	120/100	NR	90% PFOS sau 24h	[42]

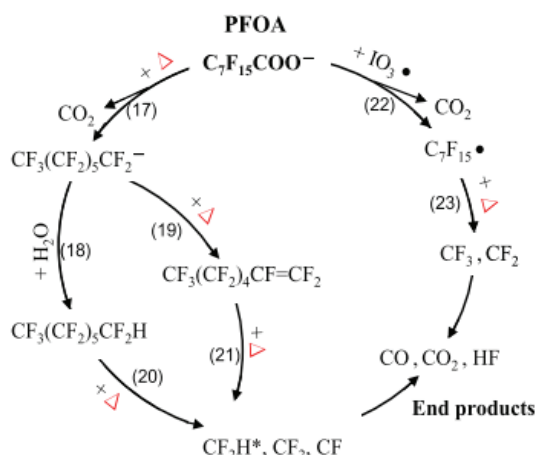
NR: không báo cáo; GAC: than hoạt tính.

Kỹ thuật xử lý PFOX bằng siêu âm kết hợp hóa học (sonochemical)

Phản ứng phân hủy PFOX sẽ tăng nhanh hơn trong môi trường siêu âm nếu xuất hiện thêm các gốc tự do hoặc các chất hoạt động mạnh có tác động lên PFOX ngay trong pha lỏng. Vì những nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, phản ứng phân hủy PFOX bằng hệ Fenton, gốc $\text{OH}^\cdot$ là gốc chủ yếu được tạo ra bởi quá trình nhiệt phân trong siêu âm, không có hiệu quả cao [21], nên nhiều nghiên cứu đã tiến hành phân hủy PFOX trong môi trường siêu âm bằng cách thêm các chất oxy hóa: TiO_2 , NaHCO_3 [41], gốc periodat KIO_4 [39], gốc persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [40], gốc sunfat Na_2SO_4 [23], muối permanganat KMnO_4 [43]... Cơ chế của các phản ứng phân hủy PFOX khi có mặt các chất oxy hóa nêu trên chủ yếu dựa vào sự dịch chuyển electron từ PFOX sang các gốc tự do hoặc các chất oxy hóa đã được hoạt hóa (phương trình 2). Từ đó PFOX trở thành các gốc trung gian hoạt hóa không bền vững như $\text{C}_7\text{F}_{14}^\cdot\text{COOH}$, các gốc này dễ diễn ra quá trình loại bỏ khí cacbon đioxit trong phân tử của mình thành các gốc ankyn hoạt hóa như $\text{C}_7\text{F}_{15}^\cdot$. Trong môi trường nước, các gốc ankyn hoạt hóa này sẽ tác dụng với H_2O để tạo nên rượu per flo ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$), sau đó axit HF bị loại bỏ để tạo ra các axit PFCAs có mạch cacbon ngắn hơn ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$). Các phương trình phản ứng phân hủy PFOA bởi gốc tự do $\text{CO}_3^{\cdot-}$ được miêu tả bởi các phương trình (2) - (6) [41, 44].



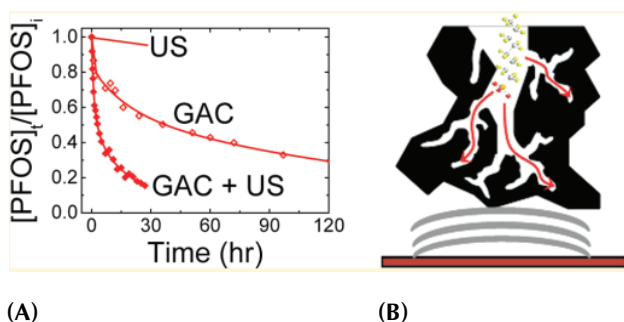
Ngoài ra, các PFOX bị nhiệt phân theo phương trình phản ứng (1) và dần tạo ra các sản phẩm cuối là CO , CO_2 , HF như miêu tả ở hình 2. Hình 3 mô tả cơ chế phân hủy PFOA trong môi trường siêu âm chứa periodat KIO_4 , PFOA bị phân hủy bởi 2 quá trình song song do tác động trực tiếp bởi sóng siêu âm và do tác động của gốc tự do $\text{IO}_3^\cdot$ được tạo trong môi trường siêu âm chứa KIO_4 .



Hình 3. Cơ chế phân hủy PFOA trong môi trường siêu âm có periodat KIO_4 [39].

Kỹ thuật xử lý PFOX bằng siêu âm được hỗ trợ bằng các phương pháp vật lý khác

Để hỗ trợ kỹ thuật siêu âm trong quá trình phân hủy các chất PFOX, ngoài việc thêm các chất oxy hóa - khử, các nhà khoa học cũng tìm cách kết hợp các phương pháp vật lý như: hấp phụ PFOX bằng than hoạt tính trong môi trường siêu âm [42], phân hủy PFOX bằng sóng siêu âm kết hợp với quang phân [45, 46]. Khi kết hợp bởi các phương pháp khác, hiệu quả phân hủy PFOX cao hơn. Hình 4 minh chứng cho hiệu suất xử lý PFOS bởi hấp phụ bằng than hoạt tính và hấp phụ kết hợp với sóng siêu âm. Deming Zhao [42] chỉ ra rằng, các hạt than hoạt tính trong môi trường sóng siêu âm 20 kHz làm tăng khả năng hấp phụ có thể là do sự gia tăng số lượng các vị trí hấp phụ của các hạt than hoặc do các vị trí hấp phụ của than trở nên dễ tiếp cận hơn về mặt động học.



Hình 4. (A) So sánh hiệu suất xử lý PFOS bằng hạt than hoạt tính (GAC) kết hợp sóng siêu âm (US) 20 kHz; (B) Cơ chế tác động của sóng siêu âm lên khả năng hấp phụ PFOS của than hoạt tính [42].

Ngoài ra, khi sóng siêu âm kết hợp với quang phân, hiệu quả hoạt động của quang phân khi kết hợp với sóng siêu âm chủ yếu là tăng tốc độ truyền khối lượng của các chất phản ứng và sản phẩm giữa các giai đoạn, phân tán các xúc tác

quang và tiêu thụ các phần tử hoạt hóa do siêu âm tạo ra, do vậy đẩy nhanh quá trình phân hủy PFOX trong môi trường quang học - siêu âm kết hợp [45].

Kết luận

Từ nội dung của các nghiên cứu trên có thể kết luận rằng, siêu âm đang là một phương pháp phân hủy PFOX có hiệu quả, nhanh và ít sản phẩm phụ có hại. So với các phương pháp oxy hóa tiên tiến khác như quang hóa, điện hóa thì thời gian phân hủy PFOX ngắn hơn, chủ yếu kết thúc trong vòng 2h phản ứng. Đối với các nghiên cứu với sóng siêu âm có tần số cao trên 500 kHz, sóng siêu âm có thể tự phân hủy PFOX ở các nồng độ khác nhau. Tuy nhiên, tại tần số thấp hơn như 40 kHz hoặc 20 kHz, thì sóng siêu âm có hiệu quả phân hủy PFOX không cao, việc thêm các chất oxy hóa - khử khác như KIO_4 , NaHCO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$... hay kết hợp với các phương pháp vật lý khác sẽ hỗ trợ thêm sóng siêu âm trong quá trình phân hủy PFOX được tốt hơn. Các nghiên cứu chủ yếu thực hiện trên nền mẫu được pha bằng nước cất tinh khiết tại phòng thí nghiệm nên chưa đánh giá đầy đủ được các ảnh hưởng bởi các yếu tố vốn có trong nguồn nước thải thực tế. Do vậy, để hạn chế nguồn thải PFOX, ngoài việc nghiên cứu các cách xử lý trong phòng thí nghiệm, nghiên cứu ứng dụng các phương pháp này trong thực tế thì việc hạn chế sử dụng, hạn chế phát thải PFOX trong cuộc sống, trong công nghiệp vẫn luôn là vấn đề cần quan tâm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.M. Schultz, D.F. Barofsky, and J.A. Field (2003), "Fluorinated alkyl surfactants", *Environmental Engineering Science*, **20**(5), pp.487-501.
- [2] N. Kudo, Y. Kawashima (2003), "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals", *J. Toxicol. Sci.*, **28**(2), pp.49-57.
- [3] B.D. Key, R.D. Howell, and C.S. Criddle (1997), "Fluorinated Organics in the Biosphere", *Environmental Science & Technology*, **31**(9), pp.2445-2454.
- [4] Nguyễn Thúy Ngọc, P.T.V., Phan Đình Quang, Lê Hữu Tuyển, Trương Thị Kim, Nguyễn Thị Quỳnh, Phan Thị Lan Anh, Dương Hồng Anh và Phạm Hùng Việt, (2018), "Hợp chất Peflo hóa (PFCs) trong nước thải đô thị thuộc hệ thống sông hồ Hà Nội", *Tạp chí Hóa học Việt Nam* (chấp nhận đăng).
- [5] Nguyen Hoang Lam, C.C.R. Kannan Kurunthachalam, Cho Hyeon-Seo (2017), "A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles", *Journal of Hazardous Materials*, **323**(A), pp.116-127.
- [6] J.W. Kim, et al. (2013), "Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam", *Environ. Monit. Assess.*, **185**(4), pp.2909-2919.

- [7] Phan Đình Quang, Nguyễn Thủy Ngọc, P.T.V., Nguyễn Thị Thu Nga, Nguyễn Thị Kim Thủy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyển (2017), “Khảo sát hàm lượng các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong máu của một số loài cá tại khu vực Hà Nội”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **16(5)**, tr.17-21.
- [8] Nguyen Thuy Ngoc, P.T.L.A., Phan Dinh Quang, Truong Thi Kim, Tran Thi Mai, Duong Hong Anh and Pham Hung Viet, “Survey of Perfluoroalkyl Substances Concentration and their Bioaccumulation in Fish from two urban lakes, Ha Noi, Vietnam”, *Hue Journal of Science, Chemical and Biological Science*, **62(10)**, pp.36-43.
- [9] K.H. Harada, et al. (2011), “Odd-numbered perfluorocarboxylates predominate over perfluorooctanoic acid in serum samples from Japan, Korea and Vietnam”, *Environment International*, **37(7)**, pp.1183-1189.
- [10] K.H. Harada, et al. (2010), “Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994-2008 and Vietnam in 2007-2008”, *Chemosphere*, **79(3)**, pp.314-319.
- [11] J.M. Conder, et al. (2008), “Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds”, *Environmental Science & Technology*, **42(4)**, pp.995-1003.
- [12] E. Sinclair and K. Kannan (2006), “Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants”, *Environmental Science & Technology*, **40(5)**, pp.1408-1414.
- [13] T. Eggen, M. Moeder, and A. Arukwe (2010), “Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants”, *Science of the Total Environment*, **408(21)**, pp.5147-5157.
- [14] H. Yan, et al. (2015), “Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater”, *Science of the Total Environment*, **524-525**, pp.23-31.
- [15] M. Trojanowicz, et al. (2018), “Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) - A review of recent advances”, *Chemical Engineering Journal*, **336**, pp.170-199.
- [16] H. Hori, et al. (2010), “Decomposition of Perfluorinated Ion-Exchange Membrane to Fluoride Ions Using Zerovalent Metals in Subcritical Water”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49(2)**, pp.464-471.
- [17] M.H. Cao, et al. (2010), “Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation”, *Journal of Hazardous Materials*, **179(1-3)**, pp.1143-1146.
- [18] Y. Qu, et al. (2010), “Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water”, *Water Research*, **44(9)**, pp.2939-2947.
- [19] X. Li, et al. (2012), “Efficient Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Indium Oxide and Its Mechanism”, *Environmental Science & Technology*, **46(10)**, pp.5528-5534.
- [20] M. Hiroshi, et al. (2005), “Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid”, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp.3388-3392.
- [21] H. Moriwaki, et al. (2005), “Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid”, *Environmental Science & Technology*, **39(9)**, pp.3388-3392.
- [22] J. Cheng, et al. (2008), “Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects”, *Environmental Science & Technology*, **42(21)**, pp.8057-8063.
- [23] Lin Jo Chen, L.S.L., Hu Ching Yao, Lee Yu Chi, Kuo Jeff (2015), “Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions”, *Ultrason. Sonochem.*, **22**, pp.542-547.
- [24] J. Niu, et al. (2012), “Electrochemical Mineralization of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) by Ce-Doped Modified Porous Nanocrystalline PbO₂ Film Electrode”, *Environmental Science & Technology*, **46(18)**, pp.10191-10198.
- [25] Q. Zhuo, et al. (2011), “Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluorooctanoate Using a Ti/SnO₂-Sb-Bi Anode”, *Environmental Science & Technology*, **45(7)**, pp.2973-2979.
- [26] Z. Zhang, et al. (2014), “Complete mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) by γ -irradiation in aqueous solution”, *Scientific Reports*, **4**, p.7418.
- [27] H. Hori, et al. (2008), “Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water”, *Environmental Science & Technology*, **42(19)**, pp.7438-7443.
- [28] G.R. Stratton, et al. (2017), “Plasma-Based Water Treatment: Efficient Transformation of Perfluoroalkyl Substances in Prepared Solutions and Contaminated Groundwater”, *Environmental Science & Technology*, **51(3)**, pp.1643-1648.
- [29] C.D. Vecitis, et al. (2009), “Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)”, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, **3(2)**, pp.129-151.
- [30] P.R. Gogate, V.S. Sutkar, and A.B. Pandit (2011), “Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems”, *Chemical Engineering Journal*, **166(3)**, pp.1066-1082.
- [31] P.T. Hà (2014), “Một số ứng dụng của siêu âm”, *Tạp chí Thông tin Khoa học và Công nghệ Quảng Bình*, **3**, tr.36-41.
- [32] B. Yim, et al. (2002), “Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: an accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9(4)**, pp.209-213.
- [33] Kenneth S. Suslick, D.A.H. (1986), “The Site of Sonochemical Reactions”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **33(2)**, pp.143-147.
- [34] B. Yim, Y. Nagata, and Y. Maeda (2002), “Sonolytic Degradation of Phthalic Acid Esters in Aqueous Solutions. Acceleration of Hydrolysis by Sonochemical Action”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **106(1)**, pp.104-107.
- [35] C. Stavarache, et al. (2002), “Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9(6)**, pp.291-296.

- [36] H.M. Hung and M.R. Hoffmann (1999), “Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons: Frequency Effects”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**(15), pp.2734-2739.
- [37] C.D. Vecitis, et al. (2008), “Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products”, *Journal of Physical Chemistry A*, **112**(18), pp.4261-4270.
- [38] C.D. Vecitis, et al. (2010), “Sonochemical Degradation of Perfluorooctanesulfonate in Aqueous Film-Forming Foams”, *Environmental Science & Technology*, **44**(1), pp.432-438.
- [39] Lee Yu Chi, C.P. Huang, J. Kuo, Lo Shang Lien (2016), “Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **31**, pp.499-505.
- [40] F. Hao, et al. (2014), “Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(2), pp.554-558.
- [41] Phan Thi Lan-Anh, D.H.-T., Lo Shang-Lien (2014), “Enhancing decomposition rate of perfluorooctanoic acid by carbonate radical assisted sonochemical treatment”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(5), pp.1875-1880.
- [42] D. Zhao, et al. (2011), “Sorption of Perfluorochemicals to Granular Activated Carbon in the Presence of Ultrasound”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(11), pp.2250-2257.
- [43] Y.B. Hu, et al. (2018), “Autocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid in a permanganate-ultrasonic system”, *Water Res.*, **140**, pp.148-157.
- [44] Phan Thi Lan-Anh, D.H.-T., Lee Yu-Chi, Lo Shang-Lien (2013), “Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, **221**, pp.258-263.
- [45] Sri Chandana Panchangam, A.Y.-C.L., Jia-Hong Tsai, Cheng-Fang Lin (2009), “Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid”, *Chemosphere*, **75**(5), pp.654-660.
- [46] K. Sekiguchi, T. Kudo, and K. Sankoda (2017), “Combined sonochemical and short-wavelength UV degradation of hydrophobic perfluorinated compounds”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **39**, pp.87-92.

Tổng hợp hiệu quả và tính chất quang của một số salophen dùng làm chemosensor quang trong phân tích ion kim loại chuyển tiếp

Nguyễn Quang Trung*, Phạm Thị Phương Nam, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Văn Tuyền

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 12/10/2018; ngày chuyển phản biện 15/10/2018; ngày nhận phản biện 22/11/2018; ngày chấp nhận đăng 29/11/2018

Tóm tắt:

Các phối tử bazơ Schiff dạng salen với hệ điện tử π liên hợp thường hấp thụ tử ngoại và phát huỳnh quang mạnh ngay cả khi có hay không có các ion kim loại, có khá nhiều bài báo về sensor quang dạng salen nhằm phân tích các ion kim loại như Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} . Trong nghiên cứu này, các phối tử salophen có nhóm thế ở vị trí 5 trong vòng salicyl được điều chế từ 1,2-phenylenediamine và các salicylaldehyd với hiệu suất cao (>90%) bằng sự hỗ trợ của siêu âm. Các đặc trưng phổ của chúng như NMR, IR và ESI-MS đã được nghiên cứu và tính chất hấp thụ UV-Vis, phát xạ huỳnh quang của chúng cũng được xác định. Hy vọng các phối tử salophen tổng hợp được này hoàn toàn có thể làm sensor có độ nhạy và độ chọn lọc cao cho phân tích các ion kim loại chuyển tiếp như Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

Từ khóa: dẫn xuất, salophen, tính chất quang, tổng hợp.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Sử dụng và phát triển các sensor trong phân tích nhanh là một đòi hỏi của sự phát triển, nhất là trong thời kỳ cách mạng công nghiệp 4.0 ngày nay. Các bazơ Schiff được xem như là các phối tử thuận tiện nhất cho việc định lượng các ion kim loại [1], trong số các bazơ Schiff đó phải kể đến nhóm các bazơ Schiff dạng salen, được điều chế từ phản ứng ngưng tụ của 1,2-diamin với salicylaldehyd và các dẫn xuất của nó. Trong nghiên cứu của Mohamad Bagher Gholivand và đồng nghiệp, một sensor quang chọn lọc Cu^{2+} dựa trên N,N' -bis(salicyliden)-1,2-phenylenediamin (salophen) đã được chế tạo, sensor này có thể phát hiện ion đồng trong vùng $5,01 \times 10^{-8}$ đến $6,32 \times 10^{-4}$ M với giới hạn phát hiện $4,7 \times 10^{-8}$ M [2]. Trong một nghiên cứu khác, Duraisamy Udhayakumari và đồng nghiệp đã sử dụng sensor làm từ một salophen đơn giản, N,N' -bis(5-nitrosalicyliden)-1,2-phenylenediamin để phát hiện ra các ion Hg^{2+} với giới hạn phát hiện là $1 \mu\text{g l}^{-1}$ [3]. Các ion kẽm Zn^{2+} cũng có thể được phát hiện bằng các sensor huỳnh quang làm từ salophen [4] hay từ một salen [5]. Để cải thiện khả năng phát hiện của các sensor, các dẫn xuất salen với nhiều đặc tính quý như dễ tan trong nước đã được tổng hợp nhằm có thể phát hiện ra ion kim loại trong môi trường phù hợp như trong trường hợp phát hiện Cu^{2+} trong nước và trong tế bào sống [6].

Mặc dù salophen được tổng hợp khá dễ dàng nhưng hiệu suất phản ứng chưa cao (72%) [4]. Trong một nghiên cứu

gần đây, chúng tôi đã tổng hợp hiệu quả salophen với sự hỗ trợ của siêu âm đạt hiệu suất cao. Để tiếp tục phát triển các sensor quang dựa trên các salophen và dẫn xuất, trong nghiên cứu này chúng tôi tiếp tục tiến hành tổng hợp hiệu quả một số dẫn xuất salophen bằng sự hỗ trợ của siêu âm và đánh giá các tính chất quang của chúng.

Vật liệu và phương pháp

Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này được mua từ các nhà cung cấp trên thị trường và không qua khâu làm sạch lại. Các dung môi sử dụng được chưng cất phân đoạn trong điều kiện phòng thí nghiệm. Phổ MS được đo trên máy Agilent 6310 Ion Trap. Phổ IR ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) được đo trên máy Perkin-Elmer Spectrum Two. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) và $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) được đo trên máy cộng hưởng từ Bruker Avance 500 với chất chuẩn nội TMS.

Các dẫn xuất của salicylaldehyd được điều chế ở Phòng Hóa học xanh, Viện Hóa học theo quy trình phản ứng Reimer-Tiemann cải tiến có sử dụng siêu âm [7].

Phương pháp điều chế các bazơ Schiff salophen

Phương pháp chung để tổng hợp các salophen theo tài liệu đã công bố [8], cụ thể cho lần lượt vào bình cầu loại 50 ml có chứa 30 ml etanol một lượng 4,6 mmol (0,5 g) 1,2-phenylen diamin và 9,2 mmol salicylaldehyt, khuấy

*Tác giả liên hệ: Tel: 0909901871; Email: trungquang_cnhh@yahoo.com

Efficient synthesis and photophysical properties of some salophens to produce optical chemosensors for the analysis of transition metal ions

Quang Trung Nguyen*, Thi Phuong Nam Pham, Duc Loi Vu, Van Tuyen Nguyen

Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 12 October 2018; accepted 29 November 2018

Abstract:

Salen-type Schiff base ligands with big π -conjugated systems usually exhibit strong UV-Vis absorption and fluorescence with or without metal ions, and there are many reports on the salen-type optical chemosensors for the analysis of metal ions, such as Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} . In this study, salophen-type ligands derived from 1,2-phenylenediamine and 5-substituted salicylaldehydes were prepared efficiently using ultrasonounds. These ligands were characterised by specific spectroscopies including NMR, IR and ESI-MS, and their photophysical properties of UV-Vis absorption and fluorescence were determined as well. The salophen ligands can be used as highly selective and sensitive chemosensors for the detection of some transition metal ions such as Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} hopefully.

Keywords: derivatives, photophysical properties, salophen, synthesis.

Classification number: 1.4

đều ở nhiệt độ phòng trong 15 phút rồi thực hiện phản ứng trong bể siêu âm Power Sonic405 trong 90 phút. Sau khi phản ứng kết thúc, để nguội, có những tinh thể màu cam xuất hiện và lắng xuống. Cô quay dưới áp suất kém để loại hết dung môi và nước. Tiến hành làm sạch bằng sắc ký cột điều chế với silicagel 230-400 mesh, hệ dung môi triển khai là *n*-hexan:EtOAc (9:1), thu được các sản phẩm màu từ vàng đến vàng cam. Sản phẩm thu được tan trong các dung môi phân cực như metanol, etanol, etylacetat, chloroform, dichlorometan, ít tan trong eter dầu hỏa, *n*-hexan. Sản phẩm được kết tinh trong etyl acetat, sau đó tinh thể được mang đi đo các đặc trưng phổ học Mass, IR, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$.

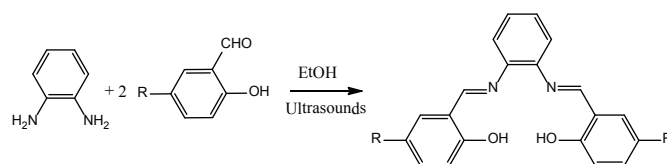
Phương pháp đánh giá tính chất quang của các salophen tổng hợp được

Tính chất quang của các sản phẩm salophen được đánh giá bằng phổ UV-Vis và phổ huỳnh quang. Mẫu được dùng để đo UV-Vis hòa trong dung môi CH_2Cl_2 ở nồng độ 2×10^{-5} M, phổ UV-Vis được đo trên máy Lambda UV-35. Các mẫu vàng cam dạng bột thu được dùng để đo huỳnh quang trên máy Fluorolog (Horiba) tại Trung tâm Phân tích, Viện Hóa học.

Kết quả và thảo luận

Tổng hợp và đặc trưng

Các phối tử được tổng hợp theo sơ đồ 1 từ 1 đương lượng mol 1,2-phenylenediamin với 2 đương lượng mol salicylaldehyd (hoặc các dẫn xuất) trong dung môi etanol. Các phối tử sạch thu được sau khi kết tinh lại trong ethylacetat và đem đo đặc các đặc trưng phổ.



R	Phối tử
R = H	Salophen (1)
R = Cl	5-Clsalophen (2)
R = <i>t</i> -bu	5- <i>t</i> -busalophen (3)
R = MeO	5-MeOsalophen (4)

Sơ đồ 1. Tổng hợp các phối tử salophen.

N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-phenylenediamin (salophen): 1,35 g chất rắn vàng cam (93%). **ESI-MS** (m/z) 317 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 13,04 (s, 2 H, 2 OH); 8,61 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,36 - 7,31 (m, 6 H); 7,22 (m, 2H); 7,02 (d, $J = 8,5$ Hz, 2 H); 6,90 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm): 163,74 (2 CH=N); 161,37 (2 C-OH); 142,56; 133,41; 132,37; 127,72; 119,75; 119,26; 119,01; 117,55 (16 C_{Ar}). **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3055 (v, C-H), 2557 (v, O-H), 1613 (v, C=N), 1561, 1481 (v, C=C), 1276 (v, C-N), 1192 (v, C-O), 910, 760 (δ , C-H). **UV-Vis** (2×10^{-5} M, CH_2Cl_2 , nm) (ϵ): 296 (26755), 335 (32595).

N,N'-Bis(5-Chlorosalicyliden)-1,2-phenylenediamin (5-Clsalophen): chất rắn màu vàng cam (94%). **ESI-MS** (m/z) 385 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 12,99 (s, 2 H, 2 OH); 8,56 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,38 (m, 2 H); 7,35 (d, $J = 2,5$ Hz, 2 H); 7,30 (dd, $J = 9,0$ và 2,5 Hz, 2 H); 7,23 (m, 2 H); 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 2 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm): 162,48 (2 CH=N); 159,89 (2 C-OH); 142,18; 133,28; 131,27; 128,24; 123,68; 119,91; 119,62; 119,19 (16 C_{Ar}). **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3052 (v, C-H), 2555 (v, O-H), 1613 (v, C=N), 1566, 1476 (v, C=C), 1274

(ν , C-N), 1188 (ν , C-O), 814, 722 (δ , C-H). **UV-Vis** (2×10^{-5} M, CH_2Cl_2 , nm) (ϵ): 294 (28175), 337 (28370).

N,N'-Bis(5-*t*-butylsalicyliden)-1,2-phenylendiamin (5-*t*-busalophen): chất rắn màu vàng cam (91%). **ESI-MS** (m/z) 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 12,80 (s, 2 H, 2 OH); 8,63 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,41 (dd, $J = 9,0$ và $2,5$ Hz, 2 H); 7,35 (d, $J = 2,5$ Hz, 2 H); 7,32 (m, 2 H); 7,22 (m, 2H); 6,98 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 1,31 (s, 18 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm): 164,05 (2 CH=N); 159,14 (2 C-OH); 142,86; 141,61; 130,87; 128,63; 127,50; 119,65; 118,52; 117,12 (16 C_{Ar}); 34,01 (2 $\text{C}_{\text{t-bu}}$); 31,41 (6 $\text{C}_{\text{t-bu}}$). **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3060 (ν , C-H), 2561 (ν , O-H), 1622 (ν , C=N), 1568, 1487 (ν , C=C), 1265 (ν , C-N), 1176 (ν , C-O), 822, 757 (δ , C-H). **UV-Vis** (2×10^{-5} M, CH_2Cl_2 , nm) (ϵ): 296 (16155), 342 (18015).

N,N'-Bis(5-Methoxysalicyliden)-1,2-phenylendiamin (5-MeOsalophen): chất rắn màu vàng cam (92%). **ESI-MS** (m/z) 377 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 12,56 (s, 2 H, 2 OH); 8,59 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,33 (m, 2 H); 7,22 (m, 2H); 6,98 (4 H); 6,88 (2 H); 3,79 (s, 6 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm): 164,43 (2 CH=N); 155,70 (2 C-OH); 152,22 (2 C-OMe); 142,61; 127,69; 120,82; 119,74; 118,81; 118,40; 115,38 (12 C_{Ar}); 55,99 (2 C_{MeO}). **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3061 (ν , C-H), 2539 (ν , O-H), 1617 (ν , C=N), 1569, 1489 (ν , C=C), 1271 (ν , C-N), 1162 (ν , C-O), 1031, 822, 755 (δ , C-H). **UV-Vis** (2×10^{-5} M, CH_2Cl_2 , nm) (ϵ): 294 (30795), 344 (31065).

Nhờ có sự hỗ trợ của siêu âm nên các sản phẩm thu được đều có hiệu suất cao (>90%), hiệu quả hơn hẳn so với trường hợp sử dụng hồi lưu (72%). Các sản phẩm thu được có màu vàng cam, chúng có phổ khối phù hợp với công thức đề nghị.

Trên phổ $^1\text{H-NMR}$, nhóm OH vòng thơm do có sự tạo liên kết H nội phân tử nên tín hiệu xuất hiện trong vùng 12,56-13,04 ppm. Nhóm imin CH=N đặc trưng cho sự hình thành của các phối tử thường là pic đơn xuất hiện ở vùng 8,56-8,63 ppm. Các H vòng thơm xuất hiện trong vùng 6,88-7,41 ppm tùy từng dẫn chất. Các dẫn xuất 5-*t*-busalophen và 5-MeOsalophen có các proton của nhóm *t*-butyl dạng pic đơn ở 1,31 ppm và proton nhóm MeO dạng pic đơn ở 3,79 ppm tương ứng.

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của các phối tử thu được có các tín hiệu đáng chú ý đặc trưng cho sự hình thành của các phối tử được khẳng định bằng các tín hiệu C của nhóm CH=N nằm trong vùng 162,48-164,43 ppm. Các carbon của nhóm C-OH có thể được thấy trong vùng 155,70-161,37 ppm. Các tín hiệu

C vòng thơm khác nằm trong vùng 115,38-152,22 ppm. Pic C của nhóm *t*-butyl thường có 2 tín hiệu nằm ở 34,01 ppm và 31,41 ppm. Pic C của nhóm MeO là 1 tín hiệu nằm ở 55,99 ppm.

Phổ IR của các phối tử thu được có các tín hiệu đặc trưng cho sự hình thành phối tử bởi tín hiệu dao động hóa trị của liên kết C=N xuất hiện ở 1613-1622 cm^{-1} . Dao động hóa trị của liên kết O-H được thấy là tín hiệu yếu, rộng trong vùng 2551-2555 cm^{-1} . Các dao động ν của liên kết C-N và C-O xuất hiện trong vùng 1265-1276 và 1162-1192 cm^{-1} tương ứng.

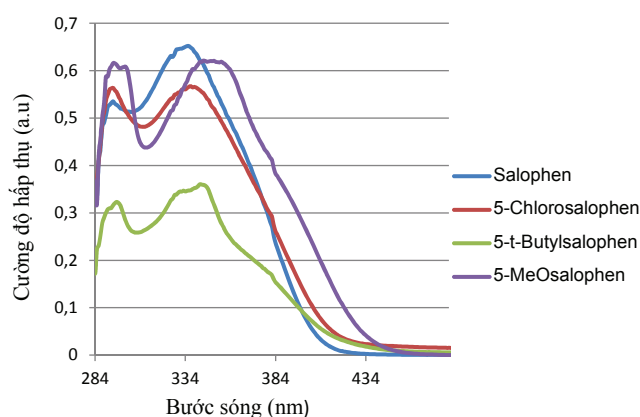
Tính chất quang của các salophen tổng hợp được

Tính chất quang UV-Vis và huỳnh quang của các salophen tổng hợp được trình bày trong các giản đồ 1 và 2.

Bảng 1. Tính chất quang của các salophen tổng hợp được.

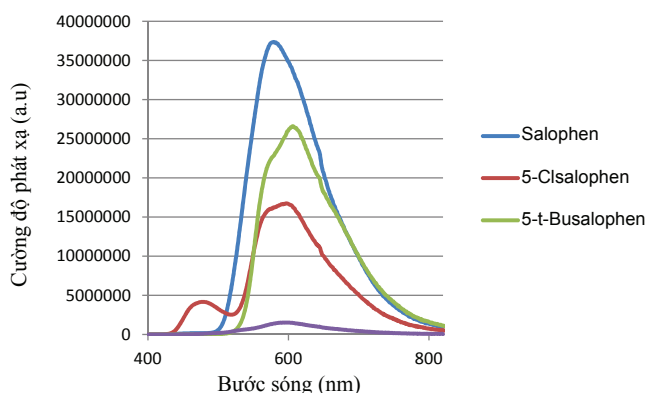
Tên hợp chất	λ_{abs} (ϵ)	λ_{em} (λ_{exc})
Salophen	296 (26755); 335 (32595)	579 (335)
5-Clsalophen	294 (28175); 337 (28370)	598 (337)
5- <i>t</i> -Busalophen	296 (16155); 342 (18015)	606 (342)
5-MeOsalophen	294 (30795); 344 (31065)	594 (344)

Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy, phổ UV-Vis của phối tử không chứa nhóm thế salophen thường cho 2 đỉnh hấp thụ đáng chú ý ở 296 nm với hệ số $\epsilon=26755 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ và 335 nm với hệ số $\epsilon=32595 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (bảng 1), có thể tương ứng với sự dịch chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$. Khi có nhóm thế thì các phối tử đều cho 2 đỉnh hấp thụ ở các bước sóng tương đương với các đỉnh hấp thụ của salophen, cụ thể đỉnh hấp thụ thứ nhất nằm ở 294-296 nm, còn đỉnh hấp thụ thứ hai dịch chuyển nhẹ sang vùng có bước sóng dài hơn ở 337-344 nm, tuy nhiên cường độ hấp thụ lại khác nhau khá rõ rệt. 2 đỉnh hấp thụ của phối tử 5-*t*-busalophen đều thấp hơn nhiều so với các đỉnh hấp thụ của salophen với hệ số $\epsilon=16155$ và $18015 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, còn với 5-Clsalophen và 5-MeOsalophen thì cho đỉnh hấp thụ thứ nhất cao hơn salophen với hệ số $\epsilon=28175$ và $30795 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ tương ứng, nhưng đỉnh hấp thụ thứ hai lại thấp hơn salophen với hệ số $\epsilon=28370$ và $31065 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ tương ứng. Tính trên tổng thể thì khả năng hấp thụ UV-Vis của các phối tử thu được lần lượt sẽ là 5-MeOsalophen > salophen > 5-Clsalophen >> 5-*t*-Busalophen (giản đồ 1). Như vậy, các nhóm thế ở vị trí 5 trong vòng salicyl đã ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp thụ UV-Vis của sản phẩm thu được.



Giản đồ 1. Phổ UV-Vis của các phối tử salophen tổng hợp được.

Phổ huỳnh quang của các sản phẩm thu được khi kích hoạt ở các bước sóng ứng với đỉnh hấp thụ UV-Vis cực đại thứ hai, cụ thể kích hoạt ở 335, 337, 342 và 344 nm cho các phối tử salophen, 5-Clisalophen, 5-*t*-Busalophen và 5-MeOsalophen tương ứng. Kết quả phổ huỳnh quang thu được cho thấy cực đại phát xạ của các phối tử thu được lần lượt ở 579, 598, 606 và 594 nm tương ứng (bảng 1), tuy nhiên với các cường độ phát xạ thấp hơn khá nhiều so với trường hợp của salophen, thấp nhất là của 5-MeOsalophen (giản đồ 2).



Giản đồ 2. Phổ huỳnh quang của các salophen thu được.

Kết luận

Qua nghiên cứu này, một số salophen với các nhóm thế ở vị trí 5 trên vòng salicyl được tổng hợp dưới sự hỗ trợ của siêu âm đạt hiệu suất cao (>90%), các đặc trưng phổ như ESI-MS, NMR, IR của chúng đã được xác định cho thấy các kết quả phổ là phù hợp với các sản phẩm

tổng hợp được. Tính chất quang của các phối tử tổng hợp được cũng được đánh giá cho thấy, các nhóm thế đã ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng hấp thụ UV-Vis và khả năng phát xạ huỳnh quang của các sản phẩm. Cụ thể, khả năng hấp thụ UV-Vis lần lượt là 5-MeOsalophen > salophen > 5-Clisalophen >> 5-*t*-Busalophen, còn khả năng phát xạ huỳnh quang là salophen > 5-*t*-Busalophen > 5-Clisalophen >> 5-MeOsalophen, như vậy hợp chất 5-MeOsalophen hấp thụ UV-Vis tốt không phải là chất phát huỳnh quang tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Wail Al Zoubi, NaDeem Al Mohanna (2014), "Membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores - A review", *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.*, **132**, pp.854-870.
- [2] Mohammad Bagher Gholivanda, Parisa Niroomandi, Abdullah Yari, Mohammad Joshagani (2005), "Characterization of an optical copper sensor based on *N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine", *Analytica Chimica Acta*, **538**, pp.225-231.
- [3] Duraisamy Udhayakumari, Sivan Velmathi (2013), "Colorimetric and fluorescent sensor for selective sensing of Hg^{2+} ions in semi aqueous medium", *Journal of Luminescence*, **136**, pp.117-121.
- [4] Kundan Tayade, Suban K. Sahoo, Shweta Chopra, Narinder Singh, Banashree Bondhopadhyay, Anupam Basu, Nilima Patil, Sanjay Attarde, Anil Kuwar (2014), "A fluorescent "turn-on" sensor for the biologically active Zn^{2+} ion", *Inorganica Chimica Acta*, **421**, pp.538-543.
- [5] T. Sanjoy Singh, Pradip C. Paul, Harun A.R. Pramanik (2014), "Fluorescent chemosensor based on sensitive Schiff base for selective detection of Zn^{2+} ", *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.*, **121**, pp.520-526.
- [6] Li Zhou, Peiying Cai, Yan Feng, Jinghui Cheng, Haifeng Xiang, Jin Liu, Di Wua, Xiangge Zhou (2012), "Synthesis and photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for Cu^{2+} in water and living cells", *Analytica Chimica Acta*, **735**, pp.96-106.
- [7] Yeshwant B. Vibhute, Subhash M. Lonkar, Mudassar A. Sayyed and Mohammad A. Baseer (2007), "Synthesis of substituted 2-hydroxyaryl aldehydes by the microwave-induced Reimer-Tiemann reaction", *Mendeleev Commun.*, **17**, p.51.
- [8] Nguyễn Quang Trung, Đỗ Thị Ngọc Trúc, Nguyễn Văn Tuyền, Nguyễn Quốc Tuấn (2013), "Nghiên cứu tổng hợp hiệu quả *N,N'*-bis(salicyliden)-1,2-phenylen diimin", *Tạp chí Hóa học*, **51(6ABC)**, tr.356-359.

Đóng góp vào việc phát triển quy trình phân tích pentaclophenol trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS)

Nguyễn Thị Quỳnh, Nguyễn Thúy Ngọc*, Phạm Hùng Việt

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 22/10/2018; ngày chuyển phản biện 25/10/2018; ngày nhận phản biện 26/11/2018; ngày chấp nhận đăng 30/11/2018

Tóm tắt:

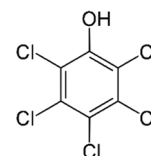
Pentaclophenol (PCP) đã từng được dùng phổ biến làm thuốc diệt cỏ, chất khử trùng, chất chống mối mọt. PCP độc với con người, có thể gây ung thư và đã bị hạn chế từ những năm 1980, nhưng PCP vẫn còn tồn tại rộng rãi trong môi trường. Nghiên cứu này tiến hành khảo sát quy trình phân tích PCP trong thức ăn chăn nuôi trên thiết bị LC-MS/MS. PCP được chiết bằng phương pháp QuEChERS sử dụng dung môi chiết là axetonitril cho hiệu suất cao nhất so với dung môi chiết là nước và metanol. Dịch chiết được phân tích bằng sắc ký lỏng 2 lần khối phổ với chế độ ion hóa âm. Hiệu suất thu hồi PCP trong nền thức ăn chăn nuôi đạt 91% tại giới hạn phát hiện của PCP trong mẫu là 0,33 ng/g và giới hạn định lượng là 1,1 ng/g, sai số phép đo CV% là 6,1. Áp dụng quy trình phân tích được khảo sát vào phân tích 28 mẫu thức ăn chăn nuôi thu thập ngoài thị trường và hàm lượng PCP đều nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp.

Từ khóa: LC-MS/MS, Pentaclophenol, QuEChERS, thức ăn chăn nuôi.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu chung

Pentaclophenol (PCP) là hợp chất phenol được clo hóa, có công thức phân tử là C_6HCl_5O (hình 1). PCP tinh khiết tồn tại dưới dạng tinh thể không màu hoặc màu trắng [1]. PCP từng được sử dụng làm thuốc diệt cỏ, chất khử trùng và tác nhân kháng khuẩn. Trước đây, PCP thường được thêm vào chất kết dính, sơn, lớp phủ giấy, hộp chứa đựng, đặc biệt là thực phẩm và cũng được sử dụng trong da giày, sản xuất giấy [2]. Tuy nhiên, từ những năm 1980, do phát hiện một số ảnh hưởng xấu đến động vật và con người, PCP đã bị hạn chế sử dụng [3]. PCP gây ức chế tổng hợp ATP và amino axit tự do, phá vỡ sự trao đổi chất của sinh vật và ảnh hưởng đến khả năng sinh sản của một số động vật không xương sống [3]. PCP độc đối với con người khi tiếp xúc qua đường ăn uống và hô hấp. Hít phải PCP gây ảnh hưởng đến thần kinh, máu, gan và gây kích ứng mắt. Tiếp xúc với PCP trong thời gian dài gây tác động lên đường hô hấp, máu, thận, gan, hệ miễn dịch, mắt, mũi và da. Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ (EPA) đã phân loại pentaclophenol vào nhóm B2, chất có thể gây ung thư ở người [1, 3].



Hình 1. Công thức cấu tạo của pentaclophenol.

Hiện nay, thức ăn chăn nuôi phần lớn đều dùng các loại cám đóng gói sẵn với nhiều chất phụ gia và chất bảo quản, chống nấm mốc thay cho các loại thức ăn có nguồn gốc từ thiên nhiên như thóc, cám gạo hay rau trước đây. Thức ăn chăn nuôi được xem là nguồn gốc chính gây ô nhiễm thực phẩm có nguồn gốc từ động vật [4]. Thực phẩm bị ô nhiễm các chất hóa học ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của con người, các chất này sẽ bị tích lũy liên tục qua chuỗi thức ăn và đi vào cơ thể qua đường ăn uống. PCP là một chất gây ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong môi trường được công bố trong Công ước Stockholm [5]. Nhiều nghiên cứu đã tìm thấy PCP ở nước mặt, nước ngầm và trong đất [6]. Nghiên cứu trong trầm tích nước ngọt và sữa mẹ được thu thập từ châu thổ sông Châu Giang, Trung Quốc, PCP với hàm lượng trung bình trong trầm tích sông là 7,93 ng/g, trong sữa mẹ là 2,15 ng/g [7]. Sử dụng PCP sẽ làm chúng tồn tại trong môi

*Tác giả liên hệ: Tel: 0917655657; Email: ngthngoc@yahoo.com

Contribution to the development of analysis methods of pentachlorophenol in animal feeding stuffs by liquid chromatography hyphenated with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

Thi Quynh Nguyen, Thuy Ngoc Nguyen*,
Hung Viet Pham

University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 22 October 2018; accepted 30 November 2018

Abstract:

Pentachlorophenol (PCP) was popularly used as herbicides, disinfectants and protectors from wood-eaters and white ants. PCP is a toxic substance that might cause cancer in humans. Although it has been restricted since 1980, the PCP is still existing in the environment widely. The research was implemented to investigate the optimal conditions for analytical methods of PCP in animal feeding stuffs on LC-MS/MS equipment. PCP was extracted by the QuEChERS method using acetonitrile with a high extraction efficiency in comparison with methanol and water solvents. The final extract was analysed by liquid chromatography coupled to double mass spectrometry which was operated in the negative electro-spray ionisation mode. The recovery of PCP in animal feeding stuffs was 91% at the PCP levels for the detection limit of 0.33 ng/g and the quantification limit of 1.1 ng/g with a coefficient variation of 6.1%. This study applied the optimal analytical method to analyse 28 feeding stuff samples collected in the market and results showed that PCP concentrations of all samples were below the detection limit.

Keywords: animal feeding stuffs, LC-MS/MS, Pentachlorophenol, QuEChERS.

Classification number: 1.4

trường, thực phẩm và cuối cùng là tích lũy trong cơ thể con người. Do đó, việc kiểm soát sự có mặt của PCP trong thức ăn chăn nuôi và thực phẩm là thực sự cần thiết.

Hiện tại, Việt Nam chưa có phương pháp tiêu chuẩn nào để phân tích PCP trong thực phẩm cũng như thức ăn chăn nuôi. Nghiên cứu này tiến hành khảo sát quy trình phân tích PCP trên thiết bị sắc ký lỏng hai lần khối phổ (LC-MS/MS) cho nền mẫu thức ăn chăn nuôi và áp dụng quy trình phân tích một số thức ăn cho lợn, gà, cá, chó, mèo... đang được bán trên thị trường.

Thực nghiệm

Hóa chất, thiết bị

Tất cả các dung môi và hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều có độ tinh khiết phù hợp cho việc phân tích trên thiết bị LC-MS/MS như axetonitril, metanol, nước deion, muối magê sulphat, muối natri clorua, axit fomic, ammoni formate. Chất chuẩn pentachlorophenol (PCP, độ tinh khiết 95%), chất nội chuẩn pentachlorophenol -¹³C₆ (100 ng/μl) của hãng Cambridge Isotope Laboratories (CIL), Mỹ.

Mẫu sau khi xử lý được phân tích trên thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ LC-MS/MS 8040 của hãng Shimadzu, Nhật Bản.

Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Mẫu thức ăn chăn nuôi (28 mẫu) bao gồm cám cho lợn, gà, chim, cá và thức ăn cho chó và mèo được mua ngẫu nhiên ở các chợ trên địa bàn Hà Nội. Mẫu mua về được nghiền nhỏ bằng cối sứ, sau đó trộn đều. Các dụng cụ trước khi sử dụng được rửa sạch, tráng bằng nước deion, axeton và metanol. Mẫu sau khi nghiền nhỏ được bảo quản lạnh ở nhiệt độ -18°C chờ phân tích. Mẫu dùng để khảo sát quy trình được chọn là thức ăn cho lợn. Thức ăn cho lợn là loại hỗn hợp của nhiều thành phần dinh dưỡng bao gồm cám, bột ngô, chất đạm từ bột cá, bột đậu, khoáng chất... khá đại diện cho thức ăn chăn nuôi.

Xử lý mẫu

Áp dụng phương pháp QuEChERS cho xử lý mẫu thức ăn chăn nuôi. Cân mẫu 2,5 g (±0,10 g) cho vào ống chiết polypropylene (PP) chia vạch có nắp 50 ml. Thêm 20 μl dung dịch chất nội chuẩn ¹³C₆-PCP nồng độ 1 ng/μl và thêm 7,5 ml nước deion rồi để yên trong 1 giờ. Sau đó, thêm 10 ml dung môi chiết lắc trong 1 phút. Tiếp đến, thêm muối 4 g magê sulphate và 1 g natri clorua vào ống PP và lắc đều bằng thiết bị lắc rung vortex trong 1 phút. Cuối cùng dung dịch được ly tâm trong 5 phút với tốc độ 1500 vòng/phút. Lọc dung dịch hữu cơ ở phía trên được hút ra 1 ml và cho vào ống PP chia vạch 15 ml. Mẫu được cô cạn gần hết bằng khí nitơ và định mức trở lại 1 ml bằng dung môi chiết. Mẫu được lắc vortex trong 30 giây và lọc qua màng lọc nylon kích thước lỗ 0,2 μm và chuyển sang lọ bơm mẫu cho sắc ký lỏng.

Phân tích LC/MS-MS

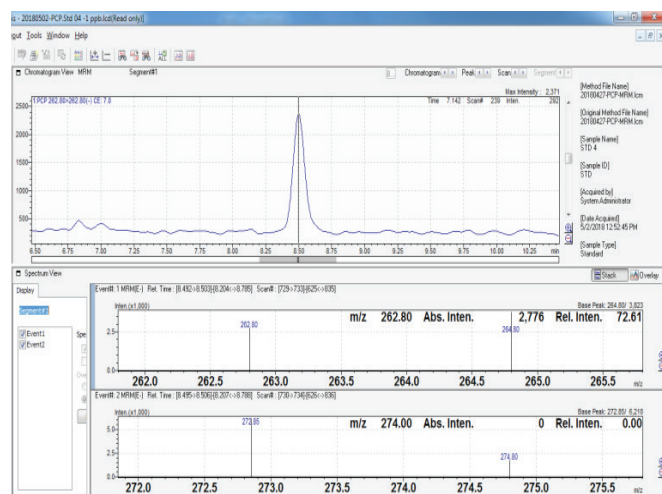
Mẫu thức ăn chăn nuôi sau khi xử lý được xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ LC-MS/MS 8040, Shimadzu, Nhật Bản. 2 μ l dịch chiết được bơm vào thiết bị với cột Poroshell 120-EC18 (Agilent, Mỹ) (2,1 mm I.D. $\times$ 150 mm $\times$ 2,7 μ m), tiền cột Zorbax Eclipse Plus - C18 (2,1 $\times$ 12,5 mm $\times$ 5 μ m) với kênh A là hỗn hợp gồm 1 ml dung dịch muối ammonium (1M), định mức đến 1000 ml bằng nước deion và 20 μ l axit formic. Kênh B là hỗn hợp gồm 1 ml dung dịch muối ammonium (1M), 50 ml nước deion, định mức đến 1000 ml bằng metanol và 20 μ l axit formic. Tốc độ dòng 300 μ l/phút, chương trình dung môi bắt đầu với 45% pha động B (0÷1 phút) tăng dần đến 92% pha động B (4÷9 phút) trước khi giảm về 45% pha động B (9,5÷16 phút), nhiệt độ cột tách được duy trì ở 40°C. PCP được ion hóa nhờ kỹ thuật ion hóa phun điện tích (ESI) với chế độ âm tại thế 3,5 kV. Tốc độ khí phun sương 3 l N₂/phút; tốc độ khí làm khô 15 l N₂/phút; nhiệt độ thanh dẫn ion (DL) 250°C và áp suất khí buồng va chạm ion (CID) 230 kPa Argon. Thông số MS/MS cho PCP và PCP-¹³C₆ được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số MS/MS cho phân tích pentaclophenol.

Tên chất	Ký hiệu	MRM định lượng (m/z)	MRM định tính (m/z)	Thế Q1 (V)	Thế CE (V)	Thế Q3 (V)
Pentaclophenol	PCP	262,8	264,8	30	7	15
Pentaclophenol-C13	PCP- ¹³ C ₆	272,85	274,8	30	7	15

MRM (multiple reaction monitoring): chế độ quan trắc phổ khối 2 lần.

Đường chuẩn được lập 7 điểm theo phương pháp nội chuẩn, nồng độ PCP từ 0÷40 ng/ml, nồng độ chất nội chuẩn ¹³C₆-PCP: 20 ng/ml, hệ số tương quan của đường chuẩn thu được là rất tốt R²>0,999 (hình 2).



Hình 2. Sắc đồ chuẩn PCP (1 ng/ml) và đường chuẩn.

Kết quả nghiên cứu

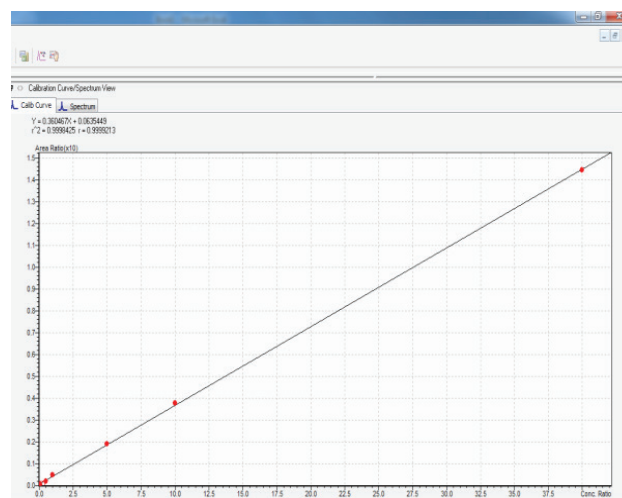
Khảo sát dung môi chiết mẫu

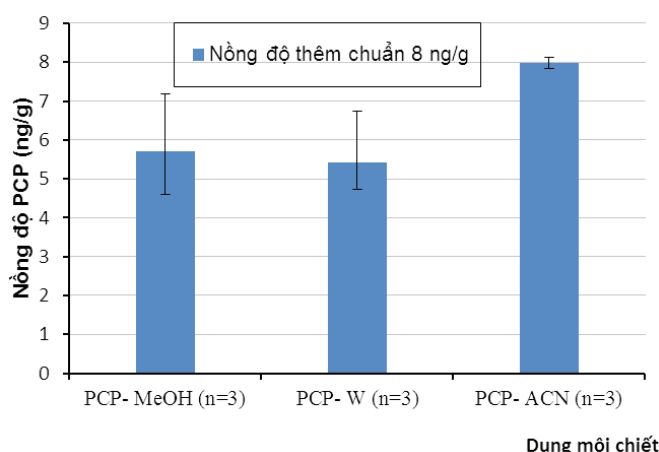
Cân mẫu thức ăn chăn nuôi lợn cho vào 10 ống chiết polypropylene (PP) 50 ml có chia vạch và nắp, mỗi ống khoảng 2,5 g mẫu. Thêm 20 μ l ¹³C₆-PCP dung dịch làm việc 1 ng/ μ l và thêm 7,5 ml nước deion rồi để yên trong 1 giờ. Vì pentaclophenol là chất phân cực và phương pháp phân tích lựa chọn là sắc ký lỏng khối phổ nên chúng tôi lựa chọn các dung môi phân cực như axetonitril, metanol và nước để khảo sát. Thêm mỗi loại dung môi chiết vào 3 ống chiết PP với thể tích mỗi ống 10 ml, và lắc trong 1 phút. Thực hiện các bước chiết tiếp theo như trong quy trình xử lý mẫu ở trên. Hàm lượng PCP trong mẫu thức ăn chăn nuôi cho lợn với dung môi chiết được thể hiện trong hình 3. Với dung môi chiết là axetonitril kết quả thu được cho hiệu suất và độ lặp tốt nhất trong cả 3 dung môi chiết. Điều này có thể giải thích là do nước và metanol là các dung môi rất phân cực, trong khi đó axetonitril là dung môi phân cực trung bình, có thể hòa trộn với nước và nhiều dung môi hữu cơ. Axetonitril có thể phân tách nhiều hợp chất ion và chất phân cực vừa, do đó nó có khả năng chiết tách PCP tốt hơn nước và metanol.

Trên cơ sở khảo sát 3 loại dung môi chiết, chúng tôi lựa chọn dung môi axetonitril làm dung môi chiết hợp chất PCP. Dung dịch chuẩn PCP được thêm vào nền mẫu thức ăn chăn nuôi cho lợn. Tiến hành xử lý 5 lần mẫu lặp để xác định hiệu suất thu hồi, độ lặp của phương pháp tại một số nồng độ khác nhau.

Giới hạn phát hiện của thiết bị

Bơm lặp lại 7 lần dung dịch chuẩn nồng độ 0,5 ng/ml với các điều kiện phân tích LC-MS/MS. Giới hạn phát hiện





Hình 3. Hàm lượng PCP trong mẫu thức ăn chăn nuôi với dung môi chiết là methanol (MeOH), nước (W) và axetonenitrile (ACN).

(LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị được tính 3 và 10 lần độ lệch chuẩn kết quả của các lần bơm. Bảng 2 trình bày kết quả giới hạn phát hiện của thiết bị LOD là 0,035 ng/ml và giới hạn định lượng LOQ của thiết bị là 0,115 ng/ml.

Bảng 2. Xác định giới hạn phát hiện của thiết bị.

Tên mẫu	Diện tích (A_{PCP})	Diện tích (A_{IS})	A_{PCP}/A_{IS}
PCP.Std 03-0,5 ppb007.lcd	6,048	30,814	0,196
PCP.Std 03-0,5 ppb006.lcd	6,325	30,758	0,206
PCP.Std 03-0,5 ppb005.lcd	6,189	31,298	0,198
PCP.Std 03-0,5 ppb004.lcd	6,223	31,914	0,195
PCP.Std 03-0,5 ppb003.lcd	6,210	30,329	0,205
PCP.Std 03-0,5 ppb002.lcd	6,270	30,333	0,207
PCP.Std 03-0,5 ppb001.lcd	6,341	30,912	0,205
Trung bình			0,202
Độ lệch chuẩn (SD)			0,005
Độ lệch chuẩn - SD (ng/ml)			0,012
LOD (3SD) (ng/ml)			0,035
LOQ (10SD) (ng/ml)			0,115

Hiệu suất thu hồi, độ lặp lại, MDL

Dựa trên nồng độ LOQ của thiết bị, kết quả khảo sát dung môi chiết, hiệu suất thu hồi, độ lặp lại và giới hạn phân tích của thiết bị được thực hiện trên nền 5 mẫu thức ăn cho lợn được thêm chuẩn 50 μ l nồng độ 100 ppb và 20 μ l IS nồng độ 1 ppm. Mẫu trắng là mẫu thức ăn chỉ thêm chất nội chuẩn IS. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) là 0,33 ng/g mẫu với sai số CV 6,1%. Hiệu suất thu hồi được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất thu hồi, độ lặp lại và MDL.

	Nồng độ trong dịch chiết (ng/ml)	Khối lượng mẫu (g)	Nồng độ trong mẫu (ng/g)	Hiệu suất H (%)
PCP- MDL-01.lcd	0,409	2,50	1,64	81,8
PCP- MDL-02.lcd	0,446	2,51	1,78	89,2
PCP- MDL-03.lcd	0,459	2,51	1,83	91,8
PCP- MDL-04.lcd	0,464	2,50	1,86	92,8
PCP- MDL-05.lcd	0,485	2,51	1,93	97,0
Trung bình			1,81	90,5
Độ lệch chuẩn (SD)			0,11	
MDL (3SD) (ng/g)			0,33	
CV(%)			6,1	

Từ giới hạn phát hiện của phương pháp là 0,33 ng/g mẫu, chúng tôi kiểm tra lại độ lặp lại, hiệu suất thu hồi của nền mẫu với nồng độ PCP trong mẫu cỡ 40 ng/g mẫu. Mẫu thức ăn cho lợn được thêm 100 μ l dung dịch chuẩn PCP nồng độ 1 ppm và 20 μ l IS nồng độ 1 ppm. Thực hiện toàn bộ quy trình xử lý mẫu với 5 mẫu lặp và một nền mẫu thức ăn không được thêm chuẩn. Hiệu suất thu hồi thu được dao động từ 89 đến 96% với sai số CV 2,7%.

Phân tích mẫu thực tế

Mẫu thức ăn chăn nuôi được mua ngoài thị trường bao gồm thức ăn cho chim (8 mẫu), cá (4 mẫu), lợn (7 mẫu), gà (5 mẫu), chó (2 mẫu) và mèo (2 mẫu). Trong số đó, 22 loại thức ăn chăn nuôi được sản xuất tại Việt Nam và 6 loại thức ăn chăn nuôi được sản xuất tại Thái Lan. Áp dụng quy trình phân tích chiết mẫu bằng phương pháp QuEChERS với dung môi axetonitril và định tính, định lượng trên thiết bị LC-MS/MS. Tất cả các mẫu đều không phát hiện thấy pentaclophenol. Điều này chứng tỏ pentaclophenol không được sử dụng để chống mối mọt cho các sản phẩm như cám, gạo, ngũ cốc... hoặc không có sự phơi nhiễm từ các bao bì đóng gói.

Kết luận

Qua khảo sát quy trình phân tích pentaclophenol trong thức ăn chăn nuôi sử dụng quy trình xử lý mẫu bằng phương pháp QuEChERS với dung môi axetonitril và định lượng trên thiết bị sắc ký lỏng 2 lần khối phổ, cho hiệu suất thu hồi 90,5%, độ lệch CV 6,1% và giới hạn phát hiện 0,33 ng/g mẫu khô. Quy trình tương đối đơn giản, thuận tiện cho việc kiểm tra chính xác nồng độ pentaclophenol có trong mẫu thức ăn chăn nuôi nói chung và giới hạn phát hiện của phương pháp thấp hơn nhiều tiêu chuẩn cho phép của Ủy ban châu Âu (EC No. 396/2005) đối với dư lượng thuốc bảo vệ thực vật

trong thức ăn của con người và vật nuôi là 0,01 mg/kg [8]. PCP không được phát hiện thấy trong 28 mẫu thức ăn cho gia súc và vật nuôi tại Hà Nội, tuy nhiên cần có những khảo sát trên diện rộng hơn để có những đánh giá đầy đủ sự có mặt PCP trong thức ăn chăn nuôi hay không.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin cảm ơn Trường Đại học và Nghiên cứu Rikilt Wageningen (Hà Lan) đã cung cấp chất chuẩn và mẫu kiểm tra cho nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] UnitedStates Environmental Protection Agency, *Consumer Factsheet on: Pentachlorophenol*.
- [2] Daniel Carrizoa, Joan O. Grimalta, Nuria Ribas-Fitob, Maties Torrentc, Jordi Sunyerb (2008), "Pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, and pentachlorophenol in children's serum from industrial and rural populations after restricted use", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **71**, pp.260-266.
- [3] R. Bettinetti, et al. (2018), "The European water-based environmental quality standard for pentachlorophenol is NOT

protective of benthic organisms", *Science of the Total Environment*, **613-614**, pp.39-45.

- [4] Jadwiga Piskorska, Pliszczynska, PawelStrucinski, SzczepanMikolajczyk, SebastianMaszewski, JaroslawRachubik, MarekPajurek (2016), "Pentachlorophenol from an old henhouse as a dioxin source in eggs and related human exposure", *Environmental Pollution*, **208**, pp.404-412.
- [5] F. El Ghissassi, Y. Grosse, N. Guha, K.Z. Guyton, D. Loomis, H. Mattock, A. Shapiro, K. Straif (2016), "Carcinogenicity of pentachlorophenol and some related compounds", *The Lancet Oncology*, **17**, pp.1637-1638.
- [6] Chiu-Jung Liao, Tay-Lung Chung, Wen-Liang Chen, Shu-Lung Kuo (2007), "Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265**, pp.189-194.
- [7] H.C. Hong, H.Y. Zhou, T.G. Luan, C.Y. Lan (2005), "Residue of pentachlorophenol in freshwater sediments and human breast milk collected from the Pearl River Delta, China", *Environment International*, **31**, pp.643-649.
- [8] http://publications.europa.eu/resource/cellar/2d8be373-594c-4e6b-8094-807740c3c2ad.0005.02/DOC_4.

Nghiên cứu quá trình phân hủy kỵ khí chất thải chăn nuôi lợn và rác hữu cơ trong sinh hoạt nông thôn để sinh khí mê-tan và phân hữu cơ

Đỗ Quang Trung^{1*}, Đoàn Văn Hưởng¹, Bùi Duy Cam¹, Nguyễn Thị Nhân¹,
Nguyễn Quang Minh², Chu Xuân Quang³

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Hải Phòng

³Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 13/11/2018; ngày chuyển phản biện 16/11/2018; ngày nhận phản biện 13/12/2018; ngày chấp nhận đăng 17/12/2018

Tóm tắt:

Rác thải hữu cơ sinh hoạt được phối trộn vào chất thải chăn nuôi lợn trong một thiết bị phân hủy kỵ khí theo tỷ lệ xác định. Ba dãy thí nghiệm TN1, TN2, TN3 được thiết lập với tỷ lệ chất thải chăn nuôi lợn:rác thải hữu cơ lần lượt là 100:0; 90:10 và 85:15. Kết quả thu được sau 25 ngày theo dõi cho thấy, hiệu suất loại bỏ CODs đạt 61,77-69,93%, cao hơn so với CODt 53,73-60,30%; thể tích khí sinh ra trong các thí nghiệm lần lượt là 107,31 ml/gCODt trong TN1; 107,24 ml/gCODt trong TN2 và 108,40 ml/gCODt trong TN3. Khí sinh học sau khi xử lý loại bỏ CO₂, hàm lượng khí CH₄ tăng từ 64-65% lên 81-90%; hàm lượng khí H₂S đáp ứng tiêu chuẩn sử dụng cho đun nấu (1.000 ppm). Sản phẩm thu được từ quá trình ủ bùn sau biogas kết hợp với rác thải hữu cơ có thành phần tương đương với phân hữu cơ vì sinh được quy định trong TCVN7185:2002.

Từ khóa: chất thải chăn nuôi, phân hữu cơ, rác thải hữu cơ.

Chỉ số phân loại: 1.7

Tổng quan

Chất thải chăn nuôi lợn là hỗn hợp bao gồm phân, thức ăn thừa, nước tiểu, nước rửa chuồng trại... Đây là loại chất thải đặc trưng, biến động rất lớn và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như quy mô chăn nuôi, giống, độ tuổi vật nuôi, chế độ ăn uống, nhiệt độ, độ ẩm trong chuồng, cách vệ sinh chuồng trại... Theo tác giả Vũ Đình Tôn và cộng sự, lượng phân thải ra hàng ngày bằng 6-8% trọng lượng lợn [1]. Quy trình xử lý chất thải chăn nuôi lợn phổ biến hiện nay là chất thải chăn nuôi được đưa vào hồ kỵ khí có phủ bạt hoặc hầm biogas, qua ao/hồ sinh học sau đó xả trực tiếp ra kênh mương. Mặc dù hầu hết các trang trại đều đã áp dụng một hoặc một vài phương pháp để xử lý chất thải, tuy nhiên, chất lượng nước thải sau xử lý đều chưa đạt tiêu chuẩn xả thải [2]. Bên cạnh đó, xử lý rác thải sinh hoạt khu vực nông thôn hiện nay cũng đang là vấn đề thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học, nhà quản lý. Với đặc thù giàu các nguyên tố dinh dưỡng (N, P) của chất thải chăn nuôi lợn và giàu hợp chất hydrocacbon của rác thải sinh hoạt hữu cơ, việc kết hợp xử lý hai loại chất thải này trong một quá trình đồng phân hủy kỵ khí hứa hẹn những kết quả triển vọng.

Trên thế giới đã có một số nghiên cứu kết hợp xử lý hai

loại chất thải này. J. Jiménez và các cộng sự đã tối ưu hoá hoạt động của vi sinh vật sinh khí mê-tan trong quá trình đồng phân hủy kỵ khí ở nhiệt độ thường (mesophilic) và ưa nhiệt (thermophilic) của phân lợn và rơm rạ cho thấy, lượng khí mê-tan thu được tăng đáng kể [3]. Sheng Zhou và các cộng sự đã nghiên cứu về sự biến đổi của cộng đồng vi sinh vật trong quá trình phân hủy kỵ khí ưa nhiệt của phân lợn với tỷ lệ khác nhau của rơm rạ, kết quả thu được cho thấy các nhóm methanogenic của *Methanothermobacter* chiếm ưu thế trong tất cả các mẫu ở tỷ lệ C/N cao [4]. Ở Việt Nam, đồng phân hủy kỵ khí mới được áp dụng thử nghiệm một số mô hình xử lý bùn thải đô thị. Trong nghiên cứu của mình, Nguyễn Việt Anh và cộng sự đã nghiên cứu xử lý kết hợp bùn tự hoại và rác thải hữu cơ bằng phương pháp sinh học kỵ khí ở chế độ lên men nóng. Các kết quả cho thấy hiệu suất xử lý COD đạt khá cao (xấp xỉ 80%), tỷ lệ CH₄ trong khí biogas đạt từ 65-70% [5].

Thực nghiệm

Chuẩn bị nguyên vật liệu

Nguyên liệu cho hệ nghiên cứu đồng phân hủy kỵ khí:

- Chất thải chăn nuôi lợn được lấy tại hồ thu gom, trước

*Tác giả liên hệ: Email: doquangtrung@hus.edu.vn

A research into anaerobic digestion of pig farming waste and household organic waste in rural areas to produce methane and organic fertilizer

Quang Trung Do^{1*}, Van Huong Doan¹,
Duy Cam Bui¹, Thi Nham Nguyen¹,
Quang Minh Nguyen², Xuan Quang Chu³

¹University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Haiphong University

³National Center for Technological Progress,
Ministry of Science and Technology

Received 13 November 2018; accepted 17 December 2018

Abstract:

Household organic waste was mixed with pig farming waste in anaerobic digestion equipment at a specified rate. Three experimental series TN1, TN2, and TN3 were established with the ratio of pig farming waste:household organic waste 100:0, 90:10, and 85:15, respectively. The results obtained after 25 days of follow-up showed that the efficiency of COD removal was from 61.77 to 69.93%, higher than COD removal from 53.73 to 60.30%; the volume of gas generated in the experiment was respectively 107.31 ml/gCODt in TN1, 107.24 ml/gCODt in TN2 and 108.40 ml/gCODt in TN3. Biogas after the treatment of eliminating CO₂, CH₄ content increased from 64-65% to 81-90%; H₂S content met the standard for cooking (1,000 ppm). The products obtained from the post-biogas composting combined with household organic waste had the same composition as the microorganic organic fertilizer as specified in TCVN7185:2002.

Keywords: livestock waste, organic fertilizer, organic waste.

Classification number: 1.7

khi xả vào bể biogas tại trang trại nhà gia đình ông Đặng Viết Tới - thôn Lương Xá, xã Lam Điền, huyện Chương Mỹ, thành phố Hà Nội.

- Mẫu rác thải sinh hoạt hữu cơ được lấy tại trang trại nhà gia đình ông Đặng Viết Tới và bãi rác tập trung thôn Lương Xá, xã Lam Điền, huyện Chương Mỹ, thành phố Hà Nội.

Rác thải hữu cơ được xay nhỏ, lọc qua sàng kích thước mắt lưới 1 mm, sau đó trộn đồng thể với chất thải chăn nuôi lợn và nạp vào 2 pilot nghiên cứu có thể tích 1 m³ hoạt động đồng thời. Các chỉ tiêu đặc trưng trong quá trình nghiên cứu được xác định độc lập và lấy kết quả trung bình.



Hình 1. Mẫu rác thải hữu cơ sử dụng trong nghiên cứu.

Ba thí nghiệm được thiết lập bao gồm: TN 1: mẫu chất thải chăn nuôi lợn (CTCNL), TN 2: mẫu CTCNL + 10% chất thải sinh hoạt hữu cơ (CTSHHC), TN 3: mẫu CTCNL + 15% CTSHHC.

700 l mẫu mỗi loại được nạp vào hệ pilot thử nghiệm có dung tích 1.000 l. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 2 lần; các chỉ tiêu được xác định độc lập và lấy kết quả trung bình.

Nguyên liệu cho hệ xử lý khí sinh học:

Khí sinh học được trích trực tiếp từ hệ thống ống dẫn khí của trang trại, bơm vào pilot xử lý và kết nối với bếp đun tại trang trại. Thành phần trước và sau khi qua pilot được lấy định kỳ và xác định thành phần.

Nguyên liệu ủ phân compost:

Bùn thải sau quá trình phân huỷ kỵ khí được làm khô tự nhiên kết hợp với rác thải hữu cơ (độ ẩm 50-60%) được tiến hành ủ phân compost kết hợp với chế phẩm Sagi. Một số chỉ tiêu đặc trưng của sản phẩm được xác định bởi Viện Môi trường Nông nghiệp, Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam.

Phương pháp lấy mẫu, bảo quản và phân tích

- Mẫu CTCNL được lấy tại hố gom, vị trí sau chuồng nuôi và trước khi xả vào bể biogas của trang trại, được bảo quản và xử lý theo TCVN 6663-3:2008.

- Các chỉ tiêu COD, TP và NH₄⁺-N được xác định theo

SMEWW 5220B:2012, SMEWW 4500P.B&D:2012 và SMEWW 4500NH₃.B&F:2012 trong “Các phương pháp tiêu chuẩn phân tích nước và nước thải” (Mỹ) [6].

Thiết bị nghiên cứu

Thiết bị đồng phân huỷ kỵ khí:

Hệ nghiên cứu gồm 1 bể dung tích 1.000 l. Có cửa nạp mẫu phía trên; bơm khuấy tuần hoàn (hoạt động 30 phút/2 giờ); hệ thống ống lấy mẫu, khí sinh học; đồng hồ đo áp suất và lưu lượng kế. Khí sinh ra được đo định kỳ 1 lần/ngày trong 25 ngày.



Hình 2. Hệ nghiên cứu đồng phân huỷ kỵ khí.



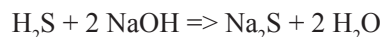
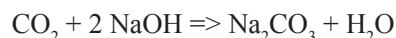
Hình 3. Hệ thống xử lý khí sinh học.

Thiết bị xử lý khí sinh học:

Hệ xử lý phức hợp loại bỏ khí CO₂ và H₂S như trong hình 3. Hệ xử lý bao gồm 2 cột hấp thụ dung tích 30 l chứa dung dịch hấp thụ NaOH và 1 cột hấp phụ chứa than hoạt tính biến tính bằng sắt kim loại và oxit sắt (III).

Khí biogas từ hệ thống chuyển hoá chất thải chăn nuôi sẽ

được sục lần lượt vào 2 cột hấp thụ chứa dung dịch NaOH. Ở đây CO₂ và H₂S sẽ bị giữ lại trong dung dịch do phản ứng:



Khí sau khi qua 2 cột hấp thụ bằng dung dịch sẽ được dẫn vào cột hấp phụ chứa than hoạt tính được biến tính với sắt (III) oxit. Ở đây lượng H₂S còn dư sẽ được hấp phụ trên than hoạt tính trước khi khí tiếp tục dẫn vào sử dụng.

Kết quả và thảo luận

Kết quả vận hành thiết bị đồng phân huỷ kỵ khí

Một số chỉ tiêu đặc trưng của mẫu trước và sau nghiên cứu:

Một số chỉ tiêu đặc trưng của mẫu trước và sau nghiên cứu được trình bày ở bảng 1. Có thể thấy, so với các mẫu còn lại, mẫu CTCNL (TN1) có hàm lượng các nguyên tố dinh dưỡng (N, P) lớn hơn, trong khi các chỉ tiêu khác như COD, TS, TSS lại thấp hơn so với hai mẫu còn lại. Sau khi phối trộn tỷ lệ COD:t:N trong TN1 là 21,6:1; trong khi ở các mẫu có phối trộn với chất thải hữu cơ có tỷ lệ tương ứng từ 48,2:1 (TN2) đến 58,4:1 (TN3), gần hơn so với tỷ lệ COD:N tối ưu 70:1 [6].

Bảng 1. Một số chỉ tiêu đặc trưng của mẫu nghiên cứu.

Trước nghiên cứu				
Chỉ tiêu		TN1	TN2	TN3
pH	—	6,6±0,1	6,8±0,1	6,8±0,1
CODt (mgO ₂ /l)		8.560±239	16.865±523	19.978±576
CODs (mgO ₂ /l)		3.550±167	6.751±211	8.171±250
TP (mg/l)		105,9±4,1	96,8±3,2	97,3±3,5
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)		327,6±1,8	290,5±1,6	285,2±1,8
TN (mg/l)		396,2±2,0	350,7±1,3	342,2±1,6
TS (g/l)		8,514±0,125	14,232±0,237	18,921±0,315
CODt:N		21,6	48,2	58,4
Sau 25 ngày vận hành				
Chỉ tiêu		TN1	TN2	TN3
pH		7,0±0,1	7,1±0,1	7,0±0,1
CODt		3.961±154	6.244±216	7.931±257
CODs		1.357±109	2.132±193	2.502±152
TP		102,1±2,1	92,7±1,2	94,8±2,2
NH ₄ ⁺ -N		247,5±1,5	182,0±1,1	184,0±1,8
TS		3,822±0,008	5,730±0,013	6,960±0,011
CODt/s: chemical oxygen demand total (nhu cầu oxy hoá hoá học); t: total (tổng); s: soluble (hoà tan)				

Sau 25 ngày vận hành, có thể thấy các giá trị COD có sự giảm đáng kể, trong đó hiệu suất loại bỏ CODs (từ 61,77 đến 69,93%), cao hơn so với CODt (từ 53,73 đến 60,30%).

Giá trị tổng photpho hầu như không thay đổi trước và sau quá trình thực nghiệm, trong khi nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ và giá trị TN có sự thay đổi khá rõ rệt. Tổng chất rắn (TS) cũng là thông số quan trọng đánh giá hoạt động của quá trình phân hủy kỵ khí đối với mỗi hệ nguyên liệu đầu vào nhất định, giá trị TS giảm càng nhiều thì hiệu quả của sự phân hủy kỵ khí càng lớn. Kết quả hiệu suất loại bỏ TS lần lượt ở TN1 là 55,11%; TN2 59,73% và TN3 63,21%. Kết quả này khá tương đồng với các giá trị COD ở trên và phù hợp với thể tích khí thu được từ các thí nghiệm.

Thể tích khí sinh học:

Khí biogas sinh ra trong quá trình lên men yếm khí bản chất là sự phân hủy các chất hữu cơ có trong mẫu nghiên cứu, do đó, nó liên quan mật thiết đến các giá trị COD, TS, TSS, TVS... trong nguyên liệu đầu vào. Quá trình theo dõi diễn biến thể tích khí sinh ra trong các thí nghiệm được ghi nhận trong bảng 2 và hình 4. Trong 2 ngày đầu tiên, nhóm nghiên cứu thực hiện căn chỉnh và kiểm tra độ kín của toàn bộ hệ thống nên thể tích khí sinh ra trong những ngày này không được ghi nhận.

Từ các số liệu thu được trong biểu đồ hình 4 và bảng 2, có thể thấy, quá trình sinh khí chia ra làm 3 giai đoạn rõ rệt: giai đoạn hình thành và phát triển hệ vi sinh vật (từ khi bắt đầu đến ngày thứ 8); tiếp theo là giai đoạn phát triển cực thịnh (từ ngày thứ 10 đến ngày thứ 14); cuối cùng là giai đoạn suy thoái từ sau ngày thứ 16.

Bảng 2. Thể tích khí sinh ra trong 25 ngày.

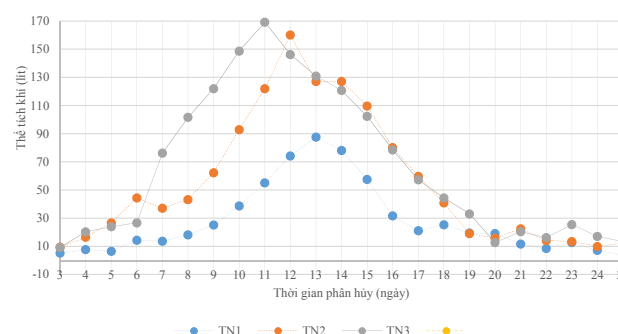
Đơn vị: l

Ngày	TN1	TN2	TN3	Ngày	TN1	TN2	TN3
3	5,25	9,52	9,16	15	57,54	109,64	102,34
4	7,71	16,52	20,35	16	31,62	80,10	78,58
5	6,53	26,69	23,96	17	21,12	59,76	57,21
6	14,42	44,46	26,69	18	25,27	40,83	44,46
7	13,65	37,04	76,23	19	19,52	19,05	33,06
8	18,21	43,218	101,64	20	19,06	15,82	12,69
9	25,23	62,30	121,98	21	11,69	22,47	20,51
10	38,66	92,82	148,66	22	8,54	14,09	16,19
11	55,07	121,98	169,20	23	12,72	13,44	25,41
12	74,24	160,10	146,20	24	7,14	9,94	17,10
13	87,57	127,05	130,92	25	3,72	12,25	13,32
14	78,12	127,09	120,79	Tổng	643	1.266	1.516

Kết quả thu được cũng cho thấy, mẫu chỉ có CTCNL (TN1) lượng khí sinh ra thấp nhất, giá trị trung bình đạt 643 l khí/700 l mẫu; tiếp đến là mẫu hỗn hợp TN2 đạt 1.266

l/700 l mẫu; mẫu TN3 có lượng khí sinh ra lớn nhất là 1.516 l/700 l mẫu.

Như vậy, thể tích khí sinh ra trong trong các thí nghiệm lần lượt là 107,31 ml/g CODt trong TN1; 107,24 ml/gCODt trong TN2 và 108,40 ml/gCODt trong TN3. Các kết quả thu được khá phù hợp với một số nghiên cứu khác về đồng phân hủy kỵ khí [7].



Hình 4. Biểu đồ lượng khí sinh ra trong quá trình phân hủy.

Đánh giá hiệu quả của hệ thiết bị loại bỏ khí CO_2 và H_2S trong khí biogas

Để đánh giá hiệu quả xử lý khí của thiết bị, chúng tôi lấy mẫu khí trước và sau khi đi qua thiết bị để phân tích thành phần CH_4 , CO_2 và H_2S , đồng thời sử dụng khí sau xử lý cho hoạt động đun nấu hàng ngày của trang trại. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 3.

Từ kết quả thu được cho thấy, thiết bị xử lý khí đã loại bỏ trên 60% lượng khí CO_2 trong khí sinh học, qua đó nâng tỷ lệ khí CH_4 từ 64-65 lên 81-90%. Điều này giúp cho bếp dễ dàng bắt cháy khi khởi động, đồng thời tăng nhiệt lượng và hiệu quả đun của khí. Bên cạnh đó, hàm lượng H_2S cũng giảm dưới mức cho phép, góp phần giảm mùi hôi và tăng tuổi thọ của dụng cụ đun nấu.

Bảng 3. Thành phần CH_4 và CO_2 trong mẫu khí biogas trước và sau xử lý.

	CH_4 (%V)		CO_2 (%V)		H_2S (ppm)	
	Đầu vào	Đầu ra	Đầu vào	Đầu ra	Đầu vào	Đầu ra
Sau 5 ngày	65,22	87,12	33,02	11,14	2.707	678
Sau 38 ngày	64,81	89,76	34,14	10,52	2.220	603
Sau 90 ngày	66,54	84,12	32,35	14,15	1.982	550
Sau 125 ngày	63,81	81,34	35,71	18,11	1.393	561

Qua theo dõi của nhóm nghiên cứu, thời gian sử dụng bếp đun nấu trung bình 1 ngày là 3 giờ; lưu lượng khí sử dụng đun nấu 25 l/phút; thể tích khí sử dụng (đi qua hệ xử lý) 1 ngày: $3 \times 60 \times 25 = 4.500 \text{ l} = 4,5 \text{ m}^3/\text{ngày}$, ngọn lửa màu xanh hoàn toàn không có mùi hôi như trước khi xử lý. Sau 4 tháng vận hành tại trang trại (xấp xỉ 540 m^3 khí), các

dụng cụ đun nấu và bếp không có dấu hiệu bị ăn mòn và muối

Ủ phân compost

Mẫu bùn được lấy từ bể sau biogas (200 l) và để ráo nước trong 2 tuần. 300 kg phụ phẩm nông nghiệp (lá bắp cải - lấy tại cánh đồng thôn Đại Từ; cây cỏ, rau muống dọn trang trại tại trang trại nhà ông Đặng Viết Tới) được phơi tái để giảm độ ẩm, cắt nhỏ (1-5 cm), trộn đều với bùn sau biogas (tổng thể tích xấp xỉ 1 m³) và 100 g chế phẩm sinh học Sagi. Độ ẩm của mẫu sau trộn là 70%. Kết quả theo dõi các chỉ số nhiệt độ, độ ẩm trong quá trình ủ được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Nhiệt độ và độ ẩm trong quá trình ủ phân compost.

Ngày thứ	1	6	10	14	17	21	32	40
Nhiệt độ (°C)	34±0,5	59±0,5	56±0,5	55±0,5	46±0,5	44±0,5	40±0,5	38±0,5
Độ ẩm (%)	70,0		62,3	59,7		56,9	55,6	55,3

Từ số liệu theo dõi nhiệt độ và độ ẩm có thể thấy, nhiệt độ tăng mạnh trong 6 ngày đầu. Đây là giai đoạn các vi sinh vật phát triển mạnh, do đó, cần phải đảo trộn 2 ngày/lần để tránh nhiệt độ tăng quá cao (trên 65°C) dẫn đến chết hệ vi sinh vật. Từ ngày thứ 10 đến ngày thứ 14 nhiệt độ tương đối ổn định, sau đó giảm dần đến ngày thứ 40 nhiệt độ gần như cân bằng với nhiệt độ môi trường.

Bảng 5. Một số chỉ tiêu đặc trưng của sản phẩm phân compost.

Chỉ tiêu đánh giá	Hàm lượng	TCVN7185:2002
Độ ẩm (%)	53-55	≤ 35
Tổng hữu cơ (OM)	43,55±2,35	≥ 22
Tổng cacbon hữu cơ (OC)	25,32±1,24	-
P ₂ O ₅	2,79±0,20	≥ 2,5
N tổng số	1,01±0,15	≥ 2,5
K ₂ O	1,08±0,12	≥ 1,5

Kết quả phân tích một số chỉ tiêu đặc trưng của phân compost trong bảng 5 cho thấy, mùn hữu cơ thu được từ xử lý bùn thải sau biogas của chất thải chăn nuôi lợn kết hợp hợp rác thải hữu cơ có chất lượng tốt, hàm lượng hữu cơ đạt trên 40%. Các nguyên tố dinh dưỡng (N, P, K) đạt và xấp xỉ đạt so với các chỉ tiêu kỹ thuật đối với phân hữu cơ vi sinh được quy định trong TCVN7185:2002.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thử nghiệm khả năng đồng phân huỷ kỵ khí chất thải chăn nuôi lợn kết hợp với rác thải hữu cơ khu vực nông thôn trên hệ pilot có dung tích 1 m³, đánh giá khả năng loại bỏ thành phần CO₂, H₂S trong khí sinh học từ quá trình lên men yếm khí và sử dụng bùn sau biogas kết hợp với phụ phẩm hữu cơ để ủ phân compost.

Kết quả bước đầu cho thấy, sau khi phối trộn 10-20% rác thải hữu cơ với chất thải chăn nuôi lợn cho hiệu quả sinh khí và loại bỏ một số chỉ tiêu đặc trưng trong chất thải (COD, TS) rất triển vọng. Khí sinh học sau khi xử lý loại bỏ CO₂, hàm lượng khí CH₄ tăng từ 64-65 lên 81-90%; hàm lượng khí H₂S đáp ứng tiêu chuẩn sử dụng cho đun nấu (1.000 ppm). Sản phẩm thu được từ quá trình ủ bùn sau biogas kết hợp với rác thải hữu cơ có thành phần tương đương với phân hữu cơ vi sinh được quy định trong TCVN7185:2002.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình khoa học và công nghệ ứng phó với biến đổi khí hậu, quản lý tài nguyên và môi trường giai đoạn 2016-2020 của Bộ Tài nguyên và Môi trường thông qua đề tài mã số BDKH.02/16-20. Nhóm nghiên cứu trân trọng cảm ơn gia đình ông Đặng Viết Tới - thôn Lương Xá, xã Lam Điền, huyện Chương Mỹ, thành phố Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi trong suốt thời gian thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vũ Đình Tôn, Lại Thị Cúc, Nguyễn Văn Duy (2008), “Đánh giá hiệu quả xử lý chất thải bằng bể biogas của một số trang trại chăn nuôi lợn vùng Đồng bằng sông Hồng”, *Tạp chí Khoa học và Phát triển*, **6(6)**, tr.556-561.
- [2] Trần Văn Tựa (2015), *Nghiên cứu và ứng dụng công nghệ tiên tiến phù hợp với điều kiện Việt Nam để xử lý ô nhiễm môi trường kết hợp với tận dụng chất thải của các trang trại chăn nuôi lợn*, Báo cáo đề tài KC 08.04/11-15, Viện Công nghệ Môi trường.
- [3] J. Jiménez, Y. Guardia-Puebla, M.E. Cisneros-Ortiz, J.M. Morgan-Sagastume, G. Guerra, A. Noyola (2015), “Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive”, *Chemical Engineering Journal*, **259**, pp.703-714.
- [4] Sheng Zhou, Marcell Nikolausz, Jining Zhang, Shohei Riya, Akihiko Terada, and Masaaki Hosomi (2016), “Variation of the microbial community in thermophilic anaerobic digestion of pig manure mixed with different ratios of rice straw”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **122(3)**, pp 334-340.
- [5] Nguyễn Việt Anh, Dương Thu Hằng, Thái Mạnh Hùng, Nguyễn Phương Thảo, M. Wagner, H. Yasui (2012), “Kết quả nghiên cứu xử lý kết hợp bùn bể tự hoại và rác hữu cơ bằng phương pháp sinh học kỵ khí ở chế độ lên men nóng”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **50(2B)**, tr.61-71.
- [6] APHA-AWWA (2012), *Standard Methods for the examination of water and wastewater (22nd Ed.)*, prepared & published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- [7] P. Sosnowski, A. Wiczorek, et al. (2003), “Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes”, *Advances in Environmental Research*, **7(3)**, pp.609-616.

Đánh giá độc tính của thuốc trừ sâu endosulfan đến sinh trưởng của *Daphnia magna*

Nguyễn Xuân Tòng^{1,2}, Trần Thị Thu Hương^{3*}

¹Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh

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

³Khoa Môi trường, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Ngày nhận bài 15/10/2018; ngày chuyển phản biện 25/10/2018; ngày nhận phản biện 26/11/2018; ngày chấp nhận đăng 30/11/2018

Tóm tắt:

Giáp xác *Daphnia magna* có nhiều đặc điểm nổi bật như dễ nhận biết và dễ kiểm soát với các chất chứa độc tố, phân bố rộng, sinh sản nhanh bằng hình thức trinh sản trong thời gian ngắn, nên nó được sử dụng trong nhiều nghiên cứu khoa học như một sinh vật mô hình chuẩn để thử nghiệm độc tính trong môi trường sinh thái thủy sinh. Nghiên cứu này nhằm đánh giá độc tính của thuốc trừ sâu endosulfan lên sinh trưởng của giáp xác *D. magna*. Thuốc trừ sâu endosulfan là hóa chất bảo vệ thực vật họ clo hữu cơ, một nhóm chất hữu cơ bền, có khả năng gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến hệ thần kinh, gây các tác động xấu cho nội tạng và gây nguy hiểm cho con người. Nồng độ endosulfan được lựa chọn trong nghiên cứu này dao động từ 0 (mẫu đối chứng) đến 0,5 µg/l. Sau 48h phơi nhiễm, tỷ lệ chết của *D. magna* cao nhất đạt 97% ở nồng độ 0,5 µg/l. Giá trị LC₅₀ ghi nhận tại thời điểm 48h là 0,129 µg/l.

Từ khóa: ảnh hưởng, *D. magna*, độc tính, endosulfan, tỷ lệ chết.

Chỉ số phân loại: 1.7

Mở đầu

Hóa chất bảo vệ thực vật họ clo hữu cơ (OCPs) là dạng hóa chất tự nhiên hoặc tổng hợp có khả năng làm rối loạn nội tiết, ức chế sinh trưởng và là những hợp chất khó phân hủy, tồn lưu lâu dài trong nước cũng như trong trầm tích, có khả năng tích lũy sinh học thông qua chuỗi thức ăn và tác động bất lợi đến sức khỏe con người và sinh vật [1]. OCPs bền vững trong môi trường và có thời gian bán phân hủy dài (từ 1-3 tháng tới 2-6 năm) [2], khi bị phân hủy OCPs có thể biến đổi thành những chất có độc tính cao hơn rất nhiều lần so với chất ban đầu. Mặt khác, các hợp chất OCPs ít tan trong nước, tan tốt trong mô mỡ của các loài động vật nên khi xâm nhập vào cơ thể chúng ít bị đào thải ra ngoài mà được tích lũy lại trong các mô dự trữ của sinh vật và có khả năng tác động đến hệ sinh thái, sức khỏe con người trong thời gian dài [1]. Endosulfan là hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm OCPs, gốc cyclodiene, có nguy cơ gây độc thần kinh. Chúng tồn tại ở dạng kem màu nâu đất, phản ứng dưới dạng tinh thể hoặc dạng “bông tuyết”, có mùi giống mùi của nhựa thông và không cháy [3]. Hàng năm, trên thế giới có khoảng 18.000 đến 20.000 tấn endosulfan đã được sản xuất, trong đó Ấn Độ sản xuất khoảng 10.000 tấn; Trung Quốc khoảng 5.000 tấn, còn lại là Israel, Brazil và Hàn Quốc [3]. Khi phơi nhiễm qua đường tiêu hóa với liều lượng là 260 mg/kg, endosulfan sẽ gây tử vong cho người. Trên thế giới,

các quốc gia đã cam kết ngừng sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật endosulfan và dự định chấm dứt hoàn toàn vào năm 2016 [3, 4]. Tuy nhiên, việc tiêu thụ thuốc trừ sâu cũng như phân bón tại Việt Nam đã và tiếp tục tăng lên đáng kể trong những thập kỷ qua cùng với việc phát triển và cơ khí hóa ngành nông nghiệp. Sản lượng và giá trị nhập khẩu thuốc trừ sâu qua đường tiểu ngạch đã tăng nhanh chóng, từ 6.500-9.000 tấn/năm (trong những năm 1981-1986) lên 100.000 tấn/năm (năm 2015) và giá trị nhập khẩu tăng từ 427 triệu USD (năm 2008) lên gần 700 triệu USD (năm 2015) [5].

Endosulfan có hai dạng đồng phân bao gồm α -endosulfan, β -endosulfan hoặc dẫn xuất endosulfan sulphate [2]. Dù tồn tại ở dạng nào, hóa chất này cũng rất độc đối với cơ thể sinh vật, chúng có thể gây độc mạn tính, cấp tính, ảnh hưởng tới sinh sản, làm dị dạng phôi bào... [6, 7]. Kết quả nghiên cứu của Palma và cộng sự (2009) về ảnh hưởng của endosulfan đến sinh trưởng và phát triển của giáp xác *D. magna* đã chỉ ra rằng, endosulfan làm giảm tỷ lệ con non và kích thước con mẹ, tăng tỷ lệ phôi dị dạng và tỷ lệ con đực ở tất cả các nồng độ thử nghiệm (từ 9,2 đến 458,7 mg/l) [7]. Khả năng sinh sản, sinh trưởng và tỷ lệ sống sót của con non mới sinh ra đã giảm đáng kể khi tiếp xúc với các nồng độ 0,12; 0,15; 0,20; 0,25 và 0,31 mg/l endosulfan sau 21 ngày thử nghiệm [8]. Rối loạn nội tiết của *D. magna* đã được ghi nhận trong nghiên cứu của Palma và cộng sự

*Tác giả liên hệ: Email: tranthithuong@humg.edu.vn; huonghum@gmail.com

The impact of endosulfan pesticide toxicity on the growth of *Daphnia magna*

Xuan Tong Nguyen^{1,2}, Thi Thu Huong Tran^{3*}

¹Institute for Environmental Science, Engineering and Management,
Industrial University of Ho Chi Minh City

²Graduate University of Science and Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology

³Faculty of Environmental, Ha noi University of Mining and Geology

Received 15 October 2018; accepted 30 November 2018

Abstract:

The crustacean *D. magna* is used in many scientific researches as a model organism for testing the toxicity in the aquatic environment because of its unique features such as easy to identify and easy to control toxic substances, wide distribution, and quick reproduction under the form of parthenogenesis in a short time. This study aims to assess how the toxicity of endosulfan pesticides affects the growth of *D. magna*. The pesticide endosulfan belongs to the group of organochlorinated pesticides (OCPs), a persistent organic substance group, which is capable of causing endocrine disruption, affecting the nervous system, causing adverse effects on the internal organs, and causing other dangers for human. The endosulfan concentrations which were selected in this research varied from 0 (control) to 0.5 µg/l to study. After a 48h exposure, the highest death rate of the *D. magna* was 97% at the concentration of 0.5 µg/l. The LC₅₀ value recorded at 48 hours was 0.129 µg/l.

Keywords: *Daphnia magna*, effect, endosulfan, mortality rate, toxicity.

Classification number: 1.7

(2009), kết quả nghiên cứu cho thấy cả hai loại thuốc trừ sâu atrazine và endosulfan sulphate đều làm tăng sự phát triển bất thường của phôi thai, cản trở quá trình lột xác và gián đoạn hệ thống ecdysteroids ở động vật giáp xác bằng cách điều khiển hormone 20-hydroxyecdysone [9]. Ở Việt Nam, endosulfan đã bị cấm sử dụng vào năm 2011, song nông dân vẫn sử dụng loại thuốc này một cách hết sức tùy tiện, thậm chí endosulfan còn được pha với các loại hóa chất bảo vệ thực vật khác nhằm tăng khả năng trừ sâu của thuốc [4, 5, 10, 11]. Đầu năm 2015, đoàn kiểm tra liên ngành Sở Nông nghiệp và Phát triển nông thôn Hà Nội đã kiểm tra, phát hiện và bắt giữ 41 chai loại 100 g/chai thuốc bảo vệ thực vật

đã bị cấm sử dụng là endosulfan tại xã Tiền Phong, huyện Mê Linh, Hà Nội [4]. Endosulfan được sử dụng với liều lượng thiodan 35ND phun 3 kg/ha, nông dân ở huyện Cờ Đỏ, Cần Thơ đã làm gia tăng hàm lượng endosulfan trong nước ruộng và nước kênh ngay sau khi phun (593 và 390 µg/l). Kết quả đã làm cho cá chết, thiệt hại nguồn lợi thủy sản tự nhiên trên đồng ruộng. Mặc dù dư lượng endosulfan trong hạt lúa (biến động từ 9-18 µg/kg) còn rất thấp so với tiêu chuẩn môi trường nhưng vẫn cao hơn 2-3 lần ngưỡng tối thiểu có nguy cơ gây hại cho con người [12].

D. magna (hay còn gọi là rận nước, bọ nước) là loài giáp xác nước ngọt thuộc họ Cladocera. Chúng phân bố rộng với nhiều loài khác nhau như: *D. lumholtzi*, *D. cornuta*... có cấu tạo cơ thể hình bầu dục, có vỏ giáp bọc ngoài, phân đốt cơ thể không rõ ràng. *D. magna* có thể ăn nhiều loại thức ăn khác nhau nhưng chủ yếu là các loại tảo đơn bào tươi, vi khuẩn, nấm men... [13, 14]. *D. magna* sinh sản theo kiểu trinh sản (con mẹ chỉ đẻ ra con cái), thời gian phát triển tương đối nhanh chỉ từ 7 đến 8 ngày và phát triển tốt nhất ở 21±1°C. Do đặc điểm sinh sản vô tính nên khi gặp điều kiện bất lợi sẽ xuất hiện trứng đen trong túi ấp và nở ra con đực. Cơ thể *D. magna* cũng có những thay đổi rõ rệt để phản ứng lại độc tố của môi trường, dễ dàng nhận biết và dễ kiểm soát nên nó được sử dụng trong nhiều nghiên cứu khoa học như một sinh vật mô hình chuẩn để thử nghiệm độc tính của môi trường nước [13, 14]. Ở Việt Nam, nghiên cứu độc tính của hóa chất bảo vệ thực vật đã được nhiều báo cáo đề cập, công bố, tuy nhiên ảnh hưởng độc tính của chúng đến môi trường sau khi sử dụng và đến sinh trưởng, phát triển của sinh vật phù du vẫn còn khá hạn chế. Vì vậy, nghiên cứu này được thực hiện để đánh giá độc tính của thuốc trừ sâu endosulfan đến khả năng sinh trưởng và phát triển của động vật phù du *D. magna*.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Thuốc trừ sâu endosulfan

Endosulfan tinh khiết 99% có nguồn gốc từ Merck, có khả năng tích tụ lâu trong tự nhiên, khó hòa tan nên được hòa tan trong dung môi không phân cực dimethylsulfoxide 4h trước khi thí nghiệm. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện với nồng độ endosulfan bổ sung là 0 (mẫu đối chứng) và 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 µg/l (mẫu thí nghiệm).

D. magna

Để *D. magna* thích nghi với môi trường dinh dưỡng và điều kiện nuôi cấy trong phòng thí nghiệm, *D. magna* thuần chủng thu nhận từ Phòng Độc học sinh thái - Đại học Lige (Bi) được nuôi trong môi trường M4 (ISO 6341:2012), điều kiện nuôi như sau: nhiệt độ khoảng 21±1°C, chu kỳ sáng/tối là 16:8 giờ với cường độ chiếu sáng từ 500-800 lux, không được vượt quá 1.000 lux để tránh sự phát triển của tảo [15].

Thức ăn cho *D. magna* là tảo lục *Chlorella vulgaris*. Môi trường và thức ăn được thay mới sau mỗi 2 ngày nuôi cấy trong vòng 01 tháng cho đến khi đủ số lượng *D. magna* cho thí nghiệm kiểm tra độc tính.

Thiết kế thí nghiệm

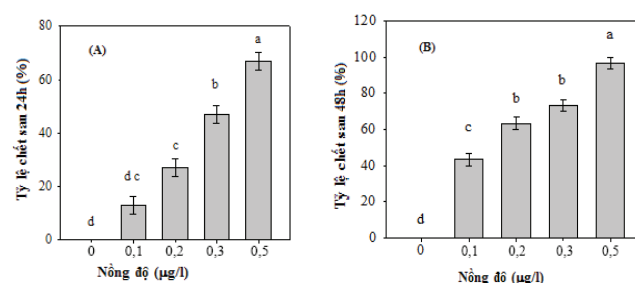
Độc tính của thuốc trừ sâu endosulfan ảnh hưởng đến sinh trưởng của *D. magna* được theo dõi ở thời điểm 24 và 48h. 10 cá thể *D. magna* con (≥ 1 ngày tuổi) được lựa chọn ngẫu nhiên cho mỗi thí nghiệm kiểm tra độc tính và nuôi riêng lẻ trong các đĩa 6 giếng SPL (Hàn Quốc). *D. magna* được phơi nhiễm với thuốc trừ sâu endosulfan ở 4 nồng độ khác nhau (0,1; 0,2; 0,3 và 0,5 $\mu\text{g/l}$) và với môi trường đối chứng (môi trường không chứa thuốc trừ sâu endosulfan). Độc tính của vật liệu đến *D. magna* được tính bằng tỷ lệ % số lượng con sống/chết sau 24 và 48h. Các mẫu đều được lặp lại 3 lần.

Ước tính giá trị LC_{50} tại thời điểm 24 và 48h của thuốc trừ sâu endosulfan bằng phương pháp Probit (Finney, 1971) sử dụng phần mềm Sigmaplot 12.5 và JMP 10.

Kết quả và thảo luận

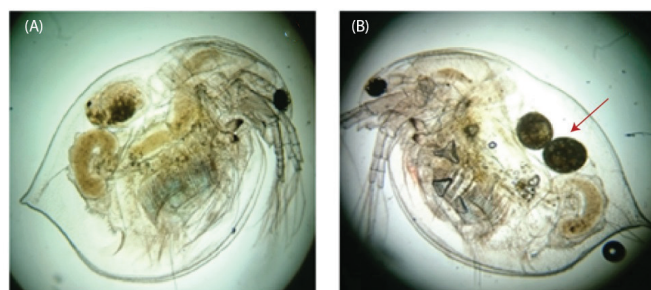
Ảnh hưởng của nồng độ endosulfan lên sinh trưởng và phát triển của *D. magna*

Quá trình sinh trưởng và phát triển của động vật phù du *D. magna* dưới tác động của các nồng độ thuốc trừ sâu endosulfan khác nhau được thể hiện trong hình 1. Độc tính của thuốc trừ sâu ở các nồng độ khác nhau ảnh hưởng đến sinh trưởng của *Daphnia* là khác nhau và ở các thời điểm khác nhau cũng khác nhau. *Daphnia* một ngày tuổi được phơi nhiễm với thuốc trừ sâu endosulfan từ 0 đến 0,5 $\mu\text{g/l}$. Sau 24 và 48h thử nghiệm cho thấy, ở các mẫu có bổ sung 0,1; 0,2; 0,3 và 0,5 $\mu\text{g/l}$ thuốc trừ sâu endosulfan hầu hết số cá thể *D. magna* đều có tỷ lệ sống thấp. Trong đó, nồng độ 0,5 $\mu\text{g/l}$ thể hiện độc tính mạnh nhất với tỷ lệ chết đạt 67% sau 24h phơi nhiễm. Ở nồng độ 0,1; 0,2 và 0,3 $\mu\text{g/l}$, tại thời điểm 24h số lượng cá thể chết thay đổi từ 13 đến 47% tổng số cá thể phơi nhiễm với thuốc trừ sâu. Tỷ lệ chết tăng lên xấp xỉ 97% sau 48h. So với mẫu đối chứng có tỷ lệ sống sót đạt 100% ở cả hai thời điểm phơi nhiễm trên hình 1 cho thấy, nồng độ thuốc trừ sâu endosulfan ảnh hưởng khác nhau đến *D. magna* và giới hạn gây chết tối thiểu của thuốc trừ sâu được ghi nhận có giá trị là 0,0023 và 0,028 $\mu\text{g/l}$ sau 24 và 48h thí nghiệm.



Hình 1. Biến động tỷ lệ chết của giáp xác *D. magna* sau 24 và 48h phơi nhiễm với 0; 0,1; 0,2; 0,3 và 0,5 $\mu\text{g/l}$ thuốc trừ sâu endosulfan: (A) Tại thời điểm 24h; (B) Tại thời điểm 48h (những nồng độ có cùng chữ cái không có sự khác biệt về ý nghĩa thống kê).

Hình thái cơ thể *D. magna* dưới tác động của endosulfan được thể hiện ở hình 2, những cá thể *D. magna* phơi nhiễm với hóa chất bảo vệ thực vật endosulfan (hình 2B) không còn khả năng sinh sản, có xu hướng dị dạng bào quan và nội tạng trong cơ thể, buồng trứng bị đen so với cá thể ở mẫu đối chứng (hình 2A, mẫu không bổ sung endosulfan).



Hình 2. Biến đổi hình thái giáp xác *D. magna* trước (A) và sau (B) 48h phơi nhiễm thuốc trừ sâu endosulfan ở nồng độ 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Biến dị cơ thể gây ảnh hưởng lớn đến sinh trưởng của *D. magna*, Fernández và cộng sự (1994) chứng minh rằng, endosulfan gây ra một loạt các tác dụng phụ ở *D. magna*, bao gồm giảm khả năng phát triển, giảm tỷ lệ sống và giảm tổng số con sinh ra bình thường/dị dạng, giảm thời gian sinh sản đầu tiên và giảm thời gian sống trung bình của con mẹ [16]. Mặc khác *D. magna* là một loại thức ăn ưa thích của cá và một số loài sinh vật thủy sinh, nếu cá ăn phải những cá thể đã bị phơi nhiễm hóa chất bảo vệ thực vật, chúng sẽ bị ảnh hưởng gián tiếp và gây ra những bất lợi đến an toàn thực phẩm của con người. Môi trường nuôi cấy chứa endosulfan cũng gây ức chế sinh trưởng của tảo là thức ăn chính của *D. magna*. Nghiên cứu của Hutber và cộng sự (1979) về sự tác động của hóa chất bảo vệ thực vật lên loại tảo lam đã được tiến hành, thí nghiệm được thực hiện dưới điều kiện tối ưu cho sự tăng trưởng quang tự dưỡng của tảo, kết quả tại nồng độ thấp nhất (0,01 đến 5 $\mu\text{g/l}$) của các loại hóa chất bảo vệ thực vật diuron, atrazine và paraquat cũng đã ghi nhận sự ức chế phát triển của tảo, gây chết và biến dị hình thái ban

đầu của tảo [17].

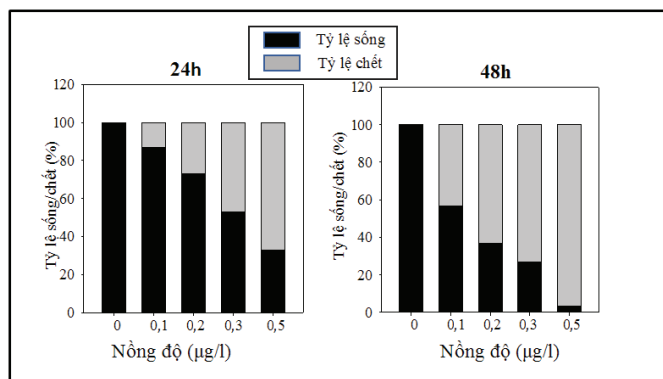
Hóa chất bảo vệ thực vật không chỉ gây ra ảnh hưởng cấp tính, mạn tính mà còn gây tác động cục bộ lên tất cả các bộ phận bị ảnh hưởng, tiềm ẩn nhiều yếu tố gây hại để lại nhiều hệ lụy về sau và khó có thể kiểm soát trong môi trường sinh thái thủy sinh. Theo Brausch và cộng sự (2011), độc tính của hóa chất bảo vệ thực vật pyrethroid (cyfluthrin) và thuốc diệt cỏ (diuron) đã khiến cho các thế hệ F1 *D. magna* yếu hơn và dễ mang các vi khuẩn gây bệnh vì được sinh ra từ cá thể mẹ F0 phơi nhiễm trước đó [18]. F1 *D. magna* cũng có kích thước cơ thể nhỏ hơn đáng kể so với F0, dẫn đến thời gian nuôi con đầu tiên dài hơn, ghi nhận sự tác động thứ cấp do stress sinh lý thể hiện qua sự thay đổi chiều dài cơ thể khi *D. magna* tiếp xúc với endosulfan [19].

Đánh giá độc tính của thuốc trừ sâu endosulfan đến sinh trưởng của giáp xác *D. magna*

Kết quả ước tính các nồng độ gây chết của *D. magna* trong bảng 1 và hình 3 thể hiện xu hướng tăng dần nguy cơ gây độc của hóa chất bảo vệ thực vật khi thời gian phơi nhiễm kéo dài.

Bảng 1. Ước tính giá trị LC_{50} của endosulfan tại các thời điểm 24 và 48h.

Tỷ lệ chết	Nồng độ endosulfan ($\mu\text{g/l}$)	
	24h	48h
LC_1	0,0023	0,028
LC_{10}	0,0058	0,375
LC_{20}	0,016	0,051
LC_{30}	0,044	0,070
LC_{40}	0,121	0,095
LC_{50}	0,332	0,129



Hình 3. Biến động tỷ lệ sống/chết của giáp xác *D. magna* sau 24 và 48h phơi nhiễm với hóa chất bảo vệ thực vật endosulfan ở các nồng độ 0; 0,1; 0,2; 0,3 và 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Kết quả này phù hợp với nhiều nghiên cứu đã công bố trước đây về ảnh hưởng của hóa chất bảo vệ thực vật trong môi trường nước đến sự phát triển của các loài động, thực vật thủy sinh. Giáp xác *D. magna* có khả năng thích ứng khác nhau với các hóa chất bảo vệ thực vật khác nhau. Giá trị LC_{50} ghi nhận tại hai thời điểm phơi nhiễm 24 và 48h lần lượt là 0,332 và 0,129 $\mu\text{g/l}$. Khả năng gây độc của hóa chất bảo vệ thực vật endosulfan và một số dạng tồn tại khác của hóa chất bảo vệ thực vật như DDE, Chlorpyrifos, Azinphos-methyl, Diazinon lên *D. magna* cho thấy, giá trị LC_{50} sau 48h của endosulfan thấp hơn so với giá trị ghi nhận được khi bổ sung pp'DDE là 5,08 $\mu\text{g/l}$ [20], của Azinphos-methyl là 1-1,62 $\mu\text{g/l}$, Chlorpyrifos là 0,46-0,72 $\mu\text{g/l}$ và Dizinon là 1,5-1,56 $\mu\text{g/l}$ [21]. Sự tích tụ của hóa chất bảo vệ thực vật trong môi trường có thể là một nguồn gây độc tiềm tàng cho khả năng sinh trưởng và tồn tại của các động, thực vật thủy sinh.

Khả năng gây độc cấp tính của endosulfan với một số loài động vật không xương sống thủy sinh cũng cho kết quả tương tự, các sinh vật không xương sống nhạy cảm nhất được đánh giá độc tính của endosulfan là tôm hồng với LC_{50} là 0,04 $\mu\text{g/l}$. Giá trị này được Schimmel và cộng sự (1977) thu được trong một nghiên cứu với một số loài sinh sống ở cửa sông và kết quả ghi nhận được cho thấy độ nhạy cao của tôm hồng với loại hóa chất này [22]. Một nghiên cứu khác của Krishnan và cộng sự (1989) cho thấy, ảnh hưởng độc cấp tính đối với một số loài sinh vật mô hình như *Daphnia* sp. ghi nhận giá trị LC_{50} từ 62 đến 740 $\mu\text{g/l}$; *Moina micrura* có LC_{50} là 16,2 $\mu\text{g/l}$ và nhạy cảm hơn so với loài *Daphnia* sau 48h tiếp xúc với endosulfan [23]. Điều này thể hiện khả năng gây độc khác nhau của endosulfan với các loài khác nhau là khác nhau. Bên cạnh sự khác nhau về độc tính của các độc tố môi trường, khả năng gây độc của hóa chất bảo vệ thực vật cũng có xu hướng phụ thuộc vào trọng lượng và kích thước của cá thể nghiên cứu. Những cá thể nhỏ hơn dễ bị ảnh hưởng khi phơi nhiễm với nồng độ thấp hơn [24]. Bên cạnh đó, những cá thể nhỏ thường có độ hô hấp và quá trình tuần hoàn trao đổi chất cao, làm cho lượng hóa chất bảo vệ thực vật mau đi vào cơ thể hơn những cá thể lớn [24].

Như vậy có thể thấy có một sự liên quan tuyến tính giữa khả năng sinh trưởng của đối tượng thử nghiệm với các dạng tồn tại và nồng độ của hóa chất bảo vệ thực vật bổ sung vào môi trường. Do đó, khi sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật nói chung và thuốc trừ sâu endosulfan nói riêng cần xem xét một cách cẩn thận tính an toàn của chúng nhằm giảm thiểu các tác động bất lợi đến sinh trưởng của các sinh vật và môi trường sinh thái của chúng.

Kết luận

Kết quả thử nghiệm độc tính cho thấy, thuốc trừ sâu endosulfan ảnh hưởng đến khả năng sinh trưởng và sống

sốt của *D. magna*. Với nồng độ endosulfan bổ sung là 0,1; 0,2; 0,3 và 0,5 µg/l sau 24 và 48h phơi nhiễm, hầu hết số cá thể *D. magna* đều không có khả năng sống sót. Ở nồng độ 0,1; 0,2 và 0,3 µg/l, số lượng *D. magna* sống sót cao hơn với tỷ lệ chết dao động từ 13 đến 47% sau 24h, trong khi đó ở nồng độ 0,5 µg/l tỷ lệ *D. magna* bị chết lên đến 97% sau 48h. Tỷ lệ sống sót ở mẫu đối chứng là 100% ở cả hai thời điểm thử nghiệm.

Từ số liệu thực nghiệm cho thấy, endosulfan có ảnh hưởng bất lợi đến sinh trưởng và phát triển của *D. magna*. Do đó, xuất phát từ việc sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật nói chung và endosulfan nói riêng, phải được xem xét một cách cẩn thận, tiến tới cấm sử dụng triệt để trong nông nghiệp hoặc phải đưa ra được những quy trình xử lý tồn dư hóa chất này trong môi trường nhằm hạn chế ảnh hưởng đến quá trình sinh trưởng và phát triển của các động vật thủy sinh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Thị Minh Huệ, Lê Trọng Dũng (2015), “Hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ trong nước và trầm tích tại trạm quan trắc môi trường biển Nha Trang trong 10 năm gần đây (2005-2014)”, *Tuyển tập Nghiên cứu biển*, **21(2)**, tr.80-87.
- [2] M. Herrmann (2003), “Endosulfan preliminary dossier”, *Proceedings of fourth Meeting of the United Nations Economic Commission for Europe Expert group on Persistent Organic Pollutants*, pp.59-61.
- [3] US Department of Health and Human Services (2015), *Toxicological Profile for Endosulfan*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [4] UNEP (2018), *National implementation plans, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*.
- [5] Tổng cục Môi trường (2015), “Hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam”, *Dự án xây dựng năng lực nhằm loại bỏ hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu tại Việt Nam*.
- [6] L.L. Foersom, P.L. DeFur and S. Tuberty (2002), “Effects of endosulfan on moulting in juvenile red swamp crayfish, *Procambarus clarki*”, *Conference paper in Integrative and Comparative Biology*, **42**, pp.1218-1219.
- [7] P. Palma, V.L. Palma, R.M. Fernandes, A.M.V.M. Soares and I.R. Barbosa (2009), “Endosulfan sulphate interferes with reproduction, embryonic development and sex differentiation in *Daphnia magna*”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **72(2)**, pp.344-350.
- [8] A. Fernandez-Casalderrey, M.D. Ferrando and E. Andreu-Moliner (1993), “Effects of endosulfan on survival, growth and reproduction of *Daphnia magna*”, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, **106(2)**, pp.437-441.
- [9] P. Palma, V.L. Palma, C. Matos, R.M. Fernandes, A. Bohn, A.M.V.M. Soares and I.R. Barbosa (2009), “Effects of atrazine and endosulfan sulphate on the ecdysteroid system of *Daphnia magna*”, *Chemosphere*, **74(5)**, pp.676-681.
- [10] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2011), “Danh mục các loại thuốc được phép, hạn chế và cấm sử dụng ở Việt Nam”, *Thông tư số 36/2011/TT-BNNPTNT ngày 20/5/2011 của Bộ trưởng Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*.
- [11] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2014), *Báo cáo Thực trạng và giải pháp quản lý thuốc bảo vệ thực vật*.
- [12] Phạm Văn Toàn (2013), “Thực trạng sử dụng thuốc bảo vệ thực vật và một số giải pháp giảm thiểu việc sử dụng thuốc không hợp lý trong sản xuất lúa ở Đồng bằng sông Cửu Long”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, Phần A: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Môi trường*, **28**, tr.47-53.
- [13] Ngô Thị Thanh Huyền, Đào Thanh Sơn (2014), “Ảnh hưởng của nước thải sinh hoạt lên vi giáp xác”, *Tạp chí STINFO*, **1&2**, tr.49-54.
- [14] D. Ebert (2005), “Ecology, Epidemiology and Evolution of Parasitism in *Daphnia*”, *Bethesda (MD): National Library of Medicine (US)*, National Center for Biotechnology Information.
- [15] ISO 6341:2012 (2012), *Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)*.
- [16] A. Fernández-Casalderrey, M.D. Ferrando, E. Andreu-Moliner (1994), “Effect of Sublethal Concentrations of Pesticides on the Feeding Behavior of *Daphnia magna*”, *Ecotoxicology and Environmental Chemistry*, **27(1)**, pp.82-89.
- [17] G.N. Hutber, L.J. Rogers, A.J. Smith (1979), “Influence of pesticides on the growth of cyanobacteria”, *Journal of Basic Microbiology: Environment - Health - Techniques*, **19(6)**, pp.397-402.
- [18] J.M. Brausch and C.J. Salice (2011), “Effects of an Environmentally Realistic Pesticide Mixture on *Daphnia magna* Exposed for Two Generations”, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **61(2)**, pp.272-279.
- [19] A. Fernández-Casalderrey, M.D. Ferrando, E. Andreu-Moliner (1992), “Filtration and ingestion rates of brachionus calyciflorus after exposure to Endosulfan and diazinon”, *Comp. Biochem. Physiol.*, **103(2)**, pp.357-361.
- [20] B. Roberta, C. Valeria, N. Francesca, P. Benedetta, Q. Silvia, G. Silvana (2013), “Ecotoxicity of pp'DDE to *Daphnia magna*”, *Ecotoxicology*, **22(8)**, pp.1255-1263.
- [21] T.K. George and K. Liber (2007), “Laboratory Investigation of the Toxicity and Interaction of Pesticide Mixtures in *Daphnia magna*”, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **52(1)**, pp.64-72.
- [22] S.C. Schimmel and A.J. Wilson (1977), “Acute toxicity of kepone to four estuarine animals”, *Chesapeake Science*, **18**, pp.224-227.
- [23] M. Krishnan and S. Chockalingam (1989), “The toxic and sublethal effects of Endosulfan and carbaryl on the growth and production of eggs of *Micrura moina* (Cladocera: Moinidae)”, *Environmental Pollution*, **56(4)**, pp.319-326.
- [24] Robert Henry Peters (1986), “The ecological implications of body size”, *Cambridge Studies in Ecology*, Cambridge University Press, p.344.

Mối liên quan giữa hàm lượng asen và một số thành phần hóa học thể hiện tính khử trong nước ngầm tại khu vực ven sông Hồng, Hà Nội

Vũ Thị Duyên^{1*}, Phạm Thị Kim Trang¹, Trần Thị Mai¹,
Đào Việt Nga¹, Vi Mai Lan¹, Benjamin Bostick²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Đại học Columbia, Mỹ

Ngày nhận bài 12/11/2018; ngày chuyển phản biện 16/11/2018; ngày nhận phản biện 13/12/2018; ngày chấp nhận đăng 17/12/2018

Tóm tắt:

Asen (As) có mặt trong nước ngầm được cho là có liên quan đến tính khử của môi trường. Hàm lượng As và một số thành phần hóa học thể hiện tính khử trong nước ngầm tại khu vực ven sông Hồng, Hà Nội đã được xem xét. Một số chất nghiên cứu đại diện cho môi trường khử của nước ngầm là amoni, cacbon hữu cơ hòa tan và khí metan. Kết quả khảo sát cho thấy, nước ngầm tại phía bờ phải (huyện Thanh Trì) có tính khử mạnh hơn so với phía bờ trái sông Hồng (huyện Gia Lâm). Đồng thời, nồng độ As trong nước ngầm tại phía bờ phải cũng cao hơn so với phía bờ trái. Điều này cho thấy, môi trường khử là thuận lợi cho quá trình giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm. Bên cạnh đó, quá trình bơm hút nước tập trung tại khu vực nội thành Hà Nội cũng ảnh hưởng đến sự giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm.

Từ khóa: asen, nước ngầm, thành phần hóa học thể hiện tính khử.

Chỉ số phân loại: 2.4

Mở đầu

Nước ngầm thường được dùng cho mục đích ăn uống, sinh hoạt tại các khu vực chưa có hệ thống cấp nước sạch tập trung. Tuy nhiên, nước ngầm tầng nông thường bị ô nhiễm một số chất như As, sắt, mangan, amoni... trong đó, ô nhiễm As là vấn đề nghiêm trọng và đáng được chú ý nhất. As có thể dễ dàng được tìm thấy ngoài tự nhiên trong hơn 200 loại khoáng khác nhau. Mặc dù vậy, nó lại là nguyên tố hiếm và chỉ chiếm khoảng 0,00005% trong vỏ trái đất [1, 2]. Ở trạng thái tự nhiên trong đất, đá thì As là vô hại, tuy nhiên nếu có mặt trong nước với nồng độ lớn nó lại là chất độc đối với sức khỏe con người và sinh vật. Phơi nhiễm trong thời gian dài với nồng độ cao của As có thể dẫn đến mắc các bệnh mạn tính như sừng hóa da, ung thư da, ung thư nội tạng (bàng quang, thận, phổi), các bệnh về mạch máu ở chân và bàn chân... [3]. Con đường phơi nhiễm chính với As là thông qua việc sử dụng nước ngầm có nồng độ cao của As làm nước ăn uống trong thời gian dài. Chính vì mức độ ảnh hưởng lớn tới sức khỏe con người do sử dụng nước ngầm bị ô nhiễm As, nên Tổ chức Y tế thế giới (WHO) đã đưa ra mức giới hạn nồng độ As trong nước ăn uống là 10 µg/l và giới hạn As trong nước ngầm là 50 µg/l [4].

Nước ngầm bị ô nhiễm As với nồng độ cao đã được tìm

thấy ở nhiều nơi trên thế giới. Trong số các quốc gia phát hiện thấy ô nhiễm As trong tầng chứa nước thì các vùng đồng bằng châu thổ gần các con sông lớn bắt nguồn từ dãy Himalaya là có mức độ ô nhiễm nghiêm trọng hơn cả, trong đó có đồng bằng châu thổ sông Hồng của Việt Nam. Một trong những báo cáo đầu tiên về nồng độ cao của As trong nước ngầm tại vùng châu thổ sông Hồng chỉ ra rằng, khoảng nồng độ As trong nước ngầm ở đây biến đổi trong khoảng 1-3050 µg/l, trung bình 159 µg/l [5]. Từ nghiên cứu này, nhiều nghiên cứu khác đã được thực hiện ở các khu vực lân cận Hà Nội cũng như trên toàn bộ vùng đồng bằng châu thổ sông Hồng. Ví dụ, năm 2011 Winkel và các cộng sự đã tiến hành nghiên cứu tình trạng ô nhiễm As trong nước ngầm trên toàn bộ vùng đồng bằng sông Hồng. Kết quả nghiên cứu 512 mẫu nước giếng khoan nhà dân cho thấy tại khu vực này nồng độ As nằm trong khoảng <0,1-810 µg/l, với 27% số mẫu vượt quá tiêu chuẩn cho phép về nồng độ As trong nước ăn uống theo quy định của WHO. Và mức độ ô nhiễm cao của As tập trung chủ yếu ở phía bờ phải sông Hồng, đặc biệt là những khu vực đông dân cư [6]. Hay như một nghiên cứu khác được thực hiện vào năm 2008 bởi Eiche và cộng sự cho thấy mặc dù hai vị trí nghiên cứu cách nhau chỉ 700 m nhưng nồng độ As trong nước ngầm lại khác nhau hoàn toàn (một vị trí có nồng độ As trong nước <10

*Tác giả liên hệ: Email: duyenvt206@gmail.com

The relation between arsenic content and reductive chemical compounds in groundwater at the Red River banks in Hanoi area

Thi Duyen Vu^{1*}, Thi Kim Trang Pham¹,
Thi Mai Tran¹, Viet Nga Dao¹,
Mai Lan Vi¹, Benjamin Bostick²

¹University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Columbia University, USA

Received 12 November 2018; accepted 17 December 2018

Abstract:

The high arsenic content is likely related to the reductive characteristic of groundwater. The arsenic content and reductive chemical compounds in groundwater were evaluated, the studied water samples were collected from tube wells in both the Red River banks in Hanoi. The representative reducing components in groundwater including ammonium, dissolved organic carbon and methane were studied. The results showed that the groundwater at the right bank (Thanh Trì district) has a stronger reductivity than at the left bank (Gia Lam district) of the Red River. The concentration of arsenic in groundwater in the right bank was also higher than that in the left bank. This suggests that the reductive environment of the groundwater was favourable for the release of arsenic from sediment into groundwater. Besides, the pumping process in the urban Hanoi also affected the release of arsenic into groundwater.

Keywords: arsenic, groundwater, reductive chemical components.

Classification number: 2.4

µg/l, trong khi các vị trí gần đó có As nằm trong khoảng 170-600 µg/l) [7].

Nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của As trong nước ngầm đến nay vẫn chưa được hiểu rõ hoàn toàn. Trong rất nhiều giả thuyết được đưa ra bởi các nhà khoa học thì giả thuyết As được giải phóng từ trầm tích vào nước ngầm thông qua quá trình hòa tan các khoáng Fe oxit có chứa As trong điều kiện khử là được chấp nhận rộng rãi nhất. Tuy nhiên, với nhiều khu vực nghiên cứu khác nhau trên thế giới thì giả thuyết này lại không thật phù hợp, vì sự hình thành As trong

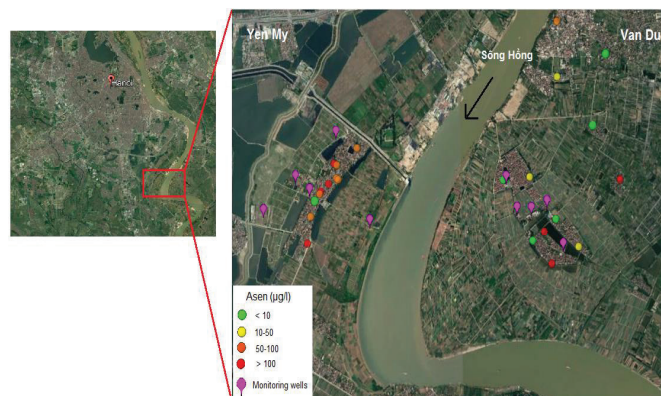
nước ngầm phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như địa chất, thủy văn, hướng dòng chảy nước ngầm, sự có mặt và mức độ hoạt động của các vi sinh vật có trong tầng chứa nước, tuổi trầm tích, vị trí so với sông... Hay như tác động của việc khai thác nước cũng có thể ảnh hưởng tới chế độ thủy văn của các tầng chứa nước. Điều này có thể dẫn đến các tác động không mong muốn tới quá trình hình thành và giải phóng As vào nước ngầm. Chính vì thế mà các nhà khoa học hiện nay vẫn tiếp tục tìm hiểu nguyên nhân và cơ chế dẫn đến sự hình thành và giải phóng As vào nước ngầm.

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm góp phần làm rõ thêm cơ chế hình thành As trong các tầng chứa nước ở vùng đồng bằng sông Hồng. Đồng thời nghiên cứu cũng xác định ảnh hưởng của việc khai thác nước tập trung tới quá trình giải phóng As cũng như mối liên quan giữa As và một số thành phần hóa học thể hiện tính khử của môi trường nước ngầm tại khu vực ven sông Hồng, Hà Nội.

Vị trí nghiên cứu

Vị trí nghiên cứu nằm ở hai phía bờ sông Hồng, bao gồm xã Yên Mỹ (huyện Thanh Trì), bờ phải và xã Vân Đức (huyện Gia Lâm), bờ trái, cách Hà Nội 15 km về phía đông nam (hình 1). Với vị trí nằm sát sông Hồng nên hai khu vực này thỉnh thoảng bị ngập trong vài ngày vào mùa mưa. Đất đai ở cả hai khu vực này chủ yếu được sử dụng để trồng rau màu, trồng hoa. Ruộng rau màu tại đây phần lớn được tưới vào mùa khô bằng nước sông, nước ao hoặc nước ngầm từ các giếng khoan.

Năm giếng quan trắc tại mỗi vị trí nghiên cứu có độ sâu khoảng 25 m đã được lắp đặt cho mục đích lấy mẫu và theo dõi sự thay đổi các thành phần hóa học của nước ngầm. Các giếng này được lắp bằng các ống nhựa PVC với phần ống lọc dài 1 m cùng với bẫy cát ở đáy. Đồng thời, để tránh sự xâm nhập của nước bề mặt, một đoạn ống thép có nắp đậy được sử dụng để bảo vệ phần đầu giếng ngay phía trên mặt đất.



Hình 1. Vị trí nghiên cứu tại Yên Mỹ và Vân Đức cách Hà Nội 15 km về phía đông nam. Nồng độ As trong nước ngầm được biểu diễn bởi các chấm tròn và vị trí các giếng quan trắc được đánh dấu ghim ở hai khu vực này.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Mẫu nước được lấy từ 5 giếng quan trắc tại mỗi vị trí vào tháng 4/2017, trước khi lấy mẫu, phần nước đọng trong ống giếng được loại bỏ bằng cách bơm bỏ nước ngầm với khoảng 4-5 lần thể tích giếng. Các thông số hiện trường như pH, nhiệt độ, độ dẫn, oxy hòa tan được đo bằng hệ thống thiết bị đo hiện trường cầm tay HQd (Hach, Mỹ) và thế oxy hóa khử của nước ngầm được xác định bởi hệ điện cực của Fisherbrand (accumet AP 72). Nước ngầm được lấy sau khi các thông số hiện trường đã ổn định và được lọc ngay tại chỗ qua màng lọc nylon 0,45 μm vào trong lọ PP cho phân tích NH_4^+ và lọ thủy tinh đã được nung ở 500°C trong 6 giờ cho phân tích DOC. Sau đó các mẫu này được axit hóa với HNO_3 (65%, Merck) và HCl (37%, Merck) tới khi pH<2. Sau khi lấy mẫu và axit hóa, các lọ mẫu được nắp chặt và giữ ở 4°C cho tới khi phân tích. Mẫu dùng cho phân tích metan được lấy trực tiếp vào lọ thủy tinh chân không 5,9 ml (Labco Ltd.) với thể tích nước khoảng 1/2 đến 2/3 lọ. Sau khi lấy, các lọ thủy tinh chân không này được úp ngược để tránh thất thoát lượng khí trong lọ, sau đó đóng đông tại chỗ với đá khô, vận chuyển về phòng thí nghiệm và giữ ở 0°C cho tới khi phân tích. Ngoài ra, khoảng nồng độ tương đối của As trong nước ngầm trong 11 giếng khoan hộ dân tại mỗi vị trí cũng được xác định tại chỗ bằng bộ kiểm tra nhanh As của Merck.

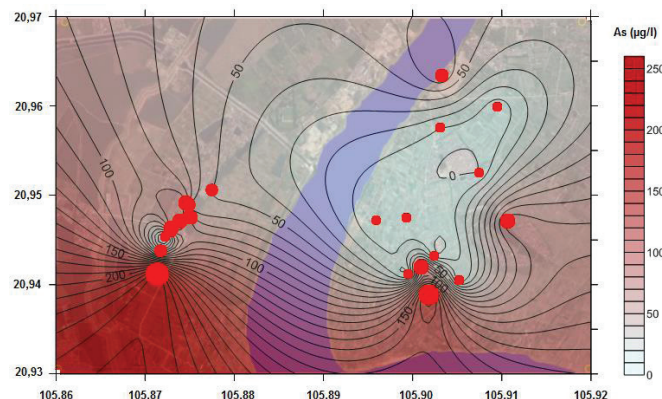
Hàm lượng amoni được phân tích trên thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-1800, Shimadzu, lượng DOC được xác định bởi thiết bị đo tổng C hữu cơ TOC-V_{CSH} (Shimadzu) và hàm lượng khí metan hòa tan được phân tích bởi hệ sắc ký khí với cột nhồi porapak-T (GC 2014, Shimadzu). Quy trình phân tích mẫu luôn được kiểm soát bằng các phép đo lặp lại với %RSD<5% và các mẫu chuẩn với độ thu hồi luôn nằm trong khoảng 90-110%.

Các đường contour biểu diễn sự phân bố hàm lượng As, amoni, DOC, metan được vẽ bằng phần mềm Surfer 9 dựa vào giá trị nồng độ của As trong các giếng khoan hộ dân và nồng độ amoni, DOC, metan trong nước ngầm tại các giếng quan trắc ở cả hai vị trí.

Kết quả và thảo luận

Kết quả kiểm tra nhanh nồng độ As trong nước ngầm từ các giếng hộ dân ở 2 vị trí nghiên cứu nằm trong khoảng 0-250 $\mu\text{g/l}$. Trong đó, nước ngầm tại Yên Mỹ - bờ phải có nồng độ cao hơn so với ở Vân Đức - bờ trái (hình 2). Tại Yên Mỹ có tới 91% số giếng nghiên cứu có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn nồng độ As trong nước uống theo tiêu chuẩn của Bộ Y tế và WHO là 10 $\mu\text{g/l}$ (trung bình 85,5 $\mu\text{g/l}$), trong đó tại Vân Đức là 58% (trung bình 41,9 $\mu\text{g/l}$). Do đó, hầu hết các giếng này không thể sử dụng làm nước ăn uống [4]. Đặc biệt, hầu hết các giếng nghiên cứu tại Yên Mỹ đều có

hàm lượng As trên 50 $\mu\text{g/l}$ vượt quá tiêu chuẩn hàm lượng As trong nước ngầm theo Bộ Tài nguyên và Môi trường và WHO [4, 8].



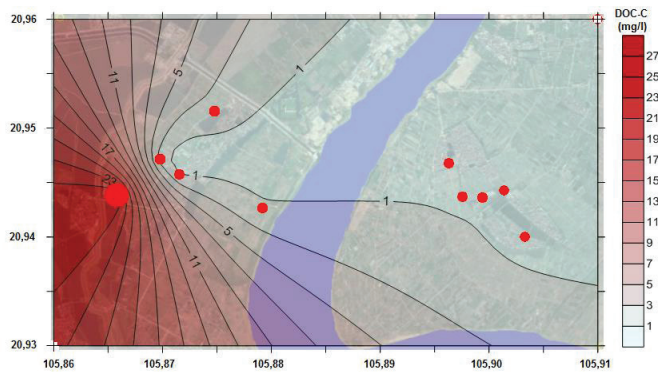
Hình 2. Phân bố hàm lượng As trong nước ngầm từ các giếng hộ dân ở Yên Mỹ và Vân Đức.

Những kết quả nghiên cứu trước đây về ô nhiễm As trong nước ngầm chỉ ra rằng, quá trình giải phóng As vào nước ngầm phụ thuộc vào nhiều yếu tố như tuổi trầm tích, hoạt động của vi sinh vật có mặt trong tầng chứa nước, bản chất của trầm tích, chế độ thủy văn... và cho tới nay, chưa có một cơ chế chính thức nào được đưa ra để giải thích cho sự hình thành As trong nước ngầm. Tuy nhiên, theo Smedley và Kinniburgh (2002), Fendorf và các cộng sự (2010) thì một trong những nguyên nhân chính của sự xuất hiện As với nồng độ cao trong nước ngầm là As được giải phóng ra từ trầm tích dưới điều kiện khử thông qua quá trình khử hòa tan các khoáng oxit sắt [2, 9]. Và đây cũng là cơ chế được chấp nhận rộng rãi bởi các nhà khoa học trên thế giới. Ở nhiều tầng chứa nước đã được ghi nhận là có hàm lượng As cao trên thế giới thì sự hình thành điều kiện khử đóng một vai trò quan trọng trong việc khởi động quá trình giải phóng As vào nước ngầm. Trong đó, sự có mặt của vật chất hữu cơ dẫn đến một loạt các phản ứng oxy hóa khử phức tạp diễn ra và dẫn đến sự tiêu thụ oxy hòa tan, hình thành CO_2 từ quá trình oxy hóa carbon hữu cơ kèm theo đó là sự xuất hiện với nồng độ cao của Fe^{2+} , NH_4^+ và hình thành CH_4 . Đồng thời sự khử hòa tan các Fe-oxit mang As cũng diễn ra và làm giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm [10, 11].

Theo như nhận định của McArthur và cộng sự (2001) khi nghiên cứu về nước ngầm ở Bangladesh thì As sẽ không được giải phóng ra khỏi các khoáng Fe oxit mà không có sự có mặt của vật chất hữu cơ để duy trì hoạt động của các vi khuẩn khử [12]. Như vậy có thể nói rằng, vật chất hữu cơ là điều kiện cần để quá trình giải phóng As có thể xảy ra. Vậy việc xác định hàm lượng vật chất hữu cơ trong nghiên cứu về ô nhiễm As trong nước ngầm là cần thiết để có thể dự đoán khả năng tầng chứa nước có bị ô nhiễm bởi As hay

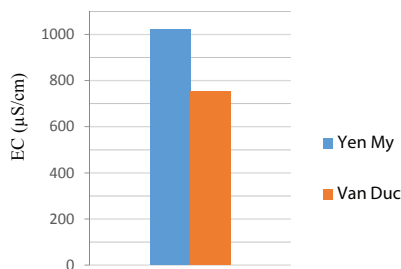
không với giả thuyết rằng nơi nào càng có nhiều vật chất hữu cơ thì nơi đó càng có nhiều As.

Để so sánh mức độ ô nhiễm As ở hai phía bờ sông Hồng, nghiên cứu đã tiến hành xác định lượng vật chất hữu cơ trong tầng chứa nước ở hai khu vực này thông qua hàm lượng C hữu cơ hòa tan (DOC) trong nước ngầm tại đây. Hình 3 biểu diễn sự phân bố hàm lượng DOC tại khu vực nghiên cứu. Từ đây có thể thấy rằng, hàm lượng DOC tại xã Yên Mỹ cao hơn so với xã Văn Đức. Kết hợp với sự phân bố As trong nước ngầm ở hai vị trí nghiên cứu như đã chỉ ra ở trên (hình 2) thì có thể thấy rằng sự phân bố hàm lượng As và DOC ở hai phía bờ sông là có sự tương đồng, hàm lượng DOC, As cao ở phía bờ phải và thấp ở phía bờ trái.



Hình 3. Phân bố hàm lượng DOC trong nước ngầm tại hai vị trí nghiên cứu.

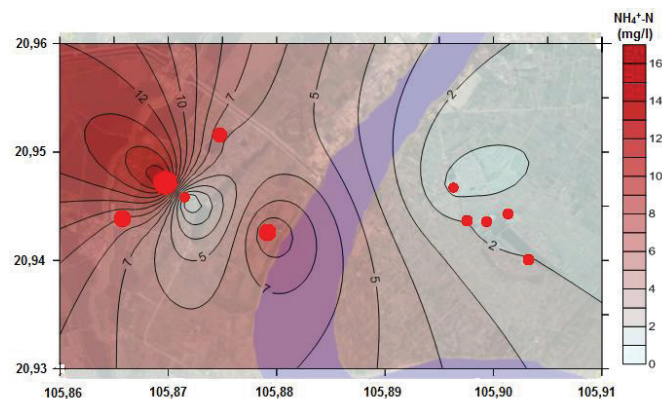
Một chỉ thị khác của hợp chất hữu cơ trong trầm tích là giá trị EC. Nồng độ cao của các chất hữu cơ dẫn đến quá trình phân hủy các vật chất hữu cơ và giải phóng CO_2 vào nước ngầm. Lượng CO_2 được giải phóng ra sẽ tham gia vào các quá trình hòa tan các khoáng chất và do vậy làm tăng giá trị EC của nước ngầm trong khu vực đó [10]. Hình 4 biểu diễn giá trị trung bình EC và Eh tại Yên Mỹ và Văn Đức. Từ đó có thể thấy, giá trị EC trung bình tại Yên Mỹ là khoảng $1020 \mu\text{S/cm}$, cao gấp 1,4 lần so với giá trị trung bình này ở Văn Đức là khoảng $750 \mu\text{S/cm}$. Do đó, tại Yên Mỹ quá trình khoáng hóa xảy ra mạnh mẽ hơn so với ở Văn Đức.



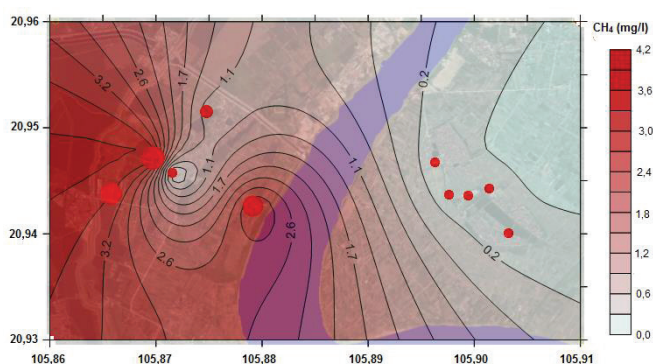
Hình 4. Giá trị EC ($\mu\text{S/cm}$) trung bình của nước ngầm tại hai vị trí nghiên cứu.

Có thể thấy rằng, mặc dù cả hai vị trí nghiên cứu đều nằm ở gần sông và hàng năm đều nhận được lượng vật chất hữu cơ và phù sa như nhau nhưng quá trình khoáng hóa cũng như lượng C hữu cơ hòa tan trong nước ngầm là khác nhau, dẫn đến hàm lượng As trong nước ngầm cũng khác nhau ở hai vị trí nghiên cứu. Từ đây có thể kết luận về giả thuyết ban đầu rằng nước ngầm nơi nào càng có nhiều vật chất hữu cơ hòa tan thì nguy cơ ô nhiễm As ở nơi đó càng cao là đúng trong trường hợp của nghiên cứu này. Một kết quả tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Postma (2012) và Dao (2017). Trong cả hai nghiên cứu này, họ đã tìm thấy trầm tích càng gần sông thì vật chất hữu cơ càng nhiều và tuổi trầm tích càng trẻ thì nồng độ As trong nước ngầm càng cao [13, 14].

Theo Smedley và Kinniburgh (2002), Fendorf và các cộng sự (2010) thì một trong những nguyên nhân chính gây ra hàm lượng As cao trong nước ngầm là sự khử hòa tan các khoáng Fe oxit. Và như đã trình bày ở trên thì các khoáng Fe oxit này bị hòa tan dưới điều kiện khử mạnh, do đó có thể dự đoán rằng, môi trường nước ngầm ở nơi nào có điều kiện khử mạnh hơn thì ở nơi đó As sẽ xuất hiện với nồng độ cao hơn [2, 9]. Hay có thể nói rằng, điều kiện khử của môi trường nước ngầm chính là điều kiện đủ để As xuất hiện trong các tầng chứa nước. Xu hướng này được tìm thấy trong nước ngầm ở hai vị trí nghiên cứu. Hình 5 và hình 6 biểu diễn sự phân bố hàm lượng NH_4^+ và CH_4 - hai trong những thành phần đại diện cho tính khử của môi trường nước ngầm [15]. Từ hai hình này có thể dễ dàng thấy rằng tại Yên Mỹ - bờ phải sông Hồng có nồng độ amoni và metan cao hơn so với ở Văn Đức, do đó có thể khẳng định rằng tính khử của môi trường nước ngầm tại Yên Mỹ là mạnh hơn so với ở Văn Đức. Kết quả nghiên cứu là phù hợp với giả thuyết môi trường khử là thuận lợi cho quá trình hòa tan các Fe oxit, do đó cũng thuận lợi cho việc giải phóng As từ trầm tích ra nước ngầm. Điều này cũng là một lời giải thích cho sự biến đổi nồng độ As ở hai phía của sông Hồng.



Hình 5. Phân bố hàm lượng amoni trong nước ngầm tại hai vị trí nghiên cứu.



Hình 6. Phân bố hàm lượng metan trong nước ngầm tại hai vị trí nghiên cứu.

Từ các kết quả nghiên cứu như đã chỉ ra ở trên thì khu vực nghiên cứu đã hội tụ đầy đủ cả điều kiện cần và điều kiện đủ để quá trình giải phóng As từ trầm tích xảy ra là sự có mặt của vật chất hữu cơ và môi trường nước ngầm có điều kiện khử. Tuy nhiên, mức độ ô nhiễm As tại hai phía bờ sông Hồng lại không giống nhau. Nguyên nhân gây ra sự khác biệt này có thể là do ảnh hưởng của các yếu tố khác trong tầng chứa nước như: chế độ thủy văn, dòng chảy nước ngầm, điều kiện địa chất, mức độ hoạt động của vi khuẩn khử... cũng như do ảnh hưởng bởi các hoạt động sinh hoạt của con người tại hai vị trí nghiên cứu gây nên. Khi tham khảo lịch sử khai thác và sử dụng nước ngầm ở các khu vực lân cận có thể thấy rằng, cùng với việc phát triển nhanh chóng và sự gia tăng dân số tại các khu đô thị trong hai thập kỷ trước đây đã dẫn đến việc sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt ăn uống thay cho nước mặt và nước giếng khơi. Ngoài ra việc khai thác nước ngầm tại khu vực nội thành Hà Nội đã bắt đầu từ thế kỷ trước. Và cho đến nay vẫn còn nhiều nhà máy khai thác và xử lý nước ngầm tập trung vẫn đang hoạt động với năng lực xử lý lên tới 500.000 m³ mỗi ngày [5]. Chính việc khai thác nước tập trung tại khu vực nội thành như vậy có thể làm ảnh hưởng tới chế độ thủy văn và hướng dòng chảy tự nhiên của các tầng chứa nước, làm cho nước ngầm dịch chuyển về phía nội thành Hà Nội. Vậy thì chế độ thủy văn ở bờ phải sông Hồng là có sự khác biệt so với bờ trái, nơi không chịu tác động của việc khai thác nước tập trung. Nhờ vậy có thể nói rằng, nước sông là nguồn bổ cập chính cho nước ngầm ở các khu vực lân cận Hà Nội, trong đó có cả vị trí nghiên cứu là Yên Mỹ. Sự bổ cập nước sông này có thể kéo theo cả việc bổ sung thêm lượng vật chất hữu cơ - điều kiện cần để xảy ra quá trình giải phóng As. Điều này cũng có thể là một lời giải thích cho sự khác biệt về hàm lượng DOC, tính khử của môi trường và hàm lượng As trong nước ngầm ở hai phía bờ sông Hồng.

Từ các dữ kiện trên có thể thấy, các kết quả nghiên cứu là phù hợp với giả thuyết về sự hình thành As trong nước ngầm là do quá trình hòa tan các khoáng Fe oxit kéo theo sự giải phóng As dưới điều kiện khử mạnh và cùng với sự có mặt của vật chất hữu cơ. Đồng thời quá trình giải phóng As ở khu vực nghiên cứu có thể bị ảnh hưởng bởi việc khai thác nước tập trung tại khu vực nội thành Hà Nội.

Kết luận

Khoảng nồng độ tương đối của As trong nước ngầm ở hai vị trí nghiên cứu biến đổi trong khoảng 0-250 µg/l. Mặc dù có vị trí địa lý tương tự nhau nhưng mức độ ô nhiễm As trong nước ngầm ở Yên Mỹ cao hơn so với ở Vân Đức. Tương đồng với sự khác nhau về nồng độ As trong nước ngầm thì điều kiện khử thể hiện ở hàm lượng amoni, CH₄ hàm lượng DOC cũng cao hơn tại Yên Mỹ và thấp hơn tại Vân Đức. Đó là các điều kiện cần thiết để xảy ra quá trình giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm. Sự xuất hiện của As trong tầng chứa nước ở vùng đồng bằng sông Hồng là phù hợp với cơ chế khử hòa tan khoáng Fe oxit có chứa As trong điều kiện khử. Tuy nhiên, sự khác nhau về nồng độ As cũng như điều kiện khử và hàm lượng DOC tại hai bên bờ sông Hồng có thể liên quan trực tiếp tới các hoạt động khai thác nước tập trung tại khu vực nội thành Hà Nội.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện tại Phòng thí nghiệm VSL (Phòng thí nghiệm khoa học phân tích phối hợp của Đại học Quốc gia Hà Nội và Công ty Shimadzu). Đồng thời nghiên cứu là một phần của dự án “Nghiên cứu sự ảnh hưởng của việc khai thác nước ngầm đến ô nhiễm As tại khu vực Nam và Đông Nam Á” hợp tác giữa LDEO, Đại học Tổng hợp Columbia, Mỹ và Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Kumar, K.T. Suzuki (2002), “Arsenic round the world: a review”, *Talanta*, **58**, pp.201-235.
- [2] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh (2002), “A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry*, **17**, pp.517-568.
- [3] S. Shankar, U. Shanker, Shikha (2014), “Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation”, *The Scientific World Journal*, doi: 10.1155/2014/304524.
- [4] World Health Organization (2011), *Guidelines for drinking water quality*, fourth edition.
- [5] M. Berg, T. Hong Con, N. Thi Chuyen, P. Hung Viet, R. Shcertenleib, W. Giger (2001), “Arsenic contamination of

groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat", *Environmetnal Science and Technology*, **35(13)**, pp.2621-2626.

[6] L.H.E. Winkel, P.K.T. Trang, V.M. Lan, C. Stengel, M. Amini, N.T. Ha, P.H. Viet, M. Berg (2011), "Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108(4)**, pp.1246-1251.

[7] E. Eiche, T. Neumann, M. Berg, B. Weinman, A. van Geen, S. Norra, Z. Berner, P.T.K. Trang, P.H. Viet, D. Stuben (2008), "Geochemical processes underlying a sharp contract in groundwater arsenic concentration in a village on Red River delta, Viet Nam", *Applied Geochemistry*, **23**, pp.3143-3154.

[8] QCVN 09:2008/BTNMT, National technical regulation on underground water quality.

[9] S. Fendorf., H.A. Michael, A. van Geen (2010), "Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia", *Science*, **328**, pp.11-23.

[10] C.A.J. Appelo, D. Postma (2005), *Geochemistry, groundwater and polution*, 2nd edition, A.A. Balkema Publishers, The Netherlands.

[11] T. Appelo (2006), *Arsenic in groundwater - A world problem*, Proceedings Seminar Utrecht, Colophon, Netherlands.

[12] J.M. McArthur, P. Ravenscroft, S. Safuilla, M.F. Thirlwall (2001), "Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh", *Water Resources Research* **31(1)**, pp.109-117.

[13] D. Postma, F. Larsen, N.T. Thai, P.T.K. Trang, R. Jakobsen, P.Q. Nhan, T.V. Long, P.H. Viet, A.S. Murray (2012), "Groundwater arsenic concentrations in Vietnam controlled by sediment age", *Nature Geosceince*, **5**, pp.656-661.

[14] V.N. Dao, T.K.T. Pham, T.D. Vu, T.M. Tran, T.M.L. Vi, H.V. Pham, D. Postma and R. Jakobsen (2017), "Spartial variations of arsenic in groundwater from a transect in the Northwestern Hanoi", *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **40(1)**, pp.69-77.

[15] K.R. Henke (2009), *Arsenic: Environmental chemistry, Health threats and Waste treatment*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA.

Xây dựng phương pháp điện di mao quản xác định hàm lượng các amino axit tự do chính trong sản phẩm sữa ong chúa

Vũ Minh Tuấn¹, Ngô Thị Ngân^{1,2}, Nguyễn Mạnh Huy¹,
Nguyễn Thanh Đàm¹, Dương Hồng Anh^{1*}

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

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

Ngày nhận bài 1/10/2018; ngày chuyển phản biện 4/10/2018; ngày nhận phản biện 2/11/2018; ngày chấp nhận đăng 8/11/2018

Tóm tắt:

Sữa ong chúa có chứa nhiều dưỡng chất quý, với nhiều loại amino axit quan trọng đối với sự phát triển của cơ thể. Nghiên cứu này trình bày việc xây dựng phương pháp điện di mao quản (CE) với detector đo độ dẫn không tiếp xúc (C⁴D) để định lượng 5 amino axit tự do có hàm lượng cao trong sữa ong chúa gồm lysin (Lys), alanin (Ala), prolin (Pro), axit glutamic (Glu) và axit aspartic (Asp). Các amino axit được phân tách trong mao quản với chiều dài hiệu dụng 48 cm và chất điện ly nền axit lactic 2M. Ở điều kiện tối ưu, đường chuẩn của các chất phân tích được xây dựng trong khoảng 2,0÷100 mg/l và có hệ số tương quan tốt ($R^2 > 0,999$). Phương pháp có độ đúng tốt với hiệu suất thu hồi trong khoảng 93÷115% với nền nước deion và nền mẫu thật. Quy trình đã được áp dụng thành công để phân tích các amino axit tự do nêu trên trong một số sản phẩm sữa ong chúa tươi hiện có trên thị trường.

Từ khoá: amino axit tự do, điện di mao quản, sữa ong chúa.

Chỉ số phân loại: 2.4

Tổng quan

Sữa ong chúa có thành phần hóa học đa dạng và phong phú, bao gồm các thành phần chính là nước, cacbonhydrat, protein, lipid và axit béo, còn lại là các vitamin, amino axit tự do, muối khoáng... Ngoài axit 10-hydroxy-2-decenoic (viết tắt: 10-HDA) được coi như một “dấu chuẩn” - marker, sữa ong chúa còn là một sản phẩm tự nhiên giàu amino axit rất quan trọng đối với con người và động vật. Sữa ong chúa chứa ít nhất 15 amino axit, quyết định tới giá trị dinh dưỡng của sản phẩm. Các amino axit tự do chiếm hàm lượng cao nhất là prolin, lysin, axit glutamic, alanin, axit aspartic... [1, 2]. Hàm lượng các amino axit trong sữa ong chúa thay đổi phụ thuộc vào nguồn sản xuất như chất lượng đàn ong, thời tiết, môi trường nuôi; vào điều kiện bảo quản như nhiệt độ, thời gian... Vì đây là những thành phần đặc hiệu và có giá trị nên hàm lượng của chúng sẽ quyết định chất lượng của sữa ong chúa.

Việc xác định hàm lượng các thành phần này trong sữa ong chúa được thực hiện tại các phòng thí nghiệm bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) hoặc phương pháp sắc ký khí (GC). Trước khi phân tích bằng GC, cần có bước tách chất phân tích ra khỏi nền mẫu, sau đó dẫn xuất hóa chúng thành các cấu tử dễ bay hơi qua phản

ứng ankyl hóa, silyl hóa [3, 4]. Detector ion hóa ngọn lửa (FID) có thể được sử dụng để phân tích thành phần của các amino axit tự do, còn khi định lượng sẽ sử dụng detector khối phổ [3, 4]. Phương pháp HPLC với detector đo quang ở bước sóng 215 nm hoặc detector khúc xạ kế (RID), hoặc hiện nay là detector khối phổ kép (MS/MS) được sử dụng phổ biến hơn để xác định 10-HDA cũng như các amino axit tự do trong sữa ong chúa [5-7]. Tuy nhiên, các phương pháp này đều cần giai đoạn xử lý mẫu phức tạp, có chi phí cao, cùng với các yêu cầu kỹ thuật nghiêm ngặt, đồng thời tốn khá nhiều thời gian.

Hiện nay, trong lĩnh vực thực phẩm, việc ứng dụng phương pháp điện di mao quản (CE), đặc biệt là điện di mao quản vùng (CZE) đang trở nên phổ biến bởi tính đơn giản, nhanh chóng, hiệu quả tách cao và tiêu tốn ít hóa chất, dung môi [8]. Phương pháp này còn là một kỹ thuật phân tích hướng tới hóa học xanh. Bài báo trình bày các kết quả xây dựng quy trình phân tích một số amino axit tự do có hàm lượng cao trong sữa ong chúa gồm lysin (Lys), alanin (Ala), prolin (Pro), axit glutamic (Glu) và axit aspartic (Asp) bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc. Một số mẫu sữa ong chúa tươi của Việt Nam đã được thu thập và phân tích bằng phương pháp đã tối ưu.

*Tác giả liên hệ: hoanggianga0@gmail.com

Development of capillary electrophoresis method to determine the content of major free amino acids in commercial royal jelly products

Minh Tuan Vu¹, Thi Ngan Ngo^{1,2}, Manh Huy Nguyen¹,
Thanh Dam Nguyen¹, Hong Anh Duong^{1*}

¹Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development, VNU University of Science

²Faculty of Chemistry, VNU University of Science

Received 1 October 2018; accepted 8 November 2018

Abstract:

Royal jelly contains a lot of valuable nutrients with several kinds of amino acids which are important to the development of human body. This study presented the development of the analytical method based on capillary electrophoresis (CE) using capacitively coupled contactless conductivity detector (C⁴D) for determination of five major free amino acids in royal jelly products including lysine (Lys), alanine (Ala), proline (Pro), glutamic acid (Glu), and aspartic acid (Asp). Five amino acids were separated in a capillary with an effective length of 48 cm and in 2M lactic acid electrolyte. At the optimised conditions, the linear ranges of calibration curves were from 2.0 to 100 mg/l, and the linearities were good ($R^2 > 0.999$). The method had good accuracy with the recoveries in range of 93–115% for deionised water and real sample matrixes. The procedure has been successfully applied to the determination of five major free amino acids in commercially available royal jelly products.

Keywords: capillary electrophoresis, free amino acids, royal jelly.

Classification number: 2.4

Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết phân tích và được cung cấp từ Tokyo Chemical Industry (Nhật Bản) hoặc Sigma-Aldrich (Đức). Dung dịch chuẩn gốc (1000 mg/l) của Lys, Ala, Pro, Glu và Asp được sử dụng để pha các dung dịch chuẩn. Các hóa chất dùng để pha dung dịch điện ly nền (BGE) bao gồm: axit formic, axit axetic, axit lactic, axit succinic và axit citric. Nước deion được dùng để pha các dung dịch chuẩn và xử lý mẫu, lấy từ máy lọc nước Simplicity UV, Millipore (USA).

Tất cả các thí nghiệm được thực hiện trên hệ thiết bị điện di mao quản thao tác bằng tay (CE) sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc (C⁴D) tại Phòng 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. Hệ thiết bị sử dụng nguồn cao thế ± 25 kV (Spellman, Anh), ghi dữ liệu nhờ bộ ghi e-corder (eDAQ, Úc). Cột mao quản silica nóng chảy đường kính trong (I.D) 50 μ m, đường kính ngoài là 365 μ m với độ dài tổng (L_{tot}) 60 cm và độ dài hiệu dụng (L_{eff}) 48 cm (Agilent, Mỹ) được sử dụng để tách chất. Trước lần phân tích đầu tiên của mỗi ngày, mao quản được ổn định hóa bằng dung dịch NaOH 0,1M trong 10 phút, sau đó là nước deion trong 10 phút và BGE trong 30 phút. Sau mỗi phép đo, mao quản được rửa bằng BGE trong vòng 3 phút.

Tối ưu hóa quy trình phân tích các amino axit trên hệ thiết bị CE-C⁴D

Dung dịch hỗn hợp chuẩn của 5 amino axit ở nồng độ 40 mg/l được sử dụng để khảo sát các điều kiện phân tích. Trong các thí nghiệm, điện thế tách được giữ cố định ở giá trị -15 kV và thời gian bơm mẫu 30 s; trừ các thí nghiệm khảo sát điều kiện điện thế và thời gian bơm. Điều kiện phân tích được lựa chọn trên cơ sở đường nền ổn định, tín hiệu của các chất phân tích có diện tích lớn, hình dạng sắc nét, độ phân giải giữa các pic cạnh nhau có giá trị lớn hơn 1,5.

Nghiên cứu lựa chọn dung dịch điện ly nền: qua tham khảo tài liệu, một số loại BGE tại pH thấp (<2) trên cơ sở các axit hữu cơ với các nồng độ khác nhau được lựa chọn để nghiên cứu quy trình phân tách các amino axit bao gồm: 1) axit formic (0,1M tới 2,0M); 2) axit axetic (0,1 tới 4,0M); 3) axit lactic (0,1 tới 5,0M); 4) axit succinic (0,1 tới 0,5M) và 5) axit citric (0,1 tới 2,0M). Sau khi lựa chọn được dung dịch điện ly nền thích hợp, tiếp tục nghiên cứu lựa chọn điện thế tách và thể tích bơm mẫu.

Nghiên cứu lựa chọn điện thế tách: ảnh hưởng của điện thế tách đến thời gian di chuyển, sự phân tách giữa các tín hiệu chất phân tích được khảo sát với các giá trị thay đổi từ

-10 tới -20 kV.

Nghiên cứu lựa chọn thời gian bơm mẫu: ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu đến diện tích và hình dạng tín hiệu của chất phân tích được khảo sát với thời gian bơm mẫu thay đổi từ 10 tới 60 s.

Đánh giá phương pháp

Đường chuẩn được xây dựng theo phương pháp ngoại chuẩn (7 điểm) với nồng độ từng amino axit trong khoảng từ 2 tới 40 mg/l. Giá trị LOD và LOQ đối với các chất trong dịch chiết được tính bằng 3 và 10 lần tỷ lệ tín hiệu/nhiều nền, tương ứng. Giá trị giới hạn định lượng của phương pháp theo mg/g của các amino axit được tính bằng LOQ/20 (hệ số quy đổi tương ứng với hòa tan 1,0 g mẫu trong 50 ml nước). Trong nghiên cứu này, độ lặp lại của phương pháp được xác định thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 7 phép phân tích lặp lại đối với dung dịch chuẩn đánh giá qua thời gian di chuyển và diện tích pic. Độ chính xác được xác định bằng hiệu suất thu hồi của mẫu thêm chuẩn các amino axit ở nồng độ 5, 10, 20 mg/l vào nền nước deion và nền mẫu sữa ong chúa tươi.

Chuẩn bị và phân tích mẫu

Mẫu được xử lý như sau: cân một lượng chính xác (khoảng 1,0 g) mẫu sữa ong chúa tươi, hòa tan mẫu và định mức tới 50 ml bằng nước deion, sau đó lọc dung dịch thu được qua màng lọc 0,45 μ m trước khi bơm vào thiết bị CE-C⁴D. Dịch lọc được phân tích bằng quy trình đã tối ưu ở trên. Thời gian di chuyển để định tính các amino axit được xác định lại sau khi thêm chuẩn, việc định lượng được thực hiện bằng phương pháp đường chuẩn. Kết quả phân tích hàm lượng các amino axit trong mẫu sản phẩm được tính dựa trên kết quả phân tích dịch lọc bằng CE-C⁴D và các hệ số khi chuẩn bị mẫu.

Kết quả và thảo luận

Xây dựng phương pháp

Lựa chọn dung dịch điện ly nền: các amino axit chứa cả nhóm chức cacboxyl và amino, do vậy tùy vào pH mà chúng có thể tồn tại trong dung dịch dưới dạng anion hoặc cation. Dựa trên các số liệu về pKa và pI của các chất cần phân tích trong bảng 1, có thể thấy rằng, việc sử dụng phương pháp điện di mao quản để tách các amino axit nêu trên có thể thực hiện được tại môi trường khá axit (cỡ pH<2), lúc này các chất cần phân tích tồn tại chủ yếu dưới dạng cation, hoặc tại môi trường có pH>11, khi đó các chất cần phân tích tồn tại chủ yếu dưới dạng anion. Để thuận tiện cho việc thực hiện phương pháp điện di mao quản, tránh ảnh hưởng của dòng EOF, phương án môi trường axit được lựa chọn và các chất được phân tích dưới dạng cation.

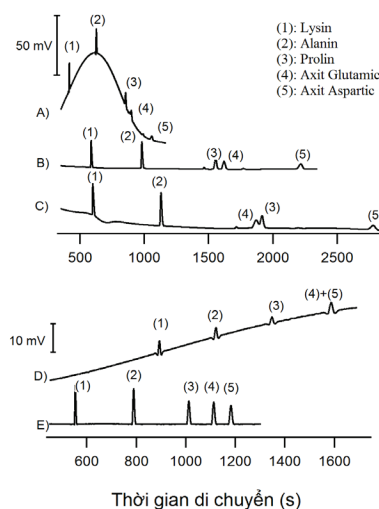
Bảng 1. Đặc tính của các amino axit cần phân tích.

Chất phân tích	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pI
Lysin	2,18	8,59	10,53	9,74
Alanin	2,34	9,69		6,00
Prolin	1,99	10,96		6,30
Axit glutamic	2,19	9,67	4,25	3,22
Axit aspartic	1,88	9,60	3,65	2,77

Chú thích: pKa₁: nhóm α -cacboxyl, pKa₂: nhóm α -amonium (axit liên hợp của nhóm α -amino), pKa₃: nhóm axit trong mạch.

Các axit hữu cơ với kích thước phân tử nhỏ được lựa chọn để khảo sát làm BGE gồm axit formic, axit axetic, axit lactic, axit succinic và axit citric. Vì detector sử dụng là C⁴D, nên nồng độ của các axit này trong BGE cũng được lựa chọn ở cỡ 0,1 mol/l tới vài mol/l để tránh sự ảnh hưởng của nền độ dẫn cao.

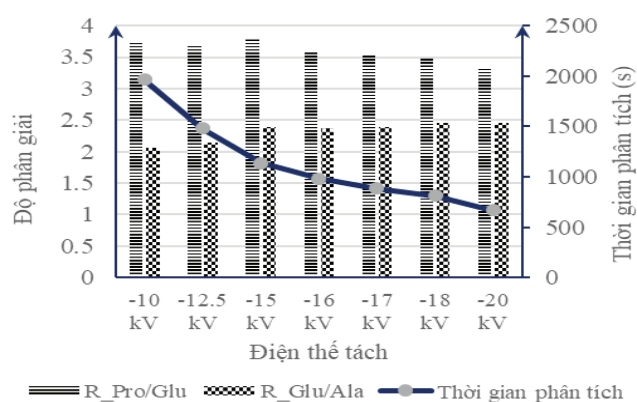
Kết quả khảo sát cho thấy: với axit formic đường nền không ổn định, các pic của Glu và Asp đồng; với axit axetic đường nền thẳng, xuất hiện cả 5 tín hiệu chất cần phân tích, tuy nhiên thời gian phân tích dài (>2000 s); sử dụng axit lactic trong khoảng 2-3M làm dung dịch điện ly cho đường nền thẳng ổn định, các pic của chất cần phân tích sắc nét tách khỏi nhau với thời gian phân tích <500 s; với axit succinic các tín hiệu của Pro và Glu không tách được hoàn toàn và thời gian phân tích >3000 s; với axit citric không tách được các pic Glu và Asp. Hình 1 là điện di đồ phân tích 5 amino axit khi sử dụng các dung dịch điện ly khác nhau (đối với từng loại BGE, nồng độ cho tín hiệu tốt nhất trong khảo sát được lựa chọn). Trên cơ sở kết quả khảo sát nêu trên, axit lactic với nồng độ 2M được lựa chọn làm dung dịch điện ly nền.



Hình 1. Điện di đồ phân tích các amino axit khi sử dụng các dung dịch điện ly nền khác nhau.

A) Axit formic 2M; B) Axit axetic 2M; C) Axit succinic 0,5M; D) Axit citric 2M; E) Axit lactic 2M. Các điều kiện phân tích khác được giữ cố định: điện thế tách -15 kV; thời gian bơm mẫu 30 s; mao quản silica nóng chảy I.D=50 μ m, L_{tot}=60 cm, L_{eff}=52 cm.

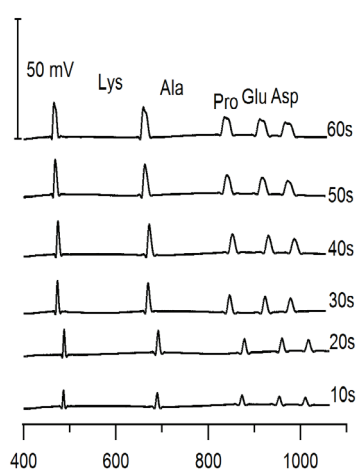
Lựa chọn điện thế tách: khi tăng độ lớn của điện thế tách, cường độ điện trường tăng làm cho các ion di chuyển nhanh hơn, các pic thu gọn lại và có hình dạng sắc nét hơn, đồng thời diện tích pic cũng nhỏ hơn (hình 2). So sánh các yếu tố về diện tích tín hiệu, độ phân giải và thời gian di chuyển cho thấy, tại thế tách -16 kV các giá trị thu được là phù hợp nhất. Vì vậy -16 kV được chọn làm điện thế cho quá trình tách tiếp theo.



Hình 2. Sự biến đổi của độ phân giải và thời gian phân tích của các amino axit tại các điện thế tách khác nhau.

Thời gian phân tích được xác định sau tín hiệu của pic cuối cùng (Asp). Các điều kiện phân tích khác được giữ cố định: BGE axit lactic 2M; thời gian bơm mẫu 30 s; mao quản silica nóng chảy I.D=50 μ m, L_{tot} =60 cm, L_{eff} =52 cm.

Lựa chọn thời gian bơm mẫu: khi tăng thời gian bơm mẫu, lượng mẫu đi vào mao quản nhiều hơn, dẫn tới diện tích các pic tăng dần, hình dạng pic trở nên doãng rộng như tại hình 3. Trong nghiên cứu này, thời gian bơm mẫu là 40 s được lựa chọn nhằm đạt kết quả tốt về cả diện tích và hình dạng pic.



Hình 3. Điện di đồ phân tích các amino axit với thời gian bơm mẫu khác nhau.

Các điều kiện phân tích khác được giữ cố định: BGE axit lactic 2M, điện thế tách -16 kV; mao quản silica nóng chảy I.D=50 μ m, L_{tot} =60 cm, L_{eff} =52 cm.

Đánh giá phương pháp

Kết quả đánh giá phương pháp phân tích đã xây dựng được trình bày trong bảng 2. Hệ số hồi quy tuyến tính của các đường chuẩn thu được có giá trị rất tốt, với $R^2 > 0,999$. Độ lặp lại của diện tích pic và thời gian di chuyển được thể hiện dưới dạng độ lệch chuẩn tương đối (RSD) trên nền nước deion đều nhỏ hơn 2% khi phân tích lặp lại 7 lần. Hiệu suất thu hồi đạt được từ 93 đến 115% khi thêm chuẩn các amino axit vào nền nước deion và nền mẫu sữa ong chúa. Các giá trị hiệu suất thu hồi này là chấp nhận được theo AOAC [9]. Các giá trị LOQ thu được trong khoảng 0,04-0,09 mg amino axit/g sữa ong chúa tươi.

Bảng 2. Các thông số đánh giá phương pháp.

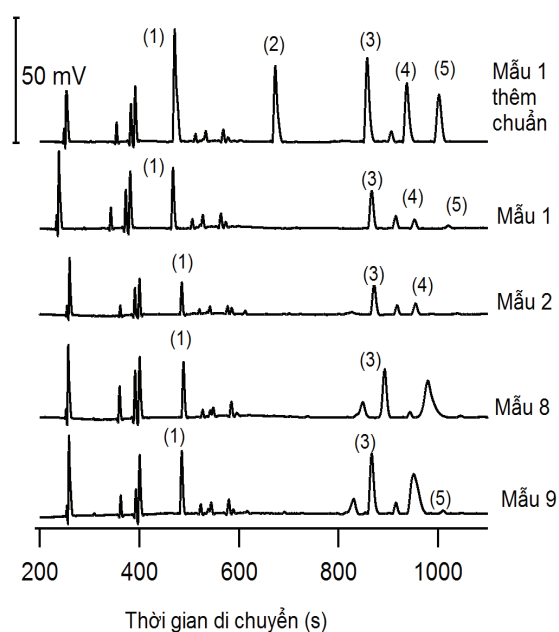
	Lys	Ala	Pro	Glu	Asp
Khoảng đường chuẩn (mg/l)	2÷100	2÷100	2÷100	2÷100	2÷100
Hệ số R^2	0,9996	0,9997	0,9998	0,9994	0,9994
Phương trình đường chuẩn	$y=2,17x+2,72$	$y=2,97x+2,63$	$y=2,40x+0,96$	$y=2,35x+2,12$	$y=2,37x+1,60$
LOD (mg/l)	0,22	0,26	0,50	0,45	0,55
LOQ (mg/l)	0,78	0,87	1,7	1,5	1,8
LOQ*(mg/g sữa ong chúa)	0,039	0,044	0,085	0,075	0,090
RSD _{diện tích} (%) (n=7)	1,0	1,2	1,4	1,3	1,8
RSD _{thời gian} (%) (n=7)	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9
Thời gian di chuyển (s) (n=7)	478±5	677±7	857±8	937±9	993±9
Hiệu suất thu hồi (%) nền nước deion và nền mẫu thực	97÷115	95÷106	93÷108	92÷101	97÷112

y là diện tích pic chất phân tích (mV.s); x là nồng độ chất phân tích (mg/l).

*tính toán dựa trên mẫu sữa ong chúa có khối lượng 1000 mg hòa tan vào 50 ml nước.

Sau khi xây dựng đường chuẩn và đánh giá phương pháp, 4 mẫu thật (bao gồm 3 mẫu sữa ong chúa tươi - mẫu 1, 2, 8 và 1 mẫu sữa ong chúa non tươi - mẫu 9) đã được phân tích nhằm định lượng 5 amino axit tự do nêu trên trong thành phần. Giản đồ điện di phân tích mẫu được minh họa trên hình 4.

Các kết quả phân tích mẫu thực thu được trong bảng 3 cho thấy sự có mặt của cả năm amino axit tự do trong mẫu sữa ong chúa tươi. Pro có hàm lượng cao nhất trong khoảng 1,90 tới 4,69 mg/g. Lys là amino axit thiết yếu cho cơ thể, có hàm lượng cao tiếp theo trong khoảng 1,01 tới 3,87 mg/g. Glu và Asp có mặt trong một số mẫu ở khoảng nồng độ từ



Hình 4. Điện di đồ phân tích các amino axit: (1) lysin, (2) alanin, (3) prolin, (4) axit glutamic và (5) axit aspartic trong các mẫu sữa ong chúa.

Các điều kiện phân tích gồm BGE axit lactic 2M; điện thế tách -16 kV; thời gian bơm mẫu 30 s; mao quản silica nóng chảy I.D=50 μ m, L_{tot} =60 cm, L_{eff} =52 cm.

0,20 tới 0,72 mg/g. Ala chỉ xuất hiện trong mẫu sữa ong chúa non ở hàm lượng gần giới hạn định lượng 0,05 mg/g. Có thể nhận thấy mẫu sữa ong chúa non có hàm lượng các amino axit, đặc biệt là Lys vượt trội so với các mẫu còn lại.

Bảng 3. Kết quả phân tích hàm lượng 5 amino axit tự do trong một số mẫu sữa ong chúa.

Mẫu	Hàm lượng các amino axit tự do (mg/g)				
	Lys	Ala	Pro	Glu	Asp
Sữa ong chúa tươi					
Mẫu 1	2,74	< LOD	3,04	0,72	0,23
Mẫu 2	1,01	< LOD	1,90	0,77	< LOQ
Mẫu 8	2,51	< LOD	3,93	< LOD	< LOQ
Sữa ong chúa non tươi					
Mẫu 9	3,07	0,05	4,69	< LOD	0,20
LOD	0,011	0,013	0,025	0,023	0,028
LOQ	0,039	0,044	0,085	0,075	0,090

Kết luận

Trong nghiên cứu này, quy trình phân tích sử dụng CZE kết hợp với detector $C^{4}D$ đã được xây dựng để định lượng 5 amino axit chính trong sữa ong chúa. Phương pháp phân tích đã được đánh giá thông qua các thông số về đường chuẩn, độ lặp lại, độ đúng và thử nghiệm phân tích một số mẫu sữa ong chúa tươi. Các kết quả thu được cho thấy phương pháp CZE- $C^{4}D$ đáp ứng được mục tiêu kiểm soát chất lượng thực phẩm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học cấp Đại học Quốc gia Hà Nội mã số QG.18.05. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Viuda Martos, Y. Ruiz Navajas, J. Fernández López, J.A. Pérez Álvarez (2008), "Functional properties of honey, propolis, and royal jelly", *Journal of Food Science*, **73**(9), pp.117-124.
- [2] M.F. Ramadan, A. Al-Ghamdi (2012), "Bioactive compounds and health-promoting properties of royal jelly: A review", *Journal of Functional Foods*, **4**(1), pp.39-52.
- [3] F. Ferioli, E. Armaforte, M.F. Caboni (2014), "Comparison of the Lipid Content, Fatty Acid Profile and Sterol Composition in Local Italian and Commercial Royal Jelly Samples", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **91**(6), pp.875-884.
- [4] R. Balkanska, I. Zhelyazkova (2015), "Determination of amino acids and protein content in fresh and commercial royal jelly from Bulgaria", *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **29**(3), pp.485-490.
- [5] J. Kim, J. Lee (2010), "Quantitative analysis of trans-10-hydroxy-2-decenoic acid in royal jelly products purchased in USA by high performance liquid chromatography", *Journal of Apicultural Science*, **54**(1), pp.77-85.
- [6] C.I. Pavel, L.A. Mărghită, D.S. Dezmirean, L.I. Tomos, V. Bonta, A. Șapcaliu, A. Buttstedt (2014), "Comparison between local and commercial royal jelly-use of antioxidant activity and 10-hydroxy-2-decenoic acid as quality parameter", *Journal of Apicultural Research*, **53**(1), pp.116-123.
- [7] Leo M.L. Nollet, Fidel Toldra (2012), *Handbook of Analysis of Active Compounds in Functional Foods*, CRC Press.
- [8] M.Y. Pinero, R. Bauza, L. Arce (2011), "Thirty years of capillary electrophoresis in food analysis laboratories", *Potential Applications*, **32**, pp.1379-1393.
- [9] http://www.aoac.org/aoac_prod_imis/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf.

Nghiên cứu xác định chọn lọc điện hóa axit uric trên điện cực biến tính nano compozit rGO/PDA-Cu/CuNPs

Bùi Thị Phương Thảo¹, Dương Thu Hà², Đỗ Phúc Quân^{2*}, Trần Đại Lâm³

¹Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

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

³Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 2/11/2018; ngày chuyển phản biện 5/11/2018; ngày nhận phản biện 3/12/2018; ngày chấp nhận đăng 7/12/2018

Tóm tắt:

Điện cực than thủy tinh (GCE) biến tính với graphene oxit khử (rGO), polydopamin (PDA) và hạt nano đồng (GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs) được chế tạo bằng phương pháp điện hóa sử dụng von-ampe vòng (CV) để xác định axit uric (UA). Đặc tính lý hóa của điện cực biến tính được đánh giá bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và CV. Đáp ứng điện hóa von-ampe xung vi phân (DPV) của UA trên điện cực biến tính được thực hiện trong dung dịch đệm 0,1M phosphate (pH=7) cho thấy mối quan hệ giữa cường độ dòng anốt và nồng độ của UA trong khoảng tuyến tính từ 11,9 đến 393 μM . Điện cực biến tính có thể được áp dụng để xác định điện hóa UA trong các mẫu nước tiểu với độ nhạy và độ tin cậy cao.

Từ khóa: axit uric, graphene oxit, hạt nano đồng, nước tiểu, polydopamin.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Axit uric (UA) - một phân tử oxypurin rất quan trọng trong cơ thể và là sản phẩm cuối cùng của quá trình chuyển hóa purin. UA với nồng độ cao trong máu là dấu hiệu của một số bệnh như gút, tăng UA máu và các bệnh liên quan khác [1-3]. Vì vậy, xác định nồng độ UA trong mẫu sinh học đóng một vai trò quan trọng trong phân tích lâm sàng. Trong những năm gần đây, phương pháp phân tích điện hóa để xác định UA đã được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm do có độ nhạy cao và quy trình phân tích đơn giản [4]. Tuy nhiên, phân tích điện hóa UA trên điện cực không biến tính gặp nhiều hạn chế như: độ nhạy và độ lặp lại kém, bị ảnh hưởng bởi các hợp chất khác có khả năng oxy hóa điện hóa cùng tồn tại trong mẫu sinh học như axit ascorbic (AA), dopamin (DA). Tín hiệu điện hóa của DA, AA và UA trên điện cực không biến tính thường xen phủ nhau, vì vậy rất khó định lượng chính xác UA. Xu hướng phân tích điện hóa hiện đại xác định UA, DA và AA thường sử dụng điện cực biến tính bằng các vật liệu khác nhau như polyme dẫn [5], hạt nano kim loại [6-10], hoặc vật liệu cacbon cấu trúc nano (ống nano cacbon và graphene) [10, 11], hoặc polydopamin [12] để biến tính bề mặt điện cực.

Trong bài báo này, màng compozit của graphene oxit khử bằng điện hóa (rGO), polydopamin-Cu (PDA-Cu) và hạt nano Cu (CuNPs) được sử dụng để biến tính điện cực than thủy tinh (GCE) nhằm xác định chọn lọc UA và loại

bỏ ảnh hưởng của DA và AA khi có mặt đồng thời trong dung dịch phân tích. Với việc sử dụng màng compozit của polydopamin-Cu và CuNPs đã làm tăng đáng kể độ nhạy và độ chọn lọc của phép phân tích UA.

Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Các hoá chất và thiết bị dùng trong nghiên cứu gồm UA, DA, CuCl_2 , bột graphit và các hóa chất vô cơ khác thuộc loại tinh khiết phân tích (Hãng Sigma-Aldrich, Đức). Graphen oxit (GO) được điều chế theo phương pháp Hummer từ bột graphit. Các dung dịch được chuẩn bị dùng nước deion bằng thiết bị Mili-Q (Barnstead, Mỹ). Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị điện hóa đa năng Autolab (AUT302N, AUTOLAB, Eco Chemie B.V., Hà Lan). Bình đo điện hóa gồm điện cực sánh Ag/AgCl (NaCl 3M), điện cực phụ trợ platin, điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh có đường kính 2 mm (6.1204.110 GC, Metrohm, Thụy Sĩ). Ảnh SEM và phổ EDS của vật liệu được thực hiện trên máy FE-SEM Hitachi S-4800 (M: x25 - x800.000, d=1 nm, U=0,5-30 kV) được trang bị hệ thống ghi phổ EDS.

Chế tạo vật liệu GO

GO được tổng hợp từ bột graphit sử dụng phương pháp Hummer [13]. Quy trình điều chế GO tóm tắt như sau: graphit (1 g), natri nitrat (NaNO_3 , 0,5 g) và axit sunfuric đặc (H_2SO_4 98%, 23 ml) được lấy vào bình 500 ml giữ ở 5°C,

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

Electrochemical determination of uric acid on rGO/PDA-Cu/CuNPs nanocomposite modified electrodes

Thi Phuong Thao Bui¹, Thu Ha Duong²,
Phuc Quan Do^{2*}, Dai Lam Tran³

¹Viet Tri University of Industry

²University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Graduate University of Science and Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology

Received 2 November 2018; accepted 7 December 2018

Abstract:

A glassy carbon electrode (GCE) modified with reduced graphene oxide (rGO), polydopamine (PDAs), and copper nanoparticles (GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs) was successfully fabricated by the electrochemical method using cyclic voltammetry (CV) for selective determination of uric acid (UA). Physicochemical characteristics of modified electrodes were evaluated by means of scanning electron microscopy (SEM) and CV. Electrochemical measurements by pulse differential voltammetry (DPV) of UA on the modified electrode were performed in the 0.1M phosphate buffer solution (pH 7); the results showed a relationship between the intensity of the anode current and the UA concentrations within the linear range from 11.9 to 393 μM . The modified electrode can be applied for electrochemical determination of the UA in urine samples with high sensitivity and reliability.

Keywords: copper nanoparticles, graphene oxide, polydopamine, uric acid, urine.

Classification number: 2.4

khuấy trong 5 phút. Thêm từng lượng nhỏ KMnO_4 (3 g) vào bình trên. Hỗn hợp phản ứng được giữ ở 5°C trong vòng 2h, sau đó tăng dần nhiệt độ đến 35°C và khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ này trong 30 phút. Thêm 46 ml nước deion vào hỗn hợp và gia nhiệt đến 98°C , khuấy tiếp trong vòng 30 phút. Cuối cùng, 140 ml nước deion và 10 ml dung dịch H_2O_2 10% được thêm vào hỗn hợp. Màu của dung dịch phân tán chuyển từ đen sang vàng chanh. Sản phẩm tổng hợp được lọc và rửa lại bằng dung dịch HCl (5% theo khối lượng) và nước deion. GO thu được từ quá trình tổng hợp trên được sấy khô ở 60°C trong 12h.

Chế tạo điện cực biến tính GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs

Điện cực GCE dùng trong nghiên cứu được đánh bóng bằng bột nhôm oxit cỡ hạt $0,3 \mu\text{m}$. Sau đó rửa điện cực bằng cồn tuyệt đối và nước deion, rung siêu âm trong 30 giây trong nước deion để loại bỏ các tạp chất bám trên bề mặt điện cực. Điện cực GCE sau đó được làm sạch bằng quét von-ampe vòng (CV) ở thế từ -0,6 đến 0,8 V với 6 vòng quét, tốc độ quét 100 mV/s trong dung dịch H_2SO_4 1M. Khả năng hoạt động điện hoá của điện cực sau khi làm sạch được kiểm tra khả năng điện hoạt bằng CV trong dung dịch gồm feroxyanua 1 mM và KCl 0,1M ở thế từ -0,3 đến 0,5 V với tốc độ quét 100 mV/s. Lấy 3 μl dung dịch GO (1 mg/ml) phân tán trong nước deion phủ lên bề mặt điện cực GCE. Khử điện hóa GO trong dung dịch NaCl 0,5M bằng phương pháp CV trong khoảng thế từ -1,5 đến +0,5 V với 10 vòng quét thế, tốc độ quét 100 mV/s. Điện cực GCE/GO sau khi khử điện hóa được ký hiệu là GCE/rGO. Màng PDA-Cu được tổng hợp lên GCE/rGO dùng phương pháp CV trong khoảng thế từ -0,3 đến +0,5 V, tốc độ quét 10 mV/s với số vòng quét CV khảo sát từ 2 đến 12 vòng. Dung dịch điện phân gồm DA 10 mM và CuCl_2 thay đổi từ 10 đến 40 mM. Điện cực GCE/rGO/PDA-Cu tiếp tục được kết tủa hạt nano đồng bằng CV trong dung dịch chứa Cu^{2+} với nồng độ 3 mM trong H_2SO_4 0,1M với 10 vòng quét ở khoảng thế từ -0,5 đến +0,7 V, tốc độ quét 50 mV/s. Điện cực biến tính được ký hiệu là GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs. Phương pháp DPV được sử dụng để đánh giá đáp ứng điện hóa của các điện cực biến tính. Các điện cực biến tính được rửa bằng nước deion và dùng để khảo sát và xác định UA trong mẫu nước tiểu.

Phân tích mẫu nước tiểu

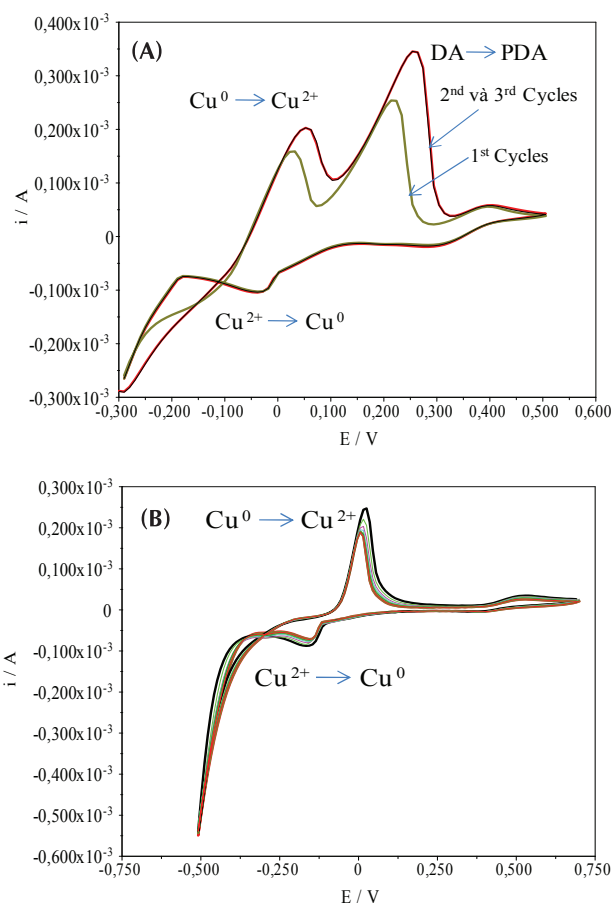
Mẫu nước tiểu lấy trong 24h được trộn đều bằng rung siêu âm trong 15 phút, sau đó đem pha loãng với đệm PBS pH=7 theo tỷ lệ nước tiểu:đệm PBS là 3:500 và tiến hành xác định UA theo phương pháp thêm chuẩn. Nồng độ UA trong dung dịch thêm chuẩn là 10^{-3}M .

Kết quả và thảo luận

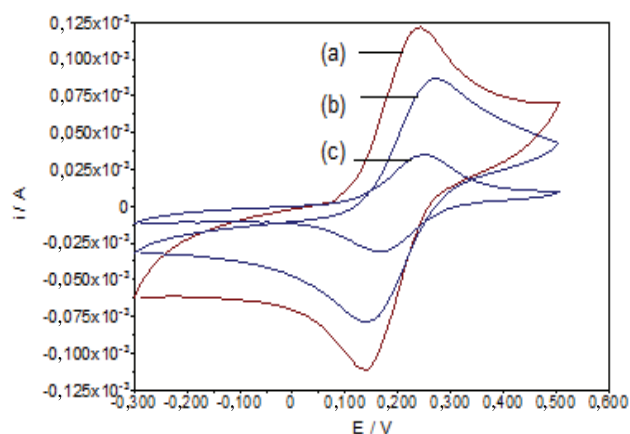
Tổng hợp điện hóa điện cực biến tính GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs

Kết quả tổng hợp điện hóa PDA-Cu trên điện cực GCE/rGO bằng CV trên hình 1A cho thấy, có sự xuất hiện 2 pic anốt tại thế 0,0 và 0,25 V tương ứng với quá trình oxy hóa của Cu^0 thành Cu^{2+} và DA thành PDA. Khi quét thế theo chiều catốt có pic khử tại thế -0,04 V ứng với quá trình khử của Cu^{2+} thành Cu^0 . Quá trình kết tủa CuNPs trên điện cực GCE/rGO/PDA-Cu trong hình 1B cho thấy, chỉ xuất hiện cặp tín hiệu oxy hóa khử của Cu^{2+} . Như vậy, PDA không tham gia vào quá trình oxy hóa điện hóa. Để so sánh khả năng điện hoạt của các điện cực biến tính bằng vật liệu khác nhau, dùng phương pháp khảo sát CV trong dung dịch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ cho thấy cường độ dòng oxy hóa khử của $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ giảm dần theo thứ tự GCE/rGO > GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs > GCE/rGO/PDA-Cu. Mặc dù điện cực GCE/rGO

có khả năng điện hoạt cao nhất, nhưng do độ ổn định và độ chọn lọc điện hóa với chất phân tích thấp nên không được sử dụng trong xác định UA. Vì vậy, GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs được lựa chọn để xác định UA.



Hình 1. Tín hiệu CV của quá trình tổng hợp điện hóa (A) PDA-Cu và (B) CuNPs.

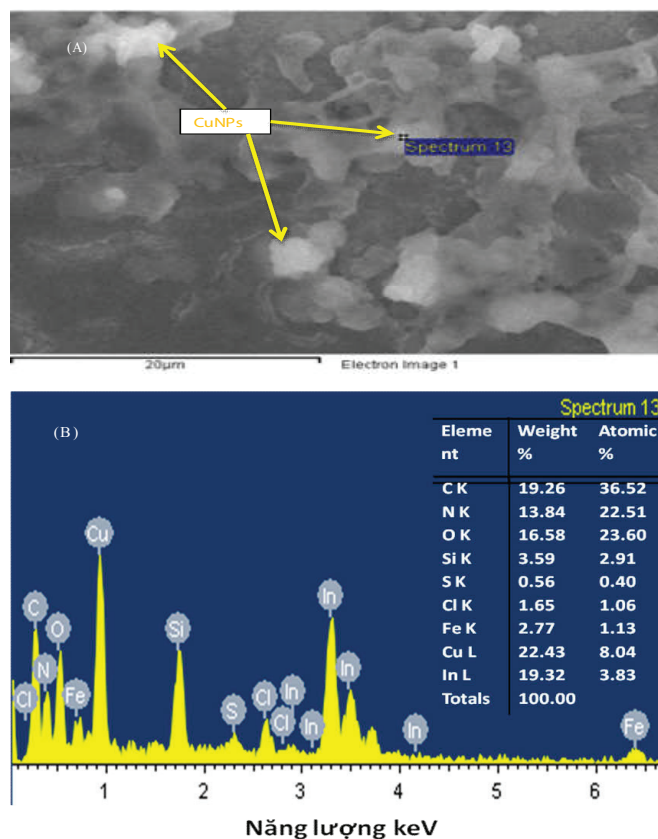


Hình 2. Tín hiệu CV của các điện cực biến tính khác nhau khi đo trong dung dịch K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ 1 mM và KCl 0,1M. (a) GCE/rGO; (b) GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs; (c) GCE/rGO/PDA-Cu.

Vì điện cực biến tính thường có giá trị bề mặt điện hoạt không đúng với diện tích bề mặt vật lý của chúng, nên cần phải xác định giá trị này để làm sáng tỏ thêm về độ nhạy của điện cực biến tính. Bề mặt điện hoạt được xác định từ phương trình Randles-Sevcik [14]:

$$i_{pa} = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (1)$$

trong đó, i_{pa} là cường độ dòng tại vị trí pic (tương ứng với quá trình oxy hóa); n là số điện tử trao đổi trong phản ứng oxy hóa khử ($n=1$); A (cm²) là diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực; D (cm²/s) là hệ số khuếch tán của ion [Fe(CN)₆]⁴⁻ trong dung dịch ($D=6,5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s); C là nồng độ mol/cm³ của ion [Fe(CN)₆]⁴⁻ ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³) và v (V/s) là tốc độ quét thế vòng tuần hoàn. Từ đồ thị của phương trình biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính i_{pa} và $v^{1/2}$, xác định được diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực (hình 2).



Hình 3. (A) Ảnh SEM và (B) phổ EDS của GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs.

Kết quả xác định diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs là 21,96 mm². So với diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực GCE khi chưa biến tính là 3,14 mm² cho thấy, màng PDA sau khi được phân tán CuNPs đã làm tăng khả năng điện hoạt lên gần 7 lần và vì vậy điện cực biến tính GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs được ứng dụng để phân tích UA.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu rGO/PDA-Cu/CuNPs trong hình 3A cho thấy, PDA-Cu tạo compozit với rGO và trên bề mặt vật liệu rGO/PDA được tạo thành các hạt kim loại. Sự hình thành hạt nano đồng trên bề mặt sẽ đóng vai trò loại bỏ ảnh hưởng của AA trong quá trình xác định điện hóa của UA [7].

Để làm sáng tỏ thêm sự tồn tại của Cu^{2+} trong màng PDA, kết quả đo phổ EDS cho thấy tín hiệu của Cu xuất hiện tại giá trị năng lượng 0,95 keV và hàm lượng của Cu trong màng PDA chiếm 1,03% theo khối lượng. Tuy nhiên, với việc khử điện hóa trực tiếp của Cu^{2+} thành CuNPs trên PDA-Cu đã tăng hàm lượng phần trăm theo khối lượng Cu lên 22,43%. Như vậy, khả năng xúc tác điện hóa cho phản ứng oxy hóa UA bởi CuNPs được tăng cường rõ rệt.

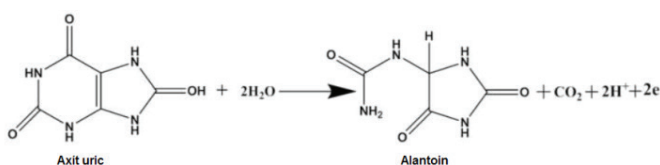
Bảng 1. So sánh đáp ứng của UA với các điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs với tỷ lệ DA-CuCl₂ khác nhau.

Tỷ lệ DA/CuCl ₂ (mM)	Khoảng tuyến tính (μM)	Độ nhạy (μA/μM)
10/10	11,9-60,2 60,2-224	0,0751 0,0389
10/20	23,4-269	0,0397
10/30	11,9-224 224-393	0,0853 0,0419
10/40	11,9-104 104-186	0,0638 0,0427

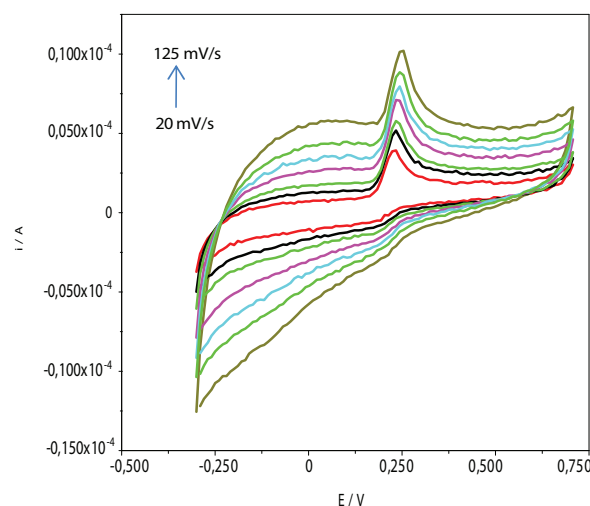
So sánh đặc trưng điện hóa của điện cực GCE/rGO/PDA/CuNPs và điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs cho thấy, màng PDA khi không có Cu đáp ứng kém hơn về khoảng tuyến tính và độ nhạy đối với UA. Kết quả đo von-ampe xung vi phân (DPV) của UA trên các điện cực chế tạo từ dung dịch DA-CuCl₂ với tỷ lệ mmol khác nhau của DA/Cu²⁺ trong bảng 1 cho thấy, các điện cực có đáp ứng với khoảng tuyến tính khác nhau và với tỷ lệ DA/Cu²⁺ là 10/30 theo mmol cho đáp ứng tốt nhất về khoảng tuyến tính và độ nhạy.

Xác định UA trên điện cực biến tính

Trong phân tích điện hóa đối với UA, quá trình oxy hóa của UA diễn ra theo sơ đồ sau [5, 11]:



Tiến hành đo CV của điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs trong dung dịch UA cho thấy quá trình oxy hóa khử của UA là bất thuận nghịch. Đường CV trong hình 4 cho thấy pic oxy hóa UA xuất hiện tại thế 0,23 V và không có pic khử. Để xác định hệ vật liệu rGO/PDA-Cu/CuNPs tối ưu dùng trong xác định điện hóa UA, các điều kiện tổng hợp điện hóa gồm thành phần dung dịch điện phân, thời gian tổng hợp PDA-Cu và CuNPs đã được khảo sát.

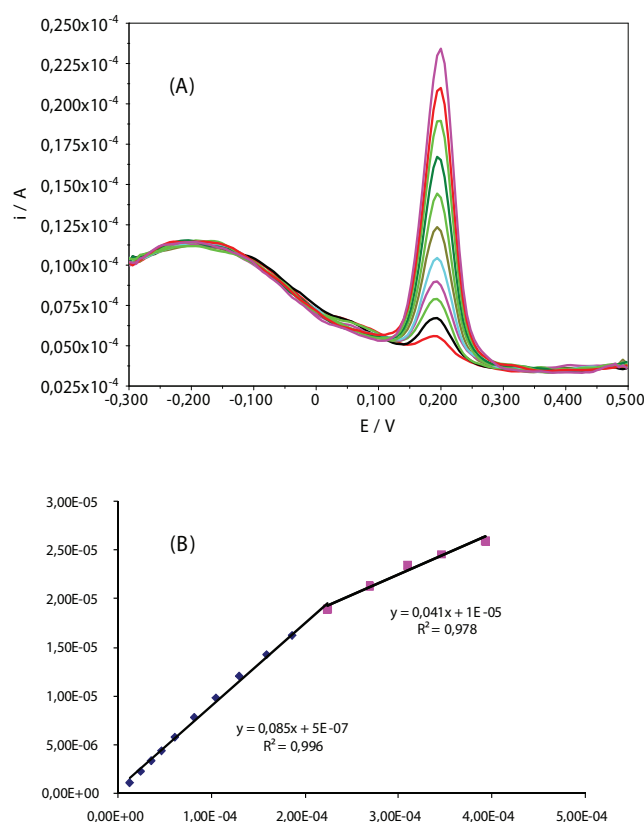


Hình 4. Tín hiệu CV của UA trên GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs với các tốc độ quét thế khác nhau từ 20 đến 125 mV/s.

Bảng 2. So sánh đáp ứng của UA trên các điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs với số vòng điện phân CuNPs khác nhau.

Số vòng CV tổng hợp điện hóa CuNPs	Khoảng tuyến tính (μM)	Độ nhạy ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)
5	11,9-60 2-186	0,091 0,0478
10	11,9-224 224-393	0,0853 0,0419
15	11,9-104 104-269	0,0511 0,0292

Điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs với PDA-Cu được tổng hợp với số vòng CV khảo sát từ 2 đến 12 vòng dùng dung dịch DA-CuCl₂ có tỷ lệ mmol DA/Cu là 10/30 và CuNPs tổng hợp với số vòng điện phân khác nhau cho thấy, hệ vật liệu có thời gian điện phân PDA-Cu với 3 vòng quét thế CV và CuNPs được tổng hợp với 10 vòng CV cho đáp ứng điện hóa với UA có khoảng tuyến tính và độ nhạy tối ưu (bảng 2).

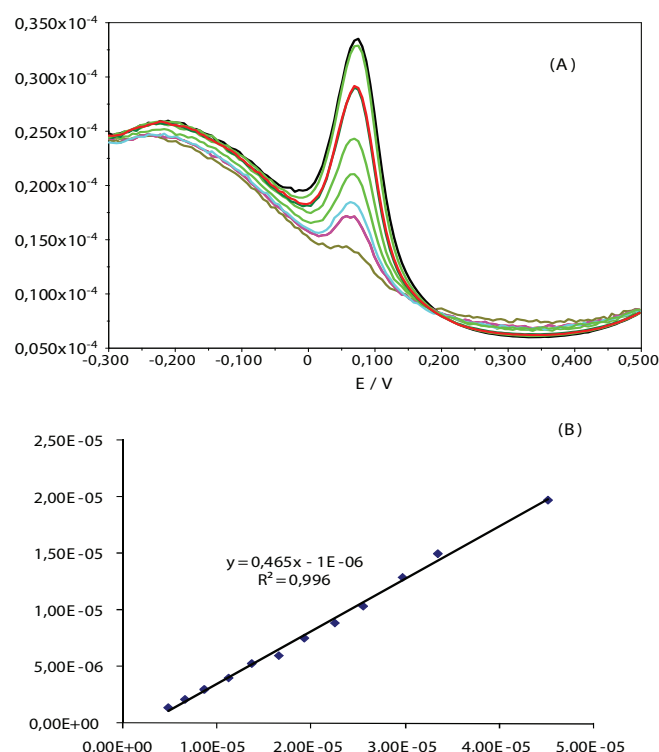


Hình 5. (A) Tín hiệu DPV và (B) đường chuẩn xác định UA trên GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs.

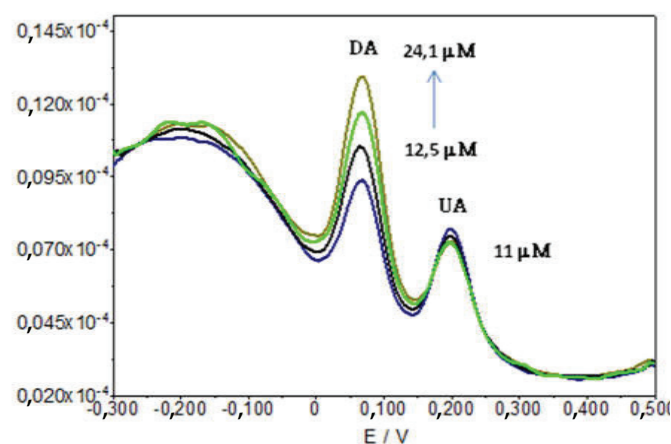
Trên hệ vật liệu đã được tối ưu, tiến hành khảo sát đáp ứng điện hóa DPV của các dung dịch UA có nồng độ khác nhau. Kết quả biểu diễn trong hình 5 cho thấy, pic oxy hóa của UA xuất hiện tại thế 0,19 V và đường chuẩn với 2 khoảng tuyến tính, gồm khoảng tuyến tính từ 11,9 đến 224 μM với độ nhạy 0,0853 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ và khoảng tuyến tính từ 224 đến 393 với độ nhạy 0,0419 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$. Giới hạn phát hiện LOD của điện cực là 3,9 μM và LOQ là 10,78 μM .

Độ chọn lọc và ổn định điện hóa của UA trên điện cực biến tính

Đáp ứng điện hóa của DA: xác định DPV của DA trên điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs được biểu diễn trên hình 6. Kết quả khảo sát cho thấy, điện cực đáp ứng với DA trong khoảng nồng độ DA từ 4,9-45,2 μM , với độ nhạy 0,465 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, hệ số tương quan $R^2=0,996$. Khảo sát sự có mặt đồng thời của DA trong dung dịch khi xác định UA trình bày trên hình 7 cho thấy, DA không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích, do tín hiệu DA và UA được phân tách hoàn toàn với các thế oxy hóa của chúng cách biệt trong khoảng thế ΔE là 120 mV.



Hình 6. (A) Tín hiệu DPV và (B) đường chuẩn xác định DA trên GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs.



Hình 7. Tín hiệu DPV của hỗn hợp UA và DA trên GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs với nồng độ UA 11 μM và DA thay đổi trong khoảng từ 12,5 đến 24,1 μM .

Đáp ứng điện hóa của AA: khảo sát đáp ứng của AA trên điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs cho thấy không xuất hiện tín hiệu điện hóa của AA. Lý giải cho hiện tượng này là do Cu^{2+} giải phóng từ bề mặt điện cực biến tính sẽ oxy hóa chọn lọc AA trong dung dịch ngay cả khi dung dịch có chứa AA với nồng độ cao [7].

Điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs có thể sử dụng để xác định UA với 50 lần đo mà không có sự suy giảm tín hiệu

và sai số phép đo trong khoảng tuyến tính nhỏ hơn 5%.

Phân tích mẫu nước tiểu

Kết quả xác định nồng độ UA trong mẫu nước tiểu pha loãng (C_x) bằng phương pháp thêm chuẩn với 6 điểm thêm chuẩn là 16,6 μM , hiệu suất thu hồi đạt 95-97%. Nồng độ của UA trong mẫu nước tiểu ban đầu (C_{UA}) được tính từ nồng độ UA trong mẫu pha loãng nhân với hệ số pha loãng 167 lần ứng với tỷ lệ 3:500 thu được kết quả là 2,766 mM. Tiến hành phân tích tương tự với mẫu nước tiểu lấy từ các tình nguyện viên ở độ tuổi khác nhau, kết quả phân tích thu được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả xác định UA trong mẫu nước tiểu.

Độ tuổi	C_x của mẫu nước tiểu pha loãng (μM)	C_{UA} của mẫu nước tiểu ban đầu (mM)
< 30 tuổi	15,89	2,65
> 30 tuổi	16,34	2,72
> 50 tuổi	17,08	2,85

So sánh với nồng độ UA được quy định trong nước tiểu từ 1,5-5,9 mM [3], ta thấy nồng độ UA trong nước tiểu lấy từ tình nguyện viên ở các độ tuổi khác nhau đều nằm trong giới hạn cho phép.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, điện cực biến tính GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs được chế tạo thành công theo điều kiện đã được tối ưu. Điện cực có đáp ứng chọn lọc và ổn định cao với UA. Khi trong dung dịch có DA và AA thì tín hiệu của DA được tách hoàn toàn và AA không ảnh hưởng đến xác định UA. Điện cực GCE/rGO/PDA-Cu/CuNPs đạt giới hạn phát hiện với UA tại 3,9 μM và tuyến tính trong khoảng 11,9-393 μM . Điện cực đã được ứng dụng xác định UA trong mẫu nước tiểu theo phương pháp thêm chuẩn với kết quả thu được có độ chính xác và tin cậy cao.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo này được hoàn thành với sự tài trợ của đề tài nghiên cứu khoa học theo Hợp đồng số 54/HĐ-ĐHCNVT, ngày 30/12/2016 của Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì và đồng hỗ trợ của Đề tài độc lập cấp nhà nước mã số ĐTB.L.CN.46-16.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hyon K. Choi, D.B. Mount, Anthony M. Reginato, American College of Physicians, American Physiological Society (2005), "Pathogenesis of Gout", *Ann. Intern. Med.*, **143**(7), pp.499-516.
- [2] S.S. Daskalopoulou, et al. (2004), "Uric acid levels and vascular disease", *Curr. Med. Res. Opin.*, **20**(6), pp.951-954.
- [3] L.M. De Lau, et al. (2005), "Serum uric acid levels and the risk of Parkinson disease", *Ann. Neurol.*, **58**(5), pp.797-800.
- [4] D. Lakshmi, et al. (2011), "Electrochemical detection of uric acid in mixed and clinical samples: a review", *Electroanalysis*, **23**(2), pp.305-320.
- [5] L.T. Guangming Yang, Ya Shi, Suiping Wang, Xuxiao Lu, Huiping Bai, and Yunhui Yang (2009), "Direct determination of uric acid in human serum samples using polypyrrole nanoelectrode ensembles", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**(2), pp.454-458.
- [6] Rajendra N. Goyal, M.O. Aditi Sangal, and Sudhanshu P. Singh (2005), "Differential pulse voltammetric determination of uric acid at nanogold modified indium tin oxide (ITO) electrode", *Indian Journal of Chemistry*, **44A**, pp.945-949.
- [7] S. Hiroaki, H. Ranko, M. Kazuhiro, S. Haruki, and S. Susumu (2011), "Electrochemical selective detection of uric acid using a copper-modified carbon electrode", *Anal. Sciences*, **27**(3), pp.333-335.
- [8] X. Wang, et al. (2013), "Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a palladium nanoparticle/graphene/chitosan modified electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **695**, pp.10-16.
- [9] C.M. Welch, and R.G. Compton (2006), "The use of nanoparticles in electroanalysis: a review", *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**(3), pp.601-619.
- [10] A. Babaei, D.J. Garrett, and A.J. Downard (2011), "Selective simultaneous determination of paracetamol and uric acid using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotube/chitosan composite", *Electroanalysis*, **23**(2), pp.417-423.
- [11] M.M.I. Khan, A.M.J. Haque, and K. Kim (2013), "Electrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid on electrochemically reduced graphene oxide modified electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **700**, pp.54-59.
- [12] M. Zhang, et al. (2012), "A self-assembled polydopamine film on the surface of magnetic nanoparticles for specific capture of protein", *Nanoscale*, **4**(10), pp.3141-3147.
- [13] W.S. Hummers, and R.E. Offeman (1958), "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, **80**(6), p.18.
- [14] A.J. Bard and L.R. Faulkner (2000), *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley.

Phát triển quy trình phân tích phenol trong nước bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector UV/Vis tự chế tạo

Nguyễn Mạnh Huy, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt^{1*}

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 11/10/2018; ngày chuyển phản biện 16/10/2018; ngày nhận phản biện 20/11/2018; ngày chấp nhận đăng 26/11/2018

Tóm tắt:

Bài báo trình bày việc nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích phenol trong nước bằng phương pháp điện di mao quản (CE) sử dụng detector đo quang vùng UV-Vis (detector UV/Vis) kết hợp chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn. Quy trình phân tích được tối ưu hóa qua các điều kiện chiết và điều kiện phân tích điện di. Điều kiện chiết được tối ưu bằng phương pháp bề mặt mục tiêu (RSM) kết hợp với thiết kế lặp tâm (CCD); 20 thí nghiệm đã được xây dựng cho ba yếu tố khảo sát là thể tích dung môi chiết 1-octanol, thời gian lắc chiết giai đoạn một và giai đoạn hai. Các điều kiện phân tích được khảo sát bao gồm dung dịch điện ly nền (nồng độ borac và pH dung dịch), điện thế tách và thời gian bơm mẫu. Phương pháp phân tích đã tối ưu có giới hạn định lượng với phenol là 8,7 mg/l, độ lặp lại về thời gian di chuyển và diện tích pic tín hiệu tốt (RSD<3%). Phương pháp đã được áp dụng để phân tích một số mẫu nước mặt. Các kết quả thu được có độ lệch so với các kết quả của phương pháp đối chứng (sắc ký lỏng hiệu năng cao) trong khoảng 6,4-13,1%.

Từ khóa: chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn, detector đo quang vùng UV-Vis, điện di mao quản, mẫu nước, phenol.

Chỉ số phân loại: 2.4

Tổng quan

Phenol (C_6H_5OH) là hợp chất rất độc, có thể gây ảnh hưởng cấp tính và mạn tính tới sinh vật và con người: đối với sinh vật, phenol gây chết hoặc tích lũy lâu dài trong cơ thể sinh vật; đối với con người, phenol gây bỏng nặng khi tiếp xúc với da và niêm mạc, khi xâm nhập vào cơ thể, chúng gây tổn thương lên nhiều cơ quan khác nhau nhưng chủ yếu là tác động lên hệ thần kinh, hệ tim mạch và máu [1, 2]. Phenol là sản phẩm phát sinh trong nước thải của quá trình luyện cốc trong các nhà máy, khu công nghiệp sản xuất gang thép, luyện kim. Một số ngành công nghiệp khác như công nghiệp dệt, nhuộm, sản xuất giấy, nhựa hoặc sản xuất thuốc trừ sâu cũng là những nguồn phát thải phenol ra môi trường [3]. Ngoài ra, hợp chất phenol cũng được sinh ra tự nhiên trong quá trình phân hủy của thực vật và các hợp chất hữu cơ. Các nguồn phát thải phenol trên đều phát thải chủ yếu vào môi trường nước. Bởi vậy, việc kiểm soát hàm lượng phenol trong nước là rất cần thiết. Quy chuẩn Việt Nam về nước mặt hạng B1 quy định hàm lượng phenol tổng số không vượt quá 10 $\mu g/l$ với đối tượng nước phục vụ giao thông, thủy lợi và tưới tiêu (thường là nước sông, kênh, mương, rạch...) [4].

Hiện đã có nhiều phương pháp nghiên cứu phân tích hàm lượng phenol hay hàm lượng phenol tổng như: phương

pháp cực phổ xung vi phân, các phương pháp trắc quang, hóa phát quang, huỳnh quang, các phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS), sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS), sắc ký lỏng sử dụng detector quang hay detector điện hóa, điện di mao quản khối phổ (CE-MS) [5-15]. Trong TCVN, để kiểm soát và đánh giá nhanh hàm lượng phenol, phương pháp trắc quang thường được sử dụng bởi ưu điểm đơn giản, nhanh chóng nhưng có giới hạn phát hiện cao (LOD ~ 0,03 mg/l) và độ chính xác không cao [5]. Phương pháp tiêu chuẩn GC-MS cho kết quả với giới hạn phát hiện cỡ vài $\mu g/l$ và độ chính xác cao nhưng đòi hỏi phải sử dụng nhiều trang thiết bị và thực hiện trong phòng thí nghiệm, chi phí phân tích cao và vận hành phức tạp [6]. Trong nghiên cứu này, phương pháp điện di mao quản dùng detector đo quang vùng UV-Vis (CE-UV/Vis) để xác định phenol trong nước đã được phát triển trên cơ sở sử dụng một hệ thiết bị điện di mao quản tự chế tạo. Nghiên cứu có mục tiêu xây dựng được một quy trình phân tích với chi phí phân tích thấp, cho độ nhạy và độ chính xác phù hợp để có thể phục vụ phân tích hiện trường.

Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Hóa chất: các hóa chất được sử dụng là chất chuẩn

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

Method development for the analysis of phenol in water by capillary electrophoresis using a home-made UV/Vis detector

Manh Huy Nguyen, Thanh Dam Nguyen,
Hong Anh Duong, Hung Viet Pham^{1*}

University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 11 October 2018; accepted 26 November 2018

Abstract:

Development of analytical procedure for the determination of phenol in water by the capillary electrophoresis method using a home-made UV/Vis detector combined with the two-stage liquid-liquid extraction has been studied. The procedure was optimized with extraction conditions and analytical conditions. Optimized extraction conditions were determined using the response surface methodology (RSM) in connection with the central composite design (CCD); twenty experiments were conducted to determine the effect of three factors: volume of the solvent 1-octanol, extraction time of the 1st stage and of the 2nd stage. Analytical conditions which were investigated included the background electrolyte solution (borax concentration and pH value), separation voltage and injection time. Quantification limit of the optimized procedure was 8.7 µg/l with the good repeatability of migration time and peak area (RSD<3%). This method was applied to analyse some water samples. Compared with the reference method (HPLC), the deviation of results ranged from 6.4 to 13.1%.

Keywords: capillary electrophoresis, phenol, two-stage liquid-liquid extraction, UV-Vis detector, water sample.

Classification number: 2.4

phenol độ tinh khiết >99,5%, borac decahidrat 98%, natri hidroxit 97%, axit clohidric đặc 37% (Merck, CHLB Đức); các dung môi chiết: 2-octanol 97% (Sigma-Aldrich, Mỹ); n-hexan HPLC 98%, diclometan GC 99,9%, 1-octanol GC 99%, acetonitril HPLC grade (Merck, CHLB Đức); nước deion từ máy lọc nước tinh khiết điện trở 18 MΩ, Milipore - Simplicity UV, Pháp. Mẫu chuẩn gốc phenol 1000 mg/l chuẩn bị trong nước deion; mẫu chuẩn nồng độ thấp hơn được pha loãng từ chuẩn gốc bằng nước deion.

Thiết bị: hệ thiết bị điện di mao quản thao tác bằng tay

(CE manual) kết hợp detector UV/Vis tự chế tạo của Trung 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. Đây là một thiết bị nhỏ gọn với khối lượng nhỏ hơn 10 kg, có thể đặt trong phòng thí nghiệm cũng như mang ra ngoài hiện trường. Hệ sử dụng nguồn cao thế thương phẩm Spellman ±30 kV (Spellman, Pulborough, Anh), bộ ghi dữ liệu e-corder (eDAQ, Denistone East, NSW, Úc), detector UV/Vis tự chế tạo với dải bước sóng chọn lọc từ 200-800 nm, cột mao quản silica nóng chảy đường kính trong 50 µm, đường kính ngoài 375 µm, độ dài tổng 75 cm và độ dài hiệu dụng 68 cm (Agilent, Mỹ).

Các thiết bị phân tích phụ trợ: máy đo pH độ dẫn hiện trường HQ40d (HACH, Mỹ), cân phân tích AE 200, Mettler (Thụy Sĩ), máy rung Vortex G-560E, Scientific Industries (Mỹ).

Phương pháp nghiên cứu

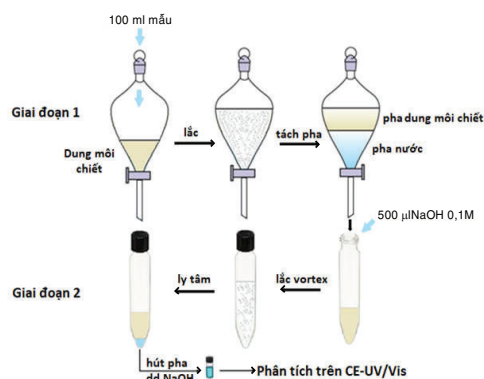
Tối ưu điều kiện phân tích trên thiết bị CE-UV/Vis theo phương pháp lần lượt từng yếu tố: khảo sát được thực hiện bằng cách tối ưu từng yếu tố, giữ cố định yếu tố đã lựa chọn để tiếp tục khảo sát yếu tố khác. Các điều kiện được giữ cố định là: nồng độ phenol 10 mg/l; bước sóng xác định phenol ở 220 nm; mao quản silica nóng chảy đường kính trong 50 µm, chiều dài 75 cm (chiều dài hiệu dụng 68 cm). Các yếu tố được khảo sát là dung dịch điện ly nền (nồng độ borax, pH) và điều kiện hệ phân tích (thời gian bơm mẫu, điện thế tách) với khoảng khảo sát thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Khoảng khảo sát các điều kiện phân tích phenol trên hệ CE-UV/Vis.

Điều kiện khảo sát	Khoảng khảo sát
Nồng độ borax	10 mmol/l÷50 mmol/l
pH dung dịch điện ly nền	9,5÷12,0
Điện thế tách	-10 kV÷-22,5 kV
Thời gian bơm mẫu	20÷120 giây

Tối ưu quy trình chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn: sau khi lựa chọn các điều kiện phân tích trên thiết bị CE-UV/Vis, điều kiện xử lý và làm giàu mẫu được khảo sát tiếp theo. Khi phân tích phenol với hàm lượng thấp trong mẫu nước, quá trình chiết chọn lọc nhằm loại bỏ các chất ảnh hưởng và làm giàu mẫu là rất quan trọng, ảnh hưởng quyết định đến độ nhạy, chọn lọc của phương pháp. Hiện nay có rất nhiều kỹ thuật chiết khác nhau cho hợp chất này như chiết pha rắn để phân tích phenol trong nước [16], vi chiết pha rắn và vi chiết pha lỏng để phân tích phenol trong một lượng mẫu nhỏ [17-19]. Tuy nhiên, các kỹ thuật này đều khá phức tạp hoặc đắt tiền, yêu cầu nhiều thiết bị phòng thí nghiệm. Trong nghiên cứu này, kỹ thuật chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn đã được lựa chọn để khảo sát với ưu điểm đơn giản và dịch chiết cuối cùng ở pha nước để phân tích bằng điện di mao quản.

Một quy trình chiết lỏng - lỏng gồm hai giai đoạn đã được xây dựng, quy trình được thực hiện ở nhiệt độ phòng (25°C) và được mô tả như hình 1.



Hình 1. Quy trình chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn.

Ở giai đoạn 1, 100 ml mẫu được chiết trong phễu chiết đã có sẵn một thể tích dung môi chiết thêm vào từ trước. Mẫu nước được điều chỉnh về pH=2 khiến cho các ion phenolat được chuyển về dạng phân tử phenol và đi vào pha dung môi chiết khi lắc phễu chiết trong một thời gian nhất định. Sau khi lắc, để yên 30 phút cho quá trình tách pha, pha dung môi chiết được vào một ống thủy tinh đáy nhọn và bắt đầu giai đoạn chiết thứ 2. Thêm 500 µl dung dịch NaOH 0,1M vào ống thủy tinh đáy nhọn đã có pha dung môi chiết của giai đoạn 1, rung lắc vortex trong một thời gian nhất định. Phenol sẽ chuyển về dạng muối phenolat và đi vào pha dung dịch NaOH. Sau khi ly tâm 6 phút với tốc độ 1600 vòng/phút, dịch chiết là pha dung dịch NaOH sẽ được chuyển vào một vial 1,5 ml bằng pipet pasteur và được phân tích trên thiết bị CE-UV/Vis.

Ngoài việc phải lựa chọn dung môi chiết, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết lỏng - lỏng còn là tỷ lệ chiết và thời gian lắc chiết. Thông thường, các yếu tố này thường được tối ưu hóa bằng phương pháp tối ưu lần lượt từng yếu tố (one factor at a time method - OFAT) với ưu điểm là dễ thực hiện. Tuy nhiên, phương pháp này lại bộc lộ những hạn chế khi các yếu tố khảo sát trong phân tích ảnh hưởng đồng thời tới kết quả, việc khảo sát lần lượt sẽ cho điều kiện cuối cùng chưa hẳn đã là điều kiện tối ưu nhất. Vì vậy, để khắc phục nhược điểm này, mô hình bề mặt mục tiêu kết hợp với một thiết kế lặp tâm (RSM-CCD) đã được sử dụng với 5 mức thí nghiệm cho 3 yếu tố là thể tích dung môi chiết, thời gian lắc chiết giai đoạn 1 và thời gian lắc chiết giai đoạn 2 để tối ưu hóa quy trình chiết phenol khỏi nền nước.

Khảo sát lựa chọn dung môi chiết: 4 loại dung môi là n-hexan, diclometan, 1-octanol và 2-octanol với cùng thể tích 5 ml được sử dụng cho quy trình chiết hai giai đoạn nêu trên để lựa chọn dung môi phù hợp cho việc chiết phenol.

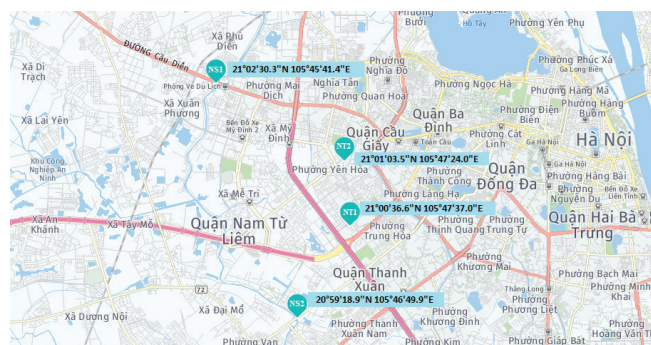
Tối ưu các điều kiện trong chiết lỏng - lỏng với mô hình

RSM-CCD: sau khi lựa chọn được dung môi chiết, các điều kiện chiết được khảo sát qua việc xây dựng mô hình thiết kế thí nghiệm để tối ưu hóa các điều kiện này cho phân tích phenol. Với mục tiêu hiệu quả chiết tốt nhất, hàm mục tiêu của mô hình là hiệu suất thu hồi phenol (Y) với hiệu suất thu hồi càng cao thì quá trình chiết càng tốt. Các nhân tố ảnh hưởng tới quá trình chiết được lựa chọn tối ưu là: thể tích dung môi chiết (X_1), thời gian lắc chiết giai đoạn 1 (X_2) và thời gian lắc chiết giai đoạn 2 (X_3).

Phần mềm design-expert 11 được sử dụng trong mô hình thiết lập, số thí nghiệm $N=2^k+2k+6$ ($N=20$ với $k=3$). Trong đó, k là số biến số độc lập và $2k$ số thí nghiệm bổ sung tại điểm sao. Khoảng cách từ tâm đến điểm sao $\alpha=2$. Tất cả các nghiên cứu được thực hiện ở 5 mức ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$). Như vậy, trong nghiên cứu này, 20 thí nghiệm sẽ được thực hiện với 8 thí nghiệm của quy hoạch toàn phần, 6 thí nghiệm lặp lại tại tâm và 6 thí nghiệm bổ sung tại điểm sao nằm cách vị trí tâm thực nghiệm một khoảng α . Sau đó, mô hình thống kê biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi phenol vào các nhân tố được mã hóa là một phương trình đa thức bậc hai. Cuối cùng, từ mô hình xây dựng được, giá trị hiệu suất lớn nhất với các điều kiện chiết tối ưu được dự đoán.

Đánh giá phương pháp: sau khi tối ưu quy trình chiết và phân tích, các thông số đánh giá phương pháp đã được xác định để xác nhận hiệu quả của quy trình như: giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), khoảng tuyến tính, độ lặp lại, hiệu suất thu hồi.

Áp dụng phân tích mẫu thực: để minh họa cho quy trình phân tích, một số mẫu nước mặt tại Hà Nội đã được thu thập từ các con mương, sông trên địa bàn Hà Nội (hình 2) bao gồm: 2 mẫu NT1 và NT2 được lấy từ 2 con mương dọc theo đường Nguyễn Chánh và đường Mạc Thái Tổ; 2 mẫu nước sông Nhuệ là NS1 và NS2 được lấy dưới cầu Diễn và cầu Trung Văn.



Hình 2. Bản đồ lấy mẫu nước mặt tại Hà Nội.

Mẫu sau khi lấy được lọc qua màng lọc 0,45 µm (dung cụ lọc và đựng mẫu đều được rửa sạch bằng deion và tráng bằng mẫu thực). Trước khi thực hiện chiết lỏng - lỏng, mẫu sau khi lọc được axit hóa đến pH=2. Sau quá trình xử lý, dịch chiết được phân tích trên thiết bị CE-UV/Vis và đồng thời được phân tích đối chứng bằng phương pháp sắc ký

lồng hiệu năng cao ghép nối detector diot mảng (HPLC-DAD).

Trong quá trình phân tích bằng CE, phenol được định tính qua thời gian di chuyển và khẳng định lại khi thêm chuẩn vào mẫu bơm, việc định lượng được thực hiện theo phương pháp đường chuẩn.

Kết quả nồng độ phenol trong mẫu thực được xác định như sau:

$$C_{\text{phenol mẫu}} (\mu\text{g/l}) = \frac{C_{\text{phenol dịch chiết}} (\text{mg/l}) \times 0,5 \text{ ml} \times 1000 \mu\text{g/mg}}{100 \text{ ml} \times H\% \text{ phenol}}$$

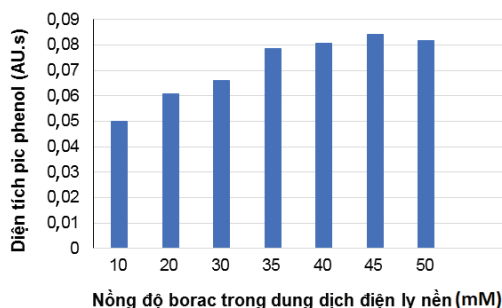
Phân tích đối chứng được thực hiện trên thiết bị HPLC-DAD của hãng Shimadzu. Các điều kiện của thiết bị: cột C18 Shim-pack VP-ODS (4,6 mm *i.d.* x 150 mm, kích thước hạt 4,6 μm); pha động gồm pha A (acetonitril) và pha B (dung dịch H_2SO_4 có pH=3,2), tốc độ dòng 1 ml/phút; detector diot array với bước sóng lựa chọn là 220 nm.

Kết quả và thảo luận

Tối ưu điều kiện phân tích phenol bằng CE-UV/Vis

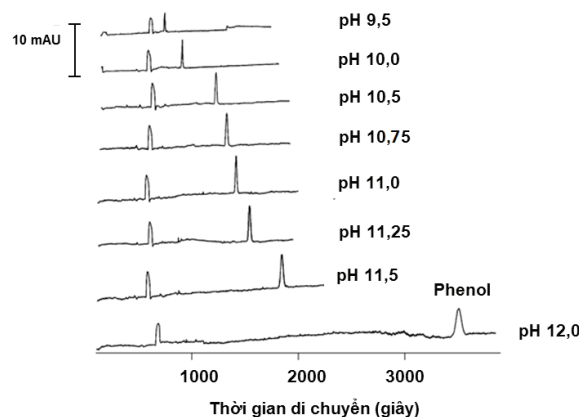
Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ borac trong dung dịch điện ly nền: đối tượng phenol là hợp chất có tính axit rất yếu ($\text{pK}_a=9,75$). Vì vậy, ở điều kiện pH cao ($\text{pH}>9$), phân tử phenol ở dạng anion (phenolat $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) có thể phân tích bằng phương pháp điện di mao quản. Dung dịch điện ly nền được chọn là đệm borat pha từ borac và NaOH, có $\text{pH}>9,25$. Về lý thuyết, khi áp điện thế, các ion phenolat sẽ di chuyển đến cực dương của hệ điện di. Tuy nhiên thực tế, các ion này lại di chuyển đến cực âm bởi ở điều kiện pH cao dòng điện di thẩm thấu (EOF), là dòng hình thành trong mao quản, có cường độ mạnh và có chiều di chuyển từ dương sang âm sẽ lôi cuốn các ion phenolat, khiến các ion này đảo chiều về hướng phân cực âm.

Trong hình 3, nồng độ borac thay đổi từ 10-50 mmol/l, diện tích pic phenol tăng lên. Ở nồng độ borac >30 mmol/l, diện tích pic phenol tăng nhẹ, trong đó tại nồng độ borac 45 mmol/l trong dung dịch điện ly nền pic phenol cho diện tích lớn nhất. Vì vậy, giá trị 45 mmol/l của borac trong dung dịch điện ly nền được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



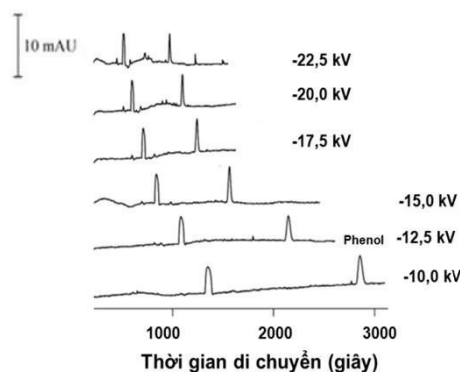
Hình 3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ borac trong dung dịch điện ly nền tới diện tích tín hiệu phenol.

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch điện ly nền borac: sau khi đã lựa chọn được nồng độ borac tối ưu tại 45 mmol/l, giữ cố định nồng độ này, thêm NaOH để giá trị pH thay đổi từ 9,5 đến 12. Kết quả thu được trên hình 4 cho thấy, khi tăng giá trị pH thì diện tích pic phenol tăng. Tuy nhiên, để pH tăng thì nồng độ NaOH thêm vào lớn làm dung dịch điện di nền có độ nhớt cao, kết quả là thời gian di chuyển của ion phenolat tới detector lâu hơn và chiều cao pic phenol giảm, chân pic dần rộng. Những điều này ảnh hưởng tiêu cực tới thời gian phân tích và giới hạn phát hiện của phenol. Bởi vậy, để diện tích và chiều cao pic phenol đều lớn, thời gian phân tích phù hợp thì pH của dung dịch điện ly nền là 11 và được chọn cho thực hiện các khảo sát tiếp theo.



Hình 4. Giải đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch điện ly nền borac.

Khảo sát ảnh hưởng của điện thế tách: điện thế tách được khảo sát trong khoảng -10 kV tới -22,5 kV với các giá trị điện thế là: -10; -12,5; -15; -17,5; -20; -22,5 kV. Từ hình 5 có thể thấy, khi tăng điện thế tách thì thời gian di chuyển của ion phenolat tới detector ngắn hơn và pic sắc nét hơn, ảnh hưởng tích cực tới thời gian phân tích và giới hạn phát hiện của phenol. Điều này được lý giải là do độ lớn điện thế tách tăng thì lực điện trường tăng, độ linh động điện di tăng và ion phenolat di chuyển nhanh hơn. Tuy nhiên, điện thế tăng lên trên -20 kV thì tín hiệu nền không ổn định. Bởi vậy, điều kiện điện thế tách -17,5 kV được lựa chọn.



Hình 5. Giải đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của điện thế tách.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu: thời gian bơm mẫu được khảo sát trong khoảng 20-120 giây với các giá trị: 20, 40, 60, 80, 100 và 120 giây. Khi thời gian bơm mẫu tăng thì diện tích pic phenol tăng. Sự tăng này tỷ lệ thuận với thời gian bơm mẫu cho đến 100 giây, từ 120 giây thì sự tăng này giảm đi và không còn tỷ lệ thuận nữa. Nguyên nhân do thời gian bơm mẫu quá dài làm xuất hiện sự khuếch tán nồng độ và giãn vùng mẫu, điều này có thể gây ra các giá trị bất thường trong các lần đo lặp. Vì vậy, thời gian bơm mẫu là 100 giây được lựa chọn.

Tối ưu quy trình chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn

Sau khi đã tối ưu điều kiện phân tích phenol trên thiết bị CE-UV/Vis, các điều kiện phân tích được lựa chọn là đệm borat với nồng độ 45 mmol/l thêm NaOH đến pH=11, điện thế tách -17,5 kV và thời gian bơm mẫu 100 giây. Ngoài ra, các điều kiện cố định từ trước là: detector UV/Vis với bước sóng được lựa chọn theo dõi là 220 nm; mao quản silica nóng chảy đường kính trong 50 μ m, chiều dài 75 cm (chiều dài hiệu dụng 68 cm). Tiếp theo, các điều kiện về quy trình chiết được khảo sát.

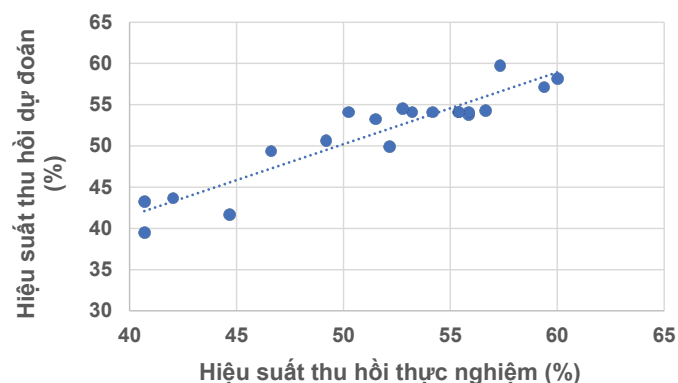
Khảo sát lựa chọn dung môi chiết: các dung môi khảo sát được sử dụng với thể tích cố định là 5 ml, nồng độ phenol sau khi thêm vào nền nước là 0,05 mg/l. Kết quả chiết cho hiệu suất thu hồi không đạt đến 50% với tất cả các dung môi, thậm chí với n-hexan khi phân tích dịch chiết không xuất hiện pic phenol. Hiệu suất chiết khi dùng các dung môi diclometan, 2-octanol và 1-octanol lần lượt là 13, 29 và 37%. Từ các kết quả trên, hiệu suất chiết phenol lớn nhất khi sử dụng 1-octanol nên 1-octanol được chọn làm dung môi chiết cho phần mô hình tối ưu hóa thực nghiệm tiếp theo.

Tối ưu các điều kiện trong chiết lỏng - lỏng với mô hình RSM-CCD: bài toán tối ưu được lập dựa trên phương trình hồi quy xác định bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm là hàm mô tả sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi phenol vào 3 yếu tố: thể tích dung môi chiết, thời gian lắc chiết giai đoạn 1 và thời gian lắc chiết giai đoạn 2 với miền khảo sát được thể hiện trong bảng 2. Phần mềm Design-Expert 11 được sử dụng để phân tích kết quả của mô hình, xây dựng phương trình hồi quy và giải bài toán tối ưu.

Bảng 2. Giới hạn phạm vi và mức biến đổi của các nhân tố.

Biến thực	Biến mã hóa	Đơn vị	Mức nghiên cứu				
			-2(- α)	-1	0	+1	+2(+ α)
Thể tích dung môi chiết	X1	ml	2	6,25	11	15,5	20
Thời gian lắc chiết giai đoạn 1	X2	giây	60	105	150	195	240
Thời gian lắc chiết giai đoạn 2	X3	giây	60	105	150	195	240

Kết quả so sánh hiệu suất thu hồi phenol từ thực nghiệm với giá trị dự đoán dựa trên mô hình vừa xây dựng thể hiện ở hình 6. Hệ số tương quan r cao ($r=0,9335$) cho thấy có sự tương đồng giữa kết quả dự đoán và kết quả thực nghiệm. Điều này cho thấy phương trình hồi quy đã mô tả chính xác các số liệu thực nghiệm.



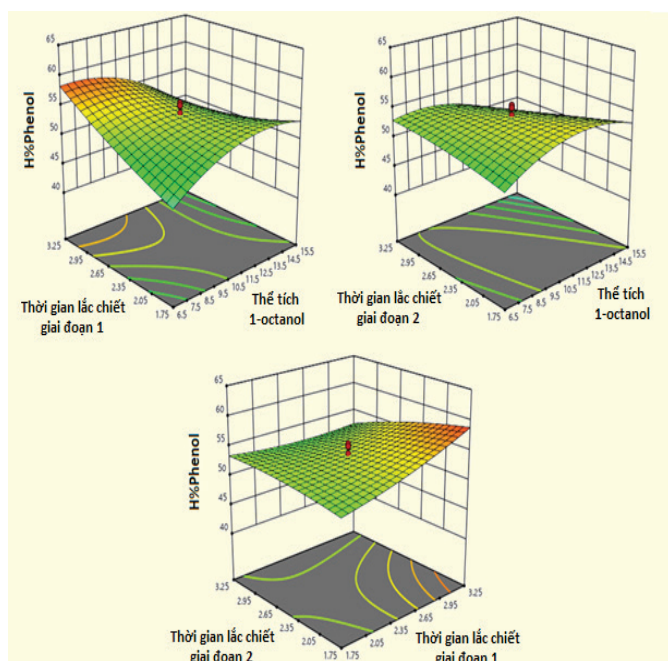
Hình 6. Biểu đồ tương quan hiệu suất thu hồi phenol thực nghiệm với giá trị dự đoán trên mô hình.

Kiểm định F của mô hình (F-test hay kiểm định Fisher) cho giá trị $P_{\text{value}} < 0,05$ ($P_{\text{model}} < 0,002$) nghĩa là chỉ có dưới 0,2% sự thay đổi của giá trị F là do sai số. Kết quả này cho thấy độ tương thích tốt của hai phương trình hồi quy so với số liệu thực nghiệm, từ đó cho thấy độ tin cậy thống kê cao. Hệ số xác định R^2 (coefficient of determination)=0,8715 cho thấy có 87,15% sự biến đổi của hiệu suất thu hồi là do ảnh hưởng của các biến độc lập (thể tích dung môi chiết và thời gian lắc chiết giai đoạn 1 và 2), chỉ có 12,85% sự thay đổi là do các yếu tố không xác định được nguyên nhân gây ra (sai số ngẫu nhiên). Kiểm định F của sai số mô hình (lack of fit) có $P_{\text{value}} > 0,1$ ($P_{\text{value}} = 0,1313$) cho thấy mô hình phù hợp. Bên cạnh đó, hệ số biến thiên CV% (coefficient of variation) thấp ($CV=5,70\%$) chứng tỏ các thí nghiệm được thực hiện chính xác và độ lặp lại cao.

Sau khi kiểm định sự phù hợp của mô hình, mô hình toán học mô tả mối quan hệ giữa hiệu suất thu hồi phenol ($H\% \text{Phenol}$) với các biến mã hóa (điều kiện khảo sát) đã được xác định như sau:

$$H\% \text{Phenol} (Y) = 55,11 - 1,05X_1 + 1,48X_2 - 1,23X_3 - 4,04X_1X_2 - 2,65X_1X_3 - 1,92X_2X_3 - 3,13X_1^2 + 0,67X_2^2 - 0,57X_3^2 \quad (1)$$

Phương trình hồi quy (1) cho thấy ảnh hưởng tương tác đồng thời của các cặp nhân tố ($X_1 \cdot X_2$) là lớn nhất và ảnh hưởng bậc hai của X_3 là nhỏ nhất. X_1 và X_3 ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu suất thu hồi, X_2 ảnh hưởng tích cực đến hiệu suất thu hồi.



Hình 7. Đồ thị dạng 3D (3D response surface) về ảnh hưởng của các cặp yếu tố đến hiệu suất thu hồi phenol khi yếu tố còn lại được giữ cố định ở mức 0.

Từ mô hình, rút ra điều kiện chiết tối ưu cho phenol là: thể tích 1-octanol 8,25 ml, thời gian lắc chiết giai đoạn 1 là 4 phút và thời gian lắc chiết giai đoạn 2 là 1 phút. Kiểm tra điều kiện này bằng cách so sánh kết quả chiết thực tế với giá trị dự đoán mô hình và khoảng dự đoán của mô hình. Với số lần chiết lặp là 3 lần, khoảng hiệu suất thu hồi của phenol được dự đoán từ 55,3-82,3% và giá trị dự đoán là 68,8%. Kết quả hiệu suất trong thí nghiệm kiểm tra là 64%, nằm trong khoảng dự đoán của mô hình và độ lệch so với giá trị mô hình dự đoán của mô hình là 7,2%, giá trị hiệu suất thu hồi phenol dự đoán có độ chính xác tốt.

Đánh giá phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích phenol trong nước sử dụng các điều kiện chiết, định tính, định lượng bằng CE-UV/Vis đã tối ưu được đánh giá thông qua các thông số LOD, LOQ của thiết bị và phương pháp, đường chuẩn, độ lặp lại về thời gian di chuyển và diện tích pic, hiệu suất thu hồi khi phân tích các mẫu thêm chuẩn vào nền mẫu thực, các kết quả được trình bày ở bảng 3.

Đường chuẩn phân tích phenol được dựng với 8 điểm chuẩn trong khoảng nồng độ 1-20 mg/l. Đường chuẩn có hệ số tương quan tuyến tính tốt ($R^2=0,9993$). Kiểm định Fisher đánh giá sự sai khác của giá trị b với 0 ở độ tin cậy 95% cho $F_{\text{tính}} < F_{\text{bảng}} (f_1=6, f_2=5) = 4,950$ chứng tỏ b và giá trị 0 không khác nhau, hay phương trình đường chuẩn không mắc sai số hệ thống. Kiểm tra độ đúng của đường chuẩn qua hiệu suất thu hồi khi phân tích mẫu chuẩn phenol 5 mg/l và 7,5 mg/l trên nền deion cho giá trị thu hồi rất tốt 100,1 và 97,3%. Khi phân tích

mẫu chuẩn 5 mg/l, giá trị độ lặp lại của thời gian di chuyển pic phenol RSD_a và diện tích tín hiệu RSD_b đều <3%.

Phương pháp có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng cho phenol trong nước là 2,58 $\mu\text{g/l}$ và 8,67 $\mu\text{g/l}$ phù hợp cho việc đánh giá ngưỡng nồng độ phenol 10 $\mu\text{g/l}$ theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Hiệu suất thu hồi của phương pháp khi phân tích mẫu chuẩn phenol 40 $\mu\text{g/l}$ là $64 \pm 9,5\%$. Khi thêm phenol vào các nền mẫu thực (nước mặt - nước thải đô thị) hiệu suất thu hồi cũng đạt trong khoảng 63-73%.

Bảng 3. Đánh giá phương pháp phân tích phenol trong nước.

Thông số	Điều kiện	Đơn vị	Giá trị
Khoảng đường chuẩn	8 điểm	mg/l	1-20
Phương trình đường chuẩn	$Y = (0,0081 \pm 0,0021)x + (0,0014 \pm 0,0002)$		
R^2 đường chuẩn			0,999
$F_{\text{tính}}$	$(f_1=6, f_2=5)$		
RSD_a	$(n_1=8)$	(%)	2,3
RSD_b	$(n_1=8)$	(%)	3,0
LOD thiết bị		mg/l	0,33
LOQ thiết bị		mg/l	1,11
LOD phương pháp*		$\mu\text{g/l}$	2,58
LOQ phương pháp*		$\mu\text{g/l}$	8,67
Hiệu suất thu hồi khi phân tích phenol trong nền nước deion	$(n_2=3)$	(%)	$64 \pm 9,5$
Hiệu suất thu hồi khi phân tích mẫu thêm chuẩn phenol trên nền mẫu thực	Nền mẫu NS1T	(%)	73
	Nền mẫu NS2T	(%)	65
	Nền mẫu NT1T	(%)	63
	Nền mẫu NT2T	(%)	63

RSD : độ lệch chuẩn tương đối của thời gian di chuyển khi bơm mẫu chuẩn. RSD_b : độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic khi bơm mẫu chuẩn. *: giá trị tính từ LOD, LOQ của thiết bị theo hệ số làm giàu trong quá trình xử lý mẫu là 200 lần (100 ml mẫu chiết vào 0,5 ml dịch chiết) và hiệu suất thu hồi 64%.

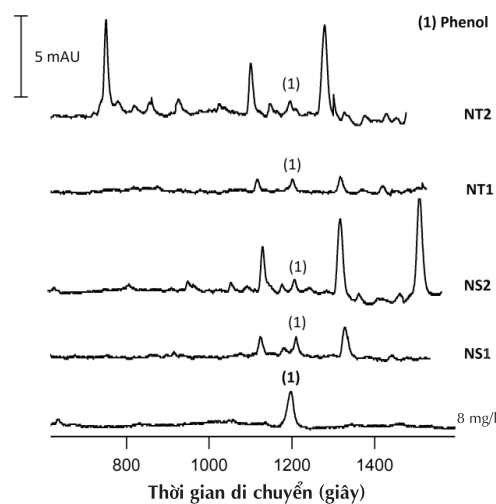
Áp dụng phân tích mẫu thực

Các mẫu nước lấy từ sông Nhuệ và mương nước thải được xử lý bằng chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn, sau đó định tính và định lượng phenol bằng hai phương pháp CE-UV/Vis, có so sánh với HPLC-DAD. Kết quả phân tích các mẫu thực thể hiện trong bảng 4 và hình 8, các mẫu này đều phát hiện thấy phenol ở nồng độ từ 8,7 đến 15,8 $\mu\text{g/l}$. So sánh kết quả phân tích bằng CE-UV/Vis với HPLC-DAD cho độ lệch từ 6,4 đến 13,1%. Nồng độ phenol trong các mẫu nước thải từ hai con mương NT1 và NT2 lần lượt là 9,7 và 8,7 $\mu\text{g/l}$, đều nhỏ hơn giới hạn hàm lượng phenol cho phép theo Quy chuẩn Việt Nam quy định cho nước mặt hạng B1 phục vụ giao thông, thủy lợi và tưới tiêu với đối tượng thường là nước mương, sông hồ (10 $\mu\text{g/l}$) [4]. Nồng độ phenol trong hai mẫu nước sông Nhuệ NS1 và NS2 lần lượt là 15,8 và 13,1 $\mu\text{g/l}$, vượt ngưỡng quy định tại QCVN 08-MT:2015/BTNMT nêu trên. Nồng độ phenol tại điểm lấy mẫu ở gần hơn so với phía thượng nguồn (NS1) có nồng độ cao hơn so với mẫu ở xa thượng nguồn (NS2). Sự

cao bất thường của nồng độ phenol trên con sông này có thể giả thuyết do phát thải của một khu công nghiệp tập trung tại sát thượng nguồn và trong những năm gần đây con sông này cũng là một trong những con sông cảnh báo ô nhiễm ở mức báo động tại vùng ven nội thành Hà Nội.

Bảng 4. Kết quả phân tích phenol trong mẫu thực.

Mẫu	Mã mẫu	Nồng độ mẫu chiết (CE-UV Vis)	Nồng độ mẫu thực (CE-UV Vis)	Nồng độ mẫu chiết (HPLC-DAD)	Nồng độ mẫu thực (HPLC-DAD)	Độ lệch CE-UV Vis/HPLC
		mg/l	(µg/l)	mg/l	(µg/l)	(%)
Nước sông 1	NS1	2,02±0,19	15,8±1,5	1,79	14,0	-11,2
Nước sông 2	NS2	1,67±0,21	13,1±1,6	1,55	12,1	-7,1
Nước thải 1	NT1	1,24±0,26	9,7±1,9	1,40	9,2	-6,4
Nước thải 2	NT2	1,11±0,24	8,7±2,0	1,18	11,0	13,1



Hình 8. Giản đồ điện di phân tích phenol trong mẫu thực.

Kết luận

Quy trình phân tích phenol trong nước sử dụng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng hai giai đoạn và định tính, định lượng bằng điện di mao quản kết hợp detector UV-Vis tự chế tạo đã được phát triển. Phương pháp phân tích có giới hạn định lượng 8,7 mg/l đáp ứng được yêu cầu phân tích về ngưỡng quy định nồng độ phenol nước mặt loại B1 theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Độ lặp lại về thời gian di chuyển và diện tích pic tín hiệu tốt (RSD<3%). So sánh kết quả phân tích mẫu thực sử dụng phương pháp đã phát triển với kết quả thu được từ phương pháp HPLC-DAD cho độ lệch từ 6,4 đến 13,1%. Nghiên cứu mở ra triển vọng về sử dụng thiết bị CE-UV/Vis để phân tích và đánh giá nhanh, chính xác hàm lượng phenol tại hiện trường với chi phí thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Central Pollution Control Board, Ministry of Environment, Forest & Climate Change, India (2016), *Phenols & phenolic compounds*.
- [2] USEPA (2002), *Toxicological review of Phenol*, EPA/635/R-02/006.
- [3] L.K. Wang, N.K. Shammas, and Y.-T. Hung (2009), *Waste*

treatment in the metal manufacturing, forming, coating, and finishing industries.

- [4] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), *QCVN 08-MT:2015/BTNMT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước mặt*.

- [5] Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường (1996), *TCVN 6216:1996 Chất lượng nước - xác định chỉ số phenol - phương pháp trắc phổ dùng 4-Aminoantipirin sau khi chưng cất*.

- [6] Bộ Khoa học và Công nghệ (2008), *TCVN 7874:2008 Nước - xác định phenol và dẫn xuất của phenol - phương pháp sắc ký khí chiết lỏng - lỏng*.

- [7] L. Vallja (2011), "Spectrophotometric determination of phenol in water", *J. Int. Environ. Appl. Sci.*, **6**(5), pp.738-742.

- [8] J. Ruana, I. Urbe, and F. Borrull (1993), "Determination of phenols at the ng/l level in drinking and river waters by liquid chromatography with UV and electrochemical detection", *J. Chromatogr. A*, **655**(2), pp.217-226.

- [9] T.A. Enache and A.M. Oliveira-Brett (2011), "Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways", *J. Electroanal. Chem.*, **655**(1), pp.9-16.

- [10] A.K. Sandhu and L. Gu (2010), "Antioxidant capacity, phenolic content, and profiling of phenolic compounds in the seeds, skin, and pulp of vitis rotundifolia (Muscadine Grapes) as determined by HPLC-DAD-ESI-MSn", *J. Agric. Food Chem.*, **58**(8), pp.4681-4692.

- [11] A.D. Ilyina, et al. (2003), "Determination of phenol using an enhanced chemiluminescent assay", *Luminescence*, **18**(1), pp.31-36.

- [12] L. Jaitz, et al. (2010), "LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage", *Food Chem.*, **122**(1), pp.366-372.

- [13] N.G. Simões, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, and C.M.M. Almeida (2007), "Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water", *Chemosphere*, **68**(3), pp.501-510.

- [14] K. Tsukagoshi, T. Kameda, and M. Yamamoto (2002), "Separation and determination of phenolic compounds by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection", *J. Chromatogr. A*, **978**, pp.213-220.

- [15] O.N. Tchaikovskaya, I.V. Sokolova, R.T. Kuznetsova, V.A. Swelitchnyi, T.N. Kopylova, and G.V. Mayer (2000), "Fluorescence investigations of phenol phototransformation in aqueous solutions", *J. Fluoresc.*, **10**(4), pp.403-408.

- [16] J.W. Munch (2000), *Determination of phenols in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*, U.S. Environ. Prot. Agency, Washingt. D.C. EPA/815/R-00/014, no. April, pp.1-46.

- [17] C. Mahugo-santana, Z. Sosa-ferrera, M.E. Torres-padro, and J. Santana-rodrı (2011), "Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **30**(5), pp.731-748.

- [18] C. Pizarro (2010), "Optimisation of a simple and reliable method based on headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile phenols in beer", *J. Chromatogr. A*, **1217**(39), pp.6013-6021.

- [19] M. Mousavi, E. Noroozian, M. Jalali-heravi, and A. Mollahosseini (2007), "Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design", *Anal. Chim. Acta*, **581**, pp.71-77.

Hiện trạng công nghệ xử lý nước thải theo hướng phát triển bền vững

Cao Thế Hà^{1*}, Vũ Ngọc Duy², Nguyễn Thị An Hằng³, Nguyễn Trường Quân¹,
Cao Thế Anh⁴, Trần Mạnh Hải⁵, K. Fukushi⁶, H. Katayama⁶

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

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

³Chương trình kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁴Khoa Kỹ thuật hóa học, Đại học KU Leuven (Bỉ)

⁵Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁶Khoa Kỹ thuật đô thị, Đại học Tokyo (Nhật Bản)

Ngày nhận bài 8/11/2018; ngày chuyển phản biện 14/11/2018; ngày nhận phản biện 10/12/2018; ngày chấp nhận đăng 18/12/2018

Tóm tắt:

Hiện nay, trên thế giới nước thải đô thị được xử lý tới cấp 2 (xử lý hữu cơ, TN tới nitrat, vi sinh), cấp 3 (xử lý TN, TP), một số nơi đã xử lý nâng cao tới mức tái sử dụng hoặc bổ cập nguồn an toàn. Xử lý cấp 2 là cách tiếp cận thông thường được khởi động từ đầu thế kỷ XX ở châu Âu, Mỹ và Việt Nam cũng đang đi theo hướng này, đôi khi phát triển tới cấp 3. Tuy nhiên, xử lý kiểu này tốn nhiều điện năng (trung bình thế giới hiện là 4% lượng điện quốc gia, và tới 2040 sẽ là 8%), lãng phí các tài nguyên có thể tái tạo trong nước thải. Mặt khác, lượng rác thải sinh hoạt tăng không ngừng theo dân số và mức sống, các thành phố lớn ở Việt Nam phải chi tới 3-3,5% ngân sách để thu gom, vận chuyển và xử lý rác thải sinh hoạt, trong đó, khoảng 60% là rác hữu cơ, chủ yếu là dùng công nghệ chôn lấp hợp vệ sinh. Từ khoảng hơn 20 năm trở lại đây, nhiều nghiên cứu bắt đầu hiện thực hóa các cách tiếp cận mới đối với công nghiệp vệ sinh môi trường, đó là hướng phát triển bền vững - nền kinh tế tuần hoàn (circular economy), thu hồi tối đa tiềm năng về mặt năng lượng, vật chất và nước từ nước thải đô thị, nước thải giàu hữu cơ từ công nghiệp và khu vực chăn nuôi cũng như phần hữu cơ trong rác sinh hoạt (RSH). Bài báo này tổng quan những thay đổi trong công nghiệp xử lý nước thải theo hướng phát triển bền vững mà Việt Nam có cơ hội theo đuổi.

Từ khóa: chất thải, công nghệ xử lý nước thải, nước thải, nước thải đô thị.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Hiện nay, trên thế giới nước thải đô thị thường được xử lý tới cấp 2 (loại bỏ hữu cơ - HC, tổng nitơ - TN có thể chuyển hóa tới nitrat, xử lý vi sinh), xử lý cấp 3 (loại bỏ thêm TN, tổng phospho - TP), một số nơi đã xử lý nâng cao tới mức đạt các tiêu chuẩn có thể tái sử dụng hoặc bổ cập nguồn nước. Đây là cách tiếp cận thông thường được khởi động từ đầu thế kỷ XX ở châu Âu, Mỹ và về nguyên tắc là đảm bảo các yêu cầu về vệ sinh môi trường. Hiện nay, Việt Nam cũng đang thực hiện theo hướng này. Tuy nhiên, phương thức xử lý kiểu này tiêu tốn nhiều điện năng, trung bình thế giới hiện nay lĩnh vực nước cấp và nước thải tiêu thụ tới 4% lượng điện quốc gia, và tới 2040 sẽ là 8%) [1], đồng thời lãng phí các tài nguyên có thể tái tạo có trong nước thải (nước, năng lượng, N, P, K...). Nhiều nhà khoa học gần đây coi kiểu xử lý nước thải này là sai đường, một số khác thì kêu gọi hãy “khai mỏ trong nước thải” [2, 3].

Mặt khác, lượng rác thải sinh hoạt tăng không ngừng theo sự gia tăng của dân số và mức sống.

Các thành phố lớn ở Việt Nam phải chi tới 3-3,5% ngân sách để thu gom, vận chuyển và xử lý rác thải sinh hoạt, trong đó khoảng 60% là rác hữu cơ, chủ yếu là dùng công nghệ chôn lấp hợp vệ sinh [4]. Phương thức xử lý này kéo theo nhu cầu lớn và không ngừng tăng về diện tích đất xây dựng bãi chôn lấp, dẫn đến những thách thức không nhỏ về việc phải đối phó với các hệ quả môi trường phát sinh từ các bãi chôn lấp rác như nước rỉ rác, mùi, các vector truyền bệnh, phát thải khí nhà kính (KNK)... Đây là giải pháp rất lãng phí tài nguyên, chỉ có tiềm năng nhỏ trong việc thu hồi năng lượng từ khí bãi rác, các công nghệ khác (làm phân compost, đốt, nhà máy phân loại...) có suất đầu tư và chi phí vận hành rất lớn, khó khăn trong việc tiêu thụ sản phẩm (phân compost) nên thiếu tính bền vững. Từ khoảng hơn 20 năm trở lại đây, nhiều nghiên cứu của các nhà khoa học

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

Current status of in wastewater treatment technology toward sustainable development

The Ha Cao^{1*}, Ngoc Duy Vu², Thi An Hang Nguyen³,
Truong Quan Nguyen¹, The Anh Cao⁴,
Manh Hai Tran⁵, K. Fukushi⁶, H. Katayama⁶

¹Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development,
University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Program of Environmental Engineering, Vietnam Japan University (MEE-VJU),
Vietnam National University, Hanoi

⁴Department of Chemical Engineering, KU Leuven (Belgium)

⁵Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science & Technology

⁶Urban Engineering, Tokyo University (Japan)

Received 8 November 2018; accepted 18 December 2018

Abstract:

At the present practice of urban wastewater treatment in the world, secondary treatment (removal of organics, pathogens, TN to nitrate), tertiary treatment (plus removal of TN, TP), and advanced treatment are applied to reclaim water for safe reuse or recharging groundwater sources. Secondary treatment is a conventional approach which originated since early 1900s from Europe and America, and Vietnam is now applying this approach with some improvement. However, this kind of treatment consumes a lot of energy (the world average consumption is 4% of total electricity produced, and it will reach 8% by 2040), and waste renewable resources in wastewater. On the other side, the amount of municipal solid wastes (MSW) constantly increases along with the growth of population and living; in Vietnam, the large cities have to spend about 3-3.5% of their budget just for MSW (containing ~60% organics) collection, transportation and treatment for landfilling. During the last 20 years, a lot of researches have been conducted in the direction of new approaches in the field of waste treatment, this is the concepts of sustainable development - circular economy. This mean energy and materials including wastewater are recovered and reused. Urban wastewater, industrial rich organic wastewaters, animal breeding wastewater, organic fraction of MSW can be the input into this treatment system, outputs such as renewable energies, reclaimed water and fertilizers, and other useful materials can also be produced. This paper reviews real developments in this promising field, a sustainable development opportunity that Vietnam should pursue.

Keywords: urban wastewater, waste, wastewater, wastewater treatment technology.

Classification number: 2.7

kết hợp với cố gắng từ các nhà công nghiệp, các nhà quản lý đã bắt đầu hiện thực hóa các cách tiếp cận mới đối với công nghiệp vệ sinh môi trường, đó là các cách tiếp cận theo hướng phát triển bền vững - nền kinh tế tuần hoàn (Circular Economy), thu hồi tối đa tiềm năng về mặt năng lượng, vật chất và nước từ nước thải đô thị, nước thải giàu hữu cơ từ công nghiệp và khu vực chăn nuôi cũng như phần hữu cơ trong RSH. Đã xuất hiện một số pilot, bước tiến đáng kể nhất là tháng 6/2017 ở Billund, Đan Mạch đã xuất hiện nhà máy xử lý chất thải đầu tiên theo hướng này. Nhà máy xử lý nước thải đô thị theo kiểu “chi phí, xử lý - thải bỏ” đã và đang dần tiến hóa thành “chi phí, xử lý - thu hồi tài nguyên - không phát thải”, nó xử lý đồng thời nước thải đô thị với các dòng thải giàu hữu cơ, bao gồm cả phần chất thải rắn hữu cơ trong RSH và công nghiệp giàu hữu cơ, bao gồm cả chất thải chăn nuôi. Báo cáo này tổng quan những thay đổi trong công nghiệp xử lý nước thải theo hướng phát triển bền vững nêu trên. Việt Nam là một đất nước đang đô thị hóa nhanh nhưng chưa cao (mức đô thị hóa khoảng 35%), nông thôn đang đổi mới theo hướng sản xuất hàng hóa tập trung, phát thải rất lớn nên rất cần có sự thay đổi và có cơ hội thay đổi ngành công nghiệp xử lý môi trường theo hướng kinh tế tuần hoàn này.

Hiện trạng và thách thức

Đô thị hóa - hiện đại hóa là sự phát triển tất yếu của thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng, tuy nhiên, kéo theo nó là những thách thức mà muốn đạt các mục tiêu phát triển bền vững loài người bắt buộc phải vượt qua [5], đó là: ô nhiễm không khí; nước và nước thải; chất thải rắn; phát thải các KNK; nghèo đói và các khu nhà ổ chuột; bất ổn xã hội.

Vậy, công nghiệp môi trường với chức năng làm sạch có thể “tuần hoàn” những gì từ lượng chất thải không ngừng gia tăng? Ở mức độ nhất định, con người đã và đang tái chế, tái sử dụng thành công rất nhiều chất thải như kim loại, nhựa, giấy... Nước thải công nghiệp, rác công nghiệp theo quy định thì thuộc trách nhiệm của người phát thải. Còn những dòng thải không lồ khác như nước thải, rác thải từ khu vực dân sinh hiện nay nhà nước đang phải căng sức để giải quyết. Vậy hiện trạng vấn đề này như thế nào?

Trong lĩnh vực xử lý nước thải sinh hoạt, nếu chỉ tính riêng cho dân cư đô thị, với mức độ đô thị hóa hiện nay và tương lai luôn lớn hơn mức tăng dân số trung bình, tới 2030 Việt Nam sẽ có khoảng 106,3 triệu dân với 47,87 triệu dân đô thị (44,87% dân số) [6]. Với định mức cấp nước đô thị hiện nay là ~200 l/người/ngày, hiệu quả thu gom xử lý là 80%, giả thiết là toàn bộ nước thải của dân số đô thị được xử lý thì tổng công suất xử lý nước thải đô thị cần có năm 2017 và 2030 tương ứng là 5,25 triệu m³/ngày và 7,63 triệu m³/ngày. Theo [7] thì tới nay, Việt Nam mới có 37 nhà máy xử lý nước thải tập trung với tổng công suất 890.000 m³/

ngày - đêm, tới 2020 sẽ có thêm 50 nhà máy với tổng công suất 2 triệu m³/ngày - đêm, nghĩa là tổng công suất chưa đạt 50% của nhu cầu 2030. Để có được công suất xử lý này, với suất đầu tư 250 USD/người tới 2030, theo [8] Việt Nam sẽ cần tổng chi đầu tư xây dựng các nhà máy xử lý là 11,925 tỷ USD. Tiếp theo là chi phí xử lý nước thải, thải bỏ bùn thải. Giả thiết là toàn bộ nước thải đô thị được xử lý bằng công nghệ phổ biến nhất hiện nay là bùn hoạt tính (BHT), tạm tính con số chi phí trực tiếp (điện năng, hóa chất, nhân công, sửa chữa nhỏ, chưa tính khấu hao) ở mức khiêm tốn là 4.000 đồng/m³, với lưu lượng nước thải nêu trên, chi phí 2017 và 2030 để xử lý nước thải đô thị tương ứng là 18,4 tỷ đồng/ngày, 6.716 tỷ đồng/năm và 24 tỷ đồng/ngày, 8.760 tỷ đồng/năm (chưa tính trượt giá) tương ứng, nếu tính cả chi phí khấu hao, con số chờ đợi là gần gấp đôi [2]. Rất tiếc, việc đầu tư xử lý nước thải ở Việt Nam hầu như chỉ tập trung ở các khu công nghiệp và các đô thị lớn, khu vực phát thải nặng nề hơn là nông thôn chưa được đầu tư, các đô thị cũng chỉ mới đáp ứng trên 10% nhu cầu cần xử lý [7].

Ở khía cạnh thu hồi năng lượng và tài nguyên từ chất thải, về nguyên tắc, nước thải và RSH có tiềm năng thu hồi - tái sử dụng nhất định, đó là tiềm năng: nước, năng lượng (điện, nhiệt), các thành phần khác trong nước/chất thải. Lợi ích khác của việc xử lý theo cách tiếp cận “Kinh tế tuần hoàn” đối với các loại nước thải giàu hữu cơ và phần hữu cơ trong RSH bao gồm: vệ sinh môi trường; giảm phát thải KNK; giảm thiểu nhu cầu chôn lấp, tạo điều kiện để phát triển công nghiệp thu hồi, tái chế rác thải; thu hồi, bảo vệ tài nguyên, nhất là P - tài nguyên không tái tạo và đang cạn kiệt nhưng là yếu tố cần thiết để đảm bảo một nền nông nghiệp năng suất cao và bền vững.

Nếu Việt Nam áp dụng các nguyên lý của “Kinh tế tuần hoàn” hay là “Phát triển xanh” như đã đề cập [9], chắc chắn công tác xử lý nước thải sinh hoạt và RSH sẽ góp phần quyết định trong việc giảm thiểu tác động của cả 6 thách thức trên con đường đạt các SDG mà Chính phủ Việt Nam mong muốn thực hiện [10]. Sau đây sẽ là tổng quan ngắn gọn về những thành tựu trong lĩnh vực nghiên cứu xử lý nước thải sinh hoạt theo hướng phát triển bền vững và nhất là về những ứng dụng ở quy mô công nghiệp trong lĩnh vực này.

Những nghiên cứu quan trọng trong lĩnh vực xử lý nước thải

Về khía cạnh lịch sử quản lý - xử lý nước thải, con người đã bắt đầu quan tâm đến vấn đề nước thải sinh hoạt từ thời cổ đại. Những di chỉ khảo cổ cho thấy, nhà vệ sinh đã có mặt ở Mohenjo-Daro gần sông Indus (Pakistan) từ năm 1500 trước Công nguyên (CN), ở Cloaca Maxima, Rome (Ý) đã phát hiện những công trình thu gom - thoát nước thải được xây dựng từ năm 500 trước CN, tài liệu lịch sử cho thấy những hệ thống thu gom - thoát - thải bỏ nước thải đã có từ

2000 năm trước CN [11]. Cách mạng công nghiệp (CMCN) lần thứ nhất (khoảng cuối thế kỷ XVIII, nửa đầu thế kỷ XIX) và nhất là CMCN lần thứ hai (nửa sau thế kỷ XIX) đã dẫn tới sự ra đời của hàng loạt thành phố lớn, điển hình là London - thành phố lớn nhất thế giới thời đó. Ở London, 1865-1868 là thời điểm hệ thống kênh thoát nước thải hiện đại ra sông Thames được xây dựng và phục vụ tới ngày nay. Bức tranh tương tự cũng được thực hiện ở toàn châu Âu và Bắc Mỹ [11], rồi lan ra toàn cầu, trong đó có Việt Nam. Vấn đề chất lượng nước cấp được chính quyền London rất quan tâm, họ đã đề cử Viện Hoàng gia Anh Frankland thực hiện nhiệm vụ báo cáo chất lượng nước sông - nguồn nước cấp hàng tháng, Ủy ban ô nhiễm sông do Frankland phụ trách đã phát triển các phương pháp phân tích chất lượng nước. Năm 1868, trong một cuộc họp Frankland đã báo cáo về hiện tượng nước cấp của London lấy từ các dòng chảy từ núi Cader Idris và Pylalimmon (Bắc Wales) đã bị ô nhiễm bởi các vi trùng có hại (unhealthy germs) và hóa chất. Tuy nhiên, tới năm 1871 các phương pháp phân tích do Frankland mới được áp dụng rộng rãi để đánh giá chất lượng nước và hỗ trợ công tác nghiên cứu xử lý nước thải.

Ngày nay, vai trò chủ đạo của công nghệ sinh học, trong đó vi khuẩn, một mặt là tác nhân gây các bệnh dịch lan truyền theo đường nước, nhất là dịch tả và sốt phát ban, mặt khác là tác nhân chủ lực thực hiện các quá trình xử lý ô nhiễm nước thải sinh hoạt, được mọi người công nhận, tuy nhiên, tới cuối thế kỷ XIX, câu hỏi “hóa học hay sinh học” thường xuyên được tranh cãi trong giới khoa học.

Đầu tiên, các nhà khoa học chú ý đến hiện tượng “tự làm sạch” của hỗn hợp nước sông và nước thải. Có lẽ Alexander Müller vào 1869 đã khẳng định là ô nhiễm hữu cơ trong nước được phân hủy nhờ các quá trình vi sinh. Tới năm 1883, J. König đưa một tấm lưới vào nước thải và ghi nhận sự hình thành các màng vi sinh kèm theo là sự phân hủy các chất hữu cơ hòa tan, dưới sự hướng dẫn của Robert Koch thí nghiệm này được lặp lại bởi Wolffhügel và Thiemann, kết luận là màng vi sinh có thể xuất hiện trên nhiều loại vật liệu mang. Sau đó, từ 1885 tới 1890, các nhà khoa học châu Âu (Emich 1885; König 1886; Knauff 1887; Weigmann 1888; Winogradsky 1890) đã chứng minh là bên cạnh việc ôxy hóa hữu cơ tới CO₂, các quá trình vi sinh còn ôxy hóa NH₄⁺ thành NO₃⁻ mà nay ta gọi là nitrat hóa - bước đầu tiên trong quá trình khử tổng nitơ TN trong các hệ xử lý nước thải hiện đại. Trên cơ sở quá trình tự làm sạch của nước thải, những công trình “xử lý nước thải” đầu tiên sử dụng các hồ, kênh chứa, các cánh đồng lọc đã được hình thành. Tuy nhiên, diện tích lớn, hiệu quả xử lý thấp và hiện tượng tắc các cánh đồng lọc thúc đẩy sự ra đời của những công nghệ mạnh mẽ hơn.

Trước năm 1913, không có ai chú ý đến vai trò của mặt

độ vi sinh trong xử lý nước thải. Sự ra đời của công nghệ xử lý nước thải hiện đại BHT được gắn với phát minh của Edward Arden và William T. Lockett từ Ủy ban sông thuộc Tập đoàn Manchester vào năm 1914. Kết quả nghiên cứu của họ được trình bày tại cuộc họp ở Grand Hotel, Manchester ngày 3/4/1914. Thí nghiệm được thực hiện trong bình thủy tinh 2,27 l bọc giấy đen để tránh tác động của tảo, nước thải được lấy từ cống ở Davyhulme. Nếu mật độ vi khuẩn tăng đến mức thể tích bùn lắng chiếm tới 25%, các hợp chất cacbon và N-amôni biến mất sau 24h sục khí. Các kết quả đầu tiên cho thấy, trong 4h đầu, chất hữu cơ giảm nhanh, từ 4-8h giảm chậm dần, sau đó gần như ổn định, đây cũng là thời điểm tăng tốc của quá trình nitrat hóa. Sau nhiều thí nghiệm ở Anh và Mỹ, năm 1920 nhà máy xử lý nước thải đầu tiên dựa trên nguyên lý BHT đã được xây dựng ở Sheffield, UK, sau đó 1921 ở Indianapolis, USA, 1926 ở Essen-Rellinghausen và 1929-1931 ở Stahnsdorf gần Berlin [11]. Đến nay, BHT được công nhận là phương pháp chủ lực trong xử lý nước thải, phổ biến rộng rãi trên toàn thế giới, kể cả ở Việt Nam.

Tuy nhiên, bên cạnh nhiệm vụ vệ sinh môi trường, công nghệ môi trường từ những năm 1970 nhận thêm chức năng bảo vệ môi trường, trong đó vấn đề thu hồi tài nguyên ngày càng được chú ý. Năm 2010, tại Hội thảo môi trường đô thị ở Xiamen (Trung Quốc), GS Verstraete (Đại học Gent, Bỉ) đã nêu quan điểm “BHT truyền thống: hướng đi sai lầm” [2]. Phân tích từ [2] chỉ rõ, nước thải sinh hoạt của con người thực sự là kho tài nguyên tái tạo có giá trị 80,4 Euro/người/năm (giá ở châu Âu), nếu kết hợp với rác nhà bếp (RNB) - phân gây ô nhiễm, ẩm ướt và cản trở xử lý RSH bằng các công nghệ mà Việt Nam muốn phát triển là thu hồi - tái chế, đốt, con số sẽ là 84,5 Euro. Quan trọng hơn, cách tiếp cận này sẽ giảm thiểu nhu cầu diện tích đất cho các bãi chôn lấp - công nghệ xử lý RSH kinh tế nhất hiện vẫn rất phổ biến trên thế giới, kể cả ở Việt Nam. Điểm quan trọng ở đây là lượng năng lượng có thể thu hồi thông qua quá trình xử lý yếm khí - đồng phát điện nhiệt. Với hiệu suất chuyển hóa biogas là 70%, hiệu suất phát điện là 38%, phát nhiệt là 40%, con số thu hồi là 16 và 17 tính theo điện năng (kWh-el)/người/năm và nhiệt năng (kWh-th)/người/năm tương ứng. Tạm tính cho dân số đô thị Việt Nam 2017 (32,8 triệu người), tổng tiềm năng thu hồi năng lượng là $33 \times 32.813.400 = 1,083$ tỷ kWh/năm, so với sản lượng điện Việt Nam (2017) là 191,593 tỷ kWh, tiềm năng thu hồi là 0,57%. Nếu quy ra tiền, ta có con số $84,5 \times 32.813.400 = 2.772.732.300$ Euro, chuyển sang USD (2010), con số = 3.698.824.888 USD. Với Việt Nam, thực tế hơn sẽ là 50% con số này (do chênh lệch giá nước, giá năng lượng) song 1,8 tỷ USD/năm cũng là con số cần suy nghĩ.

Về mặt công nghệ để hiện thực hóa ý tưởng này, ngay từ những năm 1980, GS Lettinga (Đại học Nông nghiệp

Wageningen, Hà Lan) và các công sự kế thừa, sau thành công vang dội của công nghệ xử lý yếm khí tốc độ cao (UASB), đã phát triển ý tưởng lấy công nghệ vi sinh yếm khí làm trọng tâm, hãy thực hiện quá trình khoáng hóa sinh học tự nhiên (Natural Biological Mineralization route-NBM) để thực sự biến nước thải, RNB và các nguồn thải hữu cơ khác thành tài nguyên tái tạo được [12], đây là xuất phát điểm của “công nghệ lọc sinh khối” - BioRefinery sẽ đề cập ở phần sau, với ví dụ là Nhà máy Billund.

Ở cấp độ nghiên cứu, cùng với những với mục tiêu nhằm thu hồi từng phần từ các dòng thải của con người, ví dụ như thu hồi P dưới dạng phosphat hoặc struvit, hoặc thu hồi năng lượng dưới dạng biogas, nhiều nghiên cứu mang tính tổng thể nhắm tới mục tiêu thu hồi tối đa tài nguyên năng lượng, vật liệu từ các dòng thải của con người đã được thực hiện. Các kết quả này được thể hiện qua nhiều công bố, đặc biệt là từ nhóm Lettinga của GS G. Zeeman [13]. Các kết quả nghiên cứu đã công bố rất đa dạng, tuy nhiên đó không phải là mục tiêu của bài này, ở đây chúng tôi tập trung vào hiện trạng áp dụng cách tiếp cận Kinh tế tuần hoàn trong xử lý nước thải đô thị và chất thải hữu cơ, trong đó có RNB ở quy mô sản xuất.

Ứng dụng

Thu hồi, tái sử dụng nước (làm nguồn nước cấp)

Ở Mỹ, Công ty nước quận Cam - Orange County Water District (OCWD) xử lý nước cấp từ 1933, phục vụ 2,3 triệu dân. OCSWD xử lý nước thải bằng hệ thống Advanced Water Purification Facility được gọi là Water Factory 21 (WF21) - Nhà máy nước thế kỷ XXI. Công nghệ cơ bản của WF21 bao gồm: lọc MF (áp dụng từ 1993) - RO (áp dụng 1976, 19.000 m³/ngày), sát trùng UV. Dây chuyền xử lý nước thải sau xử lý vi sinh tới cấp độ tái sử dụng có công suất 265.000 m³/ngày, tối đa là 492.000 m³/ngày, nước sau xử lý được bơm lại bù cho nước ngầm theo chương trình Groundwater replenishment system (GWRS) hoạt động từ 2008. Hiện nay, đi đầu trong tái tạo nước ở Mỹ là Florida và California. Mức độ sử dụng nước tái tạo đang tăng nhanh. Ở nơi khai sinh ra khái niệm “nước tái tạo” (Orange County) nước được tái sử dụng chủ yếu dưới dạng gián tiếp (bổ cập nguồn) để đáp ứng đồng thời hai mục tiêu: bổ cập nguồn nước ngọt và chống nước mặn xâm thực.

Ở Singapore có Chương trình NEWater (nước mới), chương trình này bao gồm các nhà máy: Nhà máy Bedok nghiệm thu 2002, hoạt động từ 2/2003, công suất 80.000 m³/ngày; Nhà máy Kranji nghiệm thu 2002, hoạt động từ 2/2003, công suất 80.000 m³/ngày; Nhà máy Ulu Pandan (do Keppel Seghers đầu tư) nghiệm thu 2007, công suất 148.000 m³/ngày (giá nước năm đầu là 0,3 SSD/m³); Nhà máy Changi (Sembcorp đầu tư) nghiệm thu 2009, hoạt động

từ 2010, công suất 228,000 m³/ngày (giá năm đầu là 0,3 USD/m³ không tính phí vận chuyển); Nhà máy BEWG-UESH Newater ở Changi, công suất 190,000 m³/ngày; Nhà máy ở Seletar, nghiệm thu tháng 2/2004, được đóng cửa 2011 khi cơ quan quản lý chuyển nó về Hệ thống xử lý tái sử dụng trung tâm trong Hệ thống hầm cống sâu. Tổng công suất NEWater hiện bằng 726.000 m³/ngày, đáp ứng 40% tổng nhu cầu nước sạch của Singapore là 1,8 triệu m³/ngày. Trên thực tế, do yếu tố tâm lý, Singapore có kế hoạch tăng dần phần nước thải thu hồi trong phần nước cấp, dự kiến tới 2030 sẽ đạt 30%.

Ở Australia chưa có hệ thống nước tái sử dụng trực tiếp quy mô toàn thành phố, nhưng các nghiên cứu đang được thực hiện ở Bộ phận nghiên cứu Nam cực của Úc (Australian Antarctic Division) ở trại nghiên cứu Davis ở Nam cực. Các công nghệ áp dụng: ozon hóa, sát trùng bằng UV, clo, lọc UF, hấp phụ trên than hoạt tính và lọc RO. Brisbane là thành phố đi đầu trong lĩnh vực tái sử dụng nước, các thành phố khác tham gia Dự án tuần hoàn nước ở hành lang phía Tây.

Tại Israel, số liệu năm 2010 cho thấy, quốc gia này dẫn đầu thế giới về mức độ tái sử dụng nước. 80% nước thải (400 triệu m³/năm) được xử lý, ở vùng thủ đô Tel Aviv, 100% nước thải được xử lý và tái sử dụng trong nông nghiệp và các mục đích công. Hiện nay, nước tái sử dụng chỉ cho nông nghiệp, công cộng và các mục tiêu tái tạo môi trường.

Cho tới nay, ví dụ đầu tiên về sử dụng nước tái tạo trực tiếp lại thuộc về Tp Windhoek ở Namibia. Nhà máy tái tạo nước thải New Goreangab Water Reclamation Plant (NGWRP) bắt đầu hoạt động từ hơn 40 năm trước, nước thải sau xử lý tái tạo đã được trộn lẫn với nước sạch cho người sử dụng. Công nghệ xử lý/tái tạo nước bao gồm: tiền ozon hóa, keo tụ tăng cường kết hợp tuyển nổi, lọc cát nhanh, hậu ozon hóa, lọc than hoạt/vi sinh, lọc UF, clo hóa. Hiện nay tỷ lệ nước tái tạo/nước cấp thành phố đạt 14%.

Ở Nam Phi, động lực chính để sử dụng nước tái tạo là khô hạn. Ở Beaufort West, Nhà máy nước tái tạo trực tiếp được xây dựng cuối năm 2010, công suất 2.300 m³/ngày. Dây chuyền công nghệ: lọc cát, lọc UF, lọc RO hai đợt, sát trùng bằng đèn cực tím (UV).

Thu hồi năng lượng (phát điện, nhiệt)

Về lý thuyết, nước thải sinh hoạt có dự trữ năng lượng dưới dạng các chất ô nhiễm hữu cơ (COD) lớn hơn nhu cầu điện năng cần để xử lý nó, tuy nhiên mức độ thu hồi lại phụ thuộc vào công nghệ [14]. Sau đây là một số ví dụ thành công trong sản xuất.

Áo [15]: Nhà máy xử lý nước thải Strass, phục vụ 31 khu dân cư ở Thung lũng Strass với dân số dao động mạnh từ 60.000 tới 250.000 dân, tăng vào mùa du lịch. Ý tưởng bắt đầu từ đầu những năm 1990, Nhà máy này đã thu hồi/

sản xuất năng lượng nhiều hơn nó tiêu thụ. Kế hoạch ban đầu là: tới 1996 hệ số thu hồi năng lượng đạt hơn 50% lượng sử dụng, tới 2005 nhà máy đã thu hồi vượt quá lượng năng lượng sử dụng, trở thành nhà máy phát điện - nhiệt. Các giải pháp áp dụng: quá trình hai công đoạn A/B (Adsorption - Belebung). Công đoạn A là hấp phụ 55-65% tải lượng hữu cơ bằng sinh khối vi sinh tuần hoàn có thời gian lưu tế bào (solids retention time - SRT) thấp, nhỏ hơn 0,5 ngày. Công đoạn B có SRT tới 10 ngày để thực hiện quá trình xử lý tới 80% TN. Khi đó phần lớn hữu cơ dưới dạng bùn dư từ quá trình A sẽ được chuyển sang phân hủy yếm khí (AD) thu hồi biogas - năng lượng. Theo công nghệ này, dòng nước tuần hoàn từ bể phân hủy yếm khí (AD) có nồng độ amôni rất cao, từ 2004 đã đưa vào hệ xử lý nitơ - amôni DEMON® dùng quá trình annamox nên rất tiết kiệm năng lượng và hóa chất, đồng thời dành hữu cơ (đáng nhẽ để khử nitrat) cho hệ AD tăng thu hồi biogas. Biogas thu hồi từ AD được dùng để đồng phát điện - nhiệt (CHP) với hiệu suất 38% điện (cao hơn điện than của Việt Nam). Từ năm 2008, để tăng sản lượng điện, hệ AD của nhà máy bắt đầu tiếp nhận rác hữu cơ và thực hiện quá trình đồng phân hủy với bùn vi sinh từ dây chuyền xử lý nước thải.

Đan Mạch: có nhà máy xử lý nước thải Marselisborg, Aarhus. Dự án bắt đầu được nghiên cứu từ 2006 với mục tiêu giảm chi phí năng lượng, giảm phát thải CO₂, kế hoạch là thay 14 nhà máy nhỏ bằng 4 nhà máy mới lớn, hiện đại hơn, thực hiện trong giai đoạn 2011-2015. Marselisborg là nhà máy lớn nhất, phục vụ 220.000 dân, công suất 32.918 m³/ngày [16]. Nhà máy đã áp dụng hàng loạt giải pháp tiết kiệm và thu hồi năng lượng, kể cả điều khiển tự động, trong đó tiết kiệm lớn nhất là quá trình annamox để xử lý N, thu hồi năng lượng qua hệ AD sản xuất biogas từ bùn thải và đồng phát điện - nhiệt CHP.

Thu hồi phân bón

Về lý thuyết, nước thải ngoài dự trữ năng lượng (dưới dạng các hợp chất carbon - C, có thể chuyển hóa thành biogas để thu hồi năng lượng) có thể thu hồi, còn có một lượng lớn N, P, K, các kim loại (bao gồm cả kim loại nặng) nếu không thu hồi được, trừ K (gần như không tác động tới môi trường) sẽ phải chi phí xử lý; sau xử lý phát sinh bùn cặn chủ yếu là hữu cơ trơ, không xử lý được bằng vi sinh. Hiện nay, công nghệ đã được phát triển tới quy mô sản xuất để thu hồi hoặc xử lý N, P, cặn bùn hữu cơ. Thu hồi kim loại nặng đang trong quá trình nghiên cứu và phát triển. Hiện nay, công nghệ thu hồi photpho (P) dưới dạng phân bón P đã được phát triển thành công, hứa hẹn bảo vệ nguồn P có hạn (Việt Nam còn dự trữ apatit, với mức tiêu thụ phân P như hiện nay, chỉ đủ dùng 20-30 năm nữa). Hơn nữa, photpho là thành phần trong nước thải gây phú dưỡng các nguồn nước rất mạnh, rất khó xử lý bằng các kỹ thuật vi

sinh. Công nghệ thu hồi P từ nước và bùn thải phổ biến nhất là kết tinh dưới dạng struvit (NH_4MgPO_4) - một dạng phân P nhả chậm, ngoài P còn có cả N, Mg cũng là những thành phần phân bón quan trọng, có giá trị thương mại cao. Trong nhiều công nghệ được nghiên cứu có tới 9 công nghệ đã và đang được triển khai ở quy mô sản xuất, sớm nhất là công nghệ Phosnix do Công ty Unitika Ltd. (Nhật Bản) phát triển từ 1987, đã và đang áp dụng từ 1998 ở Nhà máy xử lý nước thải Hồ Shinji, tỉnh Shimane, để xử lý 1.000 m³/ngày dòng thải từ hệ xử lý bùn với hiệu suất thu hồi P lên tới 80-90%.

Ở châu Âu có các công nghệ: Phospaq™ (Hà Lan) đang áp dụng ở các nhà máy nước thải Olburgen (Hà Lan) và Stoke Bardolph (Anh); AirPrex™ (Đức, Hà Lan) đang áp dụng tại 2 nhà máy xử lý nước thải ở Đức, 1 ở Hà Lan (AirPrex Technical Factsheet, 2015 [17]); Seaborne (Đức) áp dụng ở nhà máy nước thải Gifhorn từ 2007, sản lượng 270 kg sản phẩm ngày (P-Rex, Gifhorn Technical Factsheet, 2015 [17]); ở Pháp có công nghệ của Naskeo environment (2014), sản lượng struvit đạt 90 kg/ngày [18].

Thành công nhất là công nghệ Pearl do Đại học British Colombia, Canada phát triển. Năm 2007 mới thử nghiệm quy mô pilot ở Bắc Mỹ. Chỉ sau 2 năm (2009) đã có nhà máy đầu tiên ở Durham Advanced Wastewater Treatment Facility of Clean Water Services, Portland, Oregon (USA) với công suất thu hồi là 760 tấn/năm. Đến nay, công nghệ Pearl đã hiện diện tại 17 nhà máy xử lý nước thải đang hoạt động ở 6 quốc gia (Canada, Mỹ, Anh, Hà Lan, Tây Ban Nha, Ba Lan) với tổng công suất 19.000 tấn struvit/năm dưới tên thương mại là Crystal Green® (Ostara, 2018).

Mô hình BBR [Billund BioRefinery (Nhà máy “lọc sinh khối” Billund)]

BBR là một nhà máy trong hệ thống của Công ty dịch vụ công Billund Vand A/S, Đan Mạch, là Công ty có trách nhiệm cung cấp dịch vụ trong lĩnh vực cấp nước, xử lý nước thải và cấp năng lượng cho thị trấn Billund và khu vực xung quanh. BBR là nhà máy xử lý nước thải (XLNT), đồng thời là nhà cung cấp năng lượng. Ở đây hệ thống XLNT được kết nối với hệ xử lý bùn yếm khí thể hệ mới đồng phân hủy bùn từ nhà máy XLNT kết hợp với phần hữu cơ trong RSH (ODW) và các chất thải hữu cơ từ công nghiệp (OIW). BBR không những tự túc về mặt năng lượng, nó còn cung cấp cho nhu cầu xung quanh hơn 150% năng lượng (điện, nhiệt năng) “xanh” so với năng lượng nó tiêu thụ, tái tạo nước thải để tái sử dụng, và sản xuất phân hữu cơ chất lượng cao phục vụ nông nghiệp. Nó thu hồi tới 98% tiềm năng có thể thu hồi có trong nước thải và chất thải. Nhà máy BBR được coi là ví dụ ở quy mô công nghiệp về khái niệm “Kinh tế tuần hoàn”, điều này rất quan trọng đối với sự nghiệp phát triển bền vững [19].

Để đạt được các kết quả ấn tượng trên, BBR áp dụng hàng loạt tiến bộ khoa học công nghệ trong lĩnh vực xử lý nước/chất thải, trong đó trái tim của hệ thống là công nghệ phân hủy yếm khí (AD) bản quyền Exelys™ của Veolia. Công nghệ này cho phép phân hủy yếm khí chất hữu cơ sâu hơn, tăng thu hồi biogas lên 20-40% so với thông thường, lượng cặn bùn sinh ra để làm phân compost giảm về lượng đồng thời thay đổi về chất: dễ tách nước, làm khô hơn. Cùng với Exelis™, BBR còn áp dụng những thành tựu tốt nhất của ngành công nghiệp nước thải, quan trọng nhất là: STAR Utility Solutions; ANITA™Mox; BioPasteur™; Lọc đĩa Hydrotech™ [20].

Có thể coi, BBR là một bước tiến hóa của nhà máy nước thải Marselisborg đã nêu ở trên về khía cạnh thu hồi năng lượng. Bảng 1 so sánh các thông số giữa hai nhà máy về khía cạnh thu hồi năng lượng xanh.

Bảng 1. Cân bằng năng lượng năm, so sánh BBR và nhà máy nước thải Marselisborg.

		10° Nm³	kWh	So sánh	Marselisborg
Dầu vào	Biogas tự sinh	4,2	27.000.000	100,0%	
Sản lượng điện			10.800.000	40,0%	
Sản lượng nhiệt			12.100.000	44,8%	
Tổn thất			4.100.000	15,2%	
TỔNG, kWh/năm			22.900.000		9.628.000
Xuất ra	Điện năng		10.800.000	100,0%	817.000
	Nhiệt năng		5.000.000	41,3%	2.500.000
Tiêu thụ năng lượng ở BBR	Điện năng (mua)		3.200.000	29,6% bán	
	Nhiệt năng		7.100.000	58,7% tự sản xuất	
TỔNG, kWh/năm			10.300.000		6.311.000
Hệ số năng lượng (sinh ra:tiêu thụ)	Điện năng		3,3		
	Nhiệt năng		2,4		

Nguồn: [21].

Lưu ý là về mặt công suất nhà máy XLNT Marselisborg có công suất lớn hơn nhiều (32.918 m³/ngày) [22] so với BBR (~7.000 m³/ngày). Tuy nhiên, bên cạnh nước thải sinh hoạt, BBR còn nhận xử lý một lượng lớn nước thải, chất thải giàu hữu cơ từ các nhà máy và khu vực chăn nuôi xung quanh, bao gồm cả phần hữu cơ trong RSH với tổng lượng hữu cơ quy chất khô (DS) là 4.200 tấn/năm [22].

Về hiệu quả thu hồi năng lượng tái tạo qua phân hủy hữu cơ thành biogas và phân hữu cơ, BBR đạt tới 99,9%, trong đó 70% thành biogas. Hiệu suất phát điện - nhiệt từ biogas ở BBR đạt tới gần 85%, tổn thất nhiệt có 15,2%, đây là con số lý tưởng nếu so sánh với các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam hiện nay. Về khía cạnh thu hồi P (52 tấn P/năm), BBR đạt tới 96%, tuy nhiên, do áp dụng quá trình annamox (ôxy hóa yếm khí NH_3 bằng NO_2^-), hiệu suất thu hồi N (dưới dạng phân hữu cơ) chỉ đạt 32%, phần N còn lại được thải vào môi trường dưới dạng N_2 , ngoài ra một lượng điện năng đáng kể phải chi phí cho quá trình nitrit hóa khoảng 50%

của 182 tấn N-amôni/năm. Phân hữu cơ thu được 1.562 tấn/năm với hàm lượng dinh dưỡng khá cao: 5,9%N, 3,2%P, các con số này vượt xa các loại phân hữu cơ vi sinh hiện nay ở Việt Nam.

Có thể thấy, điểm mạnh của BBR là công nghệ AD rất hiệu quả, tận dụng phát sinh chất lượng cao về mặt dinh dưỡng và cả vi sinh, có thể sử dụng cho nông nghiệp. Hơn nữa, công nghệ BBR cho phép xử lý đồng thời cả phân hữu cơ trong RSH, điều này rất quan trọng với Việt Nam vì có thể giảm thiểu nhu cầu chôn lấp rác, tạo thuận lợi cho công nghiệp thu hồi - tái chế chất thải rắn. Điểm còn chưa hoàn thiện là phần N thu hồi còn thấp, điều này kéo theo chi phí điện năng trong quá trình xử lý TN ở đây chuyển xử lý nước.

Kết luận và kiến nghị

Dưới áp lực của ô nhiễm môi trường, của sự cạn kiệt tài nguyên, của sự biến đổi khí hậu, mô hình “Kinh tế tuần hoàn” trong công nghiệp xử lý nước thải là điều phải và nên theo đuổi. Sự thành công của Mô hình BBR ở Đan Mạch là rất nên học tập. Mô hình BBR cho phép loại bỏ nhu cầu chôn RSH, xử lý đồng thời nước thải đô thị, phân hữu cơ trong RSH từ cả đô thị lẫn nông thôn, nước thải giàu hữu cơ, bao gồm cả nước thải chăn nuôi, góp phần phát triển nông nghiệp bền vững thông qua xử lý chất thải và cung cấp các dạng phân bón, hình thành liên kết đô thị - nông thôn kiểu mới.

Về mặt **thuận lợi**, **thứ nhất** là mức độ đô thị hóa của Việt Nam đang ở mức rất thấp so với mức trung bình của thế giới, đồng thời mức độ xử lý nước thải đô thị hiện cũng còn rất khiêm tốn so với nhu cầu phải thực hiện. Điều này có nghĩa là các đô thị mới hình thành sẽ cần có các trạm xử lý nước thải xây mới, cộng với nhu cầu xử lý RSH mới, kể cả nước thải giàu hữu cơ ở vành đai xanh xung quanh đô thị mới, điều này sẽ là thuận lợi để áp dụng ngay cách tiếp cận BBR mới với hạ tầng mới phù hợp để thay thế mô hình BHT đã được đánh giá là “sai” về mặt bảo vệ tài nguyên [2]. Ở các nước phát triển, với mức độ đô thị hóa đã rất cao, hạ tầng đô thị đã hoàn thiện ở mức cao, sẽ khó hơn nhiều để quyết định chi phí cho việc phá cũ, xây mới, Việt Nam ít khó khăn hơn về khía cạnh này.

Thuận lợi **thứ hai**, rất quan trọng là Chính phủ Việt Nam rất coi trọng chính sách “không đánh đổi môi trường lấy phát triển kinh tế”, Việt Nam có nhu cầu lớn về mặt năng lượng để phát triển, tuy nhiên COP21 vẫn cam kết giảm phát thải 8% KNK. Mô hình BBR sẽ đồng thời giải quyết bài toán vệ sinh môi trường (nước thải, rác hữu cơ), thu hồi năng lượng tái tạo và giảm phát thải KNK. Sẽ thuận lợi hơn khi một số thành phố ở Việt Nam đã bắt đầu chính sách phân loại RSH, tách riêng rác nhà bếp bắt buộc.

Thuận lợi **thứ ba** là đầu ra, nhất là đối với phân hữu cơ

chất lượng cao và an toàn cho vành đai xanh - nông thôn xung quanh các đô thị mới để phát triển nông nghiệp hữu cơ, một chính sách mới nữa của ngành nông nghiệp Việt Nam, vốn là một nước thuần nông đang phát triển. Hơn nữa, mô hình BBR còn sẵn sàng nhận các chất thải hữu cơ từ chăn nuôi, chế biến thực phẩm... ở vành đai thực phẩm xung quanh đô thị để thực hiện chu trình xử lý - tái tạo tài nguyên, giảm nhẹ gánh nặng xử lý môi trường cho nông thôn xung quanh vốn rất khó khăn về nguồn lực để xử lý môi trường, góp phần phát triển chính sách nông thôn mới.

Về mặt **khó khăn**, Việt Nam sẽ phải đối mặt với sức ỳ của “thói quen” làm theo cái mà số đông thường vẫn làm. Khó khăn tiếp theo sẽ là vấn đề tổ chức lại hệ thống vệ sinh môi trường hiện có. Khó khăn lớn nhất và cần vượt qua sớm nhất là tư duy quy hoạch. Hiện nay, quy hoạch đô thị, nông thôn gần như độc lập, sự thể hiện của các hệ thống môi trường trong đó rất mờ nhạt, cách tiếp cận theo BBR rất cần sự thống nhất, hơn nữa, một số thay đổi cần thiết trong thiết kế hạ tầng cần được nghiên cứu (ví dụ, đường dẫn nước thải từ đô thị nếu áp dụng nghiền rác nhà bếp tại chỗ hay hệ thống dẫn thải về trung tâm xử lý từ khu vực nông thôn). Khó khăn cuối cùng là vốn đầu tư, công nghệ mới nên có thế đắt? Tuy nhiên, yếu tố giá có thể tham khảo từ dự án BBR và có thể khắc phục nhờ các lợi ích mà nó mang lại (điện - năng lượng, nước sạch, phân bón). Các khó khăn này chỉ có thể vượt qua được nếu tập hợp được đội ngũ cán bộ đa ngành, đa lĩnh vực có quyết tâm và sẵn sàng thực hiện các công tác nghiên cứu, tuyên truyền để có sự ủng hộ của hệ thống chính quyền các cấp và dân cư ở khu vực dự án. Đặc biệt là cần sự tham gia của những nhà đầu tư có tầm và có tâm với tương lai của đất nước.

Mô hình BBR hoàn toàn có thể áp dụng ở Việt Nam và nên áp dụng càng sớm càng tốt, khi mức độ đô thị hóa còn chưa quá cao (ở mức 35-40%). Việc áp dụng mô hình BBR đòi hỏi sự thay đổi tư duy từ bước quy hoạch, cần kết hợp quy hoạch đô thị với phát triển nông thôn. Các nội dung nghiên cứu kỹ thuật cần kết hợp với các yếu tố kinh tế để làm rõ hơn tính khả thi của phương án này. Hơn nữa, vấn đề xã hội, tổ chức thực hiện, như sự chuyển đổi vai trò của các Urenco cũng cần được quan tâm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] IEA (2016), *Water Energy Nexus, World Energy Outlook 2016 Excerpt*, OECD/IEA 2016, p.31.
- [2] Willy Verstraete and Siegfried E. Vlaeminck, *ZeroWasteWater (2010), Short-cycling of Wastewater Resources for Sustainable Cities of the Future*, Keynote Paper 2nd Xiamen International Forum on Urban Environment.
- [3] Choan - hong Xing (2008), *100 years of biological wastewater treatment practice: A perspectives*, Report at Bangkok ASTS.
- [4] <https://www.tienphong.vn/xa-hoi/35-chi-ngan-sach-cua-ha->

noi-va-tphcm-la-thu-gom-xu-ly-rac-1071253.tpo on Finland-Vietnam Cooperation Forum “Water Supply and Sewerage”, Organizers: Vietnam Ministry of Construction and Finnish Ministry of Foreign Affairs, Hochiminh City, 8th November 2016) (truy cập 16/04/18).

[5] World Bank (2012), *Solid Wastes*.

[6] <http://www.worldometers.info/world-population/> (truy cập 22/8/2018).

[7] Cục Hạ tầng kỹ thuật, Bộ Xây dựng (2018), *Báo cáo tại Hội thảo Việt - Nhật về thoát nước và xử lý nước thải*.

[8] World Bank (2013), *Report No: ACS7712 Vietnam Urban Wastewater Review*, 158p.

[9] Cao Thế Hà, Lê Văn Chiêu, Vũ Ngọc Duy, Nguyễn Thị An Hằng, Nguyễn Trường Quân, Cao Thế Anh, Trần Mạnh Hải, K. Fukushima, H. Katayama (2018), *Cần cách tiếp cận mới để bảo vệ môi trường Việt Nam trong bối cảnh đô thị hóa, hiện đại hóa nông thôn nhằm đạt các mục tiêu phát triển bền vững*, Báo cáo tại Hội nghị khoa học của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[10] Intended Nationally Determined Contribution (INDC) of Viet Nam, 2015.

[11] Udo Wiesmann, In Su Choi, Eva - Maria Dombrowski (2007), *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[12] Env, Ana, Tech (2010), *Applications and New Developments*, Editor Herbert H.P. Fang, Imperial College Press.

[13] G. Zeeman (2017), *Source separation, the future for efficient resource recovery*.

[14] A. van Haandel and J. van der Lubbe (2007), *Handbook of Biol. Wastewater Treatment. Design and Optimization of activated sludge systems*.

[15] Katrin Eitrem Holmgren, Hong Li, Willy Verstraete, Peter Cornel (2015), *State of the Art Compendium Report on Resource Recovery from Water*.

[16] <https://stateofgreen.com/en/partners/aarhus-vand/solutions/marselisborg-wwtp-energy-neutral-water-management/> (truy cập 4/7/2018).

[17] www.p-rex.eu (truy cập 4/7/2018).

[18] Platform, 2016.

[19] Bro, Bjarne, Raju, S. Chitra, Gadegaard, Theis N. Billund BioRefinery (2017), *How WWTPs Can Contribute to a Circular Economy*, *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2017: Session 210 through Session 219*, pp.401-412.

[20] VEOLIA Wave #1 Insights from Veolia Water Technologies, 4/2015.

[21] Gilbert, A.B. Billund BioRefinery (2016), *Advancing the Recycle Circle*, European Biosolids and Organic Resources Conference, 15-16 Nov. 2016, Edinburgh, Scotland.

[22] <https://stateofgreen.com/en/partners/aarhus-vand/solutions/marselisborg-wwtp-energy-neutral-water-management/> (truy cập 4/7/2018).

Nghiên cứu chế tạo thiết bị dựa trên nguyên lý đo áp suất để theo dõi liên tục BOD trong thời gian dài nhằm xác định đặc tính nước thải

Trương Thị Trang¹, Đỗ Anh Tuấn²,
Nguyễn Thanh Đàm¹, 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

²Phòng Công nghệ tự động hóa, Viện Công nghệ Thông tin, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 17/10/2018; ngày gửi phản biện 19/10/2018; ngày nhận phản biện 16/11/2018; ngày chấp nhận đăng 22/11/2018

Tóm tắt:

Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) là một trong những thông số quan trọng trong phân tích môi trường, cho phép đánh giá mức độ ô nhiễm hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học dưới điều kiện hiếu khí. Mặc dù việc xác định BOD trong thời gian dài (khoảng 20 ngày) với tần suất cao (có thể tới 5 phút/lần) đem lại nhiều thông tin hữu ích về đặc tính của nước thải, nhưng các thiết bị đo BOD thương mại hiện nay chưa đáp ứng nhu cầu trên. Nghiên cứu này đã phát triển thành công một hệ đo BOD mới, dựa trên nguyên lý đo áp suất, cho phép theo dõi liên tục giá trị BOD của mẫu nước thải trong thời gian dài (trên 20 ngày). Thiết bị sử dụng sensor đo áp suất kiểu tương đối theo nguyên lý áp trở với khoảng hoạt động từ 0÷138 mbar, sai số 0,05%, độ tuyến tính $R^2 > 0,997$. Thông số đầu ra được bù nhiệt thông qua một biến trở nhiệt độ đặt trong thiết bị, sau đó được hiển thị trên màn hình LCD cũng như lưu lại trong bộ nhớ ROM của thiết bị, đồng thời có thể truyền lên máy tính qua giao tiếp RS232. Hoạt động của thiết bị trong thực tế đã được kiểm chứng thông qua việc theo dõi BOD của mẫu thực trong 20 ngày và so sánh với kết quả thu được từ thiết bị đo BOD thương mại của HACH. Đây là một giải pháp vừa cho phép đo giá trị BOD trong thời gian dài, vừa có giá thành thấp, có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong điều kiện Việt Nam.

Từ khóa: đặc tính nước thải, đo áp suất, nhu cầu oxy sinh hóa, phân hủy sinh học, phân tích môi trường.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Việt Nam là quốc gia đi lên từ nông nghiệp với thế mạnh về các ngành chăn nuôi gia súc, gia cầm và nuôi trồng thủy, hải sản. Đây là điều kiện thuận lợi cho sự phát triển của ngành công nghiệp chế biến thực phẩm. Mặc dù vậy, việc quản lý và xử lý lượng nước thải ngày một tăng từ các ngành này đang là vấn đề nhận được nhiều sự quan tâm từ các nhà quản lý cũng như các nhà khoa học.

Ngày nay, xu hướng xử lý nước thải bằng việc sử dụng các công nghệ xanh, bao gồm các quá trình sinh học phân hủy hiếu khí và phân hủy kỵ khí, đang được các nhà môi trường chú ý đặc biệt. Để lựa chọn công nghệ xử lý phù hợp, việc xác định đặc tính của chất thải đóng vai trò rất quan trọng. BOD là một trong những đặc tính nổi bật để đánh giá chất lượng nước và mức độ ô nhiễm của nguồn nước.

Nhiều công nghệ xử lý nước thải hiện đại được phát triển để tăng cường hiệu quả xử lý, không chỉ cho các hợp chất của cacbon (C) mà cho cả các hợp chất chứa nitơ (N) và photpho (P). Hầu hết các công nghệ hiện đại đều đòi

hỏi các mô hình toán học nhằm mô phỏng, vận hành và tối ưu quá trình xử lý. Đối với quá trình phân hủy hiếu khí, các mô hình toán học dựa trên mô hình bùn hoạt tính hiếu khí (ASM) được đề xuất bởi Hiệp hội Nước quốc tế (IWA) đang được phát triển và ứng dụng rộng rãi. Trong các mô hình này, bên cạnh các thông số thường gặp còn có sự xuất hiện của các biến số mới khó xác định như axit béo bay hơi (VFA), phần chất nền phân hủy nhanh, chậm hay không phân hủy... Trong thời gian gần đây, đã có một số nghiên cứu phát triển mô hình toán học dựa trên các mô hình ASM, mà cụ thể là ASM3, kết hợp với các dữ liệu về BOD và pH, qua đó xác định được các thông số nêu trên. Yêu cầu đặt ra đối với các mô hình này là cần có các thông tin về BOD và pH trong mẫu với tần suất cao (có thể tới 5 phút/lần) và trong thời gian dài (khoảng 20 ngày) để hiệu chỉnh mô hình.

Các phương pháp truyền thống để xác định BOD được thực hiện thông qua phép đo hàm lượng oxy hòa tan trong nước (DO) bằng cách chuẩn độ iot (phép chuẩn độ Winkler) hoặc sử dụng điện cực đo DO (điện cực điện hóa hoặc điện cực quang học) [1, 2]. Tuy nhiên, các phương pháp này

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

Development of the manometric principle based device for wastewater characterisation through continuous monitoring of BOD in a long term

Thi Trang Truong¹, Anh Tuan Do²,
Thanh Dam Nguyen¹, Hung Viet Pham^{1*}

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control,

University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Department of Automation Technology,

Institute of Information Technology,

Vietnam Academy of Science and Technology

Received 17 October 2018; accepted 22 November 2018

Abstract:

Biochemical Oxygen Demand (BOD) is one of the important parameters in environmental analysis allowing to estimate the organic pollution level which is biodegradable in the aerobic condition. Although the determination of BOD for long-term (about 20 days) at a high frequency (up to 5 mins/1 sampling time) can provide more useful information about wastewater characteristics, the available commercial BOD devices have not yet met the above target. Through this research, a novel BOD device based on the manometric principle has been successfully developed, and it can help to continuously monitor the BOD of wastewaters in more than 20 days. This device can be operated using a relative piezoresistive pressure sensor with the range of 0 to 138 mbar, the accuracy of 0.05%, and the linearity $R^2 > 0.997$. The output parameters are thermally compensated by a temperature sensor installed inside the device and then displayed on LCD, stored in ROM and transferred to the hyphenated computer over a serial communication interface RS232. The performance of the device is evaluated through the comparison with that of a commercial device of HACH company. This solution not only allows to follow the fluctuation of BOD in a long time but also has a low cost and exhibits high potentials for wide application in Vietnam.

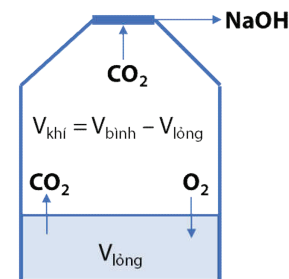
Keywords: biochemical oxygen demand, biodegradable, environmental analysis, manometric, wastewater characteristics.

Classification numbers: 2.7

không thích hợp để theo dõi BOD trong thời gian dài vì hoạt động của điện cực tiêu tốn một lượng nhỏ oxy và sẽ gây sai số nếu đo với tần suất cao.

Trong thời gian gần đây, phương pháp đo BOD dựa trên nguyên lý đo áp suất (hình 1) được áp dụng phổ biến do sự đơn giản về thiết bị và cách thức vận hành [3]. Ưu điểm của phương pháp này là có thể theo dõi BOD một cách thuận tiện trong một thời gian tương đối dài (5-10 ngày). Cơ sở của phương pháp dựa vào áp suất là sự cân bằng oxy giữa hai pha khí và lỏng trong hệ. Khí CO_2 sinh ra được hấp thụ bởi kiềm rắn (thường dùng NaOH hoặc KOH). Khi đó, áp suất pha khí giảm xuống do sự tiêu thụ oxy. Sự thay đổi này được theo dõi bởi một cảm biến đo áp suất và được chuyển thành lượng oxy tiêu thụ, từ đó xác định được giá trị BOD theo công thức:

$$\text{BOD (mg-O}_2\text{/l)} = \frac{\Delta m_{\text{O}_2}}{V_L} = 32000 \cdot \frac{\Delta P}{RT} \cdot \frac{V_B - V_L}{V_L}$$



Hình 1. Sơ đồ minh họa hoạt động của một thiết bị đo BOD theo nguyên tắc đo áp suất.

Trên thị trường đã có một số thiết bị thương mại đo BOD theo nguyên lý đo áp suất như các thiết bị Oxytop của WTW, BOD Track của HACH... Tuy nhiên, điểm chung của các thiết bị này là không thể hoạt động liên tục trong thời gian dài với tần suất lấy mẫu lớn. Thiết bị Oxytop chỉ có thể lưu trữ giá trị BOD trong 5 ngày đầu và phải truy xuất dữ liệu bằng tay. Thiết bị BOD Track có thể kết nối với máy tính để lấy dữ liệu nhưng thời gian cho một lần đo không quá 10 ngày và tần suất lấy mẫu 20 phút/lần. Thực tế này đặt ra nhu cầu phát triển một thiết bị có khả năng theo dõi liên tục BOD (dựa trên phương pháp đo áp suất) trong thời gian dài với tần suất cao.

Thiết bị được phát triển trong nghiên cứu này sẽ là bước mở đầu cho việc phát triển thiết bị đo có khả năng đo đồng thời BOD và pH để cung cấp các giá trị cho hiệu chỉnh mô hình toán học nhằm thu được nhiều thông tin hữu ích về đặc tính của nguồn thải. Ngoài ra, thiết bị đo BOD này có thể thay thế được các thiết bị thương mại hiện nay trong việc xác định BOD. Việc tự chủ trong chế tạo từ phần cứng tới phần mềm có thể giúp tăng tính tiện dụng của thiết bị và có giá thành thấp hơn các sản phẩm thương mại. Giá thành ước

tính của 1 thiết bị đo BOD tự chế tạo khoảng 200 USD/thiết bị (1 bình đo), trong khi đó giá của 1 thiết bị Oxytop của WTW (Đức) là 300 USD và giá của một thiết bị BOD Trak II của HACH khoảng 2700 USD/6 bình đo.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất: chất chuẩn NaOH (Merk, Đức) để hấp thụ khí CO₂ trong các thử nghiệm đo BOD.

Linh kiện điện tử: vi điều khiển (STMicroelectronics, Mỹ), các cảm biến đo áp suất (TE connectivity, Thụy Sĩ) và nhiệt độ (Sensirion AG, Thụy Sĩ); màn hình hiển thị LCD 8x2 ký tự (Newhaven Display Intl, Mỹ); bộ nhớ lưu trữ ROM 64KB (Adesto Technologies, Mỹ); cổng kết nối RS232; bộ cấp nguồn 12 VDC (bảng 1).

Dụng cụ: thiết bị đo BOD Trak II (HACH, Hoa Kỳ), thiết bị hiệu chỉnh áp suất (tại Viện Đo lường Việt Nam).

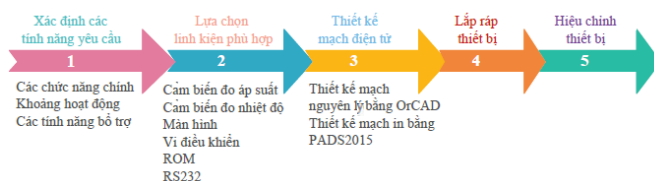
Mẫu nước thải được sử dụng trong thí nghiệm để kiểm tra đối chứng giữa thiết bị đo BOD tự chế tạo với thiết bị thương mại là nước thải được thu thập đầu ra từ trang trại chăn nuôi lợn tại huyện Gia Lâm - Hà Nội.

Bảng 1. Các linh kiện được sử dụng để phát triển thiết bị đo BOD.

Tên linh kiện	Model	Nhà sản xuất	Thông số
Vi điều khiển	STM32F030R8T6	STMicroelectronics	Nguồn cấp 1,8-3,6 V; bộ xử lý 16 bit; 28 chân với 24 GPIO; 8 cổng vào tương tự 10 bit; giao tiếp I2C, UART, SPI; nạp chương trình trực tiếp
Cảm biến đo áp suất	I3A-002G	TE connectivity	Nguồn cấp 0-75 mV; dòng ra 1,5-2 mA; đo kiểu áp trở 0-138 mbar; sai số 0,05%
Cảm biến đo nhiệt độ	STS21	Sensirion AG	Nguồn cấp: 2,7-3,3 V; dải đo 0-50°C; sai số 0,1°C; kết nối I2C
ROM	RM24C64C-LSNI-B	Adesto Technologies	Nguồn cấp: 1,65-3,6 V; dung lượng: 64 KB; kết nối I2C
LCD	NHD-0208BZ-RN-GBW	Newhaven Display Intl	Nguồn cấp 4,7-5,5 V; kích thước 8x2 ký tự

Phát triển thiết bị

Quy trình phát triển thiết bị được thể hiện ở hình 2, bao gồm xác định tính năng và lựa chọn linh kiện, thiết kế các mạch điện tử và lắp ráp thiết bị, cuối cùng là hiệu chỉnh thiết bị trước khi áp dụng trong thực tế. Việc thiết kế mạch nguyên lý của các thành phần trong thiết bị được thiết kế trên phần mềm OrCAD. Mạch in PCB để kết nối các linh kiện được thiết kế bằng phần mềm PADS2015. Sau khi lắp ráp, thiết bị được hiệu chỉnh bằng cách đo tín hiệu của các giá trị chuẩn về áp suất, thành lập đường chuẩn và nạp vào vi điều khiển. Việc hiệu chỉnh áp suất này được thực hiện tại Viện Đo lường Việt Nam.



Hình 2. Quy trình phát triển thiết bị đo BOD theo nguyên lý đo áp suất.

Xây dựng phần mềm ghi dữ liệu

Thiết bị đo BOD tự chế tạo được phát triển với mục tiêu theo dõi liên tục BOD với tần suất lớn trong thời gian dài. Điều này tạo ra số lượng dữ liệu khá lớn. Để thuận tiện trong quá trình sử dụng, một phần mềm ghi dữ liệu đã được xây dựng nhằm ghi lại các dữ liệu thu được một cách tự động. Phần mềm được phát triển dựa trên ngôn ngữ C# bằng phần mềm Microsoft Visual Studio 2017.

Kiểm tra hoạt động của thiết bị trong thực tế

Để khẳng định hoạt động của thiết bị trong thực tế, các mẫu nước thải được tiến hành đo BOD đồng thời bằng thiết bị đo BOD tự chế tạo và thiết bị đo BOD Trak II của HACH. Trong thí nghiệm 1, mẫu được pha loãng 20 lần (BOD sau khi pha loãng trong khoảng 0-400 mg/l) bằng nước deion. Trong thí nghiệm 2, mẫu được pha loãng 10 lần. Thể tích mẫu trên thiết bị đo BOD tự chế tạo là 97 ml và ở thiết bị BOD Trak II là 95 ml (theo khuyến nghị của nhà sản xuất). Trong cả hai thí nghiệm, BOD được theo dõi liên tục trong 20 ngày, giá trị BOD được ghi lại với tần suất 20 phút/lần. Lượng NaOH sử dụng để hấp thụ CO₂ trong cả hai thiết bị ở hai lần thí nghiệm là giống nhau (0,58 gam). Các kết quả thu được được xử lý bằng Microsoft Excel.

Kết quả và thảo luận

Kết quả phát triển thiết bị

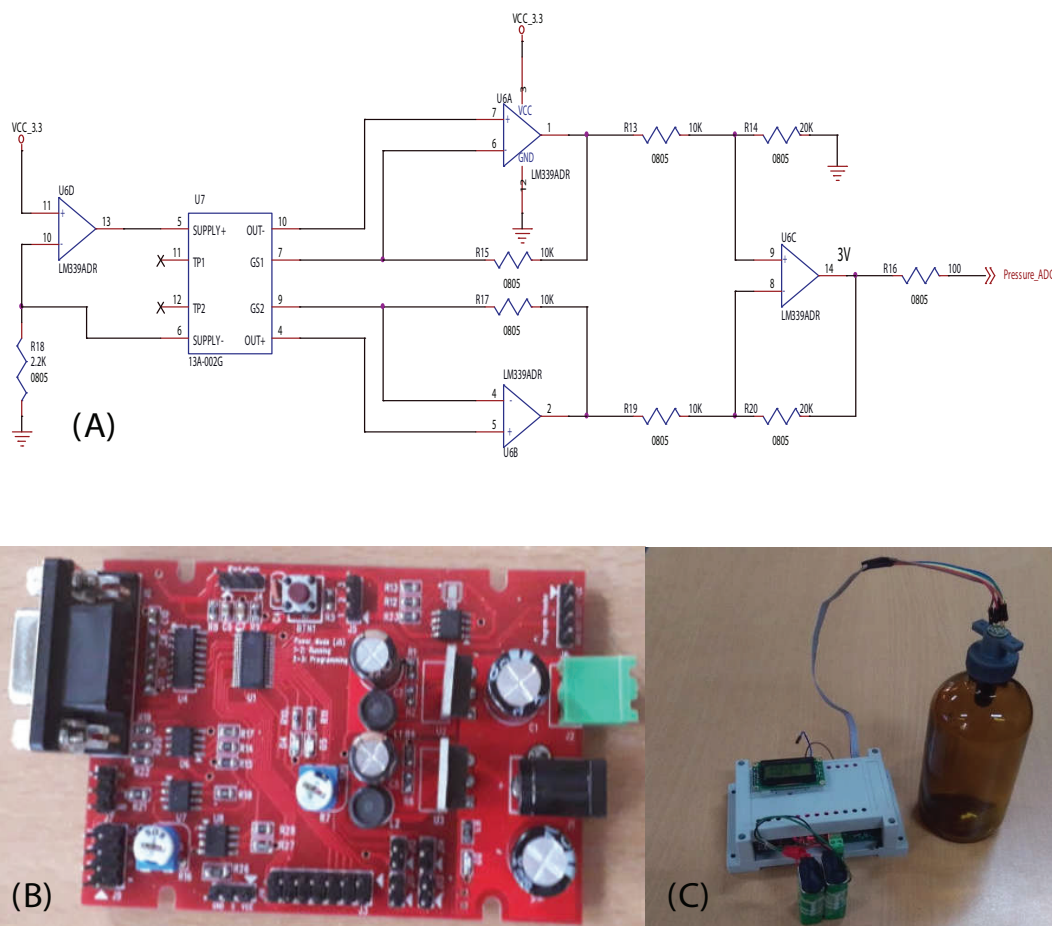
Lựa chọn linh kiện: bộ phận quan trọng nhất trong thiết bị là cảm biến đo áp suất. Để đảm bảo thiết bị có thể cung cấp đủ oxy cho vi sinh vật khi hoạt động, lượng oxy tiêu thụ không nên vượt quá 50% lượng oxy có trong bình, tức là khoảng làm việc của cảm biến nằm trong khoảng 0-105 mbar với sai số dưới 1% trên toàn khoảng. Bên cạnh đó, để thuận tiện trong việc tính toán và xử lý số liệu, cảm biến đo áp suất tương đối so với áp suất khí quyển. Mặt khác, giá trị áp suất đo được phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, ngoài việc tiến hành thí nghiệm trong các tủ ủ ổn nhiệt, việc tích hợp cảm biến đo nhiệt độ là cần thiết để có thể loại bỏ tác động của nhiệt độ đến phép đo. Cảm biến nhiệt độ sẽ được gắn bên trong bình thí nghiệm để đo nhiệt độ hiện thời của môi trường thí nghiệm, với khoảng làm việc 10-30°C. Các kết quả đo được trên thiết bị được lưu trữ trên bộ nhớ ROM

và có thể truy xuất qua màn hình hiển thị LCD hoặc truyền tải tới máy tính thông qua giao tiếp RS232. Bộ nhớ ROM cần có dung lượng đủ lớn để có thể lưu trữ các thông số đo được trong thời gian dài (khoảng 3 tuần) với tần suất lấy mẫu lớn (có thể tới 5 phút/lần). Toàn bộ các hoạt động của các thành phần trên được điều khiển thông qua một vi điều khiển. Vi điều khiển này cần có bộ xử lý tối thiểu 16 bit và 21 pin I/O để kết nối các thiết bị ngoại vi cũng như cần tích hợp bộ chuyển đổi ADC và các cổng giao tiếp UART, I2C. Hệ thiết bị được cung cấp năng lượng bởi nguồn 12 VDC bởi có thể dễ dàng biến đổi nguồn này về 3,3 V hoặc 5 V (là các điện áp đầu vào thường gặp của các linh kiện trên). Việc lựa chọn linh kiện được tiến hành dựa trên các tính năng yêu cầu nêu trên, trong đó có chú ý tới việc cân bằng giữa hiệu quả và giá thành.

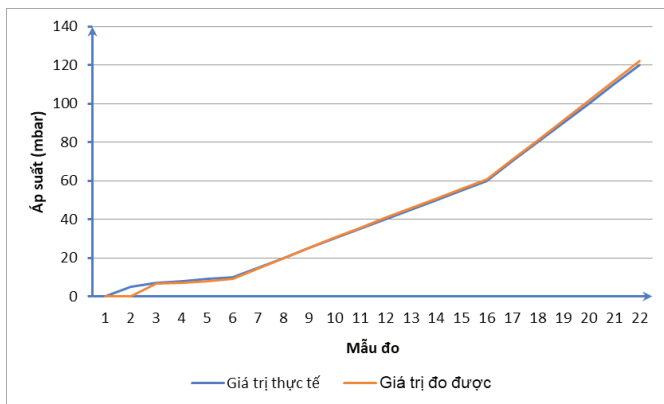
Thiết kế mạch điện tử: các mạch nguyên lý cho các thành phần trong thiết bị được thiết kế bằng phần mềm OrCAD, bao gồm phần nguồn nuôi, vị trí kết nối linh kiện, mạch khuếch đại thuật toán (nếu cần) và vị trí kết nối với vi điều

khien. Mạch PCB được thiết kế trên PADS2015 với yêu cầu đảm bảo các linh kiện được bố trí hài hòa, đảm bảo các tín hiệu kết nối không bị chồng chéo, chống nhiễu giữa các phần với nhau. Mạch nguyên lý của cảm biến đo áp suất, mạch in PCB sau khi ghép nối linh kiện và hình ảnh thiết bị sau khi hoàn thiện được thể hiện ở hình 3.

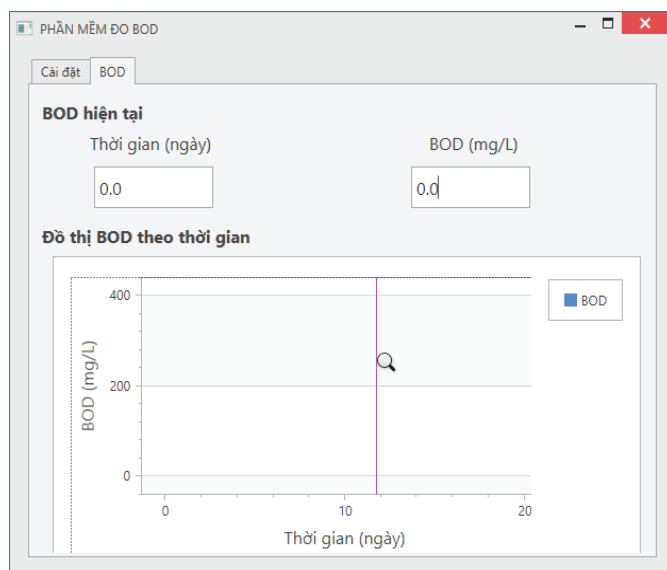
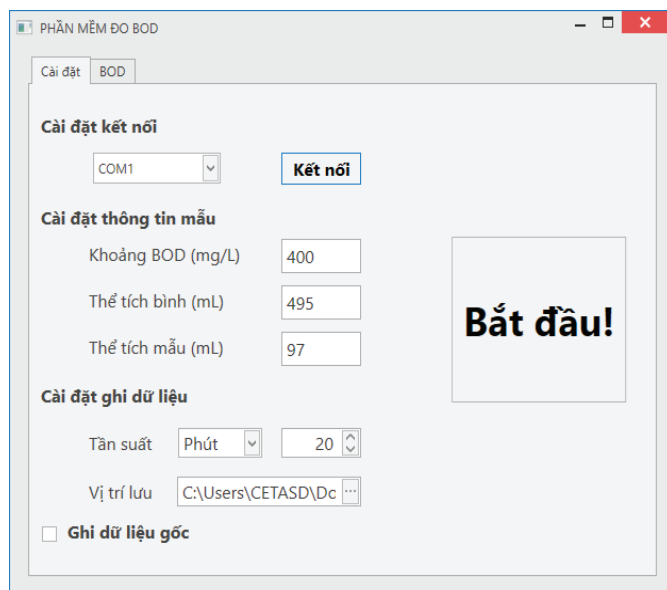
Hiệu chỉnh thiết bị: sau khi hoàn thiện, thiết bị được hiệu chỉnh bằng cách thiết lập phương trình tuyến tính giữa tín hiệu đo và áp suất. Kết quả cho thấy, có sự tương quan tuyến tính tốt giữa tín hiệu thu được trên cảm biến với áp suất khi hệ số tương quan của đường chuẩn đạt 0,9975. Sau khi thu được đường chuẩn liên hệ giữa áp suất và tín hiệu, tiến hành đo thử nghiệm các áp suất trong thực tế. Kết quả thu được trên hình 4 cho thấy sự phù hợp tốt giữa giá trị đo được từ thiết bị và giá trị áp suất thực tế, đặc biệt trong khoảng từ 20-120 mbar, sự sai khác chỉ khoảng 1%. Điều này một lần nữa cho thấy sự ổn định của thiết bị và phù hợp cho mục tiêu theo dõi BOD bằng phương pháp đo áp suất.



Hình 3. Hình ảnh về thiết bị đo BOD theo nguyên lý đo áp suất. (A) Mạch nguyên lý cấp nguồn và khuếch đại tín hiệu của cảm biến đo áp suất; (B) Mạch in sau khi kết nối các thành phần điện tử; (C) Thiết bị thực tế sau khi hoàn thiện.



Hình 4. Kết quả đối chứng giữa áp suất thu được từ cảm biến và áp suất thực tế.



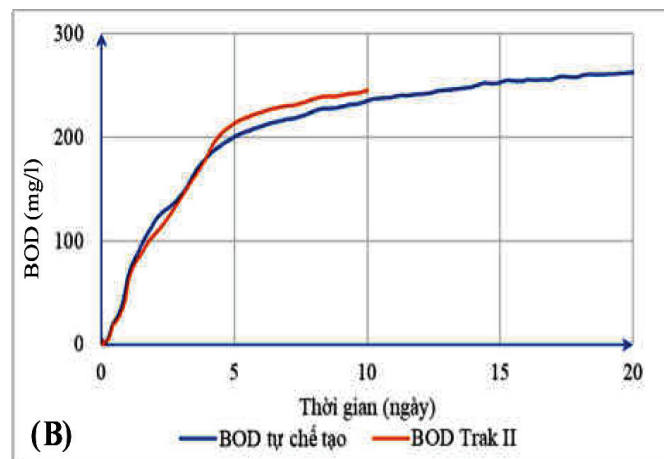
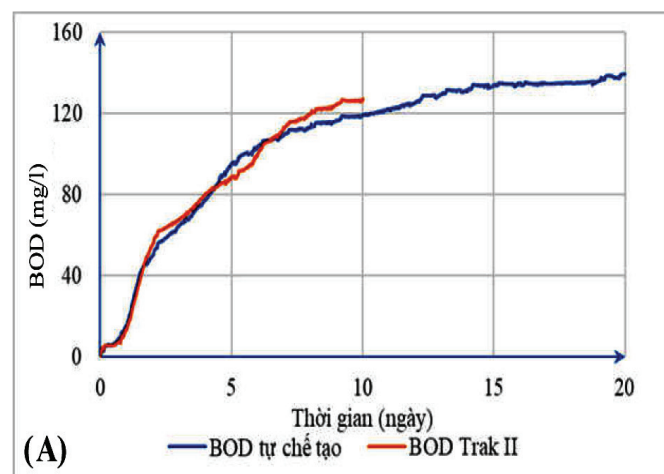
Hình 5. Giao diện phần mềm đo BOD.

Kết quả xây dựng phần mềm

Phần mềm đo BOD được xây dựng dựa trên ngôn ngữ C#, tương thích với các hệ điều hành Windows phiên bản từ XP trở lên. Tính năng chính của phần mềm là đọc dữ liệu từ thiết bị và lưu lại dưới dạng file text một cách tự động để tiện truy cập. Người dùng cung cấp các thông tin về công kết nối, vị trí lưu file kết quả, thể tích bình phản ứng và thể tích dung dịch mẫu (để tính toán BOD từ áp suất đo được), tần suất lấy mẫu (từ 5 phút tới 1 ngày/lần). Phần mềm sẽ trả về kết quả là thời gian đo mẫu và giá trị BOD hiện tại. Hình 5 thể hiện giao diện hoạt động của phần mềm đã phát triển.

Kết quả thử nghiệm thiết bị thực tế

Sau khi hiệu chỉnh thiết bị và xây dựng phần mềm đo dữ liệu, thiết bị được ứng dụng để theo dõi liên tục BOD của mẫu nước thải từ trang trại chăn nuôi lợn. Kết quả thu được trên thiết bị BOD tự chế tạo và thiết bị BOD Trak II của HACH được thể hiện trên hình 6.



Hình 6. Kết quả so sánh giữa thiết bị BOD tự chế tạo và thiết bị BOD Trak II của HACH. (A) Kết quả từ thí nghiệm 1; (B) Kết quả từ thí nghiệm 2.

Có thể nhận thấy rằng, trong cả hai lần thí nghiệm, giá trị BOD thu được giữa hai thiết bị gần như tương đồng trong khoảng thời gian 10 ngày đầu tiên (là thời gian đo lớn nhất trên thiết bị BOD Trak II của HACH), với sai số không vượt quá 10% trong thời gian ngày thứ 2 đến ngày thứ 10. Với ngày đầu tiên trong hai thử nghiệm, kết quả thu được từ hai thiết bị có sự sai khác lớn hơn do giá trị BOD lúc này khá nhỏ (dưới 15 mg/l trên cả hai thiết bị). Bên cạnh đó, ở cả hai thiết bị, giá trị BOD trong hai lần thí nghiệm vẫn tiếp tục tăng khá nhanh sau ngày thứ 5, điều này cho thấy giá trị BOD₅ có thể chưa phản ánh đầy đủ quá trình oxy hóa hợp chất hữu cơ trong hệ bởi vi sinh vật. Ở thử nghiệm 1, giá trị BOD₅ tương đương với khoảng 68% BOD₂₀ (được coi như BOD_∞), trong khi ở thí nghiệm 2 giá trị này là 76%. Sau ngày thứ 12, giá trị BOD trở nên ít thay đổi và đường cong BOD thu được gần tới đường tiệm cận (BOD₁₂=90% BOD₂₀ trong thí nghiệm 1 và 92% trong thí nghiệm 2). Các kết quả trên cho thấy khả năng hoạt động hiệu quả và đáng tin cậy trong thời gian dài với tần suất liên tục của thiết bị BOD tự chế tạo.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, thiết bị BOD có khả năng hoạt động liên tục trong thời gian dài dựa trên nguyên lý đo áp suất đã được chế tạo thành công. Quy trình chế tạo bao gồm các bước xác định tính năng và lựa chọn linh kiện, thiết kế mạch điện tử và lắp ráp, hiệu chỉnh và kiểm thử. Song song với đó, phần mềm ghi nhận dữ liệu cũng đã được xây dựng dựa trên ngôn ngữ C#. Quá trình kiểm tra hoạt động trong

thực tế bằng cách đo đối chứng nước thải từ trang trại chăn nuôi lợn với thiết bị thương mại BOD Trak II của HACH cho thấy, thiết bị đã chế tạo có độ ổn định và độ tin cậy tốt, đáp ứng được yêu cầu theo dõi BOD liên tục trong thời gian dài (20 ngày). Thiết bị sẽ được tiếp tục phát triển nhằm hoàn thiện về thiết kế cũng như tính năng, bao gồm việc tích hợp cảm biến đo pH, thu gọn thiết bị, đồng thời phần mềm đo BOD cũng sẽ được nâng cấp để có giao diện thân thiện hơn và có thể biểu diễn trực tiếp về BOD và pH.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về tài chính của Đại học Quốc gia Hà Nội (đề tài NCKH mã số QG17.18) và Cơ quan Ngoại giao vùng Wallonie-Bruxelles (Bi) (dự án mã số 15). Các tác giả cũng trân trọng cảm ơn sự trợ giúp của Viện Đo lường (VMI) thuộc Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng (Bộ Khoa học và Công nghệ) trong việc hiệu chỉnh thiết bị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] TCVN 6002-1:2008, *Chất lượng nước - Xác định BOD sau n ngày (BOD_n)* - Phần 1: Phương pháp pha loãng và cấy có bổ sung allylthiourea.
- [2] TCVN 6002-1:2008, *Chất lượng nước - Xác định BOD sau n ngày (BOD_n)* - Phần 2: Phương pháp dùng cho mẫu không pha loãng.
- [3] Nguyễn Thanh Đàm, Trương Thị Trang, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt (2017), *Tổng quan về các phương pháp đánh giá BOD*, Kỷ yếu Hội thảo khoa học quốc tế phát triển năng lực sư phạm đội ngũ giáo viên khoa học tự nhiên đáp ứng yêu cầu đổi mới giáo dục phổ thông, Nhà Xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, tr.677-684.

Ứng dụng sóng siêu âm tần số thấp để tiền xử lý bùn hữu cơ

Lê Minh Tuấn, Đỗ Văn Mạnh*

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 26/10/2018; ngày chuyển phản biện 29/10/2018; ngày nhận phản biện 28/11/2018; ngày chấp nhận đăng 1/12/2018

Tóm tắt:

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian siêu âm lên hàm lượng tổng carbon hữu cơ (TOC), tổng carbon hữu cơ hòa tan (S_{TOC}), chất rắn bay hơi (VS) và hiệu quả quá trình phân hủy yếm khí (PHYK) anaerobic thu hồi khí biogas được thực hiện trong nghiên cứu này. Thời gian siêu âm tiền xử lý (TXL) được đặt ở mức 0, 10, 20, 30 phút với tần số 37 kHz và công suất 1500 W. Bùn nghiên cứu được lấy từ trạm xử lý nước thải ngành chế biến thủy sản tại Đà Nẵng. Để đánh giá hiệu quả của TXL thông qua PHYK và thu hồi biogas, một thiết bị dạng module tích hợp được sử dụng để theo dõi và kiểm chứng trong thời gian 25 ngày. Kết quả nghiên cứu cho thấy, thời gian siêu âm không ảnh hưởng đến nồng độ TOC, S_{TOC} và VS. Khả năng loại bỏ TOC của mẫu bùn đối chứng so với mẫu siêu âm 30 phút chênh nhau 25%. Lượng khí sinh học thu được lớn nhất ở mẫu có thời gian siêu âm là 30 phút.

Từ khóa: biogas, bùn thải, PHYK, siêu âm, TXL.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Trong xử lý nước thải, phương pháp bùn hoạt tính thường tạo ra từ 18 đến 27 kg bùn cho mỗi m^3 nước thải được xử lý [1] và loại hình xử lý cho chất thải phát sinh thứ cấp này được coi là tốn kém vì nó thường chiếm 25-60% tổng chi phí hoạt động của các nhà máy xử lý nước thải sử dụng kỹ thuật này [2-4]. PHYK là một kỹ thuật thường được sử dụng để xử lý bùn, ổn định chất rắn và tạo ra khí biogas. Tuy nhiên, PHYK thường diễn ra chậm, với thời gian lưu giữ chất rắn (SRT) khoảng 20 đến 30 ngày [4]. Sự thủy phân các chất hữu cơ dạng hạt trong bùn thải thường bị hạn chế, nếu như không có phương pháp giúp cho quá trình này được diễn ra thuận lợi thì sẽ gây khó khăn cho việc phân hủy ở các công đoạn sau [5, 6]. Tiền xử lý (TXL) bùn trước khi PHYK thường được áp dụng để hòa tan các chất rắn, giúp gia tăng tốc độ phân hủy sau đó. Nghiên cứu của Takashima, Zhen, Kinnunen và các cộng sự [7-9] đã chỉ ra TXL bùn không chỉ giúp chất rắn phân hủy nhanh mà còn tạo điều kiện cho phân hủy sinh học ở các công đoạn sau được diễn ra thuận lợi. Kết quả là, một phần năng lượng và hóa chất đầu vào trong quá trình TXL sẽ lãng phí vào việc hòa tan chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học mà không làm tăng khả năng phân hủy sinh học của bùn. Trên thực tế, bùn thải tại công đoạn lắng sơ cấp của các hệ thống xử lý nước thải thường có chứa các chất rắn dễ phân hủy hơn so với bùn tại công đoạn lắng thứ cấp, do đó việc lựa chọn loại hình nguyên liệu phù hợp để thực hiện quá trình TXL là rất cần thiết và tránh được các

chi phí phát sinh trong quá trình xử lý.

Hiện nay, nhiều công trình đã công bố về nghiên cứu ứng dụng các phương pháp TXL như kiềm, ozone và nhiệt [10-14]. Các phương pháp TXL này đã chỉ ra được những ưu điểm nổi trội như giúp cho quá trình phân giải các hợp chất hữu cơ trong xử lý bùn thải được khả thi hơn, nâng cao hiệu suất xử lý, rút ngắn thời gian lưu và từ đó tiết kiệm được chi phí. Tuy nhiên, TXL bằng phương pháp siêu âm cũng có những hạn chế nhất định, như: khó triển khai trong thực tế do giá thành cao, kỹ thuật đòi hỏi phức tạp, thiết bị quy mô công nghiệp khó đáp ứng. Nhưng trong những hệ thống quy mô nhỏ nhất định nên có bước TXL phù hợp để giúp cho quá trình PHYK được diễn ra thuận lợi.

Sóng siêu âm là một phương pháp đã được ứng dụng rất nhiều trong TXL bùn, sóng này gây ra sự giãn nén theo chu kỳ và truyền qua môi trường. Các vi tâm khí hình thành trong quá trình này được phá vỡ một cách cưỡng ép trong vòng vài micro giây sau khi đạt đến một kích thước giới hạn, tạo ra sự xuất hiện của các bong bóng. Sự phá vỡ đột ngột và cưỡng ép đó dẫn đến các điều kiện khắc nghiệt (nhiệt độ tại chỗ khoảng 5000 K và một áp suất trên 500 bar), tạo ra lực cắt cơ học thủy lực rất mạnh và các phản ứng hoàn toàn rất lớn (H^+ và OH^+). Cả lực cắt cơ học thủy lực và sự oxy hóa của H^+ và OH^+ góp phần phá vỡ các khối bùn và giải phóng các tế bào chất [15-17].

Nghiên cứu này nhằm khảo sát tính khả thi của việc áp

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

Application of weak ultrasonic pre-treatment for organic sludge

Minh Tuan Le, Van Manh Do*

Institute of Environmental Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology

Received 26 October 2018; accepted 1 December 2018

Abstract:

This work investigated the effect of weak ultrasonic irradiation on total organic carbon (TOC), soluble total organic carbon (S_{TOC}), volatile solid (VS) and the efficiency of anaerobic digestion for biogas production. The ultrasonic irradiation time was set up at 0, 10, 20 and 30 min via Ultrasonic Bath S300H (37 kHz, 1500 W). The organic sludge samples were obtained from the central wastewater treatment plant of the Danang seafood service industrial zone. The module equipment was used to evaluate the effect of anaerobic digestion and biogas production in 25 days. The obtained data showed that the appropriate ultrasonic time was 30 min with the highest TOC removal efficiency and biogas generation.

Keywords: anaerobic digestion, biogas, pre-treatment, sludge, ultrasonic.

Classification number: 2.7

dụng siêu âm lên một số thông số đặc trưng của bùn và ảnh hưởng của chúng trong quá trình PHVK như: nồng độ tổng carbon hữu cơ (TOC), tổng carbon hữu cơ hòa tan (S_{TOC}), chất rắn bay hơi (VS).

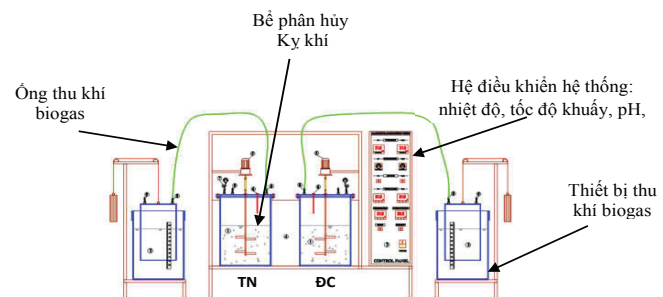
Thực nghiệm

Bùn thải

Bùn sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ bể chứa bùn của hệ thống xử lý nước thải ngành chế biến thủy sản tại thành phố Đà Nẵng. Đây được coi là loại bùn hỗn hợp vì được gom về từ công đoạn lắng sơ cấp và thứ cấp của công đoạn xử lý bùn hoạt tính. Bùn được phân tích các chỉ tiêu hóa lý ban đầu như độ ẩm, pH, carbon tổng số (TOC), carbon tổng số hòa tan (S_{TOC}), hữu cơ quy đổi theo nhu cầu oxy hóa học (COD), COD hòa tan (S_{COD}), tổng chất rắn (TS), tổng chất rắn bay hơi (VS) và tổng nitơ (TN).

Thiết bị

Thiết bị siêu âm được sử dụng trong nghiên cứu có tần số 37 kHz và công suất 1500 W của Hãng Elmasonic S 300H, Nhật Bản. Thiết bị dùng để PHVK là loại thiết bị thu nhỏ theo mô hình (AF-20, Nhật Bản). Thiết bị này được thiết kế dùng để nghiên cứu cấp quy mô phòng thí nghiệm, có cấu tạo gồm 2 bình PHVK dung tích 7 l, 2 thiết bị thu khí (biogas), 2 máy khuấy, bộ nâng nhiệt, sensor cảm biến nhiệt độ trong buồng PHVK thu khí và bể nâng nhiệt (hình 1). Ngoài ra, hệ pilot còn có panel điều khiển cho cả hệ thống và các van lấy mẫu kiểm tra rất thuận tiện.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm PHVK tại phòng thí nghiệm.

Chú thích: TN: thí nghiệm; ĐC: đối chứng

Phương pháp thực nghiệm

Một số thông số của bùn được kiểm tra như trình bày tại bảng 1. Bùn được đưa vào bình thủy tinh và bể siêu âm với các thông số: thể tích bùn 5 l, thời gian siêu âm 0, 10, 20 và 30 phút (hình 2). Sau mỗi bước siêu âm, các thông số hóa lý của bùn lại được kiểm tra để đánh giá hiệu quả.

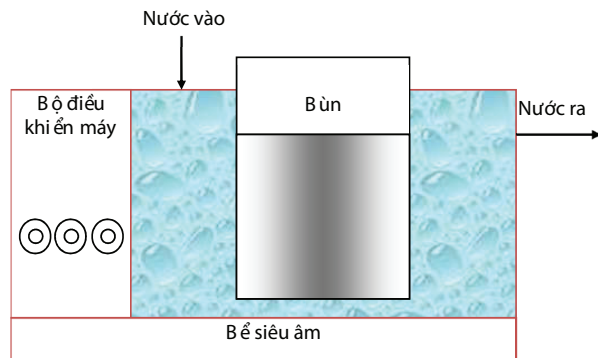
Bảng 1. Thông số hóa lý thành phần bùn.

Thông số	Đơn vị	Giá trị
pH		6,9-7,5
Độ ẩm	%	88-93
TS	g/l	152-174,10
COD	g/l	35-54,15
S_{COD}	g/l	2,8-3,44
TOC	g/l	1,55-3,2
S_{TOC}	g/l	0,23-0,36
TN	g/l	0,32-0,4
VS	g/l	85,7-111,33

Sau khi kết thúc công đoạn siêu âm bùn được đưa vào hệ PHVK AF-20 (hình 1) để đánh giá nồng độ TOC, S_{TOC} , VS và lượng biogas thay đổi theo thời gian thí nghiệm là 25 ngày. Nhiệt độ, tốc độ khuấy, pH được thiết lập theo nhiệt độ phòng, 20 vòng/phút và không điều chỉnh pH.

Biogas sinh ra được đo hàng ngày dựa vào thang chia

vạch trên thiết bị chứa khí như mô phỏng tại hình 1. Sự thay đổi hàm lượng TOC được theo dõi và đánh giá trong thí nghiệm bằng cách lấy mẫu phân tích theo chu kỳ 5 ngày/lần cho cả mẫu thực nghiệm và đối chứng.



Hình 2. Mô hình thực nghiệm TXL bằng phương pháp siêu âm.

Phương pháp phân tích và tính toán

Các mẫu phân tích trong nghiên cứu được thực hiện theo các phương pháp chuẩn của Việt Nam và quốc tế: pH (TCVN 6492:2001); độ ẩm (TCVN 1867-2001); COD và S_{COD} (SMEWW 5220C:2012); TOC và S_{TOC} (TCVN 6634:2000); TS (SMEWW 2540 D:2012); TN (TCVN 6624-2-2000) và VS (SMEWW 2540E).

Trong nghiên cứu sử dụng một số công thức dùng để tính toán như sau:

- Hiệu suất gia tăng S_{TOC} ($ES_{S_{TOC}}$):

$$ES_{S_{TOC}} = \frac{S_{TOC_{TN}} - S_{TOC_0}}{S_{TOC_0}} \times 100\%$$

Trong đó, $S_{TOC_{TN}}$ là S_{TOC} thực nghiệm; S_{TOC_0} là S_{TOC} ban đầu.

- Hiệu suất gia tăng TOC (ES_{TOC}):

$$ES_{TOC} = \frac{TOC_{TN} - TOC_0}{TOC_0} \times 100\%$$

Trong đó, TOC_{TN} là TOC thực nghiệm; TOC_0 là TOC ban đầu.

- Hiệu suất gia tăng VS (ES_{VS}):

$$ES_{VS} = \frac{VS_{TN} - VS_0}{VS_0} \times 100\%$$

Trong đó, VS_{TN} là VS thực nghiệm; VS_0 là VS ban đầu.

- Hiệu suất loại bỏ TOC (E_{TOC}):

$$E_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_{TN}}{TOC_0} \times 100\%$$

Phương pháp xử lý số liệu

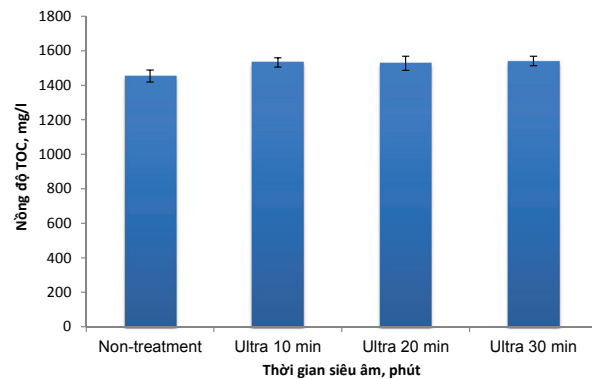
Nhóm tác giả sử dụng phần mềm Microsoft Excel để xử lý số liệu, kết quả thực nghiệm đều được lấy giá trị trung

binh, độ lặp lại 3 lần và sai số phân tích đều nằm trong ngưỡng cho phép.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến nồng độ tổng carbon hữu cơ

Sự thay đổi nồng độ TOC trước và sau siêu âm ở các mức thời gian khác nhau đã thu được kết quả gần tương đồng nhau (hình 3).

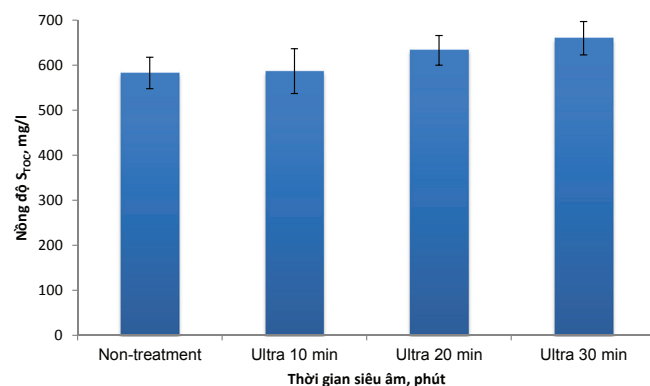


Hình 3. Mối quan hệ giữa thời gian siêu âm và nồng độ TOC.

Trong nghiên cứu này, 3 mức thời gian 10, 20, 30 phút được thiết lập cho mỗi thí nghiệm. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi tăng thời gian siêu âm thì nồng độ TOC gần như ít thay đổi. Liên hệ với nghiên cứu của các tác giả: C. Bougrier, A. Battimelli, A. Tiehm và C.P. Chu [13-16] cho thấy, mức tần số siêu âm, thời gian siêu âm đều có kết quả giống nhau và sự thay đổi nồng độ TOC cũng tương tự.

Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến nồng độ tổng carbon hữu cơ hòa tan

Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến nồng độ tổng carbon hữu cơ hòa tan được chỉ ra trong hình 4. Sự thay đổi thời gian siêu âm dẫn đến thay đổi nồng độ S_{TOC} và cũng có sự tương đồng với sự thay đổi nồng độ TOC như ở hình 3. Tuy nhiên, ở thời gian siêu âm mức 30



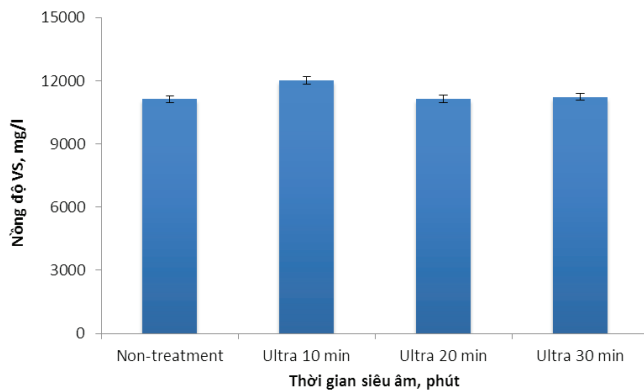
Hình 4. Mối quan hệ giữa thời gian siêu âm và nồng độ S_{TOC} .

phút, thành phần S_{TOC} cao hơn mức không siêu âm và siêu âm 10, 20 phút.

Hơn 13% lượng S_{TOC} được tạo ra thêm so với ban đầu và tương ứng với mức thời gian siêu âm ở 30 phút đã bổ sung thêm thành phần để phân hủy cho các vi sinh vật hoạt động ở các công đoạn sau. Nhiều kết quả nghiên cứu của các tác giả [7-13] đều chứng minh, lượng S_{TOC} được nâng lên sau khi có tác động của quá trình TXL.

Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến nồng độ chất rắn bay hơi

Nồng độ VS trung bình có trong mẫu bùn ban đầu chỉ nằm trong khoảng 11133 mg/l. Kết quả ở hình 5 cho thấy, lượng VS tạo ra thêm sau khi siêu âm cao nhất cũng chỉ nằm ở mức dưới 1% ở thời gian 10 phút.



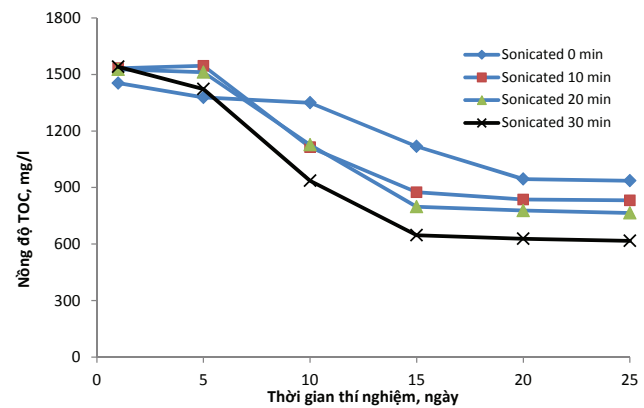
Hình 5. Mối quan hệ giữa thời gian siêu âm và nồng độ VS.

Giống như lượng TOC, VS cũng không có sự thay đổi nhiều đối với tác động của sóng siêu âm. Điều này cho thấy, về mặt cơ học đối với lượng chất rắn bay hơi chỉ nằm ở mức rất nhỏ và gần như ít thay đổi khi sóng siêu âm gây ra.

Ảnh hưởng của thời gian PHYK đến nồng độ tổng carbon hữu cơ

Sau khi siêu âm xong, bùn hữu cơ được đưa vào PHYK và theo dõi sự thay đổi của TOC trong 25 ngày thí nghiệm. Sự thay đổi nồng độ TOC trong hình 6 cho thấy, tốc độ phân hủy các chất hữu cơ xảy ra nhanh nhất ở khoảng thời gian từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 15.

Sự thay đổi từ 45-62% đối với cả 3 mẫu có sử dụng siêu âm, trái lại với mẫu đối chứng tốc độ chỉ đạt 35%. Điều này cho thấy, tác động của TXL đến tốc độ phân hủy các hợp chất hữu cơ trong giai đoạn phân hủy kỵ khí là rất đáng kể. Vì thời gian siêu âm lâu, hàm lượng các hợp chất hữu cơ hòa tan thường lớn nên khi PHYK các vi sinh vật đã dễ dàng tiêu thụ các hợp chất này hơn. Đây chính là lý do vì sao ở mức 30 phút siêu âm, lượng TOC sau 25 ngày phân hủy lớn hơn so với 2 mức siêu âm 10 và 20 phút. Tham khảo kết quả

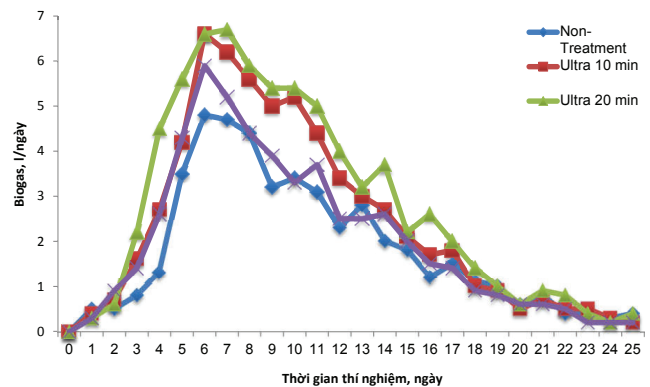


Hình 6. Mối quan hệ giữa thời gian PHYK và nồng độ TOC.

đã công bố của các nghiên cứu [14-18] cho thấy, hiệu suất loại bỏ TOC trong nghiên cứu này cũng nằm trong giới hạn và đôi khi còn khả quan hơn.

Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến lượng biogas

Hiệu quả PHYK được trình bày ở phần trên đã làm sáng tỏ tác động của sóng siêu âm đến hiệu suất loại bỏ TOC. Tuy nhiên, kết quả thể hiện trên hình 7 lại làm rõ nét hơn ở sản phẩm thu được trong quá trình PHYK, đây chính là lượng khí biogas sản sinh trong từng ngày thí nghiệm.



Hình 7. Hiệu quả sinh khí biogas.

Tổng lượng biogas của mẫu đối chứng thu được chỉ bằng 50,5% đối với mẫu siêu âm 30 phút. Liên hệ từ kết quả được trình bày ở hình 6 và 7 cho thấy có sự logic về mặt khoa học rất chặt chẽ, điều này thể hiện khi hiệu suất loại bỏ TOC của mẫu đối chứng chỉ nằm trong khoảng 40% là cao nhất, hiệu suất loại bỏ TOC của mẫu được TXL bằng siêu âm cao hơn, do đó lượng biogas thu được cũng là lớn hơn.

Kết luận

Khi tăng thời gian siêu âm, lượng TOC, S_{TOC} và VS chỉ tăng rất nhỏ so với mẫu đối chứng.

Hiệu suất loại bỏ TOC lên đến trên 60% trong 25 ngày

theo dõi thí nghiệm đối với mẫu bùn được siêu âm 30 phút.

Hiệu quả thu hồi khí biogas đạt mức cao nhất là ≈ 7 l/l bùn/ngày, còn lại mẫu đối chứng thấp hơn ở mức 4,8 l/l bùn/ngày.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Văn phòng các Chương trình KH&CN Quốc gia (Bộ KH&CN), Viện Công nghệ Môi trường (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam) đã cấp kinh phí, tư vấn khoa học và tạo điều kiện hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Metcalf, Eddy, Aecom (2014), "Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, fifth edition", *Mc Graw-Hill*, New York, p.392.
- [2] A. Canales, R.J.L. Pareilleux, G. Goma, A. Huyard (1994), "Decreased sludge production strategy for domestic wastewater treatment", *Water Sci. Technol.*, **30**, pp.97-106.
- [3] W. Verstraete, S.E. Vlaeminck (2011), "ZeroWasteWater: short-cycling of wastewater resources for sustainable cities of the future", *Int. J. Sustain. Dev. World Ecol.*, **18**(3), pp.253-264.
- [4] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreve, R. Dewil (2008), "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge", *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**, pp.755-781.
- [5] J.A. Eastman, J.F. Ferguson (1981), "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion", *J. Water Pollut. Control Fed.*, **53**, pp.352-366.
- [6] S.G. Pavlostathis, E. Giraldo-Gomez (1991), "Kinetics of anaerobic treatment", *Water Sci. Technol.*, **25**, pp.35-59.
- [7] M. Takashima, Y. Kudoh, N. Tabata (1996), "Complete anaerobic digestion of activated sludge by combining membrane separation and alkaline heat post-treatment", *Water Sci. Technol.*, **34**, pp.477-481.
- [8] G.Y. Zhen, X.Q. Lu, Y.Y. Li, Y.C. Zhao (2014), "Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion", *Appl. Energy*, **128**, pp.93-102.
- [9] V. Kinnunen, A. Yla-Outinen, J. Rintala (2015), "Mesophilic anaerobic digestion of pulp and paper industry biosludge long-term reactor performance and effects of thermal pretreatment", *Water Res.*, **87**, pp.105-111.
- [10] H.B. Nielsen, Anders Thygesen, J.E. Schmidt, A.B. Thomsen (2010), "Anaerobic digestion of waste activated sludge - comparison of thermal pretreatments with thermal inter-stage treatments", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, pp.238-245.
- [11] H. Li, S. Zou, C. Li, Y. Jin (2013), "Alkaline post-treatment for improved sludge anaerobic digestion", *Bioresour. Technol.*, **140**, pp.187-191.
- [12] B.T. Ray, J.G. Lin, R.V. Rajan (1990), "Low-Level alkaline solubilization for enhanced anaerobic digestion", *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, **62**, pp.81-87.
- [13] C. Bougrier, C. Albasi, J. Delgenes, H. Carrere (2006), "Effect of ultrasonic: thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability", *Chem. Eng. Process.*, **45**, pp.711-718.
- [14] A. Battimelli, C. Millet, J.P. Delgenes, R. Moletta (2003), "Anaerobic digestion of waste activated sludge combined with ozone post-treatment and recycling", *Water Sci. Technol.*, **48**, pp.61-68.
- [15] A. Tiehm, K. Nickel, M. Zellhorn, U. Neis (2001), "Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization", *Water Res.*, **35**, pp.2003-2009.
- [16] C.P. Chu, D.J. Lee, B.V. Chang, C.S. You, J.H. Tay (2002), "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids", *Water Res.*, **36**, pp.2681-2688.
- [17] F. Hogan, S. Mormede, P. Clark, M. Crane (2004), "Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion", *Water Sci. Technol.*, **50**, pp.25-32.
- [18] G. Quiroga, L. Castrillon, Y. Fernandez-Nava, E. Maranon, L. Negral, J. Rodriguez-Iglesias, P. Ormaechea (2014), "Effect of ultrasound pre-treatment in the anaerobic codigestion of cattle manure with food waste sludge", *Bioresour. Technology*, **154**, pp.74-79.

Xác định hiệu quả hấp phụ amoni của vật liệu EBB cải tiến

Hoàng Lương*, Trịnh Văn Tuyên, Nguyễn Tuấn Minh, Tăng Thị Chính,
Đặng Thanh Tú, Nguyễn Thị Diễm, Ngô Đạt Trung

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 15/10/2018; ngày chuyển phản biện 17/10/2018; ngày nhận phản biện 12/11/2018; ngày chấp nhận đăng 30/11/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu này đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu EBB cải tiến (m-EBB) như pH, liều lượng và thời gian hấp phụ. Vật liệu EBB cải tiến được chế tạo từ sự phối trộn nghiêm ngặt giữa các thành phần vật liệu thân thiện với môi trường, bao gồm than hoạt tính, zeolite, keramzit, cát và xi măng với tỷ lệ tương ứng là 14, 22, 36, 14 và 14%. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ tối đa NH_4^+ là 18,72 mg/l, hiệu quả hấp phụ tốt nhất tại pH=6 và đạt cân bằng hấp phụ trong khoảng từ 180 đến 240 phút.

Từ khóa: amoni, EBB cải tiến, liều lượng hấp phụ, pH, thời gian hấp phụ.

Chỉ số phân loại: 2.7

Study on the adsorption of ammonium using modified EBB material

Luong Hoang*, Van Tuyen Trinh, Tuan Minh Nguyen,
Thi Chinh Tang, Thanh Tu Dang, Thi Diem Nguyen,
Dat Trung Ngo

*Institute of Environmental Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology*

Received 15 October 2018; accepted 30 November 2018

Abstract:

The objective of this work is to investigate the factors affecting the adsorption capacity of modified Eco-Bio-Block (m-EBB) such as pH, adsorbent dose and retention time. The m-EBB was manufactured from the mixture of various environment-friendly materials including active carbon, zeolite, keramzit, sand and cement with the proportion of 14, 22, 36, 14 and 14%, respectively. The results showed that the maximum adsorption capacity of NH_4^+ was 18.72 mg/l at the appropriate pH of 6, and the adsorption equilibrium ranged from 180 to 240 minutes.

Keywords: adsorbent dose, ammonium, m-EBB, pH, retention time.

Classification number: 2.7

Mở đầu

Amoni không gây độc trực tiếp cho con người, tuy nhiên tác hại là trong quá trình khai thác, sử dụng, nước chứa amoni tiếp xúc với oxy, cùng sự tham gia của các vi khuẩn, sẽ khiến amoni chuyển hóa thành các hợp chất nitrit (NO_2^-) và nitrat (NO_3^-) là những chất độc hại đối với sức khỏe con người [1]. Chính vì vậy, việc loại bỏ amoni trong nước rất quan trọng. Trong các phương pháp xử lý amoni thì hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả và đơn giản nhất đang được áp dụng phổ biến hiện nay.

EBB cải tiến (m-EBB) là vật liệu được nghiên cứu, chế tạo và sản xuất tại Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đây là vật liệu được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của một đề tài được Sở Khoa học và Công nghệ Hà Nội nghiệm thu năm 2016, đưa vào ứng dụng cho nhiều loại hình xử lý nước như nước thải sinh hoạt, nước thải chế biến sản, nước rỉ rác... EBB cải tiến được sản xuất từ các nguyên liệu sẵn có như: than hoạt tính, zeolit, keramzit, cát và xi măng với tỷ lệ tương ứng là 14, 22, 36, 14 và 14% [2].

Trong các nghiên cứu trước đây, Lương và cộng sự [3, 4] đã xác định được hiệu quả xử lý amoni sử dụng vật liệu EBB cải tiến với công nghệ AO đạt 90% đối với nước rỉ rác và 64,28% đối với nước hồ Hà Nội. Vật liệu EBB cải tiến có dung lượng hấp phụ amoni cực đại là 18,72 mg/g, vượt trội so với các vật liệu hấp phụ khác như: than xi 3,1 mg/g [5]; than tổ ong 5,0 mg/g [5]; than hoạt tính biến tính bằng HNO_3 18 mg/g [6]; ống nano đa tường 9,31 mg/g [7]. Tuy nhiên, trong quá trình hấp phụ EBB cải tiến chịu ảnh hưởng

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

của một số yếu tố chính, nhưng các tác giả vẫn chưa khảo sát để tối ưu hóa hiệu suất xử lý. Vì thế, trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra kết quả đánh giá ảnh hưởng của pH, liều lượng và thời gian tiếp xúc đến hiệu quả hấp phụ NH_4^+ của EBB cải tiến nhằm tối ưu hóa hiệu quả ứng dụng kết quả nêu trên trong thực tiễn sản xuất và đời sống.

Thực nghiệm

Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất:

- Dung dịch NH_4Cl ở các nồng độ 10, 16, 20, 25, 30, 45, 50 và 60 mg/l.

- Vật liệu EBB: 50 g/viên.

- Dung dịch HCl 0,1M.

- Dung dịch NaOH 0,1M.

Dụng cụ thí nghiệm:

- Bình thủy tinh 2 l.

- Giấy lọc Advantec, Nhật Bản (lỗ rỗng 15 μm).

- Máy khuấy từ ARE (hãng Velp - Ý).

Thực nghiệm

Dung dịch NH_4Cl được chuẩn bị trong nước cất bão hòa khí Ar. Vật liệu EBB cải tiến trước khi hấp phụ amoni được xử lý bề mặt trong bể siêu âm khoảng 15 phút. Quá trình hấp phụ được thực hiện với các nồng độ dung dịch ban đầu, pH và lượng chất hấp phụ xác định, tùy theo thí nghiệm sẽ sử dụng dung dịch NaOH 0,1M và HCl 0,1M để điều chỉnh pH. Các mẫu được lắc trên máy lắc rung tốc độ 120 vòng/phút. Sau đó ly tâm để lấy dung dịch và phân tích lượng amoni còn lại. Để nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni của vật liệu, ta thực hiện dãy thí nghiệm sau:

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu: chuẩn bị 9 mẫu dung dịch có nồng độ NH_4Cl 30 mg/l, lượng hấp phụ 150 g/l. Giá trị pH của các mẫu thí nghiệm được chỉnh lần lượt là 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10.

Động học hấp phụ amoni và ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu quả hấp phụ của vật liệu: dung dịch NH_4Cl có nồng độ ban đầu 10, 30, 45 mg/l, hàm lượng pha rắn 150 g/l, duy trì pH=6. Thời gian lấy mẫu lần lượt là: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360, 480 và 720 phút.

Động học hấp phụ: để nghiên cứu động học hấp phụ của ion NH_4^+ trên vật liệu EBB cải tiến, hai mô hình động học được khảo sát:

Mô hình động học biểu kiến bậc nhất:

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (1)$$

Mô hình động học biểu kiến bậc hai:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng NH_4^+ bị hấp phụ tại trạng thái cân bằng; qt (mg/g) là lượng NH_4^+ bị hấp phụ tại thời điểm t (phút); K_1 (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất; K_2 (mg/g. phút^{1/2}) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ: dung dịch NH_4Cl có nồng độ ban đầu là 30 mg/l, lượng chất hấp phụ được sử dụng lần lượt là 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 và 500 g/l, tại pH=6. Thời gian lấy mẫu là sau 240 phút tiếp xúc.

Đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu: tiến hành thí nghiệm với điều kiện hàm lượng pha rắn là 150 g/l, nồng độ NH_4Cl ban đầu lần lượt là 10, 16, 20, 25, 30, 45, 50 và 60 mg/l; pH được kiểm soát tại giá trị bằng 6; thời gian tiếp xúc là 240 phút.

Hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được xác định theo công thức:

$$q = q_{\max} \frac{b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f} \quad (3)$$

Trong đó, q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng (mg/g); $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_f là nồng độ lúc cân bằng (mg/l); b là hằng số đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Phương trình này có thể chuyển thành dạng:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_f + \frac{1}{b \cdot q_{\max}} \quad (4)$$

Đây là phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_f/q vào C_f .

Xác định hàm lượng amoni: nồng độ amoni trong nước được xác định bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler. Trong môi trường kiềm NH_4^+ tác dụng với thuốc thử Nessler tạo thành phức có màu từ vàng đến nâu, phụ thuộc vào nồng độ amoni trong dung dịch.

Yếu tố cản trở: sắt gây cản trở việc xác định màu được loại bỏ bằng muối xenhet complexon (III). Các hợp chất hữu cơ, ancol, andehyt, amin béo và thơm, cloramin xảy ra phản ứng với thuốc thử Nessler, nên khi có mặt chúng trong nước phải chưng cất để tách amoni trước khi xác định. Trong trường hợp nước đục phải xử lý bằng dung dịch kẽm sunfat 25%.

Cách xác định: lấy 5 ml mẫu, thêm tương ứng 0,2 ml muối xenhet và 0,5 ml dung dịch Nessler. Để yên trong 10

phút, sau đó tiến hành đo hấp phụ quang ở bước sóng 420 nm. Hiệu quả loại bỏ amoni được xác định theo công thức:

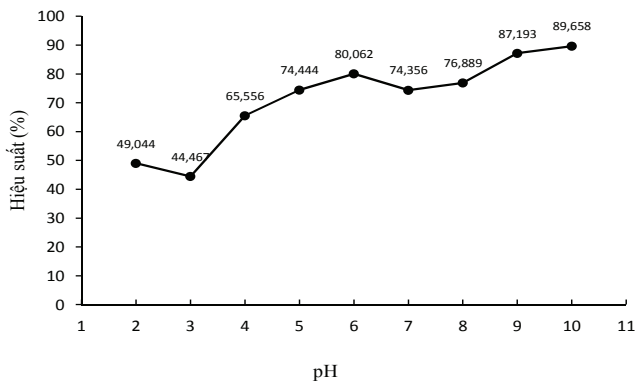
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

Trong đó, R là hiệu quả loại bỏ (%); C_0 là nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (mg/l); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm lấy mẫu (mg/l).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ amoni của vật liệu

Kết quả thực nghiệm hấp phụ NH_4^+ bằng vật liệu EBB cải tiến tại các pH khác nhau được thể hiện trên hình 1.

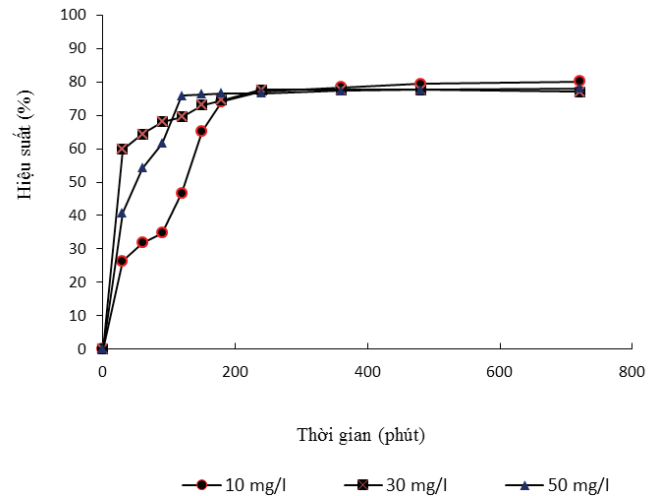


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại bỏ amoni (nồng độ NH_4^+ ban đầu 30 mg/l, lượng chất hấp phụ 150 g/l, thời gian tiếp xúc 240 phút).

Kết quả thể hiện trên đồ thị cho thấy, hiệu quả hấp phụ amoni trên vật liệu phụ thuộc nhiều vào giá trị pH. Điều này là do pH dung dịch xác định thành phần hóa học, cũng như các dạng tồn tại của ion NH_4^+ ; đồng thời pH còn ảnh hưởng đến diện tích bề mặt của chất hấp phụ. Các kết quả thu được cho thấy, việc loại bỏ NH_4^+ được chia làm 3 giai đoạn. Giai đoạn 1, khả năng hấp phụ từ 49,044% tại pH=2 tăng lên 80,062% tại pH=6; giai đoạn 2 khi pH tăng từ 6 đến 7 khả năng hấp phụ amoni giảm (từ 80,062 xuống 74,356%); giai đoạn 3, từ pH 7 trở lên khả năng loại bỏ ion NH_4^+ tăng vọt đạt 89,7% tại pH=10. Hiệu quả loại bỏ tối đa NH_4^+ trong khoảng pH>8 là tốt nhất, điều này được lý giải do cơ chế chuyển dịch từ ion NH_4^+ tạo thành khí NH_3 và bay ra khỏi dung dịch, làm cho hàm lượng ion NH_4^+ giảm xuống rõ rệt. Từ kết quả này, lựa chọn pH 6 là giá trị tối ưu để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

Cân bằng hấp phụ và ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của amoni đến hiệu quả hấp phụ

Sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ theo thời gian của 3 mẫu dung dịch có nồng độ NH_4^+ ban đầu khác nhau được đưa ra trên hình 2.



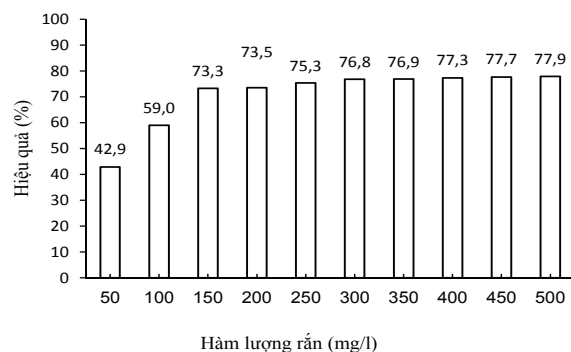
Hình 2. Cân bằng hấp phụ amoni của vật liệu EBB.

Có thể nhận thấy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ (tại pH=6 với 150 g/l chất hấp phụ) với cả ba dung dịch tương tự như nhau (trong khoảng 180 đến 240 phút). Khi thời gian tiếp xúc là 2 phút, nồng độ NH_4^+ ban đầu là 10, 30, 50 mg/l, tại pH=6, hiệu quả loại bỏ NH_4^+ đạt tương ứng là 77,25, 77,63 và 76,67%.

Thời gian đạt cân bằng ngắn là rất lợi thế khi ứng dụng vào thực tế, vì sẽ giảm thời gian tiếp xúc, dẫn đến giảm giá thành đầu tư cho công trình xử lý. Trong thời gian 30 phút đầu, thí nghiệm thực hiện ở nồng độ 30 mg/l đạt hiệu quả lớn nhất, với 59,83% NH_4^+ được hấp phụ.

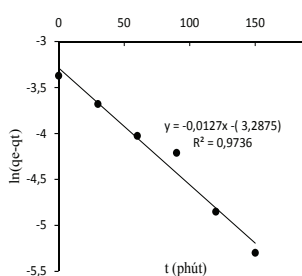
Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Hình 3 là kết quả hấp phụ với dung dịch NH_4^+ có nồng độ ban đầu 30 mg/l, hàm lượng pha rắn lần lượt là 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 và 500 g/l, tại pH=6, nồng độ NH_4^+ ban đầu là 30 mg/l. Xem xét các kết quả ta thấy, hiệu quả hấp phụ tăng từ 42,9% đến 77,9% khi hàm lượng chất hấp phụ tăng từ 50 đến 500 g/l. Đặc biệt, với lượng chất hấp phụ 150 g/l, hiệu suất loại amoni đã đạt 73,3%.

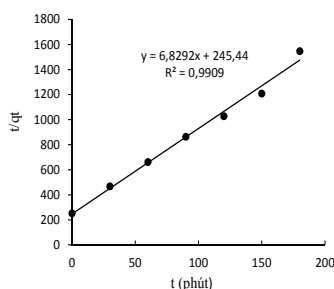


Hình 3. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu quả loại bỏ amoni, tại pH=6, thời gian tiếp xúc 240 phút.

Động học hấp phụ amoni của vật liệu EBB



Hình 4. Đường biểu diễn động học biểu kiến bậc nhất.



Hình 5. Đường biểu diễn động học biểu kiến bậc hai.

Thông kê hóa các số liệu thực nghiệm với mô hình động học biểu kiến bậc nhất và mô hình động học biểu kiến bậc hai có hệ số tương quan lần lượt là 0,9736 (hình 4) và 0,9909 (hình 5). Có thể khẳng định, số liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình động học bậc 2.

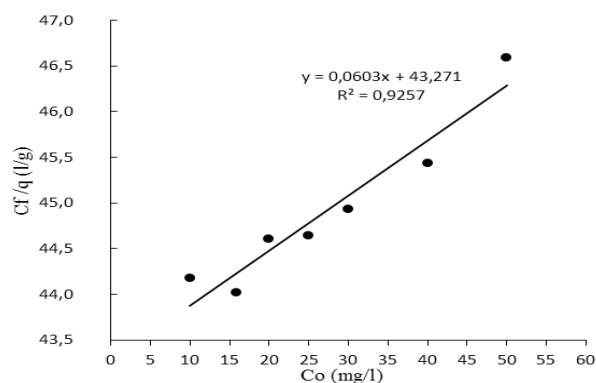
Đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu EBB

Các số liệu thực nghiệm xác định đẳng nhiệt hấp phụ được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Số liệu thực nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu.

STT	C_o (mg/l)	NH_4^+ , nồng độ chất rắn 150 g/l		
		C_f (mg/l)	q (mg/g)	C_f/q (l/g)
1	10,00	2,28	0,052	44,175
2	16,00	3,61	0,082	44,024
3	20,00	4,58	0,103	44,603
4	25,00	5,73	0,128	44,643
5	30,00	6,92	0,154	44,932
6	40,00	9,30	0,205	45,440
7	50,00	11,75	0,255	46,078

Từ các số liệu trong bảng 1 (với lượng chất hấp phụ là 150 g/l, tại pH=6) có thể thấy rằng, phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (phương trình 3) mô tả tương đối chính xác khả năng hấp phụ amoni trên vật liệu EBB cải tiến (hình 6). Điều này thể hiện qua hệ số tương quan R^2 của phương trình hồi quy, trong khoảng nồng độ NH_4^+ thấp (nhỏ hơn 50 mg/l) và ở pH=6, amoni được hấp phụ đơn lớp trên bề mặt vật liệu. Từ đường hấp phụ đẳng nhiệt, dung lượng hấp phụ cực đại xác định được là 18,72 mg/g vật liệu.



Hình 6. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir NH_4^+ của vật liệu, tại pH=6.

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu nêu trên có thể rút ra một số kết luận sau:

- Khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu EBB cải tiến phụ thuộc rất nhiều vào độ pH của dung dịch, hiệu quả hấp phụ tối ưu nhất tại pH=6, khi giảm pH hiệu quả hấp phụ giảm nhanh.
- Vật liệu EBB cải tiến hấp phụ NH_4^+ với tốc độ rất nhanh và đạt cân bằng hấp phụ trong khoảng 180-240 phút.
- Quá trình hấp phụ NH_4^+ phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 với hệ số tương quan $R^2=0,9909$.
- Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ NH_4^+ trên vật liệu, giá trị dung lượng hấp phụ NH_4^+ cực đại là 18,72 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Quý Nhân (2008), *Báo cáo tổng hợp đề tài “Nguồn gốc và sự phân bố amoni và asenic trong các tầng chứa nước Đồng bằng sông Hồng”*, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội.
- [2] Nguyễn Tuấn Minh, Hoàng Lương (2016), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu Eco-Bio-Block (EBB) cải tiến và áp dụng cải thiện chất lượng nước hồ tại Hà Nội*, Đề tài khoa học và công nghệ cấp thành phố Hà Nội.
- [3] Hoàng Lương, Trinh Van Tuyen, Tang Thi Chinh, Dang Thanh Tu (2016), “Removal of COD and ammonium from landfill leachate by using a modified Eco-Bio-Block material in anoxic - oxic system”, *Journal of Science and Technology*, **52(2A)**, pp.1-5.
- [4] Hoàng Lương, Trinh Van Tuyen, Tang Thi Chinh, Dang Thanh Tu, Nguyen Ba Thieu, To Thi Hoang Yen, Nguyen Thi Phuong (2017), “Application of the modified EBB to improve water quality in Hanoi”, *Journal of Science and Technology*, **55(4C)**, pp.186-191.
- [5] Z.Y. Zhang, H.Y. Zhang, W. Guo, Y.L. Tian (2013), “Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**, pp.1309-1318.
- [6] G.S. Garrido, C. Aguilar, R. Garcia, R. Arriagada (2003), “A peach stone activated carbon chemically modified to adsorb aqueous ammonia”, *J. Chil. Chem. Soc.*, **48(3)**, pp.1-9.
- [7] O. Moradi (2016), “Applicability comparison of different models for ammonium ion adsorption by multi-walled carbon nanotube”, *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, pp.S1170-S1176.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết 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 viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, 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.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

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.

Đối tượng và phương pháp

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...

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.

Bàn luận

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.

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.

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 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

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...

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).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa 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.

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 Y - dược học

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 61 - Number 1 - January 2019

Tổng quan về xử lý axit perfluorooctanoic (PFOA) và muối perfluorooctanesulfonate (PFOS) bằng sóng siêu âm.

Phan Thị Lan Anh, Đỗ Hữu Tuấn

Tổng hợp hiệu quả và tính chất quang của một số salophen dùng làm chemosensor quang trong phân tích ion kim loại chuyển tiếp.

Nguyễn Quang Trung, Phạm Thị Phương Nam, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Văn Tuyển

Đóng góp vào việc phát triển quy trình phân tích pentachlorophenol trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS).

Nguyễn Thị Quỳnh, Nguyễn Thúy Ngọc, Phạm Hùng Việt

Nghiên cứu quá trình phân hủy kỵ khí chất thải chăn nuôi lợn và rác hữu cơ trong sinh hoạt nông thôn để sinh khí metan và phân hữu cơ.

Đỗ Quang Trung, Đoàn Văn Hường, Bùi Duy Cam, Nguyễn Thị Nhâm, Nguyễn Quang Minh, Chu Xuân Quang

Đánh giá độc tính của thuốc trừ sâu endosulfan đến sinh trưởng của *Daphnia magna*.

Nguyễn Xuân Tòng, Trần Thị Thu Hương

Mối liên quan giữa hàm lượng asen và một số thành phần hóa học thể hiện tính khử trong nước ngầm tại khu vực ven sông Hồng, Hà Nội.

Vũ Thị Duyên, Phạm Thị Kim Trang, Trần Thị Mai, Đào Việt Nga, Vi Mai Lan, Benjamin Bostick

Xây dựng phương pháp điện di mao quản xác định hàm lượng các amino axit tự do chính trong sản phẩm sữa ong chúa.

Vũ Minh Tuấn, Ngô Thị Ngân, Nguyễn Mạnh Huy, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh

Nghiên cứu xác định chọn lọc điện hóa axit uric trên điện cực biến tính nano compozit rGO/PDA-Cu/CuNPs.

Bùi Thị Phương Thảo, Dương Thu Hà, Đỗ Phúc Quân, Trần Đại Lâm

Phát triển quy trình phân tích phenol trong nước bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector UV/Vis tự chế tạo.

Nguyễn Mạnh Huy, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt

Hiện trạng công nghệ xử lý nước thải theo hướng phát triển bền vững.

Cao Thế Hà, Vũ Ngọc Duy, Nguyễn Thị An Hằng, Nguyễn Trường Quân, Cao Thế Anh, Trần Mạnh Hải, K. Fukushi, H. Katayama

Nghiên cứu chế tạo thiết bị dựa trên nguyên lý đo áp suất để theo dõi liên tục BOD trong thời gian dài nhằm xác định đặc tính nước thải.

Trương Thị Trang, Đỗ Anh Tuấn, Nguyễn Thanh Đàm, Phạm Hùng Việt

Ứng dụng sóng siêu âm tần số thấp để tiền xử lý bùn hữu cơ.

Lê Minh Tuấn, Đỗ Văn Mạnh

Xác định hiệu quả hấp phụ amoni của vật liệu EBB cải tiến.

Hoàng Lương, Trịnh Văn Tuyển, Nguyễn Tuấn Minh, Tăng Thị Chính, Đặng Thanh Tú, Nguyễn Thị Diễm, Ngô Đạt Trung

1 Degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic processes.

Thi Lan Anh Phan, Huu Tuan Do

7 Efficient synthesis and photophysical properties of some salophens to produce optical chemosensors for the analysis transition metal ions.

Quang Trung Nguyen, Thi Phuong Nam Pham, Duc Loi Vu, Van Tuyen Nguyen

11 Contribution to the development of analysis methods of pentachlorophenol in animal feeding stuffs by liquid chromatography hyphenated with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).

Thi Quynh Nguyen, Thuy Ngoc Nguyen, Hung Viet Pham

16 A research into anaerobic digestion of pig farming waste and household organic waste in rural areas to produce methane and organic fertilizer.

Quang Trung Do, Van Huong Doan, Duy Cam Bui, Thi Nham Nguyen, Quang Minh Nguyen, Xuan Quang Chu

21 The impact of endosulfan pesticide toxicity on the growth of *Daphnia magna*.

Xuan Tong Nguyen, Thi Thu Huong Tran

26 The relation between arsenic content and reductive chemical compounds in groundwater at the Red River banks in Hanoi area.

Thi Duyen Vu, Thi Kim Trang Pham, Thi Mai Tran, Viet Nga Dao, Mai Lan Vi, Benjamin Bostick

32 Development of capillary electrophoresis method to determine the content of major free amino acids in commercial royal jelly products.

Minh Tuan Vu, Thi Ngan Ngo, Manh Huy Nguyen, Thanh Dam Nguyen, Hong Anh Duong

37 Electrochemical determination of uric acid on rGO/PDA-Cu/CuNPs nanocomposite modified electrodes.

Thi Phuong Thao Bui, Thu Ha Duong, Phuc Quan Do, Dai Lam Tran

43 Method development for the analysis of phenol in water by capillary electrophoresis using a home-made UV/Vis detector.

Manh Huy Nguyen, Thanh Dam Nguyen, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham

50 Current status of in wastewater treatment technology toward sustainable development.

The Ha Cao, Ngoc Duy Vu, Thi An Hang Nguyen, Truong Quan Nguyen, The Anh Cao, Manh Hai Tran, K. Fukushi, H. Katayama

58 Development of the manometric principle based device for wastewater characterization through continuous monitoring of BOD in a long term.

Thi Trang Truong, Anh Tuan Do, Thanh Dam Nguyen, Hung Viet Pham

64 Application of weak ultrasonic pre-treatment for organic sludge.

Minh Tuan Le, Van Manh Do

69 Study on the adsorption of ammonium using modified EBB material.

Luong Hoang, Van Tuyen Trinh, Tuan Minh Nguyen, Thi Chinh Tang, Thanh Tu Dang, Thi Diem Nguyen, Dat Trung Ngo