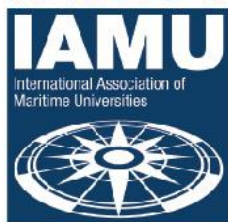


ISBN: 978-604-937-127-1



2016

HỘI NGHỊ QUỐC TẾ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HÀNG HẢI 2016

THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY 2016

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

26-29 tháng 10 năm 2016



NHÀ XUẤT BẢN HÀNG HẢI

Supported by  日本財団 THE NIPPON FOUNDATION



KỶ YẾU PROCEEDINGS

**HỘI NGHỊ QUỐC TẾ
KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HÀNG HẢI 2016**

**THE INTERNATIONAL CONFERENCE
ON MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY 2016**

ISBN: 978-604-937-127-1

HẢI PHÒNG, 10 - 2016

HỘI NGHỊ QUỐC TẾ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HÀNG HẢI 2016
THE INTERNATIONAL CONFERENCE
ON MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY 2016

BAN TỔ CHỨC
ORGANIZING COMMITTEE

Đồng Trưởng ban/ Co-Chairmans

Prof. Dr. Luong Cong Nho,
President, Vietnam Maritime University

Prof. Neil Bose,
IAMU Chair, Australian Maritime College

Các Phó trưởng ban/ Deputy Chairmans

Dr. Pham Xuan Duong,
Vice President, Vietnam Maritime University

Dr. Takeshi Nakazawa, Executive Director,
IAMU Secretariat

Assoc. Prof. Dr. Dinh Xuan Manh
Vice President, Vietnam Maritime University

Dr. Cleopatra Doumbia-Henry,
World Maritime University

Các Ủy viên/ Members

Assoc. Prof. Dr. Nguyen Viet Thanh,
Vietnam Maritime University
Dr. Le Quoc Tien,
Vice President, Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Nguyen Hong Van,
Vietnam Maritime University
Assoc. Prof. Dr. Nguyen Dai An,
Vietnam Maritime University

Dr. Nguyen Thanh Son,
Vietnam Maritime University

Dr. Nguyen Manh Cuong,
Vietnam Maritime University

Dr. Nguyen Tri Minh,
Vietnam Maritime University
Assoc. Prof. Dr. Tran Anh Dung,
Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Dao Van Tuan,
Vietnam Maritime University
Assoc. Prof. Dr. Dang Cong Xuong,
Vietnam Maritime University

Dr. Nguyen Huu Tuan,
Vietnam Maritime University

Prof. Zarusz Zarebski,
Gdynia Maritime University
Commodore Prof. DSc. Boyan Mednikarov,
Nikola Vatsparov Naval Academy

Prof. Dr. Abdi Kukner,
Istanbul Technical University
Prof. Dr. Ismail Abdel Ghata Ismail Farag,
Arab Academy for Science, Technology and
Maritime Transport

Dr. Glen Blackwood,
Fisheries and Marine Institute of Memorial
University of Newfoundland

Mr. Mitsuyuki Unno,
Nippon Foundation

Assoc. Prof. Dr. Do Duc Luu,
Vietnam Maritime University
Assoc. Prof. Dr. Le Van Diem,
Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Do Quang Khai,
Vietnam Maritime University
Assoc. Prof. Dr. Vu Tru Phi,
Vietnam Maritime University

Dr. Pham Tien Dung,
Vietnam Maritime University

**HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP
EDITORIAL COMMITTEE**

Chủ tịch Hội đồng/ *Chairman*

Prof. Dr. Luong Cong Nho,
President, Vietnam Maritime University

Phó chủ tịch Hội đồng/ *Deputy Chairman*

Dr. Pham Xuan Duong,
Vice President, Vietnam Maritime University

Dr. Takeshi Nakazawa, Executive Director,
IAMU Secretariat

Thư ký Hội đồng/ *Secretary*

Assoc. Prof. Dr. Nguyen Hong Van,
Vietnam Maritime University

Các uỷ viên Hội đồng/ *Members of Committee*

Assoc. Prof. Dr. Dinh Xuan Manh,
Vice President, Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Nguyen Dai An,
Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Tran Anh Dung,
Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Dang Cong Xuong,
Vietnam Maritime University

Dr. Nguyen Thanh Son,
Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Dao Van Tuan,
Vietnam Maritime University

Assoc. Prof. Dr. Do Quang Khai,
Vietnam Maritime University

Dr. Glen Blackwood,

Fisheries and Marine Institute of Memorial
University of Newfoundland

Prof. Dr. Bogumil Laczynski,
Gdynia Maritime University,

Prof. Zarusz Zarebski,
Gdynia Maritime University

Prof. Dr. Ismail Abdel Ghata Ismail Farag,
Arab Academy for Science, Technology and
Maritime Transport

Commodore Prof. DSc. Boyan Mednikarov,
Nikola Vatsparov Naval Academy

Prof. Dr. Abdi Kukner,
Istanbul Technical University

Dr. Pham Tien Dung,
Vietnam Maritime University

Kỷ yếu Hội nghị quốc tế Khoa học Công nghệ Hàng hải 2016

Proceedings of The International Conference on Marine Science and Technology 2016

ISBN: 978-604-937-127-1

QĐXB số 115/QĐXB-NXBHH ngày 19/9/2016

LỜI NÓI ĐẦU

Trải qua 60 năm xây dựng và trưởng thành, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam đã ngày càng khẳng định uy tín về chất lượng đào tạo, huấn luyện, nghiên cứu khoa học, chuyển giao công nghệ, hợp tác quốc tế... Với uy tín đó, Nhà trường đã được công nhận là thành viên của nhiều Hiệp hội uy tín trên thế giới như: Diễn đàn các Trường Đại học Hàng hải và Đánh cá Khu vực Châu Á (Asian Maritime and Fisheries Universities Forum, AMFUF) năm 2002, Hiệp hội các Trường Đại học Hàng hải Châu Á - Thái Bình Dương (Association of Maritime Education and Training Institutions in Asia - Pacific, AMETIAP - nay là GlobalMET) năm 2002, đặc biệt là Hiệp hội các Trường Đại học Hàng hải Quốc tế (International Association of Maritime University, IAMU) năm 2004.

Nhân kỷ niệm 60 năm ngày thành lập Trường Đại học Hàng hải Việt Nam (1/4/1956 - 1/4/2016), Trường Đại học Hàng hải Việt Nam vinh dự được đăng cai tổ chức **Hội nghị thường niên lần thứ 17 của Hiệp hội các trường Đại học Hàng hải Quốc tế (IAMU - The 17th Annual General Assembly 2016)** và **Hội nghị Quốc tế Khoa học Công nghệ Hàng hải 2016 (International Conference on Marine Science and Technology 2016)**, diễn ra từ ngày 26 đến 28/10/2016. Hội nghị sẽ quy tụ hơn một trăm các nhà khoa học, các chuyên gia quốc tế đến từ trên 50 trường đại học hàng hải trên toàn thế giới, hàng trăm các nhà khoa học, các chuyên gia của các trường đại học, học viện, các cơ sở trong cả nước và của Trường.

Đây là dịp để các Nhà khoa học, các chuyên gia trong và ngoài nước công bố những dự án nghiên cứu, các kết quả nghiên cứu về Đào tạo, huấn luyện hàng hải; Khoa học, công nghệ hàng hải, Giao thông vận tải, Kinh tế biển, Môi trường biển,...; Tăng cường hợp tác trong và ngoài nước nhằm nâng cao chất lượng đào tạo và huấn luyện, an toàn và an ninh hàng hải, bảo vệ môi trường, đặc biệt là môi trường biển,...

Đây cũng là cơ hội để các nhà giáo, nhà khoa học, các chuyên gia của Trường Đại học Hàng hải Việt Nam được học hỏi, trao đổi kinh nghiệm với các đồng nghiệp trong nước và quốc tế. Qua đó đẩy mạnh hơn nữa công tác đào tạo, huấn luyện, nghiên cứu khoa học, chuyển giao công nghệ và tăng cường hợp tác quốc tế theo chiều sâu, góp phần quan trọng vào sự nghiệp công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước đồng thời sớm đưa Nhà trường đạt được mục tiêu trở thành Trường Đại học trọng điểm Quốc gia, đạt đẳng cấp quốc tế.

Ban tổ chức xin trân trọng cảm ơn các nhà giáo, nhà khoa học, các chuyên gia trong và ngoài nước đã tích cực tham gia viết bài và đóng góp quý báu góp phần để **Hội nghị thường niên lần thứ 17 của Hiệp hội các trường Đại học Hàng hải Quốc tế và Hội nghị Quốc tế Khoa học Công nghệ Hàng hải 2016** tổ chức tại Trường Đại học Hàng hải Việt Nam thành công./.

NGND. PGS. TS. Lương Công Nhó
Hiệu trưởng Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

MỤC LỤC

PHÂN BAN HÀNG HẢI SESSION ON NAVIGATION		
1.	Tầm quan trọng của công tác đào tạo, huấn luyện trên biển đối với đảm bảo an toàn cho thuyền viên <i>The importance of education and training at sea to ensure the safety for seafarers</i>	1
Nguyễn Mạnh Cường		
2.	Tính toán mô phỏng và đề xuất giải pháp giảm thiểu hiện tượng xâm thực tại mép thoát bánh lái tàu thủy <i>Calculation, simulation and proposing the solution to reduce the cavitation area on the edge of ship rudder</i>	8
Phạm Kỳ Quang, Nguyễn Mạnh Cường, Vũ Văn Duy, Cổ Tấn Anh Vũ		
3.	Đề xuất mô hình năng lực xử lý của sỹ quan hàng hải Việt Nam trong tình huống tồn tại nguy cơ đâm va trên biển trong ca trực độc lập <i>Proposals on handling competency model of Vietnamese deck officers in situation of existing risk of collision with another vessel in condition of single watch at sea</i>	14
Mai Xuân Hương, Nguyễn Kim Phương, Lê Quang Huy, Bùi Quang Khánh		
4.	Nghiên cứu quy hoạch tối ưu mạng đài bờ MF trong hệ thống GMDSS Việt Nam <i>Study on optimal planning MF coast station in the GMDSS Vietnam</i>	20
Nguyễn Thái Dương, Nguyễn Cảnh Sơn, Trần Xuân Việt, Cao Đức Hạnh, Nguyễn Trọng Đức		
5.	Chương trình cung cấp thông tin ổn định tai nạn của tàu hàng khô cho sỹ quan hàng hải <i>The program providing damage stability information of dry cargo ship for deck officer</i>	28
Bùi Văn Hưng, Nguyễn Kim Phương		
6.	Sự điều chỉnh của pháp luật quốc tế về an ninh hàng hải đối với hiểm họa vận chuyển trái phép ma túy bằng đường biển <i>International maritime security law on counter drug trafficking at sea</i>	38
Lương Thị Kim Dung		
7.	Những khiếu nại phát sinh tranh chấp trong hoạt động xuất khẩu thuyền viên <i>Claims leading to disputation in seafarer export activities</i>	45
Đào Quang Dân		
8.	Determining hydrodynamic coefficients of surface marine crafts	51
Do Thanh Sen, Tran Canh Vinh		

PHÂN BAN CƠ KHÍ ĐỘNG LỰC
SESSION ON MECHANICAL DYNAMICS

9.	Nghiên cứu mô phỏng sai số trong đo và xử lý tín hiệu mô men xoắn trên hệ trục chính diesel tàu thủy <i>Study on error simulation in the measurement and data processing of the torsional moment on the shaft-line of the marine diesel propulsion plant</i>	61
	Đỗ Đức Lưu, Hoàng Văn Sĩ, Lê Văn Vang	
10.	Xác định lượng tiêu thụ không khí của động cơ diesel bằng thực nghiệm <i>Experimental determination of air flow of diesel</i>	69
	Nguyễn Hà Hiệp, Lương Đình Thi, Vũ Đình Độ	
11.	Nghiên cứu và xây dựng mô hình toán học động lực học chuyển động và mô phỏng đặc tính quay vòng của tàu thủy <i>Researching and building mathematical models and simulation hydrodynamic characteristics of ship's circulation</i>	75
	Đoàn Văn Hòa, Nguyễn Hà Hiệp, Nguyễn Hải Sơn	
12.	Đánh giá ảnh hưởng của việc tuần hoàn khí thải (EGR) đến các chỉ tiêu kinh tế, năng lượng, môi trường của động cơ diesel tàu thủy 6S185L-ST <i>Assessment on the impact of exhaust gas recirculation (EGR) on economic, energy and environment criteria of marine diesel engine 6S185L-ST</i>	83
	Vũ Ngọc Khiêm	
13.	Nghiên cứu tổ chức và tính chất phối tẩm hợp kim đồng Cu-3Si-1Mn-1Zn làm tiếp điểm cho cụm giao liên cao tần radar <i>Researching on microstructures and properties plate slap of copper alloy Cu-3Si-1Mn-1Zn for slip ring of radar</i>	91
	Sái Mạnh Thắng, Trần Ngọc Thanh, Trần Thị Thanh Vân, Phạm Huy Tùng, Nguyễn Dương Nam	
14.	Tính toán hệ thống bôi trơn của động cơ B6 trên xe PT-76 sau khi cường hóa bằng tăng áp <i>Calculation of the boosted B6 engine lubrication system on the PT-76 multi-purpose vehicle</i>	99
	Lương Đình Thi, Nguyễn Hà Hiệp	
15.	Đánh giá giảm phát thải bồ hóng của động cơ diesel tàu thủy khi sử dụng bộ lọc DPF <i>Evaluating the decrease of soot emission of ship diesel engine using DPF filter</i>	104
	Vũ Ngọc Khiêm	
16.	Nghiên cứu mô phỏng quá trình cháy hỗn hợp nhiên liệu dầu thực vật - dầu diesel trong động cơ diesel tàu thủy HANSHIN 6LU32 <i>Simulation study on the combustion process of marine diesel engine HANSHIN 6LU32 fueled by the blends of pure plant oil and diesel oil</i>	111
	Phạm Xuân Dương, Trần Thế Nam	

17.	Nghiên cứu chế tạo sơn chống ăn mòn không dung môi hữu cơ trên cơ sở nhựa epoxy có phụ gia nano <i>Study of free organic solvents anti-corrosion paint from epoxy resins with additives nano</i>	120
	Nguyễn Thị Bích Thủy, Lê Ngọc Lý, Ngô Thị Hồng Quế, Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thị Mỹ Trang, Trần Quang Vĩnh	
18.	Khảo sát ảnh hưởng của độ nhớt, tỷ trọng nhiên liệu đến quá trình hình thành và phát triển của tia phun trong buồng cháy động cơ diesel <i>Investigating the effect of viscosity, density to the formation and development of fuel spray in diesel combustion chamber</i>	128
	Phùng Văn Được, Nguyễn Hoàng Vũ, Trần Thị Tuyết	
19.	Nghiên cứu, xây dựng mô phỏng dao động trên gối động máy cân bằng động đặt nằm ngang <i>Studying, creating vibrosimulation on the dynamic pillows of the horizontal dynamic balancing machine</i>	136
	Đỗ Đức Lưu, Lại Huy Thiện, Lưu Minh Hải, Cao Đức Hạnh	
20.	Tính toán dao động xoắn tuần hoàn của hệ truyền động trong máy cắt vật liệu <i>Calculating periodic torsional oscillation of transmission systems in material cutting machines</i>	144
	Hoàng Mạnh Cường	
21.	Nghiên cứu sử dụng mạng CAN Bus trong điều khiển giám sát cấp nhiên liệu điện tử cho động cơ diesel tàu thủy khi dùng hỗn hợp nhiên liệu dầu thực vật/ dầu DO <i>Study on utilizing CAN Bus network in Electronic Fuel Injection control for marine diesel engine fueled by blends of plant oil and diesel oil</i>	152
	Nguyễn Đại An, Tăng Văn Nhất, Trần Thị Lan	
22.	Thiết kế quy luật điều khiển cho hệ thống phi tuyến với tín hiệu vào có biên độ và độ dốc bị chặn <i>Controller design of feedback systems containing nonlinearity for inputs with bounded magnitude and slope</i>	160
	Nguyễn Hoàng Hải, Phan Văn Dương, Vũ Tiến Mạnh	
23.	Tính toán mô phỏng động lực học dòng khí xả qua tua bin tăng áp <i>Usage of CFD to study the dynamics of exhaust flow through turbocharger</i>	169
	Lê Văn Diễm, Vũ Văn Duy, Nguyễn Chí Công, Nguyễn Văn Thịnh	
24.	Nghiên cứu hoàn thiện chương trình tính toán cho thiết bị phân tích quá trình công tác của động cơ đốt trong <i>Completed research program for computational analysis equipment working process of internal combustion engines</i>	176
	Nguyễn Trí Minh, Trương Văn Đạo, Đồng Mạnh Hùng	

25.	Xác định sự không phù hợp giữa vỏ tàu - chân vịt - động cơ chính trong khai thác <i>Estimation on the miss-matching between ship's hull - propeller and main engine in operation</i>	182
	Nguyễn Hùng Vượng	
26.	Nghiên cứu ảnh hưởng của hình dáng thân tàu chở khách cỡ nhỏ đến đặc tính khí động học của tàu <i>Study on effects of hull form on hydrodynamic performances of a boat</i>	188
	Ngô Văn Hề, Hoàng Văn Hiếu, Lê Thị Thái	
27.	Giám sát tải trọng động cơ diesel thông qua tín hiệu nhiệt độ khí thải <i>Supervision of engine load through signal of exhaust temperature</i>	197
	Bùi Hải Triều, Bùi Việt Đức	
28.	Influence of process parameters on microstructures and properties of the heat-affected zone (HAZ) and fusion zone (FZ) of the dissimilar metal welding	202
	Le Thi Nhung, Nguyen Duc Thang, Pham Huy Tung, Pham Mai Khanh	
29.	An optimal gear design method for minimization of transmission vibration	207
	Nguyen Tien Dung, Nguyen Thanh Cong	
PHÂN BAN ĐÓNG TÀU - CÔNG TRÌNH NỘI SESSION ON SHIP PRODUCTION AND FLOATING CONSTRUCTION		
30.	Nghiên cứu đánh giá sự thay đổi ổn định của tàu trên sóng trong giai đoạn thiết kế ban đầu <i>Evaluation on the changes of ship stability in waves in the initial design stage</i>	213
	Trần Ngọc Tú, Nguyễn Thị Thu Quỳnh, Trần Việt Hà	
31.	Nghiên cứu các chỉ tiêu đánh giá tính hiệu quả trong thiết kế tàu vận tải <i>Research on assessing efficiency criteria in designing merchant ships</i>	218
	Nguyễn Thị Thu Quỳnh, Nguyễn Thị Hải Hà	
32.	Tính toán lực cản sóng của tàu ba thân bằng phương pháp nghiệm hữu hạn <i>Estimating wave resistance of trimaran using finite root method</i>	226
	Nguyễn Văn Võ	
33.	Tính toán xác suất lật của tàu trên sóng ứng dụng phương pháp Melnikov <i>Calculation of capsizing probability of ship in waves based on Melnikov's method</i>	232
	Lê Thanh Bình, O.I.Solomensev	
34.	Tính toán ổn định giàn khoan biển di động <i>Calculations of stability for mobile offshore rigs</i>	238
	Vũ Viết Quyền	

35. **Establish random wave surface by a suitable spectrum in the Vietnam's sea** 246

Nguyen Thi Thu Le,
Le Hong Bang, Do Quang Khai

**PHÂN BAN XÂY DỰNG CÔNG TRÌNH
SESSION ON CIVIL ENGINEERING**

36. **Tính toán công trình biển dạng khung chịu tải trọng sóng ngẫu nhiên** 251
Calculation of offshore structure frame format under random wave loads

Đào Văn Tuấn

37. **Xác định chiều cao giá búa khi thi công đóng cọc bằng búa diesel** 260
Calculation of the height of pile driving mast for pile driving construction by diesel hammer

Đoàn Thế Mạnh

38. **Ảnh hưởng của lỗ thủng trong sàn nhà dân dụng** 264
Influence of openings slabs in the floor structure

Nguyễn Tiến Thành

39. **Ứng dụng phân tích đẳng hình học trong bài toán biến dạng phẳng của lý thuyết đàn hồi** 271
Application of isogeometric analysis in plane strain

Phạm Quốc Hoàn

40. **Giải pháp xây dựng đập ngầm trên sông Hậu ngăn mặn xâm nhập đồng bằng sông Cửu Long** 277
Solution with underwater sill construction in Hau river to prevent the salt intrusion into Cuu Long delta

Phạm Văn Khôi, Đoàn Thị Hồng Ngọc

41. **Động lực học trong va chạm giữa tàu với tàu** 282
Dynamics of collision between vessel and vessel

Trần Đức Phú

42. **Nghiên cứu dao động của dầm chủ cầu treo nhịp lớn bằng phần mềm ANSYS** 289
Study on the vibration of long-span suspension bridges by using ANSYS software

Trần Ngọc An

43. **Đánh giá độ bền và khả năng chống ăn mòn của một số hệ màng sơn tàu thủy trong bảo vệ kết cấu thép xây dựng** 296
Assessment of durability and evaluation of the resistance to corrosion of some paint systems for ship building for protection of steel structure

Bùi Quốc Bình

44. **Tính toán bền hệ thống dây neo công trình biển bán chìm. Áp dụng cho điều kiện biển Việt Nam** 301
Calculation of the dynamics mooring systems of semi-submersible oil platform. An applicaton to Vietnam's sea conditions

Nguyễn Hoàng

45.	Xây dựng các mô hình thi công lắp dựng bến lắp ráp nhanh <i>Research on calculating models in construction phases of rapid installation piers</i>	306
Nguyễn Thị Bạch Dương		
46.	Nghiên cứu tính toán cửa thép phẳng âu tàu <i>Calculation of flat steel gate of the navigation lock</i>	317
Nguyễn Thị Diễm Chi		
47.	Thiết kế nút khung chịu mô men của hệ kết cấu khung thép chịu động đất có giảm yếu tiết diện dầm <i>Design of connection moment resisting frame of steel frame to be earthquakes have reduced beam section</i>	321
Trịnh Duy Thành, Nguyễn Thị Kim Thịnh		
48.	Effects of breakwater on deposition-erosion process in access channel of Dung Quat thermal power plant	329
Doan Thi Hong Ngoc, Pham Van Khoi		
PHÂN BAN ĐIỆN, ĐIỆN TỬ - TỰ ĐỘNG HÓA - CÔNG NGHỆ THÔNG TIN SESSION ON ELECTRICAL - ELECTRONICS, AUTOMATION AND INFORMATION TECHNOLOGY		
49.	Ứng dụng bộ lọc Kalman mở rộng cho hệ thống lái thích nghi tàu thủy <i>Using extended Kalman filter to design ship's adaptive autopilot system</i>	333
Đình Anh Tuấn, Hoàng Đức Tuấn, Phạm Tâm Thành		
50.	Nghiên cứu hệ điều khiển hành trình có thích nghi - ACC cho xe ô tô bằng công cụ Matlab Simulink <i>Study on adaptive cruise control - ACC for vehicle with Matlab Simulink</i>	342
Lưu Kim Thành, Trần Anh Dũng, Đào Quang Khanh		
51.	Giám sát nhiệt độ ứng dụng module USB-6008 và phần mềm LabVIEW <i>Monitor temperature using USB-6008 module and LabVIEW software</i>	350
Nguyễn Khắc Khiêm, Trần Sinh Biên		
52.	Giải pháp mạng truyền thông cho hệ thống truyền động điện nhiều biến tần - Động cơ không đồng bộ <i>Communication network solutions for electric drive system with multi-inverters - Induction motor</i>	357
Hoàng Xuân Bình, Nguyễn Khắc Khiêm, Vũ Ngọc Minh		
53.	Yêu cầu và các giải pháp để nâng cao chất lượng đào tạo cho ngành Điện tự động tàu thủy thuộc Khoa Điện - Điện tử <i>Practical requirements and solutions to improve the quality of education and training for the marine electrical engineering major at Faculty of Electrical and Electronics Engineering</i>	364
Vương Đức Phúc, Đào Minh Quân		

54.	Nâng cao chất lượng ổn định hướng đi tàu thủy sử dụng bộ quan sát trạng thái <i>Improving stability of ship directions using state observer</i>	373
Nguyễn Hữu Quyền, Trần Anh Dũng		
55.	Nghịch lưu đa mức <i>Multilevel Inverter</i>	379
Đặng Hồng Hải, Phạm Văn Toàn		
56.	Mô phỏng robot PUMA560 sử dụng Robotics Toolbox <i>Simulation of Robot PUMA560 using Robotics Toolbox</i>	387
Phạm Tâm Thành, Đinh Anh Tuấn, Lê Kế Đạt		
57.	Nghiên cứu khảo sát động học và chiến lược điều khiển động cơ đồng bộ kích thích nam châm vĩnh cửu <i>Research on dynamics model and strategies control for a Permanent Magnet Synchronous Motor</i>	396
Phạm Tâm Thành, Đinh Anh Tuấn		
58.	Bộ tự động phân chia tải cho hai diesel lai chung chân vịt theo thuật toán lấy giá trị cực đại giữa hai tín hiệu ra của hai bộ điều chỉnh tốc độ <i>A control structure of load sharing for parallel diesels driven propeller applied maximum of two output values of speed controllers</i>	406
Lưu Kim Thành, Lưu Hoàng Minh		
59.	Nhận diện hành động người sử dụng qua thiết bị di động <i>Recognizing human activities via mobile devices</i>	415
Lê Trí Thành, Trần Đình Vương, Thái Thanh phú		
60.	Phương pháp xây dựng cơ sở hạ tầng như một dịch vụ điện toán đám mây <i>A method for building infrastructure as a cloud service</i>	422
Trần Thị Hương, Nguyễn Hạnh Phúc, Võ Văn Thưởng		
61.	Xây dựng hệ thống tính toán song song cho bài toán tính FFT hữu hạn <i>Design of parallel computing system for solving limited FFT problem</i>	429
Nguyễn Bình Minh, Lê Quốc Định, Nguyễn Trọng Đức		
62.	Xây dựng ăng ten Logo ứng dụng trong hệ thống nhận dạng bằng sóng vô tuyến <i>Design of Logo antenna application in radio frequency identification technology</i>	435
Phạm Trung Minh, Ngô Quốc Vinh, Cao Đức Hạnh, Nguyễn Trọng Đức		
63.	Một số phương pháp gia tăng hiệu suất xử lý trên GPU đối với các bài toán song song không đầy đủ <i>Methods to enhance the computing performance on GPU in not-fully parallelized problems</i>	441
Vũ Đình Trung, Nguyễn Trọng Đức		

64.	Công nghệ ảo hóa và giải pháp ảo hóa máy chủ với KVM <i>Virtualization technology and server virtualization solution using KVM</i>	448
	Phạm Ngọc Duy, Võ Văn Thường, Lương Thanh Nhạn	
65.	Xây dựng hệ thống nhận dạng giới tính tự động sử dụng LPQ <i>Towards building an automatic gender classification system using LPQ</i>	460
	Nguyễn Hữu Tuân, Trịnh Thị Ngọc Hương, Lê Quyết Tiến	
PHÂN BAN KINH TẾ HÀNG HẢI SESSION ON MARITIME BUSINESS		
66.	Một số giải pháp kết nối đất liền với các vùng biển và hải đảo khu vực Miền Bắc Việt Nam <i>Some solutions for connecting inland to the sea and island regions in the Northern part of Vietnam</i>	468
	Vũ Trụ Phi	
67.	Tính toán và lựa chọn phương án tối ưu cho hệ thống vận tải gạo xuất khẩu của Việt Nam đến năm 2030 <i>Calculation and selection of the optimum solution to the exported rice shipping system of Vietnam until 2030</i>	474
	Nguyễn Thị Liên	
68.	Tác động của hiệp định đối tác xuyên Thái Bình Dương (TPP) tới nền kinh tế Việt Nam <i>Analyzing potential impacts of Trans-Pacific Partnership on Vietnam's Economy</i>	481
	Lê Thanh Phương	
69.	Vận dụng mô hình bảng điểm cân bằng trong kế toán quản trị để nâng cao hiệu quả hoạt động cho các doanh nghiệp Vận tải biển Việt Nam <i>Applying balance scorecard model in managerial accounting to enhance performance efficiency of Vietnam's shipping companies</i>	485
	Đỗ Thị Mai Thơm	
70.	Các yếu tố ảnh hưởng đến cầu vận chuyển hàng hóa bằng đường biển <i>Factors influencing to demand of sea transportation</i>	489
	Trương Thị Như Hà	
71.	Sử dụng mô hình VAR để xác định mối quan hệ giữa một số chỉ tiêu kinh tế vĩ mô với sản lượng vận chuyển hàng hóa bằng đường biển ở Việt Nam <i>Using VAR model to determine the relationship between some macroeconomic indicators and transport volume of seaborne trade in Vietnam</i>	494
	Nguyễn Thị Thúy Hồng	
72.	Dự tính nhu cầu đội tàu dầu của Việt Nam đến năm 2020 <i>Estimation of the demand for Vietnam's tanker fleet to 2020</i>	500
	Nguyễn Hữu Hùng, Bùi Thanh Hải	
73.	Các nhân tố ảnh hưởng đến cấu trúc vốn của doanh nghiệp niêm yết trên Sở Giao dịch chứng khoán Hà Nội <i>Capital structure determinants of publicly listed companies on Hanoi Stock Exchange</i>	506
	Hoàng Bảo Trung	

74.	Đề xuất hướng mở rộng vùng hấp dẫn đối với khu vực cảng biển phía bắc Việt Nam <i>Proposals for the trends of expansion attractive regions for group or ports in the North of Vietnam</i>	514
	Đặng Công Xưởng	
75.	Rào cản rời ngành - yếu tố cản trở quá trình tái cơ cấu đội tàu biển Việt Nam <i>Barrier to exit-the factor inhibits restructuring process of the Vietnam's merchant fleet</i>	518
	Nguyễn Thị Thúy Hồng	
76.	Thực trạng cơ cấu đội tàu thế giới giai đoạn 2006 - 2015 <i>Structure of world fleet during period of 2006 to 2015</i>	523
	Nguyễn Cảnh Hải	
77.	Đề xuất mô hình toán học ứng dụng cho phát triển đội tàu vận chuyển dầu thô cho nhà máy lọc dầu của Việt Nam giai đoạn 2016 - 2020 <i>Recommendation on mathematical model for developing fleets carrying crude oil for Vietnam's refineries in the period of 2016 to 2020</i>	533
	Bùi Thanh Hải	
78.	Nghiên cứu thực trạng và hàm hồi quy tổng lượng hàng container thông qua cảng biển Việt Nam theo thời gian <i>Research on regression function and reality of total container cargo throughput in Vietnam's ports</i>	540
	Phạm Thị Thu Hằng	
79.	Chi phí vận tải than nhập khẩu cho các trung tâm nhiệt điện khu vực đồng bằng Sông Cửu Long <i>Transport cost of importing coal for thermal power centre in the Cuu Long delta area</i>	551
	Phạm Việt Hùng	
80.	Container transport by river - sea hybrid vessel in the North of Vietnam	557
	Duong Van Bao	
81.	What does Vietnam gain and lose from Trans - Pacific Partnership?	564
	Do Thi Mai Thom	
82.	Volatility of shipping stock return the case of Maersk	568
	Pham Van Huy	
PHÂN BAN MÔI TRƯỜNG SESSION ON ENVIRONMENTAL ENGINEERING		
83.	Nghiên cứu hiện trạng môi trường trầm tích đảo Bạch Long Vĩ <i>Research on situation of sediment environment of Bach Long Vi island</i>	573
	Nguyễn Đại An, Nguyễn Thị Kim Dung, Nguyễn Thị Huệ	

84.	Nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại với Glyxin bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại <i>Research on the creation of complex of some metal ion with Glycine by infrared absorption spectrum method</i>	579
	Lê Văn Huỳnh, Ngô Kim Định	
85.	Nghiên cứu xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy bằng phương pháp fenton điện hóa <i>Research on wastewater treatment of paper factory by fenton electrochemical method</i>	585
	Lê Văn Huỳnh, Ngô Kim Định	
86.	Nghiên cứu biến tính TiO₂ với kim loại Ce và Fe bằng phương pháp Sol-Gel <i>Study on doping TiO₂ with Ce and Fe by sol-gel method</i>	591
	Nguyễn Thị Đào	
87.	Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại Cu, Pb, Zn, Cd trong nước thải bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa <i>Study on adsorption capacity of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in wastewater using fabricated material from sawdust</i>	595
	Đinh Thị Thúy Hằng, Phạm Thị Tuyết, Nguyễn Thị Xoan	
88.	Sinh tổng hợp enzyme β-1,3-Glucanase ở dịch thể nấm hương (<i>Lentinus edodes</i>) và tiềm năng điều chế chất hoạt tính sinh học tăng cường miễn dịch <i>Biosynthetic enzyme β-1,3-glucanase from humoral mushrooms (<i>Lentinus edodes</i>) and potential of preparating substances with high biological activity in strengthening the immune system</i>	602
	Nguyễn Thị Hồng Vân	
89.	Hiện trạng thuốc trừ cỏ paraquat trong môi trường nước huyện Mai Châu (Hòa Bình) và đề xuất phương pháp xử lý <i>Situation of paraquat herbicide in water environment in Mai Chau district, Hoa Binh province and proposal methods for treatment</i>	610
	Nguyễn Thị Phương Mai, Nguyễn Thị Huệ, Phạm Quốc Việt, Hoàng Nam, Đậu Xuân Tiến	
90.	Khả năng phân giải Ligno - Xenluloza của một số chủng nấm thuộc lớp basidiomycetes <i>Ligno - Cellulosic resolution capability of basidiomycetous mushrooms</i>	618
	Nguyễn Thị Minh Nguyệt, Trương Thị Hạnh, Phạm Thị Hoa	
91.	Nghiên cứu sản xuất phân bón hữu cơ từ cây rong đuôi chó trong đầm nuôi thủy sản <i>Producing organic fertilizer from ceratophyllum in aquaculture lagoon</i>	625
	Phạm Thị Dương, Đinh Thị Thúy Hằng, Bùi Đình hoàn, Nguyễn Thanh Tuấn	
92.	Tính hệ số tích tụ thủy ngân của loài ngao <i>Meretrix lyrata</i> nuôi tại vùng ven biển Hải Phòng <i>Determination of mercury accumulation factor in hard clam (<i>Meretrix lyrata</i>) in Hai Phong coastal water</i>	631
	Lê Xuân Sinh, Nguyễn Hoàng Yến	

93.	Sử dụng các chỉ số để đánh giá chất lượng nước và phân loại mức độ phú dưỡng của vùng nước ven biển miền Bắc Việt Nam <i>Using of indexes to evaluate water quality and classification level of eutrophication of coastal waters in the Northern part of Vietnam</i>	638
	Lê Văn Nam, Trần Hữu Long	
94.	Nghiên cứu đề xuất quy hoạch hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng để đáp ứng các yêu cầu của Công ước MARPOL 73/78 <i>Proposals for planning of system receiving waste from vessels for Haiphong port to meet the requirements of the MARPOL 73/78</i>	646
	Trần Anh Tuấn	
95.	Chỉ số chất lượng nước tương đối - Một cách tiếp cận mới để đánh giá tổng hợp chất lượng nước <i>Relative water quality index - a new approach for aggregate water quality assessment</i>	653
	Phạm Ngọc Hồ	
96.	Một số hạn chế trong sử dụng công cụ đánh giá tác động môi trường trong quản lý môi trường tại cảng biển Việt Nam <i>Several restrictions towards using environmental impacts assessment tools in environmental management at the Vietnam's seaports</i>	663
	Bùi Đình Hoàn	
97.	Research on character properties of fly ash modified with silane	674
	Vu Minh Trong, Trinh Thi Thuy	

**HỘI NGHỊ QUỐC TẾ
KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HÀNG HẢI 2016
THE INTERNATIONAL CONFERENCE
ON MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY 2016**

**PHÂN BAN
MÔI TRƯỜNG**

**SESSION ON ENVIRONMENTAL
ENGINEERING**

Nghiên cứu hiện trạng môi trường trầm tích đảo Bạch Long Vĩ

Research on situation of sediment environment at Bach Long Vi island

Nguyễn Đại An¹,**Nguyễn Thị Kim Dung², Nguyễn Thị Huệ³**¹*Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,**nguyendaianh@hvh.edu.vn*²*Trường Đại học Dân lập Hải Phòng*³*Viện Hàn lâm Khoa học - Công nghệ Việt Nam***Tóm tắt**

Bài báo đưa ra một số thông tin về hàm lượng trung bình của các anion CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- và các nguyên tố: As, Cu, Zn, Mn, Pb, Hg, ... trong trầm tích có xu hướng giảm dần từ đảo ra biển. Hàm lượng các anion, kim loại nặng, hợp chất thuốc trừ sâu cơ clo trong trầm tích chưa bị ô nhiễm. Hàm lượng các nguyên tố kim loại nặng As, Cu, Pb, Zn trong đất trên đảo Bạch Long Vĩ cũng chưa có biểu hiện ô nhiễm. Tuy nhiên, đã xuất hiện một số điểm dị thường ở các khu vực có hoạt động công nghiệp, nông nghiệp và xử lý chất thải.

Từ khóa: *Môi trường nước, trầm tích, nguyên tố, Bạch Long Vĩ, hàm lượng, điểm dị thường.*

Abstract

The paper presents some information on the average content of the anion CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- and elements such as As, Cu, Zn, Mn, Pb, Hg, ... in sediments were gradually decreased from the islands to the sea. The results showed that the concentration of anions, heavy metal ions and organochloride pesticides in sediments are uncontaminated. It was also Bach Long Vi island soil quality expressed unpollution by As, Cu, Pb and Zn. However, a number of anomalies in the area of industrial and agriculture activities, waste treatment areas were appeared.

Keywords: *Water environment, sediment, ions, Bach Long Vi, content, anomalies.*

1. Đặt vấn đề

Bạch Long Vĩ là một đảo có vị trí chiến lược quan trọng trong an ninh quốc phòng, là nguồn tài nguyên phong phú, có nhiều tiềm năng, để phát triển kinh tế mang lại nhiều giá trị. Nhưng hiện nay, môi trường và nguồn tài nguyên quần đảo Bạch Long Vĩ đang phải đối mặt với nhiều thách thức lớn do biến đổi khí hậu gây ra. Vì vậy, việc nghiên cứu, phân tích, đánh giá hiện trạng môi trường trầm tích quanh đảo để đánh giá được mức độ ô nhiễm môi trường trầm tích và xác định vùng tập trung và vùng thiếu hụt các nguyên tố trong trầm tích là rất cần thiết. Nhiều nguyên tố hoá học, đặc biệt là nhóm các kim loại nặng như Hg, Cd, Cu, Pb, ... khi tồn tại dưới dạng ion sẽ rất linh động, chúng dễ thâm nhập vào cơ thể sinh vật thông qua con đường dinh dưỡng, sẽ trực tiếp hoặc gián tiếp tác động đến sức khoẻ con người. Việc nghiên cứu về môi trường Bạch Long Vĩ có rất nhiều, tuy nhiên các nghiên cứu này mới chỉ đưa ra các kết luận chung chung mà chưa chỉ rõ chất lượng môi trường trầm tích bị ảnh hưởng như thế nào do tác động của hóa chất bảo vệ thực vật, kim loại nặng và các thành tố khác trong môi trường. Vì vậy, nội dung bài báo đề cập đến việc đánh giá tính chất hóa lý, đặc điểm phân bố các anion, kim loại nặng và thuốc trừ sâu cơ clo có trong trầm tích vùng biển đảo Bạch Long Vĩ.

2. Phương pháp nghiên cứu**2.1. Phương pháp thu thập và tổng hợp tài liệu**

Thu thập các kết quả của các công trình nghiên cứu về môi trường trầm tích ở khu vực đảo Long Vĩ, trên cơ sở đó có các nghiên cứu bổ sung, đánh giá toàn diện hơn về hiện trạng môi trường vùng đảo Long Vĩ và lân cận.

2.2. Phương pháp khảo sát lấy mẫu ngoài thực địa

Sử dụng máy đo GA.4K ghi đo xạ phổ gamma đáy biển xung quanh biển đảo Bạch Long Vĩ và máy Inspector SKD 96p đo thông số xạ môi trường trên đảo và điều tra về hiện trạng môi trường biển. Các phương pháp vẽ bờ sung, đan dày đường đồng mức độ cao địa hình dọc theo dải bao quanh đảo cũng được sử dụng, kết hợp khảo sát, lấy 165 mẫu trầm tích đáy biển, 25 mẫu mẫu đất trên đảo và 16 mẫu trầm tích biển ven bờ.

2.3. Các phương pháp phân tích

Các mẫu sau quá trình khảo sát được phân tích để đánh giá chất lượng môi trường trầm tích biển đảo Bạch Long Vĩ. Sử dụng các phương pháp phân tích truyền thống trong điều tra địa chất khoáng sản. Các phương pháp phân tích đặc thù trong điều tra khảo sát địa chất, khoáng sản, địa chất môi trường biển được sử dụng như xác định hàm lượng cacbonat sinh vật và hóa học; các ion hấp thụ trong trầm tích; hàm lượng cacbonat hữu cơ bằng phương pháp Knop; xác định hàm lượng Fe^{+3} , Fe^{+2} bằng phương pháp Vonkov sử dụng H_2SO_4 1N để chiết và chuẩn độ complexon, bicromat kali $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Các phương pháp phân tích kim loại nặng sử dụng phương pháp phân tích AAS; ICP-MS. Các chỉ thị đánh dấu phân tử (OCPs và PCBs) xác định bằng phương pháp phân tích sắc ký khí (GC-14B); phân tích tổng hoạt độ α và β trong nước, K, U, Th bằng Detector Ge siêu tinh khiết;

2.4. Phương pháp tính toán xử lý số liệu

Kết quả phân tích tính toán bằng chương trình Excel, Sufer, Mapinfo,... và tiến hành các bước xử lý số liệu. Đánh giá chất lượng môi trường trầm tích biển sử dụng Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia QCVN 43:2012/BTNMT và tiêu chuẩn chất lượng môi trường trầm tích biển của Canada. Đánh giá chất lượng môi trường đất trên đảo dựa theo QCVN 03:2008/BTNMT.

3. Đặc điểm môi trường đất, trầm tích đảo Bạch Long Vĩ

3.1. Đặc điểm môi trường trầm tích [1, 4]

Trong trầm tích vùng biển đảo Bạch Long Vĩ ở độ sâu 0 - 50 m nước, giá trị pH dao động trong khoảng 6,32 - 8,14 và đạt giá trị trung bình là 7,14.

Giá trị Eh dao động trong khoảng từ 90 - 185 mV, có giá trị trung bình là 132,57 mV. Trầm tích trong vùng biển đảo Bạch Long Vĩ có một số đặc điểm môi trường được thông tin trong bảng 3.1.

Bảng 3.1. Đặc điểm Eh, pH môi trường trầm tích đảo Bạch Long Vĩ

Kiểu môi trường	Khoảng dao động Eh, pH	Đặc điểm phân bố
Kiểm yếu - oxy hóa yếu	$7,5 < \text{pH} < 8,5$; $40\text{mV} < \text{Eh} < 150\text{mV}$	Phân bố chủ yếu trong khu vực từ độ sâu 0 - 50 m nước, là kiểu môi trường đặc trưng nhất.
Axit yếu - oxy hóa mạnh	$\text{pH} < 6,5$; $\text{Eh} \geq 150\text{mV}$	Phân bố ở phía đông nam đảo (từ 45 - 60 m) và phía tây bắc đảo từ 40 - 50 m.
Kiểm yếu - oxy hóa mạnh	$7,5 < \text{pH} < 8,5$; $\text{Eh} \geq 150\text{mV}$	Chỉ xuất hiện ở khu vực phía tây bắc đảo khoảng 5,4 km ² ở độ sâu 35 - 40 m.

Căn cứ vào các chỉ số môi trường Eh, pH có thể xác định được 3 kiểu môi trường thành tạo trầm tích trong vùng biển đảo Bạch Long Vĩ đó là: kiểm yếu - oxy hóa yếu; axit yếu - oxy hóa mạnh; kiểm yếu - oxy hóa mạnh.

Sự phân bố các anion trong trầm tích biển Bạch Long Vĩ [1, 4, 10] như Sulphat, Nitrat, Cacbonat là rất đồng đều trong trầm tích biển, ít biến đổi, có hàm lượng giảm dần từ lục địa ra biển với hệ số biến phân trong khoảng 10 - 18% nhưng sự dị thường được chi tiết trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Đặc điểm phân bố các anion trong trầm tích biển Bạch Long Vĩ

Đặc điểm Anion	Hàm lượng (%)	Hàm lượng trung bình (%)	Đặc điểm phân bố	Điểm dị thường
Sulphat (SO₄²⁻)	42-57.10 ⁻³	50,8.10 ⁻³	Phân bố rất đồng đều trong trầm tích, hệ số biến phân V = 10,05 %	Có 1 điểm với hàm lượng 57.10 ⁻³ % ở phía tây bắc đảo (ở độ sâu 30 m nước).
Nitrat (NO₃⁻)	0.006 - 0.029.10 ⁻³	0.025.10 ⁻³	Phân bố đồng đều trong trầm tích, hệ số biến phân V= 16,27%	1 vành dị thường ở phía tây đảo với diện tích khoảng 1,2 km ² , 1 điểm ở phía nam đảo ở độ sâu 3m với hàm lượng 30,28.10 ⁻³ %.
Cacbonat (CO₃²⁻)	0,03 - 11,12.10 ⁻³	6,24.10 ⁻³	Phân bố rất đồng đều, hệ số biến phân V = 17,38%.	Chỉ hình thành một điểm dị thường với mức hàm lượng 11,12.10 ⁻³ % phân bố ở phía bắc đảo (ở độ sâu 30 m nước).

Xét về phân bố các nguyên tố trong trầm tích, áp dụng QCVN 43:2012/BTNMT và tiêu chuẩn về chất lượng môi trường trầm tích của Canada để xác định mức độ ô nhiễm đối với các nguyên tố trong trầm tích. Giá trị trung bình về hàm lượng một số nguyên tố asen, đồng, kẽm, chì, thực tế được so sánh với tiêu chuẩn thế giới và tỉ số của hàm lượng trung bình của các nguyên tố trong trầm tích vùng nghiên cứu so với hàm lượng trung bình của nguyên tố trong trầm tích biển nông thế giới (Td) được ghi trong bảng 3.3.

** Td: Tỉ số của hàm lượng trung bình của các nguyên tố trong trầm tích vùng nghiên cứu chia cho hàm lượng trung bình của nguyên tố trong trầm tích biển nông thế giới.*

Nhìn vào bảng 3.3 ta thấy, sự phân bố các kim loại rất khác nhau trong khu vực nghiên cứu. Các điểm dị thường xuất hiện ở tây nam đảo và bắc đảo ở các độ sâu khác nhau. Hàm lượng các nguyên tố trong trầm tích biển Bạch Long Vĩ có xu hướng giảm dần từ đảo ra biển và phân bố đồng đều trong trầm tích với hàm lượng trung bình nhỏ hơn của thế giới nên chưa có biểu hiện của ô nhiễm. Các nguyên tố kim loại nặng chưa có biểu hiện ô nhiễm, vẫn ở mức an toàn so với QCVN 43:2012/BTNMT. Điều đó cho thấy chất lượng môi trường trầm tích vùng biển Bạch Long Vĩ tương đối sạch.

Đánh giá về sự phân bố các hợp chất thuốc trừ sâu gốc clo (OCPs) và chất thải công nghiệp polyclobiphenyl (PCBs) trong trầm tích [1, 4, 10], kết quả phân tích mẫu trầm tích tầng mặt vùng biển Bạch Long Vĩ cho thấy thành phần của OCPs khá đa dạng trong đó chủ yếu có mặt của 2 hợp chất 4,4-DDD và 4,4-DDT có hàm lượng chủ yếu trong mẫu trầm tích còn các hợp chất α BHC, β BHC, δ BHC, 44DDE chiếm hàm lượng nhỏ dao động trong khoảng 0 - 0,04 ng/g.

Trong trầm tích tầng mặt vùng biển Bạch Long Vĩ, thành phần của PCBs gồm đồng phân của nhóm ít clo đến nhiều clo. Các cấu tử tổng 3Cl, tổng 5Cl và tổng 6Cl có hàm lượng dao động trong khoảng lần lượt là (0,14 - 0,19 ng/g, trung bình 0,16 ng/g), (0,57 - 0,72 ng/g, trung bình 0,64 ng/g), (3,22 - 3,64 ng/g, trung bình 3,5 ng/g).

Bảng 3.3. Đặc điểm phân bố các nguyên tố trong trầm tích

Đặc điểm Nguyên tố	Hàm lượng TB	Hàm lượng của thể giới	Hệ số Td	Điểm dị thường (điểm khác thường) và nơi phân bố	QCVN 43:2012/BTNMT Trầm tích nước lợ và nước mặn
					Theo đơn vị khối lượng khô (mg/kg)
Asen (As)	$0,089.10^{-3} \%$	$0,1.10^{-3} \%$	0,89	Có 4 dị thường ở phía tây bắc đảo (từ 35 - 40 m nước) có diện tích là 2,2 km ² , 0,86 km ² , 5,9 km ² và hàm lượng cao hơn mức TB của thể giới. Phía Bắc đảo (6 điểm). Phía tây bắc (1 điểm).	41,6 ($0,0416. 10^{-3} \%$)
Đồng (Cu)	$1,98.10^{-3} \%$	$4.10^{-3} \%$	0,5	1 dị thường ở khu vực tây nam đảo ở độ sâu 25 - 30 m nước. Ngoài khu vực nghiên cứu còn hình thành 4 điểm dị thường khác ở phía tây, tây nam và phía đông.	108 ($0,108.10^{-3} \%$)
Kẽm (Zn)	$0,73.10^{-3} \%$	$2.10^{-3} \%$	0,365	1 điểm có hàm lượng 1,09 - $1,3.10^{-3}\%$ phân bố ở khu vực tây nam đảo ở độ sâu 25 - 30 m nước và 4 điểm khác ở phía tây bắc, phía tây đảo và phía tây nam đảo.	271 ($0,271. 10^{-3}\%$)
Chì (Pb)	$1,17.10^{-3} \%$	$2.10^{-3} \%$	0,585	Pb không hình thành vành dị thường mà chỉ hình thành 4 điểm dị thường bao gồm: 2 điểm ở phía tây bắc đảo (độ sâu 30 m nước); 1 điểm ở phía đông nam đảo có hàm lượng $2,3.10^{-3}\%$ (độ sâu 25 m nước); 1 điểm ở đông đảo (độ sâu 42 m nước).	112 ($0,112.10^{-3}\%$)
Thủy ngân (Hg)	$0,0085.10^{-3}\%$			Hình thành 5 điểm dị thường phân bố ở: phía đông đảo, phía tây nam đảo và tây bắc.	0,7 ($0,0007. 10^{-3}\%$)

Như vậy, vùng biển Bạch Long Vĩ có mặt hầu hết các hợp phần hữu cơ của thuốc trừ sâu gốc clo, với những mức hàm lượng khác nhau. Qua kết quả trên cho thấy hàm lượng thuốc trừ sâu gốc clo và chất thải công nghiệp polyclobiphenyl có các hợp phần hữu cơ sử dụng theo từng thời kỳ khác nhau. Theo sự tích lũy và phân bố của các hợp chất, so với tiêu chuẩn Canada và QCVN 43:2012/BTNMT thì hàm lượng thuốc trừ sâu gốc Clo (OCPs) và chất thải công nghiệp polyclobiphenyl (PCBs) thấp hơn rất nhiều, do đó trầm tích vùng biển Bạch Long Vĩ chưa có biểu hiện ô nhiễm bởi các hợp chất này.

3.2. Đặc điểm môi trường đất trên đảo Bạch Long Vĩ

Bảng 3.4. Đặc điểm của các nguyên tố kim loại nặng trong đất trên đảo Bạch Long Vĩ

Đặc điểm Nguyên tố	Hàm lượng (mg/kg đất khô)	QCVN 03:2008/BTNMT	Điểm dị thường (điểm khác thường)
Asen (As)	3,6 - 4,1	Nhỏ hơn giá trị cho phép	2 điểm: khu nhà máy điện và khu xử lý nước.
Đồng (Cu)	31 - 34,2	Nhỏ hơn giá trị cho phép	2 điểm: khu nhà máy điện và khu xử lý nước.
Chì (Pb)	29,8 - 35,2	Nhỏ hơn giá trị cho phép	3 điểm: khu nhà máy điện, khu xử lý nước và Tây Phương.
Kẽm (Zn)	135 - 140	Nhỏ hơn giá trị cho phép	Chỉ xuất hiện 1 điểm ở Tây Phương.

Các khu vực nghiên cứu là nhà máy điện, khu xử lý nước, khu xử lý chất thải Tây Phương. Theo QCVN 03:2008/BTNMT, kết quả phân tích và xử lý số liệu cho thấy, môi trường đất trên đảo Bạch Long Vĩ xuất hiện một số điểm dị thường của các nguyên tố kim loại nặng As, Pb, Cu, Zn. Như vậy, môi trường đất trên đảo Bạch Long Vĩ chưa bị ô nhiễm bởi các kim loại nặng. Tuy nhiên, các điểm dị thường của các kim loại nặng này gắn liền với các khu hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, xử lý chất thải trên đảo Bạch Long Vĩ.

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, trầm tích đảo Bạch Long Vĩ tiêu biểu cho vùng biển đảo ngoài khơi, với các thông số môi trường theo 3 dạng khác nhau từ môi trường kiềm yếu - oxy hóa yếu; môi trường axit yếu - oxy hóa mạnh và môi trường kiềm yếu - oxy hóa mạnh. Đảo Bạch Long Vĩ là nơi chịu nhiều tác động của các hoạt động đánh bắt nuôi trồng thủy hải sản và các hoạt động giao thông thủy, vì thế hàm lượng trung bình của các anion và các nguyên tố có xu hướng giảm dần từ đảo ra biển. Hàm lượng các anion, kim loại nặng, các hợp chất thuốc trừ sâu và cơ clo trong trầm tích còn ở mức thấp hơn nhiều so với QCVN 43:2012/BTNMT.

Môi trường đất trên đảo chưa biểu hiện ô nhiễm bởi các kim loại nặng Tuy nhiên, cũng đã xuất hiện một số điểm dị thường của các kim loại nặng As, Cu, Pb, Zn ở các khu vực có hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, xử lý chất thải. Do đó, cần có các biện pháp quản lý chặt chẽ đối với các hoạt động này, bảo vệ môi trường đảm bảo việc phát triển bền vững.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Phạm Thị Nga, Hà Nội, 2010. *Điều tra đặc điểm địa chất, địa động lực, địa chất khoáng sản, địa chất môi trường và dự báo tai biến địa chất vùng biển Hải Phòng - Quảng Ninh từ 0 - 30m nước, tỷ lệ 1:100.000 và vùng biển trọng điểm Bạch Long Vĩ, tỷ lệ 1:50.000*. Trung tâm Địa chất và Khoáng sản biển.
- [2]. Báo cáo thông tin các chuyên đề *Địa chất khoáng sản, Trùng sa, Xạ phổ, Trầm tích... vùng biển Hải Phòng - Quảng Ninh và vùng biển Bạch Long Vĩ thực hiện năm 2007*, lưu trữ tại Trung tâm Địa chất và Khoáng sản biển Hà Nội.
- [3]. Đào Mạnh Tiến và nnk, 2001. *Báo cáo lập Bản đồ dị thường địa hóa các nguyên tố quặng chính biển nông ven bờ Việt Nam*. Trung tâm Địa chất và Khoáng sản biển.
- [4]. Đào Mạnh Tiến và nnk, 2010. Báo cáo tổng kết đề tài “*Nghiên cứu đánh giá khả năng tích lũy các chất gây ô nhiễm trong môi trường trầm tích ven bờ Việt Nam*”, mã số KC.09.21/06-10. Lưu trữ tại Trung tâm Địa chất và Khoáng sản biển.

- [5]. Mai Thanh Tân, báo cáo “*Nghiên cứu địa chất tầng nông thềm lục địa Việt Nam và ý nghĩa địa chất công trình*”. Trong đó có đề tài thành lập “bản đồ tướng đá - cổ địa lý và địa chất môi trường tỉ lệ 1:250.000” do Trần Nghi chủ biên, năm 2002 - 2004.
- [6]. Vũ Văn Kính, Nguyễn Văn Đắc, Nguyễn Trọng Tín và nnk. *Tổng hợp đánh giá kết quả tìm kiếm, thăm dò, khai thác dầu khí thềm lục địa CHXHCN Việt Nam giai đoạn 1998-2000*, đề tài cấp ngành, Viện dầu Khí, 2000 - 2002.
- [7]. Trần Nghi và nnk (2001). *Trầm tích tầng mặt và thạch động lực - tướng đá đới biển nông ven bờ (0 - 30 m nước) Việt Nam tỉ lệ 1/500.000*. Lưu trữ Liên đoàn Địa chất Biển.
- [8]. Ngô Quang Toàn và nnk, 1993. *Bản đồ địa chất nhóm tờ Hải Phòng, tỉ lệ 1:50.000*. Lưu trữ Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam.
- [9]. Đinh Văn Huy và nnk, 1998. *Một số hoạt động khai thác tài nguyên ven bờ cửa sông Bạch Đằng và sự bồi lấp luồng tàu vùng cảng Hải Phòng*. Báo cáo hội nghị KHCN Biển toàn quốc lần thứ IV. Hà Nội, 1998.
- [10]. Kết quả phân tích mẫu đất, mẫu bùn ngoài thực địa của đề tài “*Nghiên cứu đánh giá tác động biến đổi khí hậu đối với một số đảo, nhóm đảo điển hình của Việt Nam và đề xuất giải pháp ứng phó*”, mã số BDKH-50 do PGS,TS. Nguyễn Đại An, Trường Đại học Hàng hải VN (2014 - 2015) và Hội Địa chất biển Việt Nam về việc thực hiện các nhiệm vụ của đề tài BDKH-50.

Nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại với Glyxin bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

Research on the creation of complex of some metal ion with Glycine
by infrared absorption spectrum method

Lê Văn Huỳnh¹, Ngô Kim Định²

¹Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp,
lehuynh1058@gmail.com

²Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Tóm tắt

Phức chất ngày càng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: công nghiệp, nông nghiệp, chế tạo vật liệu mới, thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm, xử lý nước thải bảo vệ môi trường, chuyển hóa các hợp chất hữu cơ. Trong nông nghiệp, người ta đã sử dụng phân vi lượng dưới dạng phức chất với các amino axit, làm tăng độ màu mỡ của đất, tăng sản lượng lúa và chè. Song, không phải phức chất nào cũng có thể sử dụng được vào thực tiễn, bởi mỗi phức chất được đặc trưng bằng hằng số bền. Nếu phức chất có hằng số bền quá lớn, thì không có hoạt tính xúc tác, nếu phức có hằng số bền quá nhỏ, thì lại dễ bị thủy phân trong môi trường kiềm. Chính vì vậy, chỉ có một số phức chất mới có khả năng ứng dụng vào các quá trình công nghệ sản xuất. Bài báo này là kết quả nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại Co^{2+} ; Ni^{2+} , Zn^{2+} và Cu^{2+} với glyxin bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Kết quả nghiên cứu sẽ là cơ sở khoa học cho việc sử dụng các phức chất này vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

Từ khóa: Sự tạo phức, xúc tác phức.

Abstract

The complex has been increasingly widely used in many fields such as industry, agriculture, manufacturing, new materials, food, pharmaceutical, cosmetics, wastewater treatment for environmental protection, metabolizing organic compounds. In agriculture, it has been used as a micronutrient fertilizer complexes with amino acids, increase soil fertility, increase rice production and tea. However, not all complex can be applied in practice, because each complex is characterized by constant reliability. If the constant reliability of the mixture is too high, there is no catalytic activity, if it is too small, the complexes are vulnerable to hydrolysis in alkaline solution. Therefore, only a number of new complexes have potential application in the production technology. This paper presents the research results of complexing metal ions Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} and Cu^{2+} with glycine, using method of infrared absorption spectrometry. Research results will be the scientific basis for the use of these complexes in the production process.

Keywords: The complexing, catalytic complex.

1. Đặt vấn đề

Phức chất ngày càng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: Trong công nghiệp, chế tạo vật liệu mới, trong thực phẩm, dược phẩm, xử lý nước thải bảo vệ môi trường, chuyển hóa các hợp chất hữu cơ.

Trong nông nghiệp, người ta đã sử dụng phân vi lượng dưới dạng phức chất với các amino axit làm tăng độ màu mỡ của đất, làm tăng sản lượng lúa và sản lượng chè. Song, không phải phức chất nào cũng có thể sử dụng được vào thực tiễn, bởi mỗi phức chất được đặc trưng bởi hằng số bền. Nếu phức chất có hằng số bền quá lớn, thì không có khả năng xúc tác. Nếu phức chất có hằng số bền quá nhỏ, thì dễ bị thủy phân trong môi trường kiềm. Những phức chất có hoạt tính xúc tác phải có hằng số bền phù hợp. Do đó chỉ có một số phức chất, mới có khả năng ứng dụng vào trong một số các quá trình công nghệ sản xuất. Các phức

chất hay được sử dụng nhất được tạo ra, từ một số ion kim loại chuyển tiếp với các ligand hữu cơ như glyxin [1, 3, 4].

Glyxin là α - aminoaxit đơn giản nhất, không có nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử. Trong phân tử chứa 2 nhóm chức: nhóm cacboxyl - COOH và nhóm amin - NH_2 . Do đó chúng thể hiện tính chất lưỡng tính và trong dung dịch tồn tại ở dạng ion lưỡng cực:



Do trong phân tử chứa đồng thời hai nhóm - NH_2 và - COOH, nên các α - aminoaxit có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại chuyển tiếp d và f.

Khả năng tạo phức của glyxin được quyết định bởi hai nhóm chức - COOH và - NH_2 . Nguyên tử nitơ ở nhóm NH_2 có khả năng cho electron, để tạo nên một liên kết cho nhận với ion kim loại. Trong khi đó ion H^+ cũng dễ dàng tách ra khỏi nhóm - COOH để tạo thành COO, nhóm này dễ dàng tạo thành một liên kết cộng hoá trị với ion kim loại thông qua nguyên tử oxi [2, 3, 5].

Để nghiên cứu sự tạo phức của các ion kim loại với glyxin, người ta sử dụng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Khi các phân tử tương tác với các vùng ánh sáng sẽ hấp thụ năng lượng ánh sáng và xảy ra các quá trình khác nhau như quay phân tử, dao động nguyên tử trong phân tử, kích thích các electron liên kết,... Mỗi quá trình như vậy đều đòi hỏi một bức xạ điện từ có tần số đặc trưng để kích thích. Bức xạ hồng ngoại đặc trưng cho sự kích thích chuyển động dao động của nhóm nguyên tử trong phân tử. Mỗi liên kết trong phân tử đều hấp thụ một bức xạ có tần số đặc trưng phụ thuộc vào bản chất liên kết, cấu tạo phân tử, các nguyên tử, nhóm nguyên tử xung quanh [2, 4].

Khi đi vào cầu nội của phức chất, các tần số đặc trưng của các nhóm chức trong phối tử, bị dịch chuyển nhiều so với phối tử tự do hoặc biến mất và trong phổ của phức chất có thể xuất hiện thêm những dải phổ mới. Khi so sánh phổ của phức chất với phổ của các phối tử tự do, ta thu được thông tin về sự tạo phức giữa phối tử và ion trung tâm như kiểu liên kết. Để chứng minh sự phối trí của ion kim loại với nguyên tử nitơ trong nhóm NH_2 trong phân tử glyxin, ta phải so sánh tần số dao động đặc trưng của liên kết N - H trong phức chất với glyxin tự do. Phổ hấp thụ hồng ngoại còn cho ta biết mức độ hydrat của phức chất, với sự tồn tại của dải phổ rộng đặc trưng, cho dao động hóa trị của liên kết O - H của nước, trong vùng từ 3200 - 3600 cm^{-1} [3, 4].

Dựa vào phổ hấp thụ hồng ngoại ta có thể nhận biết các đồng phân cis - trans. Do cấu hình trans có tâm đối xứng, nên các dao động đối xứng đối với tâm đối xứng đó sẽ không hoạt động trong phổ. Đối với dạng cis, các dao động đối xứng và bất đối xứng đều hoạt động trong phổ hồng ngoại, nên phổ có dạng phức tạp hơn [3].

Bài báo này là kết quả nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} và Cu^{2+} với glyxin bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Kết quả nghiên cứu sẽ là cơ sở khoa học cho việc sử dụng các phức chất này vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

2. Phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu có độ sạch PA của hãng Merck CHLB Đức sản xuất, có độ tinh khiết cao, là các muối chứa các ion kim loại tạo phức như: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Glyxin có công thức phân tử $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ và công thức cấu tạo là $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, đóng vai trò là ligand tạo phức với các ion kim loại Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} và Cu^{2+} . Glyxin có khối lượng phân tử là 75,07; có $\text{pK}_a = 2,21$; $\text{pK}_b = 9,15$ (ở 25°C), là chất rắn màu trắng, tan nhiều trong nước.

Glyxin là aminoaxit đơn giản nhất, nó không chứa nguyên tử C bất đối, nên không có đồng phân quang học. Trong dung dịch glyxin tồn tại ở dạng ion lưỡng cực: $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$.

Trong phân tử glyxin tồn tại cả nhóm cacboxyl - COOH và nhóm amin - NH₂, nên khi thay đổi môi trường, dẫn đến sự thay đổi trạng thái tồn tại của nó. Trong môi trường axit, nhóm NH₂ sẽ tác dụng với ion H⁺, còn trong môi trường bazơ, nhóm - COOH sẽ tác dụng với ion OH⁻.

Nghiên cứu sự tạo phức của các ion Co²⁺; Ni²⁺; Zn²⁺ và Cu²⁺ với glyxin, sử dụng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại trên máy IMPAC 410 - Nicolet - Thụy Sĩ, tại Viện Hóa học. Mẫu được ép viên rắn với KBr.

Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại là một trong những phương pháp vật lý hiện đại, cho biết nhiều thông tin quan trọng về thành phần và cấu tạo của phức chất, nó cho phép khẳng định một cách định tính sự tạo phức giữa phối tử và ion trung tâm.

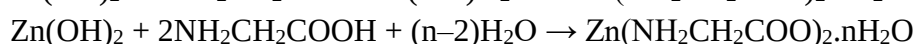
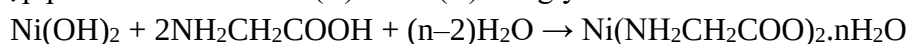
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp các phức chất

Tổng hợp phức của Co(II) với glyxin bằng cách: Hoà tan 0,01 mol muối CoCl₂.6H₂O trong 20 ml C₂H₅OH trong cốc 250 ml, thêm tiếp 0,02mol glyxin đã được hoà tan trong 20 ml nước cất. Hỗn hợp được giữ ở 50 - 60°C và khuấy trộn đều trên bếp khuấy từ, thỉnh thoảng thêm vào hỗn hợp phản ứng vài ml C₂H₅OH. Khi nước trong hỗn hợp phản ứng còn một lượng tối thiểu, thì ngừng đun, để nguội, thêm C₂H₅OH, khuấy nhẹ, thấy có kết tủa tách ra. Lọc, rửa kết tủa, sấy khô ở nhiệt độ 50°C, sau đó cho vào bình hút ẩm. Phức thu được có màu hồng nhạt, tan trong nước, không tan trong cồn, axeton, CCl₄, CHCl₃.

Tổng hợp hidroxit kim loại Ni²⁺ và Zn²⁺: Cân một lượng chính xác muối kim loại NiCl₂.6H₂O hoặc Zn(NO₃)₂.6H₂O, ứng với nồng độ 0,01 mol kim loại, cho tác dụng với một lượng vừa đủ NaOH, thu được Ni(OH)₂ và Zn(OH)₂. Lọc rửa kết tủa, sấy khô ở nhiệt độ 50 ÷ 60°C.

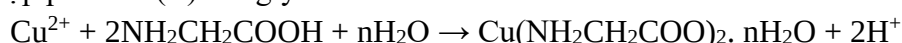
Tổng hợp phức chất của ion Ni(II) và Zn(II) với glyxin:



Cho Ni(OH)₂ hay Zn(OH)₂ vào cốc 100 ml, thêm tiếp 0,02 mol glyxin, khuấy đều bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 70°C, đến khi dung dịch trong suốt. Dung dịch có màu đặc trưng của ion kim loại. Cô cạn dung dịch đến khi còn khoảng 5 - 8 ml, thì ngừng gia nhiệt, thêm C₂H₅OH vào, khuấy nhẹ, thấy có kết tủa tách ra. Lọc, rửa kết tủa, sấy khô, sau đó cho vào bình hút ẩm.

Các phức chất thu được đều tan trong nước, không tan trong cồn tuyệt đối, axeton, dietylete, CCl₄, CHCl₃. Phức của niken có màu xanh lam, phức của kẽm không màu.

Tổng hợp phức Cu(II) với glyxin:



Hoà tan 0,01 mol muối Cu(CH₃COO)₂.H₂O vào 25 ml nước ở nhiệt độ 60°C, rồi thêm vào 25 ml C₂H₅OH được dung dịch I.

Hòa tan 0,02 mol glyxin vào 25 ml nước ở nhiệt độ 60°C được dung dịch II. Trộn dung dịch I và II giữ nhiệt độ ở 60°C, khuấy đều, thì thấy kết tủa bông màu lam đậm tách ra khỏi dung dịch. Làm lạnh hỗn hợp bằng đá muối, để kết tủa tách ra hoàn toàn, lọc rửa kết tủa, sấy khô ở 50°C, thu được chất rắn màu lam đậm, dạng bột rất tơi xốp.

Tổng hợp dạng trans- của phức Cu(II) với glyxin: Trong quá trình tổng hợp dạng cis- của phức Cu²⁺ với glyxin, khi lọc rửa kết tủa, giữ lại nước lọc. Lấy 10 ml nước lọc đó cho vào bình nón chứa 1gam glyxin và 1,5 gam dạng cis- của phức Cu²⁺ với glyxin và tiến hành đun hồi lưu ở nhiệt độ 60°C trên bếp khuấy từ trong 2h, thì thấy xuất hiện kết tủa màu xanh tím. Lọc, rửa kết tủa, sấy khô ở 50°C. Sản phẩm thu được là chất rắn màu xanh tím, dạng bột mịn.

3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

Phức chất đã tổng hợp và glyxin, đều được ghi trên máy quang phổ hấp thụ hồng ngoại IMPAC 410 - Nicolet - Thụy Sĩ, mẫu được ép viên rắn với KBr. Dải phổ hấp thụ trong

phổ hồng ngoại của các mẫu phức chất, so sánh với phổ của glyxin. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 1.

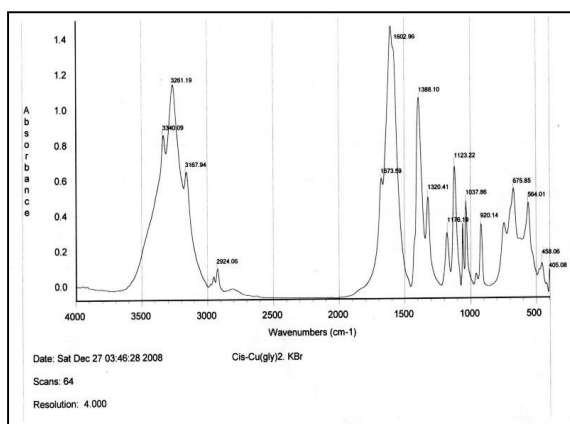
Bảng 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của glyxin và của phức chất (cm^{-1})

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$	$\nu^{\text{NH}_3^+}$	ν^{NH_2}	ν^{OH}
1	Glyxin	1609,78	1408,94	3169,02	—	—
2	$\text{H}_2[\text{CoCl}_2(\text{gly})_2]$	1609,14	1408,44	—	3171,08	—
3	$\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1568,90	1396,92	—	3182,29	3340,09
4	$\text{Trans-Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1600,58	1385,92	—	3268,36	3318,57
5	$\text{Cis-Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1602,96	1388,94	—	3261,19	3340,09
6	$\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1591,48	1393,36	—	3277,35	3440,30

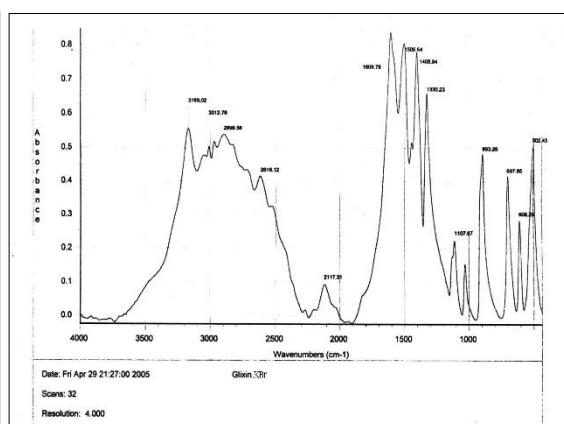
Phổ hấp thụ hồng ngoại của glyxin, có dải phổ hấp thụ rộng, cường độ trung bình trong vùng $3200 \div 2900 \text{ cm}^{-1}$.

Dải có số sóng $3169,02 \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hoá trị của nhóm NH_3^+ , còn dải phổ ở $2898,58 \text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động hoá trị của nhóm CH (ν^{CH}).

Giá trị $\nu^{\text{NH}_3^+}$ nằm ở vùng sóng thấp hơn nhiều, so với vị trí chuẩn của ν^{NH_2} (3400 cm^{-1}) là do có sự tương tác giữa nhóm NH_3^+ và nhóm COO^- trong ion lưỡng cực glyxin. Các dải hấp thụ ở $1609,78 \text{ cm}^{-1}$ và $1408,94 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hoá trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO^- hình 1.



Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của glyxin



Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của dạng cis của phức Cu^{2+} với glyxin

So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất, với phổ của glyxin ở trạng thái tự do, thì thấy rằng:

Dải dao động bất đối xứng của nhóm COO^- ($\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$) ở $1609,78 \text{ cm}^{-1}$ trong glyxin tự do dịch chuyển về vùng $1568,90 \div 1602,96 \text{ cm}^{-1}$; còn dải dao động đối xứng của nhóm COO^- đối xứng $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ ở $1408,94 \text{ cm}^{-1}$ dịch chuyển về vùng $1385,92 \div 1396,92 \text{ cm}^{-1}$.

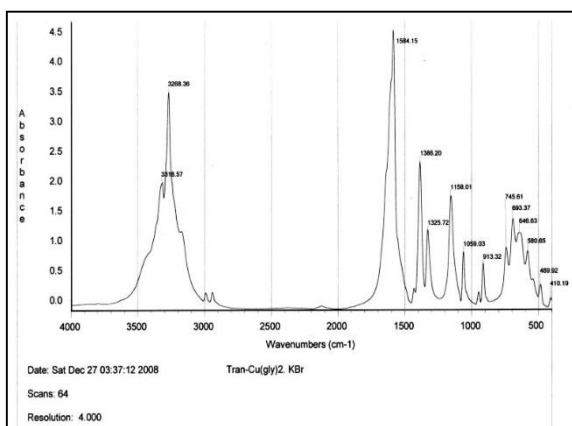
Điều này chứng tỏ, liên kết phối trí giữa các ion kim loại với glyxin, đã được thực hiện qua nguyên tử O của nhóm cacboxyl làm liên kết C - O bị yếu đi.

Mặt khác, dải $\nu^{\text{NH}_3^+}$ ở $3169,02 \text{ cm}^{-1}$ của glyxin tự do, đã dịch chuyển về vùng có số sóng cao hơn $3171 \div 3277 \text{ cm}^{-1}$ của các phức chất, đây là dải phổ dao động hoá trị của NH_2 (ν^{NH_2}).

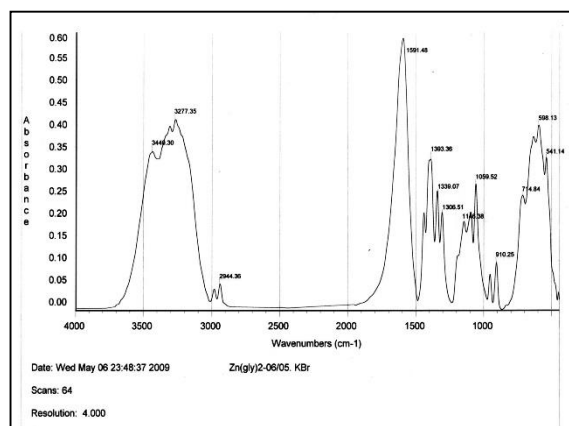
Tuy nhiên, các dải này lại nằm ở vùng có số sóng thấp hơn so với dải ν^{NH_2} chuẩn (3400 cm^{-1}). Chứng tỏ, đã có sự tạo thành liên kết giữa các ion kim loại với nguyên tử N của glyxin. Liên kết cho nhận $\text{M}^{Z+} \leftarrow \text{N}$, làm giảm mật độ electron giữa N - H và làm liên kết N -

H yếu đi. Như vậy, glyxin là phối tử hai càng, sự phối trí giữa glyxin và ion kim loại M^{Z+} được thực hiện qua nguyên tử O và N, tạo thành vòng 5 cạnh tương đối bền.

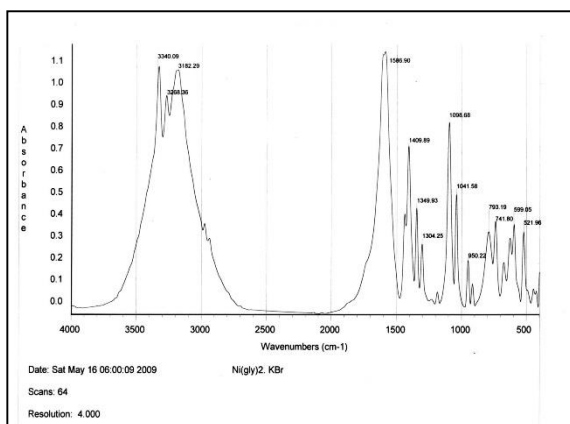
Ngoài ra, trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} với glyxin còn xuất hiện dải hấp thụ ở khoảng $3318,57 \div 3440,30 \text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH^- trong nước, dải này không tồn tại trong phổ của phức Co^{2+} . Điều này chứng tỏ trong phân tử phức của Co^{2+} không chứa nước, còn các phức của Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} có chứa nước được thể hiện trên hình từ 2 đến 6.



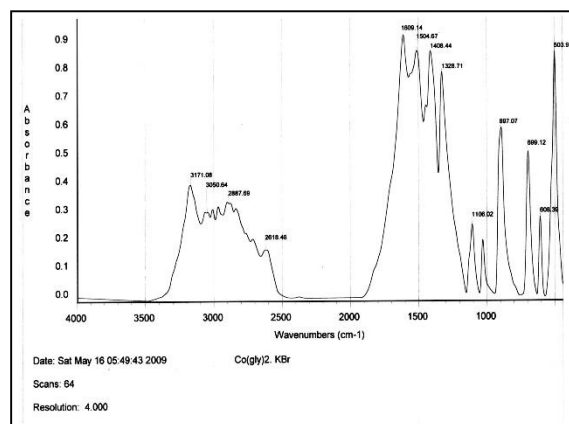
Hình 3. Phổ hấp thụ hồng ngoại dạng trans của phức Cu^{2+} với glyxin



Hình 4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức Zn^{2+} với glyxin



Hình 5. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức Ni^{2+} với glyxin



Hình 6. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức Co^{2+} với glyxin

So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại ở dạng cis- và dạng trans- của phức Cu^{2+} với glyxin, nhận thấy dải $\nu_{as}^{COO^-}$ và ν_{NH_2} trong phổ của hai phức này có dạng khác nhau, phổ dạng cis- phức tạp hơn dạng trans- hình 2 và hình 3.

Trong phổ hồng ngoại dạng cis-, dải dao động hoá trị của NH_2 là một dải kép, với hai đỉnh ở $3167,94 \text{ cm}^{-1}$ và $3261,19 \text{ cm}^{-1}$. Còn trong phổ dạng trans- nó chỉ là một dải đơn ở $3268,36 \text{ cm}^{-1}$ với một vai phổ không rõ nét. Dao động hoá trị bất đối xứng $\nu_{as}^{COO^-}$ trong phổ dạng cis- cũng được tách thành hai pic ở $1673,59 \text{ cm}^{-1}$ và $1602,96 \text{ cm}^{-1}$, còn trong phổ dạng trans- nó chỉ có một đỉnh ở $1584,15 \text{ cm}^{-1}$.

Điều này được giải thích là do cấu hình trans- có tâm đối xứng, nên các dao động đối xứng đối với tâm đối xứng, sẽ không thể hiện trong phổ. Đối với dạng cis-, các dao động đối xứng và bất đối xứng đều thể hiện trong phổ hồng ngoại, nên phổ có dạng phức tạp hơn.

4. Kết luận

Đã tổng hợp được các phức chất của ion kim loại Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Ni^{2+} và Co^{2+} với glyxin ứng với các công thức tương ứng là $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{CoCl}_2(\text{gly})_2]$, riêng phức của Cu^{2+} với glyxin đã tổng hợp được cả dạng cis- và trans-.

Bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, đã xác định được sự tạo phức giữa các ion kim loại Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} và Cu^{2+} liên kết phối trí với glyxin thông qua nguyên tử oxi và nitơ.

Trong phân tử phức của các ion kim loại Ni^{2+} , Zn^{2+} và Cu^{2+} với glyxin có chứa nước, còn trong phân tử phức của Co^{2+} với glyxin thì không chứa nước.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng phức chất vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Mannar R. Maurya, Maneesh Kumar, Umesh Kumar, *Polymer-anchored vanadium(IV), molybdenum(VI) and copper(II) complexes of bidentate ligand as catalyst for the liquid phase oxidation of organic substrates*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 273 (2007) 133-143.
- [2]. Christoph Janiak, *Komplex-Koordinations chemie*, in: Erwin Riedel (Hrsg.): *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin 2007, S. 381-579, ISBN 978-3-11-019060-1.
- [3]. Lê Văn Huỳnh, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Đại học Bách khoa Hà Nội, (2012).
- [4]. Charles E. Mortimer und Ulrich Müller, *Chemie*, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, S.523 (2010).
- [5]. S. S. Thakur, S. W. Chen, W. Li, C. K. Shin, S. J. Kim, Y. M. Koo, *A new dinuclear chiral salen complexes for asymmetric ring opening and closing reactions: Synthesis of valuable chiral intermediates*, Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 1862-1872.

Nghiên cứu xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy bằng phương pháp fenton điện hóa

Research on wastewater treatment of paper factory
by fenton electrochemical method

Lê Văn Huỳnh¹, Ngô Kim Định²

¹Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp,
lehuyinh1058@gmail.com

²Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Tóm tắt

Môi trường sống đang ngày càng bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi các chất thải, rác thải độc hại, nước thải sinh hoạt, đặc biệt là nước thải công nghiệp, làm ô nhiễm môi trường đất, không khí và ô nhiễm nguồn nước như: nước thải của nhà máy sản xuất giấy chưa qua xử lý thải ra môi trường, làm tàn diệt môi trường sống của các sinh vật. Do đó, cần phải xử lý loại nước thải này trước khi thải ra môi trường. Nhiều phương pháp hóa lý được đưa ra để xử lý loại nước thải này. Bài báo này là kết quả nghiên cứu xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy, bằng phương pháp Fenton điện hóa, đã xác định được các thông số tối ưu là $pH = 3$, mật độ dòng điện áp là 15 mA/cm^2 và nồng độ $Fe^{2+} = 10^{-3} \text{ M}$. Sau 360 phút xử lý COD của nước thải, đạt hiệu suất 86,2%. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc áp dụng vào các quá trình công nghệ sản xuất.

Từ khóa: Nước thải, Fenton điện hóa.

Abstract

The living environment is becoming more and more polluted because of wastes, hazardous waste, domestic waste water, particularly industrial waste water, polluting the soil environment, atmosphere and water such as: untreated waste water from paper production factory, discharging into the environment, eradicating living environment of organisms. Therefore, it is essential to handle this type of waste water before discharging into the environment. Many physical and chemical methods are introduced to handle this type of waste. This paper presents the research results of the waste water treatment of the paper production factory, using the method of electrochemical Fenton, the optimal pH is 3, the density of voltage line is 15 mA/cm^2 and the concentration of Fe^{2+} is 10^{-3} M . The efficiency of treatment after 360 minutes is 86.2% for COD. The research results are the basis for the application of science to the production process.

Keywords: Waste water treatment, electrochemical Fenton.

1. Đặt vấn đề

Môi trường sống đang ngày càng bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi các chất thải, rác thải độc hại, nước thải sinh hoạt, đặc biệt là nước thải công nghiệp, làm ô nhiễm môi trường đất, không khí và ô nhiễm nguồn nước như: nước thải của nhà máy sản xuất giấy chưa qua xử lý thải ra môi trường, làm tàn diệt môi trường sống của các sinh vật [6, 8].

Trong nước thải này chứa nhiều các hợp chất hữu cơ tan trong nước, có độc tính hoặc khó bị phân hủy sinh học. Nếu áp dụng phương pháp phân hủy sinh học thì không hiệu quả, bởi cần thời gian lâu dài. Do đó, cần phải xử lý loại nước thải này trước khi thải ra môi trường, nhiều phương pháp hóa lý được đưa ra để xử lý loại nước thải này. Phương pháp Fenton điện hóa được áp dụng để xử lý, tỏ ra rất có hiệu quả trong quá trình xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy [1, 2, 4, 5].

Phương pháp Fenton điện hóa là quá trình sử dụng các tác nhân phản ứng sinh ra trong quá trình điện hóa như OH^* , làm tác nhân oxi hóa rất hiệu quả các hợp chất hữu cơ, các gốc tự do OH^* được tạo ra ngay trong quá trình xử lý nước thải, chúng có tính oxi hóa rất mạnh, có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải, thành các hợp chất khác có

khối lượng phân tử nhỏ hơn, ít độc hại hơn, nếu oxi hóa sâu, thì sản phẩm cuối cùng sẽ là CO_2 và H_2O [3, 7, 8].

Mặt khác, tác nhân oxi hóa H_2O_2 và muối sắt tương đối rẻ và có sẵn, đồng thời không gây độc hại và dễ vận chuyển, dễ sử dụng, cho hiệu quả oxi hóa cao, cao hơn rất nhiều so với chỉ sử dụng H_2O_2 [3].

Bài báo này, là kết quả nghiên cứu sử dụng phương pháp Fenton điện hóa, để xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy, đã xác định được các thông số tối ưu ở môi trường pH = 3, mật độ dòng điện áp là 15 mA/cm^2 và nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$. Sau 360 phút xử lý, COD của mẫu nước thải, đã giảm 86,2%.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc áp dụng kết quả nghiên cứu vào các quá trình công nghệ sản xuất.

2. Phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng có độ sạch PA do CHLB Đức sản xuất. Quá trình Fenton điện hóa xảy ra theo cơ chế sau:

Tại anốt xảy ra quá trình oxi hóa nước, tạo ra oxi phân tử theo phương trình:



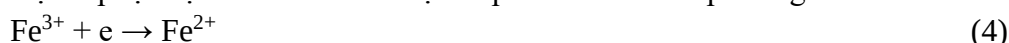
Tại catốt O_2 phân tử sinh ra lại bị khử để tạo thành H_2O_2 theo phương trình:



Điện cực âm được làm bằng sắt và được tan ra trong quá trình điện phân để cung cấp nguồn ion Fe^{2+} vào trong dung dịch, điện cực này có thể được thay thế bằng tấm sắt khác khi cực âm bị ăn mòn hết. Phản ứng Fenton xảy ra giữa Fe^{2+} và H_2O_2 theo phương trình:



Ion Fe^{3+} lại tiếp tục bị khử thành Fe^{2+} trực tiếp trên catốt theo phương trình sau:



Cứ như vậy, quá trình Fenton điện hóa liên tục xảy ra trên các điện cực. Quá trình Fenton điện hóa bao gồm 2 chu trình:

- Chu trình oxi hóa - khử các ion sắt;
- Chu trình oxi hóa nước và khử oxi trên các điện cực.

Trong quá trình Fenton điện hóa tùy theo cách đưa nguồn ion Fe^{2+} vào hệ, mà ta có quá trình Fenton cực dương và quá trình Fenton cực âm.

Quá trình Fenton cực dương, thì điện cực Fe được sử dụng làm cực âm, là nguồn cung cấp ion Fe^{2+} , còn cực dương bằng graphit thực hiện quá trình khử O_2 thành H_2O_2 . Thiết bị phản ứng điện hóa gồm 2 ngăn riêng biệt, giữa chúng là chất điện ly. Ưu điểm của phương pháp này là trong môi trường trung tính và không cần bổ sung ion Fe^{2+} nhờ sự tan ra của điện cực âm.

Trong quá trình Fenton cực âm, các ion Fe^{2+} được đưa vào hệ ngay từ đầu và H_2O_2 sinh ra ngay trong hệ. Tuy nhiên, không cần bổ sung thêm ion Fe^{2+} , bởi vì các ion Fe^{3+} sinh ra, sẽ được khử ngay trên cực âm trong quá trình điện phân.

Sự khử các ion Fe^{3+} để tạo ra các ion Fe^{2+} và sự khử O_2 để tạo H_2O_2 xảy ra đồng thời trên điện cực âm với tốc độ gần như nhau, do đó thiết bị phản ứng điện hóa là một khối không cần vách ngăn. Điện cực được chế tạo bằng các vật liệu trơ như platin và điện cực âm là vật liệu cacbon.

Ưu điểm của quá trình này là đạt hiệu suất cao, vì các ion Fe^{2+} và H_2O_2 liên tục được sinh ra trong quá trình điện hóa, mức độ phân hủy các hợp chất hữu cơ gần như hoàn toàn.

Thực nghiệm được tiến hành như sau: Mẫu nước thải cần xử lý được lọc bỏ các chất rắn lơ lửng, các chất bẩn màu đen, chỉ số COD ban đầu của mẫu nước thải được xác định là 1250 mg/l .

Phương pháp Fenton điện hóa sử dụng để xử lý mẫu nước thải. Bình điện hóa có hai điện cực có diện tích là 8cm^2 , khoảng cách giữa hai điện cực là 1cm , tốc độ sục oxy trên cực âm là 1lít/phút và ion Fe^{2+} đã có trong dung dịch.

Phương pháp phân tích sắc kí lỏng cao áp HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) trên máy LC/MSD - Trap - SV Agilent Technology của Mỹ, được sử dụng để đánh giá sự suy giảm các hợp chất hữu cơ chứa trong mẫu nước thải sau khi đã xử lý.

Chỉ số COD của mẫu nước thải được xác định bằng phương pháp $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ở những khoảng thời gian xử lý khác nhau.

Hiệu suất của quá trình oxi hoá được xác định theo phương trình:

$$H = \frac{\Delta_{\text{COD}} \times V_{\text{dd}} \times F}{8.i \times \Delta t \times S} \quad (5)$$

Trong đó: Δ_{COD} - Độ biến thiên chỉ số COD (g/l);

V_{dd} - Thể tích dung dịch điện ly (l);

S - Diện tích bề mặt điện cực (cm^2);

i - Mật độ dòng điện (A/cm^2);

F - Hằng số Faraday (96487 C/mol);

Δt - Thời gian oxi hóa (s);

Số 8 - Khối lượng đương lượng của oxy.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý nước thải

Thực nghiệm ở điều kiện: Mẫu nước thải có COD là 1250 mg/l ; Nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$; Mật độ dòng $I = 10\text{ mA/cm}^2$, nhưng thay đổi pH của dung dịch. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 1 và 2 cho thấy:

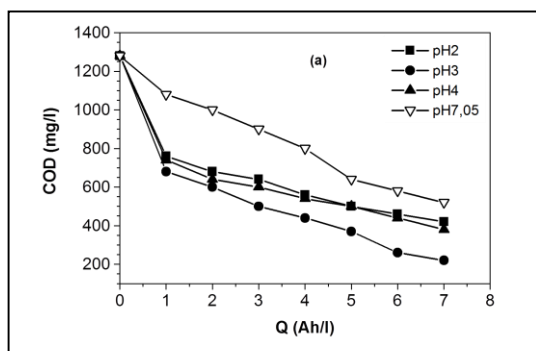
Chỉ số COD của nước thải trong quá trình xử lý, phụ thuộc vào pH của môi trường chứa nước thải và hiệu suất dòng áp đặt của quá trình oxi hoá và đạt giá trị cực đại khi $\text{pH} = 3$, khi đó hiệu suất xử lý nước thải đạt kết quả tối ưu. Nguyên nhân có thể được giải thích như sau:

Khi pH còn nhỏ, lúc này trong môi trường nước thải chứa nồng độ ion $[\text{H}^+]$ cao, làm giảm khả năng hình thành O_2 theo phương trình phản ứng (1), do đó lượng H_2O_2 sinh ra theo phương trình phản ứng (2) không nhiều. Mặt khác, các ion H^+ kết hợp với nhau để giải phóng khí H_2 , chính vì vậy các gốc tự do OH^* sinh ra theo phương trình phản ứng (3) không nhiều, các gốc tự do OH^* là tác nhân oxi hóa rất mạnh, oxi hóa các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải, dẫn đến chỉ số COD của nước thải giảm chậm;

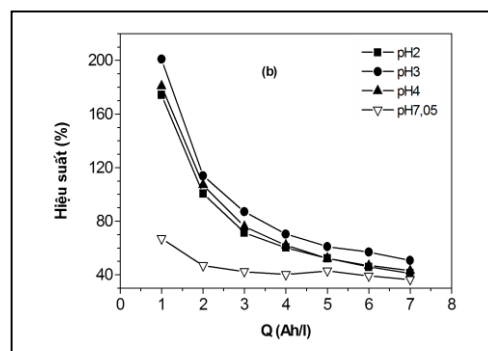
Nhưng khi $\text{pH} = 3$, đã tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng (1), lúc này nồng độ $[\text{O}_2]$ sinh ra trên cực dương là lớn nhất, đồng thời lượng khí O_2 sinh ra lập tức chuyển về cực âm thực hiện phản ứng (2) sản sinh ra H_2O_2 cũng có nồng độ là lớn nhất;

Trong môi trường nước thải có chứa các ion Fe^{2+} , lập tức phản ứng với H_2O_2 theo phương trình phản ứng (3), sinh ra các gốc tự do OH^* cũng có nồng độ lớn nhất, do đó khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải lớn, làm cho chỉ số COD của nước thải trong quá trình xử lý giảm nhanh, hiệu suất xử lý COD đạt giá trị cực đại;

Khi pH càng tăng, thì nồng độ ion $[\text{OH}^-]$ tăng lên, đã tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành H_2O_2 ngày càng nhiều, nhưng đồng thời lại làm giảm nồng độ ion Fe^{2+} có trong dung dịch, do đó ảnh hưởng đến phản ứng tạo ra các gốc tự do OH^* theo phản ứng (3), mà các gốc tự do OH^* này đóng vai trò là tác nhân oxi hóa mạnh, để phân hủy các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải, dẫn đến làm giảm hiệu suất xử lý COD của nước thải.



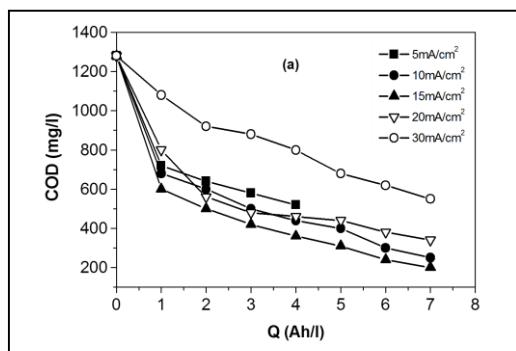
Hình 1. Xử lý COD của nước thải phụ thuộc vào pH



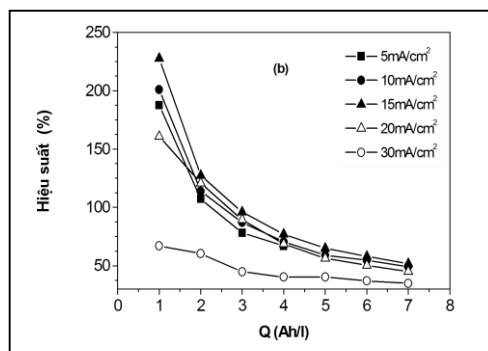
Hình 2. Hiệu suất xử lý nước thải phụ thuộc vào pH

3.2. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện áp

Tiến hành thực nghiệm như sau: Mẫu nước thải có chỉ số COD ban đầu là 1250 mg/l; nồng độ ion $[Fe^{2+}] = 10^{-3} M$; tại pH = 3. Thay đổi mật độ dòng điện áp. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 3 và 4 cho thấy:



Hình 3. Chỉ số COD của nước thải phụ thuộc vào mật độ dòng điện áp



Hình 4. Hiệu suất xử lý nước thải phụ thuộc vào mật độ dòng điện áp

Trong quá trình xử lý, thì chỉ số COD của nước thải phụ thuộc vào mật độ dòng điện áp. Khi tăng dần mật độ dòng điện áp, thì hiệu suất xử lý COD của nước thải cũng tăng lên và đạt giá trị cực đại khi mật độ điện áp đạt giá trị 15 mA/cm^2 .

Nguyên nhân là do mật độ dòng điện áp đủ lớn, lúc này trên các điện cực diễn ra các quá trình oxi hoá nước theo phản ứng (1) và (2), để sinh ra H_2O_2 . Mặt khác, cực dương làm bằng sắt, nên các ion Fe^{2+} liên tục được tan vào dung dịch nước thải và phản ứng với H_2O_2 để sinh ra các gốc tự do OH^* theo phương trình (3). Đồng thời lúc này, trên cực âm diễn ra quá trình khử các ion Fe^{3+} thành ion Fe^{2+} theo phương trình (4), các ion Fe^{2+} lại được tái sinh.

Như vậy, khi mật độ dòng điện áp tăng, đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo ra các gốc tự do OH^* nhiều hơn, làm tăng quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ, dẫn đến hiệu suất xử lý COD của nước thải tăng lên.

Khi mật độ dòng điện áp càng tăng, thì hiệu suất xử lý COD của nước thải giảm dần. Nguyên nhân là do ở mật độ dòng điện áp lớn, trên cực dương có phản ứng oxi hóa H_2O_2 và giải phóng O_2 theo phương trình:



Đồng thời trên cực âm cũng xảy ra phản ứng khử ion H^+ theo phương trình:



Phản ứng (6) và (7) làm giảm phản ứng (3), tức là các gốc tự do OH^* được tạo ra ít hơn, dẫn đến hiệu suất phân hủy các chất hữu cơ chứa trong nước thải giảm.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion Fe^{2+}

Thực nghiệm ở điều kiện: COD của mẫu nước thải = 1250mg/l; nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$; tại pH = 3; $i = 15 \text{ mA/cm}^2$. Thay đổi nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = (0,5 - 2) \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 5 và 6 cho thấy: Nồng độ của ion $[\text{Fe}^{2+}]$ ảnh hưởng rất lớn đến quá trình xử lý nước thải.

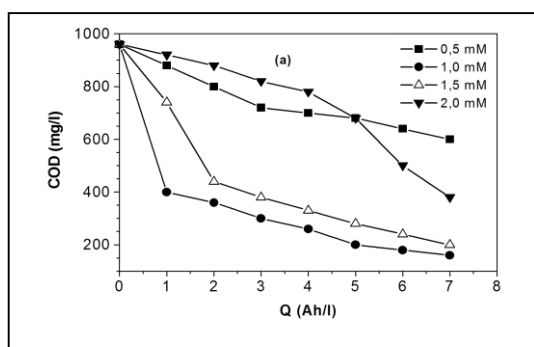
Khi tăng dần nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}]$ lên thì hiệu suất xử lý COD của nước thải cũng tăng lên và đạt giá trị cực đại khi nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Nguyên nhân là do khi nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}]$ còn nhỏ, bao nhiêu ion Fe^{2+} sinh ra đã phản ứng ngay với H_2O_2 sinh ra trên cực âm, để thực hiện phản ứng (3), sinh ra các gốc tự do OH^* , lúc này lượng các gốc tự do OH^* chưa nhiều, nên tốc độ oxi hóa các cơ chất chứa trong nước thải chưa cao, do đó, chỉ số COD của nước thải giảm chậm.

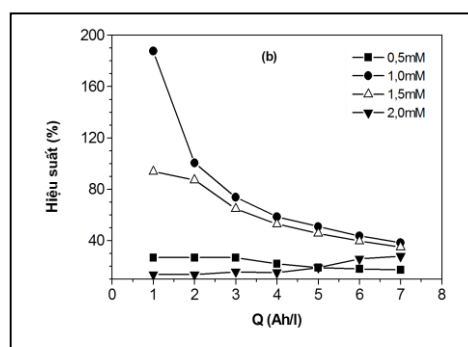
Nhưng khi nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$ đủ lớn, khi đó có bao nhiêu phân tử H_2O_2 sinh ra trên cực âm, đều tham gia phản ứng với các ion Fe^{2+} theo phương trình (3), lúc này nồng độ gốc tự do OH^* là lớn nhất, dẫn đến hiệu suất xử lý COD của nước thải là lớn nhất.

Khi càng tăng nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}]$ lên, thì hiệu suất xử lý COD của nước thải giảm dần. Nguyên nhân là do nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}]$ dư thừa tồn tại trong môi trường phản ứng, bị khử thành Fe trên điện cực âm, làm giảm hiệu suất của phản ứng (2) để sinh ra H_2O_2 để thực hiện phản ứng (3), dẫn đến nồng độ các gốc tự do OH^* giảm dần và hiệu suất xử lý COD của nước thải cũng giảm.

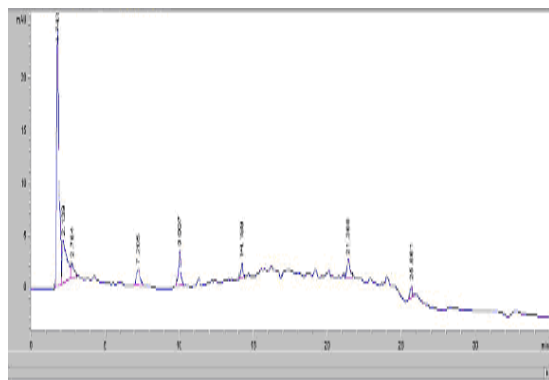
3.4. Nghiên cứu bằng sắc kí lỏng cao áp (HPLC)



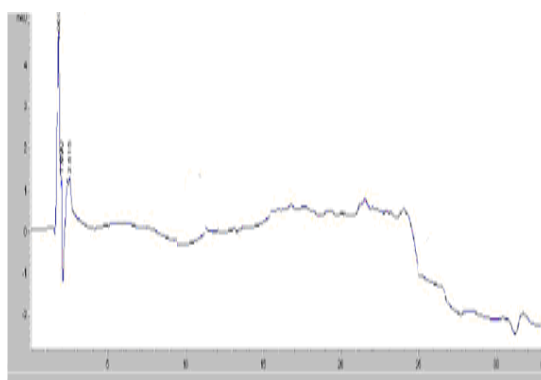
Hình 5. Xử lý COD của nước thải phụ thuộc vào nồng độ ion Fe^{2+}



Hình 6. Hiệu suất xử lý nước thải phụ thuộc vào nồng độ ion Fe^{2+}



Hình 7. Giản đồ phổ HPLC của mẫu nước thải trước khi xử lý bằng phương pháp Fenton điện hóa



Hình 8. Giản đồ phổ HPLC của mẫu nước thải sau khi xử lý bằng phương pháp Fenton điện hóa

Tiến hành phân tích mẫu nước thải, trước khi đem đi xử lý bằng phương pháp sắc kí lỏng cao áp HPLC (High Pressure Liquid Chromatography), được thể hiện trên hình 7 cho thấy: Trên giản đồ phổ xuất hiện 8 pic, tương ứng với 8 chất hữu cơ có mặt trong nước thải

cần phải xử lý, trong đó có 1 pic lớn có diện tích pic lên đến 258,5, ứng với chiều cao độ hấp thụ là 24,8 với thời gian lưu là 1,74 phút, còn 7 pic còn lại thì nhỏ hơn.

Điều đó chứng tỏ, trong mẫu nước thải bị ô nhiễm chứa chủ yếu bởi một hợp chất hữu cơ lignin.

Phân tích mẫu nước thải nhà máy sản xuất giấy sau khi xử lý, bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp (HPLC), với mật độ dòng điện áp là 15 mA/cm², trong thời gian 360 phút được thể hiện trên hình 8 cho thấy:

Trên giản đồ phổ thay đổi rất rõ rệt, pic lớn nhất đã giảm chiều cao hấp thụ từ 24,8 xuống chỉ còn 5,62, pic số 3 tăng chiều cao phổ hấp thụ từ 1,63 lên 2,02, chứng tỏ trong quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải, thì có những chất bị phân hủy và cũng có những chất mới được tạo thành. Các pic còn lại đều không thấy xuất hiện, chứng tỏ các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải đã bị oxi hóa gần như hoàn toàn thành CO₂ và H₂O và có thể chuyển thành một số hợp chất hữu cơ khác.

Sau 360 phút xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy, chỉ số COD chứa trong nước thải giảm từ 1250 mg/l, xuống chỉ còn 172,5 mg/l, đạt hiệu suất tới 86,2%.

Kết quả nghiên cứu, đã mở ra một hướng mới cho việc áp dụng phương pháp Fenton điện hóa, vào trong quá trình xử lý nước thải công nghiệp đạt kết quả cao, bảo vệ môi trường sống đang ngày càng bị ô nhiễm, bởi các chất thải độc hại.

4. Kết luận

Sử dụng phương pháp Fenton điện hóa để xử lý mẫu nước thải, đã xác định được các điều kiện tối ưu như: pH = 3; mật độ dòng điện áp $i = 15 \text{ mA/cm}^2$; nồng độ ion $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Bằng phương pháp HPLC, đã xác định được 8 hợp chất hữu cơ chứa trong mẫu nước thải cần xử lý. Sau khoảng thời gian 360 phút xử lý mẫu nước thải bằng phương pháp Fenton điện hóa, các hợp chất hữu cơ chứa trong nước thải đều giảm. Chỉ số COD chứa trong mẫu nước thải chỉ còn 172,5 mg/l, đạt hiệu suất 86,2%.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng vào thực tiễn các quá trình công nghệ sản xuất.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Alfaro, M. A. Q.; Ferro, S.; Martinez - Huitle, C. A.; Yong, Y. M., *Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment*, J. Braz. Chem. Soc., 17(2), 227-236, (2006).
- [2]. Enric Brillas, Juan Casado, *Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment*. Chemosphere 47, 241-248, (2002).
- [3]. Kraft, A., *Electrochemische Verfahren zur Wasserbehandlung*, Vom Wasser, 102 (3), S. 3-40, (2004).
- [4]. Michael Röper, *Homogene Katalyse in der chemischen Industrie*, In: Chemie in unserer Zeit, Jg. 40, Heft 2, S. 126-135, (2006).
- [5]. Tröster, L.; Chäfer, L.; Fryda, M.; Matthée, T., *Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem electrodes*, Water Science and Technology, 49(4), 207-212, (2002).
- [6]. Lê Văn Huỳnh, *Nghiên cứu xử lý nước thải ngâm tre nứa bằng H₂O₂ dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$* , Tạp chí Hoá học, Tập 50(4), Tr. 471-475, (2012).
- [7]. Lê Văn Huỳnh, Nguyễn Văn Xuyên, Nguyễn Minh Tuyền, *Nghiên cứu sự tạo thành và phân hủy gốc tự do HO*, xác định hằng số tốc độ oxi hoá Indigocarmin (Ind) bằng phương pháp dùng các chất ức chế (In) trong hệ: H₂O - Co²⁺ - Axetylaxeton (Acac) - Ind - In - H₂O₂* Tạp chí Khoa học & Công nghệ các trường Đại học kỹ thuật, Số 85, Tr. 126-131, (2011).
- [8]. Lê Văn Huỳnh, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Đại học Bách khoa Hà Nội, (2012).

Nghiên cứu biến tính TiO_2 với kim loại Ce và Fe bằng phương pháp Sol-Gel

Study on doping TiO_2 with Ce and Fe by sol-gel method

Nguyễn Thị Đào

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,

daocnh@gmail.com

Tóm tắt

Biến tính kim loại TiO_2 với kim loại Ce và Fe đã được nhóm nghiên cứu tổng hợp thành công. Nghiên cứu tính chất bằng các phương pháp đo trắc quang (UV-Vis), hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ Raman xác định khả năng xúc tác quang của vật sau biến tính. Vật liệu $Ce-TiO_2$, $Fe-TiO_2$ và $Ce-Fe-TiO_2$ với năng lượng vùng cấm lần lượt là $E_1 = 2,46$ eV, $E_2 = 2,78$ eV và $E_3 = 2,28$ eV có khả năng ứng dụng xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Từ khóa: Biến tính kim loại, TiO_2 , xúc tác quang.

Abstract

Doped TiO_2 with metal metallic Ce and Fe was successfully synthesized. The material's characteristics were identified using UV-Vis photometry, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy method to determine the photocatalytic ability of the material after modification. $Ce-TiO_2$, $Fe-TiO_2$ and $Ce-Fe-TiO_2$ with energy-restricted areas $E_1 = 2,46$ eV, $E_2 = 2,78$ eV and $E_3 = 2,28$ eV respectively, have the application potential for catalysis under the visible light.

Keywords: Doped metal, TiO_2 , photocatalysis.

1. Mở đầu

Chất quang xúc tác TiO_2 này được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý môi trường như diệt khuẩn, phân hủy các chất hữu cơ độc hại, xử lý nước, không khí,... Tuy nhiên một yếu tố làm hạn chế phần nào ứng dụng của chất quang xúc tác này là nó chỉ hoạt động hiệu quả dưới sự chiếu sáng của tia tử ngoại (UV). Vì vậy người ta luôn mong muốn tận dụng nguồn năng lượng tự nhiên để xử lý môi trường, khắc phục hạn chế của các vật liệu quang hoá chỉ sử dụng đèn UV. Và do đó các loại vật liệu xúc tác quang hoá mới đã được đề xuất. Một giải pháp là biến tính TiO_2 bằng cách thay thế vào mạng lưới ion Ti trong tinh thể TiO_2 với các kim loại như Ce, Fe và phi kim như nitơ, lưu huỳnh theo đó làm tăng tính chất nhạy quang và hoạt tính xúc tác với ánh sáng nhìn thấy [6, 11].

Biến tính (doping) các xúc tác quang với các ion kim loại (ví dụ Cr^{3+} , Fe^{3+} , ...), những ion này tạo ra những mức năng lượng trong vùng cấm của xúc tác và dẫn đến vùng hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng phổ khả kiến [4, 12, 13]. Người ta giả thiết rằng sự kích thích quang của các tạp chất này có thể dẫn đến sự hình thành các hạt tải điện tự do khơi mào các quá trình hóa học trên bề mặt. Tuy nhiên, hiệu suất của các hệ này trong vùng ánh sáng nhìn thấy phụ thuộc nhiều vào phương pháp tổng hợp được sử dụng. Trong một số trường hợp, những xúc tác biến tính này không có hoạt tính trong vùng ánh sáng nhìn thấy và hoạt tính thấp hơn trong vùng tử ngoại so với những xúc tác không biến tính, vì tốc độ quá trình tái hợp của các hạt tải điện thông qua các mức năng lượng của ion kim loại [2, 9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano TiO_2 biến tính (doping) kim loại bằng Ce, Fe, bằng phương pháp sol-gel.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất: xanh metylen (MB), $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 5H_2O$, $Ti(OC_4H_9)_4$ (TBOT), TiO_2 (P25), etanol (C_2H_5OH).

2.2. Dụng cụ, thiết bị

Pipet các loại, cốc các loại, máy khuấy cơ, máy khuấy từ, tủ sấy, lò nung, cân điện tử, lò phản ứng, máy đo quang,...

2.3. Phương pháp tổng hợp biến tính

Cho 40ml TBOT vào 80 ml etanol khuấy đều được dung dịch trong suốt, cho từ từ từng giọt $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ đã hòa tan với nước cất. Hàm lượng $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ đưa vào hỗn hợp theo tỷ lệ $T_i : C_e = 100 : 1$ (1% về số mol), khuấy mạnh dung dịch sau đó điều chỉnh pH của dung dịch bằng dd NH_3 25% đến pH= 9, thêm 1ml nước để thúc đẩy quá trình thủy phân thu được dung dịch sol đồng nhất. Để khô sol ở điều kiện thường rồi sấy ở 400°C ở 3 giờ để bay hơi hết phần hữu cơ, thu được chất rắn sau đó đem nung chất rắn ở 550°C trong 4 giờ, thu được sản phẩm. Sản phẩm thu được có màu vàng của Ce.

Quy trình tổng hợp vật liệu Fe-TiO_2 và vật liệu Fe-Ce-TiO_2 cũng tương tự như quy trình tổng hợp vật liệu Ce-TiO_2 , tương tự về cách thức tiến hành và tỉ lệ phần mol đều là 1% về số mol với dung dịch FeCl_3 .

2.4. Phương pháp xác định

- Hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu vật liệu được ghi trên máy JSM-5300 LV của hãng Jeol (Nhật Bản) Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam [5].

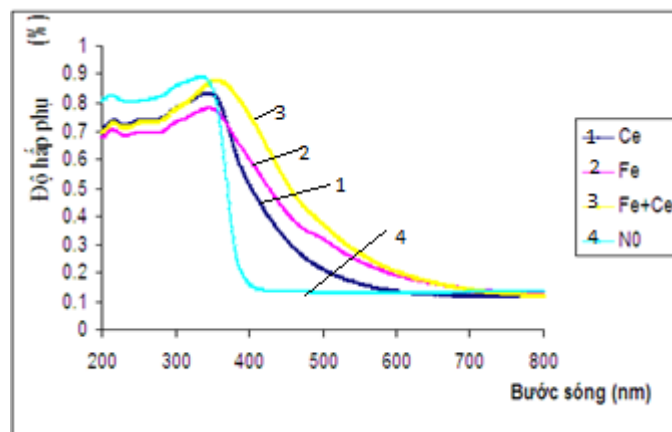
- Các giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu được ghi tại Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội [4, 6, 7].

- Các kết quả phổ Raman của các mẫu vật liệu được đo tại Khoa Vật lý - Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội [4, 6, 7].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-VIS rắn)

Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến của TiO_2 và các mẫu biến tính kim loại được biểu diễn trên hình 1 như sau:



Hình 1. Phổ UV-VIS rắn của các TiO_2 biến tính kim loại

Qua phổ trên ta có thể thấy các mẫu vật liệu biến tính kim loại đều có khả năng hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến cao hơn so với mẫu không biến tính N_0 , sự có mặt của các ion kim loại trong mạng tinh thể TiO_2 đã gây nên sự dịch chuyển phổ hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng nhìn thấy, ở pic hấp thụ cực đại của TiO_2 ở 365 nm ta nhận thấy có sự dịch chuyển về vùng bước sóng dài của các mẫu biến tính so với mẫu không biến tính, ở vùng hấp thụ bước sóng 400 nm thì độ hấp thụ của vật liệu TiO_2 (HQ) chỉ còn khoảng 10% trong khi các mẫu biến tính kim loại có độ hấp thụ rất cao 60%, 70% và 80% như hình trên. Qua phổ trên cũng nhận thấy mẫu biến tính hỗn hợp (Fe+Ce) là có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tốt, điều này có thể dẫn đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu sẽ được cải thiện so với

mẫu TiO_2 không biến tính. Tính bước sóng hấp thụ, năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu, các kết quả được trình bày ở bảng 1.

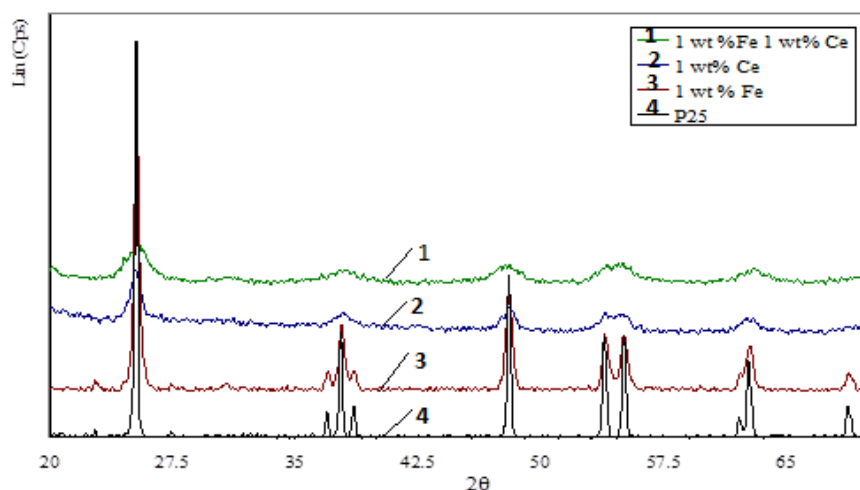
Bảng 1. Bước sóng hấp thụ và năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu xúc tác [1, 3]

STT	Mẫu vật liệu	λ_{th} (nm)	E_{gh} (eV)
1	N_0	390	3,28
2	Fe-TiO_2	460	2,78
3	Ce-TiO_2	520	2,46
4	$(\text{Ce+Fe})\text{-TiO}_2$	560	2,28

Sự giảm năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu biến tính có thể giải thích được như sau: khi biến tính các mẫu vật liệu TiO_2 bằng các kim loại như Fe và Ce có thể hình thành các liên kết mới trong mạng tinh thể như Ti-O-Ce hay Ti-O-Fe , làm giảm năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu và điều này dẫn đến hiện tượng pic hấp thụ cực đại chuyển dịch sang vùng ánh sáng nhìn thấy.

3.2. Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD)

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu được thể hiện trên hình sau:



Hình 2. Phổ XRD của $(\text{Fe+Ce})\text{-TiO}_2$, Ce-TiO_2 , Fe-TiO_2 , TiO_2 (P25)

Kết quả cho thấy các nhóm pic đặc trưng của TiO_2 đều xuất hiện ở $2\theta = 25, 37, 48, \dots$ và không xuất hiện các pic lạ chứng tỏ không có pha lạ hình thành.

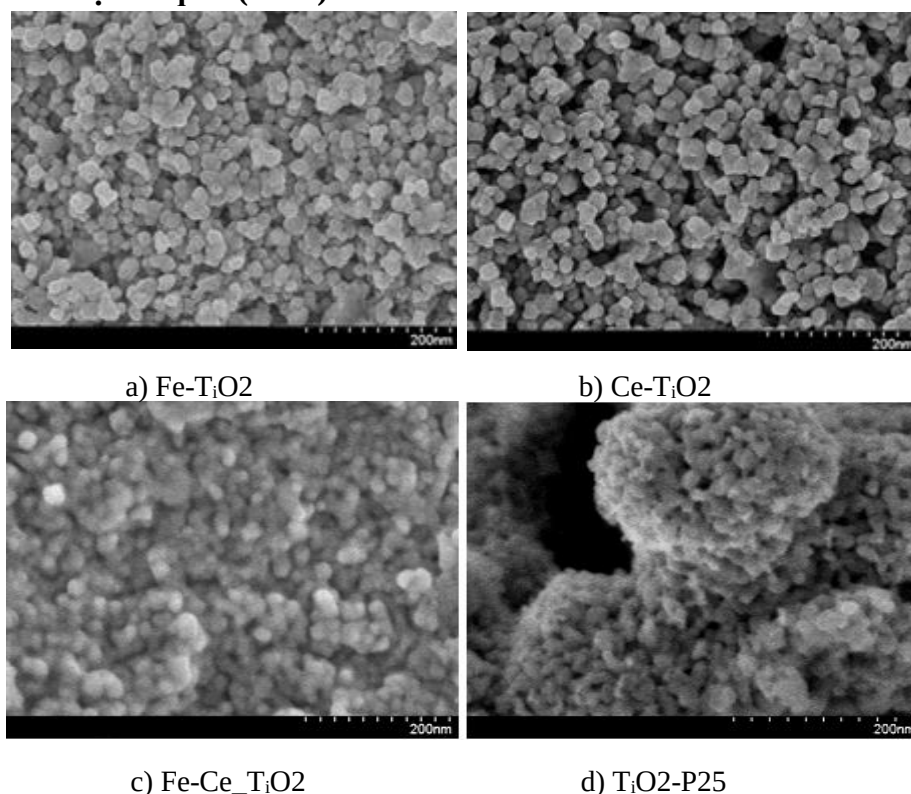
Khi biến tính vật liệu TiO_2 với Fe thì không thấy xuất hiện pha lạ. Điều này có thể giả thuyết là do sự có mặt của Fe trong mạng tinh thể của TiO_2 , do ion Ti^{2+} và Fe^{3+} có bán kính tương đồng nên việc thay thế Fe^{3+} vào Ti^{2+} là khá dễ dàng.

Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy khi biến tính Ce vào mạng tinh thể TiO_2 làm cho đường nền bị biến đổi, có thể sự biến đổi này là do sự có mặt của Ce trong mạng tinh thể TiO_2 nhưng do bán kính của ion Ti^{4+} và Ce^{4+} là khác nhau và làm cho cấu trúc mạng tinh thể thay đổi điều này dẫn đến sự khác biệt về đường nền của vật liệu Ce-TiO_2 so với phổ chuẩn của TiO_2 (SG).

Giống như mẫu vật liệu TiO_2 biến tính Ce khi biến tính TiO_2 bằng hỗn hợp Fe và Ce cũng làm cho đường nền thay đổi, điều này là có thể do sự có mặt của Fe và Ce mạng tinh thể TiO_2 làm mạng tinh thể của TiO_2 biến đổi.

Từ đó có thể cho rằng hầu hết các nguyên tử Fe tạo được liên kết trong mạng với TiO_2 (liên kết Ti-O-Fe) đối với xúc tác Fe-TiO_2 , và pha CeO_2 đối với xúc tác $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ có hàm lượng tương đối nhỏ.

3.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



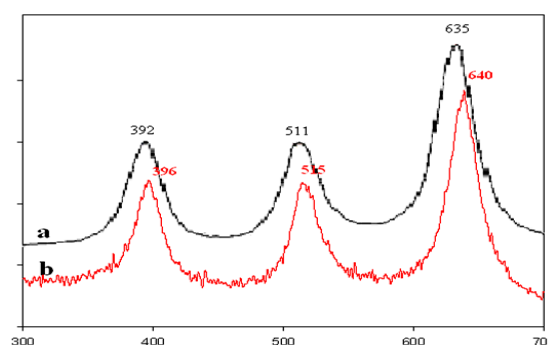
Hình 3. Ảnh SEM của xúc tác - biến tính kim loại

Qua ảnh SEM trên ta thấy các mẫu vật liệu biến tính kim loại theo phương pháp SG có kích thước tương đối đồng đều, kích thước hạt của vật liệu Fe-TiO₂, Ce-TiO₂, Fe-Ce-TiO₂ và SG rất nhỏ khoảng 20 nm. Kích thước hạt càng nhỏ sẽ làm tăng diện tích bề mặt riêng và do đó làm tăng khả năng xúc tác của hạt nano TiO₂.

3.4. Phổ tán xạ Raman

Đặc trưng vật liệu Ce-TiO₂ bằng phương pháp phân tích Raman được chỉ ra trong hình 4 sau đây:

Kết quả phổ Raman của vật liệu Ce-TiO₂ so với phổ TiO₂ có sự dịch chuyển các pic đặc trưng T_i trong mạng. Vật liệu Ce-TiO₂ có các pic tại 396, 515, 640 cm⁻¹ so với các pic 392, 511, 635 cm⁻¹ của TiO₂ (P25), tương ứng có sự dịch chuyển về phía vùng số sóng lớn hơn. Điều này có thể giải thích, một phần Ce tạo liên kết Ce-O-Ti trong mạng tinh thể anatase, chính vì thế xúc tác có tính chất khác hoàn toàn so với việc trộn cơ học Ce, TiO₂ thông thường.



Hình 4. Phổ Raman của P25 (a) và Ce-TiO₂ (b)

4. Kết luận

Bằng phương pháp sol-gel đã tổng hợp được vật liệu quang xúc tác nano TiO₂ biến tính các kim loại Ce-TiO₂, Fe-TiO₂ và Ce-Fe-TiO₂ với năng lượng vùng cấm là E = 2,46 eV, E = 2,78 eV và E = 2,28 eV. Kết quả cho thấy biến tính hỗn hợp Fe-Ce-TiO₂ cho kết quả tốt nhất tạo được xúc tác có năng lượng vùng cấm bé nhất và vì vậy có hoạt tính xúc tác cao nhất dưới ánh sáng vùng nhìn thấy.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Nguyễn Đình Huệ, Nguyễn Thị Thu, *Động học và xúc tác*, NXB Khoa học và Kỹ thuật 1999.
- [2]. Nguyễn Hữu Phú, *Vật liệu vô cơ mao quản trong hấp phụ và xúc tác*, NXB Khoa học và Kỹ thuật 1999.
- [3]. Nguyễn Hữu Phú, *Hóa lý và hóa keo*, NXB Khoa học và Kỹ thuật 2003.
- [4]. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà, *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, NXB Giáo Dục 1999.
- [5]. Mặc Văn Từ, *Phân tích hóa lí*, NXB Khoa học và Kỹ thuật 1995.
- [6]. Võ Vọng, *Hiện vi điện tử một công cụ của khoa học hiện đại*, Viện khoa học Việt Nam, 1993.
- [7]. Hồ Viết Quý, *Các phương pháp phân tích công cụ trong hóa học hiện đại*, NXB ĐHSP, 2007.
- [8]. Nguyen Dinh Tuyen, Tran Dinh Toai, Le Thi Thoa, Nguyen The Anh, Nguyen Van Hoang, Nguyen Thi Thien Kieu, Do Trung Sy, *Photodegradation of the herbicide 2,4 dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline Fe-TiO₂*, International Scientific Conference Chemistry for Development and Integration, Proceedings, Hanoi 9-2008, p.948-953.
- [9]. O. Legrini et al. [37] Nguyen Dinh Tuyen, Vu Anh Tuan, Nguyen The Anh, Nguyen Ngoc Tung, *Preparation and characterization of CeO₂-TiO₂ mixed nano-oxides by reverse microemulsion and their photocatalytic properties in the oxidation of 4-nitrophenol (4-NP)*, Proceedings of Second International Workshop on Nanotechnology and Application- IWNA Vung Tau, November 12-14, p. 407-410, 2009.
- [10]. A. L. Linsebigler et al. *Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms, and selected results*. Chem. Rev., Vol.95, 1995, pp. 735-58.
- [11]. Nguyen Dinh Tuyen, *Synthesize of modified nanoparticles TiO₂ and their photocatalytic properties under visible light*, Journal of Science and Technology, 3A, p.97-102. 2007.
- [12]. Nguyen Dinh Tuyen and Nguyen Quoc Tuan, *Novel nano - structured materials: synthesis and application*, International Journal of Nanotechnology (IJNT), Vol 8. Issue 3/4/5, 2011, p. 255-267, ISSN (Online): 1741-8151 - ISSN (Print): 1475-7435.
- [13]. Sambandam Anandan, Minjoong Yoon*. *Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂- Supported Y-zeolites*.
- [14]. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Ito, K. Asahi, *Band gap narrowing of Titanium dioxide by sulfur doping*, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 454-456.
- [15]. Xie Quan*, Xu Zhao, Shuo Chen, Huimin Zhao, Jingwen Chen, Yazhi Zhao, *Enhancement of p, p' - DDT photodegradation on soil surfaces using TiO₂ induced by UV- light*.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại Cu, Pb, Zn, Cd trong nước thải bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa

Study on adsorption capacity of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in wastewater using fabricated material from sawdust

Đinh Thị Thúy Hằng¹,
Phạm Thị Tuyết², Nguyễn Thị Xoan³

¹Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,
dinhthuyhanghp@vimaru.edu.vn

²Công ty TNHH Coats Phong Phú

³Công ty TNHH Fuji Xerox Hải Phòng

Tóm tắt

Đề tài tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ mùn cưa và đánh giá khả năng hấp phụ các kim loại nặng Cu, Pb, Zn, Cd trong mẫu nước thải. Các kết quả khảo sát cho thấy vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa có thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với Cu, Pb, Zn, Cd dao động trong khoảng 20 - 30 phút; khoảng pH hấp phụ tối ưu dao động trong khoảng 4,5 - 5,5; tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đạt 79,37 mgCu/g; 28,01 mgPb/g; 83,33 mgZn/g; 32,57 mgCd/g. Vật liệu sau quá trình sử dụng được giải hấp bằng 400 - 500 mL axit HNO₃ 0,2M cho 4,7 g vật liệu.

Từ khóa: Mùn cưa, khả năng hấp phụ, kim loại nặng.

Abstract

The research succeeded in fabricating adsorption material using sawdust and then assessing its adsorption capacity towards heavy metals including Cu, Pb, Zn, Cd in wastewater. The results revealed that the adsorption balance duration for Cu, Pb, Zn, Cd ranged from 20 - 30 minutes at optimum pH at 4.5 - 5.5; The maximum adsorption load of such material were investigated to be 79.37 mgCu/g; 28.01 mgPb/g; 83.33 mgZn/g; 32.57 mgCd/g. Fabricated material after use was totally desorbed with 400 - 500 mL of HNO₃ solution (0.2M) for 4.7 g material.

Keywords: Sawdust, adsorption capacity, heavy metals.

1. Mở đầu

Hiện nay, loại bỏ kim loại nặng, phẩm nhuộm trong nước là một vấn đề chính trong xử lý môi trường bởi vì tính độc hại của chúng ngay cả khi ở nồng độ thấp [1, 3]. Nguồn phát sinh những chất ô nhiễm này là từ các quá trình sản xuất công nghiệp, ví dụ khai mỏ, công nghiệp dệt, sản xuất sơn, thuốc nhuộm [2],... Do vậy việc tìm kiếm và nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ có khả năng xử lý các ion kim loại gây ô nhiễm nước là rất cần thiết. Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng của vật liệu chế tạo từ nguồn nguyên liệu tự nhiên, phổ biến và rẻ tiền là mùn cưa.

2. Thực nghiệm

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu được lựa chọn là mẫu nước thải có hàm lượng kim loại nặng cao. Vật liệu hấp phụ được lựa chọn nghiên cứu được chế tạo từ mùn cưa.

2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ (VLHP) từ mùn cưa

Nguyên liệu mùn cưa lấy về cắt nhỏ và rây lấy cỡ hạt phù hợp.

Mùn cưa được hoạt hóa bằng cách ngâm và khuấy trong dung dịch HNO₃ 10% trong 2 giờ, rửa lại vật liệu bằng nước sạch rồi đem phơi khô. Tiếp theo đem sấy ở nhiệt độ 105°C trong 2 giờ và tiếp tục sấy khô ở 70°C trong 10 giờ để tránh phá vỡ cấu trúc xốp trong vật liệu.

2.3. Khảo sát một số thông số hoá lý cơ bản của VLHP

Để nghiên cứu các đặc tính hóa lý cơ bản của vật liệu, nhóm tác giả sử dụng các dụng cụ thí nghiệm như ống đong, bình định mức, pipet, cốc thủy tinh,... (Schott Duran - Đức), cân phân tích (Sartorius - Đức), tủ sấy (Binder - Đức).

Quy trình thực hiện theo các bước sau:

- Cân một lượng xác định vật liệu chế tạo được, ghi lại khối lượng đã cân (m_d);
- Chuyển sang ống đong và ghi lại thể tích của lượng VLHP này (V_d), bổ sung thêm nước cất vào ống đong, để trong thời gian tương đương 12 giờ;
- Gạn hết nước cất còn dư, để cho vật liệu ráo nước (không sấy hoặc phơi khô) trong khoảng 12 giờ, tiến hành xác định lại thể tích (V_s) và khối lượng (m_s) của VLHP sau khi tương đương;
- Tiến hành tính toán các thông số theo các công thức đã nói trên.

2.4. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu

Chuẩn bị mẫu thử có hàm lượng Cu là 102,3 mg/L, hàm lượng Pb là 89,06 mg/L, hàm lượng Zn là 95,59 mg/L, hàm lượng Cd là 88,14 mg/L;

Tiến hành thử nghiệm:

- Chuẩn bị 10 bình tam giác thể tích 1000 mL, đánh số từ 1 đến 10: cân 0,5 g vật liệu cho vào mỗi bình và cho 250 đến 500 mL mẫu thử.

- Khuấy trộn vật liệu hấp phụ trong bình chứa mẫu bằng máy lắc trong các khoảng thời gian 1 phút, 2 phút, 3 phút, 5 phút, 10 phút, 20 phút, 30 phút, 40 phút, 50 phút và 60 phút. Sau đó, lọc dung dịch qua giấy lọc và ký hiệu mẫu lần lượt là Cf₁, Cf₂, Cf₃, Cf₄, Cf₅, Cf₆, Cf₇, Cf₈, Cf₉, Cf₁₀.

- Lọc mẫu bằng giấy lọc và đo nồng độ kim loại trong dịch lọc bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, tính tải trọng hấp phụ q (mg/g) đối với từng nguyên tố. Lập biểu đồ mối quan hệ giữa thời gian và tải trọng hấp phụ q, chọn thời gian cân bằng hấp phụ đối với từng nguyên tố.

- Hàm lượng kim loại trong mẫu được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. Các mẫu được thử nghiệm trên thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AAnalyst 700 - Perkin Elmer (Mỹ).

- Khảo sát khoảng pH tối ưu để hấp phụ kim loại nặng: điều chỉnh pH của mẫu thử trước khi tiến hành các thí nghiệm bằng NaOH 0,1N hoặc HNO₃ 0,2% về các khoảng giá trị pH= 3,0; pH= 3,5; pH= 4,5; pH= 5,0; pH= 5,5; pH= 6,5. Khuấy trộn mẫu bằng máy lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ như đã khảo sát ở phần trên.

Tính tải trọng hấp phụ và lập biểu đồ quan hệ giữa pH và tải trọng hấp phụ q. Chọn vùng pH hấp phụ tối ưu.

2.5. Khảo sát khả năng tải trọng hấp phụ cực đại và xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

- Xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (sử dụng thời gian cân bằng hấp phụ và khoảng pH tối ưu đã khảo sát): Chuẩn bị 10 cốc thủy tinh; cân 0,5g vật liệu vào mỗi cốc; đánh số từ 1 đến 10. Chuẩn bị loạt mẫu thử ở các nồng độ Ci₁ đến Ci₁₀ khác nhau đối với từng nguyên tố. Điều chỉnh pH của các mẫu thử đến pH tối ưu, khuấy trộn vật liệu hấp phụ trong mẫu nước thải trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ đã khảo sát.

- Xác định nồng độ dung dịch sau hấp phụ (Cf₁ đến Cf₁₀), tính tải trọng hấp phụ q. Lập đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa Cf/q và Cf. Xác định phương trình dạng $y = ax + b$. Khi đó $q_{\max} = 1/a$.

2.6. Khảo sát khả năng hấp phụ Cu, Pb, Zn, Cd trong nước thải bằng phương pháp hấp phụ động trên cột

Chuẩn bị cột hấp phụ:

Chuẩn bị cột hấp phụ bằng ống nhựa PVC có chiều dài 30cm, đường kính trong 23mm và một số dụng cụ phụ trợ khác như: Chai nhựa để chứa đựng nước thải, cốc đựng, giá

treo,... Nhồi vật liệu hấp phụ vào cột với chiều dài 20 cm có màn chắn bằng vải màn ở phía dưới vật liệu. Trước khi dội mẫu nước thải qua cột để khảo sát khả năng hấp phụ động của vật liệu trên cột, tiến hành rửa cột 2 lần bằng nước cất 2 lần cho vật liệu thấm đều nước.

Tiến hành thử nghiệm:

Chuẩn bị các mẫu thử có hàm lượng kim loại Cu, Pb, Zn, Cd ban đầu (C_0) lần lượt là 8,346 mg/L; 8,314 mg/L; 10,47 mg/L; 4,942 mg/L. Điều chỉnh pH của mẫu thử đến giá trị pH tối ưu đã khảo sát.

Tiến hành dội từng bed-volume (83 mL) mẫu thử có nồng độ kim loại ban đầu C_0 qua 4 cột với tốc độ 2 mL/phút. Chuẩn bị các cốc thủy tinh thể tích 250 mL để chứa mẫu sau khi hấp phụ. Cứ được 10 bed-volume tiến hành phân tích mẫu một lần để xác định hàm lượng kim loại trong dung dịch sau hấp phụ. Lặp lại thao tác này đến khi nồng độ kim loại trong dung dịch sau hấp phụ đạt ngưỡng cho phép đối với từng kim loại theo Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

2.7. Nghiên cứu khả năng giải hấp và thu hồi kim loại từ VLHP

Tiến hành giải hấp vật liệu và thu hồi các kim loại Cu, Pb, Zn, Cd từ cột vật liệu bằng cách dội dung dịch HNO_3 nồng độ 0,2 M qua cột với tốc độ 2 mL/phút. Chuẩn bị các cốc thủy tinh thể tích 250 mL để chứa dung dịch sau rửa giải. Cứ dội 1 bed-volume dung dịch rửa giải thì tiến hành phân tích mẫu một lần. Lặp lại thao tác đến khi nồng độ kim loại còn lại trong dung dịch sau rửa giải bằng 0.

2.8. Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu đối với mẫu thực

Chuẩn bị cột hấp phụ giống như các thao tác mô tả trong phần trên.

Chuẩn bị mẫu thực là mẫu nước thải trước hệ thống xử lý của Công ty cổ phần Thương mại Hải Đăng. Mẫu nước thải được lọc các chất lơ lửng, điều chỉnh pH về khoảng pH tối ưu đã khảo sát đối với từng nguyên tố và từng vật liệu và được xác định hàm lượng kim loại nặng trước khi dội qua cột.

Tiến hành dội từng bed-volume qua cột và phân tích xác định hàm lượng kim loại trong dung dịch sau hấp phụ. Lặp lại thao tác đến khi hàm lượng kim loại trong dung dịch sau hấp phụ đạt giới hạn cho phép theo Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia về Nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả xác định một số thông số vật lý cơ bản của vật liệu hấp phụ

Kết quả đo đạc và tính toán các thông số vật lý cơ bản của mùn cưa được thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát một số thông số vật lý cơ bản của mùn cưa

Khối lượng riêng khô ρ_d (g/cm ³)	Khối lượng riêng ướt ρ_s (g/cm ³)	Thể tích trương nở V_s (cm ³)	Hệ số trương nở DI	Tỷ số trương nở Q	Khả năng hấp phụ dung môi VAS
0,177	0,407	1,0	5,655	2,299	1,299

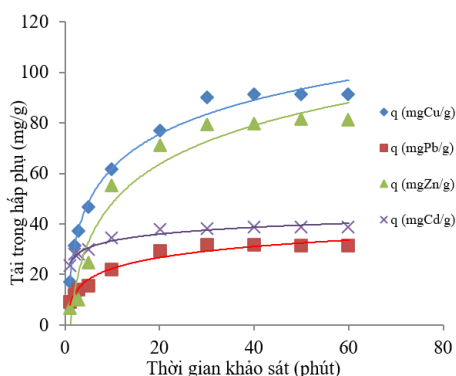
3.2. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa được thể hiện trong hình 3.1.

Nhận xét:

Khi thời gian khuấy trộn vật liệu hấp phụ tăng lên, số lượng các ion kim loại đi sâu vào các mao quản của vật liệu hấp phụ sẽ nhiều lên, dẫn tới tải trọng hấp phụ tăng lên. Khi đã đạt cân bằng hấp phụ, vật liệu hấp phụ đã bão hòa khả năng hấp phụ thì kéo dài thời gian khuấy cũng không làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

Từ biểu đồ trên nhận thấy, khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa đạt trạng thái bão hòa đối với nguyên tố Cu sau khoảng thời gian 30 phút, nguyên tố Pb là 30 phút, nguyên tố Zn là khoảng 30 phút và nguyên tố Cd là khoảng 20 phút.



Hình 3.1. Biểu đồ biểu diễn thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa đối với nguyên tố Cu, Pb, Zn, Cd

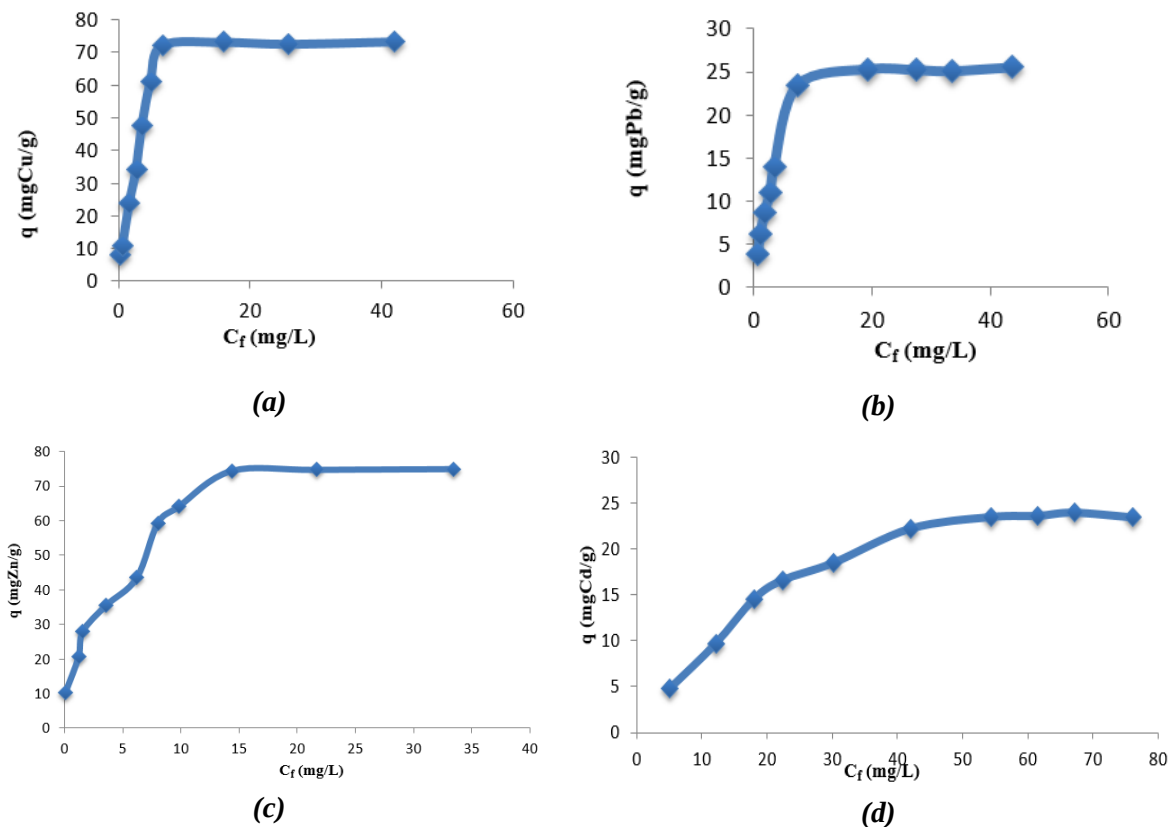
3.3. Kết quả khảo sát vùng pH hấp phụ tối ưu của vật liệu

Khảo sát vùng pH hấp phụ tối ưu được tiến hành tại nồng độ mẫu thử ban đầu của Cu là 102,3 mg/L; của Pb là 89,96 mg/L, của Zn là 95,59 mg/L; của Cd là 88,14 mg/L tại thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với từng nguyên tố đã khảo sát ở phần trên. Khảo sát sự ảnh hưởng của pH tại các giá trị pH= 3,0; pH= 3,5; pH= 4,5; pH= 5,0; pH= 5,5; pH= 6,5.

Trong môi trường pH thấp, cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đều tích điện dương làm xuất hiện lực đẩy tĩnh điện, mặt khác, do nồng độ H^+ quá cao, dẫn tới sự cạnh tranh hấp phụ giữa H^+ và các ion kim loại nặng, làm giảm hiệu suất hấp phụ. Tuy nhiên, khi pH tăng cao thì các ion kim loại nặng sẽ bị kết tủa dưới dạng hydroxit, làm giảm khả năng hấp phụ.

Kết quả khảo sát cho thấy đối với vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa: khoảng pH hấp phụ tối ưu đối với Cu, Pb, Zn, Cd là 4,5 - 5,5.

3.4. Kết quả xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 3.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa đối với nguyên tố Cu (a), Pb (b), Zn (c), Cd (d)

Dựa trên kết quả xác định tải trọng hấp phụ Cu, Pb, Zn, Cd của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa, xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đối với từng nguyên tố Cu, Pb, Zn, Cd.

Kết quả khảo sát cho thấy tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa đạt 79,37 mgCu/g; 28,01 mgPb/g; 83,33 mgZn/g; 32,57 mgCd/g.

Các kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa cho khả năng hấp phụ các kim loại theo thứ tự ưu tiên giảm dần như sau: Zn, Cu, Cd, Pb. Trong thực tế, sự ảnh hưởng của các kim loại khác cùng có mặt trong nước thải có thể dẫn tới khả năng hấp phụ của vật liệu với các kim loại đang nghiên cứu bị giảm đi.

Trong một số nghiên cứu khác của nhóm tác giả về khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu chế tạo từ bã mía và bèo tây, tải trọng hấp phụ cực đại của mùn cưa cao hơn bã mía từ 1,1 đến 1,3 lần nhưng thấp hơn của bèo tây từ 1,2 đến 1,4 lần.

3.5. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp và thu hồi kim loại

Nghiên cứu khả năng giải hấp và thu hồi các kim loại Cu, Pb, Zn, Cd từ các cột vật liệu bằng cách dội từng thể tích tương ứng với 1 bed-volume dung dịch HNO₃ nồng độ 0,2M qua cột với tốc độ 2 mL/phút.

Nhận thấy:

- Vật liệu có khả năng được giải hấp bằng dung dịch axit HNO₃ nồng độ 0,2M để thu hồi các kim loại từ VLHP sau khi cột vật liệu đã hấp phụ bão hòa;
- Lượng dung dịch giải hấp cho từng loại vật liệu dao động trung bình khoảng 400 - 500 mL để giải hấp hết kim loại cho khoảng 4,7 g VLHP chế tạo từ mùn cưa.

3.6. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu đối với mẫu thực

Chuẩn bị mẫu thực là mẫu nước thải trước hệ thống xử lý của Công ty Cổ phần thương mại Hải Đăng. Mẫu nước thải được lọc các chất lơ lửng, điều chỉnh pH về khoảng pH tối ưu đã khảo sát đối với từng nguyên tố và từng vật liệu và được xác định hàm lượng kim loại nặng trước khi dội qua cột. Tiến hành dội từng bed - volume qua cột và phân tích xác định hàm lượng kim loại trong dung dịch sau hấp phụ.

Đánh giá khả năng hấp phụ kim loại trong nước thải bằng phương pháp hấp phụ động trên cột với lưu lượng mẫu là 2 mL/phút.

Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong mẫu nước thải của công ty cổ phần thương mại Hải Đăng như sau:

Hàm lượng nguyên tố Cu: 7,243 mg/L;

Hàm lượng nguyên tố Pb: 15,86 mg/L;

Hàm lượng nguyên tố Zn: 8,658 mg/L;

Hàm lượng nguyên tố Cd: 6,892 mg/L.

Kết quả khảo sát như sau:

Vật liệu có khả năng hấp phụ được nhiều bed-volume đối với nguyên tố Zn và Cu, nhiều nhất là đối với nguyên tố Cu (150 bed - volume).

Đối với nguyên tố Cd và Pb, vật liệu hấp phụ được ít số bed-volume hơn do 2 nguyên nhân: thứ nhất là vật liệu không ưu tiên hấp phụ với hai nguyên tố này; thứ hai là giới hạn cho phép của nước thải sau khi xử lý đối với hai nguyên tố này nghiêm ngặt hơn.

4. Kết luận

Trong thời gian nghiên cứu, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát được các thông số vật lý cơ bản của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa. Đồng thời đề tài đã xác định được các thông số tối ưu để tiến hành quá trình hấp phụ xử lý nước thải có nồng độ kim loại cao. Cụ thể như sau:

- Đã xác định được một số thông số vật lý cơ bản: thể tích trương nở, hệ số trương nở, tỷ số trương nở, khả năng hấp phụ dung môi của các vật liệu đã chế tạo.

- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với Cu, Pb, Zn là 30 phút, Cd là 20 phút; khoảng pH hấp phụ tối ưu đối với Cu, Pb, Zn, Cd là 4,5 - 5,5. Tải trọng hấp phụ cực đại đạt 79,37 mgCu/g; 28,01 mgPb/g; 83,33 mgZn/g; 32,57 mgCd/g.

- Đã xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đối với từng chất ô nhiễm Cu, Pb, Zn, Cd. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ từng kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cd) của vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa phù hợp với mô hình này.

- Tiến hành hấp phụ kim loại bằng phương pháp hấp phụ động trên cột và giải hấp bằng axit HNO₃ 0,2M với lượng dung dịch giải hấp dao động trung bình trong khoảng 400 - 500 mL để giải hấp hết kim loại cho khoảng 4,7 g VLHP chế tạo từ mùn cưa.

Các kết quả nghiên cứu trên đây cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu đã chế tạo vào thực tế để xử lý nước thải chứa kim loại nặng có hàm lượng cao của các xí nghiệp, nhà máy. Sau kết quả này, nhóm nghiên cứu sẽ tiếp tục tiến hành khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu, độ bền của vật liệu và phương pháp tối ưu hóa quá trình hoàn nguyên vật liệu để tái sử dụng nhiều lần.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Nguyễn Đức Vận (2004), "*Hóa vô cơ tập 2: Các kim loại điển hình*", NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [2]. Vũ Đăng Độ (1997), "*Hóa học và sự ô nhiễm môi trường*", NXB Giáo dục.
- [3]. Trịnh Thị Thanh (2001), "*Độc học, môi trường và sức khỏe con người*", NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

Sinh tổng hợp enzyme β -1,3-Glucanase ở dịch thể nấm hương (*Lentinus edodes*) và tiềm năng điều chế chất hoạt tính sinh học tăng cường miễn dịch

Biosynthetic enzyme β -1,3-glucanase from humoral mushrooms (*Lentinus edodes*) and potential of preparing substances with high biological activity in strengthening the immune system

Nguyễn Thị Hồng Vân

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,

hongvanchemst@gmail.com

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, enzyme β -1,3-glucanase được tổng hợp từ dịch thể nấm hương bằng cách nuôi cấy chìm có bổ sung các nguồn carbon cảm ứng khác nhau, trong đó môi trường chứa chitin là tốt nhất. Tiếp theo, β -1,3-glucanase được tinh sạch bằng phương pháp sắc ký sử dụng nhựa trao đổi ion DEAE cellulose và nhựa Sephadex G100. Protein tinh sạch có khối lượng phân tử 66,2 kDa và hoạt động tốt nhất tại pH 5,0; nhiệt độ 55 °C. Enzyme này thủy phân laminarin (cơ chất β -1,3-glucan) theo kiểu ngẫu nhiên, tạo các glucan mạch ngắn, các oligo-saccharide và glucose. Những mạch polime ngắn với khả năng tan tốt và dễ hấp thụ vào cơ thể hiệu quả hơn so với chuỗi mạch dài ban đầu, đây sẽ là tiềm năng điều chế tăng cường hệ miễn dịch.

Từ khóa: Enzyme β -1,3-glucanase, dịch thể nấm hương, mạch polime ngắn, chất có hoạt tính sinh học cao, tăng cường hệ miễn dịch; thủy phân laminarin theo kiểu ngẫu nhiên.

Abstract

In this study, enzyme β -1,3-glucanase is synthesized from cultured mushrooms by sinking carbon sources supplemented with various sensors, which contain chitin environment is best. Next, β -1,3-glucanase is purified by chromatography using ion exchange resin DEAE cellulose and Sephadex G100 resin. This enzyme is purified protein with a molecular weight 66.2 kDa and works at pH 5.0; temperature 55°C best. It also hydrolyze laminarin (β -1,3 substrate-glucan) random manner, creating a short circuit glucan, oligo-saccharide and the glucose. The short circuit polymers, oligomers with soluble, well absorbed into the body abilities are more effective than long chain β -1,3-glucan, which potentially is prepared substances with high biological activity in strengthening the immune system.

Keywords: Enzyme β -1,3-glucanase; cultured mushrooms; short circuit polymers; substances with high biological activity; strengthening the immune system; hydrolyze laminarin random manner.

1. Mở đầu

Trong nấm lớn (nấm vân chi, nấm linh chi, nấm hương,...) có các hợp chất polymer như lentinan, krestin,... có khả năng kháng siêu vi và ngăn ngừa sự hình thành khối u bằng cách kích hoạt cơ chế miễn dịch ở vật chủ. Những polymer hoạt tính này đều được cấu thành từ các phân tử β -1,3-glucan. Tuy nhiên, các polymer này ở nấm có khối lượng phân tử rất lớn ($1-4 \times 10^6$ Da), chúng ít tan trong nước, khó hấp thụ vào cơ thể và tính sinh khả dụng kém. Nhiều nghiên cứu công bố rằng các polymer mạch ngắn hoặc các oligomer có hiệu quả ngăn ngừa ung thư và tăng cường miễn dịch tốt do chúng dễ được cơ thể dung nạp hơn so với các polymer lớn. Nhiều phương pháp lý học, hóa học và sinh học đã được áp dụng để làm ngắn mạch polymer này. Sử dụng enzyme đặc hiệu β -1,3-glucanase thủy phân β -1,3-glucan thành các polymer ngắn hoặc các oligomer là phương pháp sinh học thân thiện môi trường, an toàn, hiệu quả [1,2,3].

Enzyme β -1,3-glucanase đã được sản xuất từ nấm linh chi, nấm vân chi, nấm hoàng kim, nấm thượng hoàng...), tuy nhiên, nuôi trồng các nấm trên là khó khăn, lâu dài và tốn kém ở trong nước. Báo cáo này là kết quả nghiên cứu sinh tổng hợp enzyme β -1,3-glucanase

từ dịch thể nấm hương - đối tượng nghiên cứu rẻ, phổ biến, gần gũi đối với Việt Nam. Đồng thời thử nghiệm một số đặc tính hoá, sinh của enzyme mới tạo ra tạo tiềm năng điều chế chất có hoạt tính sinh học tăng cường miễn dịch.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu và hoá chất

- *Vật liệu*: Chủng giống nấm hương được cung cấp bởi Viện Di truyền Nông nghiệp Việt Nam.

- *Hoá chất*: 3,5 - Dinitrosalicylic acid (DNS) (Merk, CHLB Đức); Laminarin, β -1,3 glucan (Merk, CHLB Đức); Các loại oligosaccharides (G2-G5, Sigma, CHLB Đức); Các hóa chất, dung môi thông thường dùng cho nghiên cứu enzyme hay nuôi cấy nấm đều có nguồn gốc từ các hãng có uy tín trong và ngoài nước; Silicagel 60 F₂₅₄ (Merck, CHLB Đức); Kit 5X Roti - nanoquant (Roche, CHLB Đức); DEAE Cellulose (Cl⁻) (Sigma CHLB Đức); Sephadex G -100 (hãng Sigma, CHLB Đức).

- *Dụng cụ, thiết bị*: Nồi hấp tiệt trùng - Medda RM-Hàn Quốc; Tủ cấy vi sinh - Box laminar PII- Đức; Tủ ấm 30°C; 37°C - Laboratorin Pistrozze - Tiệp Khắc; Bể ổn nhiệt Memmert- Đức; Máy đọc quang (96 well plate reader) - Labsystems Multiskan MS - Thụy sĩ; Máy đo pH Accumet - Mỹ; Cân điện tử AL300 - Mỹ; Dụng cụ: Pipet man, ống nghiệm, đĩa petri, bình tam giác 250 ml.

2.2. Môi trường nuôi cấy nấm hương

- Môi trường cơ bản (MTCB) có thành phần sau (g/l): glucose, 20 g; peptone, 5 g; cao nấm men, 3 g; CaCO₃, 2 g; KCl, 1 g; KH₂PO₄, 0,5 g; pH 5,5.

- Các môi trường nuôi để nghiên cứu tổng hợp enzyme là MTCB có bổ sung nguồn cảm ứng carbon hữu cơ riêng rẽ với hàm lượng 0,5% gồm: chitin, thành tế bào nấm men* (giàu β -glucan), lactose, galactose, và vật liệu lignocellulose (rơm xay).

Môi trường nuôi cấy được khử trùng tại 121°C, 1 atm trong thời gian 20 phút. Môi trường thạch đặc được chuẩn bị bằng bổ sung agar với hàm lượng 20 g/l vào môi trường lỏng.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp nuôi dịch thể nấm hương thu enzyme ngoại bào: Nấm hương được nuôi cấy làm tươi (hoạt hóa) trên đĩa thạch chứa MTCB trong 7 ngày trước khi chuyển sang môi trường nuôi cấy dịch thể.

- Phương pháp thu mẫu và xác định hoạt tính enzyme β -1,3-glucanase:

+ 200 μ l dịch nuôi cấy nấm được hút cho vào ống eppendorf 1,5 ml sạch. Sau đó, mẫu được ly tâm lạnh tại 4°C, với tốc độ 5000 vòng/phút trong 10 phút. Dịch nổi phía trên chứa enzyme được giữ lại, bảo quản lạnh 4°C.

+ Hoạt tính β -1,3-glucanase ngoại bào được xác định theo phương pháp định lượng đường khử bằng 1% DNS (Miller, 1959).

- Phương pháp xác định nồng độ protein theo phương pháp Bradford (1976) [7]. Nồng độ protein được xác định, sử dụng dung dịch Roti - Nanoquant 5X (Roth, Germany).

- Phương pháp tinh sạch enzyme:

+ Tinh sạch lần 1 dùng nhựa sắc ký trao đổi ion DEAE cellulose (Cl⁻). Phương pháp này dựa trên nguyên tắc nhựa có ái lực và giữ các protein tích điện âm (anion).

+ Tinh sạch lần 2 dùng Sephadex G - 100. Phương pháp tinh sạch dựa trên nguyên lý sự khác nhau về khối lượng phân tử của protein.

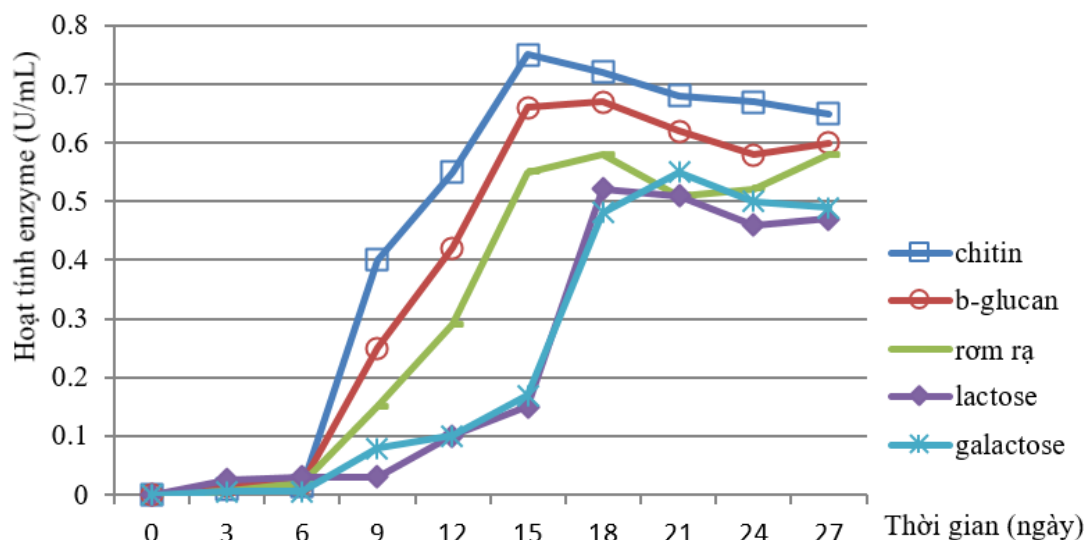
- Chạy điện di protein SDS-PAGE (sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis) dùng để phân tích hỗn hợp protein cũng như độ tinh sạch của dịch protein. Kỹ thuật này dựa trên sự phân tách protein dựa vào khối lượng phân tử của mỗi protein trong điều kiện biến tính.

- Phương pháp nghiên cứu đặc tính enzyme: Xác định ảnh hưởng của nhiệt độ, pH lên hoạt tính β -1,3-glucanase.

- Phương pháp sắc ký bản mỏng TLC (Thin layer chromatography) xác định kiểu thủy phân của enzyme β -1,3-glucanase mới tổng hợp.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sinh tổng hợp enzyme β 1-3-glucanase ngoại bào



Hình 1. Cầm ứng sinh tổng hợp β -1,3-glucanase khi sử dụng nguồn carbon khác nhau

Nấm hương được nuôi cấy trên môi trường cơ bản, có bổ sung các nguồn cầm ứng khác nhau là chitin, β -glucan, rom rạ, lactose, galactose.

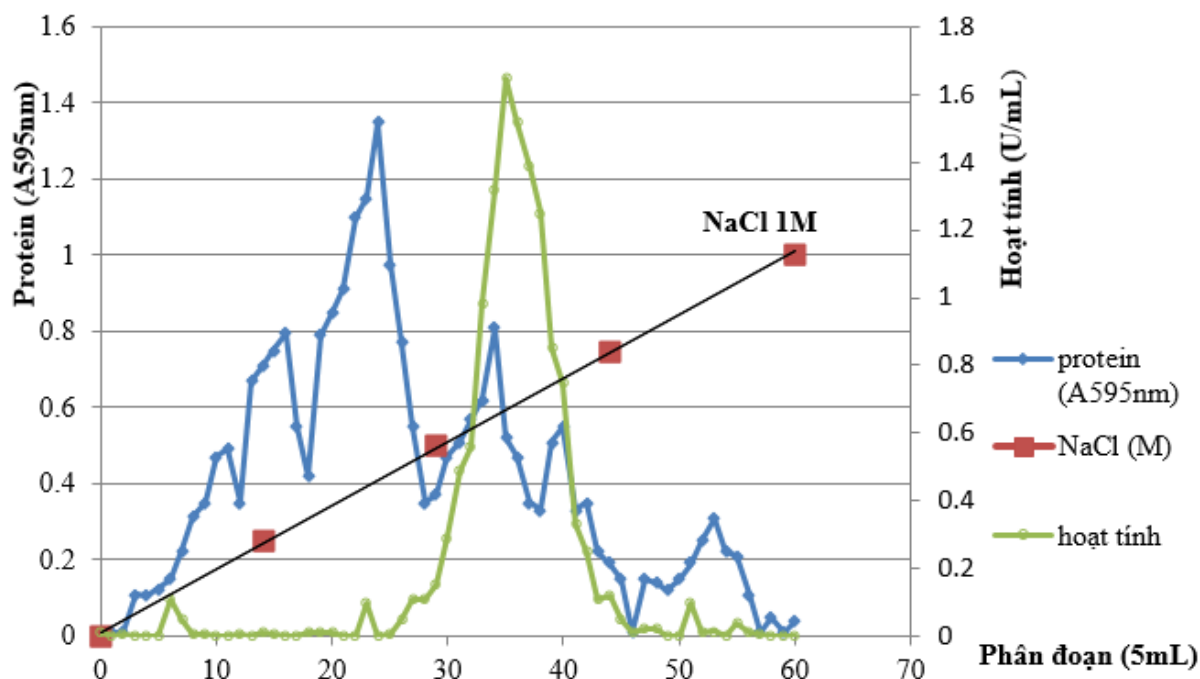
Kết quả đo hoạt tính enzyme (hình 1) cho thấy ở các môi trường chứa nguồn carbon khác nhau, hoạt tính của β -1,3-glucanase khác nhau. Hoạt tính β -1,3-glucanase tốt nhất trong khoảng thời gian 15 - 21 ngày nuôi cấy, và giảm dần sau đó tùy thuộc vào mỗi loại môi trường cầm ứng. Với môi trường cầm ứng bằng rom rạ, hoạt tính enzyme vẫn duy trì ở các ngày nuôi sau.

Trong nghiên cứu này, chitin và rom là hai nguồn cơ chất cầm ứng tốt cho sinh tổng hợp β -1-3-glucanase, với hoạt tính enzyme tương ứng là 0,75 và 0,66 U.ml⁻¹, và cao hơn nhiều so với hoạt tính enzyme cầm ứng bởi các cơ chất khác (lactose: 0,52 U.ml⁻¹). Do vậy, chúng tôi chọn môi trường cơ bản có bổ sung 0,5% chitin làm chất cầm ứng sinh tổng hợp enzyme và thời gian thu enzyme tại ngày nuôi thứ 15 cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Tinh sạch enzyme

3.2.1. Tinh sạch lần 1, dùng nhựa trao đổi anion DEAE cellulose (Cl⁻)

500 mL dung dịch enzyme thô được sử dụng cho mục đích tinh sạch β -glucanase. Sau khi cô đặc, chúng tôi thu được 5 ml dịch enzyme. Cột tinh sạch được cân bằng trong dung dịch đệm natri citrate 10 mM, pH 5,5 trước khi enzyme được đưa lên cột. Dùng 300 ml dung dịch đệm trên đây các protein không bám ra khỏi cột (β -1,3 glucanase bám tốt vào cột ở đệm này). Quá trình đẩy protein bám bắt đầu bằng 300 ml dung dịch đệm chứa lực đẩy tăng dần từ NaCl 0 đến 1M, tốc độ đẩy 2 ml/phút. Kết thúc quá trình thu được 60 phân đoạn protein. Kết quả tinh sạch, nồng độ protein và hoạt tính enzyme được thể hiện tại hình 2.

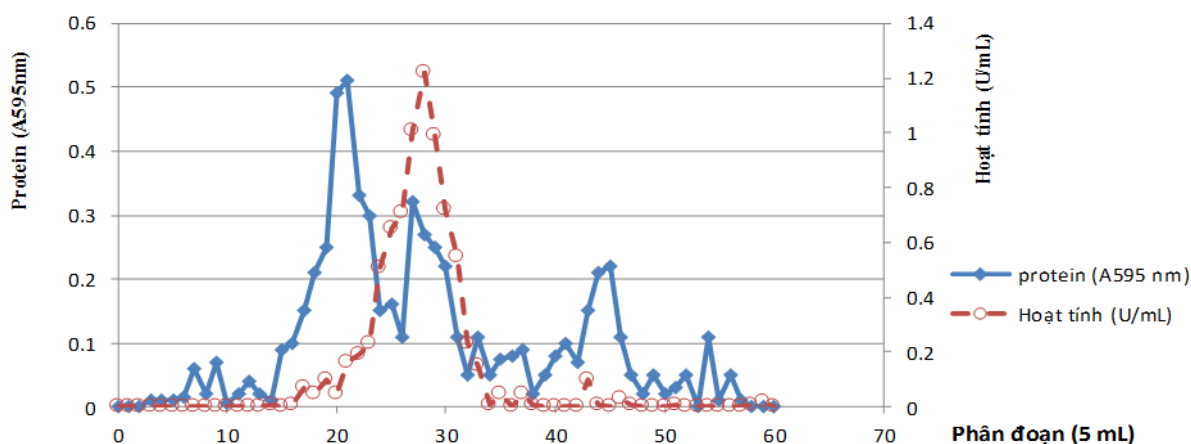


Hình 2. Tinh sạch enzyme β -1,3-glucanase qua cột DEAE cellulose (CI-)

Hình 2 cho thấy, có ít nhất 6 đỉnh protein được phân tách rõ ràng. Hoạt tính β -1,3-glucanase của tất cả 60 phân đoạn được kiểm tra. Qua đó, phân đoạn từ số 30 tới 41 thể hiện hoạt tính, với giá trị tương ứng là $0,29 \text{ U.ml}^{-1}$ và $0,33 \text{ U.ml}^{-1}$ và đỉnh hoạt tính ở tại phân đoạn 35, với giá trị là $1,65 \text{ U.ml}^{-1}$. Enzyme bắt đầu được đẩy ra khỏi cột với giá trị NaCl từ 0,4 - 0,67 M. Phân đoạn chứa hoạt tính enzyme, từ 30 - 41, được thu hồi với tổng thể tích 60 ml. Dịch enzyme này được cô đặc bằng cách kết tủa với $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100% bão hòa và thẩm tích loại muối (màng 10 kDa cut-off) tới thể tích cuối cùng là 2,5 ml. Dịch enzyme cô đặc này được tra lên cột Sephadex G - 100 với mục đích tinh sạch enzyme lần 2.

3.2.2. Tinh sạch lần 2, dùng sephadex G-100

2,5 ml dịch enzyme cô đặc được tra lên cột chứa sephadex G-100 (1,5x80cm). 300 ml dung dịch đệm natri citrate 50 mM, pH 5,5 được dùng để đẩy protein ra khỏi cột, với tốc độ 2 ml/phút, thu được 60 phân đoạn protein. Các phân đoạn này được kiểm tra nồng độ protein và hoạt tính β -1,3 glucanase. Kết quả tinh sạch lần 2 được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Tinh sạch protein qua cột Sephadex G-100 và hoạt tính β -1,3-glucanase

Hình 3 cho thấy có ít nhất 3 đỉnh protein chính đã được phân tách. Đáng chú ý, hoạt tính β -1,3-glucanase được xác định trùng với vùng protein thứ 2, từ phân đoạn số 23 tới 32, với hoạt tính tương ứng là $0,23$ và $0,23 \text{ U.ml}^{-1}$ và cao nhất tại phân đoạn số 28 với giá trị $1,22 \text{ U.ml}^{-1}$. Như vậy, qua 2 bước tinh sạch, chúng tôi đã thu được 1 đỉnh protein có hoạt tính β -

1,3-glucanase trong số 8 đỉnh protein chính. Hiệu suất thu hồi enzyme và độ tinh sạch được trình bày tóm tắt qua bảng 1.

Bảng 1. Kết quả tinh sạch enzyme β -1,3 glucanase qua thẩm tích và 2 lần sắc ký

Các bước	Thể tích protein (mL)	Protein (mg)	Hoạt tính enzyme tổng số (U)*	Hoạt tính riêng (U/mg)	Hiệu suất thu hồi enzyme (%)	Độ tinh sạch enzyme
Dịch lên men*	500	280	375	1,339	100	1
Cô đặc, thẩm tích	5	155	296	1,909	78,9	1,425
Qua cột DEAE cellulose	2,5	21	125	5,92	33,3	4,42
Qua cột Sephadex G-100	2,5	2,9	65	22,41	17,3	16,73

*Hoạt tính enzyme dịch lên men thô là 0,75 U/ml.

3.2.3. Chạy điện di biến tính SDS-PAGE kiểm tra protein

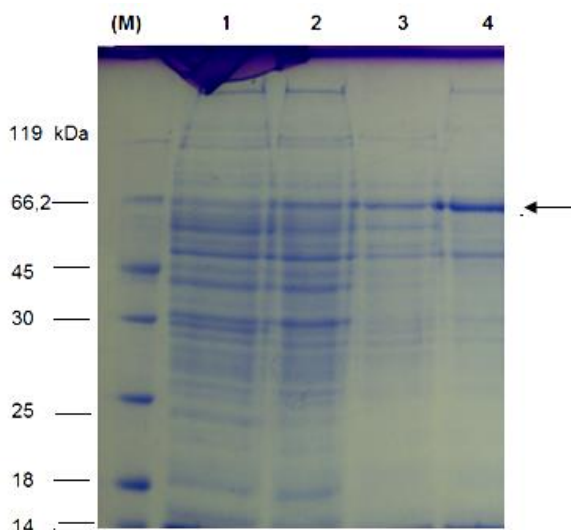
Enzyme này có khối lượng phân tử khác với 2 loại endo β -1,3-glucanase (trong quả thể nấm hương) đã được công bố trước là TLG1 và GLU1, với khối lượng phân tử tương ứng là 25 kDa và 26 kDa (Sakamoto và cs, 2011; 2006). Chứng tỏ đây là một loại enzyme β -1,3-glucanase mới, được phân lập lần đầu tiên từ dịch thể nấm hương.

Đường chạy 1: Protein dịch lên men; 2: Protein sau khi thẩm tích; 3: Protein qua cột DEAE cellulose; 4: Protein sau khi tinh sạch qua cột Sephadex G-100. Mũi tên là enzyme được tinh sạch. Đường chạy M: Thang protein chuẩn với Mw đã biết.

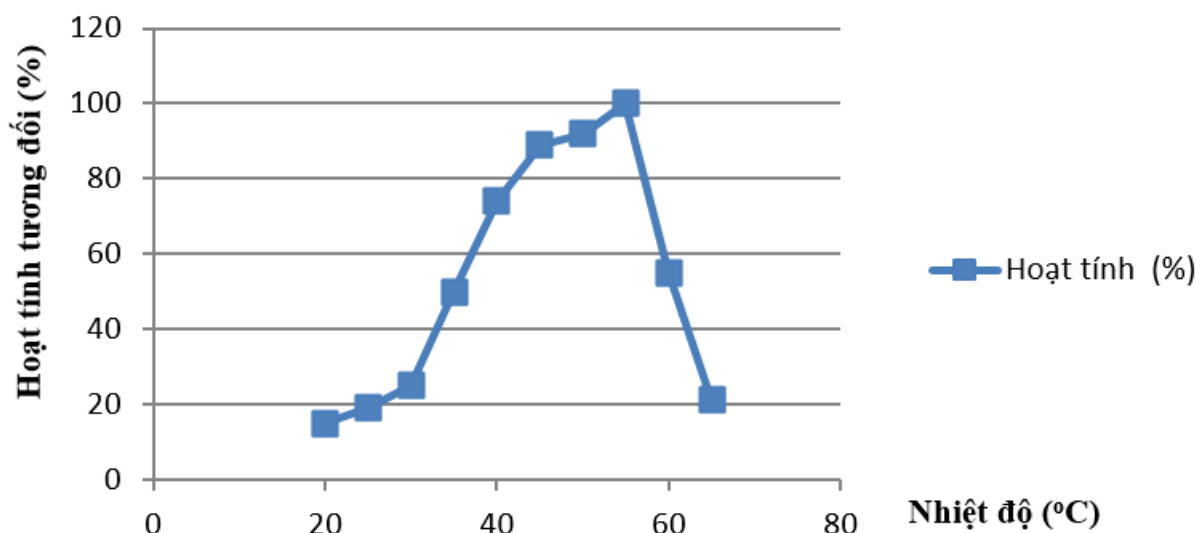
3.3. Một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của β -1,3 glucanase

3.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hoạt tính enzyme

Enzyme đã tinh sạch qua bước trên được sử dụng cho nghiên cứu đặc tính. Ở đây, chúng tôi sử dụng một dải nhiệt độ là (20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65) $^{\circ}\text{C}$ để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ lên hoạt tính enzyme.



Hình 4. Chạy điện di SDS PAGE dịch chứa enzyme

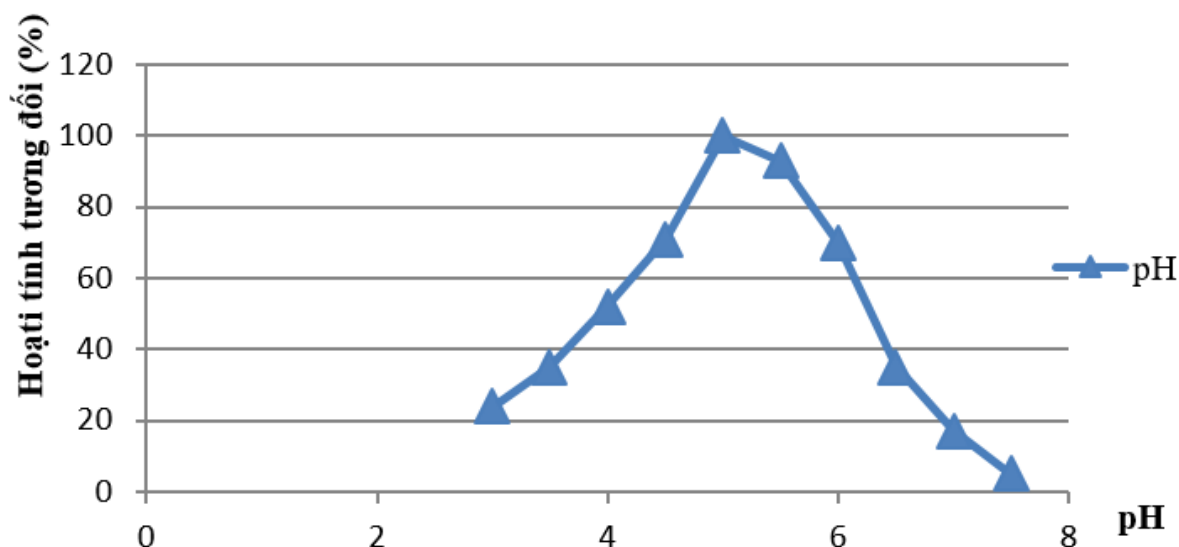


Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hoạt tính của enzyme

Tại hình 5, ta thấy enzyme này hoạt động tốt nhất ở nhiệt độ 55°C và giảm mạnh (còn 21% hoạt tính) khi tăng nhiệt độ lên 65°C. Enzyme hoạt động tốt trong khoảng nhiệt độ 40 - 55°C.

3.3.2. Ảnh hưởng của pH tới hoạt tính enzyme

Mỗi loại enzyme đều hoạt động tốt ở những khoảng pH nhất định. Hoạt tính β -1,3-glucanase được đo tại các pH khác nhau, từ 3,0 - 7,5. Hình 15 cho thấy enzyme này hoạt động tốt trong khoảng pH từ 4,5 - 6,0, và cao nhất tại pH 5,0. Điều đặc biệt, tại pH 7,0 (trung tính), hoạt tính enzyme rất thấp, chỉ còn 7,17% so với tại pH 5,0 - điều kiện có đỉnh hoạt tính cao nhất (coi là 100%).

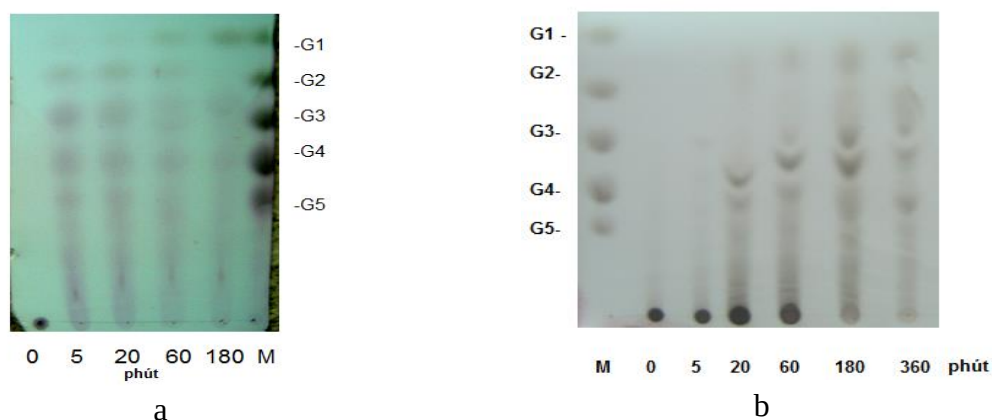


Hình 6. Ảnh hưởng của pH lên hoạt tính enzyme

3.3.3. Xác định kiểu thủy phân cơ chất laminarin

Đặc tính thủy phân cơ chất theo kiểu *exo* hoặc *endo* là đặc điểm quan trọng để phân loại các enzyme thủy phân polysaccharides nói chung (cellulose, glucan,...). Endo là kiểu β -1,3-glucanase định hướng thủy phân cơ chất tại vị trí ngẫu nhiên (bất kỳ) trong mạch glucan, và tạo sản phẩm gồm nhiều loại oligosaccharides với mức polymer hóa khác nhau. Trái lại, *exo* là kiểu mà β -1,3-glucanase định hướng thủy phân liên kết glycoside từ đầu không khử của nó (non-reducing end) và tạo duy nhất một sản phẩm là đường glucose.

Trong thí nghiệm này, sản phẩm thủy phân laminarin bởi β -1,3 glucanase tại các thời điểm khác nhau được phân tách trên bản mỏng silicagel, (hình 7 a). Sản phẩm thủy phân gồm các đường từ glucose tới oligosaccharide (chứa ≥ 2 đơn vị glucose). Chứng tỏ enzyme mới tổng hợp thủy phân cơ chất theo kiểu *endo*.



Hình 7. Phân tích sản phẩm thủy phân bằng sắc ký bản mỏng (TLC). (a): laminarin và (b): β -1,3/1,6- glucan (của nấm đầu khỉ). G1, G2, G3, G4 và G5 tương ứng là glucose, maltose, maltotriose, maltotetraose và maltopentaose

3.3.4. Tính chất đặc hiệu cơ chất của β -1,3/1,6- glucanase

Bảng 2. Hoạt tính enzyme lên các cơ chất polymer khác nhau

Cơ chất	Hoạt tính tương đối (%)*	Cơ chất	Hoạt tính tương đối (%)*
Laminarin (β -1,3/1,6 glucan)	100	Tinh bột (α -1,4- glucan)	0,5
Curdlan (β -1,3- glucan, mạch dài)	41	β -1,3(4)- glucan (glucan ngũ cốc)	3,3
β -1,3/1,6 glucan đầu khỉ (mạch dài)	35	Chitin	0,01
CMC (β -1,4- glucan)	0,5	Pustulan (β -1,6 glucan)	0,01

* Hoạt tính lên laminarin (β -1,3/1,6 glucan mạch ngắn) được gán 100%.

Trong thí nghiệm này, enzyme được kiểm tra khả năng thủy phân các cơ chất khác nhau gồm laminarin, β -1,3/1,6 glucan nấm đầu khỉ, CMC (carboxyl cellulose), tinh bột, glucan ngũ cốc (β -1,3/1,4 glucan), curdland (β -1,3 mạch thẳng), chitin, và pustulan (β -1,6 glucan). Kết quả khả năng thủy phân các cơ chất được thể hiện tại bảng 2.

Kết quả tại bảng 2, enzyme thủy phân laminarin với hiệu quả cao nhất, tiếp đó curdland, và β -1,3/1,6 glucan tinh sạch từ nấm đầu khỉ (Mw lớn). Enzyme có hoạt tính rất thấp lên các cơ chất còn lại với các kiểu liên kết glucoside khác nhau (từ 0,01% tới 3,3%). Điều này chứng tỏ enzyme này là β -1,3-glucanase và thuộc loại *endo*- β -1,3 glucanase.

4. Kết luận

- Bằng nuôi cấy chìm nấm hương, enzyme β -1,3-glucanase được tổng hợp tốt nhất với chất cảm ứng là chitin 0,5%, thời gian 25 ngày.

- Enzyme β -1,3-glucanase được tinh sạch qua 2 lần chạy sắc ký (i) DEAE cellulose và (ii) Sephadex G-100. Đặc tính như sau:

+ Khối lượng phân tử enzyme là 66,2 kDa (SDS-PAGE).

+ Enzyme hoạt động tốt tại 55°C, pH 5.0

+ Enzyme thủy phân cơ chất theo kiểu ngẫu nhiên dựa vào phân tích sản phẩm thủy phân bằng sắc ký bản mỏng (TLC).

- Ứng dụng của enzyme β -1,3-glucanase đã được khẳng định ở phần nghiên cứu tổng quan: dùng là hoạt chất điều chế sản phẩm dược học β -1,3-glucan - dùng làm thuốc tăng cường hệ miễn dịch, và là chất có tính năng sinh học cao trong công nghiệp rượu, bia; nông nghiệp; năng lượng; y học,... Nội dung nghiên cứu của bài báo đã mở ra hướng phát triển mới, tiềm năng ứng dụng hoạt tính sinh học này vì được tạo ra từ nguồn nguyên liệu phổ biến với điều kiện Việt Nam là nấm hương, thay thế cho các nguyên liệu quý hiếm khác như nấm linh chi, nấm vân chi.

Chỉ giới hạn nội dung, phạm vi trong 1 bài báo, tác giả xin đưa hướng nghiên cứu về đánh giá về khả năng điều chế các chất hoạt tính sinh học tăng cường miễn dịch của β -1,3-glucanase theo hướng phát triển tiếp theo.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Bisen P.S., Baghel R.K., Sanodiya B.S., et al. (2010). *Lentinus edodes*: A macrofungus with pharmacological activities. *Current Medicinal Chemistry* 17: 2419-2430.
- [2]. Blattel V., Larisika M., Pfeiffer P., et al (2011). B-1,3-glucanase from *Delftia tsuruhatensis* strain MV01 and its potential application in vinification. *Applied and Environmental Microbiology* 77(3): 983-990.
- [3]. Nikitina V.E., Tsivileva O.M., Pankratov A.N, et al. (2007). *Lentinula edodes* biotechnology - from lentinan to lectins. *Food Technology and Biotechnology* 45(3):230-237.
- [4]. Reese E.T. and Mandels M. (1959). B-D1,3-glucanase in Fungi. *Canadian Journal of Microbiology* 5(2): 173-185.
- [5]. Martin K., McDougall B.M., McIlroy S., et al. (2007). Biochemistry and molecular biology of exocellular fungal β -(1,3)- and β -(1,6)-glucanases. *FEMS Microbiol Reviews* 31:168-192
- [6]. Ivanova T.S., Krupodorova T.A., Barshteyn V.Y., et al (2014). Anticancer substances of mushroom origin. *Experimetal Oncology* 36 (2): 58-66.
- [7]. Bradford M.M. (1976). Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein - dye binding. *Analytical Biochemistry* 72:248-254.
- [8]. Sakamoto Y., Nakade K., and Komo N. (2011). An endo β -1,3-glucanase, GLU1, from *Lentinula edodes* fruiting body belongs to a new glycoside hydrolase family. *Applied Environmental Microbiology* 77(23): 8350-8354.
- [9]. Wei N., Quarterman J., and Jin Y.S. (2013). Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals. *Trends in Biotechnology* 31(2): 70-77.
- [10]. Zhang L., Zhang X., Zhou Q., et al (2001). Triple helix of β -glucan from *Lentinus edodes* in 0.5 M NaCl aqueous solution characterized by light scattering. *Polymer Journal* 33(4): 317-321.

Hiện trạng thuốc trừ cỏ Paraquat trong môi trường nước huyện Mai Châu (Hòa Bình) và đề xuất phương pháp xử lý

Situation of paraquat herbicide in water environment in Mai Chau district, Hoa Binh province and proposal methods for treatment

Nguyễn Thị Phương Mai,
 Nguyễn Thị Huệ, Phạm Quốc Việt, Hoàng Nam, Đậu Xuân Tiến
 Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
 npmai82@gmail.com

Tóm tắt

Paraquat là thuốc trừ cỏ cực độc được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp để diệt cỏ dại, đặc biệt ở vùng trồng ngô, mía. Hàm lượng paraquat trong mẫu nước suối, nước ngầm và nước giếng ở một số khu vực sản xuất nông nghiệp thuộc xã Mai Hịch, Bao La, Vạn Mai và Pà Cò, huyện Mai Châu tỉnh Hòa Bình được phân tích và đánh giá. Các mẫu nước được lấy vào mùa khô (tháng 1/2016) và mùa mưa (tháng 5/2016). Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng paraquat trong các mẫu vào mùa khô là không phát hiện được nhưng vào mùa mưa lượng nhỏ paraquat được tìm thấy trong tất cả các mẫu. Hàm lượng paraquat trong các mẫu nước suối từ 21,3 đến 85,0 µg/L, nước ngầm từ 21,5 đến 94,4 µg/L, và nước giếng từ 51 đến 107,3 µg/L. Các mẫu nước ở xã Bao La có nồng độ paraquat cao hơn so với các mẫu nước ở xã Mai Hịch, Vạn Mai và Pà Cò. Đây là dấu hiệu cảnh báo cho người dân khu vực này không được sử dụng những nguồn nước này làm nước sinh hoạt. Hàm lượng paraquat thấp nhưng độc tính cao vì thế sử dụng công nghệ quang xúc tác nano TiO_2 rất hữu hiệu trong loại bỏ chúng khỏi nguồn nước.

Từ khóa: Paraquat, nước giếng, nước ngầm, nước suối, TiO_2 , Mai Châu.

Abstract

Paraquat is the most highly toxic which is widely used in agriculture to kill weed. It is commonly used in maize and sugarcane fields. Concentration of paraquat in spring water, well water and rock water in an agricultural region at Mai Chau, Hoa Binh Province was analysed. Water samples were taken in dry (January 2016) and rainy seasons (May 2016). The results indicated that paraquat concentration in spring water, well water and rock water in dry season were lower the detection limit. Whereas, in rainy season, concentration of paraquat in spring water, rock water and well water ranged from 21.3 to 85.0 µg/L, from 21.5 to 94.4 µg/L and from 51 to 107.3 µg/L, respectively. The concentrations of paraquat in water samples in Bao La commune were higher than those in other communes. These field data showed that paraquat herbicide influence on water environment during the rainy season at Mai Chau, Hoa Binh Province, thus paraquat herbicide management will reduce the water contamination risk in this region. These results is warned that people should stop using water source for domestic water supply.

Keywords: Mai Chau, groundwater, paraquat, spring water, well water, TiO_2 .

1. Giới thiệu

Việt Nam là một nước nông nghiệp, trong đó ngô là cây trồng có diện tích thu hoạch thứ hai sau cây lúa. Trong 10 năm từ 2004 đến 2014, diện tích đất trồng ngô năm 2014 trên cả nước tăng 1,2 lần so với năm 2004 và tương ứng là sản lượng ngô tăng 51% trong 10 năm [1]. Thuốc trừ cỏ paraquat được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp đặc biệt là trong trồng ngô, mía để diệt trừ cỏ dại và giúp cây trồng hấp thu tối đa lượng dinh dưỡng trong đất. Paraquat là chất có độc tính cao gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người, động vật, ô nhiễm môi trường đất và nước. Liều gây tử vong của nó đối với người là 17 mg/kg nhưng có thể thấp hơn đối với trẻ em. Trong nước, với nồng độ 500 µg/L, paraquat gây độc với cá và các động vật lưỡng thể. Để bảo vệ môi trường và sức khỏe con người, Cục bảo vệ môi trường Mỹ (U.S. EPA)

đưa ra tiêu chuẩn giới hạn cho phép của paraquat trong nước uống là $3\mu\text{g/L}$. Trong khi đó, giới hạn cho phép của paraquat trong nước uống $0,1\mu\text{g/L}$ theo tiêu chuẩn châu Âu và $10\mu\text{g/L}$ theo Tổ chức Y tế thế giới (WHO). Ở Việt Nam, hiện nay chỉ có tiêu chuẩn cho phép hàm lượng paraquat trong nước mặt, giới hạn cho phép của paraquat là $900\mu\text{g/L}$ (QCVN 08:2008/BTNMT cột A1).

Hàm lượng paraquat trong môi trường nước ngầm và nước mặt do sử dụng thuốc diệt cỏ trong nông nghiệp đã được đánh giá ở nhiều nơi trên thế giới. Nghiên cứu ở Mỹ đã phát hiện hàm lượng paraquat trong nước uống và nước ngầm ở vùng trồng mía [2]. Tương tự hàm lượng paraquat trong nước mặt ở khu vực trồng lúa ở Malaysia dao động từ $0,6$ đến $6,9\mu\text{g/L}$ [3]. Nghiên cứu ở đảo Caribbean cho thấy nồng độ paraquat trong nước dùng để ăn uống cao hơn 50 lần giới hạn cho phép của châu Âu [4], nghiên cứu ở Thái Lan cũng chỉ ra rằng hàm lượng paraquat trong nước ngầm ở lên tới $18,9\mu\text{g/L}$ [5]. Một số nghiên cứu đánh giá hàm lượng thuốc diệt cỏ trong nước ngầm ở vùng nông nghiệp Tulkarem và Jenin, Đức [6] và nước mặt ở Elechi, Nigeria [7] cho thấy nồng độ paraquat ở vùng này nhỏ hơn giới hạn cho phép $100\mu\text{g/L}$ theo EPA-2. Paraquat trong nước được xác định bằng nhiều kỹ thuật khác nhau như quang phổ kế, sắc ký lỏng hiệu năng cao, sắc ký lỏng khối phổ. Sắc ký lỏng hiệu năng cao là phương pháp được sử dụng rộng rãi để phân tích paraquat trong nước. Phương pháp này có ưu điểm là thời gian phân tích mẫu nhanh, phương pháp có chính xác cao, thiết bị không quá đắt so với phương pháp sắc ký khác.

Ở Việt Nam, thuốc trừ cỏ paraquat được sử dụng rộng rãi, tràn lan và không đúng qui trình trong nông nghiệp gây ô nhiễm môi trường ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường sống. Mặc dù hàm lượng paraquat trong nước ăn uống ở dạng vết nhưng khi sử dụng nguồn nước bị nhiễm paraquat thì chất này sẽ được tích lũy trong cơ thể theo thời gian và gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Tháng 12/2012 báo Quảng Ngãi đưa tin một số trâu bò ở một số xã thuộc huyện Sơn Tịnh, Quảng Ngãi đã bị chết hoặc hư thai do ăn phải cỏ bị phun thuốc trừ cỏ.

Huyện Mai Châu nằm phía Tây Bắc của tỉnh Hòa Bình với tổng diện tích gieo trồng toàn huyện trên 10.000 ha, trong đó ngô là cây lương thực được trồng chủ yếu ở đây. Để nâng cao năng suất cây trồng và diệt trừ cỏ dại, người dân sử dụng một lượng lớn thuốc diệt cỏ paraquat để diệt trừ cỏ dại trong sản xuất được sử dụng. Quá trình này có thể làm phát tán một lượng nhỏ paraquat vào môi trường nước do quá trình rửa trôi đặc biệt là khi có mưa lớn sau khi phun thuốc ngoặt ngấm xuống dưới đất. Tháng 2/2015, nhóm nghiên cứu của TS. Negishi thuộc Viện nghiên cứu AIST, Nhật Bản đã khảo sát chất lượng nước ở khu vực nông thôn thuộc huyện Mai Châu, Hòa Bình đã phát hiện ra lượng vết paraquat trong môi trường nước ăn uống (tài liệu chưa công bố). Tháng 12/2015 báo Hòa Bình đưa tin một số hộ ở xã Pà Cò, Mai Châu đang lo lắng trước nguy cơ nguồn nước tự nhiên từ các khe núi bị nhiễm hóa chất bảo vệ thực vật, thuốc diệt cỏ. Kết quả khảo sát cũng cho thấy, huyện Mai Châu vẫn chưa có nước sạch do đó nguồn nước lấy trực tiếp không qua xử lý từ khe núi được dùng để ăn uống và tắm rửa. Nguồn nước ở đây được sử dụng trực tiếp mà không qua xử lý. Trước tình hình đó, đánh giá hàm lượng paraquat trong môi trường nước ở vùng sản xuất nông nghiệp là cần thiết để góp phần bảo vệ môi trường nước và đưa ra những biện pháp xử lý nước bị nhiễm paraquat. Vì vậy, nghiên cứu này tập trung phân tích đánh giá hàm lượng paraquat trong môi trường nước của khu vực sản xuất nông nghiệp ở một số xã thuộc huyện Mai Châu tỉnh Hòa Bình và đề xuất công nghệ xử lý paraquat.

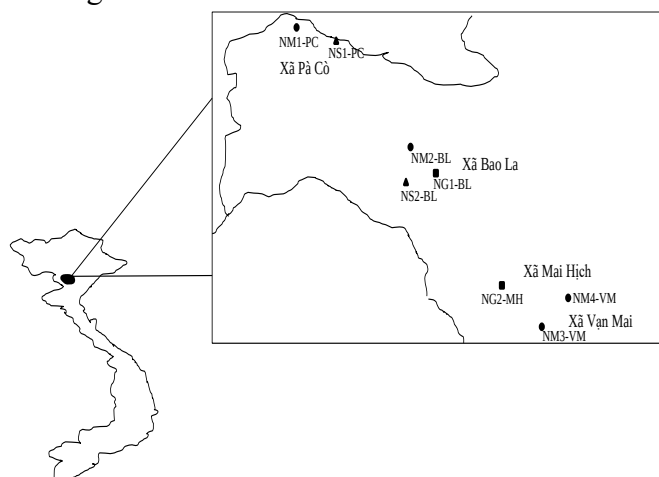
2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Phạm vi và đối tượng nghiên cứu

Ngoài khu vực có tiềm năng về du lịch, huyện Mai Châu tỉnh Hòa Bình cũng là khu vực nông nghiệp trọng tâm của toàn tỉnh. Trong nghiên cứu này, một số xã sản xuất nông nghiệp ở huyện Mai Châu bao gồm Mai Hịch, Pà Cò, Bao La, Vạn Mai được tiến hành nghiên cứu khảo sát. Kết quả quá trình điều tra phỏng vấn cho thấy ngô, lúa và các loại hoa màu được trồng chủ yếu ở khu vực này. Vụ ngô được trồng từ tháng 2 đến tháng 5 hàng năm

và thuốc trừ cỏ phun vào khoảng tháng 5 sau khi thu hoạch ngô. Thuốc trừ cỏ Nimaxon 20SL (276 g/L Paraquat) hoặc Fansipan 200SL (200 g/L Paraquat) được phun với liều lượng từ 50 đến 85 L/ha.

Các mẫu nước ngầm được lấy tại bể tập trung của xã hoặc tại bể của các hộ gia đình. Nước trong các bể này được dẫn từ khe suối về qua các ống dẫn nước. Mẫu nước suối được lấy tại mương dẫn nước ở vùng sản xuất nông nghiệp (Bao La) và tại nước suối cạnh nhà dân (Pà Cò). Mẫu nước giếng được lấy tại UBND xã Bao La và UBND Mai Hịch, nguồn nước này được sử dụng để sinh hoạt và tưới tiêu. Những mẫu nước suối, nước ngầm, nước giếng được lấy vào chai thủy tinh màu nâu sạch có thể tích 1L. Các mẫu này được bảo quản lạnh ở 4°C và được chuyển về phòng thí nghiệm để tiến hành phân tích trong 1 tuần. Các mẫu nước được lấy vào mùa khô (tháng 1) và mùa mưa (tháng 5) năm 2016. Sơ đồ và vị trí lấy mẫu được chỉ ra ở hình 1 và bảng 1.



Hình 1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu nước ở các huyện Mai Châu, tỉnh Hòa Bình

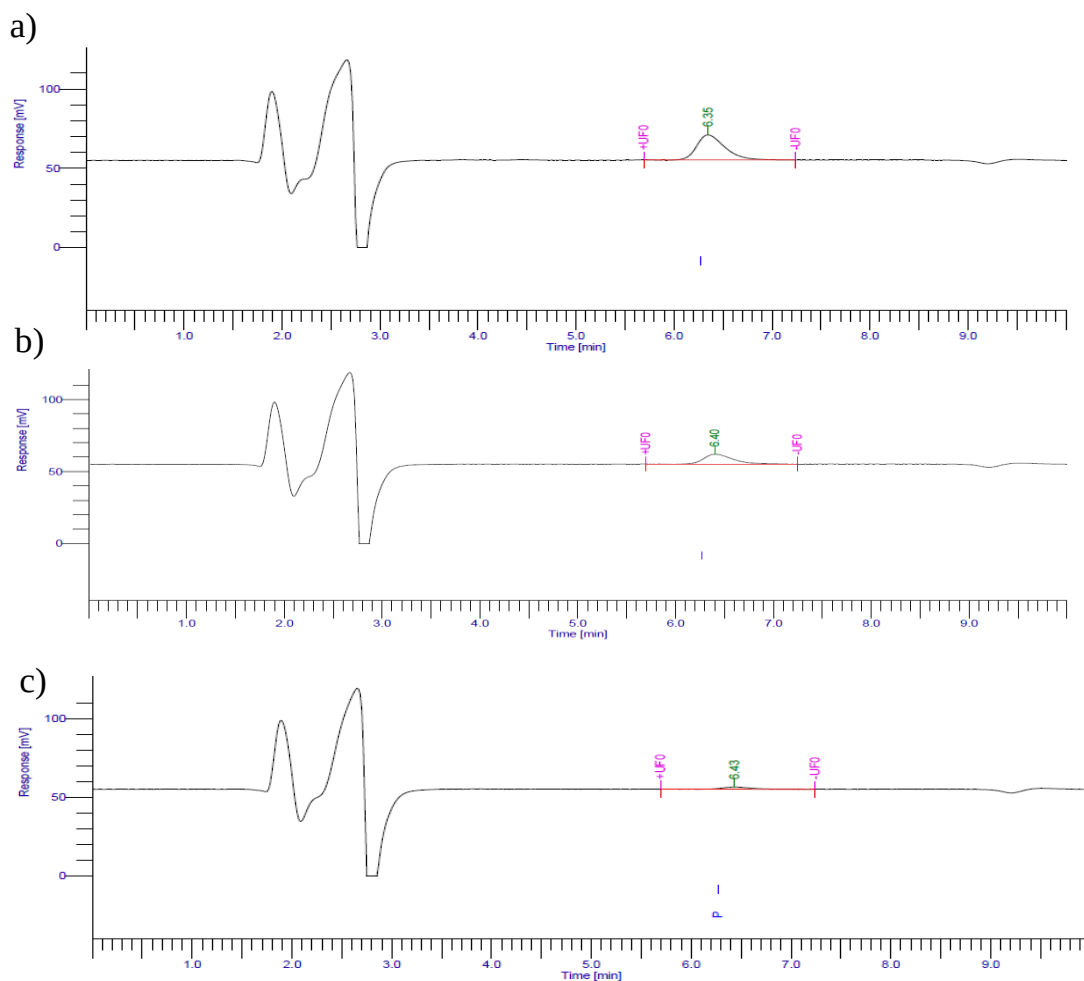
Bảng 1. Ký hiệu mẫu, vị trí và loại mẫu được lấy ở huyện Mai Châu tỉnh Hòa Bình

STT	Kí hiệu mẫu	Vị trí	Loại mẫu
1	NM1-PC	Nguyễn Đình Sơn, xóm Pà Cò Con, xã Pà Cò	Nước ngầm
2	NM2- BL	Ngân Đức Hạnh, xóm Pùng, xã Bao La	Nước ngầm
3	NM3-VM	Hà Văn Duy, xóm Lộng, xã Vạn Mai	Nước ngầm
4	NM4-VM	Bể nước sinh hoạt xã, xã Vạn Mai	Nước ngầm
5	NS1-PC	Xóm Chà Đống, xã Pà Cò	Nước suối
6	NS2-BL	Suối Sĩa, xã Bao La	Nước suối
7	NG1-BL	UBND xã Bao La	Nước giếng
8	NG2-MH	UBND xã Mai Hịch	Nước giếng

2.2. Phương pháp phân tích

Paraquat trong mẫu nước được xác định ở bước sóng 260 nm với detector Flexar UV/VIS LC (PerkinElmer), cột phân tích C18 (Inertsil ODS-3 150 mm×2,2 mm), bơm Alltech 426 HPLC Pump, cổng bơm Rheodyne 9725i, bộ điều khiển NCI 900, Penelson, phần mềm xử lý số liệu Total Chrom Workstation, Version 6.3.2 (PerkinElmer), bơm mẫu bằng tay. Dung dịch pha động được chuẩn bị bằng cách hòa tan 3,89 g axit natri 1-sulfonic (Merck) vào 800 mL nước cất nước hai lần, thêm 200 mL axeton nitril (Merck), 10 mL diethylamin (Merck) và 16mL axit orthophosphoric (Merck). Toàn bộ dung môi và dung dịch sử dụng để chuẩn bị pha động được lọc và loại khí bằng thiết bị rung siêu âm (AF 200H - Israel). Tốc độ

dòng của pha động là 0,2 mL/phút và thể tích bơm mẫu là 20 μL . Quá trình phân tích được thực hiện tại phòng Phân tích Chất lượng môi trường, Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hàm lượng paraquat được xác định theo phương pháp EPA 594.2:1997. Giới hạn phát hiện của phương pháp là 10 $\mu\text{g/L}$. Sắc đồ chuẩn của paraquat với nồng độ 100; 500 và 1000 $\mu\text{g/L}$ được chỉ ra ở hình 2.

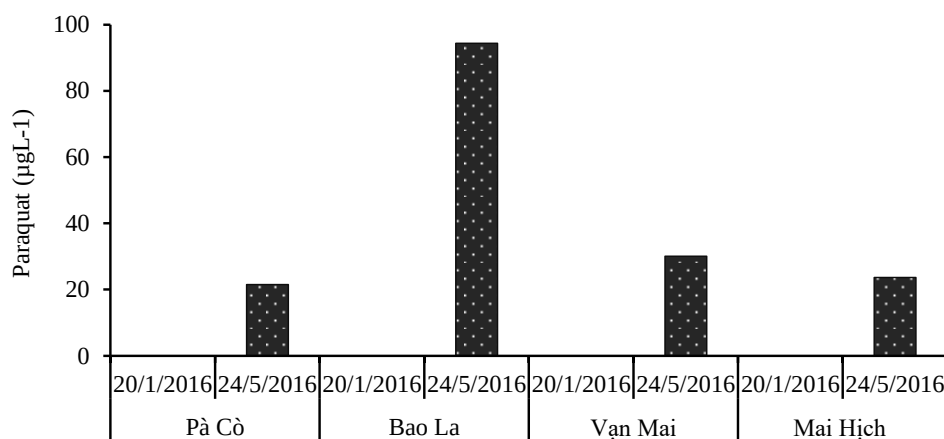


Hình 2. Sắc đồ chuẩn của paraquat ở nồng độ: a) 1000 $\mu\text{g/L}$; b) 500 $\mu\text{g/L}$ và c) 100 $\mu\text{g/L}$

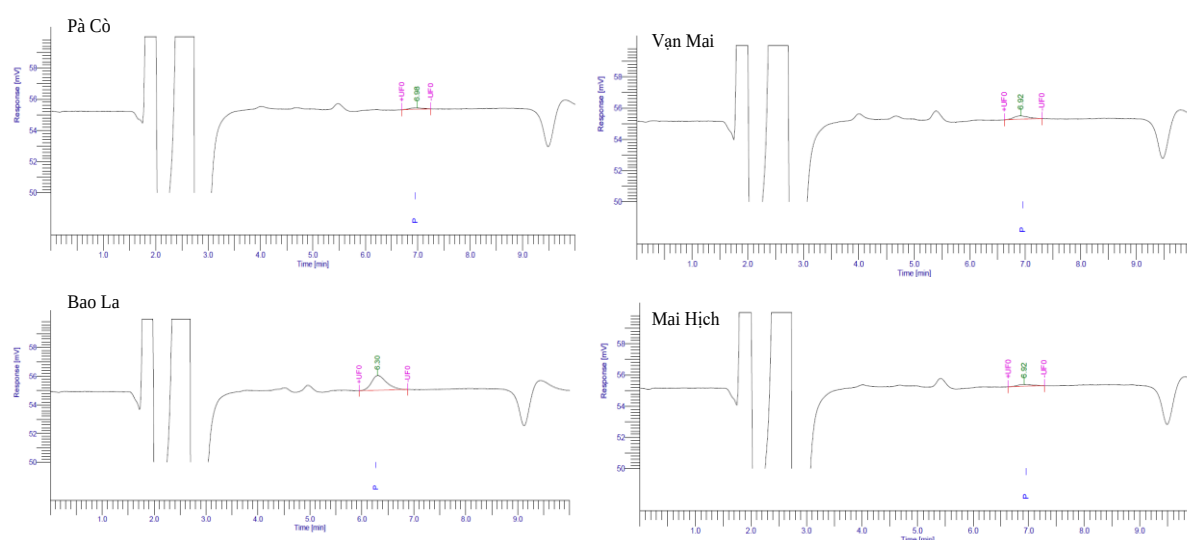
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nước ngầm

Kết quả phân tích hàm lượng paraquat trong các mẫu nước ngầm của 4 xã Pà Cò, Bao La, Mai Hịch và Vạn Mai từ nhỏ hơn giới hạn phát hiện đến 94,4 $\mu\text{g/L}$ (hình 3). Sắc đồ paraquat trong nước ngầm được chỉ ra ở hình 4. Trong đợt khảo sát lần 1 (20/1/2016), hàm lượng paraquat trong mẫu nước ngầm là không phát hiện. Tuy nhiên, vào đợt khảo sát ngày 24/5/2016 hàm lượng paraquat được phát hiện trong tất cả các mẫu nước, dao động từ 21,6 đến 94,4 $\mu\text{g/L}$. Điều này là do thuốc diệt cỏ paraquat được sử dụng để diệt trừ cỏ dại sau thu hoạch ngô vào tháng 5. Đặc biệt giai đoạn này là mùa mưa nên một lượng dư paraquat trong quá trình diệt cỏ được rửa trôi vào môi trường nước. Hàm lượng paraquat trong nước ngầm ở xã Bao La cao hơn các xã khác có thể là do paraquat bị rửa trôi từ thượng nguồn (Pà Cò) (một lượng lớn thuốc diệt cỏ được sử dụng để làm nương rẫy trong tháng 5/2016). Kết quả phân tích đã phát hiện lượng vết paraquat trong nước ngầm điều này cho thấy môi trường nước ở khu vực này bị nhiễm paraquat.



Hình 3. Sự thay đổi hàm lượng paraquat trong nước ngầm theo thời gian

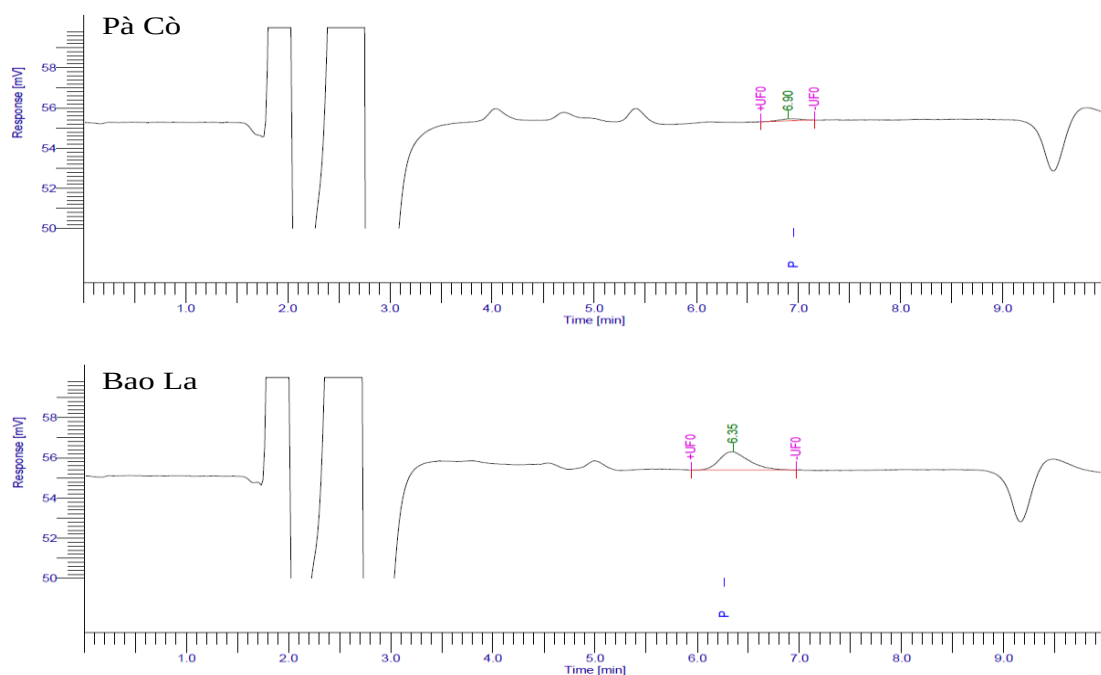


Hình 4. Sắc đồ paraquat trong các mẫu nước ngầm

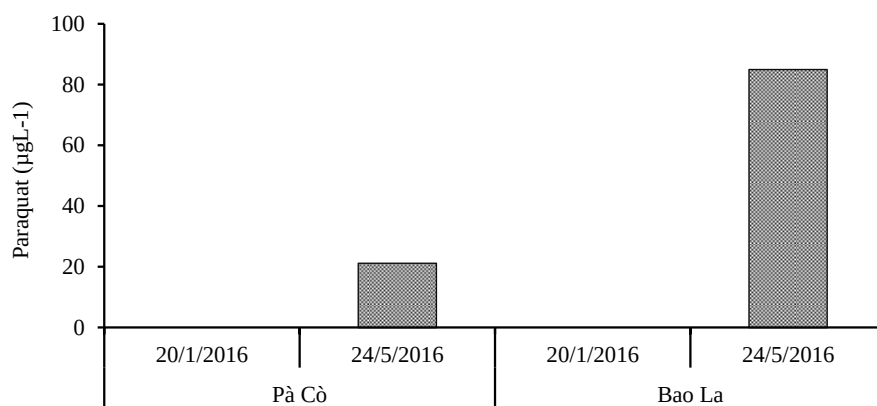
3.2. Nước suối

Sắc đồ phân tích paraquat trong mẫu nước suối ở Pà Cò và Bao La được chỉ ra ở hình 5. Kết quả phân tích hàm lượng paraquat trong nước suối từ nhỏ hơn giới hạn phát hiện đến 85 µg/L (hình 6). Không có mẫu nước suối nào tại xã Pà Cò và Bao La phát hiện có paraquat trong đợt quan trắc lần 1 (ngày 20/1/2016). Tuy nhiên, trong đợt 2 (24/5/2016) cả hai mẫu nước suối đều phát hiện có paraquat điều này chứng tỏ paraquat được rửa trôi từ vùng sản xuất nông nghiệp vào môi trường nước mặt do quá trình sử dụng thuốc diệt cỏ. Paraquat sau khi được phun sẽ hấp phụ rất mạnh vào trong đất đặc biệt là trong hạt sét và rất khó đi vào môi trường nước mặt trừ khi quá trình rửa trôi hoặc xói mòn xảy ra [8]. Tháng 5 là mùa mưa và nông dân sử dụng thuốc diệt cỏ chủ yếu trong giai đoạn này. Do vậy, nguồn nước bị nhiễm paraquat là kết quả của quá trình rửa trôi. Mặc dù hàm lượng paraquat trong mẫu nước mặt là thấp hơn so với tiêu chuẩn nước mặt QCVN 08:2008/BTNMT (cột B1) tuy nhiên chúng tôi khuyến cáo nông dân cần xem dự báo thời tiết trước khi phun thuốc diệt cỏ để giảm ảnh hưởng của thuốc đến chất lượng nước.

Hàm lượng paraquat trong mẫu nước suối Sia thuộc xã Bao La là cao hơn so với nước suối ở Chà Dóng, xã Pà Cò điều này có thể là do suối Sia ở gần khu vực sản xuất nông nghiệp hơn nước suối ở Chà Dóng nên chất lượng nước mặt ở đây dễ bị ảnh hưởng do quá trình rửa trôi.



Hình 5. Sắc đồ paraquat trong nước suối ở Pà Cò và Bao La

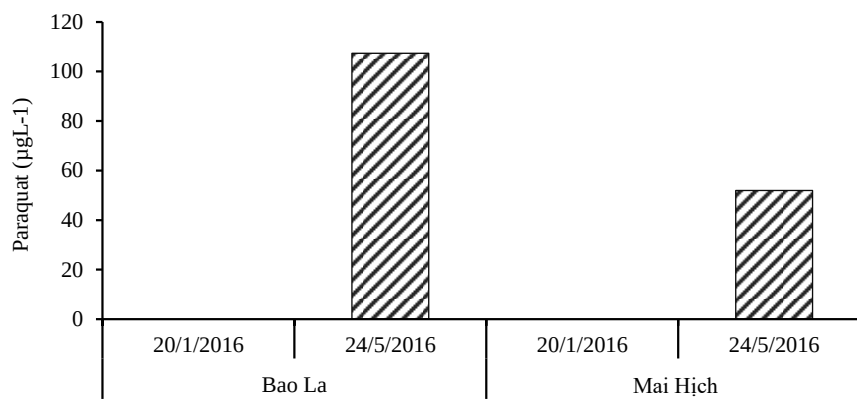


Hình 6. Sự thay đổi hàm lượng paraquat trong nước suối theo thời gian

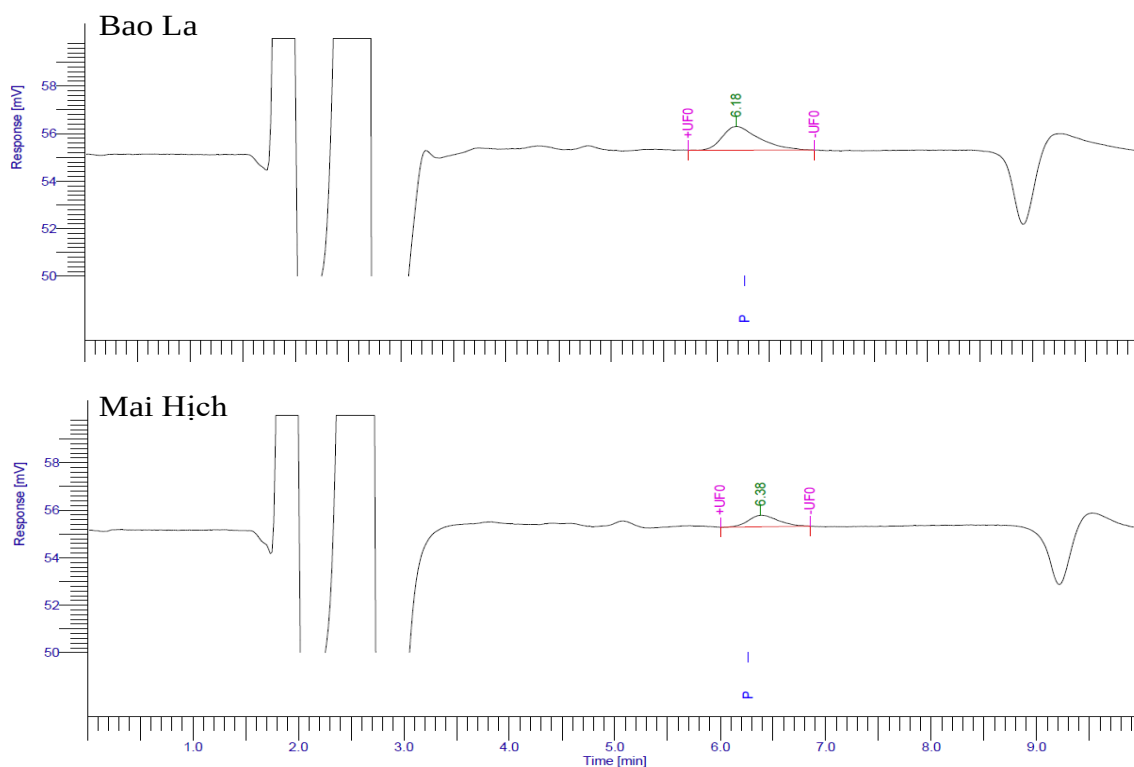
3.3. Nước giếng

Nước giếng ở hai xã Bao La và Mai Hịch là những giếng đào có độ sâu là 6m. Hàm lượng paraquat trong mẫu nước giếng tại hai xã Bao La và Mai Hịch từ nhỏ hơn giới hạn phát hiện đến 107,3 µg/L. Tương tự như mẫu nước ngầm và nước suối, hàm lượng paraquat không được phát hiện trong đợt 1 (20/1/2016). Hình 7 cho thấy hàm lượng paraquat trong mẫu nước giếng ở xã Mai Hịch (51,9 µg/L) thấp hơn hàm lượng paraquat mẫu nước giếng ở xã Bao La (107,3 µg/L). Những kết quả này là tương tự so với kết quả quan trắc hàm lượng paraquat trong nước ngầm ở khu vực sản xuất nông nghiệp ở Đức của Ghanem, 2011. Cơ chế sự có mặt của paraquat trong mẫu nước giếng (nước ngầm tầng nông) vẫn chưa được giải thích bởi vì paraquat sau khi sử dụng sẽ được hấp phụ vào trong đất và giữ lại ở đây do đó paraquat rất khó để có thể thấm vào nguồn nước dưới đất [3, 8]. Do đó, cần phải có những nghiên cứu tiếp theo để giải thích sự có mặt của paraquat môi trường nước ngầm.

Mặc dù lượng vết của paraquat trong nước có thể không gây độc tức thời với con người, tuy nhiên việc lạm dụng thuốc trừ cỏ có thể gây khả năng tích lũy paraquat trong cơ thể con người, thực phẩm và trong môi trường đất. Do đó cần khuyến cáo người dân sử dụng thuốc an toàn, đúng liều lượng nồng độ, đúng thời điểm và phun thuốc đúng cách và phải có biện pháp xử lý nguồn nước có chứa paraquat.



Hình 7. Sự thay đổi hàm lượng paraquat trong nước giếng theo thời gian



Hình 8. Sắc đồ paraquat trong nước giếng ở Bao La và Mai Hich

3.4. Đề xuất công nghệ loại bỏ paraquat trong môi trường nước

Kết quả ban đầu cho thấy, nguồn nước sinh hoạt ở Mai Châu, Hòa Bình có hàm lượng paraquat thấp hơn nhiều lần so với QCVN 08:2008/BTNMT (cột A1), nhưng các mẫu nước ở đây lại cao hơn so với hàm lượng cho phép của paraquat trong nước uống theo tổ chức y tế thế giới ($10 \mu\text{g/L}$). Do vậy, để đảm bảo chất lượng nước dùng để ăn uống ở những khu vực này việc đưa ra công nghệ loại bỏ paraquat trong môi trường nước là cần thiết. Phương pháp phân hủy quang hóa sử dụng xúc tác nano TiO_2 hoặc TiO_2 pha tạp đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng để xử lý nước bị nhiễm paraquat do hiệu suất và tính chọn lọc cao. Nano TiO_2 được tổng hợp từ isopropoxide titan, diethanolamin, etanol với thành phần khối lượng mol khác nhau. Quá trình tạo sol-gel và tẩm phủ TiO_2 trên các hạt silicagel được khảo sát. Kết quả cho thấy, lượng TiO_2 bám trên bề mặt của SiO_2 tùy thuộc vào quá trình nhúng - phủ - ủ nhiệt. Bề dày mỗi lớp phủ là 200 - 300 nm. Nhóm đề tài đã sử dụng 2g $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ để loại bỏ paraquat (50 mg/L), kết quả nghiên cứu cho thấy 98% paraquat bị loại bỏ trong thời gian 23 giờ. Đây là số liệu nghiên cứu sơ lược ban đầu, nhưng cũng chỉ ra rằng phương pháp quang xúc tác có khả năng xử lý paraquat trong nước.

4. Kết luận

Hàm lượng paraquat trong nước ngầm, nước suối và nước giếng tại một số xã của huyện Mai Châu tỉnh Hòa Bình đã được phân tích vào mùa mưa và mùa khô trong năm 2016. Kết quả phân tích cho thấy paraquat không phát hiện trong các mẫu nước suối, nước ngầm và nước giếng trong mùa khô (tháng 1/2016). Ngược lại, hàm lượng paraquat được phát hiện trong mẫu nước suối, nước ngầm và nước giếng vào mùa mưa (tháng 5/2016). Hàm lượng paraquat trong các mẫu nước thuộc xã Bao La là cao hơn so với hàm lượng paraquat trong mẫu nước xã Pà Cò, Vạn Mai và Mai Hịch. Nghiên cứu ban đầu cho thấy vật liệu nano TiO_2/SiO_2 có khả năng xử lý paraquat trong nước.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Tổng Cục Thống kê Việt Nam 2014.
- [2]. Lopez,D.A.; Ribó,A.; Quinteros, E.;Mejia, R.; Jovel, R.; VanDervort,D.; Orantes, C.M, “Heavy metals, arsenic, and pesticide contamination in an area with high incidence of chronic kidney disease of non-traditional causes in El Salvador”, American Gerophysical Union, Fall Meeting (2013).
- [3]. B.S. Ismail, Mehdi Sameni and M. Halimah, “Evaluation of Herbicide Pollution in the Kerian Ricefields of Perak, Malaysia”, World Applied Sciences Journal, Vol15, No1, (2011), pp05-13.
- [4]. Boodram, N “The fate of agro-chemicals in the land-water interface, with reference to St Lucia and the wider Caribbean”, Project report No 4. St Lucia: CEHI, (2002) 30 pp.
- [5]. Amondham W, Parkpian P, Polprasert C, Delaune RD, Jugsujinda A, “Paraquat adsorption, degradation, and remobilization in tropical soils of Thailand”, J Environ Sci Health B, Vol41, No5, (2006), pp485-507.
- [6]. Ghanem Subhi Samhan, Erick Carlier, Wasim Ali, “Groundwater Pollution Due to Pesticides and Heavy Metals in North West Bank. Marwan”, Journal of Environmental Protection, Vol 2(2011), pp429-434.
- [7]. F. Upadhi and O.A.F. Wokoma, “Examination of Some Pesticide Residues in Surface Water, Sediment and Fish Tissue of Elechi Creek, Niger Delta, Nigeria”, Research Journal of Environmental and Earth Sciences Vol4, No11, (2012), pp939-944.
- [8]. US EPA, Risks of Paraquat Use to Federally Threatened California Red-legged Frog (*Rana aurora draytonii*). *Pesticide Effects Determination. Environmental Fate and Effects Division, Office of Pesticide Programs*. US Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (2009).

Khả năng phân giải Ligno - Xenluloza của một số chủng nấm thuộc lớp basidiomycetes

Ligno - Cellulosic resolution capability of basidiomycetous mushrooms

Nguyễn Thị Minh Nguyệt,
Trương Thị Hạnh, Phạm Thị Hoa
Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,
nguyettohoa@gmail.com

Tóm tắt

Ligno - xenluloza (Lignocellulose) là loại cơ chất khó phân giải có nhiều trong chất thải của các nhà máy giấy, rác thải sinh hoạt,... Trong số các vi sinh vật có khả năng phân giải lignocellulose, nấm mục trắng là loại nấm duy nhất có thể tấn công tất cả các cấu tử của lignocellulose nhờ khả năng tiết ra các enzym ngoại bào thuộc nhóm ligninaza. Các loài nấm được nghiên cứu đa số thuộc lớp nấm đảm (Basidiomycetes). Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi nghiên cứu các chủng sau: nấm mỡ - Agaricus blazei, chủng Agrocybe aegerita. Kết quả thu được mở ra hướng nghiên cứu mới về khả năng tách chiết enzym ngoại bào phân giải lignocellulose ở quy mô lớn nhằm ứng dụng vào công nghệ môi trường; công nghệ thực phẩm và thức ăn gia súc...

Từ khóa: Lignin, xenluloza, nấm đảm, Agaricus blazei, Agrocybe aegerita.

Abstract

Ligno - cellulose (lignocellulose) is a kind of difficult resolution substrates. It can be found in the paper factory's waste, household's waste, etc... Among of the microorganisms has lignocellulose capability, white mushroom is the only which can attack all the constituents of the lignocellulose by the ability to secrete extracellular enzymes which belong to ligninaza. Most of the special mushrooms, that are studied, belong to Basidiomycetes class. Within the scope of this artical, we studied the following items: Mushroom - Agaricus blazei, Agrocybe aegerita. The results will open the new way to research on the extracted ability of lignocellulose resolution extracellular enzymes at large scale. Then it can be applied in environmental technology, food technology and animal feed.

Keywords: Lignin, cellulose, Basidiomycetes, Agaricus blazei, Agrocybe aegerita.

1. Mở đầu

Hiện nay trên hành tinh của chúng ta, thực vật sản sinh một lượng sinh khối khổng lồ ước chừng đạt tới 4.10^{10} tấn mỗi năm [1, 4]. Ngay cả ngành nông nghiệp sản xuất dựa trên sự biến đổi năng lượng mặt trời thành thức ăn nhờ cây trồng, cũng chỉ tận dụng không đến 50% sản phẩm sinh khối thực vật. Toàn bộ phần sinh khối dư thừa còn lại chứa đựng 60 - 70% hydratcacbon, 15 - 30% hidrocarbon thơm, dưới dạng ligno - xenluloza thường là sản phẩm phụ, hoặc rất ít giá trị hoặc là phế thải làm ô nhiễm môi trường [4]. Ở Việt Nam, do trình độ kinh tế khoa học kỹ thuật chưa cao, phần ligno - xenluloza này hoặc để hủy hoại tự nhiên hoặc chỉ mới được sử dụng một cách thô sơ theo tập quán dân gian với hiệu quả thấp [2, 4].

Trong số các vi sinh vật có khả năng phân giải ligno - xenluloza, nấm mục trắng là loài nấm duy nhất có thể tấn công tất cả các cấu tử của thành tế bào gỗ [2]. Các loài nấm được nghiên cứu đa số thuộc lớp nấm đảm Basidiomycetes [4]. Thông thường, khi phân giải ligno - xenluloza, các loài nấm này đồng thời tấn công cả lignin và polysaccarit. Nấm mục trắng có khả năng phân giải lignin khá hiệu quả nhờ khả năng tiết ra các enzym ngoại bào thuộc nhóm ligninaza [4]. Với mong muốn góp phần và việc tìm kiếm giải pháp tận dụng nguồn tài nguyên to lớn còn lãng phí của đất nước là ligno - xenluloza, tôi thực hiện đề tài: Khả năng phân giải ligno - xenluloza của một số chủng nấm thuộc lớp Basidiomycetes.

2. Đối tượng nghiên cứu

Nấm mốc *Blazei* - chủng *Agaricus blazei* TH₄A1, chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Lựa chọn môi trường tối ưu và theo dõi động học enzym ngoại bào của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1

3.1.1. Môi trường tối ưu và động học enzym laccaza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1

Để lựa chọn môi trường tối ưu cho quá trình sinh enzym ngoại bào của chủng nấm *Agaricus* TH₄A1 chúng tôi đã nuôi cấy chủng nấm trên 9 môi trường dịch thể có thành phần dinh dưỡng khác nhau lắc 250 vòng/phút ở nhiệt độ 23 - 25°C, pH= 4,5. Theo dõi sự phát triển của nấm và tiến hành xác định hoạt độ enzym laccaza thay đổi theo thời gian.

Bảng 3.1. Hoạt độ enzym laccaza theo thời gian của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các môi trường khác nhau

Môi trường		Hoạt độ enzym (U/l)					
		7 ngày	15 ngày	22 ngày	29 ngày	36 ngày	39 ngày
A1	Kirk + 0,1 mM MnCl ₂	18,8	26,7	82,8	171,7	206,7	194,4
A2	Kirk + 0,2 mM MnCl ₂	17,2	17,8	109,4	198,9	246,7	250,0
A3	Kirk + 1 mM MnCl ₂	16,1	25,0	96,7	201,1	122,7	216,7
A4	Kirk + 2 mM MnCl ₂	16,7	23,3	201,7	319,4	283,9	278,3
A5	Kirk + 4 mM MnCl ₂	12,2	22,8	148,3	128,3	223,3	238,9
A6	Kirk + 10mM MnCl ₂	6,1	6,7	46,1	259,4	145,0	127,8
A7	50ml Malt + 10ml cà chua	15,0	360,6	502,2	280,6	259,4	258,3
A8	30 ml cà chua + 30ml H ₂ O	83	98,3	2066,7	2836,1	2658,3	2466,7
A9	Đậu tương	-	-	-	220,0	139,4	118,3

- Môi trường A8 (môi trường cà chua) cũng là môi trường thích hợp nhất cho quá trình sinh enzym laccaza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1. Tiếp theo là môi trường A7 (môi trường malt bổ sung cà chua). Tuy nhiên môi trường A7 chỉ thích hợp khi nuôi cấy ít ngày (dưới 22 ngày). Các môi trường còn lại không thích hợp cho sự sinh trưởng và phát triển của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1.

- Khi nuôi cấy trên môi trường cà chua, nấm chủng *Agaricus blaiei* TH₄A1 có khả năng sinh enzym laccaza tốt nhất sau khoảng 30 ngày với hoạt độ khoảng 2800 (U/l).

3.1.2. Môi trường tối ưu và động học enzym manganperoxidaza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1

Bảng 3.2. Hoạt độ enzym manganperoxidaza theo thời gian của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên môi trường khác nhau

Môi trường		Hoạt độ enzym (U/l)					
		7 ngày	15 ngày	22 ngày	29 ngày	36 ngày	39 ngày
A1	Kirk + 0,1 mM MnCl ₂	43,1	24,2	179,5	381,4	398,6	452,1
A2	Kirk + 0,2 mM MnCl ₂	43,1	43,1	245,0	464,2	231,2	531,5
A3	Kirk + 1 mM MnCl ₂	50,0	46,6	259,1	457,3	276,1	453,8
A4	Kirk + 2 mM MnCl ₂	34,5	55,2	440,0	697,2	633,3	636,8
A5	Kirk + 4 mM MnCl ₂	22,4	27,6	327,9	358,9	484,9	488,4
A6	Kirk + 10mM MnCl ₂	10,4	3,5	94,8	484,8	333,0	284,7
A7	50ml Malt + 10ml cà chua	569,4	957,7	873,2	797,2	657,5	671,3
A8	30 ml cà chua + 30ml H ₂ O	10,4	302,0	2027,6	6842,1	6324,4	2260,6
A9	Đậu tương	-	-	-	510,6	326,1	476,3

Phương pháp tiến hành tương tự như khi lựa chọn môi trường tối ưu cho sự sinh enzym laccaza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1.

- Môi trường cà chua khả năng sinh enzym mangaperoxidaza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 bắt đầu sau 7 ngày và đạt tối đa sau 29 ngày với hoạt độ 6842,1 (U/l).

3.1.3. Khả năng sinh enzym ligninperoxidaza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các môi trường khác nhau

Tiến hành tương tự như khi khảo sát đối với enzym MnP và laccaza.

Bảng 3.3. Hoạt độ enzym ligninperoxidaza theo thời gian của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên môi trường khác nhau

Môi trường		Hoạt độ enzym (U/l)					
		7 ngày	15 ngày	22 ngày	29 ngày	36 ngày	39 ngày
A1	Kirk + 0,1 mM MnCl ₂	-	-	-	-	-	0,000
A2	Kirk + 0,2 mM MnCl ₂	-	-	-	-	-	0,000
A3	Kirk + 1 mM MnCl ₂	-	-	-	-	-	0,001
A4	Kirk + 2 mM MnCl ₂	-	-	-	-	-	0,000
A5	Kirk + 4 mM MnCl ₂	-	-	-	-	-	0,000
A6	Kirk + 10mM MnCl ₂	-	-	-	-	-	0,001
A7	50ml Malt + 10ml cà chua	-	-	0,002	0,000	-	0,000
A8	30 ml cà chua + 30ml H ₂ O	-	-	0,000	-	-	0,000
A9	Đậu tương	-	-	-	-	-	0,016

Từ kết quả ở bảng trên, chúng tôi thấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 gần như không có khả năng sinh enzym ligninperoxidaza trên môi trường nghiên cứu.

3.1.4. Sự biến động pH của môi trường trong quá trình lên men theo dõi động học enzym của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1

Bảng 3.4. Sự biến động pH của môi trường nuôi cấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1

Môi trường		pH					
		7 ngày	15 ngày	22 ngày	29 ngày	36 ngày	39 ngày
A1	Kirk + 0,1 mM MnCl ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,1
A2	Kirk + 0,2 mM MnCl ₂	5,0	5,0	5,0	5,1	5,2	5,1
A3	Kirk + 1 mM MnCl ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,2	5,1
A4	Kirk + 2 mM MnCl ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,2	5,1
A5	Kirk + 4 mM MnCl ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
A6	Kirk + 10mM MnCl ₂	4,9	4,9	4,9	4,9	5,2	4,9
A7	50ml Malt+10ml cà chua	4,5	4,5	6,5	6,6	6,6	7,0
A8	30 ml cà chua+30ml H ₂ O	4,2	4,5	6,2	6,4	8,7	8,9
A9	Đậu tương	6,5	6,5	5,6	5,8	5,6	5,5

Chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 sinh trưởng, phát triển và có khả năng sinh enzym MnP, laccaza mạnh nhất trên môi trường A8 nên sự thay đổi pH của môi trường này trong quá trình nuôi cấy rõ rệt nhất. pH tăng chậm trong thời gian đầu nhưng khi nồng độ enzym bắt đầu giảm thì pH tăng nhanh.

3.2. Sự phân giải Ligno - Xenlulo của chủng nấm *Agaricus Blazei* TH₄A1 và *Agrocybe aegerita* TH₄Aa trên các loại bã thải

Agrocybe aegerita TH₄Aa đã được đánh giá là một chủng nấm có khả năng sinh enzym ngoại bào phân giải ligno - xenlulo mạnh [2]. Để so sánh với khả năng phân giải ligno - xenlulo của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 với chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa, chúng tôi đã tiến hành lên men rắn hai chủng nấm này trên 5 loại cơ chất có chứa ligno - xenlulo.

3.2.1. Kết quả phân tích thành phần các cơ chất

Bảng 3.5. Các chỉ tiêu phân tích của cơ chất phân giải

Các chỉ tiêu	Cơ chất				
	Gừng	Tỏi	Ốt	Rạ	Mía
Hàm ẩm	13,5	11,5	8,8	16,0	11,3
Hàm lượng xenluloza (%)	30,0	22,7	25,4	45,6	52,1
Hàm lượng chất hữu cơ (%)	97,76	99,36	98,1	98,2	99,22
Hàm lượng chất vô cơ (%)	2,24	0,67	1,90	1,80	0,78
Lignin (ABS)	0,248	0,215	0,3	0,752	0,689

3.2.2. Khả năng phân giải Ligno - Xenlulo của chủng nấm *Agaricus blazei* TH4A1 và chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH4Aa trên cơ chất

Các loại bã thải được sấy đến trọng lượng không đổi ở nhiệt độ thấp (40 - 50°C), sau đó nghiền nhỏ và cho vào bình thí nghiệm (5g cơ chất/bình). Thêm vào mỗi bình 20 ml nước máy, 25 ml dung dịch môi trường khoáng thử hoạt tính phân giải ligno - xenluloza. Bình thí nghiệm sau khi vô trùng được bổ sung 5 ml dịch nuôi cấy nấm và nuôi cấy tĩnh để khảo sát các giá trị thực nghiệm.

Bằng phương pháp thử hoạt tính enzym ligninaza trên phiên 96 giếng và phương pháp đục lỗ thạch thử hoạt tính enzym xenlulaza, chúng tôi thu được một số kết quả sau:

Bảng 3.6. Hoạt tính một số enzym của chủng nấm *Agaricus blazei* TH4A1

Cơ chất	Ligninaza	Xenlulaza
Ốt	+	++
Tỏi	+	++
Gừng	+	++
Mía	+	++
Rạ	+	++

Bảng 3.7. Hoạt tính một số enzym của chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH4Aa

Cơ chất	Ligninaza	Xenlulaza
Ốt	-	++
Tỏi	-	++
Gừng	+	++
Mía	+	++
Rạ	+	++

(-) Không có hoạt tính

+ : Hoạt tính mạnh

++: Hoạt tính rất mạnh

Chủng nấm *Agaricus blazei* TH4A1 có khả năng tiết enzym ngoại bào phân giải lino - xenlulo trên tất cả các cơ chất nghiên cứu. Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của các nhà khoa học trước [3]. Đó là các vi sinh vật có khả năng tiết enzym phân giải lignin thì cũng có khả năng tiết enzym phân giải xenlulo

Bảng 3.8. Độ giảm khối lượng cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH4A1 trên các bã thải khác nhau

Cơ chất	Thời gian nuôi cấy							
	3 tuần		4 tuần		5 tuần		6 tuần	
	m(g)	giảm (%)	m(g)	giảm (%)	m(g)	giảm (%)	m(g)	giảm (%)
Ốt	4,38	12,4	4,2	16	3,74	25,2	3,65	27
Tỏi	3,82	23,6	3,8	24	3,51	28,8	3,5	30
Gừng	3,84	23,1	3,71	25,8	3,32	33,6	3,25	35
Mía	4,12	17,5	3,9	22	3,45	31	3,3	34
Rạ	4,17	16,6	3,9	22	3,62	27,6	3,55	29

Chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH4Aa có khả năng tiết enzym ngoại bào phân giải xenluloza trên tất cả cơ chất nghiên cứu, còn enzym ngoại bào phân giải lignin chỉ thấy xuất hiện trên các chất gừng, mía, rạ. Các kết quả cụ thể hơn về cơ chất được trình bày ở bảng 3.8; 3.9; 3.10; 3.11; 3.12 và bảng 3.13.

Sau 6 tuần, gừng và mía có độ giảm khối lượng nhiều nhất và ớt có độ giảm khối lượng ít nhất. Ở hầu hết các cơ chất, khối lượng giảm mạnh từ tuần thứ 4 đến tuần thứ 5.

Bảng 3.9. Độ giảm hàm lượng xenluloza của cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các bã thải khác nhau

Cơ chất	Thời gian nuôi cấy							
	3 tuần		4 tuần		5 tuần		6 tuần	
	%	giảm ($\Delta\%$)	%	giảm ($\Delta\%$)	%	giảm ($\Delta\%$)	%	giảm ($\Delta\%$)
Ớt	23,3	2,1	22,1	3,3	19,3	6,1	19,1	6,3
Tỏi	18,6	4,1	15,6	6,2	14,5	8,2	14,0	8,7
Gừng	28,8	3,2	25,7	4,3	19,5	10,5	18,3	11,7
Mía	49,5	2,6	45,6	6,5	38,6	13,5	36,5	15,6
Rạ	43,1	2,5	40,7	4,9	38,9	6,7	37,2	8,4

Sau 6 tuần, mía có độ giảm hàm lượng xenluloza nhiều nhất, sau đó là gừng và ớt có độ giảm hàm lượng xenluloza ít nhất. Ở hầu hết các cơ chất, hàm lượng xenluloza giảm mạnh từ tuần thứ 4 đến tuần thứ 5. Sau 5 tuần hàm lượng xenluloza của cơ chất giảm chậm (trừ cơ chất rạ).

Bảng 3.10. Sự thay đổi độ hấp thụ quang của hàm lượng lignin có trong cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các bã thải khác nhau

Cơ chất	Thời gian nuôi cấy							
	3 tuần		4 tuần		5 tuần		6 tuần	
	ABS	Δ ABS	ABS	Δ ABS	ABS	Δ ABS	ABS	Δ ABS
Ớt	0,236	0,064	0,198	0,102	0,139	0,161	0,126	0,174
Tỏi	0,202	0,013	0,194	0,021	0,13	0,085	0,125	0,09
Gừng	0,215	0,033	0,173	0,075	0,137	0,111	0,132	0,116
Mía	0,652	0,037	0,537	0,152	0,32	0,369	0,315	0,374
Rạ	0,715	0,037	0,463	0,109	0,473	0,279	0,443	0,309

Độ giảm hàm lượng lignin của cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các bã thải khác nhau là khác nhau. Sau 6 tuần, mía có độ giảm hàm lượng lignin nhiều nhất, sau đó là rạ và tỏi có độ giảm hàm lượng lignin ít nhất. Ở hầu hết các cơ chất, hàm lượng lignin giảm mạnh từ tuần thứ 4 đến tuần thứ 5.

Như vậy, khối lượng cơ chất, hàm lượng xenluloza và hàm lượng lignin của cơ chất đều giảm mạnh ở tuần thứ 4 đến tuần thứ 5. Trong khi đó, khả năng sinh enzym ngoại bào phân giải ligno - xenluloza của chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄AI lại mạnh nhất vào khoảng 3 tuần. Nguyên nhân là do, khi xác định động học enzym ngoại bào của *Agaricus blazei* TH₄AI chúng tôi đã nghiên cứu trong môi trường tối ưu, có đầy đủ nguồn dinh dưỡng tốt cho chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 sinh trưởng và tiết enzym còn bã thải là các cơ chất thô có chứa hàm lượng ligno - xenluloza cao.

Bảng 3.11. Độ giảm khối lượng cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa trên các bã thải khác nhau

Cơ chất	Thời gian nuôi cấy							
	3 tuần		4 tuần		5 tuần		6 tuần	
	m(g)	giảm (%)	m(g)	giảm (%)	m(g)	giảm (%)	m(g)	giảm (%)
Ớt	4,78	4,4	4,1	18,0	3,74	21,2	3,57	28,6
Tỏi	4,12	17,6	3,95	21,0	3,73	25,4	3,56	28,8
Gừng	3,84	232	3,61	27,8	3,12	37,6	2,96	40,8
Mía	4,12	17,6	3,90	22,0	3,50	30,0	3,19	36,2
Rạ	4,17	16,6	3,87	22,6	3,52	29,6	3,42	31,6

Độ giảm khối lượng cơ chất khi nuôi cấy chủng *Agrocybe aegerita* TH₄Aa trên các bã thải khác nhau là khác nhau. Sau 6 tuần, gừng và mía có độ giảm khối lượng nhiều nhất, sau

đó là rạ và ớt có độ giảm khối lượng ít nhất. Ở hầu hết các cơ chất, khối lượng cũng giảm mạnh từ tuần thứ 4 đến tuần thứ 5.

Bảng 3.12. Độ giảm hàm lượng xenluloza của cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa trên các bã thải khác nhau

Cơ chất	Thời gian nuôi cấy							
	3 tuần		4 tuần		5 tuần		6 tuần	
	%	giảm (Δ%)	%	giảm (Δ%)	%	giảm (Δ%)	%	giảm (Δ%)
Ớt	22,5	2,9	23,1	2,3	20,2	5,2	20,1	5,3
Tỏi	18,6	4,1	17,9	4,8	17,1	5,6	16,6	6,1
Gừng	25,3	4,7	22,2	7,8	21,5	8,5	20,3	9,7
Mía	45,5	6,6	41,6	10,5	35,6	16,5	34,9	17,2
Rạ	43,5	2,1	40,7	4,9	36,2	9,4	36,2	9,4

Độ giảm hàm lượng xenluloza của cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa trên các bã thải khác nhau là khác nhau. Sau 6 tuần, mía có độ giảm hàm lượng xenluloza nhiều nhất, sau đó là gừng và rạ. Ớt có độ giảm hàm lượng xenluloza ít nhất. Ở hầu hết các cơ chất, hàm lượng xenluloza giảm mạnh từ tuần thứ 4 đến tuần thứ 5. Sau 5 tuần hàm lượng xenluloza của cơ chất giảm chậm.

Bảng 3.13. Sự thay đổi độ hấp thụ quang của hàm lượng lignin có trong cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa theo thời gian

Cơ chất	Thời gian nuôi cấy							
	3 tuần		4 tuần		5 tuần		6 tuần	
	ABS	ΔABS	ABS	ΔABS	ABS	ΔABS	ABS	ΔABS
Gừng	0,16	0,088	0,145	0,103	0,121	0,127	0,121	0,127
Mía	0,432	0,257	0,400	0,289	0,319	0,370	0,301	0,388
Rạ	0,695	0,057	0,543	0,209	0,326	0,426	0,311	0,441

Sau 6 tuần, rạ có độ giảm hàm lượng lignin nhiều nhất, sau đó là mía. Ở hầu hết các cơ chất, hàm lượng lignin giảm mạnh từ tuần thứ 4 đến tuần thứ 5.

Độ giảm khối lượng cơ chất, hàm lượng xenluloza và hàm lượng lignin khi nuôi cấy chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa trên các bã thải đều mạnh ở tuần thứ 4 đến tuần thứ 5 cũng tương tự như chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1.

Sau 6 tuần, độ giảm tối đa khối lượng cơ chất, hàm lượng xenluloza và hàm lượng lignin khi nuôi cấy *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các cơ chất lần lượt là: 35% (gừng); 15,6% (mía); 0,374 ABS (mía), còn của chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa tương ứng là: 40,8% (gừng); 17,2% (mía); 0,441 ABS (rạ). Như vậy, khả năng sinh enzyme ngoại bào phân giải ligno - xenlulo của hai chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 và *Agrocybe aegerita* TH₄Aa là gần giống nhau.

4. Kết luận

- *Agaricus blazei* TH₄A1 có khả năng sinh cả 3 enzyme ngoại bào phân giải ligno - xenlulo là laccasa, manganperoxidaza và enzyme ligninperoxidaza trong môi trường cà chua.

- *Agaricus blazei* TH₄A1 là chủng có khả năng sinh enzyme ngoại bào phân giải ligno - xenlulo mạnh, đạt giá trị cực đại sau 3 tuần nuôi cấy trên môi trường cà chua: nồng độ enzyme laccasa 2836 (U/l) và nồng độ enzyme manganperoxidaza 6842 (U/l).

- Sự phân giải ligno - xenlulo của chủng *Agaricus blazei* TH₄A1 trên các bã thải khác nhau cho kết quả tốt. Sau 6 tuần, độ giảm khối lượng cơ chất khi cấy chủng nấm *Agaricus blazei* TH₄A1 khoảng 27 - 35%; độ giảm hàm lượng xenluloza từ 6,3 - 15,6% và độ giảm hàm lượng lignin từ 0,09 - 0,374 ABS.

- Đối với chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa khối lượng cơ chất, hàm lượng

xenluloza, hàm lượng lignin cũng giảm mạnh ở tuần thứ 4 và thứ 5. Sau 6 tuần, độ giảm khối lượng cơ chất khi nuôi cấy chủng nấm *Agrocybe aegerita* TH₄Aa khoảng 28,6 - 40,8%; độ giảm hàm lượng xenluloza từ 5,3 - 17,2 % và độ giảm hàm lượng lignin từ 0,127 - 0,441 ABS.

Các kết quả thu được sẽ mở ra một hướng nghiên cứu mới về khả năng tách chiết các enzym ngoại bào phân giải ligno - xenlulo ở quy mô lớn nhằm ứng dụng vào công nghệ môi trường (xử lý chất thải rắn trong quá trình composting tạo phân compost, xử lý dịch thải tẩy trắng xenluloza và các chất hữu cơ độc hại như PAH, PCB,...); công nghệ thực phẩm và thức ăn gia súc (sản xuất nấm, tăng cường khả năng tiêu hoá thức ăn xơ cho động vật)...

Tài liệu tham khảo

- [1]. Tăng Thị Chính (2001), *Nghiên cứu các vi sinh vật phân giải xenluloza trong phân huỷ rác thải hiếu khí và ứng dụng*, Luận án Tiến sĩ sinh học, Viện Công nghệ sinh học - Trung tâm KHTN và CNQG.
- [2]. Donl L. C., Ronald L. C. (1980), *Microbial degradation of lignin*, Enzyme Microb. Technol, Vol 2. USA.
- [3]. Leatham, G. F, Stahmann, M. A. (1981), *Studies on laccase of Lentinus edodes: specificity, localization and association with the development of fruiting bodies*, J. Gen. Microbiol. 125, pp. 147-157.
- [4]. Ullrich, R., Huong. L. M., Dung. N.L (2004), *Laccase from the medicinal mushroom Agaricus blazei; production, purification and characterization*, Applied microbiology and biotechnology, Submitted.

Nghiên cứu sản xuất phân bón hữu cơ từ cây rong đuôi chó trong đầm nuôi thủy sản

Producing organic fertilizer from ceratophyllum in aquaculture lagoon

Phạm Thị Dương¹,
Đinh Thị Thúy Hằng¹, Bùi Đình Hoàn¹, Nguyễn Thanh Tuấn²

¹Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,
phamduong80@gmail.com

²Công ty TNHH Knauf Việt Nam

Tóm tắt

Bài báo này trình bày quy trình sản xuất phân bón hữu cơ từ cây rong đuôi chó mềm trong đầm nuôi thủy sản. Nguyên liệu rong đuôi chó sau sơ chế được phối trộn với mùn cưa, cám gạo, tro và phân gia cầm với tỉ lệ nhất định. Các thông số đặc trưng của phân bón hữu cơ được xác định bao gồm pH, CHC, T-N, T-P. Kết quả chỉ ra rằng phân bón hữu cơ tạo thành có pH = 7,34, CHC chiếm 17,4%, T-N đạt 27,1% và T-P đạt 10,5%. Tiến hành bón thử nghiệm trên cây cải xanh ngắn ngày cho hiệu quả tốt.

Từ khóa: Rong đuôi chó, phân bón hữu cơ.

Abstract

This paper presents the process of producing organic fertilizer from ceratophyllum in aquaculture lagoon. Ceratophyllum material after preliminary treatment is mixed with sawdust, rice bran, ash and poultry manure with a certain rate. The typical parameters of organic fertilizers are determined including pH, CHC, T-N, T-P. The results indicate that the organic fertilizer with pH = 7.34, accounting for 17.4% CHC, T-N reached 27.1% and 10.5% T-P. The trial application of this fertilizer on short-term broccoli showed a good result.

Keywords: Ceratophyllum, fertilizer.

1. Giới thiệu về cây rong đuôi chó mềm sinh trưởng tại đầm nuôi thủy sản

Cây rong đuôi chó trong đầm nuôi trồng thủy sản là loại rong đuôi chó mềm, là một họ thực vật có hoa, phân bố rộng khắp thế giới, hay được tìm thấy trong các loại ao, hồ đầm lầy cũng như các dòng suối chảy tại khu vực nhiệt đới và ôn đới. Cây rong này có tên khoa học là *Ceratophyllum*, có năng suất sinh khối khá cao, phát triển quanh năm nhưng nhiều nhất vào cuối tháng 8 trong năm.

Cây rong này sống được cả ở môi trường nước ngọt và nước lợ ở khu vực khí hậu nhiệt đới, với loại rong đang xét thì sinh trưởng và phát triển trong môi trường nước lợ nhẹ. Cây phát triển trong môi trường có độ kiềm nhẹ, giàu nitơ và khoáng chất. Cây có thể phát triển tốt trong điều kiện ánh sáng yếu nhưng không thể tồn tại trong môi trường quá lạnh hoặc khô hạn.

Rong đuôi chó nhân giống khá dễ dàng, chỉ với mẫu nhỏ thân cây thì cuối cùng nó cũng sẽ phát triển thành một cây mới. Nó tiết ra các chất độc tính đối với loại tảo và trong điều kiện thích hợp với nó thì gần như nó ngăn cản một cách có hiệu quả sự phát triển của các loại tảo. Mặc dù có khả năng tạo ra oxi nhưng nó lại phát triển nhanh làm hạn chế ánh sáng trong đầm.

Với lượng rong trong đầm nuôi thủy sản khá lớn gây cản trở phát triển của tảo - nguồn thức ăn tự nhiên cho thủy sản. Mặt khác, khi rong chết gây thối, nhiễm bẩn nước cho đầm nuôi. Nghiên cứu này tận dụng nguồn nguyên liệu sẵn có là rong đuôi chó để sản xuất phân hữu cơ tạo sản phẩm phân bón sạch, đồng thời góp phần làm sạch môi trường tại đầm nuôi thủy sản.

2. Thực nghiệm

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Trong quá trình nghiên cứu, nhóm nghiên cứu đã sử dụng cây rong được lấy từ khu vực đầm nuôi trồng thủy sản của phường Hải Thành, quận Dương Kinh, thành phố Hải Phòng.

2.2. Phương pháp xác định thông số của phân bón

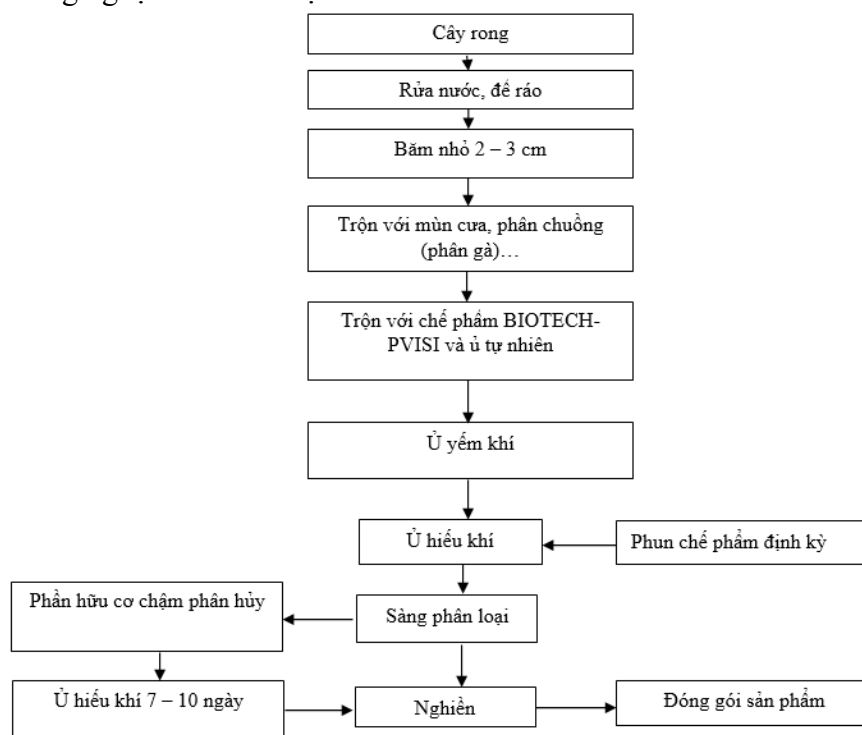
Sau quá trình ủ phân kết thúc tiến hành phân tích các thành phần của phân như: giá trị pH, hàm lượng Cacbon, tổng Nitơ, tổng Photpho. pH được xác định trên máy đo pH 24 Aqualytic. CHC xác định theo phương pháp Chiurin sử dụng tác nhân oxy hóa mạnh là $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit H_2SO_4 . Tổng N xác định theo phương pháp Kjeldahl. Tổng P xác định bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử amonimolipđat ở bước sóng 725 nm, mẫu được phá bằng hỗn hợp H_2SO_4 và $HClO_4$.

2.3. Tiến hành thực nghiệm

2.3.1. Nghiên cứu sản xuất phân bón hữu cơ từ cây rong đầm nuôi thủy sản

Cây rong sau khi được vớt từ đầm lên sẽ được để cho qua nước để rửa trôi bớt nước lợ và để ráo nước rồi sau đó đem đi chế biến thành phân hữu cơ.

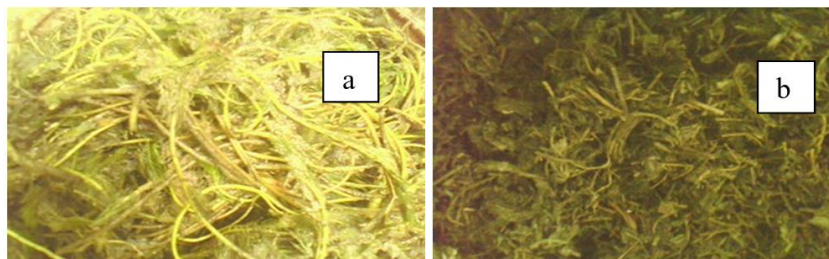
Sơ đồ công nghệ sản xuất được mô tả ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ công nghệ sản xuất phân hữu cơ từ cây rong đầm nuôi thủy sản

Chuẩn bị nguyên liệu

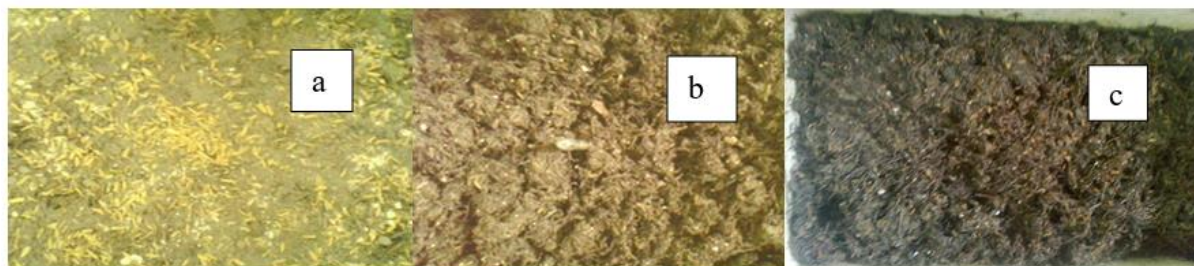
- Nguyên liệu ủ là: cây rong đuôi chó (đầm nuôi thủy sản).
- Rửa qua nước để giảm bớt nước lợ, để ráo đảm bảo độ ẩm 50 - 60%.
- Tiến hành băm, cắt nhỏ rong đến kích thước 2- 3 cm trước khi ủ.
- Phôi trộn thêm với phân gia súc, mùn cưa,...
- Kiểm tra độ ẩm bằng cách dùng tay nắm một nắm nguyên liệu và bóp chặt, nếu có vài giọt nước rỉ ra tức là đã đạt độ ẩm.



Hình 2. Hình ảnh rong (a) ban đầu, (b) sau khi phơi và băm độ ẩm đạt 50 - 60%

b. Quy trình ủ phân

- Chuẩn bị nguyên liệu: Rong được rửa, băm nhỏ 2 - 3 cm, để ráo nước đến độ ẩm 50 - 60 %. Nguyên liệu sau đó tiếp tục trộn với mùn cưa, cám gạo, tro và phân gia cầm với tỉ lệ 1:2:7 (1 phần trấu hay mùn cưa, 2 phần phân gia cầm - phân gà, 7 phần rong).
- Nguyên liệu ủ sau khi đã được chuẩn bị như trên sẽ được tưới BIOTECH-PVISI với liều lượng chỉ định bên dưới (phần c), kết hợp đảo trộn đều.
- Đưa nguyên liệu vào thùng ủ (thùng xếp với kích thước 50 cm x 30 cm x 40 cm) và khối lượng rong đưa vào thùng ủ là 3 kg.
- Ủ yếm khí trong khoảng thời gian 10 ngày, tiếp tục chuyển sang giai đoạn ủ hiếu khí (thời gian ủ hiếu khí khoảng 17 - 20 ngày). Trong giai đoạn ủ hiếu khí, 6 ngày đảo một lần và kết hợp bổ sung thêm chế phẩm nhằm tăng cường phân hủy.



Hình 3. Hình ảnh rong (a) sau khi trộn, (b) ủ 10 ngày, (c) ủ 20 ngày

- Quá trình ủ hiếu khí kết thúc chuyển sang sang phân loại, nghiền và đóng gói sản phẩm. Phần hữu cơ chưa phân hủy hết tiếp tục ủ hiếu khí từ 5 - 7 ngày rồi sau đó tiếp tục chuyển sang công đoạn sàng, nghiền và đóng gói sản phẩm.



Hình 4. Sản phẩm của quá trình ủ rong đuôi chó thân mềm

c. Phương pháp phun, tưới chế phẩm BIOTECH-PVISI để sản xuất phân và xử lý mùi

- Phương pháp: phun bao trùm hoặc tưới trực tiếp.
- Phương tiện: bình xịt, bình tưới ô doa.
- Pha chế:
 - + Hòa theo lượng chất hữu cơ, với 200 gam chế phẩm cho 500 kg phế phụ phẩm, bổ sung thêm 1,5 - 2 kg rỉ đường hay mật mía. (Nếu không có nước gi mật hoặc mật mía thì có

thể dùng các phụ phẩm vỏ quả chín, quả chuối chín nấu,... ngâm vào nước thay thế, ngâm trước khi ủ phân 2 - 3 ngày).

+ Không dùng hết có thể đổ vào can nhựa có nút đậy và bảo quản ở nhiệt độ thường, đặt nơi tránh ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp.

Chế phẩm BIOTECH-PVISI sử dụng để sản xuất phân được mua tại Công ty TNHH phát triển công nghệ sinh học và môi trường Việt Nam, địa chỉ số 147 Trương Định, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội.

- Cách phun: phun dung dịch chế phẩm kết hợp đảo trộn đều lên nguyên liệu ủ.

- Thời gian thực hiện: Phun dung dịch chế phẩm vào nguyên liệu chia làm 3 đợt:

+ Đợt 1: phun lúc trộn nguyên liệu ủ.

+ Đợt 2: phun sau đợt 1 từ 10 - 11 ngày khi chuyển sang giai đoạn ủ hiếu khí, đảo trộn.

+ Đợt 3: phun sau đợt 2 cũng tầm 10 - 12 ngày.

Tiếp tục ủ tối thiểu 20 ngày cho tới lúc đem ra sử dụng.

2.4. Tiến hành bón phân đối với cây cải xanh

Phân bón sau khi ủ hoại sẽ được đem đi bón lót cho cây cải xanh trong vòng 20 ngày.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích thành phần dinh dưỡng trong rong và phân

Kết quả phân tích các thành phần chất hữu cơ, T-N, T-P trong cây rong đuôi chó trước khi đưa vào phân và trong sản phẩm tạo thành.

Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần dinh dưỡng trong rong và phân

Chỉ tiêu	pH	CHC (mg/g)	T - N (mg/g)	T - P (mg/g)
Rong trước khi xử lý	7,23	71,22	35,61	21,06
Phân	7,34	173,55	271,21	104,87

Kết quả phân tích cho thấy, phân thu được có hàm lượng các chất hữu cơ và các chất dinh dưỡng T-N, T-P tăng cao so với nguyên liệu đầu. CHC tăng từ 71,22 mg/g đến 173,55 mg/g; T-N tăng từ 35,61 đến 271,21 mg/g; T-P tăng từ 21,06 đến 104,84 mg/g, chứng tỏ phương pháp sản xuất là có hiệu quả.

3.2. So sánh thành phần chất lượng phân bón với các loại phân có bán trên thị trường

Qua tìm hiểu thành phần nitơ và photpho ở một số sản phẩm phân bón có bán trên thị trường như phân Vedagro của Công ty cổ phần hữu hạn Vedan Việt Nam, xã Phước Thái, Long Thành, Đồng Nai; phân Đầu Trâu của Công ty phân bón Bình Điền - C12/21 Tân Kiên, Bình Chánh, TP Hồ Chí Minh; Phân đạm Phú Mỹ của nhà máy Đạm Phú Mỹ tại Khu công nghiệp Phú Mỹ 1, huyện Tân Thành, Tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu; phân bón của Công ty cổ phần Phân lân nung chảy Văn Điển, Đường Phan Trọng Tuệ, xã Tam Hiệp, Thanh Trì, Hà Nội có một số kết quả so sánh được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. So sánh thành phần nitơ và photpho trong các loại phân

Thành phần	% N	% P
Phân đa nguyên tố - NPK Văn Điển bón cho nhiều loại cây	10	10
Phân đa nguyên tố - NPK Văn Điển bón lót lúa	6	11
Phân NPK Đầu Trâu dùng cho nhiều loại cây trồng	20	20
Phân NPK Đầu Trâu dùng cho cây lấy hạt, củ	3	6
Phân NPK Phú Mỹ - chuyên dùng cho cải bắp, khoai tây, cà rốt	12	10
Phân NPK Phú Mỹ cho nhiều loại cây	10	16
Phân bón Vedagro	9	3
Phân sản xuất từ rong đầm nuôi thủy sản	27	10

Nhận xét: Phân sản xuất từ cây rong đầm nuôi thủy sản có hàm lượng nitơ và photpho khá cao so với các loại phân bón có bán trên thị trường. Như vậy nếu muốn sử dụng phù hợp bón cho các loại cây trồng thì phải điều chỉnh tỷ lệ các thành phần cho phù hợp. Phân sản xuất từ nguyên liệu này có thể đưa vào sản xuất từng hộ gia đình vì quy trình sản xuất đơn giản, nguyên liệu dễ kiếm.

3.3. Tính toán chi phí sản xuất phân hữu cơ từ cây rong đầm nuôi thủy sản

Sản xuất phân hữu cơ từ cây rong đầm nuôi thủy sản áp dụng trong sản xuất từng hộ gia đình thì chỉ tốn tiền mua chế phẩm BIOTECH-PVISI, ri đường (mật mía) - (Nếu không có nước rỉ mật hoặc mật mía thì có thể dùng các phụ phẩm vỏ quả chín, quả chuối chín nấu... ngâm vào nước thay thế, ngâm trước khi ủ phân 2 - 3 ngày). Hiện nay trên thị trường, chế phẩm BIOTECH - PVISI được bán có giá: 95.000 đ/kg, mật mía 12.000 đ/1lit.

Sản xuất 1 tấn rong đầm thì dùng khoảng 400 gam chế phẩm thêm 3 lít mật mía. Như vậy, để sản xuất phân bón từ 1 tấn rong đầm thì mất chi phí:

$$3 \times 12.000 + 0,4 \times 95.000 = 74.000 \text{ đồng}$$

=> Chi phí sản xuất phân hữu cơ: 74 đ/kg (chi phí trên không kể chi phí nhân công).

3.4. Đánh giá hiệu quả trồng rau xanh khi sử dụng phân bón

Kết quả khảo nghiệm phân bón trên cây cải xanh được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Bảng so sánh cây cải xanh qua bốn phân

Loại cây	Đặc điểm, yếu tố tăng trưởng		
	Lá	Thân	Rễ
Loại cải trên đất thường	Ít lá, bản nhỏ, xanh nhạt	Thân nhỏ, mềm, ngắn	Rễ chùm thưa, ngắn, dễ gãy
Cải bón lót phân hữu cơ từ rong	Lá to, nhiều hơn, xanh đậm	Thân vừa, dày và cứng hơn	Rễ nhiều hơn, dài hơn
Cải bón lót phân hóa học	Lá to, nhiều, xanh đậm	Thân và gốc to nhất, dày và cứng nhất	Rễ dài, nhiều và chắc hơn



Hình 5. Cây cải xanh (a) sau 20 ngày bón lót phân hóa học, (b) trên nền đất thường, (c) bón phân hữu cơ



Hình 6. Ảnh so sánh giữa 3 loại cây trồng (trái - phân hóa học, giữa - nền, phải - phân hữu cơ)

Qua việc trồng thực nghiệm phân hữu cơ từ cây rong biển trên cây trồng ngắn ngày - cây cải xanh cho thấy hiệu quả năng suất tương đối tốt, lượng phân tồn dư trong đất an toàn, đất xốp hơn và không còn tồn dư hay làm vón cục như đối với phân hóa học.

4. Kết luận

Qua những nghiên cứu trên có thể đi đến một số kết luận sau về quá trình sản xuất phân bón từ cây rong:

- Cây rong từ đầm nuôi trồng thủy sản là nguyên liệu dễ kiếm, sản xuất đơn giản có thể áp dụng rộng rãi trong từng hộ gia đình, nhất là đối với những hộ nuôi thủy sản phải tốn công dọn rong và có thể tận dụng được nguồn phế phẩm này.

- Phân bón hữu cơ sản xuất từ cây rong đuôi chó thân mềm này có hàm lượng nitơ 27%, hàm lượng photpho 10%. Cả hàm lượng nitơ và photpho đều đạt khá cao.

- Chi phí sản xuất phân từ rong đuôi chó thân mềm: 74000 đồng/tấn (chưa kể chi phí nhân công).

- Cây rau trồng ngắn ngày - cây cải xanh - bón lót bằng phân hữu cơ từ cây rong đuôi chó thân mềm cho chất lượng tốt, an toàn và đất tơi xốp hơn.

Tài liệu tham khảo

- [1]. PGS.TS. Lê Đức (Chủ biên), PGS.TS. Trần Khắc Hiệp, TS.Nguyễn Xuân Cự, ThS. Phạm Văn Khang, CN. Nguyễn Ngọc Minh, *Một số phương pháp phân tích môi trường*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, 2004.
- [2]. Trần Thị Thu Hà, *Bài giảng khoa học phân bón*, Trường Đại học Nông Lâm Huế, 2009.
- [3]. PGS.TS. Nguyễn Thanh Hiền, *Phân Hữu cơ, phân vi sinh & Phân ủ*, NXB Nghệ An, 2003.
- [4]. PGS.TS. Nguyễn Xuân Nguyên, Trần Quang Huy, *Công nghệ xử lý rác thải và chất thải rắn*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2004.
- [5]. Chu Thị Thơm, Phan Thị Lài, Nguyễn Văn Tó, *Kỹ thuật sản xuất, chế biến và sử dụng phân bón*, NXB Lao động, Hà Nội, 2006.
- [6]. Vũ Hữu Yêm, *Giáo trình phân bón và cách bón phân*, NXB Nông nghiệp, 1995.

Tính hệ số tích tụ thủy ngân của loài ngao *Meretrix lyrata* nuôi tại vùng ven biển Hải Phòng

Determination of mercury accumulation factor in hard clam (*Meretrix lyrata*)
in Hai Phong coastal water

Lê Xuân Sinh¹, Nguyễn Hoàng Yến²

¹*Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam,
sinhlx@gmail.com*

²*Trường Đại học Hàng hải Việt Nam*

Tóm tắt

Vùng ven biển Hải Phòng tập trung nuôi nhiều loài ngao *Meretrix lyrata* như cửa sông Bạch Đằng, nơi có nhiều điều kiện thuận lợi để phát triển nghề này. Tại khu vực cửa sông Bạch Đằng, các hợp chất thủy ngân được đưa ra từ các nguồn công nghiệp, giao thông, cảng biển, nông nghiệp và sinh hoạt,... Nghiên cứu về hai dạng tồn tại của thủy ngân là tổng lượng thủy ngân và methyl thủy ngân trong môi trường nước cho thấy các giá trị nồng độ đều thấp hơn giới hạn cho phép. Hệ số tích lũy sinh học của dạng tổng lượng thủy ngân BAF trong ngao *Meretrix lyrata* tính được là 307 và hệ số BAF của methyl thủy ngân là 165.000.

Từ khóa: Hệ số tích tụ, ngao *Meretrix lyrata*, thủy ngân.

Abstract

Coastal zone of Hai Phong concentrates tidal flat where has advantage for hatchery of hard clam *Meretrix lyrata*. At Bach Dang estuary, mercury compounds came from waste sources as the industry, transport, sea port, agriculture and domestic source of living. Studying two forms of mercury: total mercury and methyl mercury in the water environment showed that their contents were lower than the allowable limit. Bioaccumulation coefficient of total mercury BAF in hard clam *Meretrix lyrata* is 307 and BAF coefficient of methyl mercury is 165,000.

Keywords: Accumulation coefficient, hard clam (*Meretrix lyrata*), mercury.

1. Đặt vấn đề

Sự tích tụ sinh học được định nghĩa như là một quá trình sinh vật lưu giữ các hóa chất trực tiếp từ môi trường vô sinh (nước, khí và đất) và từ nguồn thức ăn (truyền dưỡng). Các hóa chất trong môi trường được sinh vật hấp thu qua quá trình khuếch tán thụ động. Cơ quan đầu tiên cho việc hấp thu bao gồm màng phổi, mang và đường ruột. Các hóa chất phải xuyên qua lớp đôi lipid của màng để đi vào trong cơ thể. Tiềm năng tích tụ sinh học các hóa chất có liên quan với khả năng hòa tan của các chất trong lipid. Môi trường nước là nơi các chất có ái lực với lipid xuyên qua tấm chắn giữa môi trường tự nhiên và sinh vật. Bởi vì sông, hồ và đại dương như là các bể lắng các chất và sinh vật thủy sinh chuyển một lượng lớn nước xuyên qua màng hô hấp của chúng, nơi cho phép tách một lượng các hóa chất từ nước và tích lũy vào cơ thể. Thủy sinh vật có thể tích tụ vào cơ thể chúng các hóa chất và đạt đến mức cao hơn nồng độ chất đó có trong môi trường.

Trong môi trường biển ven bờ, nhóm động vật nhuyễn thể sống đáy đã được các nhà khoa học chọn làm đối tượng nghiên cứu do khả năng tích tụ sinh học cao, đời sống ít di chuyển, ăn lọc mùn bã hữu cơ,... Điều này cũng đi kèm với nguy cơ mất an toàn cho con người khi sử dụng chúng làm thực phẩm nếu hàm lượng độc tính (ví dụ: nhóm kim loại nặng, nhóm hữu cơ khó phân hủy) tích tụ trong mô thịt và nội tạng đủ lớn. Nhóm động vật nhuyễn thể sống đáy đã đáp ứng các điều kiện như: đời sống tĩnh tại, có khả năng tích tụ chất ô nhiễm, đời sống đủ dài, kích thước phù hợp để cung cấp mô thịt đủ lớn phục vụ cho phân tích và dễ thu mẫu. Trong thực tế, khó có loài sinh vật nào đáp ứng được tất cả các tiêu chí. Loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ, có khả năng tích tụ các chất ô nhiễm cao gấp nhiều lần trong môi

trường nước, ăn lọc và ít di chuyển nên chúng thường được chọn làm các sinh vật chỉ thị, đối tượng nghiên cứu trong lĩnh vực độc học môi trường.

Vùng ven biển thành phố Hải Phòng có nhiều nơi nuôi ngao *Meretrix lyrata* như huyện Tiên Lãng, cửa sông Bạch Đằng, cửa sông Văn Úc [1]. Các bãi triều hình thành hai bên bờ khu vực cửa sông Bạch Đằng do sự tương tác giữa dòng chảy trong sông và dòng chảy ven bờ. Tại đây, nguồn dinh dưỡng từ cửa sông là điều kiện thuận lợi cho nuôi trồng thủy sản, đặc biệt là nuôi ngao [2]. Tại khu vực cửa sông Bạch Đằng, nguồn thải các hợp chất thủy ngân từ các nguồn công nghiệp (nhà máy nhiệt điện, nhà máy thép, sản xuất điện tử, nhà máy xi măng), nguồn giao thông, cảng, nông nghiệp và sinh hoạt [3]. Các nguồn thải thường chứa các hợp chất thủy ngân, có tính độc rất cao vì khả năng tích tụ theo chuỗi thức ăn và khả năng đào thải thấp. Các biến chứng khi nhiễm thủy ngân là nghiêm trọng, đặc biệt là thủy ngân hữu cơ (dạng cực độc là metyl thủy ngân). Bài báo nghiên cứu hệ số tích tụ thủy ngân của loài ngao Bến Tre để đánh giá khả năng tích tụ thủy ngân trong môi trường của sinh vật sống tại đây.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Đối tượng thu mẫu là ngao trắng Bến tre (*Meretrix lyrata*) loại kích thước thương phẩm (kích thước có thể bán ngoài thị trường) tại xã Đồng Bài (Cát Hải - Hải Phòng).

Ngành: Mollusca

Lớp: Hai mảnh vỏ (Bivalvia)

Bộ: Heterodonta

Họ: Veneridae

Giống: *Meretrix*

Loài: *Meretrix lyrata*



Hình 1. Loài ngao trắng Bến Tre (*Meretrix lyrata*)

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích thủy ngân trong nước và sinh vật

Mẫu nước được xử lý như sau: Lấy 100 ml mẫu vào bình tam giác, thêm 5ml H_2SO_4 (PA) và 2,5 ml HNO_3 . Sau đó, thêm 25ml $KMnO_4$ vào bình tam giác và để yên trong 15 phút (để loại bỏ Clo). Sau đó thêm 8ml $K_2S_2O_8$ vào bình tam giác chứa hỗn hợp mẫu, đun nóng trong nồi cách thủy ở $95^\circ C$. Để nguội ở nhiệt độ phòng, thêm NaCl-hydroxylamine sunfat để trung hòa lượng $KMnO_4$ dư. Sục khí nitơ 10 phút để đuổi khí clo được tạo ra sau phản ứng (khí clo được hấp thụ ở bước sóng 253 nm, gần bước sóng hấp phụ của thủy ngân để gây sai số kết quả phân tích).

Mẫu ngao được phân tách thành hai phần là dạ dày và mô thịt. Mô thịt ngao được xay bằng máy xay nghiền để đồng nhất mẫu và làm đông khô bằng thiết bị chuyên dụng trong vòng 48 giờ. Sau khi mẫu khô, đem ra nghiền nhỏ mịn. Mẫu được cho vào các túi kín có khóa kéo và bảo quản ở $4^\circ C$. Cân 1g mẫu mô thịt ngao khô cho vào bình bomb Teflon (chịu nhiệt độ $170^\circ C$ và 10 atm), thêm 5 ml HNO_3 PA và 2 ml H_2O_2 , lắc đều. Đem mẫu vào lò sấy ở $140^\circ C$ trong 3 giờ. Chú ý: Dung dịch phải trong hay không có màu vàng nâu thì phân hủy mẫu mới hoàn toàn.

Phân tích dạng thủy ngân tổng số (Hg_T) và metyl thủy ngân (Hg_{Me}) trong nước và sinh vật theo phương pháp số 1631e của Cục bảo vệ môi trường Hoa kỳ (EPA, 2002) trong phòng thí nghiệm của Viện Tài nguyên và Môi trường biển và phòng thí nghiệm của Viện Minamata (Nhật Bản) [4].

Trong nghiên cứu này, giới hạn phát hiện của phương pháp được tính theo kết quả đo mẫu lặp 09 lần dung dịch chuẩn ở nồng độ 0,5 µg/l. Theo các kết quả phân tích mẫu lặp, kết quả trung bình đo được là 0,51 µg/l, độ lệch chuẩn S là 0,03 µg/l, độ thu hồi là 102% cho thấy độ chính xác và tập trung của kết quả phân tích. Giá trị ts ứng với xác suất tin cậy 99 % với số lần đo (n = 9) là 3,36, từ đó xác định được giới hạn phát hiện phương pháp MDL = Sx_{ts} = 0,12 µg/l.

Để đánh giá độ chính xác của phương pháp, chúng tôi sử dụng các loại mẫu chuẩn sau: Mẫu chuẩn trầm tích MESS-3 của Canada có hàm lượng xác định là 0,091 µg/g ± 0,009. Kết quả đo mẫu MESS-3 tại phòng thí nghiệm Viện Tài nguyên và Môi trường biển (n = 4) là 0,101 µg/g ± 0,012, sai số phân tích so với mẫu chuẩn là 10,9%, cho thấy phương pháp phân tích thủy ngân vô cơ tổng số đáp ứng yêu cầu để phân tích các mẫu môi trường.

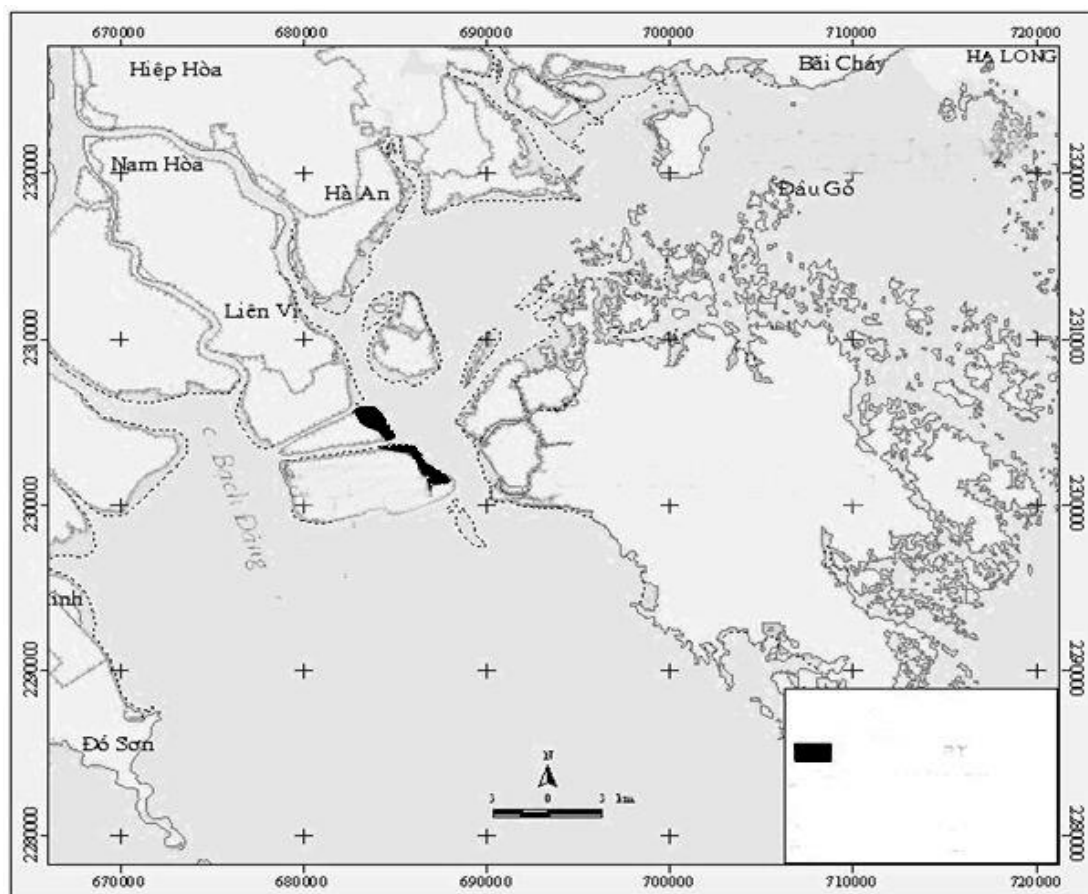
Cách tính hệ số tích tụ BAF (Bio Accumulation Factor)

Hệ số tích tụ sinh học là quan hệ sự tập trung tương đối của nồng độ một chất trong mô của sinh vật sống với nồng độ chất đó trong môi trường nước [5].

$$BAF = \frac{C_t}{C_s} \quad (1.1)$$

Trong đó:

- BAF được tính toán bằng dữ liệu thực nghiệm (l/kg mô khô);
- C_t là nồng độ của chất ô nhiễm trong mô sinh vật (mg/kg mô khô);
- C_s là nồng độ của chất ô nhiễm trong nước (mg/l).



Hình 2. Sơ đồ thu mẫu ngoài hiện trường

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

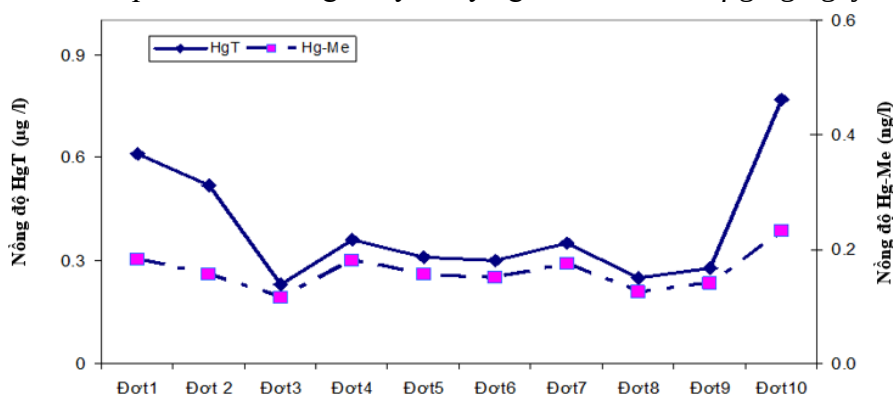
Mẫu ngao được thu 10 đợt trong năm để phân tích hàm lượng tổng thủy ngân và hàm lượng methyl thủy ngân trong mô thịt ngao. Các mẫu nước thu 12 đợt và phân tích nồng độ tổng thủy ngân và nồng độ methyl thủy ngân. Các kết quả phân tích với số mẫu lặp (n= 5) được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích thủy ngân trong môi trường nước và mô thịt ngao

Đợt thu mẫu	Thời gian thu mẫu	Thủy ngân tổng		Metyl thủy ngân	
		Hg _T trong mô ngao (ng/g)	Hg _T trong môi trường nước (µg/l)	Hg _{Me} trong mô ngao (ng/g)	Hg _{Me} trong môi trường nước (ng/l)
Đợt 1 (n=5)	27/7/2010	12,5	0,61	1,1	0,18
Đợt 2 (n=5)	29/8/2010	24	0,52	7	0,16
Đợt 3 (n=5)	27/9/2010	35	0,23	8,5	0,12
Đợt 4 (n=5)	30/10/2010	37,9	0,36	10,45	0,18
Đợt 5 (n=5)	4/12/2010	57,85	0,31	10,75	0,16
Đợt 6 (n=5)	05/01/2011	47,1	0,30	13,65	0,15
Đợt 7 (n=5)	27/01/2011	31,8	0,35	14,05	0,18
Đợt 8 (n=5)	04/3/2011	53,7	0,25	15,1	0,13
Đợt 9 (n=5)	08/4/2011	84,85	0,28	23,1	0,14
Đợt 10 (n=5)	06/5/2011	87,9	0,77	24,55	0,23

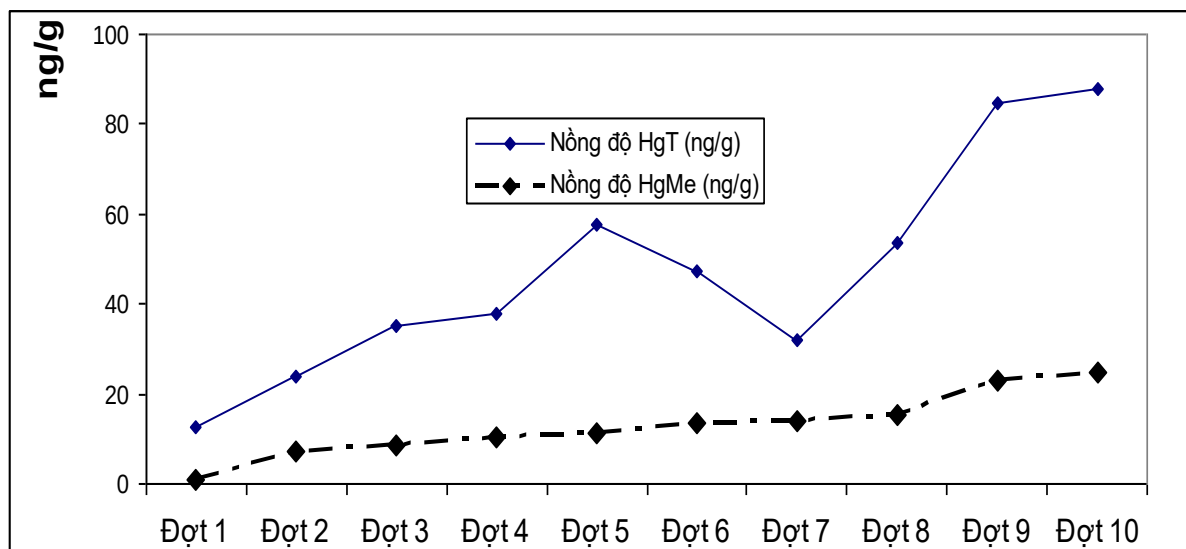
Đánh giá diễn biến của nồng độ thủy ngân trong môi trường nước

Theo kết quả phân tích bảng 1, nồng độ tổng thủy ngân và nồng độ metyl thủy ngân đã được biểu diễn biểu đồ hình 3. Nồng độ tổng thủy ngân dao động $0,25 \div 0,77 \mu\text{g/l}$ trong 10 đợt. Xu hướng cho thấy nồng độ thủy ngân ở các tháng mùa mưa (tháng 6, 7, 8 và tháng 5 năm sau) cao so với các tháng mùa khô (từ tháng 9 đến tháng 4 năm sau). Nồng độ metyl thủy ngân dao động $0,12 \div 0,23 \text{ ng/l}$ trong 10 đợt. Xu thế của metyl thủy ngân chưa rõ ràng như xu thế của thủy ngân tổng số. Nồng độ metyl thủy ngân trong nước biển rất nhỏ chỉ chiếm $0,03 \div 0,05\%$ của tổng nồng độ thủy ngân. Mặc dù nồng độ metyl thủy ngân trong môi trường nước chiếm lượng nhỏ trong tổng nồng độ thủy ngân nhưng tính độc của nó rất cao khi đi vào cơ thể sinh vật và con người. Metyl thủy ngân là hình thái độc nhất của thủy ngân, có thể hoà tan trong mỡ hoặc các thành phần lipid của màng trong não, được tích tụ trong các tế bào với chu kỳ bán rã dài. Metyl thủy ngân có thể được vận chuyển từ mẹ sang con khi mẹ bị nhiễm độc. Metyl thủy ngân tích lũy ở thủy sản vì không thể loại bỏ theo quá trình chế biến thủy sản do metyl thủy ngân liên kết chặt với protein trong tế bào. Ví dụ: 95% metyl thủy ngân sẽ hấp thụ vào trong các bộ phận của loài cá sau 2 ngày và tồn tại trong cơ thể từ 70 ÷ 90 ngày [6]. Metyl thủy ngân sẽ đi vào cơ thể người thông qua việc ăn cá, gây ra bệnh Minamata (bệnh mất điều khiển thần kinh trung ương; được phát hiện lần đầu tiên tại Nhật Bản) khi mà cơ thể hấp thu một lượng metyl thủy ngân cao hơn $0,1 \mu\text{g/kg/ngày}$ [7].

**Hình 3. Biến thiên nồng độ Hg_{Me} và Hg_T trong nước theo thời gian**

Đánh giá diễn biến của nồng độ thủy ngân tích tụ trong mô thịt ngao

Khi thủy ngân đi từ môi trường nước tích lũy vào sinh vật nói chung và loài ngao trắng nói riêng ở khu vực cửa sông Bạch Đằng, mức độ tích lũy thủy ngân trong ngao phụ thuộc vào từng thời điểm khác nhau trong năm. Chuỗi số liệu về hàm lượng thủy ngân tổng và metyl thủy ngân tích lũy trong mô thịt ngao được biểu diễn ở hình 4.



Hình 4. Biến thiên hàm lượng thủy ngân tổng và metyl thủy ngân trong mô thịt ngao theo thời gian

Theo hình 4, xu hướng tích lũy thủy ngân tổng trong mô thịt tăng dần từ đợt 1 đến đợt 5 (từ tháng 7 đến tháng 12). Sau đó giảm từ đợt 5 đến đợt 7, đây là khoảng thời gian tháng 1, thời điểm mùa đông, nhiệt độ lạnh nhất trong năm. Giai đoạn này hàm lượng thủy ngân tổng tích lũy trong mô thịt giảm do có quá trình đào thải lớn hơn quá trình tích tụ ở thời điểm này. Điều kiện thời tiết ở tháng một là thời điểm mùa đông (nhiệt độ khoảng 15°C), chế độ sóng và dòng chảy ở bãi nuôi ngao rất mạnh do bị ảnh hưởng của gió mùa đông bắc nên ngao thường vùi mình xuống cát để chống chịu với thời tiết khắc nghiệt, bị giảm độ béo do thiếu thức ăn. Ở giai đoạn này, sóng biển mạnh nên ngao phải tiêu tốn một phần năng lượng để cố định trên nền cát bằng chân [8]. Trong thời gian ngao vùi mình dưới cát, chúng sử dụng năng lượng dự trữ tích tụ ở các mô mỡ, số liệu phân tích hàm lượng lipid trong mô của ngao ở hai đợt thu mẫu (đợt 6 và đợt 7) đều giảm [3]. Sự mất lipid có thể dẫn đến giải phóng các độc chất hòa tan trong lipid và đào thải một lượng thủy ngân được tích tụ trong các mô mỡ ra ngoài [8]. Sau đó hàm lượng thủy ngân tổng trong mô thịt tích lũy tăng lên từ đợt 7 đến đợt 10, tương ứng với thời gian từ tháng 3 đến tháng 5, đây là thời điểm mùa xuân, thức ăn dồi dào nên ngao phát triển mạnh. Đây cũng là thời điểm ghi nhận kết quả nghiên cứu về mức độ tích tụ thủy ngân tăng dần theo thời gian, tùy vào từng thời điểm tích tụ khác nhau.

Hàm lượng Hg_{Me} tích tụ nhiều trong mô mỡ nhưng khi giảm hàm lượng lipid mà hàm lượng Hg_{Me} trong mô thịt vẫn tăng cho thấy tính bền vững của dạng thủy ngân này vì metyl thủy ngân liên kết chặt với protein trong tế bào cơ thủy ngân trong cơ thể ngao và cơ thể sinh vật nói chung [9]. Xu hướng tích tụ đối với hàm lượng thủy ngân Hg_{Me} trong mô thịt ngao tăng dần. Tốc độ tích lũy metyl thủy ngân trong mô thịt tăng từ 106% ÷ 127%, cá biệt ở đợt 2 tăng 636% so với đợt 1. Tỷ lệ metyl thủy ngân chiếm trung bình 26%, tương tự kết quả nghiên cứu ở một số loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ phân bố vùng cửa sông Rio de Janeiro của Brazil [10]. Để đánh giá mức độ tích tụ thủy ngân cực đại của ngao ở theo các đợt thu mẫu khác nhau cần căn cứ vào hệ số tích tụ sinh học của các dạng thủy ngân.

Hệ số tích tụ sinh học tổng thủy ngân và metyl thủy ngân

Tính hệ số tích tụ sinh học theo công thức 1.1, kết quả tính hệ số tích tụ sinh học BAF của tổng thủy ngân và metyl thủy ngân được thể hiện trong bảng 2.

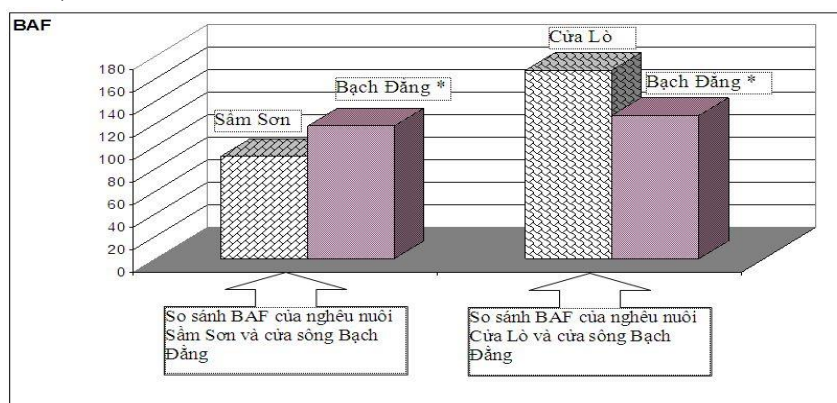
Bảng 2. Hệ số tích tụ sinh học BAF của các dạng thủy ngân

Hệ số	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 3	Đợt 4	Đợt 5	Đợt 6	Đợt 7	Đợt 8	Đợt 9	Đợt 10
BAF _T	21	46	149	105	185	159	90	217	307	114
BAF _{Me}	6.011	44.872	73.913	58.056	69.355	91.000	80.286	120.800	165.000	106.277

Hệ số tích lũy của cả hai dạng thủy ngân (tổng và metyl thủy ngân) tại thời điểm thu mẫu theo đợt 9 (tháng 4). Đối với tổng thủy ngân, hệ số BAF là 307 và dạng metyl thủy ngân là 165.000. Hệ số tích tụ BAF cao nhất của hai dạng thủy ngân ở cùng thời điểm tháng 4 - đây là giai đoạn toàn bộ ngao của khu vực cửa sông Bạch Đằng được thu hoạch. Như vậy ngao được thu vào giai đoạn tích tụ thủy ngân cao nhất, đây cũng là thời điểm ngao béo nhất. Sau đó ngao được bắt toàn bộ để giải phóng và cải tạo bãi cho mùa vụ mới.

So sánh với hệ số tích tụ với loài Sò huyết (*Anadara granosa*), nhận thấy BAF của ngao tương đương với sò huyết vì loài này phân bố, kích thước và quy trình nuôi tương tự như ngao nên có thể thấy BAF của Hg_T với Sò huyết (BAF=355, đây là kết quả nghiên cứu đề tài mã số VAST06.07/11-12) chênh lệch không nhiều so với ngao (BAF=307) [11].

Hiện nay, các nghiên cứu về tích tụ thủy ngân trong mô ngao *Meretrix lyrata* còn rất thiếu, hoặc có nhưng số liệu quan trắc không đồng nhất giữa mẫu ngao và môi trường. Theo số liệu tháng 3/2011 của trạm Duyên hải Miền Bắc I đã công bố số liệu về thủy ngân tổng trong ruột ngao và trong nước ở khu vực Sầm Sơn (tỉnh Thanh Hóa) và khu vực Cửa Lò (tỉnh Nghệ An) [12]. Số liệu quan trắc vào tháng 3, phù hợp với thời điểm ngao nuôi ở cửa sông Bạch Đằng có thể thu hoạch. Hệ số BAF đã chuyển đổi tương ứng với kích thước của ngao thu tại Sầm Sơn và Cửa Lò, tính hệ số BAF của ngao nuôi tại cửa sông Bạch Đằng theo hàm lượng thủy ngân của tổng phần mô và dạ dày. Sau khi quy đổi ra các hệ số BAF của ngao nuôi vùng cửa sông Bạch Đằng tương ứng với kích thước ngao nuôi tại hai khu vực Sầm Sơn và Cửa Lò nhận thấy hệ số tích tụ có sự chênh lệch khác nhau. Ngao nuôi ở cửa sông Bạch Đằng tích tụ cao hơn ngao thu mẫu tại Sầm Sơn là 130%, thấp hơn ngao ở thu mẫu tại Cửa Lò là 76% (hình 5).

**Hình 5. So sánh hệ số tích tụ BAF của ngao nuôi ở Bạch Đằng, Sầm Sơn và Cửa Lò**

Như vậy, sự tích tụ thủy ngân của ngao *Meretrix lyrata* ở các vùng khác nhau cho hệ số tích tụ BAF khác nhau hay cơ chế khác nhau, phụ thuộc vào phân vùng địa lý. Hiện nay, chưa đủ dữ liệu để so sánh hệ số tích tụ thủy ngân của ngao nuôi ở miền Nam, vựa ngao của cả nước, là một trong những điểm cần nghiên cứu thêm của tác giả trong thời gian tới.

4. Kết luận

Hai dạng thủy ngân được xác định là tổng thủy ngân và metyl thủy ngân trong môi trường nước tại bãi ngao khu vực cửa sông Bạch Đằng (Hải Phòng), đều thấp hơn giới hạn cho phép. Trong mô thịt ngao, tổng thủy ngân tích lũy dao động từ 12,5 đến 87,9ng/g khô, mức độ tích lũy tăng từ thời điểm bắt đầu nuôi đến tháng 12, sau đó giảm trong tháng 1 và tiếp tục tăng cho đến khi thu hoạch vào tháng 5. Đối với metyl thủy ngân, tích lũy metyl tăng

dẫn từ thời điểm bắt đầu nuôi đến khi thu hoạch, dao động từ 1,1 đến 24,6 ng/g khô. Hệ số tích lũy sinh học của dạng thủy ngân tổng BAF trong ngao *Meretrix lyrata* tính được là 307 và hệ số BAF của methyl thủy ngân là 165.000. Sự tích tụ thủy ngân của ngao *Meretrix lyrata* ở các vùng Bạch Đằng, Sầm Sơn và Cửa Lò là khác nhau nên hệ số tích tụ BAF khác nhau, phụ thuộc vào điều kiện môi trường riêng của từng vùng.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Arnot, Jon A, Gobas, Frank A.P.C, *A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms*, Environmental Reviews, (2006).
- [2]. EPA, *Fate and transport of mercury in the environment*, Mercury study report to congress, Vol III, Epa-452/r-97-005, “Office of air quality planning & standards and office of research and development”, Environmental Protection Agency, USA, (1997a).
- [3]. EPA, *Intake of Fish and Shellfish, Food Ingestion Factors*, Vol II, Chapter 10, EPA/600/P-95/002Bb, (1997c).
- [4]. EPA (2002), *Method 1631, method 1630e: Mercury in water, sediment, tissue by Oxidation, Purge and Trap, and Cold vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*, Environmental Protection Agency, USA.
- [5]. Helena do A. Kehrig, Monica Costa, Isabel Moreira and Olaf Malm (2001), *Methylmercury and Total Mercury in Estuarine Organisms from Rio de Janeiro, Brazil*. *ESPR*, Environ Sci & Pollut Res 8 (4) 2001.
- [6]. Ronald Eisler, *Mercury Hazards to Living Organisms*, CRC Press Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, (2006).
- [7]. Le Xuan Sinh, *Study compound of Mercury in water at Bach Dang's Estuary*, Journal of Science and Technology, No53 (2), (2015), pp373-380.
- [8]. Sinh Le Xuan, Thanh Tran Duc, Chi Dang Kim, *Study on Growth's Rule of Hard Clam (Meretrix lyrata) in Bach Dang Estuary, Viet Nam*, Environment and Natural Resources Research, Vol.1, (2011), pp139 -151.
- [9]. Tran Duc Thanh, Le Duc An, Trinh Minh Trang, *Estuarine areas in hai phong city - position resources*, Journal of Science and Technology, No2 (14), (2014), pp110-121.
- [10]. Trạm quan trắc và phân tích môi trường biển ven bờ phía Bắc (2004-2012), *Báo cáo tổng hợp kết quả quan trắc môi trường vùng biển phía Bắc*”, Tổng cục môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường.
- [11]. Lê Xuân Sinh, *Đánh giá khả năng tích tụ các chất ô nhiễm có tính độc trong đặc sản hải triều tại khu vực Đông bắc Bắc Bộ*. Mã số: VAST 06.07/11-12 (2012), pp 67-70.
- [12]. Lê Quốc Tuấn, *Độc học trong môi trường*, Khoa Môi Trường và Tài Nguyên, Trường ĐH Nông Lâm TP.HCM, Chương II, pp6-7, (2008).

Sử dụng các chỉ số để đánh giá chất lượng nước và phân loại mức độ phú dưỡng của vùng nước ven biển miền Bắc Việt Nam

Using of indexes to evaluate water quality and classification level of eutrophication of coastal waters in the Northern part of Vietnam

Lê Văn Nam¹, Trần Hữu Long²

¹Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam,

namlv@imer.ac.vn

²Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Tóm tắt

Với tốc độ phát triển kinh tế nhanh chóng cùng với quản lý thiếu chặt chẽ các chất ô nhiễm thải ra biển, nước biển ven bờ miền Bắc Việt Nam có nguy cơ ô nhiễm, có thể xảy ra hiện tượng phú dưỡng trong nước. Theo chỉ số SWQI các điểm khảo sát đều có chất lượng nước tốt, không bị ô nhiễm. Phân loại theo chỉ số dinh dưỡng TSI thì các thủy vực khảo sát đều thuộc nhóm trung dưỡng, theo chỉ số TRIX chỉ có điểm Đồ Sơn và Ba Lạt nước đang trong tình trạng phú dưỡng, các điểm còn lại đều thuộc nhóm thủy vực trung dưỡng. Có sự thống nhất tương đối giữa chỉ tiêu phân loại theo TSI và TRIX, sự phân loại phú dưỡng bằng chỉ số TSI có sự tương quan rõ hơn với kết quả phân loại chất lượng nước.

Từ khóa: Môi trường biển, chỉ số chất lượng nước, phú dưỡng.

Abstract

With the quick development of the economy and loose management of pollutants discharging to the marine environment, the coastal sea water in the Northern part of Vietnam is in the risk of pollution and eutrophication may occur. Based on SWQI, the water quality of all surveyed spots satisfy the requirements and no pollution was found. The classification based on TSI nutritional index showed that all surveyed water bodies were of mesotrophic type, and based on TRIX index, the water in Do Son and Ba Lat were eutrophic, the water in the remaining areas were mesotrophic. There is a relative unification between TSI and TRIX classifications, using TSI index to evaluate eutrophication shows a clearer relationship with water quality index.

Keywords: Marine environment, water quality index, eutrophication.

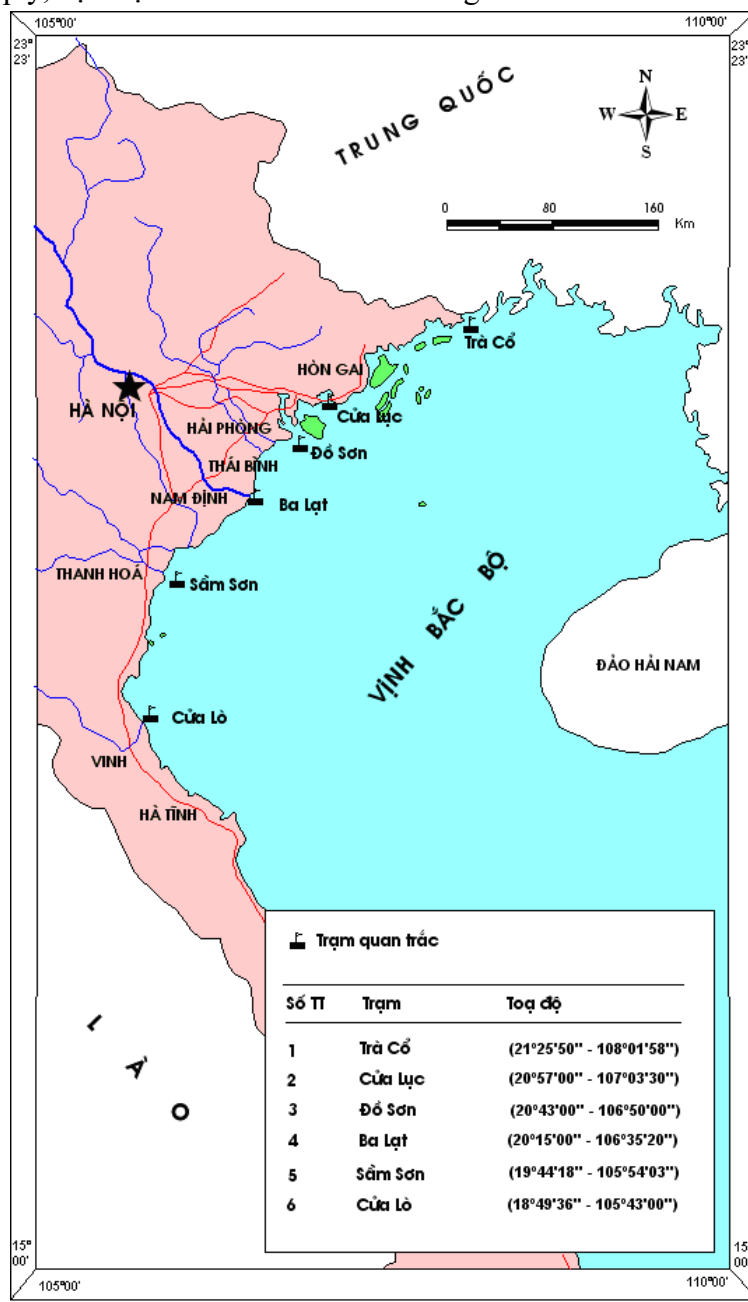
1. Mở đầu

Vùng biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam có bờ biển dài và tốc độ phát triển kinh tế, xã hội nhanh chóng. Tuy nhiên chính điều này lại đang tác động tiêu cực tới môi trường biển khi khó có thể kiểm soát nguồn gây ô nhiễm. Hiện tượng phú dưỡng là vấn đề được nghiên cứu nhiều nhất về ô nhiễm nước biển ven bờ (Rodhe, 1969; Hooper, 1969; Vollenweider et al., 1992). Phú dưỡng của một thủy vực là sự tăng cao quá mức nồng độ các chất dinh dưỡng dẫn đến gia tăng năng suất sinh học, làm xuất hiện hiện tượng nở hoa của tảo. Sau khi nở hoa, tảo bị suy tàn, quá trình phân hủy tảo chết bởi vi sinh vật sẽ tiêu thụ oxy và làm giảm nồng độ oxy trong nước. Hiện nay, trên thế giới cũng như ở Việt Nam, để đánh giá và phân loại tình trạng phú dưỡng trong nước mặt, các bộ chỉ tiêu phân loại và các thông số dinh dưỡng đã được áp dụng phổ biến. Với tình hình các nguồn gây ô nhiễm tại ven bờ biển Miền Bắc ngày càng tăng, trong khi công tác quản lý bảo vệ môi trường còn nhiều bất cập thì môi trường nước ven biển có nguy cơ xảy ra hiện tượng phú dưỡng.

2. Tài liệu và phương pháp nghiên cứu

Tài liệu sử dụng trong bài báo là các kết quả quan trắc năm 2015 của Trạm Quan trắc và Phân tích môi trường biển Miền Bắc. Phạm vi nghiên cứu là vùng biển ven bờ miền Bắc Việt Nam. Các mẫu nước được thu tại các trạm quan trắc Trà Cổ, Cửa Lục (Quảng Ninh), Đồ Sơn (Hải Phòng), Ba Lạt (Thái Bình), Sầm Sơn (Thanh Hóa), Cửa Lò (Nghệ An). Mẫu nước

được thu tại hai tầng: mặt và đáy, vào thời gian nước lớn và nước ròng trong kỳ nước cường; thu mẫu vào hai quý, đại diện cho hai mùa chính trong năm: mùa khô và mùa mưa.



Hình 1. Vị trí các trạm quan trắc

- Lấy mẫu nước bằng Batomet: Van Dorn Sampler thể tích 2 lít và 5 lít. Kỹ thuật bảo quản mẫu và thời gian lưu giữ được thực hiện theo TCVN 5998:1995.

- Các thông số đo đạc tại hiện trường:

+ Nhiệt độ nước được đo bằng nhiệt kế thủy ngân chuyên dụng hoặc máy đo nhiệt độ, chính xác đến 0,1°C;

+ Độ muối của nước biển (S ‰) xác định bằng máy đo độ muối - khúc xạ kế cầm tay (Hand Refractometer) với độ chính xác đến 1‰;

+ pH của nước được đo bằng máy đo pH, chính xác đạt 0,01 đơn vị;

+ Oxy hòa tan trong nước được đo bằng máy đo oxy hoặc chuẩn độ theo phương pháp Winkler, chính xác đến 0,01 mg/l.

- Các thông số phân tích tại phòng thí nghiệm:

+ Xác định tổng rắn lơ lửng bằng phương pháp khối lượng;

- + Xác định độ muối nước biển bằng phương pháp chuẩn độ Mohr - Knudsen;
- + Nhu cầu oxy hóa học (COD) được xác định bằng phương pháp oxy hóa Kali Permanganat (KMnO_4) trong môi trường kiềm, chính xác đến 0,01 mg/l;
- + Nồng độ dầu trong nước được chiết bằng n-hexan, sau đó làm khan bằng Na_2SO_4 khan, xác định bằng phương pháp trọng lượng hoặc phương pháp so màu, sai số 0,025 mg/l;
- + Nồng độ các chất dinh dưỡng: phosphat (PO_4^{3-}), nitrit (NO_2^-), ammoni (NH_4^+), tổng nito, tổng phospho được xác định bằng phương pháp đo mật độ quang trên quang phổ kế DR/2000 HACH, USA. Sai số của các phép đo ammoni, PO_4^{3-} và NO_2^- là 0,1 $\mu\text{g/l}$, của NO_3^- là 0,5 $\mu\text{g/l}$;
- + Chlorophyll-a được xác định bằng phương pháp đo màu quang phổ phần chiết trong axeton 90% tại các bước sóng 664, 647, 630 và 750 nm, sai số 10%;
- + Coliform trong nước: Mẫu nước được lấy vào chai sạch đã khử trùng và đậy kín nút. Được bảo quản trong kho lạnh. Xác định Coliform bằng phương pháp màng lọc với môi trường Lauryl sunfate ở nhiệt độ 37°C trong thời gian 12 - 16 giờ, sai số 5%.

Xác định chỉ số chất lượng môi trường nước biển ven bờ SWQI [1]; được tính toán như sau:

$$SWQI(TSS) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i(TSS)}{C_o(TSS)} \times 100;$$

$$SWQI(COD) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i(COD)}{C_o(COD)} \times 100;$$

$$SWQI(Amoni) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i(Amoni)}{C_o(Amoni)} \times 100;$$

$$SWQI(\text{dầu mỡ}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i(dm)}{C_o(dm)} \times 100;$$

$$SWQI(Pb) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i(Pb)}{C_o(Pb)} \times 100;$$

$$SWQI(T.Coli) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i(T.Coli)}{C_o(T.Coli)} \times 100;$$

$i = 1, 2, 3 \dots n$: Là chỉ số đánh số các điểm quan trắc đối với mỗi vùng nước biển ven bờ cụ thể.

C_i : Nồng độ thực tế quan trắc được tại điểm i , thường là trị số trung bình năm.

C_o : Nồng độ chất ô nhiễm tối đa cho phép được quy định theo QCVN 10:2008/BTNMT.

n : Số lượng điểm quan trắc tại nguồn nước cụ thể.

Trị số 100: Là chỉ số chất lượng nước biển ven bờ quy ước, tương ứng với điều kiện nồng độ quan trắc thực tế bằng nồng độ giá trị giới hạn cho phép được quy định theo QCVN.

Xác định chỉ số chất lượng môi trường nước biển ven bờ tổng hợp ($SWQI_0$) như sau:

$$SWQI_0 = [SWQI(TSS) + SWQI(BOD_5) + SWQI(Amoni) + SWQI(\text{dầu mỡ}) + SWQI(Pb) + SWQI(T.coli)] / 6 \quad (1)$$

Môi trường nước biển ven bờ có chất lượng tốt: $SWQI_0 \leq 50$;

Môi trường nước biển ven bờ không bị ô nhiễm: $50 < SWQI_0 \leq 100$;

Môi trường nước biển ven bờ bị ô nhiễm: $100 < SWQI_0 \leq 200$;

Môi trường nước biển ven bờ bị ô nhiễm nặng: $200 < SWQI_0 \leq 300$;

Môi trường nước biển ven bờ bị ô nhiễm rất nặng: $SWQI_0 > 300$.

Tính hệ số tại biển RQ [2]

$$RQ = C_i/C_{tc} \quad (2)$$

Trong đó:

C_i là nồng độ chất i ;

C_{tc} là nồng độ GHCP đối với nước nuôi trồng thủy sản và nước dùng cho tắm theo QCVN 10:2008/BTNMT và ngưỡng ASEAN.

Theo (Nguyễn Tác An và nnk, 2004)

Nếu $RQ < 0,25$, rất an toàn về mặt môi trường;

Nếu $0,25 < RQ < 0,75$, an toàn về mặt môi trường;

Nếu $0,75 < RQ < 1$, có nguy cơ gây tai biến môi trường;

Nếu $RQ > 1$, gây tai biến môi trường.

Tính chỉ số Carlson TSI [3]

Chỉ số TSI được Carlson cùng với cộng sự nghiên cứu xây dựng năm 1977, là phương pháp phân loại mức độ phú dưỡng dựa trên hàm lượng photpho tổng, hàm lượng chlorophyll-a và độ trong của nước. Photpho là nguyên tố dinh dưỡng quan trọng cho sự phát triển của tảo, được coi là đại lượng đặc trưng cho tiềm năng phát triển tảo trong môi trường nước. Còn chlorophyll-a là đại lượng đặc trưng cho sinh khối tảo. Độ trong của nước được đo bằng đĩa Secchi, độ trong càng lớn thì độ đục càng nhỏ. Công thức tính toán được xây dựng cho 3 thông số tương ứng là:

$$TSI(PO_4^{3-}) = 4,15 + 14,42 \times \ln(PO_4^{3-}) \quad (3)$$

$$TSI(Chl-a) = 30,6 + 9,81 \times \ln(Chl-a) \quad (4)$$

$$TSI(SD) = 60 - 14,41 \times \ln(SD)$$

$$TSI = \frac{TSI(TP) + TSI(Ch-a) + TSI(SD)}{3} \quad (5)$$

Trong đó PO_4^{3-} và Chl-a tính bằng ($\mu\text{g/l}$) còn SD tính bằng (m)

Mức độ phú dưỡng của thủy vực theo TSI được phân loại theo bảng sau:

Bảng 1. Phân loại mức độ phú dưỡng theo TSI

Điểm TSI	Mức độ phú dưỡng
0 - 40	Oligotrophic: nghèo dinh dưỡng
40 - 50	Mesotrophic: trung dưỡng
50 - 70	Eutrophic: phú dưỡng
>70	Hypereutrophic: siêu phú dưỡng

Tính chỉ số dinh dưỡng TRIX [4]

Chỉ số TRIX được tính toán dựa trên công thức được xây dựng bởi Vollenweider và các cộng sự năm 1998:

$$TRIX = [\text{Log}_{10}(PO_4^{3-} \times TN \times Chl \alpha \times D\%O_2) + a] / b \quad (6)$$

Trong đó:

Chl- α là nồng độ Chlorophyll- α trong nước đơn vị $\mu\text{g/l}$;

$D\%O_2$ là độ lệch giữa DO đo được và DO_{bh} ở nhiệt độ xác định (%);

TN là thành phần nitơ khoáng hay nồng độ tổng nitơ vô cơ hòa tan trong nước, $DIN = N(N-NO_3^- + N-NO_2^- + N-NH_4^+)$ đơn vị $\mu\text{g/l}$;

$[PO_4]$ là nồng độ tổng Phốtpho vô cơ trong nước ($P-PO_4^{3-}$) đơn vị $\mu\text{g/l}$;

Các tham số $a = 1,5$ và $b = 1,2$ là các hệ số được đề xuất bởi Giovanardi và Vollenweider (2004) để cố định chỉ số giới hạn dưới và cũng để cố định thang đo từ 0 đến 10. Sau khi tính toán, mức độ phú dưỡng tại thủy vực được phân loại như sau:

Bảng 2. Phân loại mức độ phú dưỡng theo TRIX

Điểm TRIX	Mức độ phú dưỡng
0 - 4	Oligotrophic: nghèo dinh dưỡng
4 - 6	Mesotrophic: trung dưỡng
6 - 8	Eutrophic: phú dưỡng
>8	Hypereutrophic: siêu phú dưỡng

Thông qua các nhóm chỉ số này, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phú dưỡng hóa được sử dụng kết hợp để xác định và phân loại rõ tình trạng phú dưỡng tại vùng biển được chọn làm đối tượng nghiên cứu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Chỉ số chất lượng nước vùng biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam

Hệ số tai biến RQ (Risk Quotient)

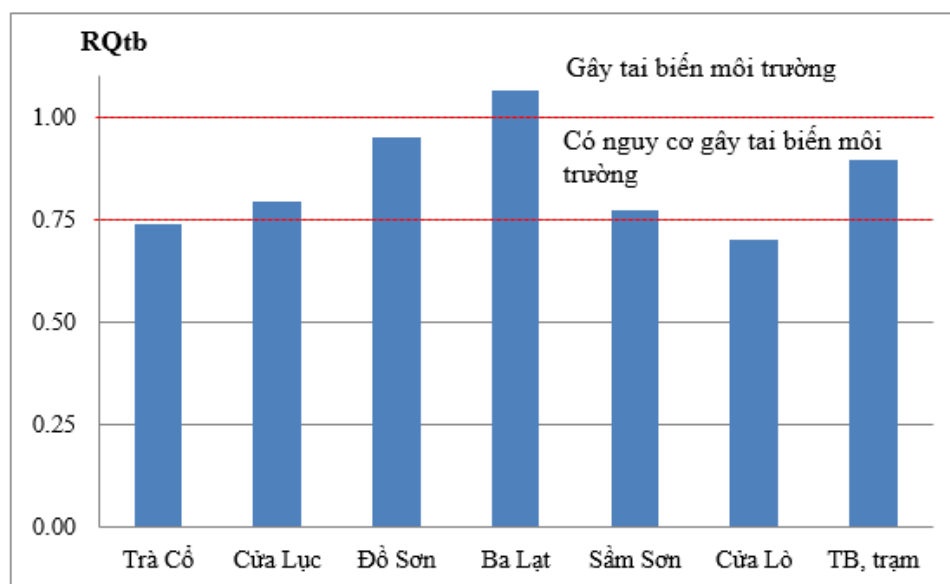
Kết quả tính toán hệ số tai biến (RQ) đối với nước biển ven bờ dùng cho nuôi trồng thủy sản được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Hệ số tai biến (RQ) môi trường nước vùng biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam

Thông số	Trà Cổ	Cửa Lục	Đồ Sơn	Ba Lạt	Sầm Sơn	Cửa Lò	TB, trạm
DO	0,766	0,772	0,815	0,754	0,721	0,856	0,778
COD	0,840	0,753	0,880	0,861	0,914	1,029	0,880
PO ₄ ³⁻	0,949	1,213	1,540	1,672	1,007	1,186	1,261
NO ₂ ⁻	0,478	0,875	1,425	1,732	0,866	1,083	1,076
NO ₃ ⁻	1,113	1,472	2,283	2,490	1,473	1,514	1,724
NH ₄ ⁺	0,305	0,618	0,985	1,446	0,401	0,462	0,703
TSS	1,442	0,635	1,655	1,224	1,112	0,589	1,110
Chlorophyll - a	0,572	1,025	0,909	0,658	0,742	0,648	0,759
Coliform	0,355	1,100	0,423	0,833	0,643	0,587	0,657
Dầu mỡ	0,075	0,438	0,500	0,388	0,138	0,538	0,346
Lindan	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,004
Aldrin	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Endrin	0,199	0,269	0,162	0,166	0,157	0,212	0,194
DDE	0,348	0,000	0,408	0,000	0,000	0,000	0,378
Dieldrin	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DDD	1,404	1,223	2,361	2,140	2,421	1,593	2,059
DDT	0,260	0,230	0,258	0,000	1,425	0,263	1,441
Đồng (Cu)	0,699	0,434	0,366	1,337	0,166	0,572	0,595
Chì (Pb)	0,007	0,011	0,006	0,005	0,003	0,003	0,006
Kẽm (Zn)	0,246	0,385	0,284	0,414	0,139	0,231	0,283
Cadimi (Cd)	0,025	0,040	0,020	0,108	0,010	0,012	0,036
Asen (As)	0,278	0,494	0,461	0,694	0,286	0,195	0,401
Thủy ngân (Hg)	0,070	0,300	0,340	0,380	0,340	0,380	0,300
Crom (Cr)	0,026	0,287	0,179	0,209	0,075	0,087	0,144
Sắt (Fe)	8,710	8,040	8,395	10,015	7,060	6,225	8,075
Mangan (Mn)	0,010	0,024	0,080	0,098	0,007	0,013	0,039
RQtb	0,738	0,794	0,951	1,063	0,773	0,703	0,894

Ghi chú: RQtb- tính trung bình hệ số rủi ro các thông số quan trắc.

Xét toàn vùng biển, năm 2015 môi trường nước có hệ số tai biến RQts trung bình (0,894 → *Nguy cơ tai biến môi trường*). Khi xét từng trạm quan trắc có số vùng bị ô nhiễm (4/6) vì có hệ số RQtb > 0,75. Hệ số RQ thấp nhất tại trạm Cửa Lò (0,703 < 0,75); cao nhất tại trạm Ba Lạt (1,063 > 1).



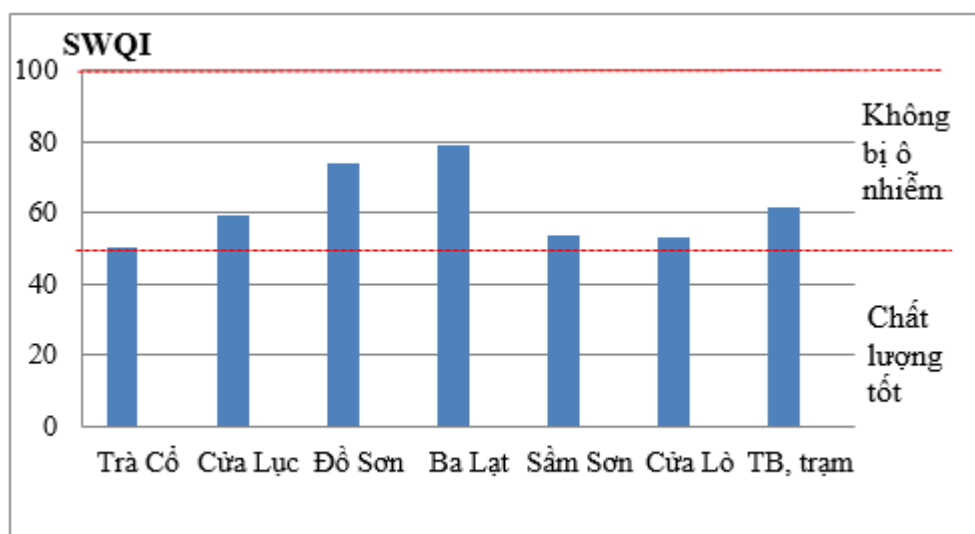
Hình 2. RQtb trung bình của môi trường nước biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam

Xác định các giá trị của chỉ số chất lượng môi trường nước biển cho từng thông số ô nhiễm

Bảng 4. Kết quả đánh giá chất lượng nước biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam

Chỉ số	Trà Cổ	Cửa Lục	Đồ Sơn	Ba Lạt	Sầm Sơn	Cửa Lò	TB, trạm
SWQI (TSS)	144,2	63,5	165,5	122,4	111,2	58,9	111,0
SWQI (COD)	84,0	75,3	88,0	86,1	91,4	102,9	88,0
SWQI (Amoni)	30,5	61,8	98,5	144,6	40,1	46,2	70,3
SWQI (Dầu mỡ)	7,5	43,8	50,0	38,8	13,8	53,8	34,6
SWQI (Pb)	0,7	1,1	0,6	0,5	0,3	0,3	0,6
SWQI (T.Coli)	35,5	110,0	42,3	83,3	64,3	58,7	65,7
SWQI₀	50	59	74	79	54	53	62
Đánh giá	Chất lượng tốt	Không bị ô nhiễm	Không bị ô nhiễm	Không bị ô nhiễm	Không bị ô nhiễm	Không bị ô nhiễm	Không bị ô nhiễm

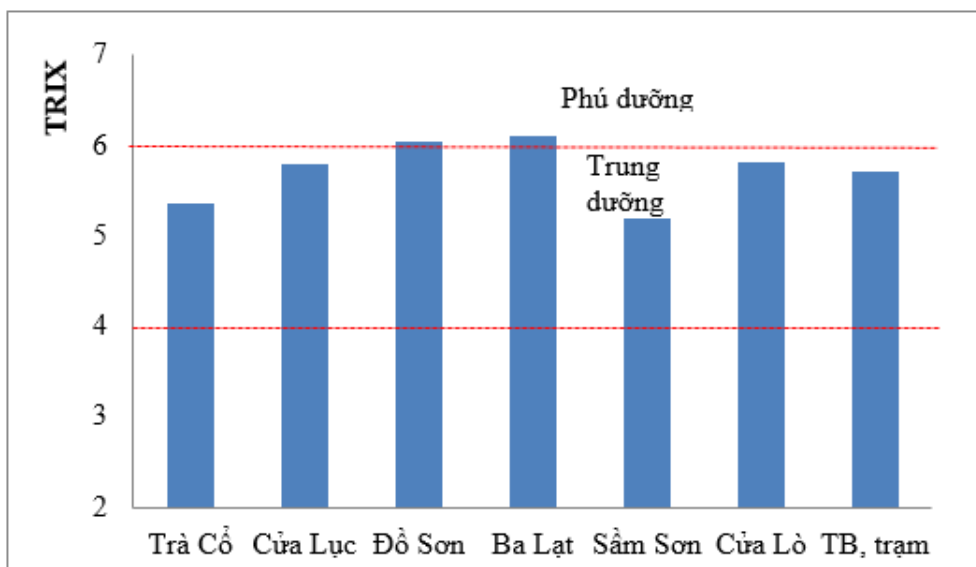
Kết quả tính toán bảng 4 cho thấy chất lượng nước biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam ở mức “ $50 < SWQI = 62 < 100 \rightarrow$ không bị ô nhiễm”; trạm Trà Cổ có hệ số SWQI thấp nhất ($SWQI = 50 \rightarrow$ chất lượng tốt); cao nhất là trạm Ba Lạt ($SWQI = 79 \rightarrow$ không bị ô nhiễm).



Hình 3. Chỉ số chất lượng nước biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam

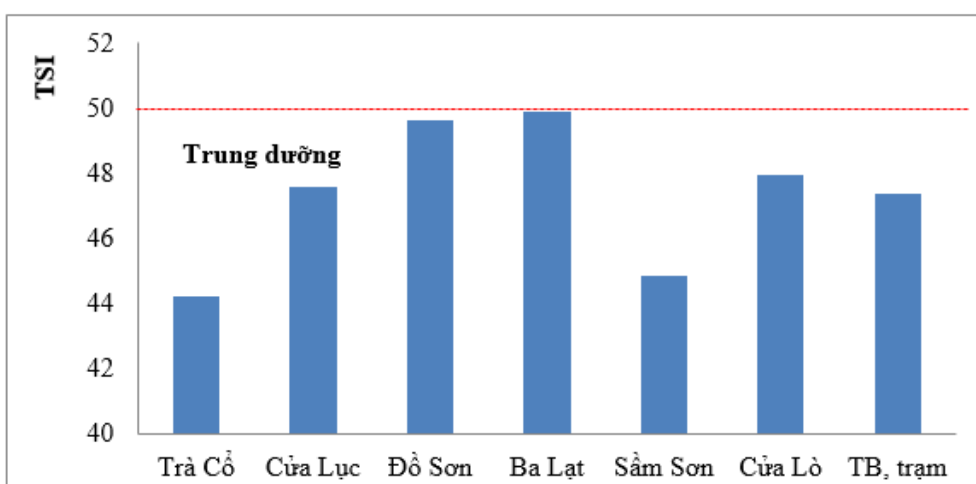
3.2. Phân loại mức độ phú dưỡng theo chỉ số TRIX và TSI

Theo chỉ số TRIX, chỉ có điểm Đồ Sơn và Ba Lạt nằm trong tình trạng phú dưỡng, các điểm còn lại đều thuộc nhóm thủy vực trung dưỡng.



Hình 4. Đồ thị phân loại mức độ phú dưỡng theo TRIX

Theo chỉ số phân loại TSI cả 3 điểm khảo sát đều có chất lượng nước tốt, thủy vực đều thuộc nhóm trung dưỡng.



Hình 5. Đồ thị phân loại mức độ phú dưỡng theo TSI

Ta có thể phân loại tình trạng phú dưỡng tại các điểm khảo sát và toàn vùng như sau:

Bảng 5. Phân loại tình trạng phú dưỡng nước biển vùng biển ven bờ Miền Bắc Việt Nam

Điểm khảo sát	TRIX	TSI
Trà Cổ	Trung dưỡng	Trung dưỡng
Cửa Lục	Trung dưỡng	Trung dưỡng
Đồ Sơn	Phú dưỡng	Trung dưỡng
Ba Lạt	Phú dưỡng	Trung dưỡng
Sầm Sơn	Trung dưỡng	Trung dưỡng
Cửa Lò	Trung dưỡng	Trung dưỡng
Toàn vùng	Trung dưỡng	Trung dưỡng

Dựa vào bảng trên, ta cũng dễ thấy rằng có sự thống nhất tương đối giữa chỉ tiêu phân loại theo TSI và TRIIX. So sánh với kết quả phân loại chất lượng nước của các điểm khảo sát, nhận thấy sự phân loại phú dưỡng bằng chỉ số TSI có sự tương quan rõ hơn với kết quả phân loại chất lượng nước.

4. Kết luận

Chất lượng nước biển ven bờ phía Bắc Việt Nam năm 2015 ở mức “không bị ô nhiễm” nhưng có “nguy cơ tai biến môi trường”. Phân loại theo chỉ số dinh dưỡng TSI thì các thủy vực khảo sát đều thuộc nhóm trung dưỡng, theo chỉ số TRIIX chỉ có điểm Đồ Sơn, Ba Lạt nước đang trong tình trạng phú dưỡng, các điểm còn lại đều thuộc nhóm thủy vực trung dưỡng.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Tổng cục Môi trường, Cục kiểm soát ô nhiễm, 2010, *Xây dựng bộ tiêu chí khoanh vùng kiểm soát ô nhiễm môi trường nước biển ven bờ*, tr.21.
- [2]. Lưu Văn Diệu, Trần Đức Thanh, Nguyễn Thị Phương Hoa, 2009, *Hiện trạng và xu thế biến đổi môi trường nước khu vực cửa Cấm - Bạch Đằng*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển, Phụ chương 1. Tr. 136-153.
- [3]. Carlson.R, 1977, *A trophic state index for lake*, *Limnology & Oceanology*.
- [4]. Ioannis Primpas. Michael Karydis, 2009, *Scaling the trophic index (TRIX) in oligotrophic marine environments*, Springer Science + Business Media B.V, 2010.

Nghiên cứu đề xuất quy hoạch hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng để đáp ứng các yêu cầu của Công ước MARPOL 73/78

Proposals for planning of system receiving waste from vessels for
Haiphong port to meet the requirements of the MARPOL 73/78

Trần Anh Tuấn

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,
anhluan.tcep@gmail.com

Tóm tắt

Việt Nam đã chính thức là thành viên đầy đủ của Công ước quốc tế về ngăn ngừa ô nhiễm từ tàu (MARPOL 73/78) từ năm 2015. Một trong các yêu cầu của Công ước Marpol đối với các chính quyền cảng thành viên phải đảm bảo khả năng đáp ứng yêu cầu tiếp nhận các chất thải từ tàu ra vào khu vực cảng của mình. Để đáp ứng yêu cầu này, Bộ Giao thông vận tải đã phê duyệt đề án “Nghiên cứu, đánh giá hiện trạng, đề xuất quy hoạch và triển khai xây dựng các công trình tiếp nhận và xử lý chất thải từ tàu biển đáp ứng yêu cầu của công ước MARPOL” tại Quyết định 1533/QĐ-BGTVT ngày 4 tháng 5 năm 2015. Trong bài báo này, tác giả sẽ trình bày kết quả nghiên cứu đề xuất quy hoạch chi tiết hệ thống tiếp nhận và cơ sở xử lý chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng trên cơ sở quy hoạch chi tiết nhóm cảng biển phía Bắc đến năm 2020 định hướng đến năm 2030 đã được Bộ Giao thông vận tải phê duyệt cho các khu bến Sông Cấm, khu bến Đình Vũ, khu bến Yên Hưng, khu bến Lạch Huyện và các khu chuyển tải.

Từ khóa: Công ước MARPOL 73/78, quy hoạch thu gom chất thải, chất thải từ tàu.

Abstract

Vietnam has officially been a full member of the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL 73/78) since 2015. One of the requirements of the MARPOL 73/78 for the Authorities of the member ports is to ensure the ability to meet the requirements of receiving waste from the ship into their port area. To meet this requirement, the Ministry of Transport has approved the project "Study, assess the current situation, propose planning and implement the construction of works receiving and processing the waste from the ships, which meet the requirements of MARPOL Convention" at the Decision No 1533/QĐ-BGTVT dated May 4, 2015. In this paper, the author will present result of the research, propose detailed planning for receiving system and waste treatment facilities from ships for Hai Phong seaport area on the basis of detailed planning of the North port group up to 2020 and oriented to 2030, which was approved by the Ministry of Transport for Cam River wharf, Dinh Vu wharf, Yen Hung wharf, Lach Huyen wharf and transshipment areas.

Keywords: MARPOL Convention 73/78, waste collecting plan, wastes from ship.

Mở đầu

Một trong những tác động của hoạt động hàng hải tới môi trường biển đó là do sự phát sinh chất thải rắn, nước thải và chất thải nguy hại trong hoạt động của tàu biển. Việc quản lý chất thải phát sinh từ hoạt động của tàu biển đã được tổ chức Hàng hải quốc tế rất quan tâm và được quy định cụ thể bởi Công ước MARPOL 73/78. Một trong các yêu cầu của Công ước Marpol đối với các chính quyền cảng thành viên phải đảm bảo khả năng đáp ứng yêu cầu tiếp nhận các chất thải từ tàu ra vào khu vực cảng của mình. Việt Nam đã tham gia phụ lục I, II từ năm 1991, phụ lục III, IV, V, VI từ năm 2015 và cũng đã có những quy định về việc quản lý chất thải phát sinh từ tàu tại các cảng biển, tuy nhiên công tác chuyển giao và tiếp nhận chất thải từ tàu tại các cảng biển của Việt Nam nói chung và khu vực cảng biển Hải Phòng nói riêng còn nhiều khó khăn do thiếu cơ sở hạ tầng kỹ thuật. Việc nghiên cứu và đề xuất quy hoạch chi tiết hệ thống thu gom và xử lý chất thải từ tàu tại khu vực cảng biển Hải Phòng là

rất cần thiết để giúp các bến cảng khu vực Hải Phòng đáp ứng được các yêu cầu của Công ước MARPOL và góp phần bảo vệ môi trường biển.

1. Các chất thải phát sinh từ hoạt động tàu biển [1]

1.1. Chất gây ô nhiễm không khí

Quá trình sử dụng nhiên liệu của động cơ tàu biển sẽ phát sinh ra các chất ô nhiễm dạng khí như bụi, CO, SO₂, NO_x, VOC,... Nhiên liệu của các phương tiện thủy thường là các nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh và các tạp chất cao nên quá trình cháy sẽ phát sinh nhiều chất ô nhiễm hơn so với các phương tiện giao thông khác. Ô nhiễm không khí tại cảng biển chủ yếu từ việc đốt nhiên liệu của động cơ sử dụng dầu FO, RO,... chủ yếu tập trung vào các chất ô nhiễm chính: NO₂, PM₁₀ và PM_{2.5}, SO₂, CO, VOC, CO₂, N₂O, CH₄.

Bên cạnh đó hoạt động của tàu biển còn phát thải các chất khí gây suy thoái tầng ozon từ các thiết bị bảo quản lạnh trên tàu. Các tàu chở dầu mỏ và các sản phẩm chế biến từ dầu mỏ còn phát sinh các khí hydrocacbon (VOC) cũng là một trong các khí ô nhiễm không khí cần được kiểm soát.

1.2. Nước thải sinh hoạt

Ô nhiễm do nước thải sinh hoạt chủ yếu từ hoạt động của các thủy thủ trên các tàu. Ước tính mỗi tàu thuyền hoạt động trung bình có khoảng 20 thủy thủ thì khối lượng nước thải sinh hoạt hàng ngày được dự tính như sau (với định mức được tính toán là 100 lít/người/ngày): 20 người/tàu x 100 lít/người/ngày = 2 m³/tàu/ngày.

Thành phần của nước thải sinh hoạt chứa nhiều chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học, các chất lơ lửng, dầu mỡ và các vi sinh vật nếu không được xử lý sẽ là nguồn gây ô nhiễm môi trường nước. Quá trình phân hủy các chất ô nhiễm trong nước thải sinh hoạt sẽ phát sinh nhiều chất gây mùi hôi thối.

1.3. Chất thải rắn sinh hoạt

Các loại chất thải rắn sinh hoạt phát sinh từ tàu chủ yếu là thức ăn thừa, đồ hộp, nilon, kim loại và giấy bao gói... Khối lượng chất thải phụ thuộc vào số lượng người trên tàu và chủng loại tàu. Trung bình lượng chất thải rắn sinh hoạt phát sinh trên tàu chở hàng là 1,5 kg/người.ngày và đối với tàu khách là 3 kg/người.ngày. Trong thành phần chất thải sinh hoạt trên tàu chất thải thực phẩm chiếm khoảng 20%, chất thải dễ cháy chiếm 40% - 50%, chất không cháy 25% - 40%. Đối với chất thải này trên các tàu lớn được thiêu hủy bằng đốt trong các lò đốt, các tàu không có lò đốt thì chúng được lưu trữ trong các thùng đựng rác và được đưa lên bờ tại các cảng.

1.4. Chất thải nguy hại

Chất thải nguy hại (CTNH) phát sinh trên tàu biển từ hai nguồn:

- Chất thải nguy hại phát sinh từ hầm tàu do quá trình hoạt động, sửa chữa, bảo dưỡng các máy móc, động cơ trên tàu chủ yếu là các chất thải dính dầu bao gồm dầu thải, giẻ dính dầu, các gioăng đệm cao su dính dầu, nước thải nhiễm dầu.

- Chất thải phát sinh từ hàng hóa vận chuyển trên tàu: Hàng hóa vận chuyển trên tàu rất đa dạng bao gồm cả thành phần nguy hại với con người và môi trường như hóa chất, dầu mỏ... các hàng hóa này nếu bị hư hỏng hay rơi vãi sẽ trở thành chất thải nguy hại.

2. Đánh giá nhu cầu thu gom và xử lý chất thải phát sinh từ tàu tại khu vực cảng biển Hải Phòng

2.1. Lượng chất thải từ tàu được tiếp nhận tại khu vực cảng biển Hải Phòng

Khi Việt Nam chưa tham gia các phụ lục III, IV, V, VI thì việc chuyển giao, tiếp nhận chất thải từ tàu tại các cảng biển là chưa bắt buộc và các cơ quan quản lý về hàng hải của Việt Nam cũng chưa kiểm soát chặt chẽ hoạt động này nên số lượt tàu có hoạt động chuyển giao và lượng chất thải thực tế được chuyển giao là rất ít. Hiện tại chưa có hệ thống khai báo và thống kê lượng chất thải từ tàu được thu gom tại các cảng biển Hải Phòng nên số liệu thống

kê được của Cảng vụ Hàng hải Hải Phòng trong các năm qua chưa phản ánh chính xác lượng chất thải phát sinh.

Bảng1. Lượng chất thải từ tàu được thu gom từ khu vực cảng biển Hải Phòng [1]

Năm	Lượng nước thải tương ứng (tấn)						Rác thải (tấn)	
	Lượt chiếc	Nước rửa két	Nước dẫn bẩn	Dầu cặn	Dầu lẫn nước	Tổng cộng	Lượt tàu	Tổng cộng
2004	180	150,7	70	95,2	542,3	858,2		
2005	197	135,6	65,4	120,8	612,2	934		
2006	289	396,5	134,7	148,4	819,7	1.499,3		
2007	345	425,2	165,3	162,2	955,8	1.708,5		
2008	394	355	506	256,1	1.156	2.273,1		
2010	248	241,5	120,7	731,58	1273,35	2.312	2894	151,2
2011	394	-	-	-	-	4.578	3.166	170
2012	89	-	-	-	-	917	-	-

Như vậy, nếu so sánh với số lượt tàu ra vào thực tế thì số lượt tàu thu gom và lượng chất thải thu gom được tại khu vực cảng biển Hải Phòng thống kê được là rất ít. Các loại chất thải thu gom chủ yếu là dầu thải, nước thải nhiễm dầu và rác thải sinh hoạt, còn nước thải sinh hoạt vẫn chưa tiến hành thu gom. Tình trạng này cũng là thực trạng chung của các cảng biển trên cả nước, nguyên nhân của tình trạng này có thể do một trong các nguyên nhân sau:

- Chất thải từ tàu tại các cảng biển được thu gom trực tiếp bởi các đơn vị dịch vụ thu gom do chủ tàu liên hệ mà không thông qua Cảng vụ Hàng hải nên các cơ quan chức năng không thống kê được số lượng.

- Các cảng biển không đáp ứng được nhu cầu thanh thải của các tàu biển khi vào cập cảng do vậy các tàu không thanh thải khi cập cảng Hải Phòng.

- Các cơ quan quản lý của Việt Nam chưa có đủ năng lực kiểm tra giám sát việc quản lý rác thải trên tàu biển nên nhiều tàu đã xả trực tiếp chất thải xuống biển.

Theo thống kê của Cục Hàng hải Việt Nam các bến khu vực cảng biển Hải Phòng đều chưa đủ năng lực tiếp nhận và xử lý chất thải từ tàu, đặc biệt là nước thải. Hiện nay công tác tiếp nhận chất thải từ tàu tại khu vực cảng biển Hải Phòng đều do các tổ chức không trực thuộc cảng thực hiện. Đa phần đây là các đơn vị có vốn đầu tư từ khối tư nhân, thu lợi nhuận từ việc thu phí thu gom và xử lý chất thải cũng như từ nguồn lợi từ việc xử lý nước thải. Các đơn vị này không hoạt động chuyên biệt về thu gom chất thải từ tàu mà hoạt động kết hợp với việc thu gom chất thải trên đất liền nên không có các trang thiết bị đồng bộ, chuyên dụng cho việc thu gom chất thải từ tàu biển [2].

2.3. Đánh giá nhu cầu và năng lực thu gom và xử lý chất thải từ tàu tại cảng biển khu vực Hải Phòng khi Việt Nam tham gia đầy đủ các phụ lục của Công ước MARPOL

1/ Nhu cầu thu gom

Khi Việt Nam tham gia đầy đủ các phụ lục của Công ước MARPOL thì công tác chuyển giao, tiếp nhận chất thải từ tàu tại các cảng biển là bắt buộc và sẽ được kiểm soát chặt chẽ hơn, cùng với sự tăng trưởng về lượng hàng hóa thông qua cảng biển Hải Phòng trong những năm tới nên lượng chất thải có nhu cầu chuyển giao tại cảng biển Hải Phòng sẽ tăng nhanh chóng.

Theo số liệu thống kê lượng hàng hóa thông qua cảng Hải Phòng giai đoạn 2013 - 2015 tăng trung bình từ 6 - 7% thấp hơn trung bình cả nước (10,7 - 11,3%). Tuy nhiên, theo dự báo thì giai đoạn 2015 - 2020 tốc độ tăng trung bình của cảng Hải Phòng là 8 %/năm và đạt 104 triệu tấn vào năm 2020, đến năm 2030 đạt 178 triệu tấn tăng 71,6% so với năm 2020. Tổng trọng tải của các tàu cập bến cũng sẽ tăng dần theo từng năm. Căn cứ vào dự báo tăng sản lượng hàng hóa thông qua cảng Hải Phòng và xu thế tăng trọng tải của tàu chúng tôi tính

toán lượng tàu biển ra vào cảng và lượng chất thải có nhu cầu chuyển giao tại khu vực cảng biển Hải Phòng đến năm 2030 [3].

Bảng 2. Ước tính lượng tàu biển ra vào và lượng chất thải có nhu cầu chuyển giao tại khu vực cảng biển Hải Phòng đến năm 2030

STT	Năm	Tổng lượt tàu	Lượng chất thải phát sinh					
			Chất thải nguy hại (tấn)		Nước thải (m ³)		Rác thải (Tấn)	
			lượt tàu	tổng	lượt tàu	tổng	lượt tàu	tổng
1	2020	20.800	1,5	31.200	2,4	49.920	0,12	2.496
2	2030	23.733		35.600		56.959		2.848

2/ Năng lực thu gom

Đối với chất thải nguy hại: Hiện tại chỉ có một đơn vị tham gia thu gom chất thải nguy hại từ tàu biển tại khu vực cảng biển Hải Phòng là Công ty Cổ phần Hòa Anh với trang thiết bị thu gom bao gồm 5 phương tiện thủy tổng trọng tải 599 tấn, 03 xe bồn tổng trọng tải 15 tấn và 5 xe tải trọng tải 20 tấn do vậy sẽ không đủ năng lực để thu gom toàn bộ lượng chất thải nguy hại từ tàu trên một khu vực rộng lớn của cảng biển Hải Phòng. Để đáp ứng yêu cầu thu gom chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng cần khuyến khích thêm các đơn vị tham gia đầu tư các trang thiết bị và phương tiện thu gom chất thải nguy hại từ tàu [1].

Đối với việc thu gom rác thải do nhu cầu thu gom hiện tại khoảng 200 tấn/năm nên Công ty Môi trường đô thị Hải Phòng mới đầu tư có 5 phương tiện xe thu gom rác thải cảng và 02 phương tiện thủy thu gom dưới nước nên với nhu cầu gia tăng đột biến lượng rác thải cần thu gom thì với lực lượng như vậy sẽ không đủ đáp ứng. Tuy nhiên, Công ty Môi trường đô thị Hải Phòng hoàn toàn có khả năng đầu tư thêm các trang thiết bị để đáp ứng nhu cầu thu gom.

Đối với nước thải sinh hoạt: Hiện tại chưa có bến cảng nào có trang thiết bị tiếp nhận và cũng chưa có đơn vị nào cung cấp dịch vụ tiếp nhận nước thải sinh hoạt từ tàu tại khu vực cảng biển Hải Phòng nên hoàn toàn chưa đáp ứng được.

3/ Năng lực xử lý [1]

Đối với chất thải nguy hại: tại Hải Phòng có nhiều đơn vị đang tham gia xử lý chất thải nguy hại và Hải Phòng cũng đã có quy hoạch hệ thống cơ sở xử lý chất thải nguy hại nên hoàn toàn đáp ứng được nhu cầu xử lý chất thải nguy hại thu gom được từ tàu biển đến năm 2020 và đến năm 2030, mặc dù trên lý thuyết năng lực của các đơn vị xử lý vẫn đáp ứng được nhu cầu xử lý chất thải nguy hại từ tàu. Tuy nhiên, thực tế nhu cầu xử lý chất thải nguy hại tại các cơ sở công nghiệp tại Hải Phòng cũng tăng cao và hầu hết các cơ sở này khó có thể mở rộng thêm quy mô sản xuất do vậy sẽ không đáp ứng được nhu cầu xử lý chất thải nguy hại nên cần phải được đầu tư thêm.

Với các hệ thống xử lý rác thải của thành phố Hải Phòng hiện tại và đã được quy hoạch sẽ đảm bảo xử lý 100% đến năm 2030.

Đối với nước thải sinh hoạt: tương tự như đối với công tác thu gom các cảng biển khu vực Hải Phòng đều chưa đáp ứng được yêu cầu xử lý nước thải sinh hoạt thu gom từ tàu biển.

3. Đề xuất quy hoạch hệ thống hạ tầng kỹ thuật thu gom và xử lý chất thải từ tàu tại khu vực cảng biển Hải Phòng

3.1. Quy hoạch phát triển hệ thống cảng biển khu vực Hải Phòng [3]

Theo quy hoạch chi tiết nhóm cảng biển phía Bắc (nhóm 1) đến năm 2020, định hướng đến 2030 được ban hành theo Quyết định số 1741/QĐ-BGTVT, ngày 03/08/2011 của Bộ Giao thông Vận tải thì Cảng Hải Phòng: “Là cảng tổng hợp quốc gia, cửa ngõ quốc tế (loại IA), gồm các khu bến cảng trên sông Cấm, khu bến cảng Đình Vũ (gồm cả Nam Đình Vũ), khu bến cảng Lạch Huyện và khu bến cảng Yên Hưng - Đầm nhà Mạc”. Cụ thể như sau:

- Khu bến cảng Đình Vũ (gồm cả Nam Đình Vũ): bao gồm bến tổng hợp, container và các bến chuyên dụng hiện tại đang khai thác và các bến tiếp tục đầu tư xây dựng theo quy

hoạch cho cỡ tàu đến 20.000 DWT. Dự kiến lượng hàng hóa thông qua vào năm 2020 đạt khoảng 31 triệu tấn/năm, và dự kiến lượng hàng năm 2013 đạt khoảng 42 triệu tấn/năm.

- Khu bến cảng trên sông Cấm: các bến khu sông Cấm hạn chế phát triển và chỉ đầu tư chiều sâu để duy trì khai thác cho tàu 10.000 DWT, các bến này sẽ từng bước chuyển đổi công năng theo quy hoạch của thành phố. Lượng hàng hóa thông qua bến vào năm 2020 đạt khoảng 20 triệu tấn và giảm dần đến năm 2030 dự kiến đạt khoảng 18 triệu tấn/năm.

- Khu bến cảng Lạch Huyện: khu bến mới đang được xây dựng và phát triển trong thời gian tới bao gồm bến tiếp nhận tàu container có trọng tải tới 100.000 DWT và bến tổng hợp cho tàu trọng tải trên 50.000 DWT. Năng lực thông qua dự kiến vào năm 2020 đạt khoảng từ 12,1 - 13,8 triệu tấn/năm và năm 2025 đạt khoảng từ 28,2 - 34,8 triệu tấn/năm, và dự kiến đạt xấp xỉ 120 triệu tấn/năm vào năm 2030.

- Khu bến cảng Yên Hưng (sông Chanh, Đàm nhà Mạc): chủ yếu quy hoạch cho các bến xăng dầu cho tàu 40.000DWT và bến chuyên dụng cho tàu 10.000 DWT đầy tải và tàu 50.000 DWT giảm tải, tập trung ở hai bên bờ sông Chanh. Lượng hàng hóa thông qua khu bến năm 2020 đạt khoảng 12 triệu tấn/năm và năm 2030 đạt 25 triệu tấn/năm.

3.2. Cơ sở đề xuất quy hoạch hệ thống tiếp nhận, xử lý chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng

Các số liệu đánh giá và dự báo cho thấy cảng biển Hải Phòng chưa đáp ứng công tác tiếp nhận và xử lý chất thải từ tàu tại thời điểm hiện tại và trong tương lai.

Để giảm thiểu ô nhiễm môi trường trong ngành Giao thông Vận tải, ngày 06/6/2011 Thủ tướng Chính phủ đã ban hành Quyết định số 855/QĐ-TTg về việc Phê duyệt Đề án “Kiểm soát ô nhiễm môi trường trong hoạt động giao thông vận tải”. Theo đó, mục tiêu cụ thể giai đoạn 2011 - 2015 cần có “30% cảng biển quốc tế có trang bị phương tiện thu gom, xử lý rác thải, dầu thải từ tàu biển; đến giai đoạn 2016-2020 định hướng đến 2030 cần có 70% cảng biển quốc tế; 50% cảng, bến thủy nội địa loại 1 có trang bị phương tiện, thiết bị thu gom rác thải, dầu thải từ các tàu.”

Để thực hiện tốt Quyết định số 855/QĐ-TTg của Chính phủ và yêu cầu của Công ước Marpol, ba phương án quy hoạch hệ thống tiếp nhận và xử lý chất thải từ tàu tại khu vực cảng biển Hải Phòng được đề xuất. Cụ thể như sau:

- Các bến sẽ không đầu tư hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu mà chỉ ký kết với các đơn vị dịch vụ để cung cấp dịch vụ tiếp nhận chất thải từ tàu;

- Các bến đầu tư xây dựng hệ thống tiếp nhận rác thải sinh hoạt, dầu thải, chất thải lỏng lẫn dầu và nước thải từ tàu đảm bảo khả năng tiếp nhận các loại chất thải này từ tàu khi có yêu cầu sau đó chuyển giao cho các đơn vị bên ngoài cảng xử lý;

- Các bến đầu tư xây dựng hệ thống tiếp nhận rác thải sinh hoạt, dầu thải, chất thải lỏng lẫn dầu và nước thải từ tàu đảm bảo khả năng tiếp nhận các loại chất thải này từ tàu khi có yêu cầu sau đó xử lý trong phạm vi cảng hoặc chuyển giao cho các đơn vị xử lý được quy hoạch cho các cụm cảng.

3.3. Quy hoạch hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng

Khu bến sông Cấm

Các bến thuộc khu vực này nằm gần khu vực nội thành thành phố Hải Phòng nên sẽ không ưu tiên phát triển và được quy hoạch là khu cảng vệ tinh tiếp nhận các tàu có trọng tải đến 10.000 DWT, năng lực thông qua dự kiến sẽ giảm dần theo từng năm. Do vậy, các bến khu vực này sẽ không đầu tư hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu mà sẽ yêu cầu các bến ký kết với các đơn vị dịch vụ để tiếp nhận chất thải từ tàu.

Khu bến cảng Đình Vũ (bao gồm cả Nam Đình Vũ)

Đề xuất quy hoạch hệ thống tiếp nhận cho giai đoạn này bao gồm 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1: đến năm 2020

- Các bến đang khai thác chưa phải đầu tư hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu mà ký kết với đơn vị dịch vụ thu gom;

- Các bến đầu tư xây dựng mới phải đầu tư hệ thống tiếp nhận rác thải sinh hoạt, dầu thải, chất thải lỏng lẫn dầu và nước thải từ tàu đảm bảo khả năng tiếp nhận các loại chất thải này từ tàu khi có yêu cầu.

Giai đoạn 2: Đến năm 2030

- Tất cả các cảng trong khu bến phải được đầu tư hệ thống tiếp nhận rác thải sinh hoạt, dầu thải, chất thải lỏng lẫn dầu và nước thải từ tàu đảm bảo khả năng tiếp nhận các loại chất thải này từ tàu khi có yêu cầu.

Khu bến Yên Hưng

Đề xuất quy hoạch hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu cho khu bến này như sau:

Giai đoạn 1: Đến năm 2020

- Tất cả các cảng đang khai thác (bao gồm cảng chuyên dụng, cảng tổng hợp, cảng sửa chữa) đều chưa phải đầu tư hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu mà sẽ ký kết với đơn vị cung cấp dịch vụ thu gom;

- Các cảng đầu tư mới (cảng sửa chữa, cảng xăng dầu): phải đầu tư hệ thống tiếp nhận rác thải, dầu thải, nước thải lẫn dầu và nước thải từ tàu đảm bảo khả năng tiếp nhận các loại chất thải này từ tàu khi có yêu cầu.

Giai đoạn 2: Đến năm 2030

- Các cảng chuyên dụng không phải là cảng dầu khí, hóa chất vẫn được tiếp tục ký kết với đơn vị cung cấp dịch vụ thu gom chất thải từ tàu;

- Các cảng còn lại trong khu bến: phải được đầu tư hệ thống tiếp nhận rác thải, dầu thải, nước thải lẫn dầu và nước thải từ tàu đảm bảo khả năng tiếp nhận các loại chất thải này từ tàu khi có yêu cầu.

Khu cảng Lạch Huyện

Đây là khu bến được đầu tư xây dựng mới do vậy phải được quy hoạch có đầy đủ công trình tiếp nhận chất thải từ tàu. Trong thiết kế của Dự án “Đầu tư xây dựng cảng cửa ngõ Quốc tế Hải Phòng - Giai đoạn khởi động” đã thiết kế hệ thống tiếp nhận và xử lý chất thải lỏng có dầu, nước thải đảm bảo đủ khả năng tiếp nhận chất thải từ tàu vào cập bến. Như vậy, khi khu bến Lạch Huyện đi vào hoạt động (dự kiến năm 2018) thì sẽ đáp ứng được yêu cầu tiếp nhận chất thải từ tàu.

Các khu chuyển tải

Việc đầu tư hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu cho các khu bến này là không khả thi, do vậy đề xuất quy hoạch hệ thống tiếp nhận chất thải từ tàu cho khu vực này là đơn vị quản lý các bến chuyên tải ký kết với đơn vị có phương tiện thủy đáp ứng yêu cầu tiếp nhận chất thải từ tàu thực hiện nhiệm vụ này.

3.4. Quy hoạch hệ thống cơ sở xử lý chất thải từ tàu cho nhóm cảng Hải Phòng

Quy hoạch hệ thống cơ sở xử lý chất thải nguy hại

Đến năm 2020 năng lực xử lý của các cơ sở dịch vụ xử lý chất thải nguy hại tại Hải Phòng vẫn đáp ứng được nhu cầu chuyển giao, xử lý chất thải nguy hại từ tàu mà không cần phải đầu tư thêm. Tuy nhiên, hiện nay số đơn vị có đủ năng lực (theo tính toán) tham gia tiếp nhận và xử lý chất thải nguy hại từ tàu không nhiều, do vậy các cơ quan quản lý và các đơn vị quản lý cảng phải có cơ chế phù hợp để thu hút các đơn vị này tham gia công tác thu gom và xử lý chất thải từ tàu.

Đề xuất quy hoạch các cơ sở xử lý chất thải nguy hại mới giai đoạn 2020 - 2030.

- Đầu tư xây dựng 01 nhà máy xử lý chất thải nguy hại trong khu hậu cần cảng biển thuộc khu công nghiệp Nam Đình Vũ với công suất tái chế dầu 6.000 tấn/năm, lò đốt chất thải nguy hại 1 tấn/giờ đảm bảo khả năng đáp ứng xử lý chất thải nguy hại cho khu bến cảng Nam Đình Vũ, khu bến Lạch Huyện và một phần khu bến Đình Vũ hiện tại (Nhà máy xử lý chất thải nguy hại thuộc khu Nam Đình Vũ đã được quy hoạch trong tổng thể cơ sở hạ tầng của khu CN Nam Đình Vũ).

- Đầu tư hệ thống xử lý nước thải nhiễm dầu tại khu bến cảng Lạch Huyện để đáp ứng

yêu cầu tiếp nhận và xử lý ban đầu dầu thải và nước thải nhiễm dầu từ tàu trước khi chuyển giao cho đơn vị xử lý dầu thải trong đất liền (hệ thống này đã được thiết kế trong hệ thống cảng biển Lạch Huyện).

- Theo quy hoạch quản lý chất thải của thành phố Hải Phòng đến năm 2020 định hướng đến 2030 sẽ đầu tư một khu xử lý chất thải nguy hại tại khu Liên hợp xử lý chất thải Gia Minh, Thủy Nguyên, Hải Phòng.

Quy hoạch hệ thống cơ sở xử lý nước thải từ tàu

Quy hoạch hệ thống cơ sở xử lý nước thải từ tàu nhóm thực hiện đề án đề xuất hai phương án:

Phương án 1:

Các cảng biển ký kết với đơn vị dịch vụ là Công ty TNHH MTV thoát nước Hải Phòng và các đơn vị khác có đủ năng lực để cung cấp dịch vụ tiếp nhận và xử lý nước thải từ tàu;

Phương án này áp dụng cho các cảng thuộc khu bên sông Cấm, các khu chuyên tải. Các bến khu Đình Vũ và khu Yên Hưng hiện tại áp dụng phương án này đến năm 2020.

Phương án 2:

Các bến hoặc khu bến phải đầu tư hệ thống xử lý nước thải công nghiệp tại bến để xử lý nước thải công nghiệp phát sinh trên cảng và nước thải tiếp nhận từ tàu đảm bảo khả năng đáp ứng yêu cầu chuyển giao, xử lý nước thải từ tàu cập cảng;

Phương án này áp dụng cho các bến xây dựng mới và các bến thuộc các khu còn lại (trừ khu bên sông Cấm và bến chuyên tải) sau năm 2020.

Quy hoạch hệ thống cơ sở xử lý rác thải từ tàu

Rác thải thu gom từ tàu tại các bến thuộc cảng biển Hải Phòng sẽ được xử lý cùng với chất thải rắn của Thành phố, do vậy quy hoạch cơ sở xử lý rác thải từ tàu phải phù hợp với quy hoạch quản lý chất thải chung của Hải Phòng. Hiện tại, thành phố Hải Phòng đã có quy hoạch quản lý chất thải rắn đến năm 2025 đảm bảo đủ năng lực xử lý các loại rác thải thu gom từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng đến năm 2030.

4. Kết luận

Việt Nam đã là thành viên đầy đủ của Công ước MARPOL 73/78, điều này tạo điều kiện thuận lợi cho Việt Nam tăng cường công tác bảo vệ môi trường và ngăn ngừa ô nhiễm môi trường trong hoạt động hàng hải. Bên cạnh đó việc tham gia đầy đủ các phụ lục của Công ước MARPOL cũng đòi hỏi Việt Nam cần tiến hành xây dựng cơ sở pháp lý và quy hoạch hệ thống tiếp nhận và xử lý các loại chất thải từ tàu tại các nhóm cảng biển trên cả nước. Việc đề xuất quy hoạch chi tiết hệ thống tiếp nhận và xử lý chất thải từ tàu cho khu vực cảng biển Hải Phòng là góp phần bảo vệ môi trường biển trong hoạt động hàng hải và giúp các cảng biển khu vực Hải Phòng hội nhập quốc tế.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Báo cáo tổng kết nhiệm vụ môi trường mã số MT 141001, *Đánh giá khả năng đáp ứng các yêu cầu về công tác thu gom, xử lý chất thải tại các cảng biển Việt Nam khi tham gia các phụ lục 3,4,5,6 Công ước Marpol*, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, 2015.
- [2]. Báo cáo tổng kết Đề án, *Nghiên cứu, đánh giá hiện trạng, đề xuất quy hoạch và triển khai xây dựng các công trình tiếp nhận và xử lý chất thải từ tàu biển đáp ứng yêu cầu của công ước MARPOL và các quy định của pháp luật liên quan*, Cục Hàng hải Việt Nam, 2014.
- [3]. *Quy hoạch chi tiết nhóm cảng biển phía Bắc (nhóm 1) đến năm 2020 định hướng đến năm 2030*, Bộ Giao thông vận tải, 2011.

Chỉ số chất lượng nước tương đối - Một cách tiếp cận mới để đánh giá tổng hợp chất lượng nước

Relative water quality index - a new approach for aggregate water quality assessment

Phạm Ngọc Hồ

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
hopn2008@yahoo.com.vn

Tóm tắt

Hiện nay ở nước ngoài và Việt Nam đang ứng dụng các chỉ số tổng hợp để đánh giá chất lượng nước (WQI). Tuy nhiên các chỉ số WQI còn có một số hạn chế như: không có trọng số hoặc nếu có thì trọng số tự cho điểm nên còn mang tính chủ quan; thang phân cấp đánh giá là tự quy định. Do đó có thể xảy ra các hiệu ứng “ảo” (cảnh báo sai với thực tế). Tại Việt Nam, Tổng Cục Môi trường mới chỉ đề xuất ứng dụng WQI cho đánh giá nước mặt, còn nước ngầm, nước biển ven bờ, nước biển, nước nuôi trồng thủy sản, nước thải công nghiệp, v.v. vẫn còn bỏ ngỏ. Vì vậy trong công trình này, tác giả đề xuất phương pháp cải tiến, phát triển các chỉ số WQI thành chỉ số Chất lượng nước tương đối (ReWQI) để đánh giá cho các loại nước khác nhau theo Tiêu chuẩn/Quy chuẩn (TC/QC) môi trường của mỗi nước, nhằm mục đích khắc phục các hạn chế của chỉ số WQI. Đã áp dụng ReWQI để đánh giá chất lượng nước mặt tại các khu vực khai thác khoáng sản tỉnh Hòa Bình cho kết quả phù hợp với số liệu quan trắc thực tế.

Từ khóa: Chỉ số đơn lẻ, chỉ số tổng hợp, đánh giá chất lượng nước.

Abstract

Water quality index (WQI) is used for aggregate assessment of the level of water pollution in many countries including Vietnam. However, it has several limitations: the weight of a parameter is either not taken into account or subjectively defined by the criteria of experts; the hierarchical scale on assessment is self-regulated, which results in "Virtual effect". In Vietnam, Vietnam Environment Administration has proposed the Water quality index (WQI) for assessing surface water only, ground water, coastal water, seawater, aquaculture water, industrial wastewater, etc. are still open. To overcome the above disadvantages, in this paper, the author proposed a new approach to develop from the water quality indices WQI into the Relative Water Quality Index (ReWQI) by taking into account the weights and hierarchical rating scale dependent on the environmental standards/regulations of each country to assess the quality of different kinds of water. The ReWQI was calculated for assessing the extent of surface water quality in mining areas in Hoa Binh province, the result of the research was in line with the monitoring data in the reality.

Keywords: Individual index, aggregated index, water quality assessment.

1. Tổng quan đánh giá chất lượng nước ở nước ngoài và Việt Nam

1.1. Cách tiếp cận

Hiện nay một số nước, trong đó có Việt Nam đang ứng dụng phương pháp đánh giá chất lượng nước (CLN) bằng chỉ tiêu tổng hợp sử dụng các chỉ số chất lượng nước (WQI) theo 3 cách tiếp cận chủ yếu sau:

Chỉ số chất lượng nước (WQI) không có trọng số

Tại bang Oregon (Mỹ) (Cude Curtis, G., 2001) [1]; Tại Úc (Nagels JW, et al, 2001) [2]; Tại Canada (Canadian Council to Ministers of the Environment, 2001) [3]; Tại Việt Nam (Tổng cục Môi trường, 2011 [4]; Thi Minh Hanh, P., et al, 2011 [5]); Tại Ấn Độ (Sargaonkar A. et al, 2003) [6].

Chỉ số chất lượng nước (WQI) có tính đến trọng số của từng thông số khảo sát:

Tại Mỹ (US Environment Protection Agency, 1978 [7]; Wayne Ott, 1978 [8]); Nam Phi (V Wepem et al, 2006) [9]; Đài Loan (Liou, SM, et al, 2004) [10]; Thổ Nhĩ Kỳ (Hulya Boyacioglu, 2007) [11]; Thailand (Chaiwat Prakirake, et al, 2009) [12].

Chỉ số chất lượng tổng cộng TWQI (Phạm Ngọc Hồ, 2012 [13])

Ngoài các nước chủ yếu đã và đang áp dụng chỉ số (WQI) nêu trên, còn có một số nước khác và các nhà khoa học trong và ngoài nước cũng có cách tiếp cận tương tự.

1.2. Đánh giá những ưu điểm và hạn chế của các chỉ số nước (WQI)

1.2.1. Đánh giá theo cách tiếp cận 1 - WQI không có trọng số

Ưu điểm: Các công thức có dạng khác nhau, lấy tổng hoặc tích các chỉ số đơn lẻ, hoặc lấy trung bình cộng hoặc trung bình nhân, hoặc tích hợp cả 2 phương pháp trung bình cộng và trung bình nhân, tính toán đơn giản thuận lợi cho việc áp dụng vào thực tế, khi có sẵn các giản đồ chỉ số phụ hoặc tra bảng lập sẵn từ các chỉ số phụ.

Hạn chế: Không có trọng số tính đến mối tương quan của từng thông số với các thông số khảo sát, nên không thể so sánh được chất lượng nước tại các điểm khảo sát với nhau. Ngoài ra thang phân cấp đánh giá tự quy định, do đó trong một số trường hợp có thể xảy ra *hiệu ứng mơ hồ* (ambiguity) dẫn đến cảnh báo sai so với thực tế.

1.2.2. Đánh giá theo cách tiếp cận 2 - WQI có tính đến trọng số

Ưu điểm: Các chỉ số này có dạng công thức khác nhau, đều dựa trên việc lấy tổng, hoặc lấy tích hoặc lấy trung bình cộng hoặc trung bình nhân của các chỉ số phụ theo phương pháp *chuẩn hóa một hàm tuyến tính phân đoạn* để xây dựng các giản đồ cho từng chỉ số phụ được đề xuất bởi Wayne Ott (1978) [8]. Phương pháp tra bảng hoặc giản đồ đơn giản khi có sẵn tài liệu tra cứu.

Hạn chế: Số các thông số n khảo sát còn hạn chế ($n \leq 12$); thang phân cấp đánh giá là *tự quy định*; trọng số của từng thông số được tính toán dựa trên tiêu chí của các chuyên gia còn *mang tính chủ quan*. Khi sử dụng các chỉ số WQI lấy trung bình cộng hoặc trung bình nhân có thể dẫn đến kết quả mắc phải *hiệu ứng che khuất* (eclipsing) và *mơ hồ* (ambiguity) gọi chung là hiệu ứng “ảo” (virtual effect).

Mặt khác việc xây dựng *các giản đồ của các chỉ số phụ* không thuận lợi cho việc áp dụng vào thực tế. Khi số n của các thông số tăng lên (ví dụ $n > 12$) cần phải xây dựng một số lớn các giản đồ chỉ số phụ I_i khá phức tạp.

1.2.3. Đánh giá theo cách tiếp cận 3 - TWQI

Chỉ số này được đề xuất bởi Phạm Ngọc Hồ (2012) [13]. Ưu điểm của chỉ số này là thang phân cấp đánh giá chất lượng nước phụ thuộc số thông số khảo sát ($n \geq 2$), không tự quy định như các phương pháp khác. Tuy nhiên, các chỉ số phụ q_i (chỉ số đơn lẻ của thông số i) chưa tính đến độ biến thiên của q_i so với đơn vị (khi $q_i = 1$). Do vậy, trong một số trường hợp, TWQI có thể cho kết quả không phù hợp với thực tế.

2. Phương pháp cải tiến và phát triển chỉ số tổng hợp

2.1. Cách tiếp cận và thiết lập công thức tính toán chỉ số chất lượng nước tương đối (ReWQI) dạng tổng quát

Cách tiếp cận: Chất lượng môi trường nước tại 1 điểm không gian cho trước ứng với thời điểm quan trắc được xem như tác động đồng thời của n thông số khảo sát, khi đó chỉ số ReWQI được *tích hợp từ n chỉ số đơn lẻ* thành một công thức để đánh giá chất lượng nước bằng chỉ số tổng hợp.

Ứng với điều này, tổng lượng ô nhiễm chung của n thông số khảo sát được xác định bằng công thức:

$$P_n = \sum_{i=1}^n W_i q_i \quad (1)$$

Trong đó: W_i - trọng số của thông số i ;

q_i - chỉ số đơn lẻ (individual index) của thông số i , trong đó q_i được tính theo tiêu chuẩn dưới, tiêu chuẩn trên và tiêu chuẩn trong đoạn (xem chi tiết ở 2.2).

Tách q_i từ (1) thành 3 nhóm:

- + Nhóm 1 có $q_i = 1$ ($1 -$ là trị số chuẩn hóa đơn vị của q_i);
- + Nhóm 2 có $q_i < 1$;
- + Nhóm 3 có $q_i > 1$.

Dựa vào (1) ta có: $W_i q_i = W_i$ với $q_i = 1$; $W_i q_i < W_i$ với $q_i < 1 \Rightarrow W_i(1 - q_i) > 0$; $W_i q_i > W_i$ với $q_i > 1 \Rightarrow W_i(q_i - 1) > 0$. Lấy tổng các tích > 0 ở trên, ta được các tổng riêng sau:

$$P_m = \sum_{i=1}^{m_1} W_i q_i + \sum_{i=1}^{m_2} W_i (1 - q_i) \quad (2)$$

$$P_k = \sum_{i=1}^k W_i (q_i - 1) \quad (3)$$

và tổng chung (1) trở thành:

$$P_n = P_m + P_k > 0 \quad (4)$$

Trong đó: m_1, m_2 - Số các giá trị có $q_i = 1$ và $q_i < 1$;

k - Số các giá trị có $q_i > 1$;

n - Số các thông số khảo sát.

Từ (2) - (4) ta có: $\frac{P_m}{P_n} \leq 1$ và $\frac{P_k}{P_n} \leq 1$. Do đó chuẩn hóa các tỷ số về thang 100, kết quả thu được:

$\frac{P_m}{P_n} \times 100$ và $\frac{P_k}{P_n} \times 100$. Khi đó tích hợp các tổng riêng và tổng chung theo thang đánh giá 100, ta được công thức:

$$Re\ WQI = 100 \times \left(1 - \frac{P_k}{P_n}\right) \quad (5)$$

Từ công thức (5) suy ra: $Re\ WQI$ phụ thuộc vào tỷ số tương đối P_k/P_n . Nếu tỷ số này càng nhỏ thì mức độ ô nhiễm nước càng lớn, nghĩa là chất lượng nước càng xấu và ngược lại.

Công thức (5) có dạng tổng quát không chỉ áp dụng cho nước mặt, khi thay W bằng $G, Co, Se, \dots$ ta có công thức chỉ số cho nước ngầm $RGQI$, nước biển ven bờ $RCoQI$, nước biển $RSeQI, \dots$ chỉ khác là các chỉ số được tính toán theo các tiêu chuẩn/quy chuẩn môi trường tương ứng.

2.2. Phương pháp tính các chỉ số đơn lẻ, các tổng riêng P_m, P_k và tổng chung P_n

P_k, P_n được tính toán từ tổ hợp (tích hợp) các chỉ số đơn lẻ q_i của các thông số i theo 3 nhóm thuộc Tiêu chuẩn dưới, tiêu chuẩn trên, và tiêu chuẩn trong đoạn ứng với loại nước quy định trong tiêu chuẩn/quy chuẩn của mỗi quốc gia. Đối với tiêu chuẩn/quy chuẩn môi trường về nước có 3 nhóm dưới đây:

a) *Tiêu chuẩn dưới* ($BOD_5, COD, TSS, TDS, Coliform$; các kim loại $Zn, Cu, Fe, As, Hg, \dots$, ngoại trừ DO và pH). Khi trị số C_i của thông số quan trắc nhỏ hơn hoặc bằng giá trị cho phép C_i^* theo tiêu chuẩn và $C_i > C_i^*$ (lớn hơn Tiêu chuẩn cho phép). Khi đó:

$$+ q_i = \frac{C_i}{C_i^*} \leq 1, \text{ nếu } C_i \leq C_i^* \text{ (chất lượng nước tốt)} \quad (6)$$

dấu = xảy ra ứng với CLN trung bình

$$+ q_i = \frac{C_i}{C_i^*} > 1, \text{ nếu } C_i > C_i^* \text{ (chất lượng nước kém)} \quad (7)$$

b) *Tiêu chuẩn trên* (DO) khi $C_i \geq C_i^*$ chất lượng nước *tốt* và khi $C_i < C_i^*$ chất lượng nước *kém*, dấu = xảy ra (CLN *trung bình*).

Chỉ số đơn lẻ được tính như sau:

$$+ q_{DO} = \frac{C_{DO}}{C_{DO}^*} \leq 1, \text{ nếu } C_{DO} \geq C_{DO}^* \text{ (CLN tốt)} \quad (8)$$

dấu = xảy ra ứng với CLN *trung bình*

$$+ q_{DO} = \frac{C_{DO}}{C_{DO}^*} > 1, \text{ nếu } C_{DO} < C_{DO}^* \text{ (CLN kém)} \quad (9)$$

c) *Tiêu chuẩn trong đoạn* [a, b] (thông số pH), khi các thông số có giá trị C_i thỏa mãn điều kiện $a \leq C_i \leq b$ thì chất lượng nước *tốt*, dấu “=” xảy ra ứng với CLN *trung bình*, và khi $C_i < a$ hoặc $C_i > b$ thì chất lượng nước *kém*. Do đó chỉ số đơn lẻ q_i được tính như sau:

$$+ q_i = \frac{a}{C_i} \geq 1, \text{ nếu } C_i < a \text{ (CLN kém), dấu = xảy ra (CLN trung bình)} \quad (10)$$

$$+ q_i = \frac{C_i - a}{b - a} < 1, \text{ nếu } a < C_i < b \text{ (CLN tốt)} \quad (11)$$

$$+ q_i = \frac{C_i}{b} \geq 1, \text{ nếu } C_i > b \text{ (CLN kém), dấu = xảy ra (CLN trung bình)} \quad (12)$$

Ghi chú: Các chỉ số đơn lẻ của từng thông số i có ý nghĩa như sau:

$q_i < 1$, nước không bị ô nhiễm bởi thông số i (CLN *tốt*);

$q_i = 1$, nước có giá trị C_i bằng tiêu chuẩn cho phép (CLN *trung bình*);

$q_i > 1$, nước bị ô nhiễm bởi thông số i (CLN *kém*).

Tổ hợp (tích hợp) các thông số có giá trị $q_i < 1$; $q_i = 1$; $q_i > 1$ từ a), b) và c) để tính các tổng lượng ô nhiễm riêng P_k , P_m và tổng lượng ô nhiễm chung P_n , xác định bởi các công thức (2), (3) và (4).

Thay P_k , P_m và P_n vào công thức (5) ta được chỉ số chất lượng nước tương đối phụ thuộc *tỷ số tương đối* $\frac{P_k}{P_n}$ như sau:

$$ReWQI = 100 \left(1 - \frac{\sum_1^k W_i (q_i - 1)}{\sum_1^{m_1} W_i q_i + \sum_1^{m_2} W_i (1 - q_i) + \sum_1^k W_i (q_i - 1)} \right) \quad (13)$$

ở đây W_i là trọng số của từng thông số khảo sát i .

2.3. Phương pháp tính trọng số W_i của ReWQI

Việc tính trọng số W_i cho mỗi thông số bằng phương pháp cho điểm theo tiêu chí của các chuyên gia hoặc lý thuyết đều phải thỏa mãn điều kiện: trọng số tạm thời W_i' và trọng số cuối cùng W_i là những đại lượng vô thứ nguyên, nghĩa là W_i' và W_i là *những hệ số không có đơn vị*. Các thông số khảo sát trong các loại nước (nước mặt, nước ngầm, nước biển ven bờ,...) đều có đơn vị khác nhau. Do vậy, thông thường người ta lựa chọn phương pháp cho

điểm theo tiêu chí của các chuyên gia hay Delphi và thực hiện tính toán trọng số theo 3 bước (Wayne R, Ott, 1978) [8]:

- Cho điểm trung bình của từng thông số
- Chuẩn hóa điểm trung bình để tính trọng số tạm thời W'_i
- Tính trọng số cuối cùng W_i theo công thức:

$$W_i = \frac{W'_i}{\sum_{i=1}^n W'_i} \quad (14)$$

để thấy $\sum_{i=1}^n W_i = 1$ (15), trong đó n - số các thông số khảo sát.

Tuy nhiên, cách tính trọng số cho điểm theo tiêu chí của các chuyên gia là *mang tính chủ quan*. Để khắc phục hạn chế này, tác giả đề xuất phương pháp tính trọng số W'_i và W_i theo tiêu chuẩn môi trường của từng thông số ứng với các loại nước khác nhau được quy định bởi tiêu chuẩn môi trường của mỗi nước. Theo đó, trọng số tạm thời của mỗi nhóm thông số có đơn vị khác nhau ứng với từng loại nước được chuẩn hóa (vô thứ nguyên hóa) các thông số tiêu chuẩn ứng với nước loại A (A_1 và A_2) hoặc loại B (B_1 và B_2) như sau:

+ Trọng số tạm thời W'_i của thông số i thuộc nhóm tiêu chuẩn dưới ứng với nước loại A_1 hoặc A_2 được xác định bằng công thức:

$$W'_i(A_1) = \frac{C_i^*(A_1) + C_i^*(A_2)}{2} : C_i^*(A_1) = \frac{C_i^*(A_1) + C_i^*(A_2)}{2C_i^*(A_1)} \quad (15)$$

$$W'_i(A_2) = \frac{C_i^*(A_1) + C_i^*(A_2)}{2} : C_i^*(A_2) = \frac{C_i^*(A_1) + C_i^*(A_2)}{2C_i^*(A_2)} \quad (16)$$

+ Trọng số tạm thời W'_i của thông số i thuộc nhóm tiêu chuẩn trên ứng với nước loại A_1 hoặc A_2 được xác định bằng công thức (ví dụ DO):

$$W'_{DO}(A_1) = \frac{C_{DO}^*(A_1)}{\frac{C_{DO}^*(A_1) + C_{DO}^*(A_2)}{2}} = \frac{2C_{DO}^*(A_1)}{C_{DO}^*(A_1) + C_{DO}^*(A_2)} \quad (17)$$

$$W'_{DO}(A_2) = \frac{2C_{DO}^*(A_2)}{C_{DO}^*(A_1) + C_{DO}^*(A_2)} \quad (18)$$

+ Trọng số tạm thời W'_i của thông số i thuộc đoạn $[a, b]$ ứng với nước loại A_1 hoặc A_2 , ví dụ đối với pH có giá trị cho phép trong đoạn $[a, b]$ là $(b - a)$, nên xác định bởi công thức:

$$W'_{pH(A_1)} = \frac{(b_1 - a_1) + (b_2 - a_2)}{2} : (b_1 - a_1) = \frac{(b_1 - a_1) + (b_2 - a_2)}{2(b_1 - a_1)} \quad (19)$$

$$W'_{pH(A_2)} = \frac{(b_1 - a_1) + (b_2 - a_2)}{2(b_2 - a_2)} \quad (20)$$

Trong các công thức (15 - 20), $C_i^*(A_1)$, $C_i^*(A_2)$ là các giá trị giới hạn cho phép của thông số i tương ứng với nước loại A_1 & A_2 ; a_1 , b_1 và a_2 , b_2 – các giá trị cận dưới và cận trên của đoạn $[a_1, b_1]$ & $[a_2, b_2]$ ứng với nước loại A_1 & A_2 . Tính trọng số W'_i cho nước loại B_1 và B_2 được tiến hành tương tự.

+ Tính trọng số cuối cùng W_i của thông số i dựa vào công thức (14) khi sử dụng các trọng số tạm thời W'_i được tính từ các công thức tương ứng (15/16), (17/18) và (19/20) theo tiêu chuẩn/ quy chuẩn của từng loại nước quy định bởi mỗi quốc gia.

Để so sánh cách tính trọng số bằng cách cho điểm theo tiêu chí của các chuyên gia và cách tính trọng số dựa vào tiêu chuẩn môi trường, tác giả lựa chọn các thông số có trong phương pháp của Mỹ trùng với các thông số có trong tiêu chuẩn môi trường của Việt Nam (nước mặt loại A₂) để làm ví dụ. Kết quả tính toán W'_i của 5 thông số được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Trọng số tính theo WQI (Wayne R, Ott, 1978) [8] và trọng số tính theo ReWQI (tiêu chuẩn môi trường nước mặt loại A2) cho 5 thông số

Các thông số		pH	NO ₃ (tính theo N)	BOD ₅ (20°C)	DO	F. Coli
QCVN 08-MT:2015/BTNMT	A ₁	6 - 8,5	2 mg/L	4 mg/L	≥ 6 mg/L	2500 MNP/100 mL
	A ₂	6 - 8,5	5 mg/L	6 mg/L	≥ 5 mg/L	5000 MNP/100 mL
WQI		W_i tính theo công thức (14), W'_i tính theo phương pháp cho điểm				
Điểm số		2,1	2,4	2,3	1,4	1,5
W'_i (A ₂)		0,667	0,583	0,609	1	0,933
W_i (A ₂)		0,176	0,154	0,160	0,264	0,246
ReWQI		W_i tính theo công thức (14), W'_i tính theo các công thức (16, 17 & 20)				
W'_i (A ₂)		1	0,7	0,83	0,909	0,75
W_i (A ₂)		0,239	0,167	0,198	0,217	0,179

Tổng $\sum_1^5 W_i = 1$ đối với cả 2 phương pháp

Từ bảng 1 cho thấy trọng số W_i tính theo phương pháp cho điểm và theo phương pháp tiêu chuẩn môi trường của mỗi thông số có khác nhau khoảng 1 bậc đại lượng sau dấu phẩy, sai số giữa 2 phương pháp là nhỏ. Tuy nhiên, *phương pháp tính trọng số theo tiêu chuẩn môi trường do tác giả đề xuất là có cơ sở khoa học và không mang tính chủ quan.*

Ghi chú: Đối với Quy chuẩn môi trường không có tiêu chuẩn nước loại A₁ và A₂ hoặc B₁ và B₂, ví dụ QCVN 09-MT: 2015/BTNMT đối với nước ngầm chỉ có 1 loại tiêu chuẩn duy nhất, khi tính toán trọng số W'_i và W_i cần lựa chọn các nhóm thông số có tiêu chuẩn gần nhau hoặc khác nhau một số bậc đại lượng không quá lớn để các trọng số tính được không khác nhau quá lớn. Trong trường hợp này trọng số W'_i của 1 nhóm thông số được tính bằng công

thức sau: $W'_i = \frac{C_{tb}^*}{C_i^*} = \frac{\sum_j C_j^*}{j C_i^*}$ (21), trong đó: $C_{tb}^* = \frac{\sum_j C_j^*}{j}$, C_i^* - giá trị tiêu chuẩn của thông số i , j

- số các thông số của nhóm được lựa chọn để tính toán.

2.4. Phương pháp xây dựng ngưỡng đánh giá và bảng phân cấp đánh giá CLN của ReWQI

Các điều kiện toán học được sử dụng để xây dựng ngưỡng cho ReWQI: giá trị bé nhất, giá trị lớn nhất, giá trị min, giá trị max, trung vị và trung bình. Theo phương pháp ReWQI (công thức 5), ngưỡng đánh giá chất lượng nước phải phụ thuộc vào tỷ số $\frac{k}{n}$ và được xác định bằng công thức sau:

$$T_k = 100 \times \left(1 - \frac{k}{n} \right) \quad (22)$$

Trong đó,

k - Số thông số khảo sát của nhóm thông số lớn hơn tiêu chuẩn cho phép ứng với chỉ số đơn lẻ $q_k > 1$;

n - Số các thông số được lựa chọn để khảo sát (quan trắc).

Từ công thức (22) và dựa trên các điều kiện toán học, ta có các ngưỡng tương ứng sau:

Trường hợp 1: Ngưỡng cận trên của thang đánh giá bằng 100 khi giá trị bé nhất: $\inf(k)=0$, nghĩa là tất cả các thông số *nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép* (CLN rất tốt).

Trường hợp 2: Ngưỡng cận dưới của thang đánh giá bằng 0 khi giá trị lớn nhất: $\sup(k)=n$, nghĩa là tất cả các thông số *đều lớn hơn tiêu chuẩn cho phép* (CLN cực xấu).

Trường hợp 3: Ngưỡng Kém, nếu $\min(k)=1$, khi đó từ (22) ta có:

$$T_k = 100 \times \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 100 \times \frac{n-1}{n} \quad (23)$$

Trường hợp 4: Ngưỡng Trung bình là giá trị trung bình của ngưỡng cận trên (100) và ngưỡng Kém:

$$T_k = \frac{1}{2} \left(100 + 100 \frac{n-1}{n}\right) = 50 \times \frac{2n-1}{n} \quad (24)$$

Trường hợp 5: Ngưỡng Xấu khi k là trung vị của n. Vì n nguyên dương và $n \geq 2$ và $k=0,1,2,\dots$, có 2 trường hợp:

$$\text{- Nếu } n \text{ chẵn, thì } k = \frac{n}{2}, \text{ từ (22) ta có: } T_k = 100 \left(1 - \frac{n}{2n}\right) = 50 \quad (25)$$

$$\text{- Nếu } n \text{ lẻ, thì } k = \frac{n+1}{2}, \text{ nên: } T_k = 100 \left(1 - \frac{n+1}{2n}\right) = 50 \frac{n-1}{n} \quad (26)$$

Trường hợp 6: Ngưỡng Rất xấu khi $\max(k) = n - 1$, ta có:

$$T_k = 100 \left(1 - \frac{n-1}{n}\right) = \frac{100}{n} \quad (27)$$

Tổng hợp 6 ngưỡng trên, ta có thang đánh giá chất lượng nước phụ thuộc n (5 cấp) trong bảng 2.

Bảng 2. Thang phân cấp đánh giá CLN (5 cấp) phụ thuộc n của $ReWQI = I$

n chẵn	n lẻ	Chất lượng nước	Màu sắc
$50 \frac{2n-1}{n} < I \leq 100$	$50 \frac{2n-1}{n} < I \leq 100$	Tốt/Rất tốt (Rất tốt khi $I = 100$) (Excellent)	Xanh
$100 \frac{n-1}{n} < I \leq 50 \frac{2n-1}{n}$	$100 \frac{n-1}{n} < I \leq 50 \frac{2n-1}{n}$	Trung bình (Moderate)	Vàng
$50 < I \leq 100 \frac{n-1}{n}$	$50 \frac{n-1}{n} < I \leq 100 \frac{n-1}{n}$	Kém (Fair)	Da cam
$\frac{100}{n} < I \leq 50$	$\frac{100}{n} < I \leq 50 \frac{n-1}{n}$	Xấu (Poor)	Đỏ
$0 \leq I \leq \frac{100}{n}$	$0 \leq I \leq \frac{100}{n}$	Rất xấu (Very Poor)	Nâu

Ghi chú: - Khi $n=2$, ngưỡng “Rất xấu”, “Xấu” và “Kém” trùng nhau, nên chỉ còn 3 cấp trong bảng 2; khi $n=3$, ngưỡng “Rất xấu” trùng với ngưỡng “Xấu”, vì vậy chỉ còn 4 cấp trong bảng 2.

- Đặt $W=1$ trong công thức (13) thì chỉ số $ReWQI$ không có trọng số.

- Khuyến cáo:

- CLN tốt/rất tốt được sử dụng cho nước sinh hoạt/ nước cấp;
- CLN trung bình được sử dụng cho nước sinh hoạt cần có xử lý;
- CLN kém được sử dụng cho mục đích theo tiêu chuẩn nước loại B;
- CLN xấu và rất xấu cần có biện pháp xử lý công nghệ đối với những

thông số vượt tiêu chuẩn cho phép nhiều lần.

3. Kết quả tính toán thử nghiệm cho nước mặt tại 3 mỏ khai thác khoáng sản, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình

Kết quả áp dụng công thức ReWQI để đánh giá chất lượng nước mặt (nước hồ, suối) tại khu vực khai thác đá vôi, đá bazan và đất sét được trình bày ở bảng 3, 4 và 5. Biểu đồ minh họa ở hình 1.

Bảng 3. Trọng số tạm thời và trọng số cuối cùng

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		Trọng số tạm thời W'		Trọng số cuối cùng W	
			A		A		A	
			A1	A2	A1	A2	A1	A2
1	pH		6 - 8,5	6 - 8,5	1	1	0,063	0,088
2	Ôxy hòa tan (DO)	mg/l	≥ 6	≥ 5	1,1	0,9	0,069	0,080
3	Tổng chất rắn lơ lửng (TSS)	mg/l	20	30	1,25	0,83	0,078	0,073
4	COD	mg/l	10	15	1,25	0,83	0,078	0,073
5	Amoni (NH ₄ ⁺ tính theo N)	mg/l	0,3	0,3	1	1	0,063	0,088
6	Tổng dầu, mỡ (oils & grease)	mg/l	0,3	0,5	1,33	0,8	0,084	0,070
7	Coliform	MPN hoặc CFU/100 ml	2500	5000	1,5	0,75	0,094	0,066
8	Sắt (Fe)	mg/l	0,5	1	1,5	0,75	0,094	0,066
9	Asen (As)	mg/l	0,01	0,02	1,5	0,75	0,094	0,066
10	Chì (Pb)	mg/l	0,02	0,02	1	1	0,063	0,088
11	Kẽm (Zn)	mg/l	0,5	1	1,5	0,75	0,094	0,066
12	Cadimi (Cd)	mg/l	0,005	0,005	1	1	0,063	0,088
13	Thủy ngân (Hg)	mg/l	0,001	0,001	1	1	0,063	0,088
	$\sum W_i$						1	1

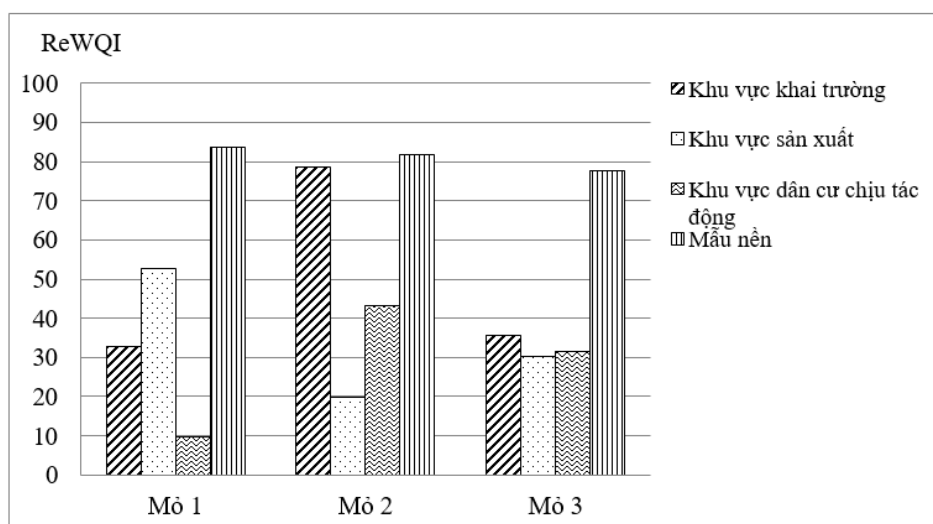
Trong đó: MPN/100 ml (Most Probable Number/100ml): số lượng vi khuẩn chắc chắn nhất có thể trong 100 ml mẫu, CFU/100 ml (Colony Forming Units/100 ml): số đơn vị khuẩn lạc trong 100ml mẫu.

Bảng 4. Thang phân cấp đánh giá chất lượng nước mặt ReWQI (thay n=13 vào bảng 2)

n=13	Chất lượng nước	Màu sắc
96,15 < RSQI ≤ 100	Tốt/Rất tốt (Rất tốt khi I = 100) (Excellent)	Xanh
92,31 < RSQI ≤ 96,15	Trung bình (Moderate)	Vàng
46,15 < RSQI ≤ 92,31	Kém (Fair)	Da cam
7,69 < RSQI ≤ 46,15	Xấu (Poor)	Đỏ
0 < RSQI ≤ 7,69	Rất xấu (Very Poor)	Nâu

Bảng 5. Các tổng riêng và tổng chung và chỉ số chất lượng nước mặt tổng hợp ReWQI đối với 3

Tên mỏ	Vị trí lấy mẫu	P_{m1}	P_{m2}	P_k	P_n	ReWQI	Chất lượng nước
Mỏ đá vôi - Xã Cao Dương, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình - Công ty TNHH Xây dựng thương mại và vận tải Hợp Tiến	NM11	0	0,73	1,51	2,24	32,64	Xấu
	NM12	0,08	0,93	0,90	1,91	52,80	Kém
	NM13	0	0,83	7,81	8,64	9,59	Xấu
	NM14	0,09	1,19	0,25	1,52	83,78	Kém
Mỏ đá bazan - xã Hòa Sơn, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình - Công ty TNHH xây dựng và thương mại Quang Long	NM21	0	1,13	0,30	1,43	78,73	Kém
	NM22	0	0,88	3,58	4,46	19,74	Xấu
	NM23	0	1,06	1,39	2,45	43,21	Xấu
	NM24	0	1,16	0,26	1,42	81,68	Kém
Mỏ đất sét - Tân Vinh, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình - Công ty Cổ phần Sản xuất và Thương mại Khải Hưng	NM51	0	0,97	1,74	2,71	35,66	Xấu
	NM52	0	0,96	2,21	3,17	30,21	Xấu
	NM53	0	0,92	2,00	2,93	31,51	Xấu
	NM54	0	1,13	0,32	1,45	77,79	Kém

**Hình 1. Biểu đồ biểu diễn chỉ số chất lượng nước mặt của ReWQI cho 3 mỏ**

Ghi chú:

Mỏ 1 - Mỏ đá vôi - xã Cao Dương, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình - Công ty TNHH Xây dựng thương mại và vận tải Hợp Tiến.

Mỏ 2 - Mỏ đá bazan - xã Hòa Sơn, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình - Công ty TNHH xây dựng và thương mại Quang Long.

Mỏ 3 - Mỏ đất sét - Tân Vinh, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình - Công ty Cổ phần Sản xuất và Thương mại Khải Hưng.

Nhận xét:

Chất lượng môi trường nước mặt ở các khu vực quan trắc của 3 mỏ rơi vào 2 cấp kém và xấu. Nhìn chung nước mặt ở các khu vực quan trắc chỉ đảm bảo cho mục đích thủy lợi và vận tải và chưa phù hợp nếu sử dụng cho mục đích sinh hoạt;

Kết quả này phù hợp với số liệu quan trắc thực tế tại 3 mỏ, trong đó nhiều thông số vượt tiêu chuẩn cho phép tại một số điểm lấy mẫu theo QCVN 09-MT:2015/BTNMT ($q_{DO}=1,07-$

1,15; $q_{\text{COD}}=1,2-3,2$; $q_{\text{TSS}}=2,5-9,6$; $q_{\text{NH}_4^+}=2-10,5$; $q_{\text{Fe}}=1,1-4,28$, $q_{\text{đầu mỗ}}=1,2-5,33$; các thông số khác (pH, coliform và một số kim loại nặng) đều có $q < 1$ (không vượt tiêu chuẩn cho phép).

Kết luận

Đã xây dựng được công thức đánh giá chất lượng nước tổng hợp sử dụng chỉ số tương đối ReWQI dạng tổng quát, công thức này được áp dụng để đánh giá chất lượng nước mặt/ nước ngầm/ nước biển ven bờ/ nước biển/ nước thải công nghiệp,... Cách tính trọng số, thang phân cấp đánh giá đều tính toán bằng lý thuyết, đã khắc phục được hiệu ứng ảo và thang phân cấp đánh giá tự quy định cũng như trọng số cho điểm theo tiêu chí của chuyên gia còn mang tính chủ quan có thể xảy ra trong các chỉ số WQI của các tác giả nước ngoài. Chỉ số ReWQI đã được kiểm nghiệm qua số liệu thực tế cho kết quả khá phù hợp.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Cude Curtis G., *Oregon water quality index: a tool for evaluating water quality management effectiveness*, Journal of the American Water Resources Association, Vol. 37(1), (2001), pp.125-137.
- [2]. ANZECC & ARMCANZ, *Australian water quality guidelines for fresh and marine waters*, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra, Australia, (2000).
- [3]. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water Quality Index 1.0, Technical Report*, Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada, (2001).
- [4]. Tổng cục Môi trường Việt Nam, *Sổ tay hướng dẫn tính toán Chỉ số chất lượng nước mặt (WQI)*, Hà Nội, (2011).
- [5]. Pham Thi Minh Hanh, “Development of Water Quality Indices for Surface Water Quality Evaluation in Vietnam”, Thesis for Ph.D.’s Degree, Korea, (2009).
- [6]. Sargaonkar A. and Deshpande V., “Development of an overall index of pollution for surface water based in a general classification scheme in Indian context”, *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol.89, (2003), pp.43-67.
- [7]. US Environmental Protection Agency, *Water Quality Indices: A survey of indices used in the United States*, U.S. Environmental Protection Agency, U.S, (1978).
- [8]. Wayne R. Ott, *Environmental Indices, Theory and Practice*, Ann Arbor Science Publishers Inc, (1978).
- [9]. V Wepem et al, “Development of a water quality index for estuary water quality management in South Africa”, *Water Research Commission*, South Africa (2006).
- [10]. Liou, S., Lo, S., Wang S., “A generalized water quality index for Taiwan”, *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*, Vol.96, (2004), pages 35-52.
- [11]. Hulya Boyacioglu, “Develop of a water quality index based on a European classification scheme”, *Water SA*, Vol.4, (2007), pp 101-107.
- [12]. Prakirake Chaiwat, Pawinnee Chaiprasert and Sudarut Tripetchekul, “Development of Specific Water Quality Index for Water Supply in Thailand”, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, Vol. 3(1), (2009), pp. 91-104.
- [13]. Pham Ngoc Ho, “Total Water Quality Index Using Weighting Factors and Standardized into a Parameter”, *Journal of Environment Asia*, Vol. 52(2), (2012), pp.63-69.

Một số hạn chế trong sử dụng công cụ đánh giá tác động môi trường trong quản lý môi trường tại cảng biển Việt Nam

Several restrictions towards using environmental impacts assessment tools in environmental management at the Vietnam's seaports

Bùi Đình Hoàn

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam,
buidinhhoanvimaru@gmail.com

Tóm tắt

Sử dụng công cụ đánh giá tác động môi trường để dự báo, đánh giá và đề xuất các giải pháp giảm thiểu tác động của cảng biển đối với môi trường là rất cần thiết. Tuy nhiên, việc sử dụng công cụ này trong quản lý môi trường tại cảng biển ở Việt Nam còn nhiều hạn chế. Bài báo này đề cập một số hạn chế và đề xuất các giải pháp nâng cao hiệu quả sử dụng công cụ này trong quản lý môi trường tại các cảng biển Việt Nam.

Từ khóa: Cảng biển, đánh giá tác động môi trường, quản lý môi trường.

Abstract

It is essential to use environmental impact assessment tool to predict, evaluate and propose solutions to mitigate adverse impact of ports' activities on the environment. However, the use of this tool in environmental management at seaports of Vietnam revealed a lot of restrictions. This paper mentions some limitations and propose solutions to improve the efficient use of this tool in environmental management at seaports of Vietnam.

Keywords: Seaport, environmental impact assessment environmental management.

1. Vai trò của đánh giá tác động môi trường (ĐTM) trong quản lý môi trường cảng biển

Phát triển cảng biển luôn đi kèm những tác động không mong muốn về môi trường trong các giai đoạn thi công và vận hành cảng. Giai đoạn thi công luôn gây ra các tác động đến môi trường không khí, nước, đất, trầm tích, hệ sinh thái bởi các hoạt động vận chuyển nguyên vật liệu, hoạt động của máy móc, thiết bị thi công, sinh hoạt của con người. Bảng 1 trình bày các tác động chính của giai đoạn thi công cảng biển đối với môi trường.

Bảng 1. Tổng hợp các nguồn tác động chính trong giai đoạn thi công

Các nguồn gây tác động môi trường chính	Các tác nhân gây ô nhiễm chính	Thành phần môi trường bị ảnh hưởng
Có liên quan đến chất thải		
- Hoạt động thu dọn và chuẩn bị mặt bằng - Hoạt động gia cố bề mặt sân cảng - Lắp đặt máy móc thiết bị - Hoạt động vận chuyển nguyên vật liệu - Khí thải từ các động cơ của máy móc thi công và xe tải - Quá trình sơn bao phủ bề mặt	Bụi, CO, CO ₂ , NO _x , SO _x , VOC, CH ₄ , HC,...	- Môi trường không khí - Môi trường đất
- Xây dựng bến cảng - Nạo vét luồng tàu, khu nước trước bến - San lấp đất - Xây dựng và lắp đặt cầu cảng - Vận chuyển máy móc và nguyên vật liệu - Các hoạt động của tàu thuyền - Vận hành máy móc thiết bị - Sự cố tràn dầu - Hoạt động sinh hoạt	- Chất thải rắn - Rác thải sinh hoạt, nước thải sinh hoạt - Nước thải do bảo dưỡng, sửa chữa và xả rửa - Dầu	- Môi trường nước
- Thu dọn và chuẩn bị mặt bằng - Gia cố bề mặt sân cảng	- Chất thải xây dựng - Chất thải nguy hại	- Môi trường đất

- Xây dựng sân cảng và nhà làm việc, nhà kho - Xây dựng đường vào... - Sinh hoạt của những người tham gia thi công công trình	- Chất thải sinh hoạt	
- Thu dọn và chuẩn bị mặt bằng - Xây dựng bến cảng - San lấp mặt bằng bên bãi - Vận hành máy móc thiết bị - Các hoạt động của tàu thuyền - Sự cố tràn dầu	- Chất thải sinh hoạt - Nước thải từ tàu bè - Cát san lấp - Dầu	- Các hệ sinh thái
Không liên quan đến chất thải		
Hoạt động thi công	Tiếng ồn và rung động	
Hoạt động nạo vét		- Có khả năng làm thay đổi chế độ dòng chảy gây bồi xói
Vận chuyển nguyên vật liệu		- Giao thông thủy, bộ

Khi cảng đi vào hoạt động, nguồn gây tác động đến môi trường chủ yếu là do:

- Hoạt động của tàu thuyền;
- Hàng hoá rơi vãi trong quá trình bốc xếp;
- Hoạt động của các phương tiện, thiết bị bốc xếp, vận chuyển hàng hoá;
- Chất thải rắn từ khu vực làm hàng, xưởng sửa chữa bảo dưỡng phương tiện;
- Chất thải sinh hoạt của cán bộ công nhân trên cảng và thuyền viên các tàu cập cảng;
- Tai nạn liên quan đến tàu thuyền ra vào cảng;
- Sự cố trong quá trình lưu trữ và cung cấp nhiên liệu.

Bảng 2. Tổng hợp các nguồn tác động trong quá trình khai thác cảng

TT	Nguồn gây tác động Có liên quan đến chất thải	Chất thải có khả năng phát sinh	Đối tượng chịu tác động
1	Nạo vét duy tu khu nước trước bến	Bùn cát đáy, dầu mỡ do thiết bị nạo vét	Môi trường nước Hệ sinh thái thủy sinh
2	Hoạt động của các phương tiện lưu thông	Bụi, khí thải, tiếng ồn	Môi trường không khí Người công nhân
3	Hoạt động tiếp nhận và xuất hàng trong khu vực cảng	Bụi, khí thải, tiếng ồn, chất thải rắn	Môi trường không khí Người công nhân
4	Hoạt động vệ sinh cảng	Nước thải công nghiệp, chất thải rắn	Môi trường nước
5	Các hoạt động khác trong cảng	Nước thải nhiễm dầu, chất thải rắn	Môi trường nước Hệ sinh thái thủy sinh
6	Sinh hoạt của cán bộ công nhân viên trong cảng	Rác thải và nước thải sinh hoạt	Môi trường nước Môi trường đất Môi trường không khí
7	Sự cố va chạm tàu thuyền, lưu trữ và cung cấp nhiên liệu	Dầu tràn	Môi trường nước Hệ sinh thái thủy sinh
	Không liên quan đến chất thải		
1	Hoạt động của các phương tiện giao thông		Giao thông thủy, bộ khu vực
2	Nạo vét duy tu khu nước trước bến		Có khả năng làm thay đổi chế độ dòng chảy gây bồi xói Giao thông thủy

Vai trò chủ yếu của đánh giá tác động môi trường trong phát triển cảng gồm:

- Phân tích, dự báo, đánh giá một cách có hệ thống các tác động đến môi trường tự nhiên và xã hội của một dự án xây dựng cảng biển [2];
- Trình bày được một giải pháp đồng bộ về quản lý, công nghệ nhằm mục đích phòng ngừa và giảm thiểu các tác động tiêu cực đối với môi trường tự nhiên và xã hội;
- Xây dựng được một chương trình giám sát môi trường và quản lý môi trường nhằm xác định được mức độ chính xác của các đánh giá cũng như hiệu quả của các giải pháp hạn chế ô nhiễm và các tác động xảy ra trên thực tế.

2. Một số hạn chế trong đánh giá tác động môi trường cảng biển ở Việt Nam

2.1. Các vấn đề liên quan đến công tác nghiên cứu hồ sơ dự án

Công tác nghiên cứu hồ sơ dự án có vai trò rất quan trọng trong việc đánh giá tác động môi trường của công trình cảng bến, luồng hàng hải và đường thủy nội địa. Tuy nhiên, hiện nay một số báo cáo ĐTM đã được lập nhưng nhóm ĐTM chưa nghiên cứu kỹ về nội dung dự án. Điều này thể hiện trong nội dung tóm tắt những nội dung chính của dự án có sự sai khác về thông tin dự án so với dự án đầu tư (báo cáo nghiên cứu khả thi). Các thông tin sai lệch thường bao gồm: quy mô của dự án, địa điểm thực hiện dự án, biện pháp thi công công trình, thời gian thực hiện dự án.

Vai trò của ĐTM là đánh giá, dự báo và đề xuất các biện pháp giảm thiểu tác động. Việc không nghiên cứu kỹ nội dung hồ sơ dự án có thể dẫn đến các hệ lụy như:

- Báo cáo ĐTM không sát với nội dung dự án;
- Chưa đánh giá đúng quy mô tác động về không gian và thời gian của dự án;
- Biện pháp giảm thiểu tác động đưa ra mang tính lý thuyết, quá chung chung, không gắn kết với nội dung của dự án và khó thực hiện hoặc rất tốn kém để thực hiện.

2.2. Các vấn đề liên quan đến khảo sát

Một trong những vấn đề thường gặp phải khi thực hiện các đánh giá tác động môi trường đối với các dự án giao thông thủy là:

- Dự án thường triển khai ở những địa điểm khó khăn cho di chuyển;
- Khó xác định vị trí, ranh giới của dự án;
- Thiếu số liệu về hiện trạng điều kiện tự nhiên và môi trường khu vực thực hiện dự án.
- Những khó khăn trên dẫn đến số liệu về hiện trạng điều kiện tự nhiên, môi trường và kinh tế xã hội được trình bày trong báo cáo ĐTM còn sơ sài, chưa đủ điều kiện để đánh giá tác động.

2.3. Các vấn đề liên quan đến hoạt động tham vấn cộng đồng

Hầu như tất cả các quy trình ĐTM được dùng trên thế giới đều có bước tham khảo ý kiến cộng đồng. Ở các nước tiên tiến công việc này được tiến hành rất có kết quả. Song ở một số nước, chủ yếu là các nước đang phát triển việc tham khảo ý kiến cộng đồng còn gặp nhiều khó khăn do kinh phí hạn hẹp, phương thức tổ chức chưa tốt, ý thức tham gia của các tầng lớp nhân dân chưa cao,... Tuy nhiên đây là bước rất quan trọng, cần thực hiện thật tốt trong quá trình ĐTM [5].

Mục đích cơ bản của việc lấy ý kiến cộng đồng trong quá trình ĐTM là tăng cường khả năng sử dụng thông tin đầu vào và cảm nhận từ phía các cơ quan chính phủ, các công dân và các cộng đồng quan tâm để nâng cao chất lượng của việc ra các quyết định liên quan tới môi trường. Các nhóm quan tâm ở đây có thể bao gồm đại diện của nhiều ngành nghề, tầng lớp nhân dân trong xã hội.

Sự tham gia của cộng đồng có thể coi là quá trình thông tin hai chiều liên tục nhằm khuyến khích và huy động mọi hiểu biết, nhận thức của cộng đồng về quá trình và cơ chế [6]. Qua đó, các vấn đề môi trường, nhu cầu môi trường được các cơ quan có trách nhiệm đầu tư

giải quyết. Mặt khác, nó cung cấp thông tin về trạng thái, tiến trình nghiên cứu, thực thi và các hoạt động đánh giá dự án. Ngoài ra, quá trình này còn nhằm thu hút sự đóng góp và cảm nhận của mọi công dân về đối tượng, yêu cầu cũng như sở thích liên quan tới sử dụng tài nguyên, các phương án thay thế hoặc chiến lược quản lý đối với dự án trước khi ra quyết định cuối cùng. Hai chiều của thông tin là chiều từ các cơ quan tới các công dân và chiều ngược lại từ công dân đến các cơ quan.

Trong quá trình tham khảo ý kiến cộng đồng đối với nhiều báo cáo ĐTM, người ta đã rút ra một số lợi ích cũng như bất lợi của công việc này. Lợi ích của việc tham khảo ý kiến cộng đồng chỉ có được khi những người chịu ảnh hưởng được phép trình bày quan điểm của mình. Có thể kể ra đây 3 lợi ích chính sau đây:

- Tạo cơ chế trao đổi thông tin [3];
- Có thể cung cấp nguồn thông tin về các giá trị địa phương;
- Làm tăng độ tin cậy của việc lập quy hoạch và đánh giá các quá trình.

Ngoài ra, việc tham khảo ý kiến cộng đồng, trách nhiệm của các cơ quan chủ dự án, nhóm ĐTM được nâng cao. Nó được coi là tác nhân kiểm tra, nhận xét, đánh giá quá trình ĐTM khi quá trình này được công khai.

Tuy nhiên, việc tham khảo ý kiến cộng đồng cũng gây một số bất lợi, chi phí bao gồm khả năng làm xáo trộn, làm rối vấn đề, khả năng sai số đối với thông tin từ phía cộng đồng do hạn chế về trình độ. Ngoài ra nó có thể làm chậm tiến trình thực hiện ĐTM và dự án, làm tăng chi phí dự án. Song nếu biết tổ chức tốt sẽ phát huy được mặt mạnh và hạn chế được mặt yếu của việc lấy ý kiến cộng đồng.

Việc lấy ý kiến cộng đồng liên quan tới tất cả các bước của ĐTM, từ việc phát hiện các vấn đề về tác động, lập kế hoạch quản lý và việc phát hiện các vấn đề và tác động, giảm thiểu tác động, so sánh các phương án thay thế ra quyết định liên quan tới hoạt động đề xuất, đến việc nghiên cứu các tài liệu đã được soạn thảo.

Ngay từ khâu phát hiện vấn đề, một mặt phải cung cấp thông tin cho cộng đồng về dự án cũng như xác định những nhóm người có khả năng được lợi, nhóm người chịu thiệt khi thực hiện dự án. Ngoài ra, cung cấp cho cộng đồng tất cả những vấn đề sẽ được xem xét trong ĐTM. Thông tin chiều ngược lại thường là những cơ sở dữ liệu đã có nhằm giúp giảm bớt thời gian chi phí khảo sát. Ngoài ra các công dân còn giúp xác định những vùng mà cộng đồng quan tâm, cần được làm rõ trong báo cáo ĐTM.

Trong bước dự báo và đánh giá tác động, cộng đồng có thể hỗ trợ việc đánh giá các phương án thay thế nhằm đảm bảo không bỏ sót những dự án có triển vọng tốt. Trong trường hợp các tiêu chuẩn pháp lý không có hiệu lực thì những bình luận từ phía cộng đồng có thể dùng để thiết lập các tiêu chuẩn riêng.

Ở các bước khác, sự tham gia của cộng đồng cũng mang lại những lợi ích thiết thực cho quá trình ĐTM. Vấn đề là làm thế nào để đảm bảo có được sự đóng góp nhiệt tình từ phía cộng đồng. Muốn vậy không thể gặp đâu tham khảo đấy mà phải có kế hoạch thật tốt thỏa mãn các yếu tố sau:

- Xác định được các mục tiêu tham gia vào các giai đoạn thích hợp của quá trình ĐTM;
- Dự kiến được các cộng đồng có thể thu hút vào các giai đoạn ĐTM;
- Lựa chọn cung cách tham gia thích hợp nhất nhằm tiếp cận các đối tượng và liên lạc được với cộng đồng;
- Lập kế hoạch thực thi chương trình tham gia của cộng đồng.

Trong thực tế, mức độ tham gia của cộng đồng cũng có thể chia thành 3 mức:

- Không tham gia hoặc không được tham gia;
- Tham gia tư vấn cụ thể;

- Tham gia ở mức hội nhập, uỷ thác, kiểm soát.

Song thường thì sự tham gia của cộng đồng chỉ dừng lại ở mức thứ 2, còn mức cao nhất rất hiếm khi xảy ra, trừ trường hợp có sự trung cầu dân ý.

Việc xác định các cộng đồng cũng được đặt ra trong quá trình ĐTM. Cộng đồng ở đây có thể là một người nào đó hoặc một nhóm người có cùng mối quan tâm, cùng quyền lợi. Trong quá trình ĐTM, các thông tin về tác động cần phải được trình bày theo các đối tượng các cộng đồng chịu tác động. Nghĩa là chúng ta phải xác định được các cộng đồng cụ thể liên quan đến dự án. Thực tế cho thấy cộng đồng ở đây không phải là đồng nhất một thực thể mà rất phân tán, có thể nhóm lại theo từng nhóm có chung mục đích, ý tưởng hoặc quyền lợi. Một người nào đó có thể thuộc một vài nhóm cộng đồng, có thể là nhóm nghề nghiệp, nhóm xã hội hoặc cả nhóm chính trị.

Có thể sử dụng một số cách để phân loại thành các nhóm cộng đồng, mỗi nhóm có thể tham gia góp ý cho quá trình ĐTM theo cách riêng của mình. Có một cách phân chia các nhóm cộng đồng liên quan tới ĐTM thành 4 nhóm sau:

- Cư dân chịu tác động trực tiếp của dự án và sống ở lân cận vùng đặt dự án;
- Những nhà sinh thái học, từ những người làm công tác bảo tồn đến những người muốn bảo đảm cho sự phát triển hòa hợp với môi trường;
- Những nhà doanh nghiệp, thương mại có thể thu được lợi nhuận từ việc khởi xướng hoạt động đề xuất;
- Bộ phận cộng đồng bao gồm những người giàu có và những người không muốn từ bỏ những tiêu chuẩn sống cao để duy trì, bảo vệ một vùng hoang vu hoặc lợi nhuận từ việc khởi xướng hoạt động đề xuất.

Cụ thể hơn, công chúng có thể bao gồm những người không nằm trong tổ chức nào, những nhóm thể thao, nhóm môi trường, các tổ chức nông nghiệp, các câu lạc bộ, cơ quan giáo dục, đào tạo (kể cả các trường đại học), tổ chức công đoàn, các cơ quan nhà nước,... Trong những năm gần đây hình thành nhiều tổ chức phi chính phủ, các tổ chức này quan tâm đến nhiều khía cạnh môi trường như bảo tồn đa dạng sinh học, bảo vệ nguồn lợi thiên nhiên, tiết kiệm năng lượng,... Tiếng nói của các tổ chức này rất có giá trị, vì đại diện cho nó có thể là các nhà khoa học hoạt động trong lĩnh vực bảo vệ tài nguyên và môi trường.

Như vậy, các nhóm công chúng, tổ chức, cộng đồng rất đa dạng nên sự tham gia của họ vào quá trình ĐTM cũng khác nhau. Vì vậy, chúng ta cần phải có cách tiếp cận khác nhau đối với mỗi nhóm công chúng. Một số kỹ thuật liên lạc đã được soạn thảo để tiếp cận các đối tượng này như tổ chức gặp và nghe ý kiến, in sách giới thiệu, thông tin trên đài, báo, truyền hình.

Theo kết quả đánh giá của một số tác giả, hiệu quả của các kỹ thuật, cách thức liên lạc khác nhau theo từng nhóm đối tượng, theo từng dự án. Như vậy rõ ràng phải dựa vào điều kiện cụ thể mới có thể xác định được cách thức liên lạc hiệu quả đối với từng nhóm cộng đồng. Ở các nước đang phát triển, việc liên lạc và thu thập các ý kiến của quần chúng chưa được quan tâm trong giai đoạn ĐTM, chỉ đến khi các tác động đã gây thành hậu quả thì mới đặt vấn đề này nhưng chỉ để tìm cách tháo gỡ, giải quyết.

Một vấn đề nữa đặt ra ở đây là tìm hiểu cách thức tham gia của cộng đồng sao cho hiệu quả đạt được cao nhất. Trong thực tế có nhiều cách thức đã được sử dụng như tổ chức lắng nghe ý kiến, tổ chức gặp mặt, hội họp, tham gia hội thảo,... Một số nguyên tắc đã được đặt ra nhằm bảo đảm sự tham gia của cộng đồng đi đến thành công, một số trong chúng được liệt kê dưới đây:

- Cung cấp đủ thông tin liên quan và thông tin phải ở dạng dễ hiểu đối với những người không phải là chuyên gia [4];
- Người nhận thông tin có đủ thời gian đọc, thảo luận cân nhắc các thông tin và những điều muốn nói trong đó;

- Phải dành thời gian để mọi người có thể bày tỏ ý kiến nhận xét của mình;
- Phải trả lời các câu hỏi, vấn đề nảy sinh và những ý kiến phê bình của các bên liên đới;
- Địa điểm và thời gian cho các cuộc họp mặt phải được lựa chọn sao cho mọi người có thể tham gia trao đổi ý kiến một cách thoải mái.

Một trong những đóng góp của cộng đồng trong quá trình ĐTM là việc tham gia giải quyết các mâu thuẫn, đặc biệt là các mâu thuẫn giữa các thành viên trong cộng đồng.

Khi một dự án được đề xuất, trong cộng đồng không phải mọi người đều có nhận thức đúng về nó vì trong công chúng luôn có cách nghĩ khác nhau, nhận thức khác nhau. Chẳng hạn việc di dân ở một vùng nào đó để lấy nơi đặt dự án sẽ phát sinh không những mâu thuẫn giữa dự án với nhân dân mà ngay trong nội bộ nhân dân cũng phát sinh. Do nhận thức về dự án khác nhau mà nhân dân có phản ứng khác nhau. Ngoài ra, nhân dân rất ngại có sự đối xử bất bình đẳng trong đền bù nên nhiều khi họ cố tình không chịu di chuyển. Chỉ khi nhiều trong số họ hiểu được và có hành động làm gương thì mới có sức thuyết phục người khác làm theo. Như vậy với sự nhất trí cao, cộng đồng có thể tạo điều kiện cho quá trình ĐTM nói riêng và toàn bộ hoạt động dự án nói chung.

Như vậy sự tham gia của cộng đồng có thể giải quyết được rất nhiều vấn đề, kể cả những vấn đề mà quyền lực khó giải quyết.

Mặc dù đã có những quy định rất cụ thể trong các văn bản pháp lý về việc lấy ý kiến cộng đồng đối với các dự án đầu tư trong đó có các dự án đầu tư xây dựng cảng biển. Tuy nhiên, việc lấy ý kiến cộng đồng nhiều khi còn mang tính thủ tục, những người trực tiếp chịu tác động của dự án, chẳng hạn ngư dân đánh bắt, nuôi trồng thủy sản trên biển, lại không được hỏi ý kiến. Mặt khác, báo cáo đánh giá tác động môi trường đôi khi không được công khai để cộng đồng quan tâm có thể tiếp cận.

2.4. Các vấn đề liên quan đến viết báo cáo

Toàn bộ kết quả nghiên cứu, đánh giá ở tác động môi trường phải được chọn lọc trình bày trong báo cáo ĐTM. Vì vậy khâu soạn thảo báo cáo đóng vai trò quan trọng.

Mục đích của lập báo cáo ĐTM là cung cấp thông tin nhằm:

- Hỗ trợ dự án lập kế hoạch, thiết kế và thực thi dự án theo hướng loại bỏ hoặc giảm thiểu tác động có hại đến môi trường kinh tế, xã hội, môi trường vật lý và môi trường sinh học, phát huy tối đa mọi lợi ích mà dự án có thể mang lại;
- Giúp chính phủ hoặc chính quyền địa phương quyết định phê chuẩn (hoặc không phê chuẩn) dự án cùng thời hạn, điều kiện cần được áp dụng;
- Giúp cộng đồng hiểu hơn về dự án, những tác động đến môi trường và cuộc sống con người.

Hai yêu cầu chính của báo cáo ĐTM đã được tổng kết bao gồm:

- Báo cáo ĐTM phải rõ ràng, dễ hiểu. Khoa học môi trường rất phức tạp, nội dung khoa học được xem xét trong ĐTM rất phong phú. Tuy nhiên, người sử dụng kết quả cuối cùng của ĐTM có khi không phải là nhà khoa học mà là nhà quản lý. Vì vậy, báo cáo ĐTM phải rõ ràng, dễ hiểu, dùng ngôn ngữ, thuật ngữ phổ thông. Cách trình bày phải cụ thể, thiết thực, có sức thuyết phục giúp người ra quyết định nhìn thấy vấn đề một cách rõ ràng, khách quan, từ đó có quyết định đúng đắn, kịp thời;
- Báo cáo ĐTM phải chặt chẽ về mặt pháp lý, báo cáo ĐTM không những là cơ sở khoa học mà còn là cơ sở pháp lý, giúp cho việc quyết định những vấn đề quan trọng về phát triển kinh tế, xã hội; liên quan tới đời sống và quyền lợi vật chất, tinh thần của nhân dân trong một quốc gia hoặc một địa phương.

Ngoài ra, báo cáo ĐTM còn là tài liệu cung cấp thông tin cho việc quản lý môi trường cũng như quá trình ĐTM các dự án tiếp theo.

Vì vậy, việc soạn thảo báo cáo phải được coi là một trong những khâu quan trọng nhất trong quá trình ĐTM, đòi hỏi tập trung trí tuệ của nhiều chuyên gia ở các lĩnh vực khác nhau.

Khâu soạn thảo báo cáo ĐTM rất quan trọng, vì báo cáo ĐTM là kết quả tổng kết của một quá trình đánh giá tác động môi trường. Tuy nhiên, hiện nay còn nhiều tồn tại chung quanh vấn đề chất lượng của các báo cáo ĐTM.

Về cấu trúc của báo cáo

Mặc dù cấu trúc của báo cáo đã được quy định trong Phụ lục 2.2 của Thông tư số 27/2015/TT-BTNMT nhưng nhiều báo cáo được trình bày không theo cấu trúc này.

Về thông tin sử dụng trong báo cáo

Một thực trạng đang diễn ra hiện nay là nhiều thông tin, số liệu được sử dụng trong các báo cáo ĐTM không có nguồn gốc trích lục.

Về đánh giá và dự báo tác động

- Nhiều đánh giá mang tính định tính, chưa định lượng được nguồn thải gây tác động.

Bản thân công tác đánh giá tác động môi trường là phân tích, dự báo và đánh giá những tác động đến môi trường của các hoạt động chưa xảy ra. Do đó, thật khó để có thể định lượng hóa toàn bộ kết quả đánh giá;

- Các đánh giá chủ yếu tập trung vào đánh giá sự gây ô nhiễm môi trường, chưa chú trọng nhiều đến đánh giá sự biến đổi môi trường sẽ gây tác động như thế nào đến hệ sinh thái.

Về đề xuất các biện pháp giảm thiểu

Từ phân tích đánh giá các tác động môi trường của dự án, cho thấy khi dự án hoạt động sẽ kéo theo nhiều tác động có hại cũng như có lợi. Trong phần này chúng ta sẽ đề cập tới việc xác định các phương pháp nhằm giảm thiểu tác động có hại và quản lý các tác động môi trường.

Mục đích của công việc này là:

- Tìm kiếm những phương thức tiến hành tốt nhất, nhằm loại bỏ hoặc tối thiểu hoá các tác động có hại và phát huy sử dụng tối đa những tác động có lợi [1];
 - Đảm bảo cho cộng đồng hoặc các cá thể không phải chịu chi phí vượt quá lợi nhuận mà họ nhận được;
 - Để đạt được mục đích này, các phương án giảm thiểu phải được thực hiện đúng thời điểm và cách thức như được nêu trong báo cáo ĐTM;
- Trước khi tiến hành bước tìm kiếm các biện pháp giảm thiểu và quản lý tác động, cần phải thu nhập các thông tin tài liệu sau:
- Kết quả nghiên cứu về vấn đề giảm thiểu và quản lý tác động;
 - Liên hệ với tổ chức, cơ quan, cá nhân có thể cung cấp thông tin có liên quan tới các vấn đề đang được quan tâm;
 - Các nguồn thông tin khác.

Đây sẽ là cơ sở để xem xét, tìm kiếm các biện pháp giảm thiểu và quản lý tác động hiệu quả nhất.

Trước hết ta xét trách nhiệm của chủ dự án trong việc thực hiện các biện pháp giảm thiểu và những lợi ích dài hạn có thể đem lại cho chủ dự án khi thực hiện biện pháp này.

Thực tế cho thấy các tác động bất lợi thường vượt quá phạm vi của dự án, nghĩa là nó tác động đến vùng xung quanh. Những ngoại ứng như vậy buộc phải có chi phí để khắc phục, chi phí này lại không được tính đến trong quá trình phân tích kinh tế dự án mà cộng đồng xã hội phải chi trả. Vì vậy, để đảm bảo phát triển bền vững, chủ dự án phải có trách nhiệm tính thêm các chi phí ngoại ứng suốt tuổi thọ dự án. Đây là cơ sở để nhà nước và các cơ quan yêu cầu chủ dự án thực thi các biện pháp giảm thiểu nhằm tránh hoặc tối thiểu hoá tác động thông qua thay đổi thiết kế hoạch, lập kế hoạch quản lý tác động, giữ chúng có thể chấp nhận được.

Trong khi nhiều chủ dự án phản nản rằng việc tích góp chi phí ngoại ứng làm tăng chi phí của dự án thì một số không ít đã nhận thức được rằng một thiết kế tốt, một kế hoạch quản

lý tốt sẽ giúp tiết kiệm được những khoản lớn. Trong nhiều trường hợp, thực hiện giảm thiểu có thể gây chi phí lớn trong thời gian ngắn nhưng nếu tính trong thời gian dài thì lại rẻ hơn.

Đề có được biện pháp giảm thiểu hiệu quả, rõ ràng phải nắm vững bản chất, quy mô của tác động và các vấn đề liên quan. Trước hết phải biết thực chất của vấn đề, xem xét mối liên quan tới sức khoẻ cộng đồng, hệ sinh thái, suy giảm tài nguyên và môi trường. Nếu là ô nhiễm phải quan tâm tới nguồn gây ô nhiễm, đó là nguồn điểm, đường hay nguồn mặt, ngoài ra phải biết khả năng gây hại của chất thải. Tiếp đến phải xét xem vấn đề có cấp bách không, nghĩa là tác động thể hiện ngay hay tiềm ẩn, từ đó quyết định giảm thiểu hay chờ có thêm thông tin. Sau nữa cần tìm hiểu khả năng nhận thức của cộng đồng đối với các vấn đề này cũng như nếu bị tác động thì dân chúng có ngăn chặn được không có thể giảm thiểu tác động được không? Một vấn đề khác được đặt ra là ai sẽ được lợi, ai phải chịu chi phí, liệu có khả năng giảm tác động có hại thông qua trợ cấp để bù đắp thiệt hại không.

Từ những điều hiểu biết trên, sẽ giúp quyết định các biện pháp thực thi giảm thiểu tác động có hại. Thường thì các biện pháp này phải được cả chủ dự án, mà cụ thể là những nhà thiết kế, đội ngũ ĐTM xem xét và quyết định. Dựa vào bản chất của tác động, sự điều chỉnh trong quá trình thiết kế mà ta có thể chọn một số hướng sau để xử lý và quản lý các vấn đề:

- Đưa ra phương thức mới để đáp ứng nhu cầu;
- Thay đổi quy hoạch, thiết kế;
- Tăng cường hoạt động quản lý kiểm soát;
- Thay đổi nơi đặt dự án, chỗ ở hoặc nơi cư trú.

Tuy nhiên, có nhiều cách tiếp cận khác nhau trong việc thực thi các biện pháp giảm thiểu và quản lý tác động. Đôi khi những người trong đội ĐTM quá chú trọng tìm kiếm những biện pháp hiện đại để giải quyết những vấn đề lớn mà quên mất những biện pháp thông thường nhưng cũng rất hiệu quả.

Như vậy hầu như tất cả các công đoạn, quá trình xây dựng, vận hành, quản lý dự án phải thực hiện rất nhiều biện pháp giảm thiểu. Thông thường ở các nước phát triển, một số biện pháp đã được quy định, chẳng hạn xây dựng các công trình lớn phải có lớp che chắn, một số hạng mục phải làm vào thời gian ban đêm. Tuy nhiên một số nước đang phát triển chưa có các quy định loại này, nên trong báo cáo ĐTM phải hình dung hết các tác động và biện pháp giảm thiểu. Ở những nước có quy hoạch phát triển tốt, quản lý được công nghệ thì có thể giảm lược nhiều chi tiết về vấn đề này đối với dự án cụ thể. Nghĩa là quy hoạch tốt, quản lý tốt công nghệ sẽ đảm bảo tối thiểu hoá tác động. Song ở một số nước khác, ngay cả công nghệ sản xuất, vị trí đặt dự án cũng phải được xem xét kỹ, thông qua phân tích, so sánh với các phương án thay thế.

Một điểm cần chú ý là chính việc giảm thiểu tác động, xử lý chất thải lại có thể gây ra những tác động khác. Chẳng hạn, để xử lý rác, nếu đem đốt thì gây ô nhiễm khí, nếu đem chôn thì gây ô nhiễm nước, vệ sinh môi trường không đảm bảo. Vì vậy, phải cân đối các biện pháp giảm thiểu, tìm ra và áp dụng hệ thống giảm thiểu hiệu quả nhất, thực thi nhất. Đây là công việc rất phức tạp, dễ gây tranh cãi và cũng là một trong những lý do cần có sự tham gia góp ý tư vấn của cộng đồng trong suốt quá trình ĐTM. Rất nhiều biện pháp giảm thiểu được đưa vào trong báo cáo ĐTM nhưng qua quá trình tư vấn, tham khảo ý kiến đã phải thay đổi.

Về chương trình quản lý và giám sát môi trường

- Chương trình quản lý môi trường được đưa ra dựa nhiều trên cơ sở lý thuyết, thiếu yếu tố cần thiết để áp dụng vào thực tiễn;
- Chương trình giám sát môi trường được đưa ra chưa phù hợp như: giám sát quá nhiều điểm, quá nhiều chỉ tiêu dẫn đến sự lãng phí lớn về kinh tế và thời gian cho quá trình thực hiện.

2.5. Các vấn đề liên quan đến sự phối hợp các bên liên quan

Có thể nói, trong công tác đánh giá tác động môi trường hiện nay còn nhiều bất cập trong sự phối hợp giữa chủ dự án và đơn vị tư vấn. Theo quy định trong Luật Bảo vệ Môi trường số 55/2014/QH13 thì chủ dự án phải chịu trách nhiệm về chất lượng báo cáo đánh giá tác động môi trường đối với các cơ quan quản lý nhà nước về môi trường, đơn vị tư vấn (trong trường hợp chủ dự án thuê) chịu trách nhiệm với chủ dự án về số liệu, kết quả nêu trong báo cáo đánh giá tác động môi trường. Nhưng hiện nay, một số chủ dự án xem việc lập báo cáo và chất lượng của báo cáo là trách nhiệm của đơn vị tư vấn, không xem kỹ nội dung của báo cáo như thế nào. Điều này dẫn đến hậu quả sau đây:

1. Báo cáo ĐTM không thể hiện hết, hoặc thể hiện không đúng nội dung của dự án về vị trí, quy mô của dự án, biện pháp thi công công trình, tiến độ thực hiện dự án.

2. Những cam kết về các biện pháp giảm thiểu tác động, chương trình quản lý và giám sát môi trường không được thực thi đầy đủ do chủ dự án không nắm rõ cam kết trong báo cáo ĐTM hoặc những biện pháp giảm thiểu đưa ra khó thực hiện, chi phí tốn kém không đủ khả năng thực hiện.

2.6. Vấn đề sử dụng kết quả ĐTM

Trước hết các kết quả ĐTM phải được gửi tới nhóm người lãnh đạo có thẩm quyền như một tư liệu, giúp cho việc ra quyết định có thực thi dự án hay không. Thật ra, tài liệu này chỉ là một trong những tài liệu cần có để ra quyết định, bên cạnh nó còn có luận chứng kinh tế, kỹ thuật của dự án và những tài liệu khác. Để thực hiện chức năng cung cấp tài liệu cho việc ra quyết định, văn bản đưa lên phải dựa trên cơ sở phân tích một cách khoa học về những lợi ích và tổn thất về tài nguyên và môi trường mà dự án mang lại. Nhiều khi, một bản báo cáo đầy đặn nhưng những thông tin cần thiết lại thiếu nên vẫn không giúp ích được nhiều. Điều này rất dễ xảy ra đối với các nước đang phát triển vì ở đó có thể thiếu những số liệu thông tin cơ bản.

Ngoài những người lãnh đạo, người có quyền ra quyết định, còn một số cơ quan tổ chức có thể sử dụng kết quả ĐTM như sau:

- Chủ dự án có thể biết được nơi đặt dự án tốt nhất và các giải pháp giảm bớt tác động có hại;
- Những người đầu tư biết các tác động có ảnh hưởng đến khả năng đứng vững của dự án cũng như những trách nhiệm pháp lý mà dự án phải gánh chịu;
- Chính phủ cũng biết sự liên quan của các tác động có hại do dự án mang lại đối với dự án khác đang được khuyến khích đề xuất;
- Cơ quan điều chỉnh cũng biết được phạm vi của tác động môi trường và chúng có được chấp nhận không;
- Cơ quan lập kế hoạch vùng có thể biết các tác động sẽ ảnh hưởng như thế nào đến các dự án sau đó cũng như đến sử dụng lãnh thổ;
- Cộng đồng địa phương hoặc đại diện của họ, biết được khả năng ảnh hưởng của các tác động lên chất lượng sống của họ;
- Các chính trị gia có thông tin về ai phải chịu tác động, phương thức tác động và các vấn đề có thể liên quan.

Nếu biết sử dụng tốt những thông tin nêu trên có thể giúp ích cho các cơ quan, cộng đồng trong công việc của họ. Song trong thực tế, nhiều khi kết quả ĐTM chưa được khai thác hết nên hiệu quả của công tác này còn hạn chế.

Trên thực tế, ở Việt Nam hiện nay, nhiều chủ dự án chỉ coi công tác lập báo cáo ĐTM là thủ tục để đáp ứng các yêu cầu của pháp luật về bảo vệ môi trường. Nhiều chủ dự án không sử dụng kết quả của báo cáo ĐTM trong suốt quá trình thực hiện dự án, do vậy những cam kết, các biện pháp giảm thiểu tác động không được sử dụng đầy đủ khi triển khai dự án.

2.7. Kiểm soát, kiểm toán sau dự án cũng ít được thực hiện

Kiểm toán tác động môi trường sau khi dự án thực thi cũng là công việc đặt ra theo yêu cầu của ĐTM. Hai mục đích chính của công tác này là:

- Dựa trên cơ sở số liệu đo đạc, kiểm soát để hiệu chỉnh và nâng cao khả năng dự báo các tác động;
- Là cơ sở giúp nâng cao kết quả dự án.

Như vậy, công tác kiểm soát, kiểm toán môi trường sau dự án cũng chính là phục vụ cho dự án, song nhiều khi nó không được quan tâm. Một số nguyên nhân dẫn đến tình trạng này gần giống các nguyên nhân dẫn đến tình trạng không thể thực thi biện pháp giảm bớt tác động có hại. Nhưng có một nguyên nhân nữa thường thấy ở các nước đang phát triển là chủ dự án không để ý nhiều đến các vấn đề môi trường nói chung và công tác kiểm toán môi trường nói riêng. Có thể họ chưa hiểu hết tác dụng của công tác này hoặc quá bận với những công việc sản xuất kinh doanh mà quên mất chức năng này.

2.8. Đánh giá rủi ro và tác động xã hội đôi khi bị bỏ sót

Đây là hai vấn đề được xem như phần đánh giá tổng hợp nhất trong ĐTM. Thế nhưng đôi khi chúng bị lơ đi, không được xét đến, đặc biệt là khi nguy cơ rủi ro hay tác động xã hội lớn.

Một trong những nguyên nhân là các quy định, điều luật liên quan đến ĐTM thường chỉ nhấn mạnh vào các tác động vật lý, sinh học.

Nguyên nhân thứ hai là các đặc trưng chuẩn mực để đánh giá tác động xã hội hoặc nguy cơ rủi ro không rõ ràng và chưa có những hướng dẫn cụ thể về đánh giá hai loại tác động này.

Một nguyên nhân nữa là ý thức trách nhiệm của chủ dự án không cao và trình độ của những người đánh giá bị hạn chế.

3. Những giải pháp nâng cao hiệu quả của công cụ đánh giá tác động môi trường trong quản lý môi trường cảng biển

Để nâng cao chất lượng báo cáo đánh giá tác động môi trường cần thực hiện một số biện pháp cấp bách sau đây:

- Cần đẩy mạnh thi hành những quy định của Luật Bảo vệ Môi trường và các văn bản pháp luật liên quan đến đánh giá tác động môi trường. Trong đó, đánh giá tác động môi trường phải được xem là công cụ quan trọng nhằm góp phần phòng ngừa ô nhiễm, suy thoái môi trường.

- Một trong những cơ sở để đánh giá tác động môi trường là so sánh kết quả đánh giá với tiêu chuẩn môi trường. Để đảm bảo việc đánh giá có hiệu quả cao cần phải xây dựng hệ thống tiêu chuẩn môi trường phù hợp với từng khu vực trên cơ sở hệ số ô nhiễm, hệ số chịu tải của môi trường ở phạm vi hẹp.

- Công tác thẩm định báo cáo ĐTM cần phải gắn kết chặt chẽ với việc khảo sát thực tế tại địa điểm thực hiện dự án, đảm bảo kết quả thẩm định là có căn cứ khoa học và thực tiễn để gửi cơ quan phê duyệt báo cáo ĐTM.

- Đẩy mạnh các hoạt động kiểm tra, xác nhận sau thẩm định báo cáo ĐTM. Kiên quyết xử lý những dự án theo quy định của pháp luật mà chủ dự án cố tình không thực hiện.

4. Kết luận

Đánh giá tác động môi trường là một công cụ quản lý môi trường đang được sử dụng rất có hiệu quả trong công tác bảo vệ môi trường khi phát triển các dự án đầu tư. Việc nghiên cứu tìm ra những hạn chế và đưa ra các giải pháp nâng cao hiệu quả của công cụ này trong quản lý môi trường cảng biển có vai trò hết sức quan trọng trong việc nhận dạng và giảm thiểu các tác động tiêu cực tới môi trường.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Lê Thạc Cán và nnk. *Đánh giá tác động môi trường - phương pháp luận và kinh nghiệm thực tiễn*. NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội. 1993.
- [2]. Phạm Ngọc Hồ, Hoàng Xuân Cơ, *Đánh giá tác động môi trường*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội. 2004.
- [3]. Alan Gilpin, Environmental Impact Assessment. Cutting edge for the twenty-first century. Cambridge University Press. 1995
- [4]. Office of the Environmental Asian Development Bank, Environmental Guideline for select Infrastructure Projects, 1990.
- [5]. Office of the Environmental Asian Developmental Bank, environmental Guideline for select industrial and power development projects, 1990.
- [6]. Peter Morris. Riki Therivel, *Methods of Environmental Impact Assessment*, UBC Press/Vancouver, 1995.

Research on character properties of fly ash modified with silane

Vu Minh Trong¹, Trinh Thi Thuy²

¹Vietnam Maritime University,
trongvm@gmail.com

²University of Labour and Social Affairs

Abstract

The fly ash (FA) from Pha Lai power plant was modified by Vinyltrimetoxysilane (VTMS) in order to enhance the dispersibility and reduce the agglomeration. FA was treated with nitric acid before the modification with VTMS. The structure of fly ash particles before and after the modification was characterized by several sophisticated techniques including Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The obtained results show that the VTMS was grafted successfully onto the surface of FA, which significantly changes the surface properties of FA. It was also found that the thermal stability of modified FA (MFA) is much higher than that of the FA treated only with nitric acid.

Keywords: Fly ash, modification, vinyltrimethoxysilane.

Introduction

Fly ash (FA) is fume and dust released from thermoelectric plants, a type of refuse causing severe environmental pollution. Annually, thermoelectric plants have emitted a large amount of fly ash adversely affecting human health. Currently, many countries in the world have successfully researched applications of fly ash in various areas to take advantage of this abundant material resource. In our country, the use of fly ash has just begun in the manufacturing process of adhesives and construction concrete with limited volume. Research on the application of fly ash in the production of polymer matrix composites is quite new. Due to differences in structure, chemical nature, it is hard to mix, compatibility between fly ash with polymer, which leads to the phase separation. Therefore, to enhance the interaction and adhesiveness between fly ash with polymer, the characteristic of fly ash must be modified by appropriate compounds such as organic silane, organic acids. In this work, it reports on the characteristics of FA before and after modification with vinyltrimethoxy silane (VTES). Various techniques including FT-IR and FE-SEM have been used to characterize the materials and the results have been discussed.

2. Experimental details

2.1. Materials and chemicals

Fly ash (FA) of Pha Lai Thermoelectric Plant SiO_2 has content of $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 86\%$, 0.3% moisture content, particle size primarily in the range of 1-5 μm .

Vinyltrimetoxysilane (VTMS), commercial product of Merck (Germany), 99.9% purity, density $d = 0.97\text{g/ml}$, boiling at 123°C , chemical formula: $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$

Nitric acid (HNO_3) 65%, acetic acid (CH_3COOH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 96°: commercial product of China.

2.2. Modified fly ash

Untreated fly ash after being dried at 100°C for 3 hours, was oxidized with HNO_3 acid for next 3 hours to remove impurities. Fly ash collected then was filtered with distilled water through Buchner funnel, and dried at 100°C for 4 hours for clean fly ash. A mixture of 300 ml ethanol 96° and VTMS with silane content 2% was prepared. Mixture of ethanol with silane compound was stirred by magnetic stirrer for 30 minutes, at 60°C . Put 100g clean fly ash into the mixture of silane and ethanol, stirred for 2 hours, at 60°C . Then filtered and washed the clean fly ash mixture modifying silane compound with absolute alcohol through

Bucne funnel. Preheated the fly ash modifying property of silane compound at 60°C for 4 hours and further dried in a vacuum oven at 100°C for 2 hours.

2.3. Research methods and equipment

Infrared spectroscopy (FTIR) of the sample is recorded on Fourier Transform Infrared (FTIR, Nicollet/Nexus 670, USA), in a wave number range from 400 to 4000 cm^{-1} and the scans 16 times. Scanning electron micrograph (SEM) of the material was taken on a Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM, Hitachi S-4800 instrument, Japan); Thermal property was carried out on a DTG-60H thermogravimetric analyzer (Shimadzu. Co, Japan) under atmosphere in the temperature range from 25 to 800 C with a heating rate of 10 C/min.

3. Results and discussions

3.1. Determination of chemical composition of fly ash

Fly ash of Pha Lai Thermoelectric Plant was classified into three categories: oven-top, oven-central and silo. Chemical composition of fly ash was studied by X-ray fluorescence spectroscopy. The results of the determination on chemical composition of 3 fly ash samples of Pha Lai Thermoelectric Plant, Hai Duong were presented in Figure 3.1 and Table 3.1.

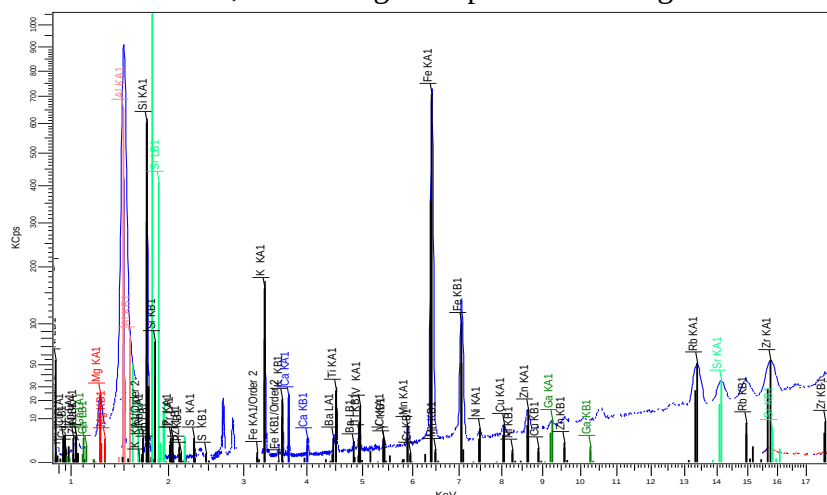


Figure 3.1. X-ray fluorescence spectroscopy of FA

Table 3.1. Chemical composition (% of weight) of Pha Lai fly ash

Compound	DL1 (%) (Oven-top)	DL2 (%) (Oven-central)	DL3 (%) (Silo)
SiO ₂	56.650	55.940	55.540
Al ₂ O ₃	26.970	27.890	28.840
Fe ₂ O ₃	7.485	7.305	6.862
K ₂ O	5.190	5.147	5.034
MgO	0.835	0.878	0.931
TiO ₂	0.914	0.925	0.904
CaO	0.873	0.855	0.845
Na ₂ O	0.259	0.280	0.303
P ₂ O ₅	0.187	0.192	0.228
SO ₃	0.282	0.234	0.133
BaO	0.124	0.112	0.120
MnO	0.062	0.060	0.058

Rb ₂ O	0.040	0.039	0.037
ZnO	0.022	0.026	0.030
ZrO ₂	0.031	0.031	0.029
Cr ₂ O ₃	0.030	0.031	0.027
SrO	0.017	0.016	0.017
CuO	0.016	0.018	0.016
NiO	0.013	0.014	0.014
Ga ₂ O ₃			0.006
V ₂ O ₅			0.029

3.2. IR spectrum of fly ash before and after modifying silane compounds

The FT-IR spectra of FA and FA modified by VTMS (MFA) are shown in Figure 3.2. The peaks at 3442 and 1624 cm^{-1} are observed for FA which correspond to the hydroxyl groups on the surface of sample [5]. On the other hand, the peaks, appeared at 1066, 795 and 449 cm^{-1} , can be attributed to the asymmetric stretching, symmetric stretching and bending vibration of Si-O-Si groups [4, 5], respectively, while the characteristic peak, which is observed at 557 cm^{-1} is attributed to Al-O group. It should be noted that the peaks that correspond to hydroxyl and Si-O groups of MFA samples are shifted towards higher wave numbers while lower for Al-O groups [6]. Interestingly, the new peaks around 2960 and 2928 cm^{-1} are appeared for MFA, which are attributed to the stretching and bending vibration of C-H. Similar bands are also appeared for VTES, confirming the presence of ethyl groups that are originated from the silane coupling agent on the surface of MFA. These results indicate that the surface of the MFA may be covered with the silane coupling agent [5]. Moreover, the characteristic peak of C-H group of MFA is shifted at least 6 to 26 cm^{-1} in comparison with FA spectrum.

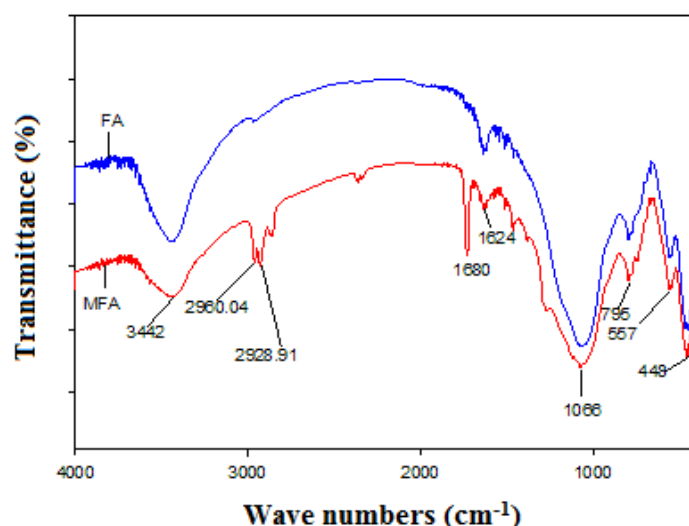
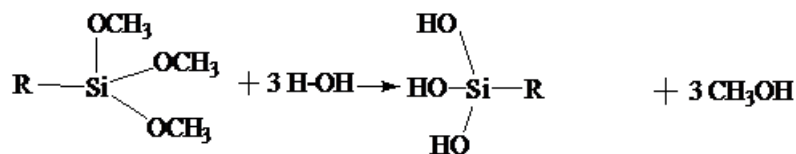


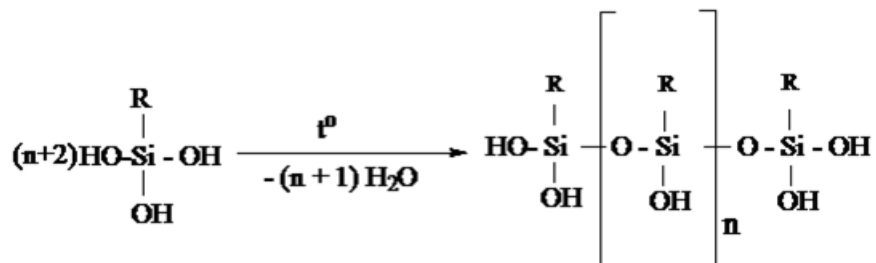
Figure 3.2. FT-IR spectra of FA and FA modified by VTMS (MFA)

During the modification, a chemical reaction occurred between silane compounds with fly ash surface, reaction mechanism can be assumed as follows:

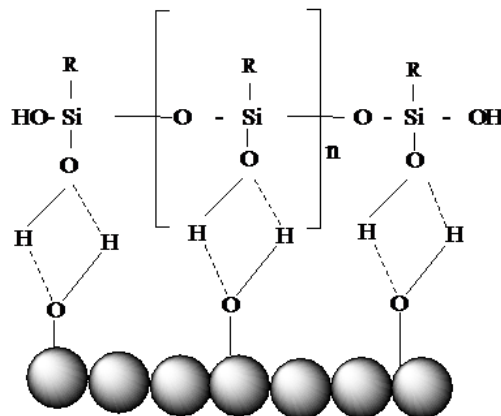
- + The first mechanism occurred in 4 steps [1, 7] :
- Step 1, hydrolysis of silane compounds for silanol formation:



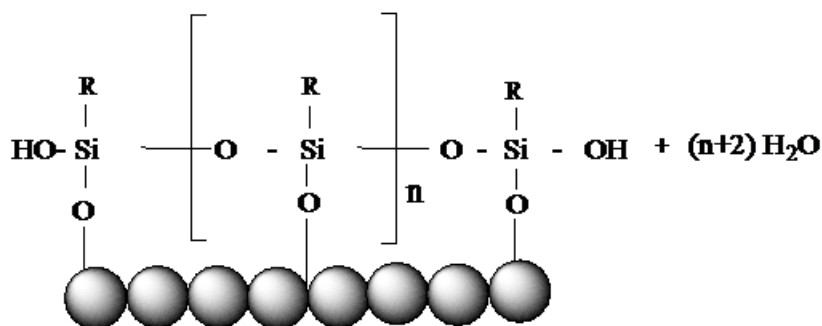
- Step 2, silanol condensation into oligomer:



- Step 3, hydrogen bonds formation among the oligomers and OH groups on the surface of fly ash:



- Step 4, sustainable covalent bonds formation between fly ash and silane compound:



Thus, after the modified fly ash, organic silane compound was grafted onto surface of fly ash by covalent bond.

3.3. Thermal properties of the fly ash before and after modifying silane compounds

From TGA schema in Figure 3.3, fly ash lost its weight in three steps. The first step, from 25°C to 200°C corresponding to the loss in weight of free water molecules on the surface of fly ash. The second step, from 200°C to 400°C corresponding to the loss in weight of water molecules and OH groups bonding coordinately on the surface of fly ash. The third step, from 400°C to 800°C corresponding to the loss of OH group in the fly ash [2, 3]. To

silane-modifying fly ash, the loss in weight from 200°C to 600°C can be caused by a rearrangement of silanol functional group, release of water molecules strongly binding on the surface of fly ash and break up organic fraction in silane compounds. The loss in weight of silane-modifying fly ash at temperature greater than 600 °C is the decay of the remaining silane grafted onto the surface of fly ash.

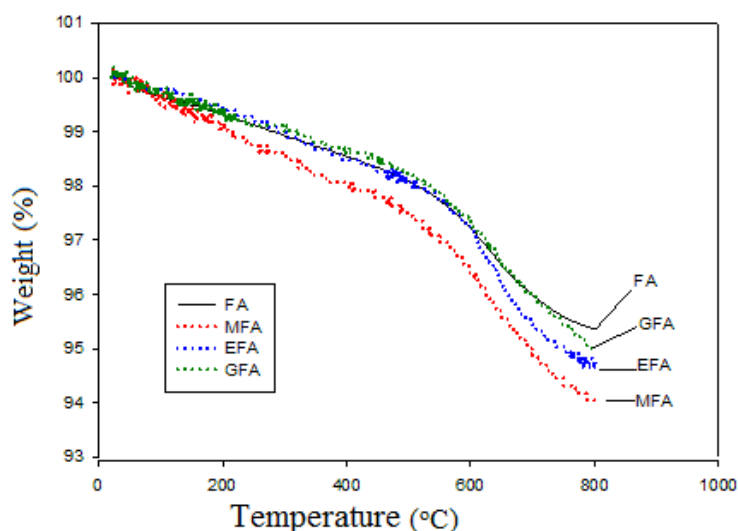


Figure 3.3. TGA schema of original fly ash (FA) and modified fly ash by 3 silane compounds (MFA; EFA; GFA)

It could be seen from the comparison of TGA schema of silane-modifying fly ash samples with fly ash that, silane-modifying fly ash samples had greater percent of losing weight than the original fly ash, which proved that when modifying fly ash, silane compounds were grafted onto the surface of fly ash with different content. Percent of silane weight on the surface of fly ash was calculated according to the following formula [2]:

$$W_{\text{graft}} = W_{\text{silan-FA}} - W_{\text{FA}}.$$

In which: W_{graft} : silane content grafted onto fly ash (%);
 $W_{\text{silan-FA}}$: weight loss of silane-modifying fly ash (%).
 W_{FA} : weight loss of fly ash (%).

From the silane volume attached onto fly ash surface, corresponding attachment efficiency for each silane compound can be calculated (table 3.2). From Table 3.2 it can be seen that modified fly ash VTMS (MFA) had the greatest percent of loss in volume (5.96%), the greatest correspondence to the volume of VTMS attached onto fly ash (1.32%) and the greatest attachment efficiency (66.0%).

Table 3.2. Grafting efficiency of VTMS (MFA) onto fly ash

Sample	Original weight (mg)	Weight at the end of the reaction (mg)	Weight loss (%) (TGA method)	Grafting percentage	Grafting efficiency (%)
FA	10.4771	9.99	4.64	-	-
MFA	7.22	6.79	5.96	1.32	66.0

3.4. Structural morphology of fly ash before and after modifying silane compound

Figure 3.4 shows SEM image of the original fly ash particles with their sizes from 0.5 μm to 7 μm , mostly in spherical shape, smooth surface in gray.

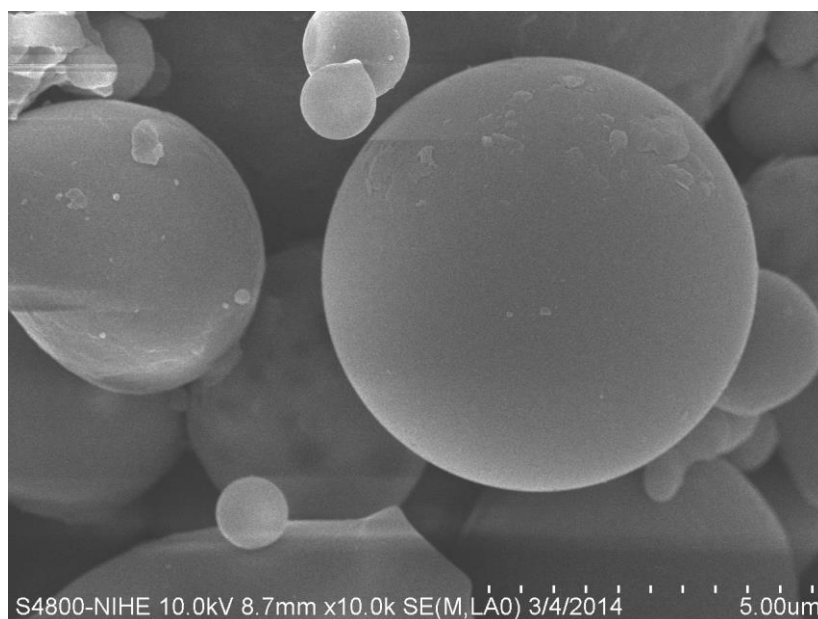


Figure 3.4. SEM image of the original fly ash, magnified 10,000 times

Figure 3.5 shows SEM image of unmodified and modified fly ash VTMS. From figure 3.5A, unmodified fly ash particles were observed to appear with clustering phenomena into clusters with large size. After modifying fly ash with VTMS (figure 3.5B), modified fly ash particles tend to disperse, separate; therefore, the size of modified fly ash particles is smaller than the unmodified fly ash.

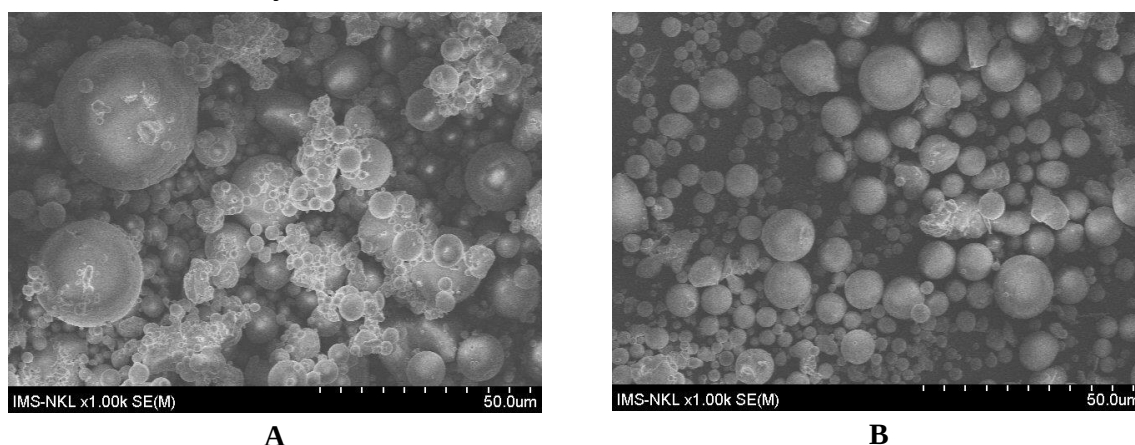


Figure 3.5. SEM image of unmodified fly ash (A) and modified fly ash modified VTMS (B), magnified 1000 times

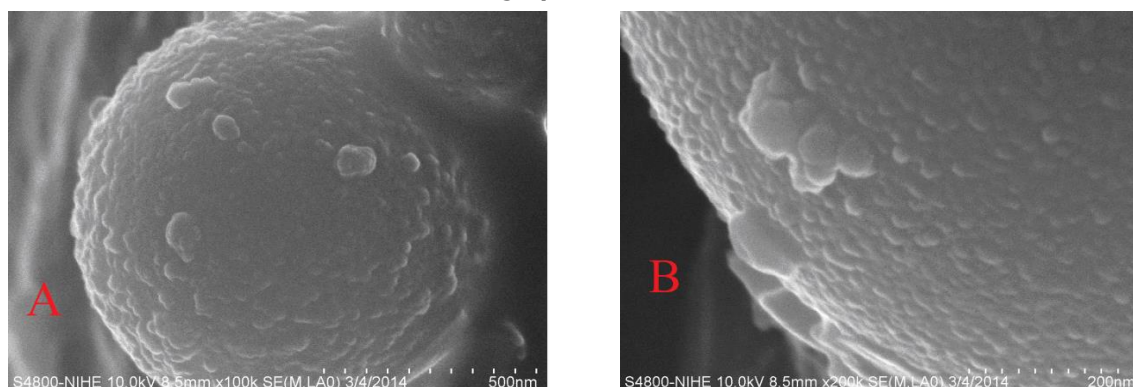


Figure 3.6. SEM image of modified fly ash VTMS magnified 100,000 times (A) and 200,000 times (B)

From SEM image observation at different magnifications, after modifying flying ash with VTMS, on the surface of fly ash particles appeared a thin membrane of silane compound (Figure 3.6). The surface of modified fly ash particles VTMS was not as smooth as the original fly ash.

4. Conclusion

The results of IR, TG analysis and SEM image of FA modified with VTMS confirmed that VTMS was successfully grafted onto the surface of FA. It has been found that the thermal stability of the materials can be controlled with the simple adjustment of the loading of VTMS on the surface of the FA. The thermal stability of MFA is higher than that of FA. The modification of FA also helps to control the particle size of the materials. The size of modified fly ash particles is smaller than the unmodified fly ash. MFA represents a more regular distribution and smaller diameter than FA.

References

- [1]. B. Arkles (1977), *Tailoring surfaces with silanes*, Chemtech, 7, 766-778.
- [2]. Deepti Jain, Manish Mishra, Ashu Rani (2012), *Synthesis and characterization of novel aminopropylated fly ash catalyst and its beneficial application in base catalyzed Knoevenagel condensation reaction*, Fuel Processing Technology, 95, 119-126.
- [3]. Liu Peng, Wang Qisui, Li Xi, Zhang Chaocan (2009), *Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 334, 112-115.
- [4]. M. V. Deepthi, M. Sharma, R. R. N. Sailaja, P. Anantha, P. Sampathkumaran, and S. Seetharamu (2010), *Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenospheres composites*, Materials and Design, Mater. Des. 31, 2051.
- [5]. J. Xie, S. Wu, L. Pang, J. Lin, and Z. Zhu (2012), *Construction and Building Materials* 30, 340.
- [6]. T. Hoang, V. M. Duc, N. V. Giang, D. Q. Tham, and V. M. Trong (2009), *Study on preparation of coposite material based on EVA/ fly ash in its moltel*, Vietnam Journal of Chemistry 47, 402.
- [7]. U. Johansson, A. Holmgren, W. Forsling And R. L. Frost (1999), *Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces*, Clay Minerals, 34, 239-246.

NHÀ XUẤT BẢN HÀNG HẢI

Địa chỉ: 484 Lạch Tray, Ngô Quyền, Hải Phòng.

Điện thoại: +84.31.3728641; Fax: +84.31.3625175.

Email: Nxbhh@vimaru.edu.vn; Website: WWW.Vimaru.edu.vn/nxbhh

KỶ YẾU HỘI NGHỊ QUỐC TẾ KHOA HỌC – CÔNG NGHỆ HÀNG HẢI 2016

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc, Tổng biên tập: ThS. Lê Kim Hoàn

Ban Biên tập:

KS. Nguyễn Trung Kiên

KS. Nguyễn Thị Minh Nguyệt

KS. Nguyễn Văn Phong

CN. Nguyễn Thị Thu Hà

Kỹ thuật vi tính:

KS. Nguyễn Trung Kiên

Trình bày bìa:

KS. Đỗ Trung Kiên

KS. Nguyễn Thị Minh Nguyệt

In 300 cuốn, khổ 20,5x29,5 cm tại Xưởng in Nhà xuất bản Hàng hải - 484 Lạch Tray, Ngô Quyền, Hải Phòng.

Đăng ký xuất bản số 3041-2016/CXBIPH/01-52/ĐHHH ; Mã ISBN: 978-604-937-127-1

Quyết định xuất bản số 115/QĐXB-NXBHH ngày 19/9/2016.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 10 năm 2016

HỘI NGHỊ QUỐC TẾ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HÀNG HẢI 2016
THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY 2016
26-29, tháng 10 năm 2016, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam



ISBN: 978-604-937-127-1