

Nghiên cứu và áp dụng công nghệ ion hoá để xử lý dung môi hữu cơ trong không khí môi trường lao động trong các phân xưởng in

Nguyễn Thắng Lợi, Nguyễn Việt Thắng, Trần Huy Toàn

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

TÓM TẮT

Bài báo đề cập tới các kết quả nghiên cứu của đề tài CTTĐ-2016/01/TLĐ “Nghiên cứu xử lý các hợp chất dung môi hữu cơ bằng phương pháp ion hoá trong các phân xưởng in” do Viện Khoa học ATVSLĐ thực hiện trong năm 2016-2017. Nghiên cứu trong phòng thí nghiệm đã chỉ ra rằng công nghệ ion hoá theo nguyên lý phóng điện rào chắn điện môi có thể xử lý được tất cả các dung môi hữu cơ (DMHC) thường gặp trong không khí môi trường lao động (MTLD) tại phân xưởng in như toluen, xylene, MEK và methanol. Hiệu suất xử lý phụ thuộc vào nồng độ đầu vào, vận tốc và điện áp; dao động trong khoảng từ 12,01% đến 76,5%. Ứng dụng hệ thống ion hoá tại phân xưởng in tờ rơi, Công ty CP in Công đoàn đạt hiệu quả 59,7% đối với xylene, 34,8% đối với toluen, 15,7% đối với methanol và 23,2% đối với tổng DMHC. Hoạt động của hệ thống không làm thay đổi đáng kể nồng độ bụi hô hấp, nồng độ ôzôn và mật độ ion trong không khí MTLĐ. Đề tài cũng đã làm chủ được phương pháp tính toán, thiết kế và chế tạo được 01 mẫu thiết bị tạo ion IG-01.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngành in sử dụng nhiều loại nguyên liệu chứa DMHC như mực in, dung dịch làm ẩm, dung dịch rửa tấm bản, ru lô, máy móc..., nên trong quá trình sản xuất, DMHC thoát vào không khí môi trường lao động (MTLD), ảnh hưởng xấu đến sức khỏe của người lao động. Các kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy việc tiếp xúc thường xuyên với chất ô nhiễm nồng độ thấp hơn tiêu chuẩn cho phép, vẫn có thể dẫn đến bệnh nghề nghiệp do tính chất tích tụ của chất ô nhiễm trong cơ thể. Đối với DMHC thì càng cần phải quan tâm tới điều này vì khả năng gây ung thư của chúng. Kiểm soát DMHC trong không khí MTLĐ là yêu cầu cấp thiết.

Trong thời gian gần đây, công nghệ ion hoá hay còn gọi là công nghệ plasma lạnh (non-thermal plasma) đã và đang được quan tâm nghiên cứu để xử lý DMHC trong môi trường không khí và khí thải công nghiệp [1], [2], [3], [4], [5], [6]. Một trong những cơ sở khoa học của công nghệ ion hoá là quá trình phóng điện trong không khí.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

Kết quả nghiên cứu KHCN

Quá trình phóng điện trong không khí là quá trình hình thành dòng điện liên tục giữa các điện cực. Phóng điện trong chất khí xảy ra khi xuất hiện quá trình ion hóa không khí trong điện trường giữa hai bản cực, hình thành môi trường ion (plasma) giữa hai bản cực. Sự ổn định của ion (plasma) phụ thuộc vào điện áp được thiết lập giữa 2 điện cực, thông thường cao hơn điện áp đánh thủng của không khí [4].

Một trong những quá trình phóng điện được ứng dụng để xử lý DMHC trong không khí là phóng điện rào chắn điện môi (viết tắt là DBD – Dielectric Barrier Discharge). Phóng điện rào chắn điện môi có cấu tạo 1 hay 2 lớp chất điện môi nằm giữa 2 điện cực [1], [3], [4]. Chất điện môi được sử dụng bao gồm: thủy tinh, thạch anh và gốm, sứ. Rào chắn điện môi có 2 chức năng chính là: i) giới hạn số lượng điện tích được vận chuyển (dòng điện) bởi một điểm phóng điện và ii) phân bố đều các điểm phóng điện vi mô trên diện tích bề mặt của điện cực. Ưu điểm của phóng điện DBD bao gồm: i) khả năng tự điều chỉnh quá trình phóng điện, hạn chế sự hình thành ôzôn; ii) dễ dàng chuyển đổi từ quy mô thí nghiệm sang quy mô thực.

Đề tài “Nghiên cứu xử lý các hợp chất dung môi hữu cơ bằng phương pháp ion hoá trong các phân xưởng in”, mã số CTTĐ-2016/01/TLĐ, do Trạm QT và PTMTLĐ thuộc Viện Khoa học ATVSLĐ thực hiện, nhằm mục đích nghiên cứu và áp dụng nguyên lý phóng điện DBD. Trong quá trình thực hiện, đề tài nhận được sự phối hợp và giúp đỡ của Đại học Kyung Hee và công ty Bekzon, Hàn Quốc. Các thiết bị tạo ion áp dụng tại công ty CP in Công đoàn được tài trợ bởi công ty Bekzon, Hàn Quốc. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm và ứng dụng tại cơ sở sản xuất, đề tài tiến tới làm chủ tính toán, thiết kế và chế tạo thiết bị ion hoá.

2. NGHIÊN CỨU TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Đề tài thiết kế và xây dựng hệ thống thí nghiệm đánh giá công nghệ xử lý DMHC bằng ion hoá (xem Hình 1). Lưu lượng không khí của

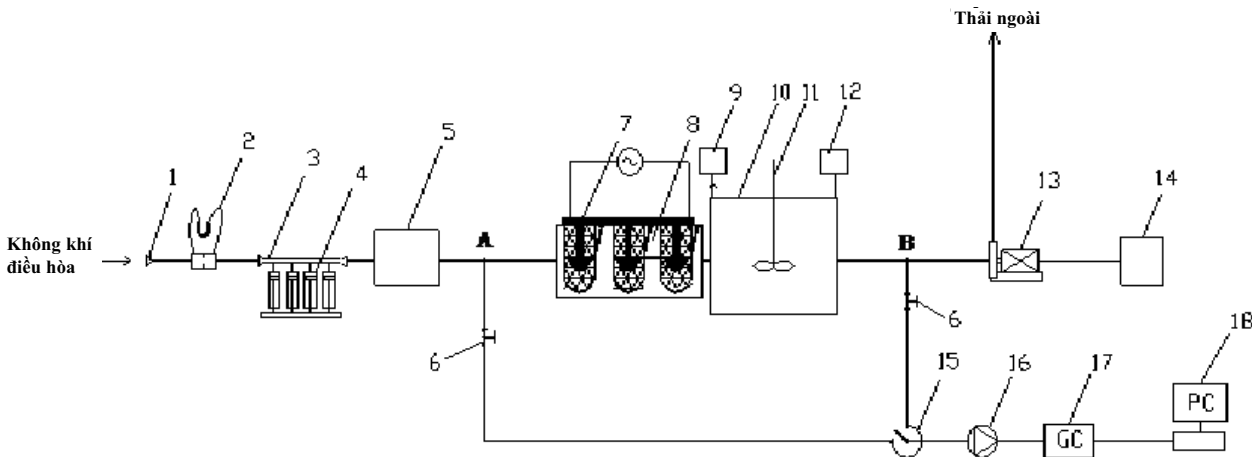
hệ thống thí nghiệm là 138 - 322m³/h. Kích thước buồng ion hoá: 156x240x220mm. Kích thước của buồng phản ứng là 800x800x1200mm.

Hoạt động của hệ thống thí nghiệm như sau: Không khí được lấy từ phòng điều hoà với thông số nhiệt độ 24-27⁰C và độ ẩm 60-70% đưa vào hệ thống thí nghiệm. Trước tiên, không khí đi qua bộ đo lưu lượng dạng diaphragm (2) để xác định lưu lượng, rồi đi qua ống tiếp nhận dung môi hữu cơ (3). Dung môi hữu cơ được cấp vào ống tiếp nhận bằng bơm định lượng Pump NE-1600 của Hãng New Era Pump System, Mỹ (4). Không khí và dung môi hữu cơ được trộn đều với nhau khi đi qua bộ hoà trộn (5). Sau đó, không khí chứa dung môi hữu cơ đi qua bộ ion hoá (8), nhờ hoạt động của các bộ tạo ion Sona Cells (7), không khí bị ion hoá tạo thành các ion âm. Trong buồng phản ứng (10), các dạng ô xy hoạt tính (O₂·-, O₂·²⁻, OH·) tiếp xúc và phản ứng ô xy hoá với các phân tử DMHC tạo thành H₂O và CO₂. Trong buồng phản ứng bố trí 01 quạt trục nhằm mục đích khuấy trộn, tăng khả năng va chạm giữa các dạng ô xy hoạt tính với các phân tử DMHC, nhờ đó, tăng hiệu suất phân huỷ DMHC. Không khí sau khi đi ra khỏi buồng phản ứng được đưa ra ngoài phòng thí nghiệm. Lưu lượng không khí của hệ thống được điều chỉnh theo yêu cầu thí nghiệm bằng cách điều chỉnh tần số dòng điện ở đầu ra của máy biến tần, thay đổi số vòng quay của động cơ (14).

Mẫu không khí trước và sau buồng phản ứng được lấy trực tiếp bằng bơm lấy mẫu (16), rồi bơm vào máy GC 2010 plus của Hãng Shimadzu, Nhật Bản (17) để phân tích, xác định nồng độ dung môi hữu cơ. Số liệu thí nghiệm được lưu giữ, xử lý trong máy tính cá nhân (18).

Đối tượng nghiên cứu:

Đối tượng nghiên cứu là: i) thiết bị Sona Ducty của công ty Bekzon có cấu tạo gồm 03 bộ Sona Cell Ø38x250mm và ii) các DMHC: toluen, xylen, MEK và methanol.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- | | | |
|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1. Ống gió | 7. Sona Ducty với 03 bộ Sona Cell | 13. Quạt li tâm |
| 2. Bộ đo lưu lượng | 8. Buồng ion hoá | 14. Máy biến tần |
| 3. Ống tiếp nhận dung môi | 9. Máy đo ion | 15. Van chuyển |
| 4. Bơm định lượng dung môi | 10. Buồng phản ứng | 16. Bơm lấy mẫu |
| 5. Buồng hoà trộn | 11. Quạt khuấy | 17. Máy GC 210 plus |
| 6. Van | 12. Máy đo ozone | 18. Máy tính |

Mục tiêu nghiên cứu:

Đánh giá được: i) năng suất tạo ion của thiết bị; ii) hiệu suất xử lý và các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý của thiết bị đối với các DMHC được nghiên cứu gồm nồng độ đầu vào, vận tốc và điện áp.

Nội dung nghiên cứu:

Lấy mẫu, phân tích và đo đạc các thông số: i) mật độ ion; ii) nồng độ DMHC; iii) nồng độ ôzôn.

Phương pháp và thiết bị sử dụng:

Nồng độ ion được xác định bằng máy đo ion Highly Accurate Air Counter (Bi Polar type) COM-3800 (Nhật Bản) đặt trong buồng phản ứng ngay tại đầu vào.

Mẫu khí trước và sau buồng phản ứng được lấy trực tiếp từ hệ thống thí nghiệm bằng bơm và rồi đưa vào máy GC 2010 plus của hãng Shimatzu, Nhật Bản, để phân tích, xác định.

Nồng độ ôzôn được xác định bằng thiết bị đo ôzôn Gas Pro Portable Multigas Detector, CHLB Đức.

Các chế độ thí nghiệm:

Duy trì nhiệt độ và độ ẩm ở các giá trị $t=24-27^{\circ}\text{C}$, $\phi=60-70\%$ trong quá trình thí nghiệm.

Khoảng biến thiên của các thông số ảnh hưởng như điện áp, nồng độ DMHC đầu vào và vận tốc không khí được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Khoảng biến thiên của các thông số

Điện áp phóng điện, kV	2,64	3,28	3,84
Nồng độ DMHC đầu vào, ppm	20	50	80
Vận tốc không khí đi qua buồng phản ứng, m/s	0,06	0,10	0,14
Thời gian lưu trong buồng phản ứng tương ứng, s	20	12	8,6
Vận tốc đi qua buồng ion hoá tương ứng, m/s	0,9	1,49	2,09

Kết quả nghiên cứu KHCN

Số chế độ thí nghiệm đối với mỗi loại DMHC: 27

Tổng số chế độ thí nghiệm đối với 4 loại dung môi là: 108.

Hiệu suất xử lý được xác định bằng công thức sau đây:

$$\eta = \frac{C_v - C_r}{C_v} \cdot 100\%$$

Trong đó,

C_v – Nồng độ DMHC đầu vào xác định tại vị trí A, ppm

C_r – Nồng độ DMHC đầu ra xác định tại vị trí B, ppm.

Kết quả nghiên cứu:

a. Mật độ và năng suất ion:

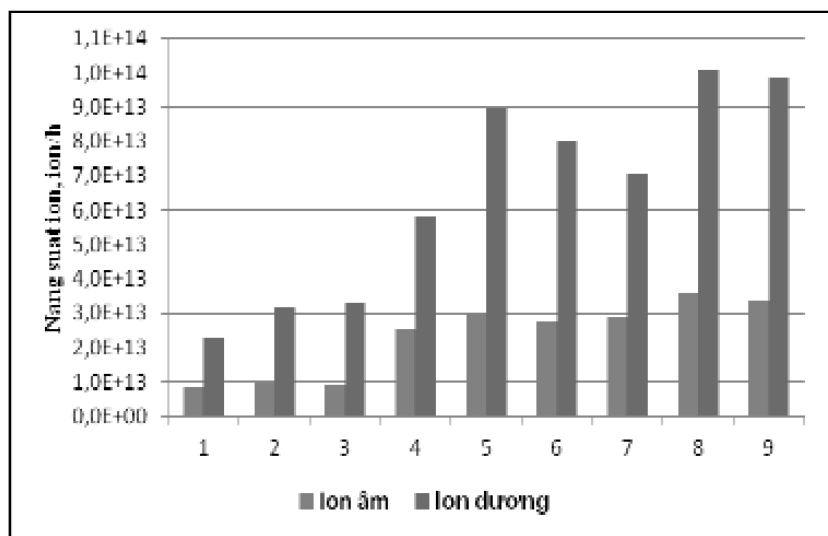
Kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Mật độ ion âm cao nhất là gần 207.600 ion/cm³, thấp nhất là khoảng 27.500 ion/cm³, trong khi đó, mật độ ion dương cao nhất đạt khoảng 505.700 ion/cm³ và thấp nhất là 102.200 ion/cm³ (xem Hình 2 và 3). Năng suất tạo ion của thiết bị Sona Ducty dao động trong khoảng từ 8,4x10¹² ion/h đến 35,4x10¹² ion/h đối với ion âm và từ 22,5x10¹² ion/h đến 100,9x10¹² ion/h đối với ion dương (xem Hình 4). Năng suất tạo ion trên 1cm² diện tích bề mặt phóng điện dao động từ 3,6–5,2 triệu ion/cm²/s đối với ion âm và 9,7-43,4 ion/cm²/s đối với ion dương (Hình 2).

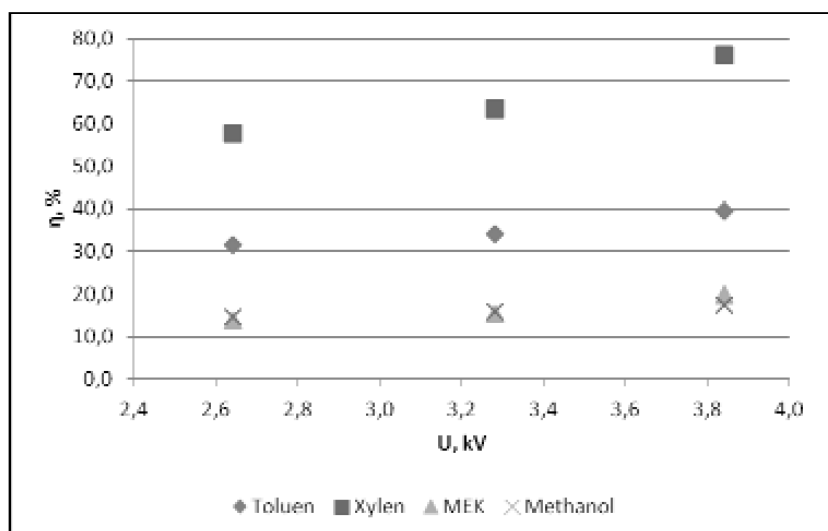
- Ở cùng một vận tốc không khí, khi tăng điện áp phóng điện thì mật độ ion và năng suất tạo ion tăng lên. Trong khi đó, ở cùng một điện áp phóng điện, khi tăng vận tốc thì mật độ

ion giảm đi, còn năng suất tạo ion có xu hướng tăng. Điều này có thể được giải thích như sau: tăng vận tốc tức là tăng lưu lượng không khí, dẫn đến số lượng các phân tử khí bị ion hoá tăng, tức là năng suất tạo ion tăng;

- Mật độ ion âm và ion dương cao nhất đạt được ở điện áp 3,84kV và vận tốc không khí bằng 0,9m/s, tương ứng là 207.600 ion/cm³ và 505.700 ion/cm³ (xem Hình 2 và 3). Đây là chế độ làm



Hình 2. Năng suất tạo ion của buồng ion hoá (thiết bị Sona Ducty)



Hình 3. Hiệu suất xử lý đối với các DMHC, $C_v = 20\text{ppm}$, $v = 0,06\text{m/s}$

việc tốt nhất của thiết bị Sona Ducty.

b. Hiệu suất xử lý DMHC

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Tất cả các DMHC đều có thể xử lý được bằng công nghệ ion hoá, hiệu suất xử lý theo thứ tự từ cao xuống thấp như sau: xylen, toluen, MEK và methanol. Điều này hoàn toàn phù hợp vì năng lượng ion hoá của tất cả các DMHC đều thấp hơn năng lượng ion hoá của ô xy và tăng dần theo thứ tự từ xylen đến toluen, MEK và methanol (lần lượt là 8,44-8,55 eV; 8,83 eV; 9,52 eV; 10,84 eV; và của ô xy là 12,07 eV). Tuy nhiên, hiệu suất xử lý MEK không khác biệt nhiều so với hiệu suất xử lý methanol. Ở nồng độ 20ppm, vận tốc 0,06m/s, điện áp 3,84kV, hiệu suất xử lý đối với xylen, toluen, MEK, methanol lần lượt là: 76,25%; 39,45%; 19,85%; 17,5%;

Trong khoảng thí nghiệm, thì hiệu suất xử lý DMHC đạt cao nhất là 39,47% và 76,25% ở nồng độ 20ppm, vận tốc 0,06m/s (đối với toluen, xylen), là 28,5% và 32,0% ở nồng độ 5ppm, vận tốc 0,06m/s (đối với MEK và methanol), trong khi đó hiệu suất xử lý thấp nhất là 12,5% và 29,3% ở nồng độ 80ppm, vận tốc 0,14m/s (đối với toluen, xylen) là 12,01% và 12,1% ở nồng độ 20ppm, vận tốc 0,14m/s (đối với MEK, methanol);

Đối với tất cả các DMHC được nghiên cứu, quan sát

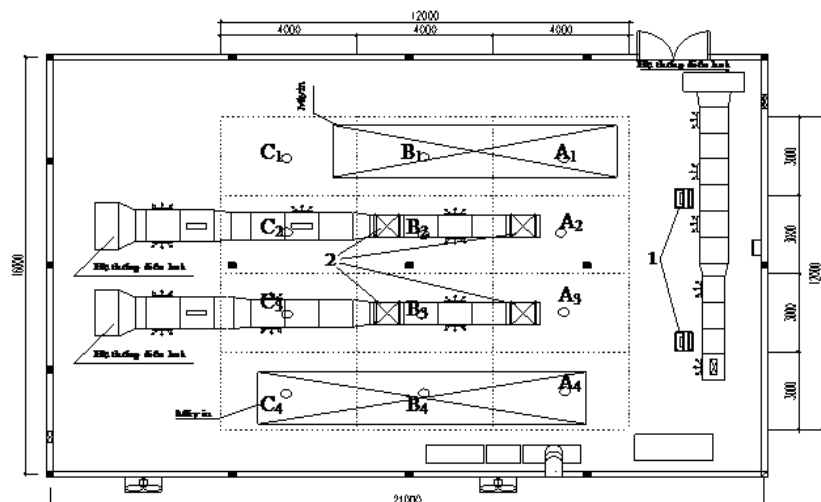
thấy những xu hướng chung sau đây: i) ở cùng một điện áp và vận tốc không khí đi qua bộ phận ứng thì hiệu suất xử lý DMHC giảm dần theo chiều tăng của nồng độ đầu vào; ii) Ở cùng một điện áp và nồng độ đầu vào thì hiệu suất xử lý DMHC giảm dần theo chiều tăng của vận tốc không khí đi qua bộ phận ứng; iii) ở cùng một nồng độ đầu vào và vận tốc thì hiệu suất xử lý DMHC tăng theo chiều tăng của điện áp phóng điện.

c. Nồng độ ôzôn sau buồng phản ứng

Nồng độ ôzôn trung bình sau buồng phản ứng thấp nhất là 0,08ppm (ở điện áp 2,64kV, vận tốc 0,06m/s) và cao nhất là trên 0,16ppm (ở điện áp 3,84kV, vận tốc 0,14m/s). Ở cùng một vận tốc, khi tăng điện áp thì mật độ ion tăng lên, đồng thời, nồng độ ôzôn cũng tăng theo. Kết quả nghiên cứu thí nghiệm cho thấy cần phải lưu ý khi thiết kế ứng dụng trong sản xuất để đảm bảo sao cho có thể kiểm soát được nồng độ ôzôn nằm trong tiêu chuẩn cho phép.

3. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG TẠI CƠ SỞ SẢN XUẤT

Đề tài đã triển khai ứng dụng tại Công ty CP in Công đoàn Việt Nam. Hệ thống ion hoá tại phân xưởng in tờ rời của công ty bao gồm: i) 04 thiết bị Sona CRM 650 dạng treo, lắp trực tiếp vào miệng thổi của hệ thống điều hoà không khí và ii) 02 thiết bị CRM dạng đứng, đặt trên nền nhà, thổi vào khu vực làm việc. Mỗi thiết bị của cả 2 loại đều có 04 bộ Sona Cells Ø38 x 550mm.



Hình 4. Sơ đồ bố trí các điểm lấy mẫu tại công ty CP in Công đoàn Việt Nam (A, B, C)
1- Thiết bị Sona CRM 650 đứng;
2- Thiết bị Sona CRM 650 treo

Kết quả nghiên cứu KHCN

Đề tài đã thực hiện các nghiên cứu tại hiện trường để đánh giá hệ thống xử lý DMHC đã được lập đặt. Các thông số được xác định trước và sau khi chạy hệ thống bao gồm: i) nồng độ DMHC; ii) nồng độ bụi hô hấp; iii) Nồng độ ôzôn; iv) Mật độ ion.

Đối với DMHC: Lấy mẫu khí tại phân xưởng được thực hiện bằng ống than hoạt tính và bơm hút Sibata, Nhật Bản. Mẫu khí được phân tích trên máy sắc ký khí GC-2010 của hãng Shimatzu, Nhật Bản.

Đối với bụi hô hấp: Lấy mẫu khí bằng đầu lấy mẫu bụi hô hấp và bơm hút SKC, Mỹ. Lưu lượng lấy mẫu là 1,9 lít/phút, thời gian lấy mẫu là 40-60 phút. Xác định lượng bụi thu được bằng cân Mettler AE 240, trên cơ sở đó, xác định nồng độ bụi.

Đối với ôzôn: Xác định tại chỗ bằng thiết bị đo ôzôn Gas Pro Portable Multigas Detector, CHLB Đức.

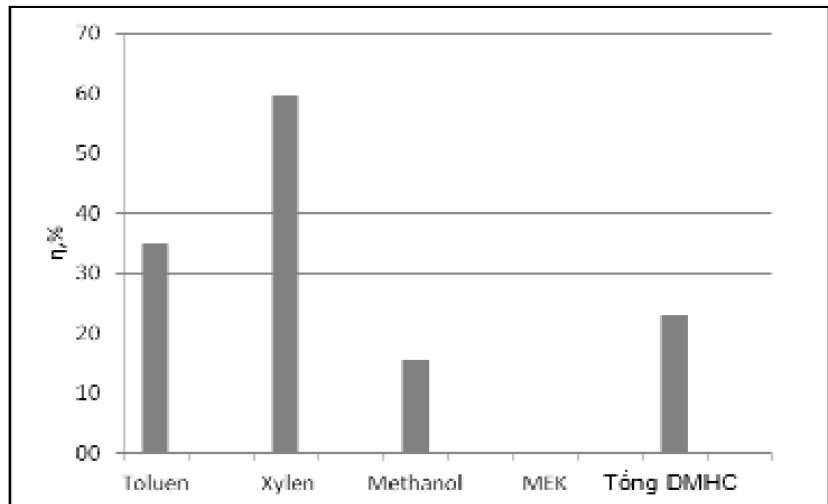
Đối với ion: Xác định tại chỗ bằng máy đo ion COM-3800, Nhật Bản.

Số điểm lấy mẫu là 12, tại các điểm A,B,C, với số thứ tự từ 1-4, bố trí đều trên mặt bằng (xem Hình 4). Số lần lấy mẫu tại mỗi điểm là 3. Tổng số mẫu của mỗi thông số: 36.

Kết quả ứng dụng:

Hiệu suất xử lý trung bình đạt cao nhất là 59,7% đối với xylen, tiếp đến là 34,8% đối với toluen và thấp nhất là 15,7% đối với methanol. Không xác định hiệu suất đối với MEK vì

không phát hiện được nồng độ của MEK trước và sau khi chạy hệ thống. Tính chung cho 3 loại DMHC xác định được thì hiệu suất xử lý tổng DMHC đạt 23,2%.



Hình 5. Hiệu suất xử lý DMHC trong không khí MTLĐ

Nồng độ bụi hô hấp trước và sau khi chạy hệ thống ion hoá không khác nhau nhiều. Tính trung bình cho toàn phân xưởng, nồng độ bụi hô hấp trước khi chạy hệ thống là 0,49mg/m³ và sau khi chạy hệ thống là 0,45mg/m³, thấp hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn vệ sinh cho phép 3733/2002/QĐ-BYT là 4mg/m³;

Nồng độ ôzôn trước và sau khi chạy hệ thống ion hoá đều không phát hiện được. Như vậy, ở điều kiện thực tế, việc áp dụng hệ thống ion hoá vẫn đảm bảo kiểm soát được nồng độ ôzôn dưới tiêu chuẩn cho phép. Điều này có thể giải thích được là do không gian phân xưởng lớn và lượng ôzôn phát sinh không đáng kể so với lưu lượng không khí được tuần hoàn qua hệ thống điều hoà không khí là 15.500m³/h;

Mật độ ion âm và ion dương trung bình tại các vị trí lấy mẫu và trung bình của toàn bộ phân xưởng gần như nhau. Mật độ trung bình trước và sau khi chạy hệ thống lần lượt là 526 ion/cm³ và 513 ion/cm³ đối với ion âm; 210 ion/cm³ và 216 ion/cm³ đối với ion dương. Điều này cho thấy, lượng ion còn dư sau phản ứng là không đáng kể.

4. NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ, CHẾ TẠO THIẾT BỊ ION HOÁ

Đề tài đã chế tạo 03 mẫu thiết bị tạo ion với thay đổi chiều dày và đường kính ống thủy tinh. Kết quả cho thấy khi tăng chiều dày

Kết quả nghiên cứu KHCN

và đường kính ống thủy tinh ảnh hưởng đáng kể đến năng suất tạo ion của thiết bị. Việc giảm đường kính và giảm chiều dày của ống thủy tinh sẽ làm tăng năng suất tạo ion của thiết bị. Mẫu thiết bị IG-03 là mẫu tốt nhất của đề tài (xem Hình 6).

Mẫu thiết bị tạo ion IG-03 có cấu tạo gồm 04 bộ tạo ion Ø28x240mm. Ống thủy tinh có chiều dày 1mm. Điện cực trong Ø26x200mm, dày 0,5mm làm từ nhôm đục lỗ. Điện cực ngoài Ø30x200mm, dày 0,5mm làm từ lưới thép inox. Tổng diện tích điện cực trung bình là 495cm². Điện áp đo được thực tế là: mức 1 – 3,6 kV; mức 2 – 3,8 kV; mức 3 – 4,0 kV; mức 4 – 4,2 kV; mức 5 – 4,4 kV.

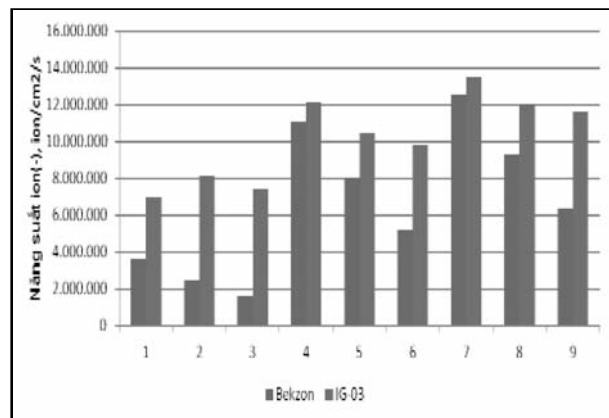
Kết quả đo đạc cho thấy ở hầu hết các chế độ thí nghiệm, mật độ ion của IG-03 cao hơn so với của Sona Ducty mặc dù diện tích trung bình của

điện cực chỉ bằng 2/3 (495cm² so với 645cm²). Tuy nhiên, IG-03 làm việc ở điện áp cao hơn khoảng gần 20%. Mật độ ion âm cao nhất đạt 172.213 ion/cm³ và thấp nhất là 88.814 ion/cm³. Trong khi đó, mật độ ion dương cao nhất đạt 759.430 ion/cm³ và thấp nhất là 241.156 ion/cm³.

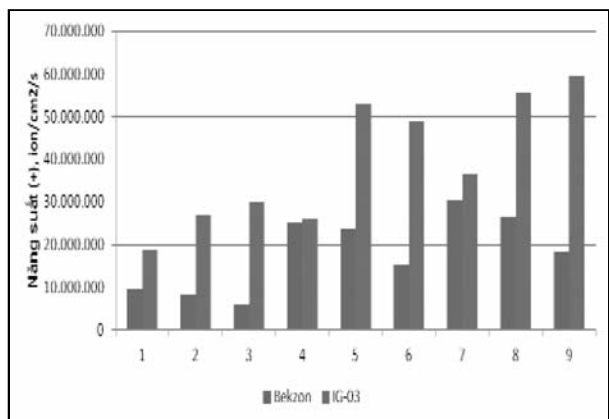
Năng suất tạo ion âm của mẫu IG-03 cao hơn so với thiết bị Sona Ducty của Bekzon từ 1,08 đến 4,48 lần (xem Hình 7). Đối với ion dương con số đó là từ 1,02 đến 4,88 lần (xem Hình 8).



Hình 6. Mẫu thiết bị tạo ion IG-03



Hình 7. Năng suất ion âm ở các chế độ điện áp và vận tốc khác nhau



Hình 8. Năng suất ion dương ở các chế độ điện áp và vận tốc khác nhau

Kết quả nghiên cứu KHCVN

5. KẾT LUẬN

a. Kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm cho thấy công nghệ ion hoá dựa trên nguyên lý phóng điện DBD có thể xử lý được các DMHC thường gặp trong không khí MTLĐ tại các phân xưởng in như toluen, xylen, MEK và methanol. Hiệu suất xử lý phụ thuộc vào loại DMHC, nồng độ đầu vào, vận tốc không khí và điện thế phóng điện. Hiệu suất xử lý đạt được cao nhất là 76,25% (đối với xylen ở nồng độ 20ppm, vận tốc 0,06m/s, điện áp 3,84kV) và thấp nhất là 12,01% (đối với MEK ở nồng độ 20ppm, vận tốc 0,14m/s, điện áp 2,64kV);

b. Kết quả ứng dụng tại Công ty CP in Công đoàn Việt Nam cho thấy hiệu suất xử lý trung bình của hệ thống ion hoá đạt 59,7% đối với xylen, 34,8% đối với toluen, 15,7% đối với

methanol và 23,2% đối với tổng DMHC. Việc đưa vào áp dụng hệ thống ion hoá không làm tăng nồng độ bụi hô hấp và không làm thay đổi đáng kể mật độ ion âm/dương trong không khí MTLĐ;

c. Đề tài đã tính toán, thiết kế và chế tạo được 03 mẫu thiết bị tạo ion, trong đó, mẫu thiết bị IG-03 là tốt nhất, có năng suất tạo ion đạt và vượt so với thiết bị tạo ion Sona Ducty của Bekzon.

6. KIẾN NGHỊ

Tiếp tục nghiên cứu theo các hướng sau đây: i) Kiểm soát sự phát sinh ôzôn của quá trình ion hoá không khí bằng phóng điện DBD; ii) Kết hợp với xúc tác để nâng cao hiệu suất xử lý; iii) Nghiên cứu khả năng xử lý của phương pháp ion hoá đối với DMHC ở nồng độ cao hơn 80ppm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Chang C-L and Lin T-S (2004), *Decomposition of toluene and acetone in packed dielectric barrier discharge reactor, Plasma chemistry and plasma processing*, Vol 25, No 3, pp 227-243;
- [2]. Chang J-S (2001), *Recent development of plasma pollution control technology: a critical review, Science and technology of advanced materials*, No 2, pp 571-576;
- [3]. Kuyng Hee University (2015), Sona db.ppt
- [4]. Mohanty S., Das A.K., Das S.P., (2015), *DBD non-thermal Plasma for decomposition of Volatile Organic Compounds*, J. Chemical Science Review and Letters, N 4 (2015), pp 889-911;
- [5]. Urashima K and Chang J-S (2000), *Removals of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by no-thermal plasma technology*, IEEE Transaction on Dielectric and Electric Insulation, Vol.7, No5, pp 602-614;
- [6]. Wu CC, Lee GWM (2004), *Oxidation of volatile organic compounds by negative ions*, *Atmospheric Environment*, No 38, pp 6287 – 6295.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

TỐI ƯU HÓA QUÁ TRÌNH DIỆT KHUẨN SALMONELLA TRONG NƯỚC THẢI SAU HẦM BIOGAS BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT

TS. Huỳnh Anh Hoàng¹, ThS. Nguyễn Lê Anh Hào², ThS. Lê Đức Anh³

1. Khoa Môi trường, Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng;

2. Công ty Tư vấn Xây dựng Môi trường Trung Nam;

3. Phân viện Khoa học An toàn vệ sinh lao động và Bảo vệ môi trường miền Trung;

TÓM TẮT

Mô hình biogas trong xử lý chất thải chăn nuôi đang phát triển mạnh ở các vùng nông thôn tại Việt Nam. Tuy nhiên, nồng độ chất hữu cơ và chất dinh dưỡng trong nước thải sau hầm biogas vẫn còn ở ngưỡng cao. Việc tiếp tục xử lý nước thải trước khi đưa vào nguồn tiếp nhận đòi hỏi tốn kém về chi phí đầu tư xây dựng và vận hành.

Nước thải sau biogas có thể được tận dụng để làm phân bón dạng lỏng cho cây trồng với điều kiện cần là phải tiêu diệt hoàn toàn vi khuẩn Salmonella [2]. Trong nghiên cứu này, Salmonella trong nước thải được diệt khuẩn bằng phương pháp nhiệt, với 2 yếu tố chính là nhiệt độ và thời gian. Kết hợp cơ sở lý thuyết, kết quả nghiên cứu thăm dò và ứng dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm để xác định giá trị tối ưu của phương pháp nhiệt. Nghiên cứu này cho kết quả: Sau khi xử lý nước thải sau hầm biogas ở nhiệt độ 58°C trong thời gian 47 phút thì Salmonella bị tiêu diệt hoàn toàn.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm qua, ngành chăn nuôi ở Việt Nam đã phát triển đáng kể. Từ năm 1990 cho đến nay, ngành có hướng phát triển tương đối ổn định, tốc độ tăng trưởng trong những năm gần đây đạt đến 9,1% [1]. Bên cạnh những thành tựu đạt được, ngành chăn nuôi đã và đang gây nên ảnh hưởng xấu đến môi trường từ chất thải mà chúng sinh ra [3].

Quá trình phân hủy sinh học kỵ khí là giải pháp thích hợp để xử lý chất thải có nồng độ chất hữu cơ và chất rắn cao như là chất thải chăn nuôi. Sản xuất khí sinh học (biogas) từ chất thải chăn nuôi là giải pháp tạo ra lợi ích kép: Giảm thiểu phát thải khí nhà kính đồng thời chuyển hóa chất thải thành nguồn năng lượng sạch, hữu ích. Tuy nhiên, nồng độ chất hữu cơ và chất dinh



Kết quả nghiên cứu KHCVN

dưỡng trong nước thải sau hầm biogas vẫn còn cao, vượt Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia về nước thải nhiều lần [7]. Việc tiếp tục xử lý nước thải này chỉ đang được thực hiện ở qui mô chăn nuôi công nghiệp, thông qua các biện pháp xử lý sinh học tiếp theo (hồ sinh học tùy tiện, hồ sinh học hiếu khí) trước khi đưa vào nguồn tiếp nhận. Quá trình xử lý này đòi hỏi tốn kém về chi phí xây dựng, vận hành và cần nhiều diện tích đất. Đối với những hộ chăn nuôi gia đình, nước thải sau biogas chủ yếu là tự thấm vào môi trường đất, do đó rất dễ dàng phát sinh mùi hôi, ảnh hưởng đến nguồn nước ngầm cũng như đời sống cộng đồng dân cư, trước mắt cũng như lâu dài.

Bên cạnh đó, nước thải sau biogas còn chứa nhiều chủng loại vi sinh vật gây hại như: Salmonella, Ecoli, hay những nhóm ký sinh trùng gây bệnh cho người và động vật. Do đó, để tái sử dụng an toàn nguồn nước thải làm phân bón dạng lỏng cho cây trồng cần phải diệt khuẩn hoàn toàn Salmonella [2].

Qua nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm thăm dò tại phòng thí nghiệm, chúng tôi nhận thấy rằng yếu tố ảnh hưởng đến quá trình diệt khuẩn Salmonella trong nước thải sau hầm biogas phụ thuộc vào 2 yếu tố là nhiệt độ và thời gian. Để số thí nghiệm nghiên cứu là ít nhất mà vẫn xác định được giá trị tối ưu với hàm mục tiêu là hiệu suất diệt khuẩn Salmonella 100%, chúng tôi đã sử dụng bài toán qui hoạch thực nghiệm, xác định phương trình hồi qui dạng tuyến tính hoặc phi tuyến. Từ đó cho phép xác định được điều kiện tối ưu với hàm mục tiêu nêu trên.

2. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng

Vi khuẩn Salmonella có trong nước thải sau hầm biogas ở hộ gia đình chăn nuôi gia súc ở xã Hòa Liên, huyện Hòa Vang, thành phố Đà Nẵng.

2.2. Nội dung

2.2.1. Nghiên cứu thăm dò bằng phương pháp nhiệt

Trên cơ sở lý thuyết, thực hiện thí nghiệm

thăm dò về sự ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất diệt khuẩn Salmonella trong mẫu nước thải.

2.2.2. Tối ưu hóa quá trình thực nghiệm

Từ kết quả thăm dò ở phòng thí nghiệm, ứng dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm nhằm xác định giá trị nhiệt độ và thời gian tối ưu để diệt khuẩn hoàn toàn Salmonella trong mẫu nước thải sau hầm biogas.

2.2.3. Kiểm chứng giá trị tối ưu

Phân tích kiểm chứng Salmonella trong mẫu nước thải sau khi xử lý bằng phương pháp nhiệt với giá trị tối ưu tìm được.

2.3. Phương pháp

2.3.1. Nghiên cứu lý thuyết

Vi khuẩn Salmonella có sức đề kháng tốt, có thể sống ở môi trường ngoài cơ thể động vật trong thời gian dài. Salmonella chỉ có thể phát triển và hoạt động tốt trong khoảng nhiệt độ nhất định; chúng có thể bị tiêu diệt nếu nhiệt độ đạt quá khoảng chịu đựng [8]. Trong môi trường đất hoặc nước, Salmonella có thể sống được 2÷3 tuần, trong nước đá tồn tại 2÷3 tháng, bị tiêu diệt ở nhiệt độ 55°C trong 30 phút [6], 100°C trong 5 phút, ở 60°C sống được 10 – 20 phút [6]. Đối với phương pháp hóa học kết hợp với vật lý, trong quá trình sản xuất thức ăn chăn nuôi, vi khuẩn Salmonella bị tiêu diệt ở nhiệt độ 65°C với 0,1% axit fomic hoặc 0,2% axit lactic [9].



2.3.2. Nghiên cứu thực nghiệm

Nguyên liệu, hóa chất: thạch SS, NaCl, nước cất,..

Thiết bị, dụng cụ: Máy khuấy từ gia nhiệt IKA RCT basic, que đo nhiệt độ, đồng hồ bấm giờ, cốc thủy tinh 1 lít, bình định mức, đĩa khuấy.

Quy trình gia nhiệt thực hiện theo các bước sau:

- Bước 1: Mẫu nước thải sau hầm biogas lấy trong can 5 lít tại hiện trường, được bảo quản bằng nước đá và vận chuyển về phòng thí nghiệm.

- Bước 2: Mẫu nước thải được rót và định mức vào cốc thủy tinh 1 lít và đặt lên máy khuấy từ gia nhiệt.

- Bước 3: Đun nước thải bằng máy khuấy từ gia nhiệt.

- Bước 4: Khi thông số nhiệt độ đến giá trị cần nghiên cứu, giữ nhiệt độ này trong khoảng thời gian đặt trước bằng đồng hồ bấm giờ. Tiếp tục nâng nhiệt đến giá trị nhiệt độ cao hơn để nghiên cứu các mẫu tiếp theo.

- Bước 5: Mẫu sau gia nhiệt được đưa đi phân tích định lượng vi khuẩn Salmonella.

Qui hoạch thực nghiệm: Dựa trên cơ sở lý thuyết cho thấy khả năng diệt khuẩn Salmonella phụ thuộc vào 2 yếu tố là giá trị nhiệt độ và thời gian. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn phương án qui hoạch thực nghiệm trực giao cấp 2 để tính toán giá trị tối ưu với 2 yếu tố nhiệt độ và thời gian.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Kết quả nghiên cứu thăm dò bằng phương pháp nhiệt

Salmonella có thể bị tiêu diệt ở nhiệt độ 55⁰C trong thời gian 30 phút và 60⁰C trong 20 phút [5],[6]. Để tiết kiệm tối đa năng lượng sử dụng, chúng tôi chọn giá trị nhiệt độ 55⁰C làm mức cơ sở nghiên cứu thăm dò với các khoảng thời gian 15 phút, 30 phút, 45 phút và 60 phút.

Bảng 1. Kết quả thăm dò hiệu suất diệt khuẩn Salmonella ở nhiệt độ 55⁰C với các khoảng thời gian

Chỉ tiêu	ĐVT	Kết quả đun ở nhiệt độ 55 ⁰ C			
		15 phút	30 phút	45 phút	60 phút
Salmonella	CFU/100ml	1450	850	30	0
Hiệu suất diệt khuẩn (%)		31	59,5	98,6	100

Kết quả phân tích trên cho thấy tại thời điểm nghiên cứu, với giá trị nhiệt độ là 55⁰C trong 60 phút thì vi khuẩn Salmonella bị tiêu diệt hoàn toàn. Ở giá trị nhiệt độ 55⁰C trong những khoảng thời gian 15 phút, 30 phút và 45 phút thì hiệu suất diệt khuẩn Salmonella lần lượt sẽ là 31%, 59,5% và 98,6%.

So sánh với các kết quả công bố trước đây: Trong môi trường nước, theo [5] Salmonella sẽ bị tiêu diệt ở nhiệt độ 55⁰C trong 30 phút. So với kết quả thăm dò bằng phương pháp nhiệt có sự thay đổi về thời gian, cụ thể là cần thêm 15 đến 30 phút mới có thể tiêu diệt được Salmonella. Nguyên nhân của sự sai khác này có thể là do môi trường nước thải biogas gây nên.

Từ kết quả này, chúng tôi ứng dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm vào nghiên cứu nhằm tìm ra giá trị tối ưu để diệt khuẩn hoàn toàn Salmonella trong nước thải biogas.

3.2. Tối ưu hóa quá trình thực nghiệm

Trên cơ sở kết quả thăm dò, tiến hành triển khai tổ chức thí nghiệm theo phương án qui hoạch trực giao cấp II, thiết lập các thí nghiệm để thực hiện ma trận trực giao.

3.2.1. Tổ chức thí nghiệm theo phương án qui hoạch trực giao cấp II

Để xây dựng mô tả toán học cho quá trình diệt khuẩn Salmonella trong nước thải

Kết quả nghiên cứu KHCV

sau hầm biogas, từ nghiên cứu lý thuyết và kết quả thăm dò, chúng tôi chọn qui hoạch thực nghiệm trực giao cấp II, với 2 yếu tố ảnh hưởng ($k=2$) và mức các yếu tố (mức cơ sở, mức trên, mức dưới và mức *) được thể hiện ở Bảng 2.

Từ điều kiện thí nghiệm ở Bảng 2, xây dựng được ma trận thực nghiệm cấp II, cấu trúc có tâm, $k = 2$.

Trong đó:

- $2^k = 4$: Số thí nghiệm tại nhân phương án.
- $2^*k = 4$: Số thí nghiệm điểm sao.
- $n_0 = 2$: Số thí nghiệm tại tâm.

Bảng 2. Mức các yếu tố thí nghiệm

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng	
	Nhiệt độ $X_1, ^\circ\text{C}$	Thời gian $X_2, \text{phút}$
Mức trên (+1)	65	60
Mức cơ sở (0)	55	45
Mức dưới (-1)	45	30
Khoảng biến thiên	10	15
Alpha (cánh tay đòn)	$\pm 1,078$	$\pm 1,078$
Mức * ($\pm 1,078$)	10,78	16,17

Bảng 3. Hiệu suất diệt khuẩn Salmonella theo 2 yếu tố

ND	Stt	x_1	x_2	y (%)	Chú thích thí nghiệm
S.T.N nhân Phương án 2^k	1	-1	-1	26,09	Pp nhiệt 45°C trong 30 phút
	2	1	-1	100	Pp nhiệt 65°C trong 30 phút
	3	-1	1	52,17	Pp nhiệt 45°C trong 60 phút
	4	1	1	100	Pp nhiệt 65°C trong 60 phút
S.T.N điểm (*) 2.k	5	1,078	0	100	Pp nhiệt $65,78^\circ\text{C}$ trong 45 phút
	6	-1,078	0	39,13	Pp nhiệt $44,22^\circ\text{C}$ trong 45 phút
	7	0	1,078	100	Pp nhiệt 55°C trong 61,17 phút
	8	0	-1,078	45,65	Pp nhiệt 55°C trong 28,83 phút
S.T.N tâm n_0	9	0	0	96,96	Pp nhiệt 55°C trong 45 phút
	10	0	0	98,70	Pp nhiệt 55°C trong 45 phút

- x_1, x_2 : biến mã hóa tại các mức cao, thấp, tâm và các điểm sao.

- y là hiệu suất diệt khuẩn Salmonella ở từng thí nghiệm (hàm mục tiêu).

- α là cánh tay đòn ($\alpha = \pm 1,078$) [4].

- Số thí nghiệm cần thực hiện là: $N = 2^k + 2^*k + n_0 = 10$ thí nghiệm.

Sau khi tiến hành thí nghiệm và mã hóa, kết quả tổng hợp hiệu suất diệt khuẩn Salmonella được trình bày ở Bảng 3.

Hiệu suất y (%) = $(y_0 - y_u)/y_0 * 100$

- y_0 là giá trị phân tích Salmonella của mẫu trống

- y_u là giá trị phân tích Salmonella ở từng thí nghiệm ($u=1,2,\dots,10$)

Bảng 4. Ma trận thực nghiệm cấp II cấu trúc có tâm

a	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ ²	x ₂ ²	y (%)
1	1	-1	-1	1	1	1	26,09
2	1	1	-1	-1	1	1	100
3	1	-1	1	-1	1	1	52,17
4	1	1	1	1	1	1	100
5	1	1,078	0	0	1,162	0	100
6	1	-1,078	0	0	1,162	0	39,13
7	1	0	1,078	0	0	1,162	100
8	1	0	-1,078	0	0	1,162	45,65
9	1	0	0	0	0	0	96,96
10	1	0	0	0	0	0	98,70

Đổi biến: $x'_1 = x_1^2 - 1/N(2k + 2\alpha^2) \Rightarrow x'_1 = x_1^2 - 0,632$

$x'_2 = x_2^2 - 1/N(2k + 2\alpha^2) \Rightarrow x'_2 = x_2^2 - 0,632$

Bảng 5. Ma trận trực giao cấp II sau khi đổi biến

STN	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x' ₁	x' ₂	y (%)
1	1	-1	-1	1	0,368	0,368	26,09
2	1	1	-1	-1	0,368	0,368	100
3	1	-1	1	-1	0,368	0,368	52,17
4	1	1	1	1	0,368	0,368	100
5	1	1,078	0	0	0,530	-0,632	100
6	1	-1,078	0	0	0,530	-0,632	39,13
7	1	0	1,078	0	-0,632	0,530	100
8	1	0	-1,078	0	-0,632	0,530	45,65
9	1	0	0	0	-0,632	-0,632	96,96
10	1	0	0	0	-0,632	-0,632	98,70

Trong đó:

- x₁ : biến mã của nhiệt độ.
- x₂ : biến mã của thời gian.
- y : hiệu suất diệt khuẩn Salmonella.

Kết quả nghiên cứu KHCVN

- Thí nghiệm 9 và 10 là 2 thí nghiệm ở tâm phương án.

Từ kết quả ở Bảng 5 nhận thấy, mỗi một tổ hợp thí nghiệm đều ảnh hưởng đến hiệu suất diệt khuẩn. Sự biến thiên về nhiệt độ và thời gian sẽ dẫn đến những thay đổi về khả năng tiêu diệt vi khuẩn Salmonella. Từ kết quả đó, chúng tôi xây dựng hàm mục tiêu y để biểu diễn quan hệ của nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất diệt khuẩn.

3.2.2. Xây dựng mô tả toán học cho hàm mục tiêu diệt khuẩn Salmonella

a. Chọn mô tả toán học

$$\bar{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Đổi biến:

$$x'_1 = x_1^2 - 1/N(2k + 2\alpha^2) \Rightarrow x'_1 = x_1^2 - 0,632$$

$$x'_2 = x_2^2 - 1/N(2k + 2\alpha^2) \Rightarrow x'_2 = x_2^2 - 0,632$$

Phương trình hồi qui đổi biến có dạng:

$$\bar{y}' = b'_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b'_{11}x'_1 + b'_{22}x'_2$$

b. Xác định hệ số b trong phương trình

$$b'_0 = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^N y_u x_{0u} = 75,870$$

$$b_1 = \frac{\sum_{u=1}^N y_u x_{1u}}{\sum_{u=1}^N x_{1u}^2} = 29,645$$

$$b_2 = \frac{\sum_{u=1}^N y_u x_{2u}}{\sum_{u=1}^N x_{2u}^2} = 13,398$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{u=1}^N y_u x_{1u} x_{2u}}{\sum_{u=1}^N (x_{1u} x_{2u})^2} = -6,522$$

$$b'_{11} = \frac{\sum_{u=1}^N y_u x'_{1u}}{\sum_{u=1}^N (x'_{1u})^2} = -14,649$$

$$b'_{22} = \frac{\sum_{u=1}^N y_u x'_{2u}}{\sum_{u=1}^N (x'_{2u})^2} = -11,847$$

c. Kiểm tra ý nghĩa của các hệ số b

Để kiểm tra mức ý nghĩa của các hệ số trong phương trình hồi qui sử dụng chuẩn Student. Hệ số có nghĩa nếu: $t_j \geq t_{(p,f)}$

Trong đó

t_j : chuẩn Student tính toán tương ứng với hệ số thứ j

b_j : là hệ số trong phương trình hồi qui

So sánh t_j với $t_{(p,f)}$

- $t_{(p,f)}$ là chuẩn Student tra bảng ứng với $p = 0,05$ và bậc tự do $f = n_0 - 1 = 1$

- S_{b_j} là độ lệch chuẩn của các chuẩn số b_j , S_{b_j} được xác định như sau:

$$S_{th}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (y_i^o - \bar{y}^o)^2 = 1,512$$

$$S_{b'_0} = \frac{S_{th}}{\sqrt{N}} = 0,389$$

$$S_{b_1} = S_{b_2} = \frac{S_{th}}{\sqrt{2k+2\alpha^2}} = 0,489$$

$$S_{b_{12}} = \frac{S_{th}}{\sqrt{2k}} = 0,615$$

$$S_{b'_{11}} = S_{b'_{22}} = \frac{S_{th}}{\sqrt{2k(1-\bar{x}_j^2)^2 + 2(\alpha^2 - \bar{x}_j^2)^2 + (2k-2+n_o)(\bar{x}_j^2)^2}} = 0,748$$

Xác định phương sai tái hiện sử dụng kết quả của 2 thí nghiệm tại tâm (9,10) trong bảng trên:

$$y_1^o = 96,96 ; y_2^o = 98,70$$

Hiệu suất diệt khuẩn trung bình ở tâm là:

$$\bar{y}^o = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 y_i^o = 97,83$$

Phương sai tái hiện S_{th}^2 là:

Chuẩn student (t_{tn}) tương ứng với mỗi hệ số được tính theo công thức $t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$ và có giá trị như sau:

$$t_{b'_0} = 195,039$$

$$t_{b_1} = 60,623$$

$$t_{b_2} = 27,399$$

$$t_{b_{12}} = 10,605$$

$$t_{b'_{11}} = 19,584$$

$$t_{b'_{22}} = 15,838$$

- Tra bảng: $t_{(p,f)} = t_{(0,05;1)} = 12,71$

- So sánh t_{tn} và t_b ta có $t_{b_{12}} < t_{(p,f)}$ nên hệ số b_{12} bị loại khỏi phương trình hồi qui.

Vậy phương trình hồi qui có dạng:

$$\bar{y}' = 75,870 + 29,645x_1 + 13,398x_2 - 14,649x_1^2 - 11,847x_2^2 \quad (1)$$

Để đổi biến trở lại ta thay: $x'_1 = x_{12} - 0,632$, $x'_2 = x_2^2 - 0,632$ vào phương trình (1):

$$\bar{y} = 92,615 + 29,645x_1 + 13,398x_2 - 14,649x_1^2 - 11,847x_2^2 \quad (2)$$

d. Kiểm định sự phù hợp của phương trình trên với thực nghiệm

Sự tương thích của phương trình với thực nghiệm được kiểm định theo tiêu chuẩn Fisher (F).

$$\text{Có: } S_{tt}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \tilde{y}_u)^2}{N-L} = 258,735$$

$$\text{Nên: } F_{tn} = \frac{S_{tt}^2}{S_{th}^2} = 171,121$$

$F_{(p,f_1,f_2)}$: Tra bảng của chuẩn số Fisher ứng với độ tin cậy $p=0,05$, $f_1=5$ (bậc tự do của phương sai dư), $f_2=1$ (bậc tự do để tính phương sai tái hiện). Tra bảng ta được $F_{(0,05;5;1)} = 215,7$

So sánh $F_{tn} < F_{(0,05;5;1)}$ cho thấy phương trình hồi qui phù hợp với mô hình thực nghiệm.

Từ (2), sử dụng công cụ Solver-Ms.Excel để xác định giá trị tối ưu của phương trình hồi qui và sử dụng phần mềm Statistica để vẽ đồ thị về sự ảnh hưởng của các yếu tố trong phương pháp nhiệt đến hiệu suất diệt khuẩn Salmonella.

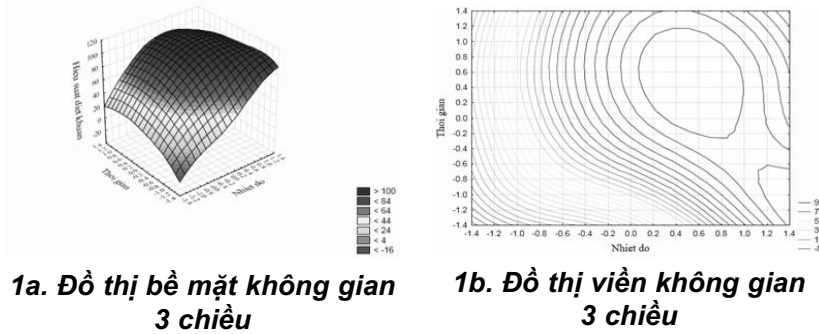
- Giá trị tối ưu tìm được $x_1 = 0,23$ và $x_2 = 0,11$

- Đổi biến mã các giá trị tính được, giá trị tối ưu thực nghiệm tìm được là: $X_1 = 57,13^\circ\text{C}$ và $X_2 = 46,53$ phút.

3.2.3. Bàn luận

Từ phương trình hồi qui (2) cho thấy, trong phạm vi nghiên cứu quy hoạch thực nghiệm, nhiệt độ là yếu tố tác động lớn nhất đến quá trình loại bỏ vi khuẩn Salmonella và theo chiều tăng dần so với mức cơ sở, yếu tố còn lại là thời gian có mức ảnh hưởng thấp hơn và dẫn đến xuất hiện hiệu suất diệt khuẩn tối ưu ứng với các giá trị $x_1 = 0,23$ và $x_2 = 0,11$. Thay giá trị tối ưu vào phương trình hồi qui (2) ta được hiệu suất diệt khuẩn Salmonella là 99,99%, tương ứng 4 đơn vị log.

Kết quả nghiên cứu KHCVN



1a. Đồ thị bề mặt không gian 3 chiều

1b. Đồ thị viền không gian 3 chiều

Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất diệt khuẩn *Salmonella*

Từ kết quả trên, giá trị tối ưu được chọn (làm tròn) theo phương pháp nhiệt là nhiệt độ 58°C với thời gian lưu nhiệt là 47 phút.

3.3. Kiểm chứng giá trị tối ưu tìm được

Sau khi tìm được giá trị tối ưu, kiểm chứng hiệu suất diệt khuẩn *Salmonella* với giá trị nhiệt độ là 58°C trong thời gian 47 phút.

Nhận xét: Từ kết quả bảng trên, với nhiệt độ 58°C trong thời gian 47 phút thì diệt khuẩn hoàn toàn vi khuẩn *Salmonella* trong mẫu nước thải biogas.

Bảng 6. Kết quả kiểm chứng giá trị tối ưu

Stt	Chỉ tiêu	Đvt	Kết quả NT _{TU}	Ghi chú
1	Salmonella	CFU/100ml	Âm tính	

4. KẾT LUẬN

Đã ứng dụng qui hoạch thực nghiệm vào trong nghiên cứu, giá trị tối ưu tìm được phù hợp với điều kiện thực tế ứng với hiệu suất diệt khuẩn 100% là nhiệt độ 58°C trong thời gian 47 phút.

Kết quả của bài báo là một phần nội dung nghiên cứu của chúng tôi về tối ưu hóa diệt khuẩn *Salmonella* trong nước thải sau hầm biogas làm phân bón dạng lỏng cho cây trồng. Trên đối tượng cây trồng (rau muống), chúng tôi đã thực hiện việc bón thúc bằng nước thải sau biogas (đã qua xử lý) và bón thúc bằng phân hữu cơ vi sinh ở ngoài thực nghiệm, kết quả sau 20 ngày, rau muống ở 2 lô thử nghiệm có sự sinh trưởng và phát triển tương đồng nhau. Những nội dung, kết quả nghiên cứu của bài báo này là những bước đầu tiên về ứng dụng nước thải sau hầm biogas làm phân bón dạng lỏng trên cây trồng và lần đầu tiên được công bố ở Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Báo cáo ngành thức ăn chăn nuôi Q2/2016, Virac JSC.

[2] Bộ Nông nghiệp và phát triển nông thôn (2010), Thông tư số 36/2010/TT-BNNPTNT ngày 24/6/2010 về việc ban hành Quy định sản xuất, kinh doanh và sử dụng phân bón.

[3] Bùi Hữu Đoàn (2011), Quản lý chất thải chăn nuôi, Nhà Xuất bản Nông nghiệp Hà Nội.

[4] Bùi Minh Trí (2005), Xác suất thống kê và qui hoạch thực nghiệm, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.

[5] Lê Trình (1997), Quan trắc và kiểm soát ô nhiễm môi trường nước, Nhà xuất bản Khoa học công nghệ.

[6] Lê Xuân Phương (2001), Vi sinh vật công nghiệp, Nhà Xuất bản Xây dựng Hà Nội.

[7] Nguyễn Thị Hồng, Phạm Khắc Liệu (2012), Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải chăn nuôi lợn bằng hầm biogas quy mô hộ gia đình ở Thừa Thiên Huế, Tạp chí khoa học, Đại học Huế, tập 73, số 4.

[8] Burge WD, Cramer WN, Epstein E. (1978), Destruction of pathogens in sewage sludge by composting. Trans. ASAE 21: 510-514.

[9] Isabel Rodríguez Amado, Jose Antonio Vázquez, Pau blo Fucinno, Optimization of Antimicrobial Combined Effect of Organic Acids and Temperature on Foodborne Salmonella and Escherichia coli in Cattle Feed by Response Surface Methodology. DOI:10.1089/fpd.2013.1559

NGHIÊN CỨU BỔ SUNG, HOÀN THIỆN HỆ THỐNG ĐÁNH GIÁ HỢP CHUẨN MỘT SỐ BỘ LỌC CỦA MẶT NẠ, BÁN MẶT NẠ PHÒNG ĐỘC

ThS. Nguyễn Thị Thúy Hằng và CS

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

TÓM TẮT

Việc kiểm tra, đánh giá khả năng lọc hơi khí độc của phương tiện bảo vệ cơ quan hô hấp (PTBVCQHH) đã được Viện KH An toàn và Vệ sinh lao động nghiên cứu trong nhiều năm qua. Hệ thống thiết bị đánh giá chất lượng bộ lọc của mặt nạ, bán mặt nạ phòng độc của Viện hiện nay vẫn đang hoạt động, tuy nhiên chưa thể đáp ứng đánh giá Hợp quy theo QCVN 10:2012/BLĐTBXH. Sau hai năm thực hiện và nghiên cứu nhiệm vụ đã thiết kế chế tạo bổ sung, hoàn thiện, chạy thử và hiệu chuẩn toàn bộ hệ thống thiết bị, đồng thời thử nghiệm độ lặp lại để đánh giá độ tin cậy của hệ thống thiết bị đảm bảo đủ điều kiện đánh giá chất lượng một số loại bộ lọc hơi khí độc. Bên cạnh đó nhiệm vụ đã xây dựng bộ tài liệu hướng dẫn quy trình thử nghiệm và chuyển hồ sơ đăng ký công nhận Phòng thử nghiệm tới Văn phòng công nhận chất lượng BOA.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Để đảm bảo sức khỏe và an toàn cho người lao động làm việc trong các môi trường nhiễm bẩn các loại hơi khí độc thì việc trang bị các PTBVCQHH lọc hơi khí độc là rất cần thiết. Năm 2012, Cục An toàn Lao động đã ban hành Quy chuẩn quốc gia QCVN 10: 2012/BLĐTBXH về an toàn lao động với bộ lọc dùng trong mặt nạ và bán mặt nạ phòng độc. Quy chuẩn này quy định các yêu cầu an toàn đối với các bộ lọc dùng trong các mặt nạ và bán mặt nạ phòng độc được áp dụng theo Tiêu chuẩn Châu Âu EN 14387:

2004. Với những bộ lọc sử dụng để đề phòng khí CO, các quy định về an toàn được áp dụng theo Tiêu chuẩn Châu Âu EN 404: 2005.

Tại Việt Nam, việc kiểm tra, đánh giá khả năng lọc hơi, khí độc của PTBVCQHH đã được Viện KH An toàn và Vệ sinh lao động nghiên cứu trong nhiều năm qua. Hệ thống thiết bị đánh giá chất lượng bộ lọc hơi khí độc của PTBVCQHH của Viện hiện nay vẫn đang hoạt động, tuy nhiên chưa thể đáp ứng đánh giá Hợp quy theo QCVN 10:2012/BLĐTBXH. Vì vậy, nhiệm vụ "Nghiên cứu bổ sung, hoàn thiện hệ thống đánh giá

hợp chuẩn một số bộ lọc của mặt nạ, bán mặt nạ phòng độc" được triển khai nhằm đáp ứng với yêu cầu xây dựng phòng thử nghiệm hợp chuẩn, hợp quy.

II. CẤU TẠO VỀ PTBVCQHH LỌC HƠI KHÍ ĐỘC

PTBVCQHH lọc hơi khí độc thường có cấu tạo gồm hai phần chính:

- Phần mặt: Phần này có nhiều kiểu dáng tùy theo mỗi nước và mỗi hãng sản xuất song đều có chung cấu trúc là phần bao che có chu vi bao lấy miệng và mũi người sử dụng (bán mặt nạ) hoặc chu vi bao

Kết quả nghiên cứu KHCN

lấy cả miệng, mũi, mặt và mắt người sử dụng (mặt nạ), trên đó bố trí bộ lọc và các van thở vào và thở ra (van một chiều). Khí thở vào đi qua bộ lọc để loại bỏ các chất nhiễm bẩn trong khí thở trước khi qua van thở vào, còn khí thở ra được hướng trực tiếp qua van thở ra.

• Phần bộ lọc: Phần này bao gồm vỏ hộp lọc, thân hộp lọc và vật liệu lọc, giữa các bộ phận bên trong hộp lọc còn có các gioăng đệm để tăng độ kín khít của bộ lọc. Hiệu quả lọc hơi khí độc phụ thuộc chính vào vật liệu lọc và cấu tạo các tấm lọc nhằm tăng hiệu quả lọc nhờ

tăng diện tích bề mặt lọc và làm giảm trở lực hô hấp.

III. TIÊU CHUẨN EN 14387:2004

Tiêu chuẩn Châu Âu EN 14387:2004 quy định phân loại bộ lọc hơi khí độc gồm 06 loại A, B, E, K, AX, SX theo khả năng lọc được loại khí độc và nồng độ hơi khí độc, trong đó:

- A: bộ lọc khí và hơi hữu cơ có điểm sôi > 65°C
- B: bộ lọc khí và hơi vô cơ
- E: bộ lọc khí, hơi axit và SO₂
- K: bộ lọc khí NH₃ và các amoni hữu cơ
- AX: bộ lọc khí và hơi hữu cơ có điểm sôi ≤ 65°C;
- SX: bộ lọc các khí và hơi đặc biệt

Đối với 04 bộ lọc A, B, E, K được phân chia thành ba loại:

Loại 1: Sử dụng tại môi trường lao động ô nhiễm hơi khí độc nồng độ thấp (nồng độ khí thử nghiệm là 1.000ppm, thường có dung tích



Hình 1. Một số loại bộ lọc hơi, khí độc điển hình

là 20cm³ đeo sát miệng)

Loại 2: Sử dụng tại môi trường lao động ô nhiễm hơi khí độc nồng độ trung bình (nồng độ khí thử nghiệm là 5.000ppm, thường có dung tích là 50cm³ đeo dưới cằm)

Loại 3: Sử dụng tại môi trường lao động ô nhiễm hơi khí độc nồng độ cao (nồng độ khí thử nghiệm là 8.000ppm và 10.000ppm, thường có dung tích là 1.000cm³ đeo bên hông)

Ngoài ra, nếu bộ lọc là loại kết hợp lọc bụi thì phải thỏa mãn các yêu cầu an toàn theo tiêu chuẩn EN 143:2000. Đối với bộ lọc khí đặc biệt ký hiệu

AX và SX, TC EN 14387:2004 không quy định phân loại.

3.1. Chỉ tiêu chất lượng và quy trình đánh giá bộ lọc hơi khí độc theo EN 14387:2004

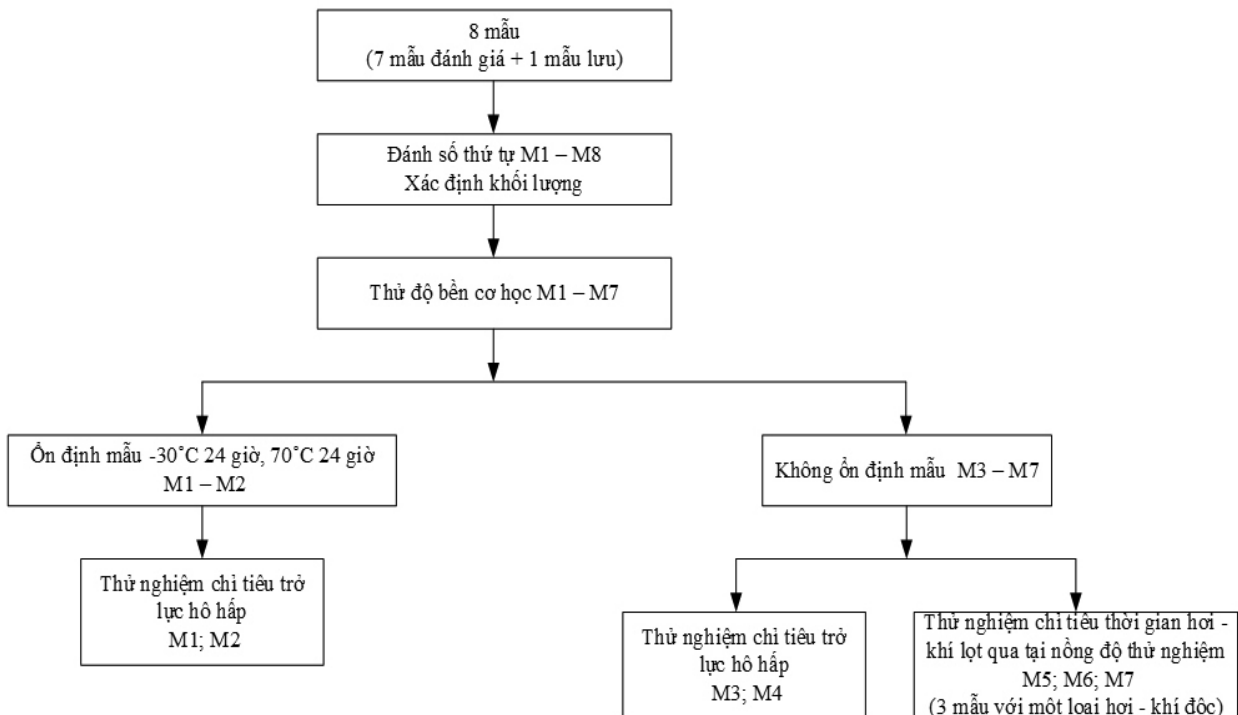
Tiêu chuẩn EN 14387:2004 quy định việc đánh giá chất lượng bộ lọc hơi khí độc (gồm có hộp lọc độc trong các bộ bán mặt nạ hoặc mặt nạ lọc hơi khí độc, lọc kết hợp hơi khí độc và bụi) bao gồm các chỉ tiêu sau đây:

- Chỉ tiêu thời gian khí lọt qua.
- Trở lực hô hấp.
- Khối lượng.
- Đối với loại bộ lọc kết hợp

hơi khí độc và bụi, tiêu chuẩn EN 14387:2004 quy định những chỉ tiêu liên quan đến bụi là: độ lọt qua muối NaCl, độ lọt qua sương dầu parafin, trở lực hô hấp của bộ lọc trước và sau khi bịt kín bằng Dolomite đánh giá theo Tiêu chuẩn EN 143:2000.

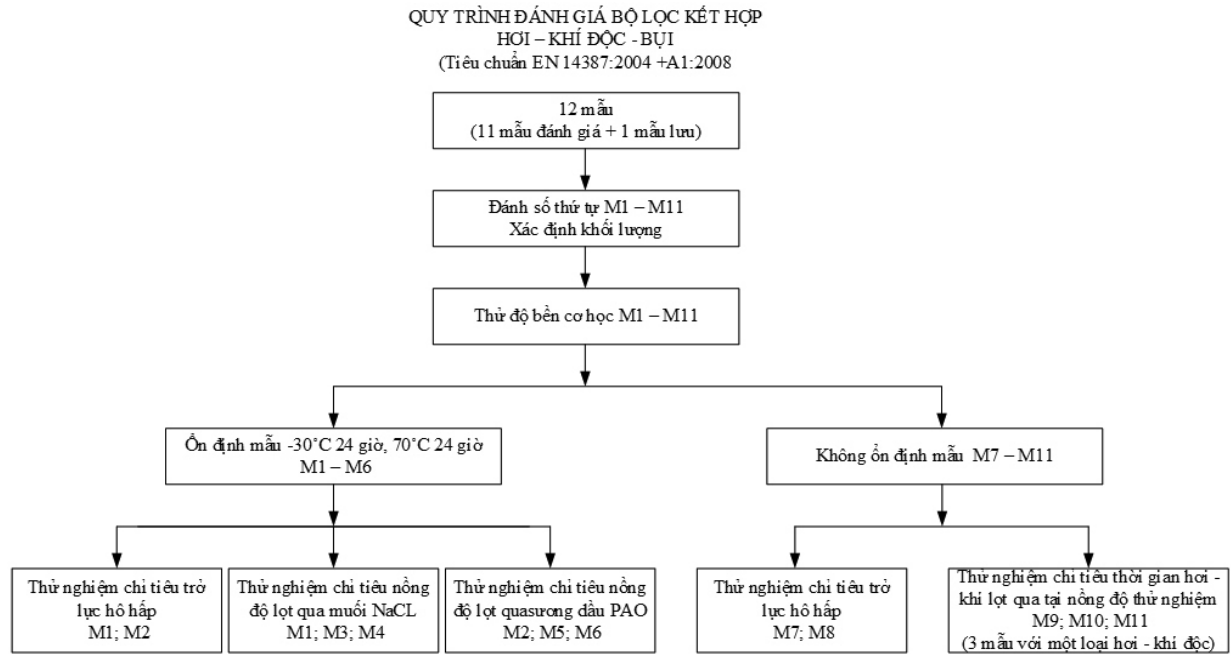
Ngoài ra, theo quy định trong tiêu chuẩn EN 14387:2004, trước khi tiến hành thử nghiệm đánh giá, bộ lọc hơi khí độc phải trải qua quá trình ổn định mẫu với điều kiện nhiệt độ, độ ẩm theo thời gian quy định, sau đó thực hiện thử độ bền cơ học của bộ lọc.

QUY TRÌNH ĐÁNH GIÁ BỘ LỌC HƠI - KHÍ ĐỘC (Tiêu chuẩn EN 14387:2004 +A1:2008)

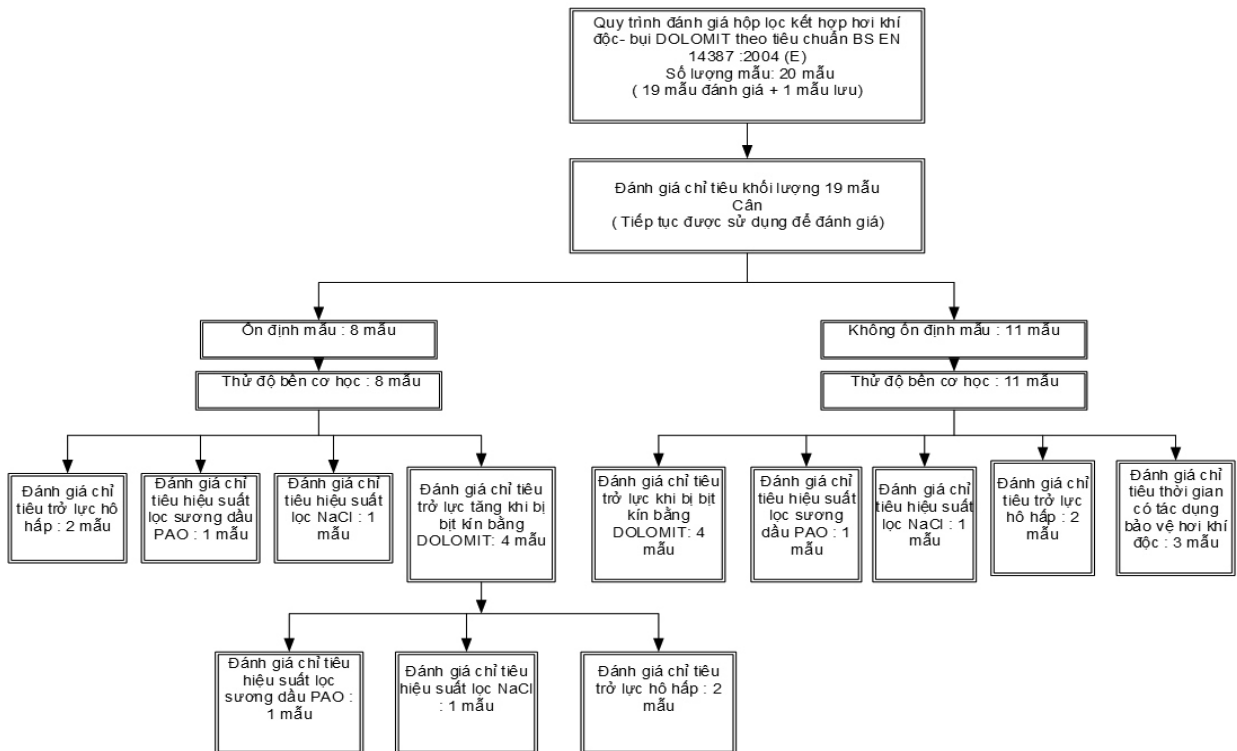


Hình 2. Quy trình đánh giá Bộ lọc hơi khí độc theo Tiêu chuẩn EN 14387:2000.

Kết quả nghiên cứu KHCN



Hình 3. Quy trình đánh giá Bộ lọc kết hợp hơi khí độc và bụi theo Tiêu chuẩn EN 14387:2000



Hình 4. Quy trình đánh giá Bộ lọc kết hợp hơi khí độc và bụi Dolomite theo Tiêu chuẩn EN 14387:2000

3.2. Các điều kiện và yêu cầu thử nghiệm theo EN 14387:2004

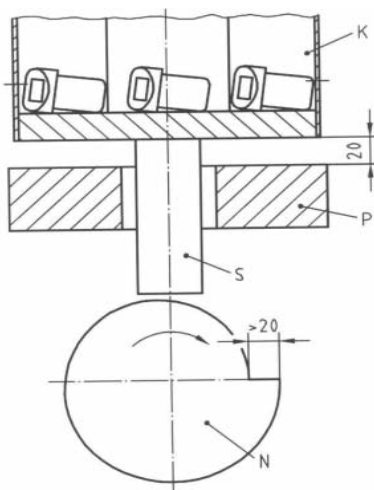
* Điều kiện ổn định mẫu thử nghiệm được quy định nghiêm ngặt như sau:

- Đặt ở nhiệt độ $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ở không khí khô trong 24h.
- Đặt ở nhiệt độ $-30 \pm 3^{\circ}\text{C}$ trong 24h.

* Việc thử nghiệm độ bền cơ học được tiến hành như sau:

Sơ đồ thiết bị thử độ bền cơ học được mô tả trong Hình 5. Thiết bị bao gồm phần thân bằng thép (K) được đặt trên một pit tông chuyển động thẳng đứng (S), có khả năng nâng lên 20mm bằng một cam quay (N) và hạ xuống mặt thép (P) khi trục cam quay. Khối lượng của thân thép (K) phải $\geq 10\text{kg}$.

• Trọng lượng của mặt thép P phải lớn hơn ít nhất 10 lần trọng lượng của thân thép K.



Hình 5. Sơ đồ thiết bị thử độ bền cơ học của bộ lọc

• Các bộ lọc được đặt vào trong thân K sao cho không chạm vào nhau trong khi thử nghiệm, cho phép chuyển động ngang 6mm và chuyển động đứng tự do.

• Thiết bị thử nghiệm độ bền cơ học hoạt động với tốc độ 100 vòng/phút trong thời gian 20 phút với tổng số lần quay là 2.000 vòng. Bộ lọc được thử nghiệm trong điều kiện bao gói đóng kín như khi được gửi đến đánh giá.

3.3. Chỉ tiêu trở lực hô hấp của bộ lọc

Thử nghiệm được tiến hành ở 2 tốc độ dòng khí là 30 L/phút và 95 L/phút tại nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển và độ ẩm không gây xuất hiện ngưng tụ.

Đối với chỉ tiêu trở lực hô hấp của bộ lọc, tiêu chuẩn EN 14387:2004 yêu cầu đối với từng loại bộ lọc tại 02 tốc độ dòng khí như trong Bảng 1.

3.4. Chỉ tiêu thời gian khí lọt qua ở nồng độ thử nghiệm

Đối với chỉ tiêu thời gian khí

lọt qua ở nồng độ thử nghiệm, tiêu chuẩn EN 14387:2004 cho phép có thể tiến hành theo phương pháp bất kỳ để tạo được nồng độ khí thử nghiệm đầu vào theo yêu cầu trong Bảng 2 (đối với hộp lọc loại A, B, E, K). Tuy nhiên, các phương pháp này phải đảm bảo giới hạn sau:

- Nồng độ đầu vào: $\pm 10\%$ giá trị nồng độ khí thử nghiệm.
- Nồng độ đầu ra: $\pm 20\%$ giá trị nồng độ khí lọt qua cho phép.

Thời gian khí lọt qua ở nồng độ thử nghiệm được xác định tại lưu lượng dòng 30 L/phút ($\pm 3\%$), nhiệt độ $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$, độ ẩm tương đối RH $(70 \pm 5)\%$.

Có thể thấy rằng, tiêu chuẩn EN 14387:2004 mặc dù không quy định cụ thể các hệ thống thiết bị đánh giá chất lượng bộ lọc hơi khí độc nhưng lại yêu cầu đảm bảo nghiêm ngặt về các điều kiện thử nghiệm, giúp đánh giá chính xác chất lượng của bộ lọc hơi khí độc, nhằm đảm bảo an toàn cho NLĐ sử dụng các PTBVCQHH loại này.

Bảng 1. Trở lực hô hấp của bộ lọc hơi khí độc theo tiêu chuẩn EN 14387:2004

Loại bộ lọc hơi khí độc	Trở lực hô hấp (mbar)	
	Tại lưu lượng 30 L/phút	Tại lưu lượng 95 L/phút
Loại bộ lọc A,B,E,K		
1	$\leq 1,0$	$\leq 4,0$
2	$\leq 1,4$	$\leq 5,6$
3	$\leq 1,6$	$\leq 6,4$
Loại bộ lọc AX	$\leq 1,4$	$\leq 5,6$
Loại bộ lọc SX	$\leq 1,4$	$\leq 5,6$

Kết quả nghiên cứu KHCN

Bảng 2. Các loại khí thử và điều kiện thử nghiệm bộ lọc độc loại A,B,E,K

Phân loại bộ lọc	Khí thử	Thời gian khí lọt qua ở nồng độ thử nghiệm (phút)	Nồng độ khí thử nghiệm			Nồng độ lọt qua cho phép
			% thể tích	mg/l	ppm	
A1	Cyclohexan (C ₆ H ₁₂)	≥ 70	0,1	3,5	1.000	10
B1	Clo (Cl ₂)	≥ 20	0,1	3,0	1.000	0,5
	Hydro sunphua (H ₂ S)	≥ 40	0,1	1,4	1.000	10
	Hydro xyanua (HCN)	≥ 25	0,1	1,1	1.000	10
E1	Sunphua dioxit (SO ₂)	≥ 20	0,1	2,7	1.000	5
K1	Amoniăc(NH ₃)	≥ 50	0,1	0,7	1.000	25
A2	Cyclohexan (C ₆ H ₁₂)	≥ 35	0,5	17,5	5.000	10
B2	Clo (Cl ₂)	≥ 20	0,5	15,0	5.000	0,5
	Hydro sunphua (H ₂ S)	≥ 40	0,5	7,1	5.000	10
	Hydro xyanua (HCN)	≥ 25	0,5	5,6	5.000	10
E2	Sunphua dioxit (SO ₂)	≥ 20	0,5	13,3	5.000	5
K2	Amoniăc(NH ₃)	≥ 40	0,5	3,5	5.000	25
A3	Cyclohexan (C ₆ H ₁₂)	≥ 65	0,8	28,0	8.000	10
B3	Clo (Cl ₂)	≥ 30	1,0	30,0	10.000	0,5
	Hydro sunphua (H ₂ S)	≥ 60	1,0	14,2	10.000	10
	Hydro xyanua (HCN)	≥ 35	1,0	11,2	10.000	10
E3	Sulfua dioxit (SO ₂)	≥ 30	1,0	26,6	10.000	5
K3	Amoniăc(NH ₃)	≥ 60	1,0	7,0	10.000	25

IV. MỤC TIÊU CHÍNH VÀ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐẠT ĐƯỢC CỦA NHIỆM VỤ

Hoàn thiện được hệ thống thiết bị thử nghiệm để đánh giá hợp chuẩn bộ lọc loại 1 và loại 2 của PTBVCQHH theo tiêu chuẩn EN 14387:2004 đối với các chỉ tiêu thời gian hơi cyclohexan (C₆H₁₂) lọt qua; thời gian khí amoniăc (NH₃) lọt qua và thời gian khí hydro sunphua (H₂S) lọt qua phù hợp các yêu cầu của ISO 17025, đáp ứng được yêu cầu trong việc đánh giá chất lượng bộ lọc hơi khí

độc trong các PTBVCQHH theo QCVN 10: 2012/BLĐTBXH.

Để hệ thống thiết bị của phòng thí nghiệm phương tiện bảo vệ cá nhân (PTBVCCN) đạt chuẩn hợp quy trong đánh giá chất lượng bộ lọc hơi khí độc, nhóm thực hiện đề tài đã xây dựng và lắp ráp 02 cụm thiết bị (xem Bảng 3).

Dựa vào 02 cụm thiết bị thử nghiệm và cơ sở khoa học của QCVN 10:2012/BLĐTBXH (EN 14387:2004), nhóm thực hiện đã xây dựng và hoàn thiện quy

trình đánh giá chuẩn bộ lọc hơi hữu cơ, H₂S và NH₃ loại 1,2.

- Quy trình thử nghiệm chất lượng của bộ lọc hơi hữu cơ loại 1 và loại 2 theo tiêu chuẩn EN 14387-2004.

- Quy trình thử nghiệm chất lượng của bộ lọc khí H₂S loại 1 và loại 2 theo tiêu chuẩn EN 14387-2004.

- Quy trình thử nghiệm chất lượng của bộ lọc khí NH₃ loại 1 và loại 2 theo tiêu chuẩn EN 14387-2004.

Bảng 3. Cụm thiết bị thử nghiệm

TT	Thiết bị	Đã thực hiện	Kết quả đạt được
1	Cụm thiết bị thử nghiệm chỉ tiêu thời gian hơi cyclohexan lọt qua tại nồng độ thử nghiệm đối với bộ lọc loại 1 và loại 2	<ul style="list-style-type: none"> - Thiết kế, chế tạo mới buồng trộn khí thử nghiệm - Thiết kế, chế tạo mới buồng đánh giá bộ lọc loại 1 và loại 2, chế tạo mới các bộ gá mẫu thử nghiệm (buồng đánh giá và bộ gá mẫu được sử dụng chung cho thử nghiệm chỉ tiêu trở lực hô hấp của bộ lọc). 	Thiết bị hoạt động ổn định, các chỉ tiêu kỹ thuật đạt được yêu cầu của tiêu chuẩn EN 14387:2004
2	Cụm thiết bị thử nghiệm chỉ tiêu thời gian hơi khí H₂S và NH₃ lọt qua tại nồng độ thử nghiệm đối với bộ lọc loại 1 và loại 2	<ul style="list-style-type: none"> - Thiết kế, chế tạo mới buồng trộn khí thử nghiệm - Thiết kế, chế tạo mới buồng đánh giá bộ lọc loại 1 và loại 2, chế tạo mới các bộ gá mẫu thử nghiệm (buồng đánh giá và bộ gá mẫu được sử dụng chung cho thử nghiệm chỉ tiêu trở lực hô hấp của bộ lọc). - Mua Chai khí H₂S kèm theo các van và đồng hồ đo áp suất. - Chai khí NH₃ kèm theo các van và đồng hồ đo áp suất. - Thiết bị cầm tay xác định khí H₂S - Thiết bị cầm tay xác định khí NH₃ - Mua bộ sung lưu tốc kế, các phụ kiện kèm theo 	Thiết bị hoạt động ổn định, các chỉ tiêu kỹ thuật đạt được yêu cầu của tiêu chuẩn EN 14387:2004

V. KẾT LUẬN

Sau 02 năm thực hiện nhiệm vụ, nhóm nghiên cứu đã:

- Xây dựng 02 cụm thiết bị đánh giá chỉ tiêu thời gian khí lọt qua đối với bộ lọc hơi hữu cơ, khí H₂S và khí NH₃.

- Nhiệm vụ đã xây dựng và hoàn thiện quy trình thử nghiệm chất lượng bộ lọc hơi hữu cơ, H₂S, NH₃ loại 1 và loại 2 (03 quy trình) theo tiêu chuẩn EN 14387:2004.

- Các cụm thiết bị đã được chạy thử, kiểm tra độ ổn định và độ tin cậy của toàn bộ hệ thống thiết bị với kết quả là các hệ thống thiết bị thử nghiệm vận hành ổn định theo tiêu chuẩn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. BS EN 14387:2004, *Respiratory protective devices. Gas filter(s) and combined filter(s).. Requirements, testing, marking*. ISBN: 0580433749, British-Adopted European Standard.

[2]. NIOSH 42 CFR 84 (Part 84 of Title 42 of the Code of Federal Regulations), *Approval of respiratory protective devices*, National Institute for Occupational Safety and Health, USA.

[3]. TS. Đặng Quốc Nam (2009), *Nghiên cứu, thiết kế, chế tạo thiết bị cấp khí độc có khả năng chống ăn mòn và ổn định trong các hệ thống thử nghiệm*, Đề tài mã số 207/05/TLĐ, Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động.

[4]. CN. Nguyễn Khánh Huyền

(2009), *Xây dựng quy trình xác định nồng độ thấp của các hơi hữu cơ Cyclohexan và Benzen bằng phương pháp sắc ký khí, ứng dụng cho hệ thống đánh giá phương tiện bảo vệ cơ quan hô hấp*, Nhiệm vụ mã số 209/03/NV-VBH, Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động.

[5]. ThS. Nguyễn Khánh Huyền (2015), *Nghiên cứu bổ sung và hoàn thiện hệ thống thiết bị đánh giá chứng nhận hợp quy bộ lọc bụi của PTBVCQHH tại phòng thí nghiệm PTBVCQHH*, Nhiệm vụ mã số: 214/08/TLĐ, Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động.

[6]. QCVN 10:2012/BLĐTBXH (2012), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về an toàn lao động đối với bộ lọc dùng trong mặt nạ và bán mặt nạ phòng độc*, Bộ Lao động - Thương binh & Xã hội.

ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ SULFUA VÀ CROM TRONG NƯỚC THẢI THUỘC DA BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Trần Thị Thu Hiền¹, Nguyễn Việt Hùng², Trần Đức Thảo³

1. Khoa Hoá, ĐH Quy Nhơn

2. UBND Thị xã Phúc Yên, Tỉnh Vĩnh Phúc

3. Khoa CNSH & KTMT, ĐH Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

MỞ ĐẦU

Nước thải từ quá trình thuộc da có độ màu cao, hàm lượng chất rắn lơ lửng (SS) và tổng chất rắn (TS) lớn, hàm lượng các chất hữu cơ cao. Thời gian xả nước thải giữa các công đoạn liên tiếp nhau thường rất dài (12-24 giờ). Ngoài ra hàm lượng sulfua (công đoạn tẩy lông) và Crom (III) (công đoạn thuộc Crom) trong dòng thải hỗn hợp thường cao hơn nhiều lần ngưỡng giới hạn để có thể sử dụng phương pháp sinh học để xử lý nước thải. Do đó áp dụng phương pháp hóa học để khử sulfua có trong nước thải của công đoạn tẩy lông ngâm vôi và Crom có trong nước thải từ công đoạn thuộc Crom được xem là phương pháp xử lý tối ưu.

Đối với khử sulfua thì nhiều chuyên gia trong ngành đã đánh giá phương pháp oxy hóa dùng oxy không khí có sử dụng xúc tác là phương pháp đơn giản, hiệu quả và chi phí thấp nhất. Sau đó là phương pháp

đông keo tụ với phèn sắt. Cụ thể vào năm 1991, Mesdaghinia A. R. và Yousefi Z. (Iran) đã nghiên cứu sử dụng oxy trong không khí để oxy hóa sulfua trong nước thải thuộc da với xúc tác $MnSO_4$ và $NiSO_4$ [5]. Phương pháp này đã được Hiệp hội Nghiên cứu công nghiệp da thuộc Vương quốc Anh (British Leather Manufacturer Research Association) áp dụng trong xử lý nước thải thuộc da.

Còn để xử lý lượng Crom trong nước thải thuộc Crom thì phần lớn các nghiên cứu đều thực hiện theo hướng kết tủa Crom ở dạng hydroxyt $[Cr(OH)_3]$ để thu hồi tái sử dụng. Các hóa chất được sử dụng để kết tủa Crom gồm: NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, MgO. Năm 2001, tác giả Belezza V. M. (Bồ Đào Nha) đã nghiên cứu động học của quá trình khử Crom trong nước thải thuộc da bằng bùn thải của quá trình sản xuất acetylen (gọi tắt là bùn

acetylen) [2]. Về bản chất, quá trình này là quá trình kết tủa Crom(III) hydroxyt bằng $Ca(OH)_2$.

Để có thể đánh giá được hiệu quả khử sulfua và crom trong nước thải thuộc da bằng các phương pháp hóa học nhóm nghiên cứu đã tiến hành các thí nghiệm để đánh giá, kiểm chứng và lựa chọn những điều kiện thích hợp nhất để có thể áp dụng được trong xử lý nước thải thuộc da ở Việt Nam.

1. THỰC NGHIỆM

1.1. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải của quá trình thuộc da được lấy từ Xưởng thực nghiệm thuộc da – Viện Nghiên cứu Da – Giấy. Nước thải nghiên cứu có thành phần như Bảng 1

1.2. Phương pháp phân tích (Bảng 2).

1.3. Phương pháp tính toán kết quả

Hiệu quả xử lý các thông số được tính bằng công thức

$$R = \frac{C_{i,t} - C_{i,s}}{C_{i,t}} \times 100\% \quad (1)$$

Kết quả nghiên cứu KHCVN

Bảng 1. Đặc tính nước thải thuộc da nghiên cứu

Thông số	Đơn vị	N1	N2	QCVN 40:2011/BTNMT (Cột B)
pH	–	10,9 – 11,2	3,4 – 3,6	5,5 – 9
COD	mg/L	8100 – 12200	3200 – 4900	150
BOD ₅	mg/L	–	–	50
Tổng Nitơ	mg/L	150 – 510	30 – 225	40
Tổng Phốt pho	mg/L	20 – 55	1 – 150	6
Sulfua	mg/L	200 – 800	–	0,5
Crom (III)	mg/L	–	950 – 4100	1
Clorua	mg/L	21 – 3550	1100 – 29100	1000

Trong đó: - NT1: Nước thải từ công đoạn tẩy lông ngâm vôi;
- NT2: Nước thải từ công đoạn thuộc Crom.

Bảng 2. Các phương pháp phân tích mẫu

STT	Chỉ tiêu	Phương pháp	Đơn vị
1	pH	TCVN 6492:2011 (ISO 10523:2008) Chất lượng nước – Xác định pH	–
2	COD	TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989) Chất lượng nước – Xác định nhu cầu oxy hoá học (COD)	mg/L
3	BOD ₅	Chai đo BOD oxitop	mg/L
4	Tổng Nitơ	Standard Method 4500 – N	mg/L
5	Tổng Phốt pho	TCVN 6202:2008 – Chất lượng nước – Xác định phốt pho – Phương pháp đo phổ dùng amoni molipdat	mg/L
6	Sulfua	TCVN 4567– 1988 – Nước thải – Xác định hàm lượng sulfua và sunfat	mg/L
7	Crom (III)	TCVN 6658:2000 (ISO 11083:1994) – Chất lượng nước – Crom (VI) – Phương pháp đo phổ dùng 1,5 – Diphenylcacbazid	mg/L
8	Clorua	TCVN 6194:1996 (ISO 9297:1989) – Chất lượng nước – Xác định Clorua – Chuẩn độ bạc nitrat với chỉ thị cromat (Phương pháp MO)	mg/L

Trong đó: C_{i,t}: nồng độ của thông số trước khi xử lý

C_{i,s}: nồng độ của thông số sau khi xử lý

2. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

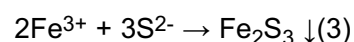
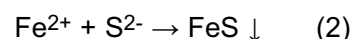
2.1. Nghiên cứu khử sulfua trong nước thải tẩy lông ngâm vôi

Quá trình khử sulfua có thể được thực hiện theo 2 hướng: kết tủa với muối sắt (FeSO₄ và FeCl₃) và oxy hóa bằng oxy không khí. Đây là 2 phương pháp đơn giản, rẻ tiền, được đề cập đến trong nghiên cứu của một số tác giả trên thế giới.

2.1.1. Nghiên cứu khử sulfua bằng phương pháp kết tủa với muối sắt

Cơ sở nghiên cứu:

Về mặt hóa học, ion Fe²⁺ và Fe³⁺ có thể phản ứng với ion S²⁻ tạo thành kết tủa FeS hoặc Fe₂S₃ màu đen theo các phản ứng sau [5]:



Bằng cách sử dụng dư muối sắt hoặc bổ sung chất keo tụ, các kết tủa này có thể lắng xuống đáy thiết bị và tách ra khỏi nước thải.

Theo tính toán từ phương trình (2) và (3), để kết tủa hoàn toàn sulfua trong 1L nước thải thì lượng Fe²⁺ và Fe³⁺ cần thiết tương ứng là 1.120mg/L và 747 mg/L (hay FeSO₄ và FeCl₃ cần thiết tương ứng là 3.040mg/L và 2.168mg/L). Nước thải được

Kết quả nghiên cứu KHCN

điều chỉnh pH về khoảng 8 – 8,5 bằng dung dịch H_2SO_4 1N. Để hạn chế lượng H_2S hình thành trong quá trình điều chỉnh pH, lượng axit cần thiết được xác định và kiểm tra trước khi làm thí nghiệm; trong quá trình thí nghiệm, muối sắt được bổ sung ngay sau khi điều chỉnh pH.

Điều kiện tiến hành thí nghiệm:

+ Sulfua S^{2-} = 640mg/L

+ Tốc độ khuấy là 150 – 200 vòng/phút, thời gian khuấy là 2 phút

+ Liều lượng Fe^{2+} khảo sát lần lượt là: 750, 1000, 1250 và 1750mg/L (lượng $FeSO_4$ tương ứng là 2036, 2714, 3393 và 4750mg/L).

+ Liều lượng Fe^{3+} khảo sát lần lượt là: 250, 500, 750 và 1000mg/L (lượng $FeCl_3$ tương ứng là 725, 1451, 2175 và 2902mg/L).

Thí nghiệm còn khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ PAC và chất trợ keo tụ polymer A101 tới hiệu quả lắng của kết tủa. Liều lượng PAC lần lượt là 1250 và 1750mg/L; liều lượng A101 lần lượt là 0,0025 và 0,005mg/L.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, ở các nồng độ muối sắt khác nhau, kết tủa sắt sulfua hoàn toàn không thể lắng được, ngay cả khi thời gian lắng kéo dài đến 24 giờ. Việc bổ sung PAC hay PAC kết hợp với A101 không giúp tăng khả

năng lắng của kết tủa. So sánh với các nghiên cứu của Ignacio Garrote J. [3], Song Z. [6] hay Lofrano G. [4] thì hàm lượng sulfua trong mẫu nước thải lấy tại Viện Nghiên cứu Da Giày cao hơn khoảng 2,5 – 6,5 lần. Nếu tính toán theo các nghiên cứu trên thì cần phải thực hiện quá trình keo tụ 6 lần hoặc pha loãng nước thải 6 lần để khử hoàn toàn sulfua. Điều này không khả thi về mặt kinh tế và chứa nhiều rủi ro về mặt kỹ thuật. Vì vậy, giải pháp sử dụng phèn sắt ($FeSO_4$ và $FeCl_3$) để khử sulfua trong nước thải tẩy lông ngâm vôi là không khả thi.

2.1.2. Kết quả nghiên cứu khử sulfua bằng quá trình oxy hóa dùng oxy trong không khí với xúc tác $MnSO_4$

Cơ sở nghiên cứu:

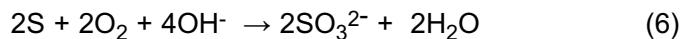
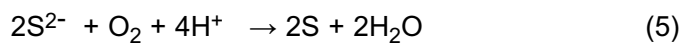
Ở nhiệt độ thường, H_2S bị oxy hóa chậm bởi oxy không khí tạo thành lưu huỳnh theo phản ứng:



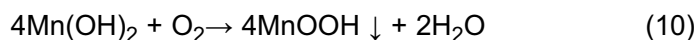
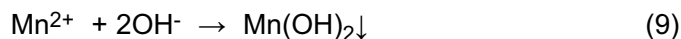
Phản ứng này cũng có thể xảy ra trong dung dịch nước. Thế khử chuẩn của cặp S/H_2S = + 0,14V, vì vậy về nguyên tắc mọi cặp oxy hóa khử khác có thế khử lớn hơn 0,14V đều có thể oxy hóa H_2S thành lưu huỳnh. Thế oxy hóa khử chuẩn của cặp O_2/H_2O = 1,229V (> 0,14V) [1].

Nếu dư oxy, lưu huỳnh tiếp tục được chuyển hóa thành H_2SO_3 và H_2SO_4 do thế khử chuẩn của cặp S/H_2SO_3 = - 0,45V, còn cặp SO_3^{2-}/SO_4^{2-} = - 0,93V [1]. Tuy nhiên, quá trình diễn ra chậm do chênh lệch thế oxy hóa không lớn.

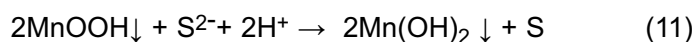
Như vậy, cơ chế của quá trình khử sulfua bằng oxy không khí như sau:



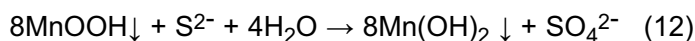
Khi bổ sung xúc tác $MnSO_4$, quá trình khử sulfua tăng lên đáng kể. Trên cơ sở tính chất hóa học của Mangan, biến đổi của xúc tác $MnSO_4$ trong môi trường nước có thể như sau:



Khi đó, phản ứng khử sulfua diễn ra như sau:



Kết quả nghiên cứu KHCN



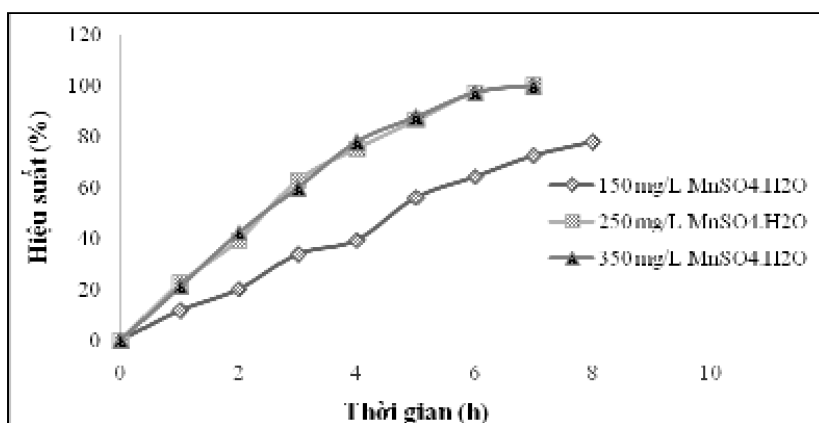
Về bản chất, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ mới là chất xúc tác cho quá trình khử sulfua trong nước. Ngoài ra, trong môi trường nước, MnSO_4 chuyển thành $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kết tủa, có thể tách ra khỏi nước thải bằng phương pháp lắng thông thường nên không gây ô nhiễm thứ cấp. Thí nghiệm được tiến hành ở 2 lưu lượng khí khác nhau:

- Tại lưu lượng không khí là 0,45L/L nước thải.phút, điều kiện tiến hành thí nghiệm là:

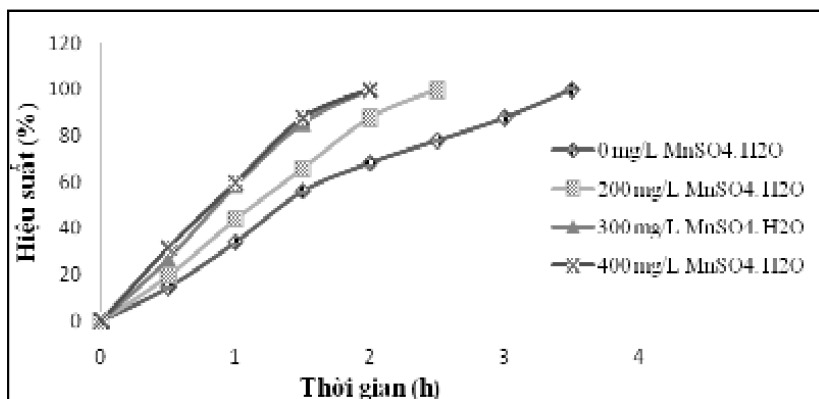
+ pH = 11,15

+ Hàm lượng S^{2-} = 580mg/L

+ Liều lượng $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ khảo sát lần lượt là 150, 250 và 350mg/L.



Hình 1. Hiệu suất khử sulfua theo thời gian khi lưu lượng khí là $L_1=0,45$ L/L nước thải.phút



Hình 2. Hiệu suất khử sulfua theo thời gian khi lưu lượng khí là $L_2=0,9$ L/L nước thải.phút

Hiệu suất khử sunfua được thể hiện qua Hình 1.

Mối tương quan giữa thời gian cấp khí và hiệu suất khử sulfua được thể hiện trong Hình 1 cho thấy ngay sau 1 giờ cấp khí, ở hàm lượng xúc tác $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là 150mg/L, hiệu suất khử sulfua đã có sự khác biệt so với ở hàm lượng xúc tác là 250mg/L. Theo thời gian, sự khác biệt này càng lớn. Sự khác biệt về hiệu suất khử sulfua ở 2 nồng độ xúc tác 250 và 350mg/L là không đáng kể.

- Tại lưu lượng không khí là 0,9L/L nước thải.phút, điều kiện tiến hành thí nghiệm là:

+ pH = 11,25

+ Hàm lượng S^{2-} = 656mg/L

+ Liều lượng $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ khảo sát lần lượt là 200, 300 và 400mg/L.

Hiệu suất khử sunfua được thể hiện qua Hình 2.

Từ Hình 2 ta thấy khi không có mặt xúc tác $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, thời gian khử hoàn toàn sulfua trong nước thải là 3,5 giờ, bằng $\frac{1}{2}$ thời gian so với quá trình khử sulfua với lưu lượng khí là 0,45 L/L nước thải.phút và hàm lượng xúc tác $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là 250mg/L. Ở hàm lượng xúc tác $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là 200mg/L, tốc độ khử sulfua tương đối ổn định theo thời gian; sau 1 giờ cấp khí, hàm lượng sulfua còn 368mg/L (hiệu suất đạt 43,9%); sau 2 giờ cấp khí, hàm lượng sulfua còn 80mg/L (hiệu suất

Kết quả nghiên cứu KHCN

đạt 87,8%). Khi tăng hàm lượng xúc tác $MnSO_4 \cdot H_2O$ lên 300 và 400mg/L, hiệu quả khử-sulfua sau 1 giờ cấp khí tăng hơn rõ rệt (từ 14,6 – 15,9%); sau 2 giờ cấp khí, sulfua đã được khử hoàn toàn trong khi ở hàm lượng xúc tác là 200mg/L chỉ mới đạt 87,8%; tuy nhiên, chỉ 30 phút sau, sulfua cũng được khử hoàn toàn.

Đáng chú ý là trong quá trình thí nghiệm, kết tủa $CaSO_4$ màu trắng xuất hiện ngày càng nhiều chứng tỏ sulfua S^{2-} đã bị oxy hóa hoàn toàn thành SO_4^{2-} . Các sản phẩm khác như lưu huỳnh tự do, gốc thiosulfat $S_2O_3^{2-}$, sulfit SO_3^{2-} là các sản phẩm trung gian hình thành trước khi sulfua S^{2-} bị oxy hóa hoàn toàn thành SO_4^{2-} .

Do sự xuất hiện của $CaSO_4$ nên mẫu trước khi đem phân tích sulfua, phải được lọc để loại bỏ $CaSO_4$. Nước thải tẩy lông ngâm vôi có pH cao (pH = 11 – 12) nên các axit béo có trong nước thải dễ bị xà phòng hóa. Mặt khác, một lượng lớn các axit amin, peptit có sẵn trong da động vật khuếch tán vào dòng thải tạo thành các chất hoạt động bề mặt và làm thay đổi sức căng bề mặt của nước. Vì vậy, khi sục khí, lượng bọt hình thành lớn. Để tránh bị tràn, phải sử dụng chất khử bọt trong quá trình xử lý. Tuy nhiên, bổ sung chất khử bọt cũng đồng nghĩa với việc đưa thêm chất ô nhiễm mới vào trong nước thải. Vì vậy, khi lựa chọn chất khử bọt cần ưu tiên sử dụng các sản phẩm có thể

phân hủy sinh học được và liều lượng sử dụng nhỏ.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, tốc độ oxy hóa sulfua phụ thuộc vào 2 yếu tố chính:

- Lưu lượng không khí cấp
- Hàm lượng xúc tác $MnSO_4 \cdot H_2O$.

Khi tăng lưu lượng không khí, lượng oxy ở dạng hòa tan trong nước thải tăng, làm cho thế oxy hóa khử của oxy tăng lên, phản ứng theo chiều thuận được thúc đẩy và tốc độ của quá trình khử sulfua tăng. Tuy nhiên, lưu lượng không khí không thể tăng lên quá cao do:

- + Hàm lượng oxy hòa tan không thể vượt ngưỡng giới hạn tương ứng với nhiệt độ của nước thải. Khi đạt ngưỡng bão hòa, lưu lượng không khí có thể tăng thêm nữa nhưng hàm lượng oxy hòa tan không thay đổi, tốc độ phản ứng đạt tối đa

- + Lưu lượng không khí quá cao có thể thúc đẩy quá trình phát tán muối sulfua, hơi nước và các chất dễ bay hơi khác vào môi trường xung quanh gây ô nhiễm môi trường.

- + Lưu lượng không khí cao đòi hỏi máy nén khí có công suất lớn, tiêu thụ điện năng tăng, chi phí xử lý cao...

Khi tăng lưu lượng không khí, cần cân đối giữa các yếu tố như hiệu quả khử sulfua theo thời gian, tiêu thụ điện năng và chi phí đầu tư cho máy nén khí.

Hình 2 cũng cho thấy: với hàm lượng sulfua là 656 mg/L, khi không có mặt xúc tác $MnSO_4$ và lượng không khí cấp đủ lớn thì thời gian khử hoàn toàn sulfua không quá dài (3,5 giờ). Như vậy, có thể oxy hóa sulfua bằng oxy không khí mà không cần phải sử dụng xúc tác.

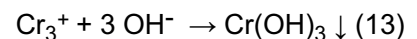
Phương án công nghệ này có ưu điểm là:

- Quy trình công nghệ đơn giản, dễ vận hành
- Chi phí xử lý thấp do không sử dụng xúc tác
- Hoàn toàn không gây ô nhiễm thứ cấp.

Tuy nhiên, để rút ngắn thời gian phản ứng, nâng cao hiệu quả khử sulfua, có thể sử dụng xúc tác là $MnSO_4 \cdot H_2O$ ở nồng độ 200mg/L kết hợp cấp khí với lưu lượng 0,9L/L nước thải/phút.

2.2. Nghiên cứu khử Crom trong nước thải thuộc Crom

Crom trong hóa chất thuộc chủ yếu là dạng Crom (III), có thể bị kết tủa ở dạng Crom (III) hydroxyt $Cr(OH)_3$ theo phản ứng:



Trong quá trình nghiên cứu, chúng tôi sử dụng một số tác nhân như: MgO , $Ca(OH)_2$, $NaOH$, $NaOH$ kết hợp với A101, vôi kết hợp với A101, hỗn hợp MgO và vôi.

Các tiêu chí để đánh giá hiệu quả khử Crom là: liều

lượng cần thiết để kết tủa hoàn toàn Crom, khả năng lắng của kết tủa và dung tích kết tủa.

2.2.1. Nghiên cứu lựa chọn tác nhân kết tủa Crom

Thí nghiệm được tiến hành với nước thải có:

+ pH = 3,63

+ Hàm lượng Crom: 4097mg/L

+ Tốc độ khuấy: 160 – 190 vòng/phút

+ Thời gian khuấy: 10 phút

+ Chất trợ keo tụ được bổ sung trước khi dừng khuấy 30 – 45 giây

Sau đó để lắng tự nhiên trong 2 giờ và lấy mẫu phân tích.

Hóa chất kết tủa được bổ sung với liều lượng khác nhau:

+ NaOH: 2,5 – 3,75 – 5,0 – 6,25 và 7,5g/L

+ 5g/L NaOH kết hợp dung dịch A101 0,05% với liều lượng lần lượt là 0,025 – 0,075 – 0,125 – 0,250 – 0,375mg/L

+ Ca(OH)₂: 5,0 – 7,5 – 10 – 12,5 – 15g/L

+ Ca(OH)₂: 5,0 – 7,5 – 10 – 12,5 – 15g/L kết hợp với A101 0,05mg/L

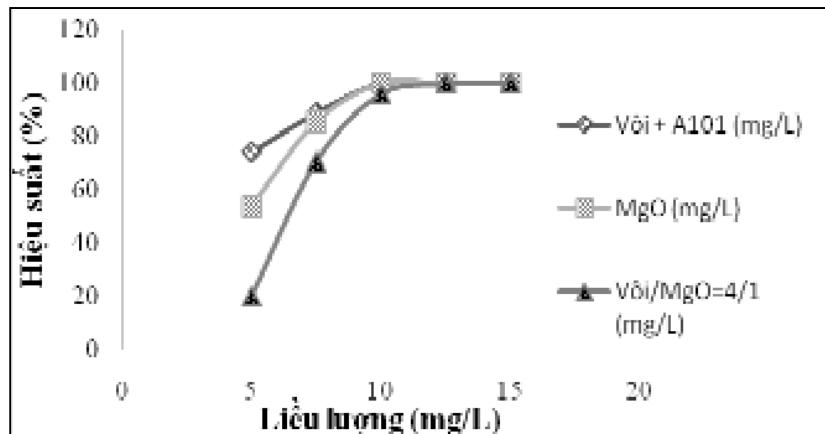
+ MgO: 5,0 – 7,5 – 10 – 12,5 – 15g/L

+ Hỗn hợp 10% (MgO/vôi = 1/4): 5,0 – 7,5 – 10 – 12,5 – 15g/L.

Kết quả thực nghiệm cho thấy: khi kết tủa Crom bằng vôi, NaOH và NaOH kết hợp A101 thì sau 2 giờ lắng tự nhiên, thể

tích bùn rất lớn (> 90% với vôi và với NaOH bùn hầu như không lắng). Thậm chí, sau 24 giờ lắng tự nhiên, bùn vẫn còn chiếm khoảng 90%. Như vậy, vôi, NaOH hay NaOH kết hợp với A101 có thể kết tủa được Crom nhưng bông keo tụ xốp, tỷ trọng nhỏ nên rất khó lắng. Vậy vôi, NaOH hay NaOH kết hợp với A101 là không phù hợp để khử Crom trong nước thải thuộc Crom.

Với các tác nhân kết tủa là Ca(OH)₂, MgO và hỗn hợp MgO/vôi (tỷ lệ 1/4), hiệu quả khử Crom và liều lượng các tác nhân kết tủa được trình bày trong Hình 3.



Hình 3. Hiệu quả khử Crom khi lượng hóa chất thay đổi

Hình 3 biểu diễn mối tương quan giữa hiệu quả khử Crom và liều lượng chất kết tủa cho thấy: ban đầu, tại liều lượng 5g/L, khoảng cách giữa các đường hiệu suất là rất rõ ràng. Nhưng khi tăng liều lượng sử dụng, khoảng cách giữa các đường hiệu suất nhanh chóng được thu hẹp, đến liều lượng > 12,5g/L thì hiệu suất khử Crom bằng các tác nhân khác nhau đều đạt 100%. Kết quả thí nghiệm cho thấy: để khử hoàn toàn Crom trong 1L nước thải cần 10gam MgO hoặc 10g vôi kết hợp với 0,05mg A101. Kết quả thí nghiệm này cũng phù hợp với tính toán lý thuyết (8,6g vôi cho 1 lít nước thải). Đối với hỗn hợp vôi/MgO, để khử hoàn toàn Crom trong 1L nước thải cần 10gam vôi và 2,5gam MgO. So với kết quả ở trên thì MgO chỉ có tác dụng giúp tăng khả năng lắng của bùn tương tự A101 trong khi chi phí khi sử dụng MgO cao hơn so với A101. Do đó, trong thí nghiệm tiếp theo là khảo sát khả năng lắng của bùn, chúng tôi chỉ sử dụng 2 tác nhân kết tủa là MgO và vôi kết hợp với A101.

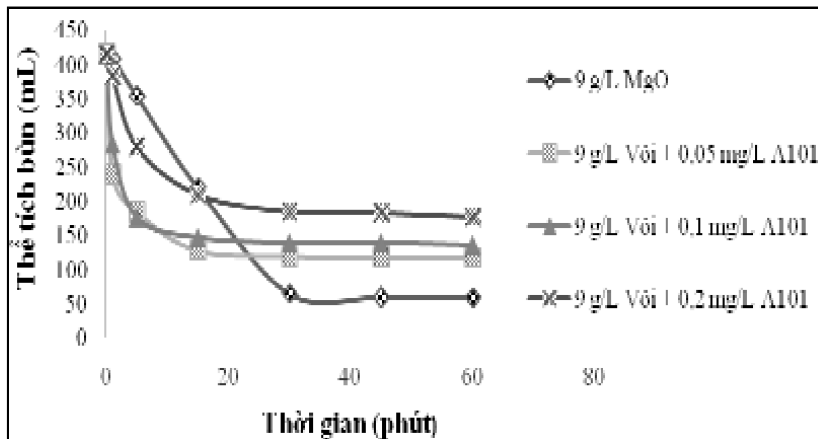
2.2.2. Khảo sát khả năng lắng của bùn

Thí nghiệm khảo sát khả năng lắng của bùn được thực hiện với nước thải:

Kết quả nghiên cứu KHCN

- + pH = 3,34
- + Hàm lượng Crom = 4090mg/L
- + Tốc độ khuấy: 160 – 190 vòng/phút
- + Thời gian khuấy: 10 phút
- + 9g/L MgO
- + 9g/L vôi kết hợp với A101 có nồng độ 0,05 – 0,10 – 0,20mg/L

Sau quá trình keo tụ, hỗn hợp được chuyển sang ống đong 500mL để khảo sát thể tích bùn. Kết quả khảo sát được trình bày như trong Hình 4.



Hình 4. Đồ thị biến thiên thể tích bùn theo thời gian khi lượng hóa chất thay đổi

Biến thiên thể tích bùn trong Hình 4 cho thấy: khi sử dụng vôi kết hợp A101, quá trình lắng diễn ra nhanh trong khoảng 20 phút đầu tiên (đường biến thiên thể tích có độ dốc rất lớn), sau đó thể tích bùn ít biến đổi (đường biến thiên thể tích gần như nằm ngang). Khi kết tủa bằng MgO, tốc độ lắng của bùn chậm hơn nhưng ổn định, sau thời gian 30 phút thì thể tích bùn ít biến đổi. Khi sử dụng lượng A101, kích thước bông bùn tăng, bùn trở nên xốp hơn làm thể tích bùn tăng. Ngoài ra, do kích thước bông bùn lớn nên xuất hiện hiện tượng “lắng chen” giữa các bông bùn làm giảm tốc độ lắng của bông bùn.

Như vậy, quá trình khử Crom trong nước thải thuộc Crom có thể được thực hiện bằng phương pháp kết tủa, trong đó MgO là chất kết tủa tốt nhất. Điều này giống với kết luận của nhiều nghiên cứu trên thế giới, cụ thể Wang Weixiao (Trung Quốc) [7] cho rằng có thể sử dụng NaOH để kết tủa Crom nếu sử dụng thêm PAM (Polyacrylamide hay PAA). Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm cho thấy NaOH không phải là chất kết tủa thích hợp. Đáng chú ý là

lượng PAM mà Weixiao sử dụng không nhỏ: 2,5 – 4kg PAM/m³ nước thải.

Nếu xét về kinh tế thì sử dụng vôi kết hợp với A101 sẽ tốt hơn do liều lượng vôi và MgO cần thiết là tương đương nhau trong khi giá vôi thương mại chỉ bằng khoảng 1/5 so với giá của MgO. Lượng A101 cần thiết khi kết tủa bằng vôi là không lớn: 1m³ nước thải cần 5g A101 (nhỏ hơn gần 1000 lần so với nghiên cứu của Weixiao [7]).

Khi lượng A101 tăng thì tốc độ lắng giảm, thể tích bùn tăng. Điều này chứng tỏ A101 là cầu nối giữa các kết tủa Crom hydroxyt rất tốt nhưng khi sử dụng với liều lượng lớn, mật độ kết tủa cao, bông bùn có kích thước lớn và xốp hơn, xuất hiện sự cản trở lẫn nhau giữa các bông bùn trong quá trình lắng.

Tóm lại, để tách Crom trong nước thải thuộc Crom, có thể dùng vôi với chất trợ lắng A101 để kết tủa. Ở Việt Nam, vôi là nguyên liệu sẵn có, giá thành rẻ.

3. KẾT LUẬN

Sau khi tiến hành nghiên cứu xử lý khử sulfua trong nước thải tẩy lông ngâm vôi và khử Crom trong nước thải thuộc Crom của nước thải thuộc da, nhóm tác giả nhận thấy:

* Đối với nghiên cứu khử sulfua trong nước thải tẩy lông ngâm vôi:

- Phương pháp kết tủa bằng muối sắt: do nước thải tủy lông ngậm vôi có hàm lượng sulfua rất cao (580 – 656mg/L) nên phương pháp kết tủa bằng muối sắt là không khả thi về mặt kỹ thuật.

- Phương pháp oxy hóa dùng oxy của không khí: ngay cả khi hàm lượng sulfua khá lớn (656mg/L), chỉ sau 3,5 giờ cấp khí liên tục với tỷ lệ 0,9L/L nước thải.phút, sulfua đã được khử hoàn toàn. Để rút ngắn thời gian oxy hóa, quá trình oxy hóa bằng oxy của không khí có thể kết hợp bổ sung xúc tác là $MnSO_4 \cdot H_2O$. Kết quả cũng cho thấy: ở hàm lượng $MnSO_4 \cdot H_2O$ là 250mg/L và lưu lượng khí là 0,45L/L nước thải.phút trong 7 giờ hay ở hàm lượng 300mg/L $MnSO_4 \cdot H_2O$ và lưu lượng khí là 0,9L/L nước thải.phút trong 2 giờ, sulfua đã được khử hoàn toàn.

* Đối với nghiên cứu khử Crom trong nước thải thuộc Crom:

Phương pháp kết tủa hóa học được áp dụng trong nghiên cứu khử Crom trong nước thải thuộc Crom. Các tác nhân kết tủa được sử dụng là: NaOH, NaOH kết hợp với A101, $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ kết hợp với A101, MgO và hỗn hợp MgO/ $Ca(OH)_2$ (tỷ lệ ¼).

- Kết quả nghiên cứu lựa chọn các tác nhân kết tủa cho thấy:

+ Do hàm lượng Crom quá cao (4097mg/L) nên NaOH,

NaOH kết hợp với A101 và $Ca(OH)_2$ có thể kết tủa được Crom nhưng bông keo tụ xốp, tỷ trọng nhỏ nên rất khó lắng. Vì vậy, việc tách bùn ra khỏi nước sau xử lý rất khó khăn. Việc sử dụng các tác nhân trên là không khả thi về mặt kỹ thuật.

+ Các tác nhân kết tủa Crom có hiệu quả gồm: MgO, $Ca(OH)_2$ kết hợp với A101 và hỗn hợp MgO/ $Ca(OH)_2$ (tỷ lệ ¼).

- Kết quả nghiên cứu hiệu quả kết tủa Crom của MgO, $Ca(OH)_2$ kết hợp với A101 và hỗn hợp MgO/ $Ca(OH)_2$ (tỷ lệ ¼) cho thấy:

+ Hiệu quả khử Crom của MgO cao: dung tích bùn tạo ra là nhỏ nhất (chiếm 14,75% thể tích nước thải), để kết tủa hoàn toàn 1g Crom III trong nước thải cần 2,4g MgO

+ $Ca(OH)_2$ kết hợp với chất trợ keo tụ A101 cũng cho kết quả khả quan. Với hàm lượng $Ca(OH)_2$ là 10g/L, Crom trong nước thải ở nồng độ Crom III = 4097mg/L được kết tủa hoàn toàn. Chất trợ keo tụ A101 giúp tăng khả năng lắng của bùn, liều lượng A101 sử dụng cho 1m³ nước thải là 2,5g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lưu Hữu Thực, Nguyễn Trí Hạnh, Nguyễn Hữu Cường (2001), "Sổ tay kỹ thuật thuộc da", Viện Nghiên cứu Da Giày, Hà Nội.

[2]. V.M.Beleza, R.A.Boaventura,

M.F.Almeida (2001), "Kinetics of Chrome Removal from Spent Tanning Liquors Using Acetylene Production Sludge", Environmental Science Technology, 35, p. 4379 – 4383.

[3]. J.Ignacio Garrote, Manuel Bao, Pablo Castro and Manuel J.Bao (1995), "Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process", Water Research, 29(11), p.2605 - 2608.

[4]. G. Lofrano, V. Gelgiorno, M. Gallo, A. Raimo, S. Meric (2006), "Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process", Global NEST Journal, 8 (2), p. 151- 158.

[5]. A.R. Mesdaghinia, Z.Yousefi (1991), "The use of oxygen in catalytic oxidation of sulfide in tannery waste", Iranian Journal of Public Health, 20 (1 – 4), p. 17 – 25.

[6]. Z.Song, C.J.William, R.G.J.Edyvean (2001), "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, Desalination", 164, p. 249 – 259.

[7]. Wang weixao, Ha Jing, Li Zhaoyang, Liu kui, Gao Leuhong (2009), "Chromium (III) removal tannery wastewater by precipitator and flocculation – sedimentation", Chemical Journal on Internet, 14 (3), p. 14

Khây dựng quy trình phân tích sản phẩm chuyển hóa của benzene - trans, trans - muconic acid trong nước tiểu theo phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao

Th.S. Nguyễn Thị Hiền, Vũ Xuân Trung, Tống Thị Ngân, Lê Thị Cúc, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Lưu Phi Long, Mai Ngọc Thanh

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Dung môi hữu cơ là một nhóm các chất hóa học, khác nhau về cấu trúc nhưng có chung các đặc tính quan trọng như: ở dạng lỏng, dễ bay hơi ở nhiệt độ thường và có thể gây độc đối với hệ thần kinh trung ương nếu tiếp xúc thời gian dài [8].

Hiện nay, trong công nghiệp đặc biệt là công nghiệp sơn, da giày, điện tử... toluen, xylene là những chất phổ biến, trong đó toluen thường là chất đóng vai trò chủ đạo. Thực tế benzen đã bị cấm sử dụng trong công nghiệp và được thay thế bằng toluen. Tuy nhiên, rất khó để có thể loại trừ hoàn toàn benzen vì trong thành phần của toluen thường chứa một lượng benzen nhất định. Tuy với tỷ lệ nhỏ nhưng benzen là chất có độc tính hơn cả nên dù một lượng ít cũng gây ảnh hưởng đến người lao động [9], [10]. Chính vì vậy trên thế giới, cũng như ở Việt Nam, liên tục có những

nghiên cứu để có chỉ số giám sát sinh học phù hợp, nhằm bảo vệ sức khỏe người lao động có tiếp xúc với benzen.

Benzen có độc tính đối với con người đã được thế giới cũng như Việt Nam quan tâm từ trước tới nay. Ở nước ta, bệnh do tiếp xúc với benzen và đồng đẳng của benzen đã sớm được đưa vào danh mục các bệnh nghề nghiệp được bảo hiểm (1976). Năm 2006 Bộ Y tế đã ban hành Thông tư 12/2006/TT- BYT hướng dẫn khám bệnh nghề nghiệp [2], trong đó có quy định sử dụng xét nghiệm phenol niệu là chỉ số giám sát sinh học ở người lao động tiếp xúc với benzen. Quy trình phân tích phenol niệu được nghiên cứu nhiều và áp dụng rất rộng rãi.



Ảnh minh họa, nguồn Viện AT & VSLĐ

Tuy nhiên, theo quy định mới nhất về bệnh nghề nghiệp được hưởng bảo hiểm xã hội -Thông tư 15/2016/TT-BYT [3], thì quy định sử dụng chỉ số giám sát sinh học ở người lao động có tiếp xúc với benzen đã thay đổi so với trước đây. Theo quy định này, phenol niệu không sử dụng nữa mà thay vào đó là sử dụng sản phẩm chuyển hóa khác của benzen là trans, trans-muconic acid (TT-MA) niệu. Đây là sự thay đổi có ý nghĩa lớn đối với người lao động có tiếp xúc nghề nghiệp với benzen tại Việt Nam, cũng là sự cập nhật kịp thời với xu hướng bảo vệ người lao động trên thế giới. Hiện nay, thế giới đang sử dụng TT-MA để làm chỉ tiêu giám sát sinh học cho người lao động có tiếp xúc với benzen [3], [5].

Đối với một chỉ tiêu giám sát sinh học cần có một phương pháp phân tích phù hợp. TT-MA niệu là một chỉ tiêu rất mới tại Việt Nam nên phương pháp phân tích chất này còn hạn chế. Nhóm nghiên cứu rất khó khăn trong việc tìm phương pháp phân tích chất này trong nước. Hiện tại nhóm nghiên cứu chưa tìm được một phương pháp phân tích TT-MA nào để tham khảo tại Việt Nam. Đây cũng là một vấn đề đặt ra cho những nhà nghiên cứu cũng như các cơ quan quản lý về bảo vệ người lao động phải xem xét, cân nhắc, khi đánh giá mức độ tiếp xúc với benzen ở người lao động có tiếp xúc nghề nghiệp.

Với lý do nêu trên và theo hướng nghiên cứu của Dong-Hyug Yang, Mi-Young Lee. (2012) và WHO (2011) [6], [7] nhóm nghiên cứu thực hiện đề tài “Nghiên cứu thử nghiệm xây dựng quy trình phân tích nồng độ TT-MA trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao” với một mục tiêu là:

Xây dựng được quy trình phân tích nồng độ TT-MA trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao. Giới hạn phát hiện của quy trình là 0,1µg/ml, độ chính xác trên 85%.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Quy trình phân tích TT-MA niệu - chất chuyển hóa của benzen.
- Người lao động có tiếp xúc với benzen.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thiết kế nghiên cứu

Thử nghiệm trong phòng thí nghiệm kết hợp với nghiên cứu cắt ngang.

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Khảo sát trong phòng thí nghiệm: thí nghiệm, xây dựng quy trình

- Lấy mẫu ngoài hiện trường: lấy mẫu nước tiểu của người lao động tại nơi làm việc

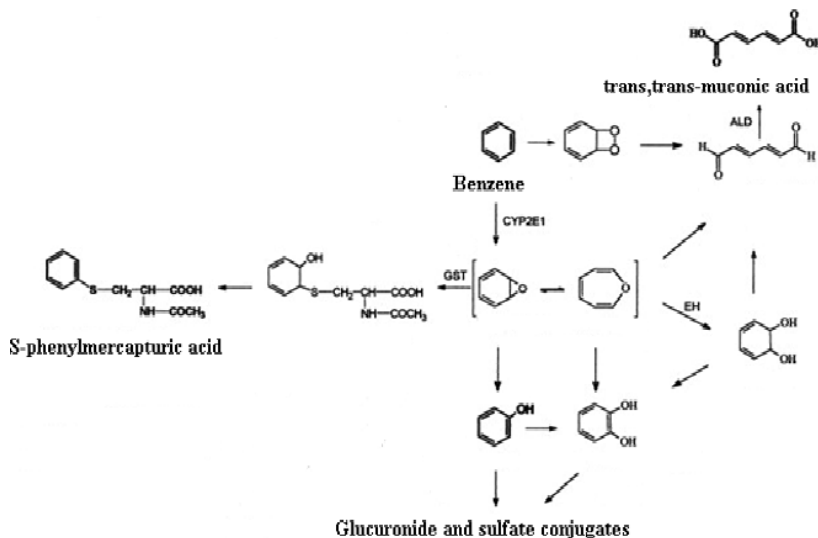
2.2.3. Kỹ thuật thực hiện

a. Xây dựng quy trình:

- Thiết bị: Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC Agilent 1290 Infinity, Tủ âm sâu (-86°C),...

- Dụng cụ: Các dụng cụ chuyên dùng như bình định mức, pipet, cột chiết pha rắn,..

- Hóa chất: TT-MA 98% Sigma, KH_2PO_4 , H_3PO_4 ,



Sơ đồ chuyển hóa của benzen trong cơ thể người

Kết quả nghiên cứu KHCN

Methanol, Axit acetic 99,7%, Na_2HPO_4

Phương pháp phân tích được xây dựng theo nghiên cứu của Dong-Hyug Yang, Mi-Young Lee. (2012) và WHO (2011) [6], [7].

Xác định sản phẩm chuyển hóa: Xác định bằng quy trình xây dựng được trên máy sắc kí lỏng hiệu năng cao của Agilent.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả xây dựng quy trình

3.1.1. Chuẩn hóa các điều kiện cho phép đo

Đối với bất cứ một phương pháp nào khi xây dựng đều phải chuẩn hóa các điều kiện cho phép đo. Nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát, đánh giá và thu được kết quả của từng điều kiện như dưới đây.

3.1.1.1. Hóa chất và dung dịch chuẩn

Quy trình phân tích TT-MA cần các dung dịch hóa chất như pha động, dung dịch đệm photphat, dung dịch axit acetic. Các dung dịch này đã được nhóm nghiên cứu khảo sát và chọn ra giá trị tối ưu nhất, cụ thể như sau:

- Pha động A: 10mM KH_2PO_4 + 0,1% H_3PO_4
- Dung dịch đệm photphat pH=7,4
- Axit acetic 10% và 0,1%

3.1.1.2. Các thông số cài đặt trên máy HPLC

Nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát đối với từng thông số và thu được các giá trị tối ưu. Tại các giá trị này kết quả của phép đo là tốt nhất. Giá trị của các thông số tối ưu cụ thể như sau:

- Tốc độ dòng: 0,4 ml/phút
- Tỷ lệ dung môi: A: 95% B: 5% (methanol)
- Thời gian chạy mẫu: 10 phút
- Thể tích bơm mẫu: 10 μ l
- Nhiệt độ cột: 40 $^{\circ}$ C
- Bước sóng DAD: 259nm

3.1.2. Chọn các điều kiện lấy mẫu, xử lý mẫu để có dung dịch đo

3.1.2.1. Lấy mẫu

Mẫu nước tiểu được thu vào cuối ca của ngày làm việc cuối tuần. Thu từ 5 -10ml nước tiểu đựng vào ống thủy tinh có thể tích 15-20ml, loại ống chịu được điều kiện âm sâu (-80 $^{\circ}$ C). Bảo quản lạnh tại hiện trường, khi đưa về phòng thí nghiệm được bảo quản âm sâu trước khi phân tích.

3.1.2.2. Xử lý mẫu

Mẫu được xử lý với nhiều điều kiện khác nhau và nhóm nghiên cứu thu được điều kiện cho kết quả tốt nhất là quy trình xử lý mẫu lần lượt theo các bước dưới đây:

Bước 1: Hoạt hóa cột chiết pha rắn:

- Cho 1ml methanol qua cột
- Cho 1ml nước qua cột

Bước 2: Cho mẫu qua cột

Lấy 1ml nước tiểu trộn đều với 1ml đệm pH= 7,4 được dung dịch A, cho dung dịch A qua cột.



Bước 3: Rửa cột: Cho 1ml acid acetic 0,1% qua cột.

Bước 4: Thu thập dung dịch cho phép đo:

- Cho 3ml acid acetic 10% qua cột.

- Cho 2ml nước qua cột.

Tổng dung dịch thu được là 5ml, lấy 1ml vào ống, đậy nắp và đo trên máy HPLC.

Dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn được xử lý như mẫu phân tích ở các mức nồng độ: 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 7($\mu\text{g/mL}$).

3.1.3. Đánh giá các điều kiện của quy trình

3.1.3.1. Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

a. Khảo sát khoảng tuyến tính

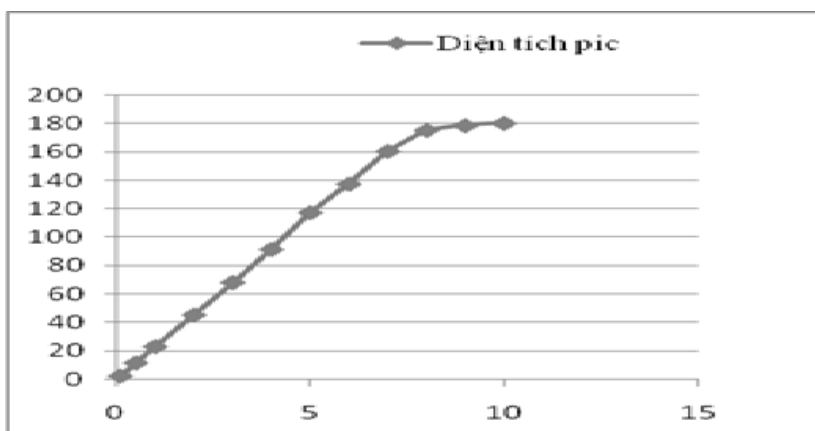
Khoảng tuyến tính hay còn được gọi là giới hạn tuyến tính (limit of linearity - LOI): Trong phân tích định lượng khi tăng nồng độ chất phân tích đến giá trị nào đó thì quan hệ giữa tín hiệu đo và nồng độ chất phân tích không còn phụ thuộc tuyến tính. Tại nồng độ lớn nhất của chất phân tích mà tín hiệu phân tích còn tuân theo phương trình tuyến tính bậc nhất thì gọi là giới hạn tuyến tính. Khoảng nồng độ chất phân tích từ giới hạn định lượng đến giới hạn tuyến tính gọi là khoảng tuyến tính (dynamic range). Khoảng tuyến tính của mỗi nguyên tố phân tích ở mỗi vạch phổ khác nhau là khác nhau. Vạch phổ nào có độ hấp thụ càng nhạy thì khoảng tuyến tính càng hẹp [1], [4].

Nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát khoảng tuyến tính của TT-MA bằng cách: pha một dãy chuẩn của TT-MA trong nước deion là: 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 7; 8; 9; 10 $\mu\text{g/mL}$ (Bảng 1, Hình 1).

Căn cứ vào kết quả thu được nhóm nghiên cứu nhận thấy khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích TT-MA trong nước tiểu là từ LOQ-6 $\mu\text{g/mL}$. Vì vậy khi phân tích mẫu nếu hàm lượng nguyên tố cần phân tích nằm ngoài khoảng tuyến tính thì phải làm giàu mẫu hoặc pha loãng mẫu để phân tích mới đảm bảo được độ chính xác của phép đo.

Bảng 1. Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của nguyên tố TT-MA trong nước tiểu

Nồng độ $\mu\text{g/mL}$	Diện tích pic	RSD(%)
0,1	2,308	6,04
0,5	11,54	1,36
1	22,98	0,54
2	45,27	1,61
3	68,15	1,53
4	91,47	2,31
5	117,4	3,54
6	137,48	2,56
7	160,56	3,01
8	175,3	4,2
9	178,6	3,2
10	180,3	4,21



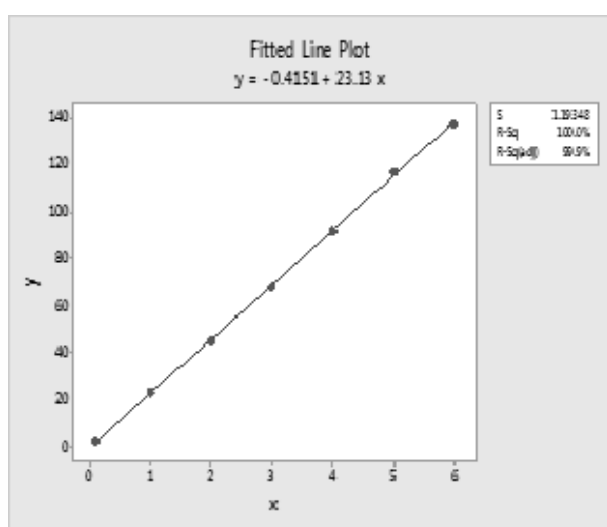
Hình 1. Khảo sát khoảng tuyến tính của TT-MA trong nước tiểu

Kết quả nghiên cứu KHCN

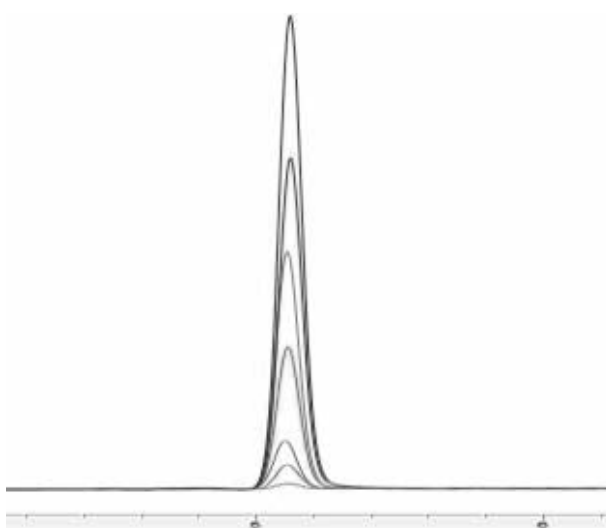
b. Xây dựng đường chuẩn

* Đường chuẩn

Từ kết quả khảo sát khoảng tuyến tính nhóm nghiên cứu sử dụng phần mềm minitab 17.0 để xây dựng đường chuẩn. Phương trình đường chuẩn của TT-MA trong nước tiểu được chỉ ra ở Hình 2 và Hình 3:



Hình 2. Đường chuẩn của quy trình phân tích TT-MA trong nước tiểu



Hình 3. Pic Đường chuẩn của quy trình phân tích TT-MA trong nước tiểu

* Đánh giá phương trình hồi quy của đường chuẩn

Theo kết quả thu được từ phần mềm minitab 17.0 phương trình hồi quy đầy đủ của đường chuẩn cho phương pháp phân tích TT-MA trong nước tiểu có dạng:

$$y = (-0,415 \pm 1,94) + (23,126 \pm 0,54)x$$

Trong phương trình $y = a + bx$, trường hợp lý tưởng xảy ra khi $a = 0$ (khi không có chất phân tích thì không có tín hiệu). Tuy nhiên, trong thực tế các số liệu phân tích thường mắc sai số ngẫu nhiên luôn làm cho $a \neq 0$. Nếu giá trị $a \neq 0$ có ý nghĩa thống kê thì phương pháp phân tích sẽ mắc sai số hệ thống. Vì vậy trước khi sử dụng đường chuẩn cho phân tích cần kiểm tra sự khác nhau giữa giá trị a và giá trị 0 [1], [4].

Kiểm tra a với giá trị 0 theo tiêu chuẩn thống kê Fisher (chuẩn F) [1], [4].

Nếu xem $a \approx 0$ thì phương trình $y = a + bx$ được viết thành phương trình $y = b'x$, khi đó các giá trị b' của phương trình hồi quy đường chuẩn cho phân tích TT-MA trong nước tiểu được tính tương ứng với các mức nồng độ.

Nếu $a \neq 0$ có ý nghĩa thống kê ở mức 95% phương trình hồi quy có dạng:

$$y = (\bar{b}' + t.S_{b',tb}).x$$

Nên phương trình hồi quy của đường chuẩn cho phân tích TT-MA trong nước tiểu có dạng cụ thể là: $y = (22,932 \pm 2,36 \times 0,297)x$

Áp dụng công thức tính tổng các bình phương (SS) và phương sai (S^2)

$$SS = \sum (y_i - a - bx_i)^2; \quad S^2 = \frac{SS}{n-2}$$

Nếu $F_{\text{tính}} < F_{\text{chuẩn}} (F_{(0,95; 4; 5)})$ thì sự sai khác giữa giá trị a và 0 không có ý nghĩa thống kê và ngược lại. Kết quả đánh giá cho thấy $F_{\text{tính}} = S^2/S^2 = 1,46$; $F_{\text{chuẩn}} = F_{(0,95; 4; 5)} = 5,19$ Tức là $F_{\text{tính}} < F_{\text{chuẩn}}$ ở phương trình đường chuẩn phân tích TT-MA trong nước tiểu. Có nghĩa là sự sai khác giữa giá trị a và 0 không có ý nghĩa thống kê. Vì vậy phương pháp phân tích trên không mắc sai số hệ thống.

3.1.3.2. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ)

Nhóm nghiên cứu sử dụng mẫu nước tiểu của người không tiếp xúc – không phát hiện TT-MA khi phân tích, đối tượng được thu gom nước tiểu không sử dụng chất kích thích (rượu, bia, cà phê... – Loại nước tiểu đủ tiêu chuẩn làm nên tạo mẫu QC) để làm mẫu trắng, sau đó thêm một lượng chất chuẩn nhỏ dần và tại nồng độ 0,03µg/mL thu được tín hiệu cao gấp 3 lần so với tín hiệu đường nền. Như vậy, theo phương pháp tính LOD [1] dựa trên tỷ số tín hiệu/nhiều nhóm nghiên cứu thu được LOD = 0,03µg/mL, LOQ = 0,09µg/mL

Căn cứ vào kết quả thu được nhóm nghiên cứu nhận thấy trong quy trình phân tích TT-MA trong mẫu nước có giới hạn phát hiện 0,03µg/mL, giới hạn định lượng là 0,09µg/mL. Vậy khoảng tuyến tính của TT-MA trong quy trình phân tích TT-MA niệu là (LOQ_{Nước tiểu} – 6)µg/mL tương đương (0,09 - 6)µg/mL.

3.1.3.3. Đánh giá độ chính xác của phương pháp

Theo quan điểm của tiêu chuẩn quốc tế (ISO – 5725 1 - 6:1994) và tiêu chuẩn Quốc gia (TCVN 6910 1- 6:2005) độ chính xác của phương pháp được đánh giá qua độ chụm và độ đúng [4].

Độ chụm chỉ mức độ giao động của các kết quả thử nghiệm độc lập quanh giá trị trung bình.

Độ đúng chỉ mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình của kết quả thử nghiệm và giá trị thực

hoặc giá trị được chấp nhận là đúng.

a. Kiểm tra độ chụm

Có một số cách khác nhau để kiểm tra độ chụm. Tuy nhiên, trong khuôn khổ đề tài nhóm nghiên cứu kiểm tra độ chụm bằng cách dùng mẫu thử thêm chuẩn - pha ba loại mẫu có nồng độ thêm chuẩn bằng giá trị gần điểm đầu, điểm giữa, điểm gần cuối của khoảng tuyến tính (tương đương với các mức nồng độ thấp, trung bình, cao). Mỗi mức nồng độ lặp lại 10 lần. Trên cơ sở kết quả các mẫu lặp lại nhóm nghiên cứu đánh giá độ thu hồi theo công thức sau:

$$R\% = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c} \cdot 100 \quad [1], [4]$$

Trong đó: R%: Độ thu hồi

C_{m+c} : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thêm chuẩn

C_m : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thử

C_c : Nồng độ chuẩn thêm (lý thuyết)

Sau đó tính độ thu hồi chung là trung bình của độ thu hồi các lần lặp lại.

Kết quả khảo sát ở Bảng 2 cho thấy CV% thay đổi theo nồng độ phân tích, ở giá trị nồng độ phân tích cao thì CV% nhỏ hơn. Theo tiêu chuẩn đánh giá của AOAC (Association of Official Analytical Chemists – Hiệp hội các nhà hóa phân tích chính thức) nồng độ chất phân tích càng cao thì CV% cho phép càng nhỏ. Với kết quả thu được cho thấy, ở Bảng 2 CV% = 5,61% lớn nhất

Bảng 2. Kết quả khảo sát độ lặp lại và độ thu hồi của mẫu nước tiểu

C_m	0.16 µg/mL					
	0.1 µg/mL		3 µg/mL		6µg/mL	
C_c	Giá trị		Giá trị		Giá trị	
Mẫu	C_{m+c}	R%	C_{m+c}	R%	C_{m+c}	R%
Rtb	1,167	100,7	10,227	100,67	20,122	104,06
SD	0,065	6,55	0,264	2,64	1,155	6,07
CV%	5,612	6,504	2,588	2,629	5,74	6,95
Tiêu chuẩn cho phép đối với CV% của AOAC(%)	15	80-110	11-15	80-110	11-15	80-110

Kết quả nghiên cứu KHCN

ở mức nồng độ nhỏ nhất, từ 0,1 - 1 μ g/mL CV% cho phép là 11 - 15% [4]. Nên những sai số ở trên cả điểm đầu, điểm cuối hay điểm giữa đều là những sai số nhỏ và chấp nhận được. Điều đó chứng tỏ độ chụm của phương pháp đạt yêu cầu.

b. Kiểm tra độ đúng

Có nhiều cách để đánh giá độ đúng của phương pháp. Nhóm nghiên cứu đã chọn cách mà hiện nay được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới là dùng vật liệu chuẩn (còn gọi là mẫu chuẩn). Mẫu chuẩn là mẫu phân tích có hàm lượng đã được xác định trước và đúng. Có nhiều cấp vật liệu chuẩn khác nhau, trong đó cao nhất là CRM (certified reference materials - mẫu chuẩn được chứng nhận) được cung cấp bởi các tổ chức có uy tín trên thế giới (RECIPE – của Đức). Kết quả phân tích mẫu CRM thể hiện qua Bảng 3.

Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy, kết quả phân tích mẫu CRM cho các giá trị nằm trong khoảng giá trị đã cho và sát với giá trị trung bình của mẫu CRM. Ở mức nồng độ thấp của mẫu nước tiểu giá trị thu được là 1,01 μ g/mL xấp xỉ giá trị trung bình của mẫu CRM (1 μ g/mL) và thuộc khoảng giá trị đã cho là (0,75-1,25) μ g/L. Tương

Bảng 3. Kết quả phân tích TT-MA trong mẫu CRM

Các mức nồng độ của mẫu CRM	Kết quả thực nghiệm (μ g/mL)	RSD%	Nồng độ của CRM	
			Trung bình (μ g/L)	Khoảng giá trị cho phép (μ g/mL)
Nồng độ thấp	1,01	2,75	1	0,75-1,25
Nồng độ cao	3,21	4215	3,1	2,48-3,72

Bảng 4. Thay đổi về điều kiện thời gian đánh giá độ ổn định của quy trình phân tích TT-MA trong nước tiểu

Nồng độ chất chuẩn	Thời gian phân tích	Kết quả thực nghiệm (μ g/mL)	RSD%	Nồng độ của CRM	
				Trung bình (μ g/mL)	Khoảng giá trị cho phép (μ g/mL)
Nồng độ thấp	Tuần 1	1,01	2,75	1	0,75-1,25
	Tuần 2	1,05	2,31		
	Tuần 3	0,98	1,51		
Nồng độ cao	Tuần 1	3,25	2,27	3,1	2,48-3,72
	Tuần 2	3,01	3,56		
	Tuần 3	3,21	2,45		

tự, ở mức nồng độ cao giá trị thu được đều nằm gần giá trị trung bình (3,21 μ g/L) và nằm trong khoảng cho phép (2,48-3,72) μ g/L. Điều đó chứng tỏ, phương pháp phân tích đảm bảo độ đúng.

3.1.3.4. Đánh giá độ ổn định của phương pháp

Độ ổn định của phương pháp là khả năng cung cấp các kết quả có độ chính xác chấp nhận được dưới những điều kiện có sự thay đổi về một số điều kiện thực hiện phương pháp như: giữa người A người B, giữa máy A với máy B, giữa điều kiện A với điều kiện B. Đánh giá độ ổn định của phương pháp có thể sử dụng mẫu CRM, khi không có mẫu CRM thì có thể sử dụng (chuẩn F) hoặc (chuẩn t) để đánh giá hai nhóm kết quả trong 2 điều kiện [4].

Trong nghiên cứu này, để kiểm tra độ ổn định của phương pháp, nhóm nghiên cứu tiến hành với mẫu CRM khi thay đổi điều kiện về thời gian. Phân tích kết quả thu được như Bảng 4.

Kết quả ở Bảng 4 cho thấy, với điều kiện thay đổi về thời gian, độ ổn định của phương pháp vẫn đảm bảo. Qua 3 tuần – tại các thời điểm phân tích khác nhau kết quả mẫu CRM vẫn đảm bảo trong khoảng giá trị cho phép (0,75-1,25) μ g/mL đối với mức nồng độ thấp và (2,48-3,72) μ g/mL đối với nồng độ cao. Các giá trị thu được luôn gần với giá trị trung bình của mẫu CRM.

Như vậy, qua việc đánh giá những tiêu chí cần thiết cho một quy trình phân tích, nhóm nghiên cứu nhận thấy quy trình phân tích TT-MA trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao là đạt yêu cầu của một quy trình phân tích.

Từ quy trình trên nhóm nghiên cứu có một số nhận xét như sau:

Quy trình của nhóm nghiên cứu có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tương đương, thậm chí còn thấp hơn một số quy trình phân tích của một số tác giả khác. Cụ thể nghiên cứu của Dong-Hyug Yang, Mi-Young Lee. (2012) và WHO (2011) có LOD/LOQ tương đương 0,05/0,1µg/mL, LOD/LOQ của nhóm nghiên cứu thu được là 0,03/0,09µg/mL.

Quy trình phân tích của nhóm nghiên cứu sử dụng một lượng thể tích các chất xử lý mẫu tương đương với phương pháp của Dong-Hyug Yang, Mi-Young Lee.(2012) – hoạt hóa cột cần 1ml Methanol, tiết kiệm hơn phương pháp của WHO (2011) – 3ml Methanol. Điều này có ý nghĩa lớn, vừa tiết kiệm thời gian, hóa chất vừa góp phần bảo vệ môi trường.

Quy trình có các bước xử lý mẫu thuận tiện cho phân tích khi cần làm giàu hay pha loãng mẫu thông qua việc sử dụng cột chiết pha rắn, điều này khó thực hiện hơn đối với cách xử lý mẫu theo hình thức chiết lỏng.

Quy trình này có thể ứng dụng trên các máy thể hệ tương đương hoặc thể hệ tiếp theo của hãng. Đối với những hãng khác chỉ cần là những máy có điều kiện và tính năng kỹ thuật tương tự (ứng dụng) nếu hiện đại hơn thì càng tốt đều có thể dùng được.

3.2. Ứng dụng quy trình

Để ứng dụng quy trình phân tích, nhóm nghiên cứu lấy ngẫu nhiên 84 mẫu nước tiểu trong 400 đối tượng đã chọn trước có tiếp xúc với benzen trong ngành công nghiệp da giày và công nghệ sơn. Kết quả thu được như Bảng 5.

Áp dụng quy trình xây dựng được nhóm nghiên cứu phân tích mẫu nước tiểu của 84 người lao động có tiếp xúc với dung môi

Bảng 5. Kết quả phân tích TT-MA trong nước tiểu

Nội dung	Số lượng mẫu (n)	Số mẫu vượt	
		TC ACGIH (Mỹ)g/g Creatinin	TCYT Việt Namg/g Creatinin
Nồng độ TT-MA trong nước tiểu	84	21	0
Tiêu chuẩn cho phép		≤0,0005	≤0,5

hữu cơ trong đó có benzen. Kết quả cho thấy: Có 27 người không phát hiện nồng độ TT - MA. Theo tiêu chuẩn của Việt Nam [3] thì không có mẫu nào có nồng độ TT-MA vượt tiêu chuẩn cho phép. Nếu theo tiêu chuẩn của Mỹ (ACGIH-2016) thì có 21 mẫu (25%) vượt tiêu chuẩn cho phép. Có sự khác biệt này là do nồng độ cho phép của TT-MA trong nước tiểu của người lao động tại Việt Nam mới ban hành (≤0,5g/g Creatinin)-15/2016/TT-BYT [3], cao hơn 1000 lần so với tiêu chuẩn của Mỹ (≤0,5mg/g Creatinin tương đương 0,0005g/g Creatinin) [5]. Điều này cho thấy cần thiết phải có sự giám sát sinh học đối với người lao động có tiếp xúc với benzene bằng chỉ số TT-MA để có cơ sở kiến nghị Bộ Y tế xem xét, giảm giới hạn cho phép của TT-MA trong nước tiểu để bảo vệ sức khỏe người lao động có tiếp xúc với benzen.

Sau khi sử dụng quy trình xây dựng được để phân tích mẫu thực, nhóm nghiên cứu nhận thấy quy trình ổn định, đảm bảo kết quả chính xác. Chính vì vậy quy trình dự thảo/thử nghiệm ban đầu không cần thay đổi gì sau khi nhóm nghiên cứu áp dụng thực tế.

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

* Đã xây dựng quy trình phân tích nồng độ TT-MA trong nước tiểu bằng phương pháp

Kết quả nghiên cứu KHCVN

sắc ký lỏng hiệu năng cao, đạt được các thông số chuẩn như:

- Khoảng tuyến tính: (0,09 -6)µg/mL.
- Giới hạn phát hiện: 0,03µg/mL
- Giới hạn định lượng: 0,09µg/mL
- Quy trình đảm bảo tính ổn định, độ chính xác trên 93%.
- Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) đạt được kết quả tương đương và thấp hơn một số tác giả khác đã nghiên cứu

* Qua áp dụng quy trình xây dựng được đã phân tích trên 84 mẫu nước tiểu của 84 đối tượng có tiếp xúc benzen cho thấy: có 21 đối tượng (25%) có nồng độ TT-MA trong nước tiểu của đối tượng nghiên cứu vượt quá giới hạn cho phép của ACGIH (Mỹ), nhưng không có đối tượng nào vượt quá tiêu chuẩn của Việt Nam (có chỉ số $\leq 0,5$ mg/g Creatinin).

4.2. Kiến nghị

- Áp dụng rộng rãi quy trình phân tích TT-MA trong nước tiểu tại các phòng thí nghiệm làm công cụ giám sát sinh học cho người lao động có tiếp xúc với benzene tại Việt Nam.

- Bộ Y tế cần xem xét lại giới hạn cho phép về nồng độ TT-MA trong nước tiểu đối với chỉ số giám sát sinh học cho người lao động có tiếp xúc với benzene.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tạ Thị Thảo (2010), *Thống kê trong hóa phân tích*, Giáo trình môn học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [2]. *Thông tư số 12/2006/TT- BYT ngày 10/11/2006 quy định về hướng dẫn khám bệnh nghề nghiệp.*
- [3]. *Thông tư 15/2016/TT-BYT ngày 1/7/2016 quy định về bệnh nghề nghiệp được hưởng bảo hiểm xã hội.*

- [4]. Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh Thực phẩm Quốc Gia, *Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật học*, NXB Khoa học và Kỹ Thuật.

- [5]. American Conference of Industrial Hygienists -ACGIH (2016) "*Threshold Limit Value for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*" Signature Publication, ISBN:978-1-607260-85-1 @2016 (Pages: 112).

- [6]. Cheol-Woo Lee, et al. (2009) "*Rapid HPLC Method for the Simultaneous Determination of Eight Urinary Metabolites of Toluene, Xylene and Styrene*" Bull. Korean Chem. Soc. 2009, Vol. 30, No. 9 (2021- 2026).

- [7]. Dong-Hyug Yang (2012). "*Environmentally friendly determination of urinary trans, trans-muconic acid for biological monitoring of benzene exposure by green high-performance liquid chromatography.*" Analytical Science & Technology Vol. 25 No. 6, 2012: 460-466.

- [8]. Lsarita Martins, M. E. P. B. d. S. (2004). "*Trans,trans-muconic acid in urine samples collected in three periods from benzene handling workers in a Brazilian refinery.*" Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 40, N2, abr./jun., 2004: 197-202.

- [9]. Suramya Waidyanatha, et al. (2004), "*Rapid determination of six urinary benzene metabolites in occupationally exposed and unexposed subjects*" Analytical Biochemistry 327 (2004) 184–199

- [10]. Seyed Jamaledin Shahtaheri, Farhad Ghamari, et al. (2005). "*Sample Preparation Followed by High Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Analysis for Monitoring Muconic Acid as a Biomarker of Occupational Exposure to Benzene.*" International Journal of Occupational Safety and Ergonomics (JOSE) Vol. 11, No. 4, : 377–388.

Nghiên cứu thử nghiệm xây dựng quy trình xác định nồng độ axit S-phenylmercapturic trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ

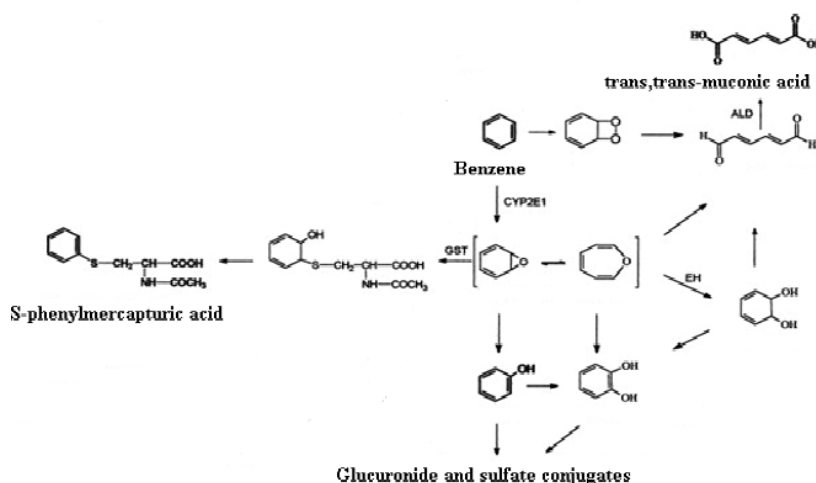
ThS. Nguyễn Thị Hiền, ThS. Vũ Xuân Trung, Tổng Thị Ngân, Lê Thị Cúc, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Lưu Phi Long, Mai Ngọc Thanh

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Benzen là dung môi hữu cơ đã bị cấm sử dụng trong sản xuất công nghiệp từ lâu, vì nó có những tác hại nghiêm trọng đến sức khỏe của con người. Tuy nhiên, trong các dung môi hữu cơ được sử dụng thay thế cho benzen như toluen hoặc xylen... luôn chứa một lượng benzen nhất định có thể đến 5% [1]. Chính vì vậy người lao động làm việc trong một số môi trường lao động như điện tử, sản xuất sơn, da giày... dù ít hay nhiều vẫn phải tiếp xúc với benzen. Tại Việt Nam từ năm 1976, benzen đã được công nhận là yếu tố gây bệnh nghề nghiệp được bảo hiểm, từ 2006 đến nay chỉ số phenol niệu đã được sử dụng làm chỉ số giám sát sinh học cho người lao động có tiếp xúc nghề nghiệp với benzen. Tuy nhiên, theo nhiều nghiên cứu trên thế giới đã cho thấy phenol là chỉ số giám sát chỉ có mối tương quan với benzen trong môi trường ở nồng độ cao khoảng trên 10ppm, còn khi nồng độ benzen trong môi trường nhỏ hơn 10ppm thì phenol niệu không

còn là chỉ số giám sát sinh học có tác dụng bảo vệ cho người lao động một cách tốt nhất [1], [2]. Theo quy định mới nhất về bệnh nghề nghiệp được hưởng bảo hiểm xã hội - Thông tư 15/2016/TT-BYT [3], thì chỉ số axit S-phenylmercapturic (SPMA) niệu là một trong những chỉ số giám sát sinh học được đề xuất xét nghiệm cho người lao động có tiếp xúc với benzen. Đây là một chỉ số giám sát sinh học cập nhật với xu hướng bảo vệ sức khỏe người lao động trên thế giới, nhưng SPMA là chỉ số tương đối mới ở Việt Nam, do vậy phương pháp xác định chất này còn rất hạn chế, việc sử dụng chỉ số SPMA làm giám sát sinh học cho người lao động có tiếp xúc nghề nghiệp với benzen còn nhiều khó khăn. Theo hướng nghiên cứu của G. Marrubini [4], nhóm nghiên cứu đã tiến hành "Nghiên cứu thử nghiệm xây dựng quy trình xác định nồng độ axit S-phenylmercapturic trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ" với mục tiêu là: xây dựng quy trình xác định nồng độ axit S-phenylmercapturic trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ với độ chính xác trên 90%, giới hạn định lượng nhỏ hơn bằng 0,25µg/L.



Hình 1. Sơ đồ chuyển hóa của Benzen trong cơ thể người

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Quy trình phân tích axit S-phenylmercapturic niệu-chất chuyển hóa của benzen trong nước tiểu.

- Nước tiểu người lao động tiếp xúc với benzen

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp nghiên cứu

- Khảo sát thử nghiệm xây dựng quy trình trong phòng thí nghiệm theo hướng nghiên cứu của G. Marrubini [4]

- Thử nghiệm ngoài hiện trường: lấy mẫu nước tiểu của người lao động tại nơi làm việc

2.2.2. Kỹ thuật thực hiện

a. Xây dựng quy trình:

Thử nghiệm ứng dụng phương pháp phân tích sắc ký khí khối phổ với các điều kiện:

- Thiết bị: Máy sắc ký khí khối phổ Agilent, Tủ âm sâu (-80°C), máy lắc...

- Dụng cụ: Các dụng cụ chuyên dùng như bình định mức, pipet, cột mao quản DB 5MS (30m*0,32 mm*0,3um),...

- Hóa chất: axit S-phenylmercapturic, HCl, Chloroform, Etyl acetat, Methanol của Sigma. Phương pháp phân tích được xây dựng theo nghiên cứu của phương pháp của G. Marrubini [4].

b. Xác định sản phẩm chuyển hóa: xác định bằng quy trình xây dựng được trên máy sắc ký khí khối phổ của Agilent.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả xây dựng quy trình

3.1.1. Chuẩn hóa các điều kiện cho phép đo

Để chọn được các điều kiện tối ưu cho xây dựng quy trình, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát, đánh giá và thu được kết quả của từng điều kiện như dưới đây.

a) Hóa chất và dung dịch chuẩn

- Hóa chất: axit S-phenylmercapturic, HCl, Chloroform, Etyl acetat, Methanol của Sigma

- Dung dịch chuẩn: pha axit S-phenylmercapturic trong methanol để được các nồng độ từ 10 - 1000ug/l

b) Các thông số cài đặt trên máy GC

Nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát đối với từng thông số và thu được các giá trị tối ưu. Tại các giá trị này kết quả của phép đo là tốt nhất. Giá trị của các thông số tối ưu cụ thể như sau:

Điều kiện GC

- Nhiệt độ Inlet 250°C

- Nhiệt độ detector 250°C

- Nhiệt độ oven: 120°C (giữ 2 phút) – (20°C/phút) – 240°C (giữ 2 phút)

- Nhiệt độ Interface 250°C

- Tổng tốc độ dòng: 100ml/phút

- Chế độ bơm mẫu: không chia dòng

- Thể tích bơm mẫu: 1ul

Điều kiện MS

- Chế độ Ion hóa: EI

- Năng lượng ion hóa: 70eV

- Chạy chế độ SIM: phổ m/z: 124/253

3.1.2. Chọn các điều kiện lấy mẫu, xử lý mẫu để có dung dịch đo

a) Lấy mẫu

Mẫu nước tiểu được thu vào cuối ca của ngày làm việc cuối tuần. Thu từ 5 -10ml nước tiểu đựng vào ống thủy tinh có thể tích 15-20ml, loại ống chịu được điều kiện âm sâu (-80°C). Bảo quản lạnh tại hiện trường, khi đưa về phòng thí nghiệm được bảo quản âm sâu trước khi phân tích, bảo quản không quá 2 tuần.

b) Xử lý mẫu

Mẫu được xử lý với nhiều điều kiện khác nhau và nhóm nghiên cứu thu được điều kiện cho kết quả tốt nhất là quy trình xử lý mẫu như

dưới đây:

Bước 1: Hút chính xác 1ml mẫu hoặc chuẩn vào ống 10ml

Bước 2: Thêm 0,2ml HCl 0,5N

Bước 3: Thêm 2ml etyl acetat

Bước 4: Lắc trong vòng 20 phút

Bước 5: Đem ly tâm ở 1500 vòng trong 4 phút

Bước 6: Chuyển lớp dung môi phía trên sang một ống thủy tinh khác

Bước 7: Hóa hơi ở 40°C

Bước 8: Sau đó hòa cạn với 1ml dung dịch dẫn xuất

Bước 9: Metyl hóa ở 60°C trong vòng 1 giờ

Bước 10: Làm lạnh về nhiệt độ phòng

Bước 11: Thêm 1ml chloroform

Bước 12: Thêm 2ml nước DDW

Bước 13: Lắc trong 2 phút

Bước 14: Đem ly tâm ở 1500 vòng trong 4 phút

Bước 15: Loại bỏ lớp trên

Bước 16: Bơm vào máy GC

3.1.3. Đánh giá các điều kiện của quy trình

a) Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

➤ Khảo sát khoảng tuyến tính

Khoảng nồng độ chất phân tích từ giới hạn định lượng đến giới hạn tuyến tính gọi là khoảng tuyến tính. Khoảng tuyến tính của mỗi nguyên tố phân tích ở mỗi vạch phổ khác nhau là khác nhau [5], [6].

Nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát khoảng tuyến tính của SPMA bằng cách: pha một dãy chuẩn của SPMA trong phenol là:

1; 10; 50; 100; 200; 400; 600; 800; 1000; 1200µg/l

Căn cứ vào kết quả thu được nhóm nghiên cứu nhận thấy khoảng tuyến tính phương pháp

phân tích SPMA trong nước tiểu là từ LOQ-1000µg/L. Khi phân tích mẫu nếu hàm lượng nguyên tố cần phân tích nằm ngoài khoảng tuyến tính thì phải làm giàu mẫu hoặc pha loãng mẫu để phân tích mới đảm bảo được độ chính xác của phép đo.

➤ Xây dựng đường chuẩn

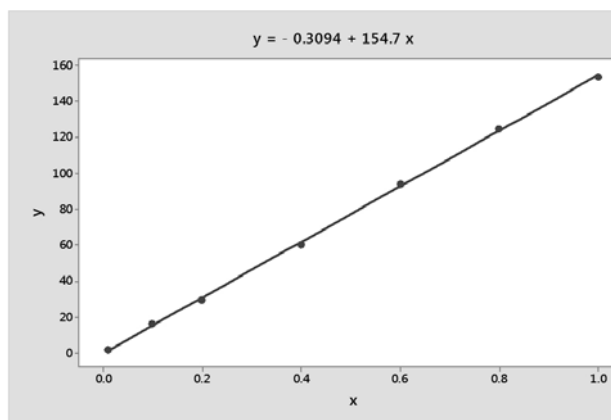
* Đường chuẩn

Từ kết quả khảo sát khoảng tuyến tính nhóm nghiên cứu sử dụng phần mềm minitab 17.0 để xây dựng đường chuẩn. Phương trình đường chuẩn của SPMA trong nước tiểu được chỉ ra ở Hình 2.

* Đánh giá phương trình hồi quy của đường chuẩn

Theo kết quả thu được từ phần mềm minitab 17,0 phương trình hồi quy đầy đủ của đường chuẩn cho phân tích SPMA trong nước tiểu có dạng: $y = (-0,309 \pm 1,94) + (154,71 \pm 3,46) x$

Trong phương trình $y = a + bx$, trường hợp lý tưởng xảy ra khi $a = 0$. Thực tế các số liệu phân tích thường mắc sai số ngẫu nhiên luôn làm cho $a \neq 0$. Nếu giá trị $a \neq 0$ có nghĩa thống kê thì phương pháp phân tích sẽ mắc sai số hệ thống. Vì vậy trước khi sử dụng đường chuẩn cho phân tích cần kiểm tra sự khác nhau giữa giá trị a và giá trị 0.



Hình 2: Đường chuẩn của quy trình phân tích SPMA trong nước tiểu

Kết quả nghiên cứu KHCVN

Kiểm tra a với giá trị 0 theo tiêu chuẩn thống kê Fisher (chuẩn F) [5], [6].

Nếu $F_{\text{tính}} < F_{\text{chuẩn}}$ thì sự sai khác giữa giá trị a và 0 không có ý nghĩa thống kê và ngược lại. Kết quả đánh giá cho thấy

$$F_{\text{tính}} = 4,21; F_{\text{chuẩn}} = F(0,95; 4; 5) = 5,19$$

Tức là $F_{\text{tính}} < F_{\text{chuẩn}}$ ở phương trình đường chuẩn phân tích SPMA trong nước tiểu. Có nghĩa là sự sai khác giữa giá trị a và 0 không có ý nghĩa thống kê. Vì vậy phương pháp phân tích trên không mắc sai số hệ thống.

3.3.2. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ)

Đối với sắc ký khí thì việc xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) dựa theo tỷ số tín hiệu/nhiều đường nên là khá phổ biến [5], [6]. Nhóm nghiên cứu sử dụng cách này để tính LOD, LOQ bằng cách thêm một lượng chất chuẩn nhỏ dần vào mẫu trắng và tại nồng độ 0,25 $\mu\text{g/L}$ thu được tín hiệu cao gấp 3 lần so với tín hiệu đường nền. Như vậy theo phương pháp tính LOD dựa trên tỷ số tín hiệu/nhiều nhóm nghiên cứu thu được LOD=0,25 $\mu\text{g/L}$, LOQ=0,75 $\mu\text{g/L}$.

Căn cứ vào kết quả thu được nhóm nghiên cứu nhận thấy trong quy trình phân tích SPMA trong mẫu nước có giới hạn phát hiện 0,25 $\mu\text{g/L}$, giới hạn định lượng là 0,75 $\mu\text{g/L}$. Vậy khoảng tuyến tính của SPMA trong quy trình phân tích SPMA nước tiểu là (LOQ_{Nước tiểu} - 1000) $\mu\text{g/L}$ tương đương (0,75-1000) $\mu\text{g/L}$.

3.3.3. Đánh giá độ chính xác của phương pháp

Theo quan điểm của Tiêu chuẩn quốc tế (ISO - 5725 1 - 6:1994) và Tiêu chuẩn Quốc gia (TCVN 6910 1-6:2005) độ chính xác của phương pháp được đánh giá qua độ chụm và độ đúng [6].

- Độ chụm chỉ mức độ giao động của các kết quả thử nghiệm độc lập quanh giá trị trung bình.

- Độ đúng chỉ mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình của kết quả thử nghiệm và giá trị thực hoặc giá trị được chấp nhận là đúng.

a) Kiểm tra độ chụm

Trong khuôn khổ đề tài nhóm nghiên cứu kiểm tra độ chụm bằng cách dùng mẫu thử thêm chuẩn - pha ba loại mẫu có nồng độ thêm chuẩn bằng giá trị gần điểm đầu, điểm giữa, điểm gần cuối của khoảng tuyến tính (tương đương với các mức nồng độ thấp, trung bình, cao). Mỗi mức nồng độ lặp lại 10 lần. Trên cơ sở kết quả các mẫu lặp lại nhóm nghiên cứu đánh giá độ thu hồi theo công thức sau:

$$R\% = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c} \cdot 100 [5], [6]$$

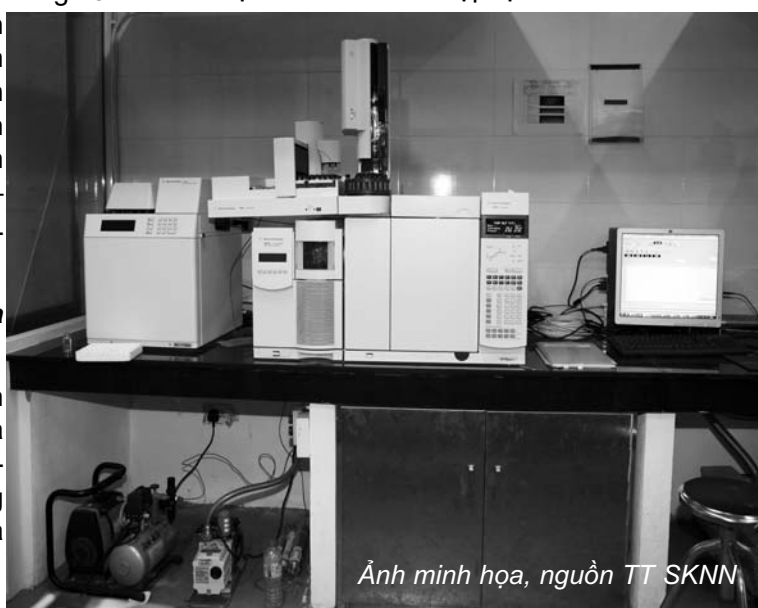
Trong đó: R%: Độ thu hồi

C_{m+c} : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thêm chuẩn

C_m : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thử

C_c : Nồng độ chuẩn thêm (lý thuyết)

Sau đó tính độ thu hồi chung là trung bình của độ thu hồi các lần lặp lại.



Ảnh minh họa, nguồn TT SKNN

Kết quả nghiên cứu KHCN

Với kết quả thu được ở Bảng 1 cho thấy, CV% = 8,039% lớn nhất ở mức nồng độ nhỏ nhất nằm trong khoảng cho phép của AOAC, từ 10 -100µg/L CV% cho phép là 15-21% [6]. Nên những sai số ở trên cả điểm đầu, điểm cuối hay điểm giữa của khoảng tuyến tính đều là những sai số nhỏ và chấp nhận được. Điều đó chứng tỏ độ chụm của phương pháp đạt yêu cầu.

b) Kiểm tra độ đúng

Để đánh giá độ đúng của phương pháp nhóm nghiên cứu đã chọn cách mà hiện nay được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới là dùng vật liệu chuẩn (còn gọi là mẫu chuẩn). Mẫu chuẩn là mẫu phân tích có hàm lượng đã được xác định trước và đúng. Có nhiều cấp vật liệu chuẩn khác nhau, trong đó cao nhất là CRM (certified reference materials - mẫu chuẩn được chứng nhận) được cung cấp bởi các tổ chức có uy tín trên thế giới (RECIPE – của Đức). Kết quả phân tích mẫu CRM thể hiện qua Bảng 2.

Từ Bảng 2, nhóm nghiên cứu nhận thấy kết quả phân tích mẫu CRM cho các giá trị nằm

trong khoảng giá trị đã cho và sát với giá trị trung bình của mẫu CRM. Ở mức nồng độ thấp của mẫu nước tiểu giá trị thu được là 4,42µg/L xấp xỉ giá trị trung bình của mẫu CRM (4,86µg/L) và thuộc khoảng giá trị đã cho là (3,65 - 6,08)µg/L. Tương tự, ở mức nồng độ cao giá trị thu được 40,89µg/L, nằm trong khoảng cho phép (34,2 – 51,2)µg/L và gần với giá trị trung bình 42,7µg/L. Điều đó chứng tỏ phương pháp phân tích đảm bảo độ đúng.

Như vậy, qua việc đánh giá những tiêu chí cần thiết cho một quy trình phân tích, nhóm nghiên cứu nhận thấy quy trình phân tích SPMA trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ là đạt yêu cầu của một quy trình phân tích.

Từ quy trình trên nhóm nghiên cứu có một số nhận xét như sau:

Quy trình của nhóm nghiên cứu có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng thu được tốt hơn nhiều so với phương pháp phân tích trên thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Như

Bảng 1: Kết quả khảo sát độ lặp lại và độ thu hồi của mẫu nước tiểu

C_m		10 µg/L					
C_c		10µg/L		500µg/L		900µg/L	
Mẫu	Giá trị	C_{m+c}	R%	C_{m+c}	R%	C_{m+c}	R%
		Rtb	19,524	97,622	507,724	99,55	921,791
SD		1,570	7,848	11,949	2,34	17,796	1,96
CV%		8,039	8,039	2,353	2,35	1,931	1,93
Tiêu chuẩn cho phép đối với CV% của AOAC(%)		21	60-115	11-15	80-110	11	80-110

Bảng 2: Kết quả phân tích SPMA trong mẫu CRM

Các mức nồng độ của mẫu CRM	Kết quả thực nghiệm (µg/L)	RSD%	Nồng độ của CRM	
			Trung bình (µg/L)	Khoảng giá trị cho phép(µg/L)
Nồng độ thấp	4,42	4,35	4,86	3,65-6,08
Nồng độ cao	40,89	2,45	42,7	34,2-51,2

(Lặp lại 3 lần)

Kết quả nghiên cứu KHCN

phương pháp của D.A. Purwanto (2014) [7] có giới hạn định lượng kém hơn phương pháp của nhóm nghiên cứu nhiều lần: (LOD/LOQ) của nhóm nghiên cứu là 0,25/0,75 $\mu\text{g/L}$, của D.A. Purwanto là $(0,7832 \pm 0,0329)/(2,6108 \pm 0,0940)$ $\mu\text{g/mL}$. Với giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trong nghiên cứu của D. A. Purwanto có phần hạn chế khi phân tích SPMA với lượng mẫu nhỏ. Tuy nhiên đây cũng là hạn chế của thiết bị mà D.A. Purwanto lựa chọn vì HPLC có ngưỡng phát hiện kém hơn so với GC/MS. So với phương pháp 8326 của NIOSH có LOD là 0,2 $\mu\text{g/L}$, có khoảng tuyến tính từ 0,5-50 $\mu\text{g/L}$ [8], kết quả nghiên cứu của nhóm nghiên cứu cho thấy LOD của nhóm nghiên cứu cũng tương đương, trong khi khoảng tuyến tính của nhóm nghiên cứu rộng hơn là từ (0,75-1000) $\mu\text{g/L}$ so với khoảng tuyến tính của phương pháp 8326 NIOSH hay phương pháp của D.A. Purwanto [7]. Điều này cho thấy sự thuận tiện trong phân tích mẫu, không phải pha loãng mẫu nhiều lần. Mặc dù giới hạn phát hiện có kém hơn phương pháp 8326 - NIOSH một chút. Tuy nhiên phương pháp 8326 - NIOSH sử dụng thiết bị LC/MS/MS. Đây là thiết bị rất đắt tiền độ nhạy cao gấp nhiều lần thiết bị MG/MS mà nhóm tác giả sử dụng. Bên cạnh đó phương pháp 8326 - NIOSH sử dụng phương pháp chiết pha rắn. Phương pháp này rất tốn kém



Ảnh minh họa, nguồn Internet

vì chi phí xử lý mẫu có sử dụng cột chiết. Điều này cho thấy phương pháp nhóm tác giả đã áp dụng rất thuận tiện cho việc phân tích mẫu hàng loạt, giám sát cho người lao động có tiếp xúc với benzen.

Quy trình này có thể ứng dụng trên các máy thế hệ tương đương hoặc thế hệ tiếp theo của hãng. Đối với những hãng khác chỉ cần là những máy có điều kiện và tính năng kỹ thuật tương tự (ứng dụng) nếu hiện đại hơn thì càng tốt đều có thể dùng được.

3.2. Kết quả xác định chất chuyển hóa

Để ứng dụng quy trình phân tích xác định chất chuyển hóa SPMA trong nước tiểu, nhóm nghiên cứu lấy 200 mẫu nước tiểu của người lao động không tiếp xúc với dung môi hữu cơ.

Bảng 3: Kết quả phân tích SPMA trong nước tiểu

TT	Số mẫu phân tích (n)	Số mẫu không phát hiện	Số mẫu vượt tiêu chuẩn cho phép *	
			Số mẫu	%
Nồng độ SPMA trong nước tiểu ($\mu\text{g/L}$)	200	40	0	1,28 \pm 2,82

* Tiêu chuẩn cho phép nồng độ SPMA trong nước tiểu của Việt Nam $\leq 25\mu\text{g/gcreatinine}$ [3]

Kết quả ở Bảng 3 cho thấy: Trong 200 đối tượng người lao động không tiếp xúc với benzen được lấy nước tiểu xét nghiệm nồng độ SPMA niệu thì có đối tượng không phát hiện (20%), cũng có 80% đối tượng phát hiện nồng độ SPMA với nồng độ trung bình $1,28 \pm 2,82$ ($\mu\text{g/L}$) nằm trong tiêu chuẩn cho phép ($\leq 25\mu\text{g/gcreatinine}$) [2], [3]. Từ kết quả trên nhóm nghiên cứu nhận thấy, đối với người lao động không tiếp xúc với benzen thì nồng độ SPMA niệu tương đối thấp. Đây cũng là số liệu khảo sát ban đầu về nồng độ SPMA của người Việt Nam không tiếp xúc với benzen làm cơ sở so sánh cho những nghiên cứu khác.

Sau khi sử dụng quy trình xây dựng được để phân tích mẫu thực, nhóm nghiên cứu nhận thấy quy trình ổn định, đảm bảo kết quả chính xác. Chính vì vậy quy trình dự thảo ban đầu không cần thay đổi gì sau khi nhóm nghiên cứu áp dụng thực tế.

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

* Thử nghiệm được những tiêu chí cần thiết cho một quy trình phân tích SPMA trong nước tiểu bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ là đạt yêu cầu của một quy trình phân tích, cụ thể như sau:

- Khoảng tuyến tính: (0,75 -1200) $\mu\text{g/L}$.
- Giới hạn phát hiện: 0,25 $\mu\text{g/L}$
- Giới hạn định lượng: 0,75 $\mu\text{g/L}$
- Quy trình đảm bảo tính ổn định, độ chính xác trên 90%.
- Giới hạn phát hiện LOD, LOQ tương đương và thấp hơn một số tác giả khác đã nghiên cứu

* Áp dụng quy trình đã xây dựng được trên 200 mẫu nước tiểu của 200 đối tượng người lao động không tiếp xúc với benzen cho thấy, nồng độ trung bình của SPMA $1,28 \pm 2,82$ ($\mu\text{g/gcreatinine}$) thấp hơn giới hạn cho phép.

4.2. Kiến nghị

Cần áp dụng rộng rãi kỹ thuật xác định SPMA trong nước tiểu để làm công cụ giám sát sinh học cho người lao động có tiếp xúc với benzen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2001), "Benzene. In: Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices".
- [2]. American Conference of Industrial Hygienists (2016), *Threshold Limit Value for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*, p. 250.
- [3]. Bộ y tế. (2016), "Thông tư 15/2016/TT-BYT ngày 1/7/2016 quy định về bệnh nghề nghiệp được hưởng bảo hiểm xã hội".
- [4]. G Marrubini, S Dugheri, M Pacenti et al. (2005), "Determination of S-phenylmercapturic acid by GC-MS and ELISA: a comparison of the two methods", *Biomarkers*, vol. 10, no. 4, pp. 238-251.
- [5]. Tạ Thị Thảo (2010), *Thống kê trong hóa phân tích*. Giáo trình môn học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [6]. Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh Thực phẩm Quốc Gia (2010), *Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật học*. NXB Khoa học và Kỹ Thuật.
- [7]. Purwanto D A, Primaharinastiti R. PI RIES-TA, Annuryanti. F (2014), "Development and validation of HPLC method for determination of Sphenylmercapturic acid (S-PNA) in urine ", *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6 (5): 305, vol. 308.
- [8]. Clayton B'Hymer (2014), "Method 8326 S-Benzylmercapturic acid and S-phenylmercapturic acid in urine, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition".

NGHIÊN CỨU THỬ NGHIỆM XỬ LÝ COD TRONG NƯỚC RỈ RÁC SAU KEO TỤ BẰNG CÔNG NGHỆ LỌC SINH HỌC

TS. Lê Thanh Sơn, Lê Cao Khải, Đoàn Tuấn Linh, Đào Thị Dung

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn Lâm KH&CN Việt Nam.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay ở nước ta, phương pháp chôn lấp vẫn đang được sử dụng phổ biến để xử lý rác thải sinh hoạt với các ưu điểm như phù hợp với môi trường, hiệu quả kinh tế, dễ áp dụng. Tuy nhiên, nước rỉ rác phát sinh từ quá trình chôn lấp lại có mức độ ô nhiễm cao và rất khó xử lý, với hàm lượng COD lên đến 90.000mg/L, chất rắn hòa tan tới 55.000mg/L, tổng chất rắn lơ lửng đến 2.000 mg/L, pH lại rất thấp, dao động trong khoảng 4,3 – 5,4 và hàm lượng Nitơ cao tới 1.500 – 2.300mg/L,... [1], [2].

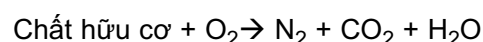
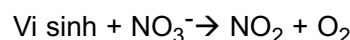
Nước rỉ rác ở bãi rác Nam Sơn, một trong những bãi chôn lấp rác lớn của Hà Nội, có hàm lượng các chất ô nhiễm rất cao, cụ thể: COD 5.000 – 23.000mg/l, BOD₅ khoảng 3.000mg/l - 12.300mg/l, N-tổng 500mg/l – 2.151mg/l, TSS 150mg/l – 2.240mg/l,... tùy thuộc vào nước rỉ rác của bãi mới chôn lấp hay bãi chôn lấp lâu năm. Kết quả thử nghiệm trước đây trên đối tượng là nước rỉ rác hỗn hợp của bãi chôn lấp Nam Sơn cho thấy qua quá trình tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa, 70% COD đã được xử lý sau 30 phút điện phân ở cường độ 3A sử dụng điện cực sắt, từ 6.165,14mg/l xuống còn 1.651,38mg/l và sau 80 phút xử lý còn lại 1.277,06mg/l [3]. Với kết quả này, hàm lượng COD vẫn vượt quy chuẩn

cho phép. Do đó trong nghiên cứu này, một quá trình lọc sinh học ngập nước được đề xuất để xử lý tiếp COD đạt đến mức cho phép theo quy chuẩn Việt Nam.

2. GIỚI THIỆU VỀ CÔNG NGHỆ LỌC SINH HỌC

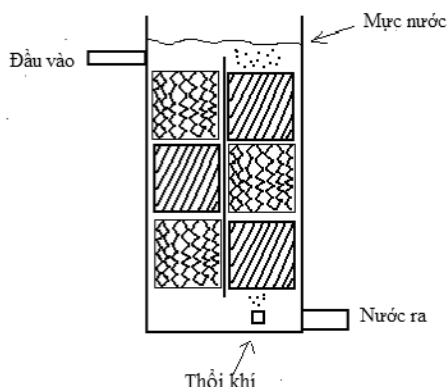
2.1. Nguyên tắc

Lọc sinh học là quá trình xử lý sinh học xảy ra khi dòng nước ô nhiễm đi qua các giá thể xốp trên đó có cố định các vi khuẩn có khả năng xử lý các chất ô nhiễm. Lọc sinh học có khả năng xử lý các chất lơ lửng, các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ hòa tan. Lọc sinh học dựa trên cơ chế sinh trưởng bám dính của vi sinh vật (VSV) vào vật mang (giá thể bám), là một tiến trình bao gồm một số quá trình sinh hoá quan trọng xảy ra trong bể lọc [4]. Trong điều kiện thiếu oxy hòa tan sẽ xảy ra sự khử nitrat ứng với việc loại nitơ dưới dạng nitrat hóa bằng cách chuyển hóa thành khí N₂ [5]. Oxy được giải phóng từ nitrat sẽ oxy hóa chất hữu cơ và nitơ sẽ được tạo thành:



Sản phẩm của quá trình phân hủy là khí CO₂, H₂O, N₂...

Thiết bị lọc sinh học ngập nước là một thiết bị được bố trí đệm và cơ cấu phân phối nước ngập hệ giá thể bám dính đồng thời phân phối khí đều trong hệ [6].



Hình 1. Hệ lọc sinh học ngập nước

Trong quá trình vận hành của bể lọc giá thể sinh học, sự sinh trưởng, phát triển và chết của màng sinh học xảy ra không ngừng. Khi màng sinh vật chết đi sẽ văng ra khỏi giá thể và lơ lửng trong nước, sau đó lắng dần xuống đáy bể. Trong quá trình làm việc, lọc sinh học có thể khử được BOD và chuyển hóa NH_4^+ thành NO_3^- . Lớp vật liệu lọc có khả năng giữ lại cặn lơ lửng, hệ thống thổi khí giúp không làm tắc nghẽn khi hệ vận hành [7].

2.2. Vi sinh vật và màng sinh học

Màng sinh học là tập hợp các loài vi sinh vật khác nhau, có hoạt tính oxy hóa các chất hữu cơ có trong nước khi tiếp xúc với màng. Màng này dày từ 1 – 3mm. Màu sắc của màng thay đổi theo thành phần của nước thải (vàng xám đến nâu tối) [4]. Màng sinh học được tạo thành chủ yếu từ các vi khuẩn hiếu khí, vi khuẩn kỵ khí và vi khuẩn tùy tiện tạo thành 3 lớp:

- Ở ngoài cùng lớp màng là lớp vi khuẩn hiếu khí, chủ yếu là loại trực khuẩn Bacillus.

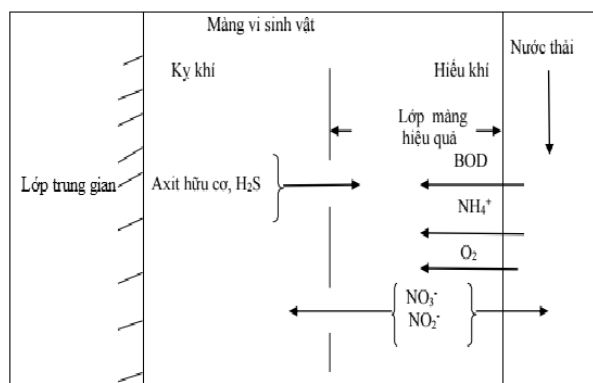
- Lớp trung gian là các vi khuẩn tùy tiện như: Pseudomonas, Alcaligenes, Flavobacterium, Micrococcus và cả Bacillus.

- Lớp sau bên trong cùng là kỵ khí: vi khuẩn

kỵ khí khử lưu huỳnh và khử nitrat Desulfovibrio.

- Phía dưới cùng của màng là lớp quần thể vi sinh vật với sự có mặt của động vật nguyên sinh và một số sinh vật khác. Các loài này ăn vi sinh vật và sử dụng một phần màng sinh học để làm thức ăn tạo thành các lỗ nhỏ của màng trên bề mặt chất mang. Quần thể vi sinh vật của màng sinh học có tác dụng như bùn hoạt tính.

Quần thể các nhóm vi sinh vật của màng lọc vi sinh này có tác dụng như bùn hoạt tính. Các chất tạo ra của vi sinh vật này trở thành nguồn thức ăn của các loại vi sinh vật khác. Vì vậy, màng sinh học có khả năng phân hủy hầu hết các chất hữu cơ dễ phân hủy có trong nước rỉ rác.



Hình 2. Cấu tạo màng sinh học

Cơ chế hoạt động của màng sinh học

Cơ chế hoạt động của màng sinh học được chia thành các quá trình [8]:

- Quá trình tiêu thụ cơ chất làm sạch nước

Lớp màng vi sinh vật phát triển trên bề mặt vật mang tiêu thụ cơ chất từ nước thải tiếp xúc với màng cho hoạt động của mình. Quá trình tiêu thụ cơ chất: cơ chất vận chuyển vào màng sinh học theo cơ chế khuếch tán phân tử. Tại màng sinh học, diễn ra quá trình tiêu thụ cơ chất và trao đổi chất của vi sinh vật trong màng. Sản phẩm cuối của quá trình sẽ được vận chuyển ra khỏi màng vào chất lỏng. Phương trình tiêu thụ:

$\text{CHC} + \text{Oxy} + \text{Nguyên tố vết} \rightarrow \text{Sinh khối của VSV} + \text{Sản phẩm cuối}$ [9]

Kết quả nghiên cứu KHCVN

Các nguyên tố vết như nitơ, photpho và kim loại vi lượng nếu không đủ trong nước thải theo tỉ lệ phản ứng sinh học sẽ trở thành yếu tố giới hạn trong màng sinh học.

- Quá trình sinh trưởng, phát triển và suy thoái của màng sinh học

Quá trình VSV phát triển bám dính trên vật liệu mang được chia làm 3 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1: khi màng vi sinh vật còn mỏng và chưa bao phủ hết bề mặt rắn. Trong điều kiện này, tất cả vi sinh vật phát triển như nhau, cùng điều kiện, sự phát triển giống như quá trình vi sinh vật lơ lửng.

+ Giai đoạn 2: độ dày màng trở nên lớn hơn bề dày hiệu quả. Trong giai đoạn thứ hai, tốc độ phát triển là hằng số, bởi vì bề dày lớp màng hiệu quả không thay đổi bất chấp sự thay đổi của toàn bộ lớp màng, và tổng lượng vi sinh đang phát triển cũng không thay đổi trong suốt quá trình này. Lượng cơ chất tiêu thụ chỉ dùng để duy trì sự trao đổi chất của vi sinh vật, và không có sự gia tăng của sinh khối.

+ Giai đoạn 3: bề dày của lớp màng trở nên ổn định, khi đó tốc độ phát triển màng cân bằng với tốc độ suy giảm bởi sự phân hủy nội bào, phân hủy theo dây chuyền thực phẩm hoặc bị rửa trôi bởi lực cắt dòng chảy. Trong quá trình phát triển của màng vi sinh vật phát triển cả về số lượng và chủng loại.

3. NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ COD CỦA NƯỚC RỈ RÁC BẰNG QUÁ TRÌNH LỌC SINH HỌC

3.1. Hệ thiết bị thí nghiệm và các phương pháp phân tích

a) Bể lọc sinh học

* Cấu tạo bể lọc:

Bể lọc sinh học sinh trưởng bám dính ngập nước có hình dạng là hình hộp chữ nhật. Máy sục khí sử dụng đầu sục phân phối khí bằng cục đá bọt được đặt sát đáy bể lọc bên ngăn hiếu khí để cung cấp oxi vào trong nước. Chế độ hoạt động (thời gian làm việc, ngừng làm việc) của

máy sục khí được cài đặt điều khiển tự động và có thể cài đặt, thay đổi được.

Tính chất của nước đầu vào bể lọc sinh học ngập nước và điều kiện để màng vi sinh vật hoạt động tốt cần:

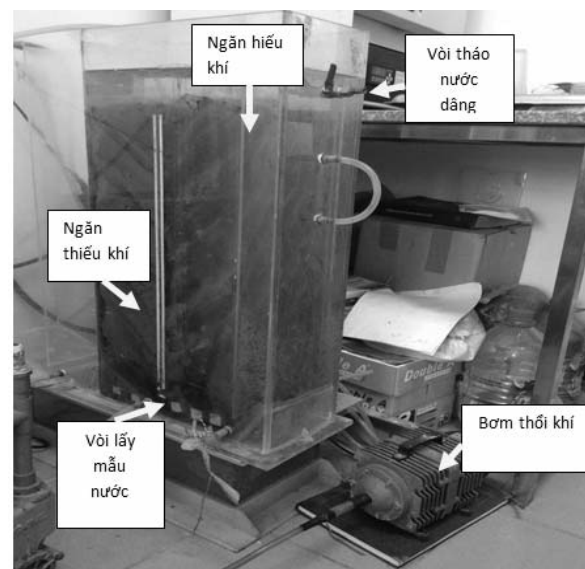
- Thể tích nước trong bể ít nhất phải ngập toàn bộ giá thể.

- pH tối ưu của nước đầu vào bể là 6,5 – 8,5.

- Nhiệt độ thích hợp để vi sinh vật thích nghi từ 25– 37°C. Khi nhiệt độ quá cao khiến vi sinh

Bảng 1. Các thông số của bể lọc sinh học giá thể bám dính ngập nước

Thông số	Đơn vị đo	Giá trị
Chiều cao lớp vật liệu lọc	cm	30
Chiều rộng của cột	cm	15
Chiều dài của cột	cm	33
Chiều cao của cột	cm	62,5
Thể tích hiệu dụng	l	25



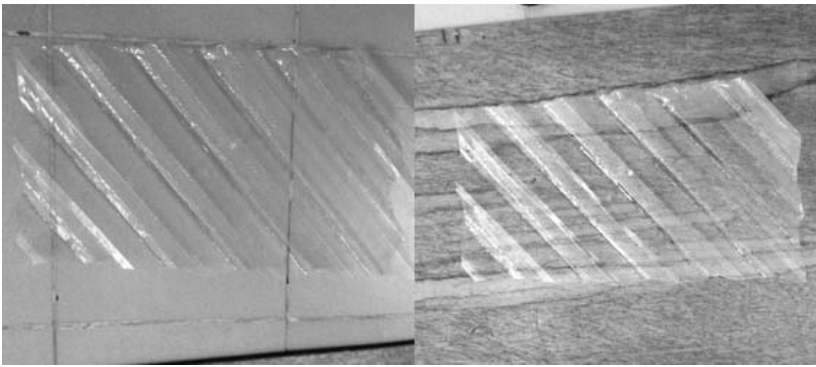
Hình 3. Hệ thí nghiệm lọc sinh học trong quá trình thí nghiệm

vật có thể bị chết, nhưng khi nhiệt độ quá thấp làm vi sinh vật phát triển chậm lại. Đây là mức nhiệt tối ưu cho hoạt động của vi sinh vật và cũng phù hợp với mức nhiệt độ của phòng thí nghiệm.

- Cung cấp oxy trong ngăn hiếu khí sao cho lượng oxy hòa tan trong nước ra khỏi bể lắng là $DO > 2\text{mg/l}$, ngăn thiếu khí $0 < DO < 1\text{mg/l}$.

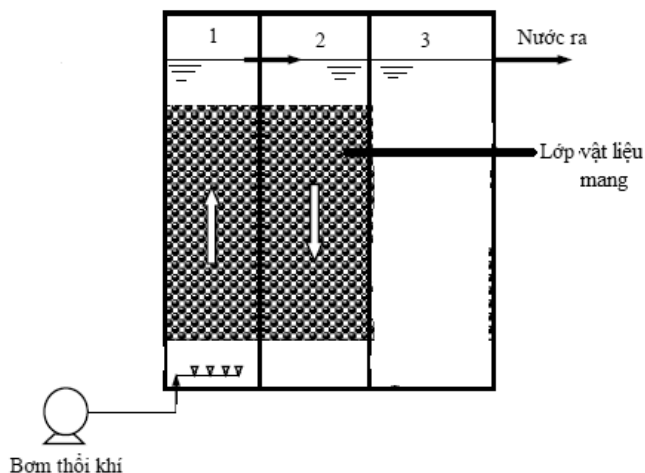
* *Vật liệu lọc:*

Giá thể được làm bằng nhựa PPE có gấp nếp với chiều cao là 30 cm, chiều rộng là 15 cm, diện tích bề mặt là $200\text{m}^2/\text{m}^3$, trong mỗi ngăn hiếu khí và thiếu khí chứa 8 tấm giá thể với kích thước và hình dạng, tính chất như nhau, được đặt sát vào nhau..



Hình 4. Nhựa PE sử dụng làm giá thể bám dính

* *Thiết kế quy trình xử lý:* Thiết bị lọc bao gồm 3 ngăn: (1) - ngăn hiếu khí, (2) - ngăn thiếu khí và (3) - ngăn chứa nước lắng sau sục.



Hình 5. Mô hình hệ thí nghiệm bể lọc sinh học

Hệ lọc sinh học trong phòng thí nghiệm, nước rỉ rác được cho vào theo từng mẻ với chu trình 1 lần/ngày:

- Khởi động hệ thống lọc trong 15 ngày nhằm cố định vi sinh vật vào lớp giá thể bám được thực hiện như sau: nguồn VSV gốc được lấy từ thùng nuôi.

- Nước rỉ rác qua bước tiền xử lý được để lắng lấy phần nước trong. Sau lắng phần nước rỉ không cần được đo pH, nếu pH quá kiềm hoặc axit sẽ được điều chỉnh bằng hai dung dịch H_2SO_4 và NaOH . Cuối cùng tiến hành đổ trực tiếp nước rỉ vào hệ từ phía trên miệng bể theo từng mẻ. Bật máy sục khí hoạt động để nước thải đều khắp hệ. Nước được cho vào sẽ làm cho mực nước trong hệ tại 3 ngăn dâng đều bằng nhau. Khi đó sẽ mở van tháo nước để tháo nước ra bằng mực nước cho cố định trong hệ (72cm).

- Khí được cung cấp từ phía dưới đáy hệ bằng bơm thổi khí qua ống dẫn đến đầu thổi. Khi hệ ở chế độ sục, lượng oxy hòa tan trong nước (DO) ở ngăn hiếu khí vào khoảng $4,5\text{mg/L}$, trong giai đoạn ngừng sục, giá trị DO vào khoảng 3mg/L . Giá trị DO được đo bằng đầu đo DO nhúng trong ngăn hiếu khí.

- Cài đặt chế độ sục/ngừng sục cho hệ theo mong muốn bằng hệ cài tự động. Hệ có công tắc và cột điều chỉnh số phút sục, ngừng cho thiết bị lọc.

Kết quả nghiên cứu KHCVN

- Theo dõi quá trình sục về: màu sắc nước trong hệ, lượng vi sinh vật bám dính... và tiến hành lấy mẫu bằng van lấy mẫu trên thiết bị lọc hàng ngày với các thể tích đầu vào khác nhau để tiến hành phân tích các chỉ số COD. Mẫu sẽ được phân tích ngay sau khi lấy mẫu và ghi lại kết quả số liệu phân tích được.

b) Phương pháp phân tích:

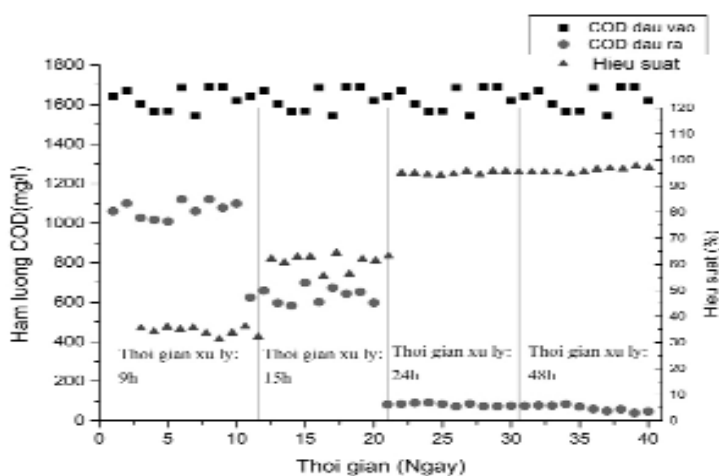
- Phương pháp xác định COD: Giá trị COD được phân tích theo TCVN 6491: 1999 (tương ứng với ISO 6060: 1989).

3.2. Kết quả đánh giá

Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành đánh giá khả năng xử lý COD là đối tượng ô nhiễm chính trong nước rỉ rác của bãi rác Nam Sơn. Nước rỉ rác được lấy từ bãi chôn lấp rác Nam Sơn được tiền xử lý bằng kỹ thuật keo tụ điện hóa để giảm nồng độ của các chất gây ô nhiễm. Thông số của nước rỉ rác sau tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa như trong Bảng 2.

Bảng 2. Thông số đầu vào của nước thải trước xử lý sinh học

STT	Thông số	Đơn vị đo	Kết quả	QCVN25:2009/BTNMT (Cột B2)
1	pH	-	7,5-8,5	5,5-9
2	Độ màu	Pt-Co	350	150
3	COD	mg/L	1200-1500	300
4	BOD ₅	mg/L	312 - 410	50
5	TSS	mg/L	550	100
6	Amoni	mg/L	600-800	25



Hình 6. Hiệu quả xử lý COD của nước rỉ rác bãi rác Nam Sơn theo thời gian

Điều kiện thí nghiệm của quá trình lọc sinh học như sau: pH = 7,5 – 8,5 (pH đầu vào); chế độ sục khí/ ngừng sục khí là 60/60 phút. Kết quả thu được thể hiện trên Hình 6.

Từ Hình 6, ta thấy rằng hiệu suất xử lý COD tăng dần theo thời gian xử lý. Ở giai đoạn đầu, hiệu suất xử lý COD tăng khá rõ rệt, từ 34,2% (sau 9 giờ xử lý) lên 61,6% (sau 15 giờ xử lý) và tăng lên 95% (sau 24 giờ). Tuy nhiên, khi thời gian xử lý tiếp tục được tăng lên, thì hiệu suất xử lý COD có tăng, nhưng không nhiều (từ 95% sau 24 giờ lên 96% sau 48 giờ xử lý). Điều này có thể giải thích là do ở giai đoạn đầu, hàm lượng COD trong nước thải cao, các vi sinh vật dễ dàng tiếp xúc và xử lý với các chất hữu cơ trong nước thải. Sau một thời gian xử lý, hàm lượng COD giảm mạnh. Vì thế, mà ở giai đoạn sau (từ 24 giờ - 48 giờ), hàm lượng COD còn lại là lượng COD không có khả năng phân hủy sinh học, vi sinh vật không hấp thụ được, và lượng COD được xử lý thấp hơn rất nhiều so với lượng COD ban đầu, làm hiệu suất xử lý không mấy biến động sau 24 giờ. Hơn nữa, lượng vi sinh vật không đổi nên khả năng tiêu thụ các cơ chất bị giới hạn, khi vượt qua ngoài giới hạn này thì chúng sẽ không có khả năng xử lý được nữa. Như vậy, thời gian xử lý 24 giờ là đủ để COD đầu ra thấp dưới 100mg/l và đạt QCVN 25 : 2009/BTNMT cột B2.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

4. KẾT LUẬN

Nước rỉ rác có thành phần phức tạp và nồng độ các chất ô nhiễm thường rất cao và thay đổi theo thời gian chôn lấp, đặc biệt là COD có thể lên tới 90.000mg/l. Do đó, để xử lý hiệu quả thường phải kết hợp các quá trình sinh học với các quá trình tiền xử lý bằng công nghệ hóa lý hoặc hóa học. Nước rỉ rác của bãi chôn lấp rác Nam Sơn có COD đầu vào khoảng 23.000mg/l, sau quá trình tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa, COD giảm xuống còn khoảng 1.200 đến 1.500mg/l. Một quá trình lọc sinh học ngập nước với chế độ sục khí/ngừng sục khí 60/60 phút có thể xử lý hiệu quả COD của nước rỉ rác, từ 1.500mg/l xuống còn dưới 100mg/l sau 24 giờ xử lý, đạt QCVN 25 :2009/BTNMT cột B2.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được ủng hộ bởi đề tài thuộc 7 hướng ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam 'Nghiên cứu xử lý nước rỉ rác bằng phương pháp keo tụ điện hóa kết hợp lọc sinh học' (VAST 07.01/16-17).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Hồng Khánh, Lê Văn Cát, Tạ Đăng Toàn, Phạm Tuấn Linh (2009) "Môi trường bãi chôn lấp chất thải và xử lý nước rác", NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [2]. Nguyễn Hồng Khánh, Tạ Đăng Toàn (2008), "Quản lý chất thải rắn đô thị, những vấn đề và giải pháp nhằm tiến tới quản lý chất thải rắn bền vững ở Việt Nam", Tạp chí khoa học và công nghệ, 46, 209-217.
- [3]. Lê Thanh Sơn, Lê Cao Khải, Đoàn Tuấn Linh, Đoàn Thị Anh (2017) "Nghiên cứu thử nghiệm khả năng xử lý nước rỉ rác bằng quá

trình keo tụ điện hóa", Tạp chí Hoạt động khoa học Công nghệ An toàn - Sức khỏe & Môi trường lao động 4,5&6, 112-118.

- [4]. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2001), "Giáo trình công nghệ xử lý nước thải", Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.

- [5]. Trung tâm Kỹ thuật Môi trường đô thị và khu công nghiệp (CEETIA) (2001), "Hội thảo công nghệ xử lý các hợp chất hữu cơ nitơ trong nước ngầm", Trường đại học Xây dựng, Hà Nội.

- [6]. Jing Z., He R., Hu Y., Niu Q., Cao S., Li Y. (2015) "Practice of integrated system of biofilter and constructed wetland in highly polluted surface water treatment". Ecological Engineering, 75, 462-469.

- [7]. Đặng Hồng Phương (2012) "Nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sục khí đến quá trình xử lý nước thải chăn nuôi lợn bằng phương pháp Sequencing batchreactor", Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 95(07), 21 - 26.

- [8]. Lương Đức Phẩm (2002), "Giáo trình công nghệ xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học", Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

- [9]. Fernandez I., Jose L. M., Anuska M. P., Depana-Mora R. J. A. and Jetten M.S. M. (2007), "Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production". Enzyme and Microbial Technology, 40(4) 859 - 863.

Chất lượng không khí

khu vực làm việc và khu vực bếp ăn tại một số cơ sở sản xuất dệt may và giày da Việt Nam

Trần Thị Liễu, Thái Hà Vinh, Đặng Thị Thu Hà, Đỗ Trần Hải

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh Lao động

Tóm tắt:

Nghiên cứu nhằm đánh giá chất lượng không khí khu vực làm việc và khu vực bếp ăn tại 48 cơ sở dệt may và giày da trong cả nước sử dụng phương pháp đo đạc tại chỗ, lấy mẫu không khí tại chỗ và phân tích mẫu tại phòng thí nghiệm. Kết quả cho thấy, không khí khu vực làm việc tại 11/35 cơ sở dệt may (chiếm 31,4%) và tại 07/13 cơ sở giày da (chiếm 51,8%) vi phạm tiêu chuẩn quy chuẩn cho phép về vi khí hậu; 4 vị trí tại cơ sở dệt may và 06 vị trí tại cơ sở giày da có mức ồn vượt quy chuẩn cho phép. Phát hiện 18/315 vị trí tại các cơ sở dệt may không đảm bảo tiêu chuẩn về bụi bông. Không khí khu vực bếp ăn tại 6/33 cơ sở dệt may và 11/13 cơ sở giày da vi phạm quy chuẩn cho phép về vi khí hậu; tổng nấm và tổng vi khuẩn hiếu khí ở nhiều vị trí đo lớn hơn tiêu chuẩn ACGIH với tỉ lệ không đạt tương ứng là 28,3% và 49,5% đối với các cơ sở dệt may và 26,5% và 53,8% đối với cơ sở giày da.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Dệt may và da giày là những ngành chủ đạo đóng góp vào kim ngạch xuất khẩu của cả nước với số lượng lao động lớn, chiếm hơn 19% tổng số lực lượng lao động của cả nước. Nhiều điều tra, khảo sát cho thấy điều kiện làm việc tại hai loại hình công nghiệp này phải đối mặt với một số yếu tố có hại đặc thù như môi trường lao động của ngành dệt may thường bị ô nhiễm do tiếng ồn, bụi, bụi bông, và vi khí hậu nóng; Người lao động ngành da giày thường xuyên phải làm việc trong môi trường có hơi khí độc hữu cơ...

Chất lượng bữa ăn ca của công nhân đóng vai trò quyết định trong việc bảo đảm dinh dưỡng, sức khỏe lâu dài và năng suất làm việc của người lao động nhất là thực trạng nhiều vụ ngộ độc tập thể xảy ra tại các bếp ăn tập thể tại các khu công nghiệp, khu chế xuất lớn trong cả nước như hiện nay.

Nghiên cứu này là một phần trong đề tài độc lập cấp nhà nước, mã số ĐTĐL.CN-06/15 về dinh dưỡng, an toàn thực phẩm bữa ăn ca của người lao động các ngành nghề.

2. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu là: i) không khí khu vực làm việc tại các cơ sở sản xuất ngành da giày và dệt may; ii) không khí khu vực nấu ăn tại chỗ và tại các cơ sở cung cấp suất ăn công nghiệp;

- Phạm vi nghiên cứu: 48 cơ sở sản xuất da giày và dệt may tại một số khu công nghiệp ở 3 miền và 4 vùng có mức lương tối thiểu khác nhau, trong đó, ngành dệt may 35 và ngành da giày 13.

2.2. Phương pháp nghiên cứu:

Các thông số, phương pháp xác định như Bảng 1

Kết quả nghiên cứu KHCN

Bảng 1. Vị trí lấy mẫu, thông số, phương pháp và thiết bị sử dụng

Loại mẫu	Thông số/Vị trí lấy mẫu	Phương pháp xác định	Thiết bị sử dụng	Số lượng mẫu
Không khí khu vực làm việc	Vi khí hậu (9 vị trí/cơ sở x 48 CS): Nhiệt độ, Độ ẩm, Tốc độ gió	TCVN 5508:2009	Testo 425, Germany	432
	Bụi hô hấp-ca làm việc 8h (2 vị trí/cơ sở x 48 CS)	TCVN 5067:1995	Mettler AE 240, Swiss	96
	CO (2 vị trí/cơ sở x 48 CS)	NIOSH 6604	CO-ZRF, Kimoto, Japan Electrochemical sensor	96
	SO ₂ (2 vị trí/cơ sở x 48 CS)	NIOSH 6400	HPLC/IC, Series 200, Perkin Elmer, USA	96
	NO _x (2 vị trí/cơ sở x 48 CS)	NIOSH 6701	UV-VIS, Lambda 25, Perkin Elmer, USA	96
	CO ₂ (2 vị trí/cơ sở x 48 CS)	NIOSH 6603	GC/TCD 2010, Shimadzu, Japan	96
	Tiếng ồn dải tần số (9 vị trí/cơ sở x 48CS)	TCVN 3985: 1999	SoundPro DLX, Quest, USA	432
	NH ₃ (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	MASA 401	Lambda 25 UV/Vis Perkin Elmer, USA	48
	Benzen (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	NIOSH1501	GC/FID Shimadzu 2010	48
	Toluen (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	NIOSH1501	GC/FID Shimadzu 2010	48
	Xylen (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	NIOSH1501	GC/FID Shimadzu 2010	48
	MEK (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	NIOSH 1300	GC/FID Shimadzu 2010	48
	Axeton (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	NIOSH 1300	GC/FID Shimadzu 2010	48
	n-hexan (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	OSHA 07	GC/FID Shimadzu 2010	48
	Etyl axetat (2 vị trí/cơ sở x 24 CS da giày)	NIOSH 1450	GC/FID Shimadzu 2010	48
	Bụi bông (9 vị trí/cơ sở x 24CS dệt may)	OSHA standard – 29CFR, No.1910.1043 App		216
Không khí khu vực bếp ăn	Vi khí hậu: Nhiệt độ, độ ẩm, tốc độ gió (3 vị trí/cơ sở x 48 CS)	TCVN 5508:2009	Testo 425, Germany	144
	Tổng nấm trong kk khu vực bếp ăn (3 vị trí/cơ sở x 48CS)	PP nội bộ PTN		144
	Tổng vi khuẩn hiếu khí khu vực bếp ăn (3 vị trí/cơ sở x 48CS)	PP nội bộ PTN		144

Kết quả nghiên cứu KHCN

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

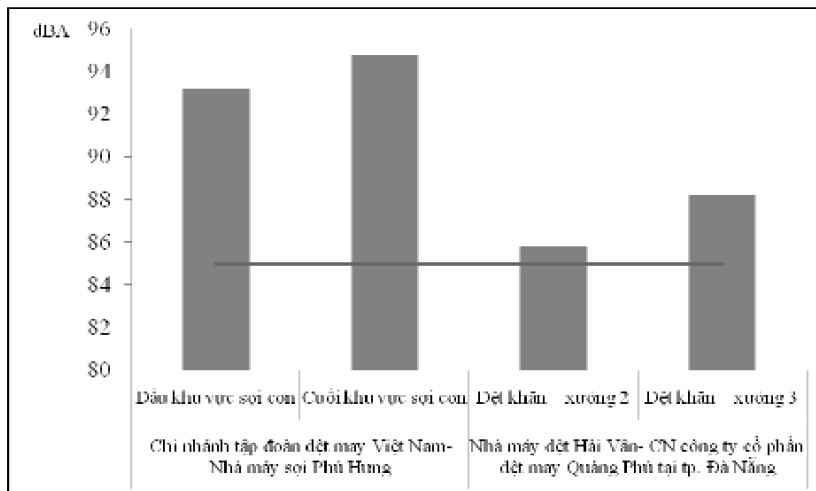
3.1. Ngành dệt may

3.1.1. Kết quả quan trắc không khí khu vực làm việc:

Tổng hợp kết quả quan trắc môi trường khu vực làm việc tại

Bảng 2. Tổng hợp kết quả quan trắc không khí khu vực làm việc các cơ sở dệt may

TT	Yếu tố đo, kiểm tra	Tổng số mẫu			Số mẫu không đạt TC VSLĐ		
		M. Bắc	M. Trung	M. Nam	M. Bắc	M. Trung	M. Nam
Dệt may		12CS	12CS	11CS	4CS	6CS	6CS
1	Nhiệt độ	108	108	99	0	0	0
2	Độ ẩm	108	108	99	18	18	31
3	Tốc độ gió	108	108	99	01	01	0
4	Độ ồn chung	108	108	99	0	04	0
5	Bụi bông	108	108	99	0	11	07
6	Bụi hô hấp	24	24	22	0	0	0
7	CO ₂	24	24	22	0	0	0
8	CO	24	24	22	0	0	0
9	NO _x	24	24	22	0	0	0
10	SO ₂	24	24	22	0	0	0



Hình 1. Tiếng ồn tại 04 vị trí đo ở miền Trung vượt quy chuẩn vệ sinh

các cơ sở dệt may nghiên cứu được tóm tắt trong Bảng 2.

Kết quả quan trắc cho thấy:

- Vi khí hậu:

+ Có 11/35 (31,4%) cơ sở vi phạm quy chuẩn QCVN 26:2016/BYT (miền Bắc: 4/12 cơ sở, miền Trung : 3/12 cơ sở và miền Nam: 04/11 cơ sở) về các thông số độ ẩm và tốc độ gió.

+ Về độ ẩm: có 67/315 vị trí (21,3%) không đạt quy chuẩn, trong đó, miền Bắc có 18/108 vị trí thuộc 04 cơ sở, miền Trung đều có 18/108 vị trí thuộc 02 cơ sở và miền Nam có 31/99 vị trí thuộc 04 cơ sở.

+ Về tốc độ gió, có 01 vị trí quan trắc thuộc miền Bắc và 01/108 vị trí quan trắc thuộc miền Trung không đạt quy chuẩn.

- Tiếng ồn:

Nhìn chung, thông số tiếng ồn tại hầu hết các vị trí quan trắc đều đạt yêu cầu theo QCVN 24:2016/BYT. Tuy nhiên, tại 04/108 vị trí thuộc 2 cơ sở ở miền Trung (mỗi cơ sở 2 vị trí) tiếng ồn vượt quy chuẩn vệ sinh cho phép từ 0,8-9,8dBA (Hình 1).

- Bụi hô hấp, bụi bông và các yếu tố hóa học (CO, SO₂, NO_x)

Các thông số quan trắc được lựa chọn dựa trên cơ sở dòng thải các chất ô nhiễm trong sơ đồ công nghệ của nhóm ngành dệt nhuộm và may thì thành phần chủ yếu là

Kết quả nghiên cứu KHCN

bụi, SO₂, NO₂, CO, CO₂. Tại 70 vị trí quan trắc của 35 cơ sở dệt may, nhìn chung các yếu tố hơi khí và bụi hô hấp đều đạt tiêu chuẩn vệ sinh lao động theo quy định 3733/2002/QĐ-BYT.

Bụi bông đo được tại 18 vị trí có giá trị lớn hơn tiêu chuẩn vệ sinh lao động. Các giá trị đo được tại các vị trí này được thể hiện trong Hình 2.

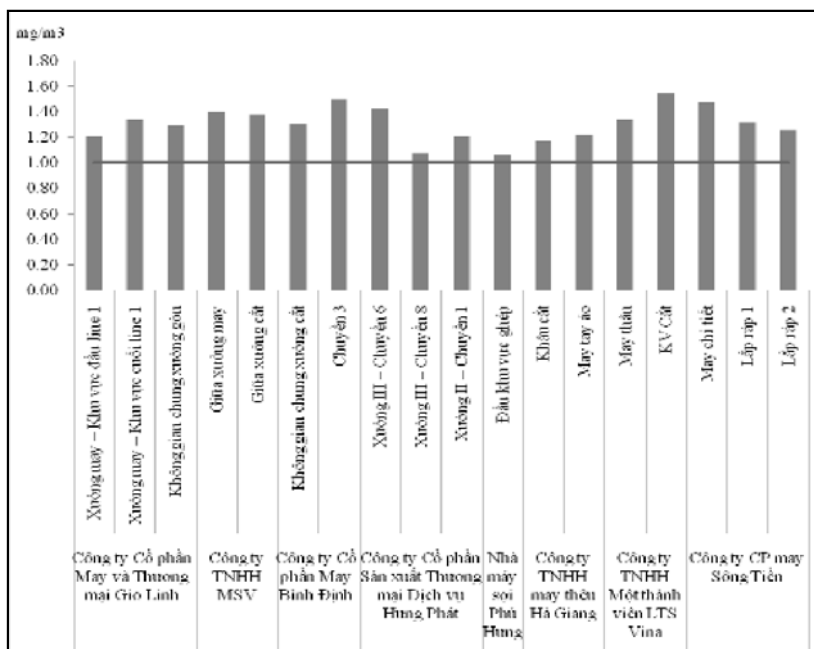
Tóm lại, kết quả nhận được từ việc đo đạc, quan trắc cho thấy môi trường khu vực làm việc tại các cơ sở dệt may nghiên cứu còn tồn tại những vấn đề như không đảm bảo điều kiện vi khí hậu (31,4% cơ sở); một số đặc thù ngành nghề như vị trí làm việc tại khu vực dệt sợi, kéo sợi... ô nhiễm tiếng ồn hay một số khu vực chuyển may công nhân phải tiếp xúc với bụi bông không đạt tiêu chuẩn vệ sinh lao động.

Những kết quả từ nghiên cứu này hoàn toàn tương tự như những kết quả nghiên cứu từ các nhóm nghiên cứu trong nước và của Trạm Quan trắc và Phân tích Môi trường Lao động thực hiện trước đó.

3.1.2. Kết quả quan trắc không khí khu vực bếp ăn

Các thông số và tổng hợp kết quả đo đạc, quan trắc không khí khu vực bếp ăn tại các cơ sở dệt may được tóm tắt trong Bảng 3.

- Vi khí hậu:



Hình 2. Các vị trí bụi bông vượt tiêu chuẩn tại 08 cơ sở dệt may

Bảng 3. Tổng hợp kết quả quan trắc không khí khu vực bếp ăn

TT	Yếu tố đo, kiểm tra	Tổng số mẫu			Số mẫu không đạt quy chuẩn		
		M. Bắc	M. Trung	M. Nam	M. Bắc	M. Trung	M. Nam
Dệt may		12CS	10CS	11CS	9CS	10CS	11CS
	Nhiệt độ	36	30	33	0	11	0
2	Độ ẩm	36	30	33	01	09	10
3	Tốc độ gió	36	30	33	0	0	01
4	Tổng năm*	36	30	33	05	09	14
5	Tổng vi khuẩn hiếu khí*	36	30	33	15	01	33

*": Tiêu chuẩn của ACGIH: American Conference of Government Industrial Hygienists

WHO: World Health Organization

Kết quả nghiên cứu KHCN

Kết quả quan trắc cho thấy có 06/33 (18,2%) cơ sở vi phạm quy chuẩn QCVN 26:2016/BYT, trong đó, miền Bắc 01/12, miền Trung 09/10 và miền Nam: 06/11.

+ Về nhiệt độ: các vị trí không đạt tập trung ở miền Trung với 11/30 vị trí ở 05 cơ sở (chiếm 36,7%) (xem Hình 4).

+ Về độ ẩm: có tất cả 19/99 vị trí đo không đạt quy chuẩn về độ ẩm, trong đó, miền Bắc có 01/36 vị trí, miền Trung có 09/30 vị trí và miền Nam có 10/33 vị trí.

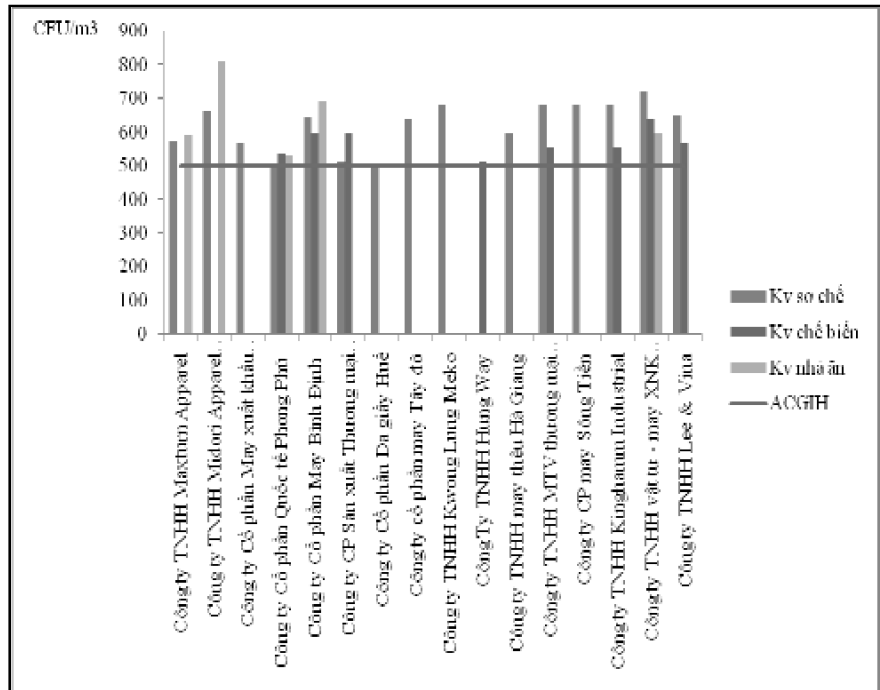
+ Về tốc độ gió: có 01 vị trí quan trắc tại một cơ sở ở miền Nam không đạt.

- Tổng nấm:

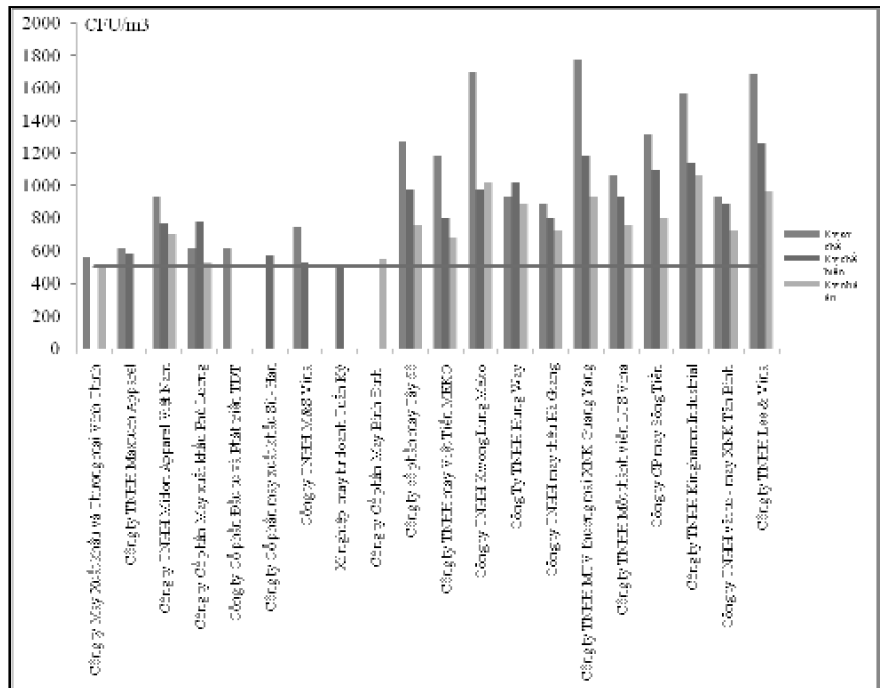
Giá trị tổng nấm xác định được tại các cơ sở có giá trị dao động từ 154CFU/m³ - 722CFU/m³. So với tiêu chuẩn của ACGIH và WHO thì 05/36 mẫu ở miền Bắc, 09/30 mẫu ở miền Trung và 14/33 mẫu ở miền Nam có giá trị tổng nấm >500CFU/m³ (chiếm tỉ lệ 28,3%). Hình 4 biểu diễn tổng nấm tại các cơ sở có giá trị lớn hơn giá trị khuyến nghị của ACGIH và WHO.

- Tổng vi khuẩn hiếu khí:

Nếu lấy giá trị khuyến



Hình 3. Tổng nấm tại các cơ sở có giá trị cao hơn tiêu chuẩn ACGIH



Hình 4. Tổng vi khuẩn hiếu khí tại các cơ sở có giá trị cao hơn tiêu chuẩn ACGIH

Kết quả nghiên cứu KHCN

ngiht của ACGIH và WHO làm chuẩn, thì tất cả có 49/99 vị trí quan trắc (49,5%) không đạt, trong đó miền Bắc 15/36 vị trí, miền Trung 01/30 vị trí và miền Nam 33/33 vị trí (xem Hình 5).

Nhìn chung, 18,2% các bếp ăn tập thể tại các cơ sở dệt may vi phạm quy chuẩn vệ sinh về vi khí hậu. Tại một số vị trí tổng nấm và tổng vi khuẩn hiếu khí trong không khí tại các bếp ăn của các cơ sở dệt may thuộc cả 3 miền có giá trị lớn hơn giá trị khuyến nghị của tổ chức ACGIH và WHO (chiếm tương ứng 28,3% và 49,5%). Đặc biệt, tổng vi khuẩn hiếu khí một số vị trí có giá trị cao hơn 2-3 lần giá trị tiêu chuẩn của ACGIH, WHO. Điều này cho thấy cần thiết có những nghiên cứu sâu rộng hơn về chất lượng không khí khu vực bếp ăn tập thể của người lao động.

3.2. Ngành da giày

3.2.1. Kết quả quan trắc môi trường khu vực làm việc

Tổng hợp kết quả quan trắc không khí khu vực làm việc tại các cơ sở da giày trong Bảng 4.

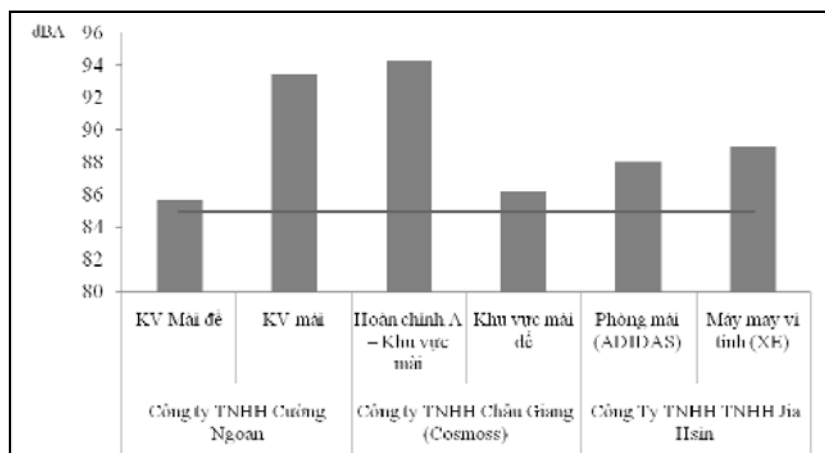
- Vi khí hậu:

+ Có 07/13 cơ sở vi phạm quy chuẩn QCVN 26:2016/BYT, trong đó, miền Bắc 2/4, miền Trung 3/4 và miền Nam: 02/5;

+ Về nhiệt độ: 18/117 vị trí không đạt quy chuẩn, tập

Bảng 4. Tổng hợp kết quả quan trắc không khí khu vực làm việc tại các cơ sở giày da

TT	Yếu tố đo, kiểm tra	Tổng số mẫu			Số mẫu không đạt TC VSLĐ		
		M. Bắc	M. Trung	M. Nam	M. Bắc	M. Trung	M. Nam
Da giày		4CS	4CS	5CS	3CS	3CS	3CS
1	Nhiệt độ	36	36	45	0	18	0
2	Độ ẩm	36	36	45	10	0	01
3	Tốc độ gió	36	36	45	0	0	02
4	Độ ồn chung	36	36	45	04	0	02
5	Bụi hô hấp	08	08	10	0	0	0
6	CO ₂	08	08	10	0	0	0
7	CO	08	08	10	0	0	0
8	NO _x	08	08	10	0	0	0
9	SO ₂	08	08	10	0	0	0
10	NH ₃	08	08	10	0	0	0
11	Benzen	08	08	10	0	0	0
12	Toluen	08	08	10	0	0	0
13	Xylen	08	08	10	0	0	0
14	MEK	08	08	10	0	0	0
15	Aceton	08	08	10	0	0	0
16	n-Hexan	08	08	10	0	0	0
17	Etyl acetat	08	08	10	0	0	0



Hình 5. Tiếng ồn tại các cơ sở ở miền Bắc và miền Nam không đạt

Kết quả nghiên cứu KHCVN

trong ở 03 cơ sở miền Trung (chiếm 15,4%).

+ Về độ ẩm: có tất cả 11/117 vị trí không đạt quy chuẩn, trong đó, miền Bắc 10 vị trí thuộc 02 cơ sở và miền Nam 01 vị trí.

+ Về tốc độ gió: có 02 vị trí quan trắc tại một cơ sở ở miền Nam không đạt.

- Tiếng ồn:

Quan trắc không khí khu vực làm việc tại 13 công ty giày da cho thấy tiếng ồn chung tại 02 cơ sở ở miền Bắc (04 vị trí quan trắc) và 01 cơ sở ở miền Nam (02 vị trí quan trắc) không đạt QCVN 24:2016/BYT, chủ yếu tập trung ở khu vực mài và mài đế (xem Hình 5).

- Bụi hô hấp và các yếu tố hóa học (CO, SO₂, NO_x, NH₃, hơi khí hữu cơ n-hexan, benzen, toluen, xylene, MEK, acetone, etylacetat):

Kết quả tại tất cả 26 vị trí của 13 cơ sở da giày thuộc Bắc, Trung, Nam đều nằm trong giới hạn của tiêu chuẩn vệ sinh lao động 3733/2002/QĐ-BYT.

Nhìn chung, kết quả quan trắc các cơ sở da giày cho thấy mặc dù các hơi khí hữu cơ như n-hexan, benzen, toluen... nằm trong giới hạn quy định nhưng môi trường khu vực làm việc vẫn có những yếu tố bất lợi như vi khí hậu không đạt tiêu chuẩn (07/13 cơ sở), tiếng ồn tại một số khu vực làm việc đặc thù (mài, mài đế) vẫn cao. Nghiên cứu này khẳng định

hơn nữa những kết quả nghiên cứu trong nước được thực hiện trước đó về hiện trạng môi trường lao động của công nhân ngành da giày.

3.2.2. Kết quả quan trắc môi trường không khí khu vực bếp ăn

Tổng hợp kết quả quan trắc không khí khu vực bếp ăn tại các cơ sở giày da được trình bày trong Bảng 5.

- Vi khí hậu:

Kết quả quan trắc cho thấy 11/13 bếp ăn vi phạm quy chuẩn QCVN 26:2016 /BYT, trong đó, miền Bắc 02/04, miền Trung 04/04 và miền Nam 05/05) về nhiệt độ hay độ ẩm.

+ Về nhiệt độ: tất cả có 09/39 vị trí (chiếm 23,1%) không đạt quy chuẩn vệ sinh lao động, tập trung ở 01 cơ sở miền Bắc (01 vị trí) và 04 cơ sở ở miền Trung (08 vị trí).

+ Về độ ẩm: có tất cả 16/39 vị trí (chiếm 40%) không đạt quy chuẩn, trong đó, miền Bắc 06/12 và miền Nam có 10/15.

- Tổng nấm:

Giá trị tổng nấm xác định được tại các cơ sở có giá trị cỡ hàng trăm CFU/m³. So với tiêu chuẩn của ACGIH và WHO, 10/39 vị trí (chiếm 25,6%) có tổng nấm >500CFU/m³ không đạt, trong đó, miền Bắc 01/12, miền Trung 04/12 và miền Nam 06/15. (xem Hình 6).

Bảng 5: Tổng hợp kết quả quan trắc không khí khu vực bếp ăn các cơ sở giày da

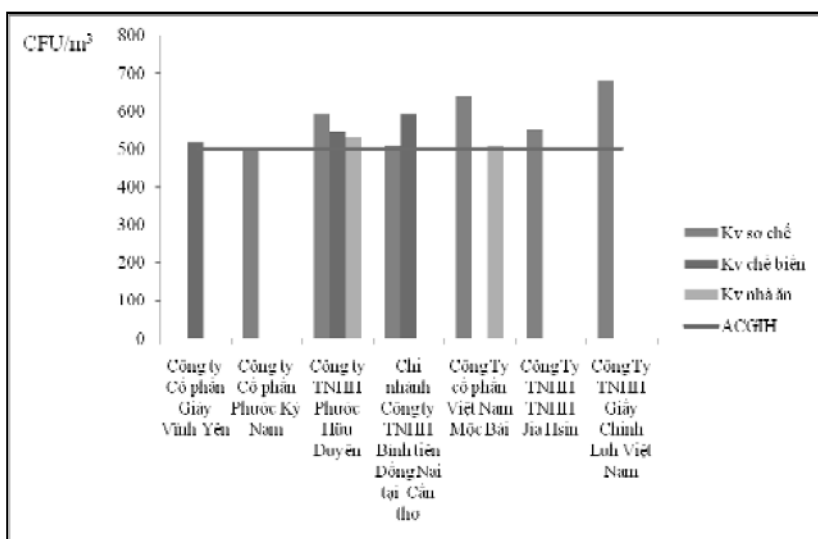
TT	Yếu tố đo, kiểm tra	Tổng số mẫu			Số mẫu không đạt TC VSLĐ		
		M. Bắc	M. Trung	M. Nam	M. Bắc	M. Trung	M. Nam
Da giày		4CS	4CS	5CS	2CS	4CS	5CS
1	Nhiệt độ	12	12	15	01	08	0
2	Độ ẩm	12	12	15	06	0	10
3	Tốc độ gió	12	12	15	0	0	0
4	Tổng nấm*	12	12	15	01	04	06
5	Tổng vi khuẩn hiếu khí*	12	12	15	03	03	15

“*”: Tiêu chuẩn của ACGIH: American Conference of Government Industrial Hygienists

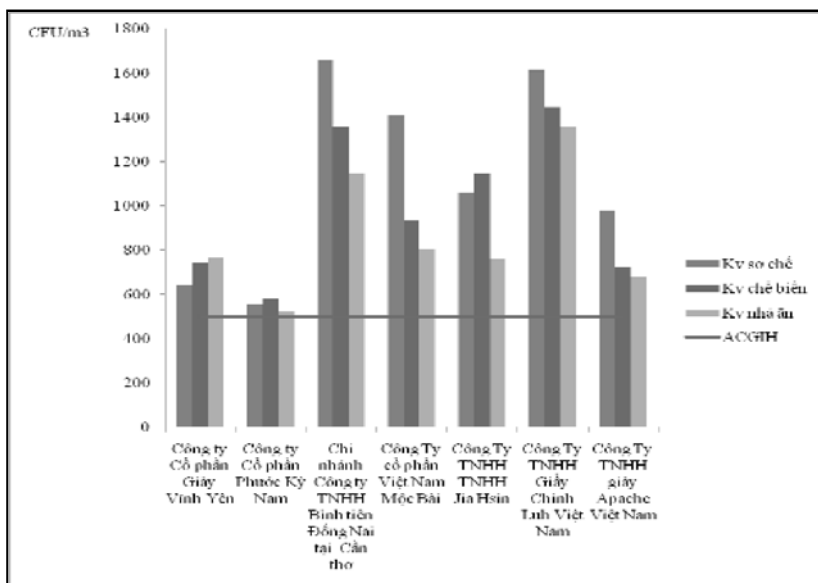
WHO: World Health Organization

- Tổng vi khuẩn hiếu khí:

Tổng vi khuẩn hiếu khí đo được nằm trong khoảng từ hàng trăm CFU/m³ đến hàng nghìn CFU/m³. So với giá trị khuyến nghị của ACGIH và WHO, 21/39 vị trí (chiếm 53,8%) có tổng vi khuẩn hiếu khí >500 CFU/m³ trong đó, miền Bắc 03/12, miền Trung 04/12 và miền Nam 15/15. (xem Hình 7).



Hình 6. Tổng nấm tại 07 cơ sở giày da không đạt so với tiêu chuẩn ACGIH, WHO



Hình 7. Tổng vi khuẩn hiếu khí tại 07 cơ sở giày da không đạt ACGIH, WHO

Nhìn chung, kết quả quan trắc không khí khu vực bếp ăn tại các cơ sở giày da cho thấy nhiều cơ sở vi phạm quy chuẩn về vi khí hậu (11/13 cơ sở), tổng nấm và tổng vi khuẩn hiếu khí lớn hơn giá trị khuyến nghị của ACGIH, WHO. Tương tự tại bếp ăn của các cơ sở dệt may, nhiều vị trí có tổng vi khuẩn hiếu khí lớn hơn 2-3 lần giá trị khuyến nghị của ACGIH, WHO.

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Nghiên cứu tại 35 cơ sở ngành dệt may cho thấy:

+ Không khí khu vực làm việc: 11/35 cơ sở vi phạm quy chuẩn về vi khí hậu QCVN 26:2016/BYT (chiếm 21,3%); 04/108 vị trí thuộc 2 cơ sở ở miền Trung có mức ồn vượt tiêu chuẩn vệ sinh cho phép từ 0,8- 9,8 dBA; 18/108 vị trí có nồng độ bụi bông lớn hơn tiêu chuẩn vệ sinh cho phép theo tiêu chuẩn 3733/2002/QĐ-BYT.

+ Không khí khu vực bếp ăn: 06/33 bếp ăn (chiếm 18,2%) vi phạm quy chuẩn về vi khí hậu QCVN 26:2016/BYT; 28/99 vị trí (chiếm 28,3%) có tổng nấm và 49/99 vị trí (chiếm 49,5%) có tổng vi khuẩn hiếu khí lớn hơn tiêu chuẩn của ACGIH, WHO.

4.2. Nghiên cứu tại 13 cơ sở ngành da giày cho thấy:

+ Không khí khu vực làm việc: 07/13 cơ sở vi phạm quy chuẩn về vi khí hậu; 06/117 vị trí vi phạm tiêu chuẩn về tiếng ồn.

Kết quả nghiên cứu KHCN



Ảnh minh họa, nguồn Internet

+ Không khí khu vực bếp ăn: 11/13 bếp ăn cơ sở vi phạm tiêu chuẩn về vi khí hậu QCVN 26:2016 /BYT với 23,1% điểm đo nhiệt độ và 40% điểm đo độ ẩm không đạt; 26,5% vị trí tổng nấm và 53,8% vị trí tổng vi khuẩn hiếu khí không đạt tiêu chuẩn ACGIH, WHO.

Kiến nghị: Môi trường khu vực bếp ăn cần thiết có những nghiên cứu sâu rộng hơn để cung cấp cơ sở dữ liệu trong việc theo dõi, kiểm tra, giám sát góp phần đảm bảo an toàn vệ sinh thực phẩm cho bữa ăn của người lao động. Ngoài ra, đề xuất Bộ Y tế xem xét, đưa tiêu chuẩn của hai thông số tổng nấm và tổng vi khuẩn hiếu khí vào tiêu chuẩn đánh giá chất lượng không khí khu vực làm việc.

5. LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hoàn thành với sự hỗ trợ nguồn kinh phí của đề tài độc lập cấp nhà nước mã số ĐTĐL.CN-06/15 “Đánh giá gánh nặng lao động, nhu cầu dinh dưỡng, khẩu phần và xây dựng bộ tiêu chí về dinh dưỡng và an toàn thực phẩm bữa ăn ca cho người lao động một số ngành nghề”

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lê Văn Trinh (2009), “Điều tra đánh giá ảnh hưởng của ô nhiễm môi trường tới sức khỏe con người trong một số ngành nghề tập trung nhiều lao động và đề xuất một số giải pháp hạn chế nhằm bảo vệ nguồn nhân lực trong quá trình hội nhập”. DAMT/2007/01/TLĐ.

[2]. Nguyễn Minh Hùng, Nguyễn Thị Huỳnh Mai, Lê Trường Giang (2010), “Tình hình an toàn vệ sinh thực phẩm bếp ăn tập thể trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh và các giải pháp phòng ngừa ngộ độc thực phẩm”, Y tế công cộng, Vol.14, pp.88-94

[3]. Phạm Công Tuấn, Phan Thị Thúy Chinh, Nguyễn Thúy Quỳnh, Trần Thị Thu Thủy (2016), “Điều kiện làm việc của công nhân nữ ngành sản xuất da giày tại một số khu công nghiệp ở Việt Nam”, Y tế công cộng, số 41, pp. 6-11.

[4]. Bộ Lao động - Thương binh và Xã hội, Cục An toàn Lao động (2016), *Hồ sơ quốc gia về An toàn và Vệ sinh Lao động ở Việt Nam, giai đoạn 2010-2015*.

[5]. Hiệp hội da- giày- túi sách Việt Nam (2017), *Báo cáo ngành da- giày- túi sách năm 2016 và kế hoạch 2017*.

[6]. Phòng Thương mại và Công nghiệp Việt Nam (2017), *EVFTA và ngành dệt may, giày dép Việt Nam*.

[7]. Trạm Quan trắc và Phân tích Môi trường Lao động, Viện KH An toàn và Vệ sinh Lao động (2017), *Báo cáo Quan trắc và Phân tích môi trường lao động công nghiệp và những tác động liên quan*.

NGHIÊN CỨU TỔNG QUAN VỀ THIẾT KẾ QUẦN ÁO ĐUA XE ĐẠP THỂ THAO

Lã Thị Ngọc Anh¹, Nguyễn Thị Mai Xuân², Nguyễn Thị Thu³

1. Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

2. Trường Cao đẳng Kinh tế kỹ thuật Vinatex tp.HCM

3. Công ty Maxport

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng quan về thiết kế quần áo cho vận động viên đua xe đạp. Đã xác định được các nhóm chỉ tiêu về yêu cầu chất lượng, các dấu hiệu kích thích cơ thể người sử dụng thiết kế quần áo đua xe đạp, sự thay đổi kích thích cơ thể người khi vận động: các dạng vận động, tầm hoạt động và mức tăng vận động của cơ thể người, đặc trưng hình dáng và kết cấu, đặc điểm vật liệu may, lượng gia giảm thiết kế, các yếu tố tạo hình, phương pháp gia công quần áo đua xe đạp thể thao. Kết quả nghiên cứu này sẽ là cơ sở cho thiết kế quần áo đua xe đạp thể thao và có thể triển khai sản xuất sản phẩm này trong công nghiệp.

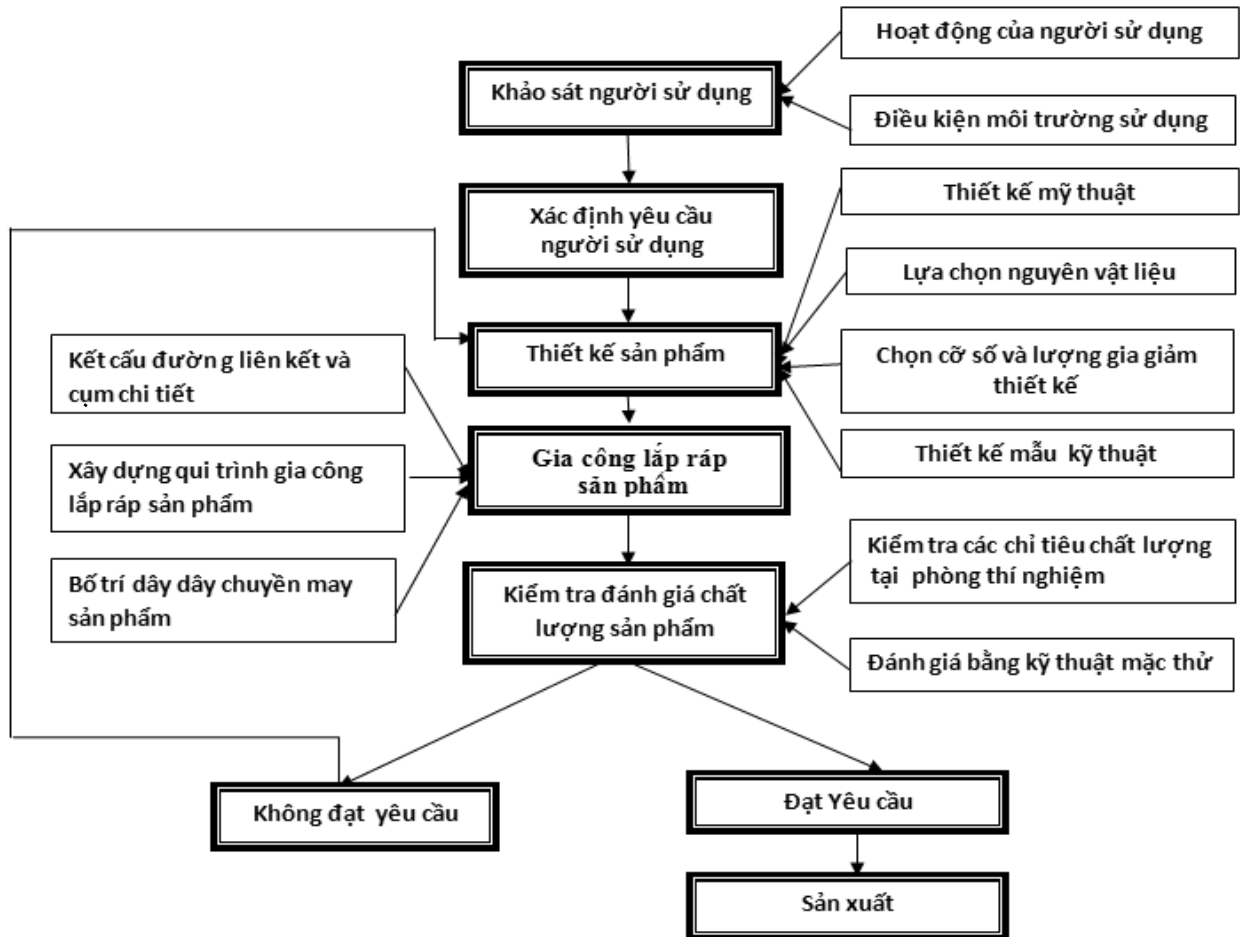
1. MỞ ĐẦU

Quần áo đua xe đạp thể thao ra đời vào những năm 1890 [1]. Những nhà thiết kế của thời kì đó đã tạo ra những bộ quần áo đua xe đạp bó sát. Áo dài tay và quần sooc từ chất liệu 100% len với mục đích giúp cho vận động viên đua xe lâu hơn và cảm thấy thoải mái. Kể từ đó đến nay, người thợ may hay những nhà thiết kế thời trang đã không ngừng tích cực cải tiến loại trang phục này nhằm hỗ trợ vận động viên cử động dễ dàng, không bị mỏi, giúp cơ thể tuần hoàn bình thường khi đạp xe. Chức năng chính của quần áo đua xe đạp thể thao là chống nắng, cản gió, kháng khuẩn, thấm hút mồ hôi nhanh, dễ giặt là, nhanh khô, thoáng khí, đàn hồi tốt, có khả năng chống tĩnh điện, màu sắc và hình in bền với ánh sáng nhằm làm

tăng thành tích thi đấu của vận động viên. Môn thể thao đua xe đạp rất phổ biến ở các nước phương Tây. Ở Việt Nam, vào dịp 19-5 hàng năm Nhà nước thường tổ chức giải đua xe đạp xuyên Việt; phong trào đua xe đạp cũng như những người tham gia rèn luyện môn đua xe đạp thể thao ngày một tăng. Vì vậy, việc nghiên cứu thiết kế trang phục quần áo dành cho vận động viên đua xe đạp thể thao là cần thiết. Quá trình thiết kế và sản xuất quần áo đua xe đạp thể thao trong công nghiệp May được mô phỏng theo sơ đồ Hình 1 [3].

Trong phạm vi nghiên cứu này, bước đầu chúng tôi nghiên cứu tổng quan về cơ sở thiết kế quần áo cho vận động viên đua xe đạp nhằm tạo ra những cơ sở ban đầu cho những nghiên cứu tiếp theo về thiết kế mẫu quần áo đua xe đạp thể thao.

Kết quả nghiên cứu KHCVN



Hình 1. Sơ đồ quy trình sản xuất công nghiệp quần áo thể thao

2. CƠ SỞ THIẾT KẾ QUẦN ÁO CHO VẬN ĐỘNG VIÊN ĐUA XE ĐẠP

2.1 Khảo sát người sử dụng

a. Hoạt động của cơ thể người khi đua xe đạp [1]

Môn thể thao đua xe đạp là một trong những môn thể thao tiêu thụ năng lượng cao, đòi hỏi nhiều và tập trung vào hoạt động cho phần chi dưới hơn là phần trên cơ thể người. Phần cánh tay giữ thẳng hàng hai đầu vai để hạn chế tăng thêm lực cản khí động học và hơi trùng phần khuỷu tay. Phần thân trên và vai hầu như không cử động thỉnh thoảng chuyển tư thế lắc

ngiêng để tránh cho lưng và hông không bị cứng đờ quá mức. Phần đầu và cổ luôn hướng về phía trước. Hai bàn tay có thể thay đổi ở các vị trí nắm trên ghi - đông để tránh bị tê mỏi các ngón tay. Sự thay đổi vị trí nắm của bàn tay tùy thuộc vào đường đua. Bàn tay nắm vào phần thanh nắm thấp của ghi - đông khi xuống dốc và khi đạp tốc độ cao. Lúc leo dốc nắm ở nơi cao nhất của ghi - đông để ngòi cho thẳng lưng và mở rộng ngực cho dễ thở. Khi đứng đạp xe thì nắm nhẹ vào vị trí có phanh xe và cho phép đưa xe nhẹ nhàng sang hai bên sao cho phù hợp với nhịp của vòng đạp. Phần mông nhích về phía trước. Trong quá trình đạp xe, cơ thể người sẽ

hoạt động nhóm cơ tứ đầu đùi, cơ đùi trước, khi chân đạp lùi lại phía sau thì dồn sức vào phía ngược lại chủ yếu tập trung vào kheo chân và cơ mông. Người đua cần đặt phần gan bàn chân vào vị trí sao cho phần lớn nhất của bàn chân ở vị trí ngay trước trục pê - đăn. Đùi và đầu gối liên tục gấp duỗi, lên xuống, cử động nhịp nhàng. Đặc biệt khi dồn sức đạp xe trong một chặng đua dài, lượng máu lớn sẽ đổ dồn xuống chân và khiến các mạch máu bị phình to lên. Cường độ luyện tập của các cưa - rơ là rất lớn. Như Launikonis đánh giá, lượng máu dồn xuống chân của các vận động viên đua xe đạp thể thao nhiều gấp đôi các vận động viên thể hình.

b. Môi trường hoạt động

Tốc độ của vận động viên đua xe đạp trung bình 40 – 50km/h. Vì di chuyển với tốc độ cao nên sức cản gió là rất lớn. Môi trường vận động viên đua xe đạp hoạt động là đường dài, nhiều bụi, gặp sức cản của gió, có thể trong điều kiện thời tiết lạnh, nóng hoặc còn có cả mưa. Hay nói cách khác đặc điểm môi trường khí hậu, thời tiết, thời gian hoạt động của vận động viên đua xe đạp trên đường đua là rất khắc nghiệt.

2.2. Yêu cầu của người sử dụng

Từ đặc điểm vận động và môi trường khí hậu mà vận động viên luyện tập, nhà thiết kế phải thiết lập danh mục các yêu cầu của người sử dụng đối với trang phục đua xe đạp thể thao. Quần áo được thiết kế đảm bảo chống bức xạ nhiệt, cản tia UV, cản gió, kháng khuẩn, thấm hút mồ hôi nhanh, độ đàn hồi tốt, thuận tiện trong quá trình giặt là và bền màu với ánh sáng.

2.3. Thiết kế quần áo đua xe đạp thể thao

-Trước hết cần xác định quần áo đua xe đạp thể thao là dạng quần áo bó sát để giảm tác dụng cản gió. Phần áo thường có dạng cổ kín ôm lấy chân cổ và có khóa kéo, quần cạp chun thuận tiện cho quá trình mặc cũng như quá trình hô hấp của cơ thể người. Nếu là mùa hè có thể có các dạng cấu trúc: áo sát nách và quần sooc (Hình 2) hoặc áo T- shirt và quần sooc (Hình 3) còn mùa đông có kiểu áo dài tay và quần dài (Hình 4).



Hình 2. Áo sát nách và quần sooc



Hình 3. Áo T- shirt và quần sooc



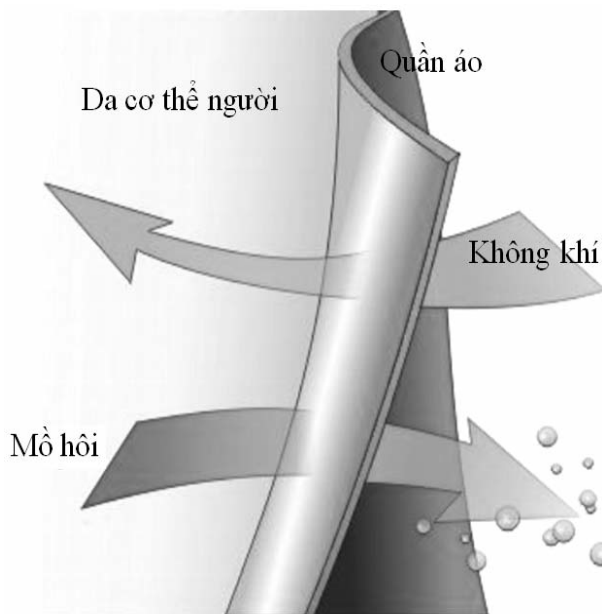
Hình 4. Áo dài tay và quần dài

Kết quả nghiên cứu KHCVN

- Màu sắc và họa tiết hoa văn trang trí quần áo đua xe đạp sắc sảo. Thường được kết hợp từ các màu cơ bản. Ngoài ra trong đua xe đạp thể thao người ta có một số qui ước như sau: Màu vàng dành cho người chiến thắng chung cuộc; Màu xanh dành cho người chiến thắng trong đường đua nước rút. Ngày nay nhờ công nghệ in chuyển nhiệt tự động trên máy mà người ta có thể in được nhiều hình độc đáo lên trang phục đua xe đạp thể thao.

- Quá trình vận động cơ thể người trong thời gian dài đua xe đạp sẽ tỏa nhiệt và đổ mồ hôi.

Do đó, yêu cầu vật liệu may cần có độ thấm thấu và thoát mồ hôi tốt (Hình 5). Chỉ tiêu này sẽ được xác định theo TCVN 5091 – 90. Từ yêu cầu đặt ra đối với quần áo đua xe đạp thể thao các công trình nghiên cứu [1], [3] đã nghiên cứu và lựa chọn các loại vải có thành phần 80% nylon và 20% spandex hoặc 91% poliamide và 9% elastane với mục đích thấm hút mồ hôi, khô nhanh, thông thoáng, độ bền đàn hồi tốt. Để phù hợp với các loại vải trên thì loại chỉ được sử dụng là loại chỉ 100% polyester.



Hình 5. Mô phỏng quá trình thấm thấu không khí và mồ hôi qua quần áo

- Hiện tượng mài mòn quần khi đạp xe với tốc độ cao sẽ xuất hiện ở các khu vực đũng quần, hông và hai bên đùi trong. Tại những vị trí này, vải thường xuyên bị co kéo với yên xe tần suất rất lớn. Tác dụng của các lực ma sát đã làm cho bề mặt vải mỏng dần và bị sờn rách. Để đánh giá khả năng chống mài mòn của vải, người ta cần xác định độ bền mài mòn của vải và chỉ theo TCVN 5797:1994.

Đua xe đạp là môn thể thao ngoài trời, trên mọi địa hình và trong mọi điều kiện thời tiết nên trong quá trình cử động của chân thì hiện tượng cọ xát giữa má trong đùi và yên xe, giữa cơ thể người và quần áo là không tránh khỏi. Điều này sẽ làm cho quần áo bạc màu và màu phai ra sẽ làm cơ thể khó chịu, thậm chí gây dị ứng. Do đó, việc đánh giá độ bền màu là rất cần thiết với bộ quần áo đua xe đạp. Độ bền màu được đánh giá theo TCVN 5235-02, TCVN 1756-75, TCVN 4538-02 [8].

- Trong thiết kế trang phục có hai phương pháp thiết kế cơ bản là thiết kế trên manơcanh và thiết kế tính toán phân tích. Với chủng loại quần áo đua xe đạp thể thao phải sử dụng phương pháp thiết kế tính toán phân tích đảm bảo độ chính xác và có thể ứng dụng công nghệ tin học trong thiết kế quần áo, in các họa tiết, cắt may tự động. Khi đó kích thước các chi tiết được xác định trên cơ sở những kích thước cơ thể người cộng với lượng gia giảm thiết kế cho phép đối với sản phẩm (lượng dư cử động, lượng dư do đặc điểm cơ giã của vật liệu, lượng dư tạo dáng, lượng dư công nghệ...) Trong phương pháp thiết kế tính toán phân tích cần phải xây dựng hệ công thức thiết kế. Các công thức thiết kế có dạng sau:

- Dạng công thức trực tiếp (cấp 1)

$$KT_{tké} = KT_{cothể} + Cđ$$

- Dạng công thức không trực tiếp (cấp 2)

$$KT_{tké} = a.KT'_{cothể} + b.Cđ + c$$

- Dạng công thức không trực tiếp dựa trên kích thước đã thiết kế trước đó (cấp 3)

$$KT_{tké} = a.KT'_{tké} + b$$

Trong đó: KTtkế : Kích thước thiết kế; KTcothể: kích thước cơ thể người tương ứng với kích thước thiết kế; KT'cothể: kích thước cơ thể người không tương ứng với kích thước thiết kế; KT'tkế: sử dụng kích thước thiết kế khác làm cơ sở tính toán; Cđ: lượng dư cử động; a,b,c là các số hạng điều chỉnh.

Để xây dựng được hệ công thức thiết kế cho quần áo đưa xe đạp thể thao cần phải xác định các kích thước cơ thể người phục vụ cho quá trình thiết kế. Các dấu hiệu kích thước cơ thể người sử dụng thiết kế quần áo đưa xe đạp chia thành năm nhóm như sau:

- *Nhóm kích thước cao:* cao đứng, cao thân, cao góc cổ vai, cao eo, cao mông cùng vai, cao đầu ngực, cao hông, cao đỉnh mông, cao gằm đứng, cao gối, cao mắt cá chân.

- *Nhóm kích thước vòng:* vòng đầu, vòng chân cổ, vòng ngực lớn, vòng chân ngực, vòng eo, vòng mông, vòng nách tay, vòng bắp tay trên, vòng cổ tay, vòng đùi lớn nhất, vòng gối, vòng bắp chân, vòng cổ chân, vòng cổ gót chân.

- *Nhóm kích thước chiều dài:* chiều dài tay tính từ mông vai, dài ngực, dài eo trước, dài eo, dài lưng sau.

- *Nhóm kích thước chiều rộng:* rộng vai, rộng lưng, rộng ngực, ngang ngực, rộng cổ, rộng eo, rộng hông, rộng đỉnh mông, rộng một đùi, rộng hai đùi, rộng một gối, rộng hai gối.

- *Nhóm kích thước chiều dày:* dày cổ; dày ngực; dày eo; dày đỉnh mông; dày đùi.

Do vật liệu là vải dệt kim co giãn bốn chiều nên lượng gia giảm thiết kế cần xác định cho cả chiều rộng và chiều dài. Thường xác định lượng gia giảm thiết kế có giá trị âm cho các kích thước thiết kế theo chiều rộng. Còn kích thước chiều dài sẽ có lượng gia giảm thiết kế bằng không. Theo Denton [2] nói rằng ngưỡng áp lực giới hạn chịu đựng được của cơ thể người khoảng 70g/cm^2 xấp xỉ với huyết áp mao mạch trung bình 80g/cm^2 ở gần bề mặt da và chỉ ra áp lực trung bình cho phép của quần áo lên các bộ phận của cơ thể người nhỏ hơn 60g/cm^2 là tiện nghi. Vì vậy, độ giãn của vải dệt kim càng cao sẽ tạo ra áp lực lên cơ thể người càng lớn. Căn cứ vào dữ liệu của Denton khi thiết kế quần áo thể thao bó sát cần phải tính toán lượng gia giảm thiết kế âm cho phù hợp.

Một bộ phận không thể thiếu được trong kết cấu quần áo đưa xe đạp là bộ phận đệm đáy quần. Đệm đáy là phần hỗ trợ cho khung xương chậu, mông và bộ phận sinh dục của vận động viên. Nó có tác dụng đệm toàn bộ vị trí tiếp xúc của phần mông cơ thể người với yên xe nhằm làm giảm áp lực, hỗ trợ tăng tốc, điều hòa chức năng của các bộ phận trên cơ thể, đảm bảo giữ cho vùng kín được vệ sinh và kháng khuẩn. Hình dáng của đệm đáy mô phỏng phần nào cấu trúc của khung xương chậu. Do đó, giữa đệm đáy quần dành cho nam và nữ có sự khác nhau rõ rệt như hình dưới đây:



Hình 6. Đệm đáy cho quần nữ

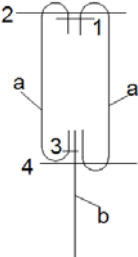
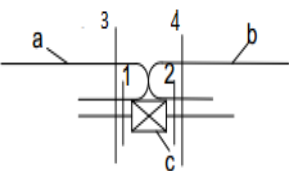

Đệm đáy dành cho quần nam

Kết quả nghiên cứu KHCV

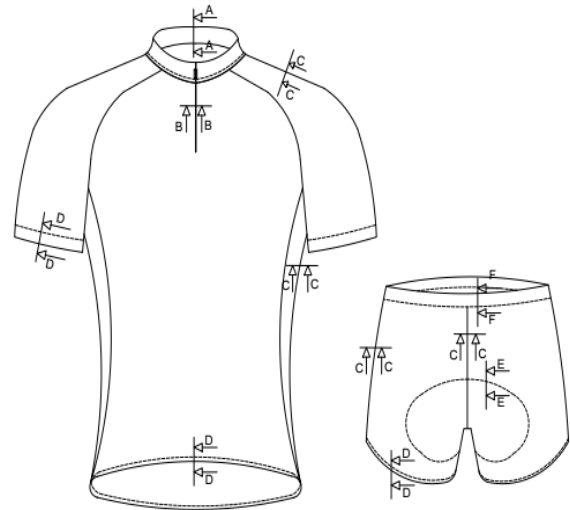
Kết cấu đệm đáy quần gồm có 3 lớp: lớp ngoài, lớp đệm và lớp lót. Lớp ngoài là loại vải có thành phần: 70% polyamide, 18% elastane và 12% polyester. Lớp đệm có cấu trúc 5 lớp theo trình tự: vải – xốp – gel – xốp – vải. Lớp gel có các lỗ thoáng có chức năng chống sốc và giảm ma sát, đồng thời đảm bảo độ ẩm và ấm cho vùng kín của cơ thể người. Lớp xốp thứ nhất làm bằng bột xốp polyurethane mềm có khối lượng riêng 50kg/m^3 đến 80kg/m^3 và tốt nhất là 65kg/m^3 và có độ dày từ 3mm đến 5mm. Lớp xốp thứ hai là bột xốp polyurethane có khối lượng riêng cao hơn lớp thứ nhất, có nhiều lỗ rỗng tạo độ xốp, độ đàn hồi rất cao. Đặc biệt, để tạo sự hoàn hảo khi sử dụng, lớp lót còn được bổ sung tính năng thải hồi mồ hôi và kháng khuẩn, khử mùi hôi tốt. Lớp trong cùng là lớp tiếp xúc trực tiếp với da. Do đó lớp này thường được làm từ bột thoáng khí, phủ bằng loại vải mềm thoáng khí tốt. Lớp vật liệu này người ta thường sử dụng là coolmax.

Các chi tiết trong sản phẩm quần áo đua xe

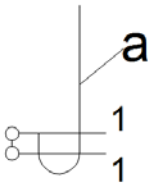
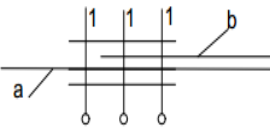
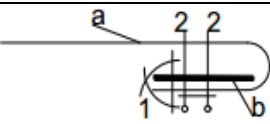
Bảng 1. Các đường liên kết trong quần áo đua xe đạp thể thao

Mặt cắt	Tên chi tiết	Kết cấu	Chú thích
A - A	Cổ áo		a- Cổ áo b- Thân áo 1-Chấp 2 lá cổ 2-Mí cổ 3-Chấp 1 cạnh lá cổ với thân áo 4-May lộn khe cổ áo
B - B	Khóa áo		a,b - Thân trước áo c- Khóa áo 1-Chấp 1 cạnh khóa với thân áo 2-Chấp cạnh còn lại của khóa với thân áo 3-Điều 1 cạnh khóa 4-Điều cạnh còn lại khóa
C - C	Sườn áo, dọc quần, giàng quần, vai con		a- Thân trước áo b- Thân sau áo 1-Vắt sổ chập biên vải

đạp được liên kết lại với nhau bằng các đường may. Kết cấu các đường liên kết này được trình bày như trong Hình 7 và Bảng 1.



Hình 7. Vị trí các đường liên kết trong quần áo đua xe đạp thể thao

D - D	Gấu áo, gấu tay, gấu quần		a-Thân áo 1-Diểu gấu áo
E - E	Đệm đáy quần		a- Thân quần b- Đệm đáy quần 1-May chần đệm đáy quần
F - F	Cạp quần		a- Thân quần b- Chun quần 1-Vát sổ cạp quần 1-2 Diểu cạp quần

3. KẾT LUẬN

Bài báo bước đầu đã nghiên cứu tổng quan quá trình thiết kế quần áo đua xe đạp thể thao, nguồn gốc lịch sử và khuynh hướng phát triển của loại trang phục này. Xác định được các nhóm yêu cầu chỉ tiêu chất lượng, các dấu hiệu kích thước cơ thể người sử dụng để thiết kế quần áo, sự thay đổi kích thước cơ thể người khi vận động: các dạng vận động, tầm hoạt động và mức tăng vận động của cơ thể người, đặc trưng hình dáng và kết cấu, đặc điểm vật liệu may, lượng gia giảm thiết kế, các yếu tố tạo hình, phương pháp gia công quần áo đua xe đạp thể thao. Kết quả nghiên cứu này sẽ là cơ sở cho thiết kế quần áo đua xe đạp thể thao và có thể triển khai sản xuất sản phẩm này trong sản xuất công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Maria Modzelewska (2015), "Making women's casual wear cycling friendly", Master of fine Arts in Faculty of Arts and Humanities
- [2]. Senthilkumar Mani, PhD. Anbumani N.(2014), "Dynamic Elastic Behavior of Cotton and Cotton / Spandex Knitted Fabrics", Journal

of Engineered Fibers and Fabrics, Volume 9, Issue 1-2014.

[3]. Deepty Gupta (2011), "Design and Engineering of functional clothing", Indian Journal of Fibers and textile Research , Volume 36, 2011.

[4]. Nguyễn Trung Thu, (1990), " Vật liệu dệt", ĐH Bách Khoa Hà Nội

[5]. QIU Chunyan, HU Yuel (2015), "The research on the design of outdoor sports monitoring function cycling jerseys," European journal of Business and Social Sciences, Vol.4, 2015

Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN5091:1990

[6]. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5091:1990 về Vật liệu dệt - Vải - Phương pháp xác định độ hút nước

[7]. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5797:1994 về Vải dệt kim - Phương pháp xác định khả năng chịu mài mòn

[8]. <http://www.phanviendetmay.org.vn/vi/trung-tam-thi-nghiem/thu-nghiem-vai>

MỘT SỐ GIẢI PHÁP CƠ BẢN NHẪM NÂNG CAO QUẢN LÝ NHÀ NƯỚC VỀ AN TOÀN, VỆ SINH LAO ĐỘNG TRONG CÁC DOANH NGHIỆP NHỎ VÀ VỪA Ở VIỆT NAM TRONG GIAI ĐOẠN HIỆN NAY

Nguyễn Thu Hằng

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

I. MỞ ĐẦU

Theo báo cáo của Hiệp hội doanh nghiệp nhỏ và vừa (DNNVV) Việt Nam, hiện nay DNNVV Việt Nam chiếm hơn 98% tổng số doanh nghiệp (DN) đang hoạt động trên cả nước. DNNVV đã và đang đóng vai trò rất quan trọng, là động lực của nền kinh tế, nơi tạo ra việc làm chủ yếu và tăng thu nhập cho người lao động (NLĐ), góp phần ổn định an sinh xã hội. Hằng năm, các DN này tạo ra hơn 1 triệu việc làm mới, sử dụng tới 51% lao động xã hội, thu hút 38% vốn đầu tư xã hội; đóng góp 31% tổng kim ngạch xuất khẩu, 40% GDP cho nền kinh tế... Tuy nhiên, công tác quản lý nhà nước (QLNN) về an toàn, vệ sinh lao động (ATVSLĐ) trong các DNNVV vẫn còn nhiều bất cập. Đặc biệt, sau khi luật ATVSLĐ ở Việt Nam chính thức có hiệu lực từ 01/7/2016 thì việc nâng cao QLNN về ATVSLĐ trong các DNNVV là một trong những nội dung quan trọng cần được tập trung xem xét và thực hiện.

II. MỘT SỐ NÉT CHÍNH VỀ THỰC TRẠNG QLNN VỀ ATVSLĐ TRONG CÁC DNNVV

Trong nền kinh tế thị trường định hướng xã hội chủ nghĩa, Nhà nước ta quản lý ATVSLĐ đối với các doanh nghiệp trong đó có các DNNVV bằng một hệ thống các công cụ quản lý vĩ mô như pháp luật, quy hoạch, kế hoạch, chính sách... nhằm tạo lập môi trường pháp lý đầy đủ, ổn định, hiệu quả nhằm đảm bảo ATVSLĐ trong các DNNVV, đồng thời góp phần tăng năng suất lao động, nâng cao sức cạnh tranh của DN.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

Các nội dung chính của QLNN về ATVSLĐ trong các DNNVV bao gồm:

- Xây dựng và ban hành các văn bản quy phạm pháp luật để quản lý và điều hành thống nhất hoạt động ATVSLĐ;
- Tổ chức bộ máy và bố trí đội ngũ cán bộ làm công tác ATVSLĐ;
- Thực hiện quyền thanh tra, kiểm tra, kiểm soát công tác ATVSLĐ.

2.1. Xây dựng và ban hành văn bản quy phạm pháp luật về ATVSLĐ

Xây dựng và ban hành các văn bản quy phạm pháp luật về ATVSLĐ là hoạt động đầu tiên vô cùng quan trọng nhằm tạo môi trường pháp lý đầy đủ, thuận lợi nhằm đảm bảo ATVSLĐ trong các DNNVV. Trước sự phát triển của nền kinh tế - xã hội và của các DNNVV, Nhà nước ta đang ngày càng hoàn thiện công cụ quản lý thông qua việc xây dựng và ban hành các văn bản quy phạm pháp luật về ATVSLĐ phù hợp với các DNNVV.

Tại mỗi giai đoạn phát triển kinh tế - xã hội, hệ thống pháp luật ATVSLĐ ở Việt Nam lại có những thay đổi phù hợp. Nhìn lại quá trình “luật hóa” công tác ATVSLĐ chúng ta có thể nêu một số mốc quan trọng như sau: Năm 1964, Điều lệ tạm thời về Bảo hộ Lao động ra đời và tồn tại gần 30 năm; đến năm 1992, Pháp lệnh Bảo hộ Lao động được Quốc hội nước Việt Nam thông nhất thông qua; và năm 1995, Bộ luật Lao động dành hẳn chương IX gồm 20 điều quy định về ATVSLĐ chính thức có hiệu lực đánh dấu bước tiến mới về pháp luật về ATVSLĐ. 20 năm sau, pháp luật về ATVSLĐ đã được nâng lên tầm cao mới khi Quốc hội thông qua luật An toàn, Vệ sinh Lao động vào ngày 25 tháng 6 năm 2015 gồm 7 chương với 93 điều, quy định đầy đủ, chi tiết mọi lĩnh vực, điều khoản liên quan đến công tác ATVSLĐ. Điều này thể hiện sự quan tâm của Đảng và Nhà nước đối với việc chăm sóc, bảo vệ sức khỏe và tính mạng NLĐ trong mọi thành phần kinh tế, không chỉ trong lĩnh vực có quan hệ lao động mà cả trong lĩnh vực phi kết cấu (không có hợp đồng lao động).

Để Luật ATVSLĐ chính thức có hiệu lực và đi vào đời sống, hàng loạt các văn bản hướng dẫn thi hành dưới luật đã được ban hành. 03 Nghị định của Chính phủ (Nghị định số 37, 39 và 44) đã được ban hành vào ngày 15/5/2016 nhằm quy định chi tiết và hướng dẫn thi hành Luật ATVSLĐ về hoạt động kiểm định kỹ thuật an toàn lao động, huấn luyện ATVSLĐ và quan trắc môi trường lao động; bảo hiểm tai nạn lao động, bệnh nghề nghiệp bắt buộc; kiểm soát các yếu tố nguy hiểm, yếu tố có hại tại nơi làm việc, khai báo, thống kê, báo cáo tai nạn lao động... Đồng thời, cơ quan chịu trách nhiệm trước Chính phủ thực hiện quản lý nhà nước về ATVSLĐ là Bộ Lao động, Thương binh và Xã hội (LĐTBXH) đã ban hành hơn 10 Thông tư hướng dẫn (tính đến tháng 4/2018) về các vấn đề như:

- Tổ chức thực hiện công tác ATVSLĐ đối với cơ sở sản xuất, kinh doanh;
- Ban hành Danh mục công việc có yêu cầu nghiêm ngặt về ATVSLĐ;
- Quy định giá tối thiểu đối với dịch vụ kiểm định kỹ thuật an toàn lao động đối với các máy, thiết bị, vật tư có yêu cầu nghiêm ngặt về ATVSLĐ;
- Hướng dẫn thực hiện hoạt động huấn luyện ATVSLĐ;
- Thực hiện chế độ bảo hiểm tai nạn lao động, bệnh nghề nghiệp bắt buộc...
- Ngoài ra, rất nhiều Bộ liên quan như Bộ Y tế, Bộ Công Thương, Bộ Xây dựng, Bộ Giao thông vận tải... cũng ban hành nhiều thông tư hướng dẫn về lĩnh vực ATVSLĐ mà các Bộ này chịu trách nhiệm quản lý.

2.2. Tổ chức bộ máy và bố trí đội ngũ cán bộ làm công tác ATVSLĐ

Một nội dung hết sức quan trọng trong công tác quản lý nhà nước về ATVSLĐ là tổ chức bộ máy và bố trí đội ngũ cán bộ làm công tác ATVSLĐ. Nội dung này cần được quy định rõ ràng, đầy đủ trách nhiệm, quyền hạn và nghĩa vụ của mọi tổ chức, cá nhân trong công tác ATVSLĐ. Chỉ có trên cơ sở hiểu rõ và nắm vững

Kết quả nghiên cứu KHCN

đầy đủ, sâu sắc trách nhiệm, quyền hạn và nghĩa vụ của mình thì các cấp chính quyền, các tổ chức và cá nhân, đặc biệt là người sử dụng lao động, cán bộ làm công tác ATVSLĐ mới từ đó đề ra được chương trình hành động, nội dung công việc cụ thể để làm tốt công tác ATVSLĐ tại các cơ sở, đơn vị, địa phương và ngành của mình.

Những qui định của pháp luật ATVSLĐ về trách nhiệm, quyền hạn và nghĩa vụ của các cấp, các ngành, các tổ chức, cá nhân trong công tác ATVSLĐ được nêu đầy đủ trong Luật An toàn, vệ sinh lao động, các Nghị định của Chính phủ và các văn bản pháp qui dưới luật.

Do công tác ATVSLĐ đa ngành, đa nghề nên ngoài việc Chính phủ giao cho Bộ Lao động, Thương binh và Xã hội thay mặt Nhà nước quản lý thì còn có sự tham gia phối hợp của rất nhiều các bộ ngành khác như: Bộ Y tế, Bộ Công thương, Bộ Xây dựng, Bộ Giao thông vận tải, Bộ Quốc phòng... Bên cạnh đó còn có sự tham gia của các tổ chức chính trị xã hội (Tổng Liên đoàn Lao động Việt Nam, Hội Nông dân Việt Nam...), các tổ chức xã hội (Hội KHKT ATVSLĐ VN, Hội Y học Lao động VN...).

Bộ Lao động, Thương binh và Xã hội giao cho Cục An toàn Lao động là đơn vị có trách nhiệm giúp Bộ trưởng thực hiện chức năng quản lý nhà nước về lĩnh vực ATVSLĐ trong phạm vi cả nước. Trước đây, Thanh tra Bộ Lao động, Thương binh và Xã hội thực hiện công tác thanh tra chuyên ngành trong đó có phòng thanh tra ATVSLĐ. Tuy nhiên, sau khi nghị định số 110/2017/NĐ-CP ngày 04/10/2017 có hiệu lực thì chức năng thanh tra chuyên ngành về ATVSLĐ được giao cho Cục An toàn Lao động. Chức năng quản lý ATVSLĐ ở địa phương theo cơ cấu ngành dọc được giao cho các Sở Lao động, Thương binh và Xã hội.

Để hỗ trợ cho các hoạt động QLNN về ATVSLĐ, sau khi luật ATVSLĐ được thông qua, Hội đồng Quốc gia về ATVSLĐ đã được thành lập theo Quyết định số 1037/QĐ-TTg ngày 10/6/2016 của Thủ tướng Chính phủ. Cho đến

nay (tháng 4/2018), Hội đồng đã tổ chức đối thoại thường niên được 2 lần. Tại buổi đối thoại, ngoài các thành viên thuộc Hội đồng, còn có sự tham gia của các đại biểu là đại diện của người sử dụng lao động, người lao động, các hiệp hội doanh nghiệp, các doanh nghiệp, các sở Lao động, Thương binh và Xã hội, Liên đoàn Lao động địa phương...

Theo các chuyên gia, hiện nay đội ngũ cán bộ phụ trách công tác ATVSLĐ trong cả nước nói chung và trong các DNNVV nói riêng còn thiếu về số lượng; thiếu những cán bộ có kinh nghiệm lâu năm và hiểu biết sâu rộng về lĩnh vực ATVSLĐ; thiếu đội ngũ chuyên gia tư vấn về ATVSLĐ cho các DNNVV.

2.3. Thanh tra, kiểm tra, giám sát công tác An toàn, vệ sinh lao động

Thanh tra, kiểm tra, giám sát là một nội dung thiết yếu trong QLNN, là phương tiện đảm bảo pháp chế, tăng cường kỷ cương và hiệu lực trong QLNN. Hoạt động thanh tra, kiểm tra, kiểm soát công tác ATVSLĐ góp phần làm cho pháp luật ATVSLĐ được thực hiện hiệu quả.

Hoạt động thanh tra ATVSLĐ trước hết mang tính phòng ngừa, ngăn chặn, khi phát hiện vi phạm thì chỉ xử lý những vi phạm ở mức độ phạm vi hành chính và kỷ luật hành chính.

Lực lượng thanh tra lao động trong cả nước tương đối mỏng. Theo thống kê của Thanh tra Bộ, cả nước có khoảng 465 thanh tra viên lao động. Số cán bộ làm công tác thanh tra chính sách lao động và an toàn, vệ sinh lao động trong cả nước chỉ đạt khoảng 1/3 tổng số cán bộ thanh tra lao động.

Số lượng và tần suất các cuộc thanh tra về lao động tại các doanh nghiệp còn rất thấp. Trung bình hàng năm chỉ có khoảng 5-8% số doanh nghiệp được thanh tra về lao động. Đặc biệt số cơ sở sử dụng dưới 10 lao động được thanh tra còn rất ít. Bên cạnh đó, quy định xử phạt chưa hợp lý, chế tài xử phạt chưa cao và chưa có tính răn đe.

III. MỘT SỐ GIẢI PHÁP CƠ BẢN NHẪM NÂNG CAO QLNN VỀ ATVSLĐ TRONG CÁC DNNVV Ở VIỆT NAM

3.1. Định hướng phát triển các DNNVV ở Việt Nam

Khu vực DNNVV đóng góp khoảng 40% GDP, 30% tổng thu ngân sách nhà nước. Để đẩy nhanh tốc độ phát triển và nâng cao năng lực cạnh tranh của DNNVV, tạo môi trường đầu tư và kinh doanh thuận lợi, lành mạnh để các doanh nghiệp này góp phần ngày càng lớn vào phát triển kinh tế, nâng cao năng lực cạnh tranh quốc gia và hội nhập kinh tế quốc tế, Việt Nam đã ban hành nhiều Quyết định và chương trình nhằm phát triển DNNVV với quan điểm:

- Phát triển DNNVV là chiến lược lâu dài, nhất quán và xuyên suốt trong chương trình hành động của Chính phủ, là nhiệm vụ trọng tâm trong chính sách phát triển kinh tế của quốc gia.

- Nhà nước tạo môi trường về pháp luật và các cơ chế, chính sách thuận lợi cho DNNVV thuộc mọi thành phần kinh tế phát triển bình đẳng và cạnh tranh lành mạnh nhằm huy động mọi nguồn lực trong nước kết hợp với nguồn lực từ bên ngoài cho đầu tư phát triển.

- Hỗ trợ phát triển DNNVV nhằm thực hiện các mục tiêu quốc gia, các mục tiêu phát triển kinh tế xã hội.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

3.2. Hướng phát triển công tác an toàn, vệ sinh lao động

Việc phát triển mạnh mẽ của khoa học kỹ thuật, công nghệ thông tin, cuộc cách mạng công nghiệp 4.0..., sự cạnh tranh gay gắt về kinh tế trong quá trình toàn cầu hóa sẽ làm xuất hiện những thay đổi nhanh chóng về quy trình và tổ chức lao động, điều kiện làm việc. Chính vì vậy, trong thời gian tới, công tác ATVSLĐ cũng có những xu hướng phát triển mới nhằm đáp ứng yêu cầu của thực tế, của hoạt động sản xuất. Theo chúng tôi, một số xu hướng phát triển công tác ATVSLĐ sắp tới là:

- Xây dựng văn hóa an toàn lao động, lấy phương châm phòng ngừa là chính: trong thời gian gần đây, trên thế giới vấn đề văn hóa an toàn và văn hóa phòng ngừa đang được đề cập mạnh mẽ về ý nghĩa nhân đạo, quan niệm và các ứng xử của doanh nghiệp đối với việc bảo đảm ATVSLĐ. Việc chủ động phòng ngừa các nguy cơ gây ra tai nạn lao động và bệnh nghề nghiệp là một trong những vấn đề quan trọng được Tổ chức An sinh xã hội quốc tế (ISSA) và Tổ chức Lao động quốc tế (ILO) đề ra trong hoạt động đảm bảo an toàn và sức khỏe cho NLD.

- Đẩy mạnh phân tích các nguy cơ mới xuất hiện trong sản xuất: các thành tựu phát triển của khoa học – công nghệ đã mang lại nhiều sự thay đổi tích cực trong đó có các hoạt động sản xuất kinh doanh.

Kết quả nghiên cứu KHCN

Khi đó, sẽ có những ngành nghề, việc làm được thay thế bằng những công việc, ngành nghề mới; tự động hóa, Robot hóa, tin học hóa, internet vạn vật... sẽ ngày càng thâm nhập sâu vào nhiều lĩnh vực sản xuất, kinh doanh, dịch vụ... Vì vậy, bên cạnh các yếu tố nguy hiểm và có hại truyền thống sẽ xuất hiện những yếu tố nguy hiểm, có hại mới gây ảnh hưởng đến sự an toàn và sức khỏe của người lao động và chúng cần được nghiên cứu, phân tích kỹ để có các biện pháp phòng ngừa phù hợp.

- Xu hướng hội nhập khu vực và quốc tế về ATVSLĐ: công tác ATVSLĐ là một trong những nội dung quan trọng được đề cập trong kế hoạch tổng thể cộng đồng văn hóa – xã hội ASEAN giai đoạn 2016-2025. Hội nghị Ban điều phối Mạng ATVSLĐ các nước ASEAN đã xây dựng kế hoạch hành động về ATVSLĐ cho các nước ASEAN 2016-2020, trong đó tập trung vào các lĩnh vực: hoàn thiện khung chính sách; nâng cao các tiêu chuẩn, quy chuẩn kỹ thuật về ATVSLĐ; mở rộng chia sẻ thông tin, công tác đào tạo huấn luyện; hỗ trợ trao đổi chuyên gia và chia sẻ kinh nghiệm, các điển hình ATVSLĐ tại các nước... nhằm xây dựng một môi trường làm việc an toàn và lành mạnh. Trên thế giới các diễn đàn lớn về ATVSLĐ cũng thường xuyên được tổ chức.

3.3. Một số giải pháp cơ bản nhằm nâng cao QLNN về ATVSLĐ trong các DNNVV Việt Nam trong thời gian tới.

Thứ nhất, hoàn thiện công tác xây dựng và ban hành văn bản pháp luật về ATVSLĐ

Trên cơ sở luật An toàn, Vệ sinh Lao động, các Nghị định, Thông tư liên quan đã được ban hành, các văn bản quy phạm pháp luật liên quan đến ATVSLĐ trong các DNNVV cần tuân thủ đúng thẩm quyền, hình thức, trình tự, thủ tục xây dựng, ban hành văn bản quy phạm pháp luật. Cần lưu ý đến việc lấy ý kiến của các Bộ, ngành liên quan, của Phòng Thương mại và Công nghiệp Việt Nam, Tổng Liên đoàn Lao động Việt Nam, Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động, Hiệp hội các DNNVV Việt Nam, Hội KHKT

An toàn và Vệ sinh Lao động Việt Nam.... Các ý kiến từ các cơ quan, tổ chức này đại diện cho người sử dụng lao động, NLĐ, các đơn vị chuyên môn về ATVSLĐ gồm các nhà quản lý, nhà khoa học sẽ rất thiết thực, chắc chắn sẽ góp phần nâng cao tính khả thi và hiệu quả của các văn bản, quy phạm pháp luật về ATVSLĐ trong các DNNVV.

Đối với lĩnh vực thông tin, tuyên truyền, huấn luyện về ATVSLĐ cho các DNNVV: do các DNNVV gặp khó khăn về kinh phí trong việc thực hiện các hoạt động liên quan đến thông tin, tuyên truyền, huấn luyện về ATVSLĐ, nên cần có những quy định rõ ràng về việc thực hiện các chương trình, dự án hỗ trợ cho các DNNVV trong lĩnh vực này. Cần có quy định cụ thể việc Nhà nước sẽ hỗ trợ các doanh nghiệp như thế nào và loại hình doanh nghiệp nào sẽ được ưu tiên hỗ trợ. Đồng thời phải thông báo rộng rãi đến các doanh nghiệp để họ chủ động tham gia các dự án.

Đối với lĩnh vực xây dựng mô hình quản lý ATVSLĐ dành cho các DNNVV: hiện nay có một số mô hình quản lý ATVSLĐ được sử dụng phổ biến trên thế giới như hệ thống quản lý ATVSLĐ ILO-OSH 2001; hệ thống quản lý ATVSLĐ OHSAS 18001:2007. Những mô hình này có thể áp dụng cho mọi loại hình doanh nghiệp, đặc biệt là các DNNVV. Trong quá trình xây dựng và áp dụng các mô hình này cần lưu ý tới đặc thù của các DNNVV ở Việt Nam.

Đối với lĩnh vực khen thưởng và chế tài xử phạt ATVSLĐ: cần xây dựng, sửa đổi và ban hành các quy định cụ thể về khen thưởng và các chế tài xử phạt hành vi vi phạm pháp luật ATVSLĐ. Nên có các hoạt động khen thưởng theo chuyên đề về ATVSLĐ, đặc biệt trong dịp tháng hành động về ATVSLĐ hằng năm. Đồng thời, cần cụ thể hóa các vi phạm và khung hình phạt đối với các vi phạm pháp luật về ATVSLĐ dành cho các DNNVV. Tuy nhiên, đối với các DNNVV cần mang tính khuyến khích thực hiện các quy định về ATVSLĐ và các mức phạt vi phạm pháp luật về ATVSLĐ cũng không thể như các doanh nghiệp lớn.

Thứ hai, hoàn thiện bộ máy tổ chức QLNN về ATVSLĐ và xây dựng đội ngũ cán bộ quản lý và thực hiện công tác ATVSLĐ trong các DNNVV

Trên cơ sở luật ATVSLĐ, Hội đồng ATVSLĐ các cấp cần được thành lập và nâng cao hiệu quả hoạt động. Hội đồng quốc gia về ATVSLĐ là tổ chức tư vấn cho Chính phủ trong việc xây dựng mới hoặc sửa đổi, bổ sung chính sách, pháp luật về ATVSLĐ. Tại các cuộc đối thoại thường niên do Hội đồng quốc gia ATVSLĐ tổ chức cần mở rộng thành phần tham dự, trong đó có Hiệp hội các DNNVV Việt Nam, đại diện các DNNVV... để những vấn đề khúc mắc của các DNNVV về ATVSLĐ sẽ được trình bày với Hội đồng quốc gia. Hơn nữa, Cục An toàn Lao động có thể thành lập một bộ phận phụ trách các vấn đề về ATVSLĐ trong các DNNVV. Bộ phận này sẽ xây dựng các chương trình hỗ trợ về ATVSLĐ dành cho các DNNVV, chú trọng tới các vấn đề xây dựng mô hình ATVSLĐ cho các DNNVV, tư vấn các vấn đề liên quan đến chính sách, quy định pháp luật về ATVSLĐ cho các DNNVV...

Để nâng cao năng lực thực thi của các cán bộ quản lý về ATVSLĐ thì ngoài việc đào tạo bồi dưỡng về chuyên môn nghiệp vụ, kiến thức hành chính phải chú trọng đào tạo về kỹ năng hành chính, đáp ứng yêu cầu kỹ năng công nghệ, kỹ năng xử lý thu thập thông tin, xây dựng chương trình, kỹ năng sử dụng các công cụ quản lý... Cần tiến hành rà soát, xác định trình độ của đội ngũ đang thực hiện công việc liên quan đến ATVSLĐ để từng bước xây dựng chương trình đào tạo phù hợp.

Nhà nước nên có chương trình đào tạo đội ngũ chuyên gia tư vấn về ATVSLĐ cho các doanh nghiệp. Đội ngũ này có thể được tập hợp từ các cơ quan, đơn vị, tổ chức liên quan như: Cục An toàn Lao động, các Ban An toàn của các Bộ, ngành, các Trung tâm kiểm định an toàn... Bên cạnh các cán bộ quản lý, đội ngũ chuyên gia nên được xây dựng từ các tổ chức liên quan như: Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh Lao động, Ban Quan hệ Lao động (Tổng Liên đoàn Lao động Việt Nam), Hội KHKT An toàn và

Vệ sinh Lao động Việt Nam, Hiệp hội DNNVV Việt Nam... Ban đầu, việc xây dựng đội ngũ các chuyên gia này được thực hiện ở cấp Trung ương. Sau đó, có thể nhân rộng tới cấp Tỉnh, cấp Huyện để việc tư vấn công tác đảm bảo ATVSLĐ trong các DNNVV được sâu rộng, sát sao và phù hợp với thực tế của địa phương.

Thứ ba, tăng cường năng lực thanh tra ATVSLĐ

Từ tháng 10 năm 2017, Cục An toàn Lao động được bổ sung chức năng thanh tra chuyên ngành về ATVSLĐ. Phòng Pháp chế Thanh tra đã được thành lập với 04 cán bộ (tính đến tháng 4/2018). Trong bối cảnh biên chế nói chung và biên chế về thanh tra ATVSLĐ nói riêng bị hạn chế, cần chú trọng đến việc nâng cao chất lượng của đội ngũ thanh tra ATVSLĐ. Ưu tiên những cán bộ có chuyên môn, nghiệp vụ giỏi, chuyên sâu một nghề, biết nhiều nghề, đặc biệt là những cán bộ vừa có chuyên môn nghiệp vụ vừa có trình độ quản lý. Để nâng cao chất lượng cán bộ thanh tra cần nâng cao công tác đào tạo và đào tạo lại.

Cần tăng cường bổ sung cơ sở vật chất, trang thiết bị kỹ thuật chuyên dụng, hệ thống công nghệ thông tin phục vụ công tác quản lý và hoạt động của các cơ quan chuyên ngành ATVSLĐ. Áp dụng công nghệ thông tin vào hoạt động thanh tra ATVSLĐ. Xây dựng cơ sở dữ liệu, cập nhật văn bản quy phạm pháp luật, tài liệu liên quan trên hệ thống phần mềm quản lý để trao đổi thông tin về hoạt động và kết quả thanh tra của các cơ quan thanh tra chuyên ngành ATVSLĐ.

Thứ tư, nâng cao chất lượng thông tin, tuyên truyền, phổ biến pháp luật về ATVSLĐ.

Đây là một hoạt động có hiệu quả cao và không quá tốn kém, tác động trực tiếp đến người sử dụng lao động, NLĐ trong các DNNVV nhằm nâng cao nhận thức, hiểu biết về ATVSLĐ, từ đó họ tự giác và chủ động phòng ngừa các mối nguy hiểm, có hại, bảo vệ sức khỏe của mình.

Trên cơ sở mạng thông tin quốc gia về

Kết quả nghiên cứu KHCV

ATVSLĐ hiện có, cần bổ sung, củng cố để mạng hoạt động hiệu quả hơn. Cần xây dựng một website chính thức của mạng thông tin quốc gia. Đây sẽ là nguồn dữ liệu quý báu trong việc thông tin, tuyên truyền, phổ biến về ATVSLĐ. Trang web sẽ cung cấp cho mọi đối tượng hệ thống văn bản pháp luật về ATVSLĐ. Đồng thời trên trang web cũng đưa ra các tấm gương điển hình trong việc thực hiện tốt về pháp luật ATVSLĐ.

Đổi mới theo hướng đa dạng và đan xen các nội dung, hình thức tuyên truyền; đẩy mạnh tuyên truyền, phổ biến về ATVSLĐ trên các phương tiện thông tin đại chúng. Tuyên truyền trên các phương tiện truyền thanh ở các xã, phường...

Phát huy vai trò của tổ chức Công đoàn, Hội Nông dân, Liên minh Hợp tác xã và các tổ chức chính trị-xã hội, tổ chức xã hội, xã hội nghề nghiệp khác như Hội KHKT ATVSLĐ Việt Nam, Hiệp hội các DNNVV Việt Nam... trong việc động viên, tổ chức phong trào hoạt động quần chúng về ATVSLĐ.

Thứ năm, tăng cường công tác nghiên cứu khoa học về ATVSLĐ

Nghiên cứu khoa học, công nghệ về ATVSLĐ là một nội dung rất quan trọng, có ý nghĩa to lớn đến hiệu quả và chất lượng của công tác ATVSLĐ. Cần có những chương trình, đề tài nghiên cứu ứng dụng khoa học kỹ thuật về ATVSLĐ liên quan đến cải tiến công nghệ, đổi mới trang thiết bị, cải tạo nhà xưởng, xử lý môi trường, công trình kỹ thuật an toàn, các phương tiện bảo vệ cá nhân... nhằm cải thiện điều kiện làm việc, phòng chống tai nạn lao động và bệnh nghề nghiệp cho các DNNVV.

Cần có các nghiên cứu làm cơ sở khoa học cho việc sửa đổi, bổ sung chính sách, quy định pháp luật, tiêu chuẩn, quy chuẩn an toàn lao động, vệ sinh lao động theo yêu cầu hội nhập. Các nghiên cứu về lý luận và thực tiễn về điều kiện lao động sẽ là căn cứ để xây dựng chế độ chính sách đảm bảo ATVSLĐ trong các DNNVV, cũng như chính sách đãi ngộ và bảo vệ NLĐ.

IV. KẾT LUẬN

Với mục tiêu tăng cường công tác quản lý nhà nước về ATVSLĐ trong các DNNVV nhằm đảm bảo an toàn, sức khỏe, tính mạng cho NLĐ nói chung và trong các DNNVV nói riêng thì cần có nhiều giải pháp đồng bộ. Trước hết là những giải pháp hoàn thiện xây dựng và ban hành các văn bản pháp luật về ATVSLĐ; hoàn thiện bộ máy tổ chức quản lý nhà nước về ATVSLĐ và xây dựng đội ngũ cán bộ quản lý và thực hiện công tác ATVSLĐ trong các DNNVV; tăng cường năng lực thanh tra ATVSLĐ. Ngoài ra, cần phải đồng thời thực hiện các giải pháp như: nâng cao chất lượng thông tin, tuyên truyền, phổ biến pháp luật về ATVSLĐ; tăng cường công tác nghiên cứu khoa học về ATVSLĐ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bộ Lao động, Thương binh và Xã hội (2016), *Luật An toàn, vệ sinh lao động và các văn bản hướng dẫn thi hành*, NXB Lao động. Hà Nội.
- [2]. *Hồ sơ quốc gia về an toàn vệ sinh lao động giai đoạn 2010-2015*.
- [3]. Cục An toàn lao động (2012), *Chiến lược an toàn vệ sinh lao động ở VN giai đoạn 2012-2015 và tầm nhìn 2020*.
- [4]. Nguyễn Thu Hằng (2018), Luận án Tiến sỹ "Quản lý Nhà nước bằng pháp luật về an toàn, vệ sinh lao động trong các doanh nghiệp nhỏ và vừa ở Việt Nam".

NGHIÊN CỨU

ỨNG DỤNG VẬT LIỆU NANO BẠC TRONG XỬ LÝ NƯỚC MẶT BỊ Ô NHIỄM Ở VÙNG LŨ LỤT

ThS. Đào Trọng Hiền, PGS. TS. Nguyễn Hoài Châu

Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, tình trạng biến đổi khí hậu xảy ra trên quy mô toàn cầu, đi cùng với nó là sự khắc nghiệt của thiên nhiên tác động lên đời sống của con người. Tại nhiều nơi trên thế giới, bão lụt xảy ra hàng năm gây thiệt hại to lớn về người và của. Sau bão lũ, con người thiếu thốn về lương thực, thực phẩm và nguồn nước cho đời sống sinh hoạt. Một trong những vấn đề rất được quan tâm sau bão lũ là môi trường nước bị ô nhiễm nặng nề. Nguồn gây ô nhiễm chủ yếu do phân, rác, nước thải, bãi thu gom, tập kết xử lý chất thải rắn, kho chứa hóa chất, kho chứa thuốc bảo vệ thực vật... bị cuốn chung vào nguồn nước. Các công trình xử lý nước thải, hệ thống thoát nước thải bị phá hủy làm cho phân, rác, nước thải tồn đọng từ các nhà vệ sinh, hệ thống cống rãnh, chuồng trại chăn nuôi,... tràn trực tiếp ra môi trường. Cây cối, hoa màu bị chết vì bị ngâm trong nước lâu ngày, xác chết của một số loài động vật, gia súc, gia cầm làm

phát sinh dịch bệnh cho người và gia súc gia cầm. Ô nhiễm nước mặt vùng lũ lụt chủ yếu do cặn lơ lửng, các hợp chất hữu cơ và vi sinh vật gây bệnh.

Một trong những bệnh dễ xảy ra nhất khi người dân vùng lũ lụt sử dụng nguồn nước không hợp vệ sinh là bệnh tiêu chảy cấp. Bệnh tiêu chảy cấp (bệnh tả) là một bệnh nhiễm trùng độc cấp tính của đường tiêu hóa, lan truyền chủ yếu qua nước uống và thức ăn. Bệnh tả có thể lan truyền thành dịch lớn. Tác nhân gây bệnh tả là vi khuẩn *Vibrio cholerae*. Tuy vi khuẩn tả có sức đề kháng yếu (bị chết ở nhiệt độ 55°C trong 1 giờ và ở 80°C trong 5 phút) nhưng chúng sống được khá lâu trong môi trường nước hồ ao, nhất là khi nước bị nhiễm mặn (3 – 50 ngày). Do vậy khả năng truyền bệnh tả theo các dòng nước mặt rất lớn.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

Kết quả nghiên cứu KHCVN

Trong những năm gần đây, việc lựa chọn các hóa chất, vật liệu khử trùng nước thân thiện với môi trường và đặc biệt là không ảnh hưởng đến sức khỏe con người được rất nhiều các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Các nhà khoa học đã nhận ra rằng nguyên tố bạc là chất sát trùng tự nhiên mạnh nhất và ít độc nhất có mặt trên trái đất. Với kích thước nano, bạc thể hiện nhiều tính năng khử trùng ưu việt hơn so với các tác nhân khử trùng khác, do đó ngày càng được quan tâm nghiên cứu ứng dụng. Tuy nhiên, công nghệ chế tạo nano bạc cấy lên vật liệu nhằm mục đích khử trùng nước vẫn chưa mang lại hiệu quả cao [1], [6].

Sau nhiều năm nghiên cứu, tập thể các nhà khoa học thuộc Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chế tạo thành công bình lọc nước IET cho vùng lũ lụt. Bộ dụng cụ lọc nước này sử dụng tổ hợp vật liệu lọc, trong đó có nanocomposit từ silica được cấy các hạt nano bạc có khả năng diệt các vi sinh vật gây bệnh và than hoạt tính đã được biến tính để hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ, kim loại nặng. Các xét nghiệm nước thiên nhiên được lọc qua bình lọc IET đều cho kết quả đáp ứng một số chỉ tiêu theo QCVN 01:2009/BYT do Bộ Y tế ban hành [7], [8].

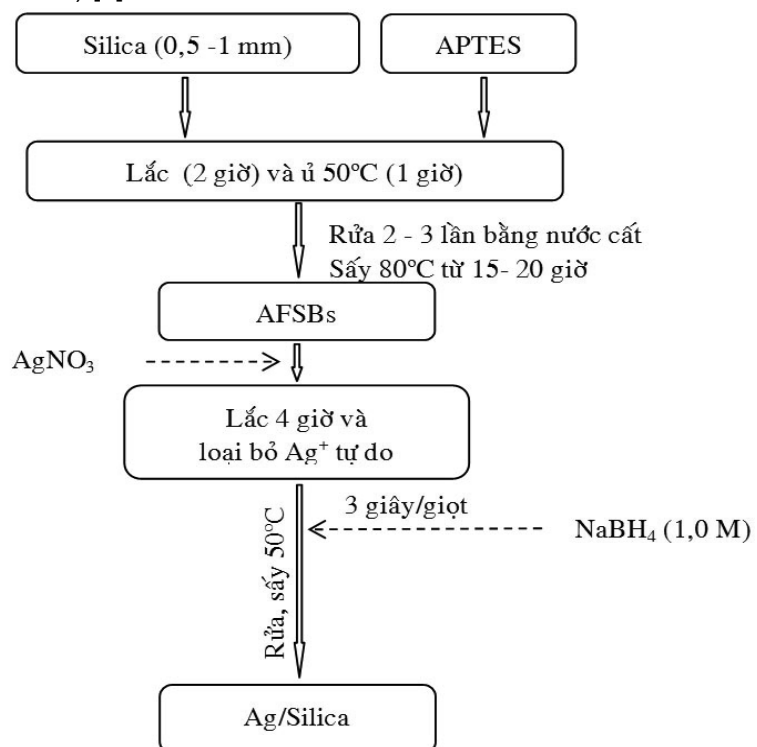
Bình lọc nước IET sử dụng vật liệu lọc nano tiên tiến cho

phép loại bỏ các tạp chất trong nước và khử trùng nước. Với tốc độ lọc 2-3 lít/giờ, bình lọc nước IET đáp ứng được nhu cầu nước ăn uống của hộ gia đình có 4 đến 5 người trong thời gian 1 tuần. Để tiếp tục sử dụng bình lọc chỉ cần thay vật liệu lọc có khối lượng khoảng 100g vào các ống lọc bên trong bình. Bình lọc nước IET rất thích hợp cho người dân vùng bị lũ lụt do có thiết kế nhỏ gọn, dễ sử dụng và không dùng điện.

2. CHẾ TẠO VẬT LIỆU VÀ BÌNH LỌC

2.1. Chế tạo vật liệu nanocomposite Ag/Silica

Trước tiên, các hạt silica được chức năng hóa bề mặt bằng 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) để gắn các nhóm amin ($-H_2$) lên bề mặt vật liệu silica rỗng. Quy trình thực nghiệm được tiến hành như sau: cân 100g silica rỗng vào cốc thủy tinh dung tích 500mL, sau đó thêm từ từ 150ml dung dịch APTES 1%. Hỗn hợp được lắc đều trong máy Grant GLS 400 trong 2 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được ủ ở $50^{\circ}C$ trong 1 giờ. Sau đó, vật liệu được để nguội về nhiệt độ phòng và rửa bằng nước cất 2-3 lần để loại bỏ APTES dư. Vật liệu sau đó được sấy khô trong tủ Melbert (Đức) ở $80^{\circ}C$ trong 20 giờ, cuối cùng thu được vật liệu silica chức năng hóa (AFSBs) [9].



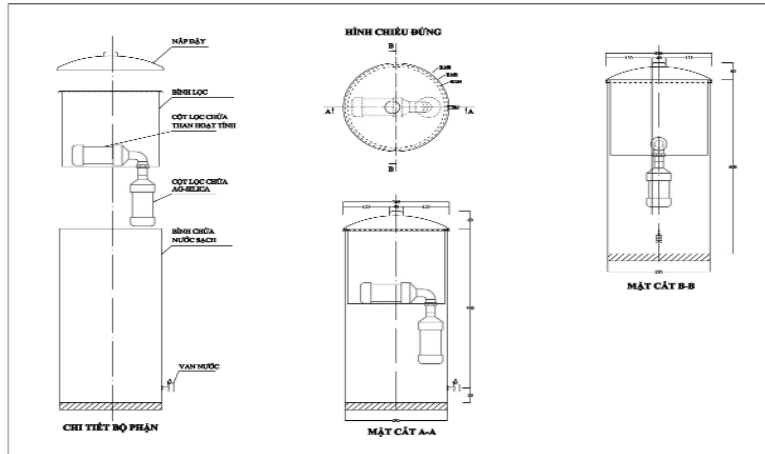
Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nano composite Ag/Silica

Các bước gắn nano bạc lên silica được thực hiện như sau: cân 100g vật liệu AFSBs vào cốc thủy tinh dung tích đựng 500ml, thêm từ từ 200ml dung dịch AgNO_3 0,2%. Hỗn hợp được khuấy đều trong bóng tối bằng máy khuấy IKA RW 20 digital trong 4 giờ. Tiếp theo, vật liệu Ag^+ /AFSBs được rửa nhẹ bằng nước cất 1 – 2 lần để loại bỏ các ion Ag^+ tự do trong nước. Để khử các ion bạc gắn trên silica, Ag^+ /AFSBs được phân tán trong 500 ml nước cất và khuấy với tốc độ 5000-7000 v/phút, nhỏ từ từ (3 giọt/giây) dung dịch NaBH_4 1,0M vào hỗn hợp cho tới khi màu các hạt vật liệu chuyển sang màu vàng đậm, thể hiện sự tạo thành các hạt nano bạc thì dừng nhỏ NaBH_4 và khuấy thêm 15 phút nữa. Sau khi phản ứng hoàn thành, mẫu được lọc và rửa sạch với nước cất. Cuối cùng, vật liệu Ag/silica rỗng được sấy khô tại 50°C trong 15 – 20 giờ. Toàn bộ quy trình chế tạo vật liệu Ag/Silica rỗng được tóm tắt trong sơ đồ Hình 1 [9].

2.2. Chế tạo bình lọc nước mặt bị ô nhiễm

Bình lọc nước IET trên cơ sở vật liệu nano composit (bạc, silica rỗng và than hoạt tính) có công suất 1 – 2 lít/giờ, chiều cao hệ 50 – 80cm, đường kính hệ 25 – 35cm, chất lượng nước đầu ra đạt QCVN:01-2009/BYT. Thời gian hoạt động hữu hiệu của lõi lọc là 10 – 15 ngày.

Bình lọc nước IET gồm 2 bộ phận chính: bộ phận thứ nhất

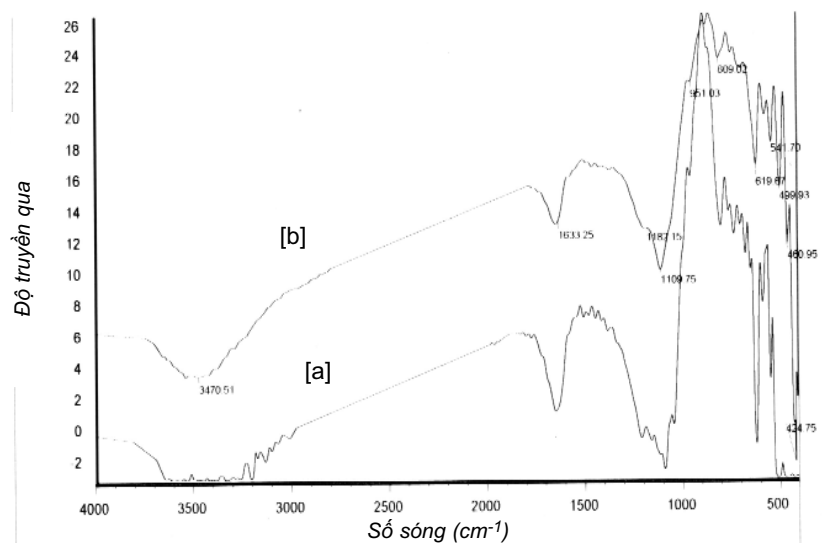


Hình 2. Bản vẽ thiết kế bình lọc nước IET

là bình chứa nước sạch sau lọc, có vòi để lấy nước ra ngoài sử dụng. Bộ phận thứ hai là buồng lọc nằm lọt bên trong bình chứa nước có chức năng lọc nước. Buồng lọc gồm 2 cột lọc chính: cột lọc sơ cấp (1) nằm bên trong buồng lọc có chức năng lọc các tạp chất lơ lửng, các hợp chất hữu cơ và kim loại nặng. Cột lọc nằm bên ngoài buồng lọc (2) có chức năng diệt vi sinh vật gây bệnh trong nước. (Hình 2)

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Phổ FT-IR của vật liệu APTE-SILICA



Hình 3. Phổ FT-IR của vật liệu silica (a) và vật liệu AFSBs (b)

Kết quả nghiên cứu KHCVN

Kết quả đo phổ FT-IR của vật liệu silica và vật liệu silica đã chức năng hóa được thể hiện trên Hình 3. Có thể thấy rằng, đỉnh hấp thụ tại bước sóng 951cm^{-1} thể hiện liên kết của silic và nhóm hydroxyl, sự suy giảm của đỉnh hấp thụ này (Hình 3b) chứng minh các hạt silica đã được chức năng hóa bởi APTES [9]. Ngoài ra, đỉnh hấp thụ tại bước sóng 1160cm^{-1} là của liên kết Si-O-Si.

3.2. Phổ cộng hưởng plasmon của vật liệu Ag/Silica

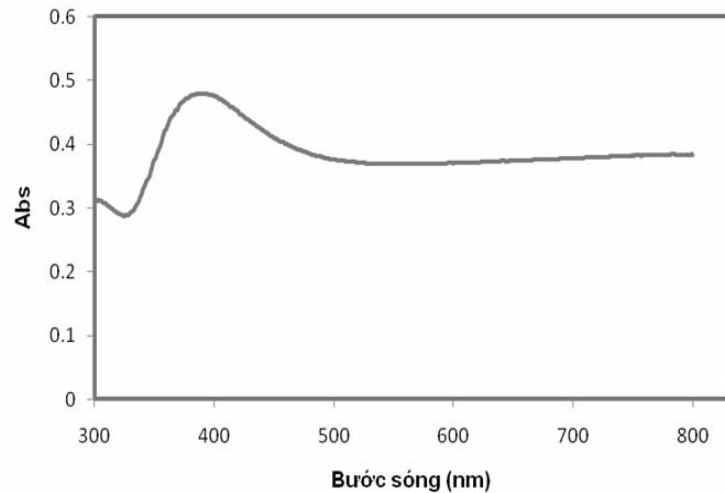
Từ kết quả đo UV-VIS (Hình 4) có thể nhận thấy rằng vật liệu Ag/Silica tổng hợp được hấp thụ ở bước sóng khoảng 400nm đặc trưng cho đỉnh hấp thụ plasmon của các hạt nano bạc. Đỉnh hấp thụ cực đại nhọn, cân đối có độ bán rộng hẹp, điều này có nghĩa là dung dịch nano Ag thu được có kích thước khá đồng đều.

3.3. Ảnh TEM của vật liệu Ag/Silica

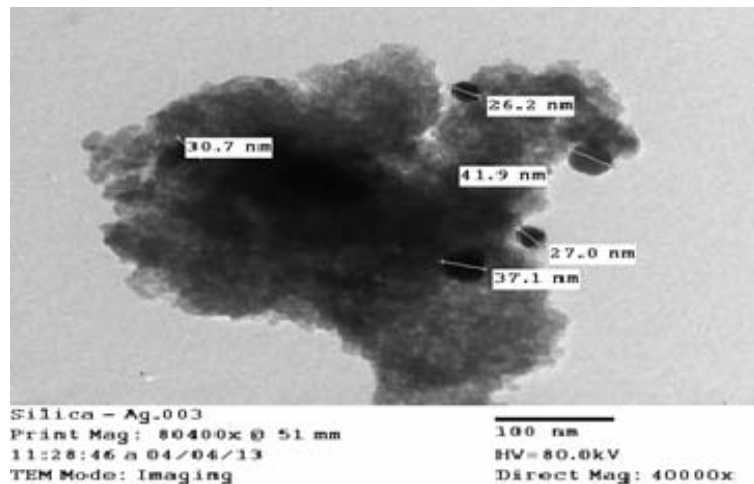
Ảnh TEM của vật liệu nanocomposit Ag/Silica được thể hiện trên Hình 5, các hạt nano bạc có phân bố kích thước khá đồng đều, kích thước trung bình từ $30\text{-}40\text{nm}$. Hình ảnh TEM của vật liệu cũng thể hiện các hạt nano bạc không đi sâu vào trong các hạt silica mà chỉ nằm ở bề mặt hạt silica [9].

3.4. Khả năng xử lý nước vùng lũ của bình lọc nước IET

Mẫu nước mặt vùng lũ lụt được lấy ở một số hộ gia đình



Hình 4. Phổ UV – VIS của vật liệu Ag/Silica



Hình 5. Ảnh TEM của vật liệu nanocomposite Ag/Silica

xã Công Bình và Tượng Sơn huyện Nông Cống tỉnh Thanh Hóa để đánh giá hiệu quả của bình lọc trong thực tế. Kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 1 và 2.

Kết quả phân tích mẫu nước trước và sau xử lý nước mặt ô nhiễm vùng lũ của bình lọc nước IET cho thấy các chỉ tiêu nước sau khi xử lý đều đạt QCVN 01:2009/BYT. Trong đó, vật liệu than hoạt tính và than hoạt tính biến tính có khả năng hấp phụ màu, một số kim loại nặng trong nước ô nhiễm. Vật liệu nanocomposites Ag/Silica tiêu diệt hoàn toàn vi khuẩn gây bệnh đường ruột trong nước. Nước đầu ra sau khi lọc có thể sử dụng để uống trực tiếp.

Kết quả nghiên cứu KHCN

Bảng 1. Mẫu nước sinh hoạt xã Công Bình - huyện Nông Cống

Stt	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp phân tích	Kết quả phân tích		QCVN 01:2009/BYT
				Trước XL	Sau XL	
01	Độ đục	NTU	TCVN 6184-1996	46,8	1,9	2
02	Màu	TCU	TCVN 6185-1996	109	12	15
03	Mùi	-	Cảm quan	Không có mùi vị lạ		Không có mùi vị lạ
04	Độ pH	-	TCVN 6492:1999	6,78	6,60	6,5 – 8,5
05	Độ cứng (theo CaCO ₃)	mg/l	TCVN 6224-1996	61	60	300
06	Hàm lượng Amoni	mg/l	SMEWW 4500-NH ₃ C	0,93	0,81	3
07	Chỉ số Pecmanganat	mg/l	TCVN 6186-1999	2,8	1,6	2
08	Chất rắn hòa tan (TDS)	mg/l	SMEWW 2540 C	64	60	1000
09	Sắt (Fe)	mg/l	SMEWW 3500-Fe	1,51	0,26	0,3
10	Mangan (Mn)	mg/l	TCVN 6002-1995	0,32	0,21	0,3
11	E.coli	CFU/ml	Màng lọc	4,0.10 ⁴	0	0
12	Tổng Coliform	CFU/ml	Màng lọc	8,0.10 ⁴	0	0

Bảng 2. Mẫu nước sinh hoạt xã Tượng Sơn - huyện Nông Cống

Stt	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp phân tích	Kết quả phân tích		QCVN 01:2009/BYT
				Trước XL	Sau XL	
01	Độ đục	NTU	TCVN 6184-1996	17	1	2
02	Màu	TCU	TCVN 6185-1996	0	0	15
03	Mùi	-	Cảm quan	Tanh sắt	Không mùi	Không có mùi vị lạ
04	Độ pH	-	TCVN 6492:1999	6,62	6,87	6,5 – 8,5
05	Độ cứng (theo CaCO ₃)	mg/l	TCVN 6224-1996	50	50	300
06	Hàm lượng Amoni	mg/l	SMEWW 4500-NH ₃ C	2,82	0,12	3
07	Chỉ số Pecmanganat	mg/l	TCVN 6186-1999	4,4	1,3	2
08	Chất rắn hòa tan (TDS)	mg/l	SMEWW 2540 C	62	61	1000
09	Sắt (Fe)	mg/l	SMEWW 3500-Fe	2,26	0,23	0,3
10	Mangan (Mn)	mg/l	TCVN 6002-1995	1,42	0,07	0,3
11	E.coli	CFU/ml	Màng lọc	7	0	0
12	Tổng Coliform	CFU/ml	Màng lọc	2,0.10 ⁴	0	0

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposit Ag/Silica đã được tổng hợp thành công bằng cách chức năng hóa bề mặt silica bằng APTES. Các kết quả cũng đã chứng minh, nano bạc tồn tại trong nanocomposit. Nano bạc với kích thước trung bình từ 30-40nm đã được tạo thành và đã được tìm thấy trên bề mặt của các hạt silica. Bình lọc nước IET được chế tạo có khả năng xử lý nước mặt ô nhiễm bởi một số kim loại nặng, vi sinh vật gây bệnh đạt hiệu quả cao. Do vậy, bình lọc nước IET có thể được sử dụng để cung cấp kịp thời nước sạch cho bà con vùng lũ lụt trong điều kiện thiếu nước sạch.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hỗ trợ bởi Dự án Khoa học Công nghệ trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam: "Nghiên cứu ứng dụng công nghệ nano trong nông nghiệp". Thời gian thực hiện: 2015-2018, mã số: VAST.TĐ.NANO-NN/15-18.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.N. Nelson, J.A. Franklin, S. Patrick and A.S. Joseph (2009), *Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation* (John Wiley & Sons, Inc).
- [2]. M.A. Tartanson et al. (2014), *A new silver based composite material for SPA water disinfection*. *Water Research*, 63: 135-146.
- [3]. L. Shihong et al. (2013), *Silver nanoparticle-alginate composite beads for point-of-use drinking water disinfection*, *Water Research*, 47: 3959-3965.
- [4]. K.D. Sujoy et al. (2013), *Nano-silica fabricated with silver nanoparticles: antifouling adsorbent for efficient dye removal, effective water disinfection and biofouling control*, *Nanoscale*, 5: 5549-5560.
- [5]. N.Q. Buu et al. (2011), *Studies on manufacturing of topical wound dressings based on nanosilver produced by aqueous molecular solution method*, *Journal of Experimental Nanoscience*, 6 (4): 409-421.
- [6]. D.V. Quang et al. (2013), *Effective water disinfection using silver nanoparticle containing silica beads*, *Applied Surface Science*, 266: 280-287.
- [7]. D.V. Quang et al. (2011), *Preparation of amino functionalized silica micro beads by dry method for supporting silver nanoparticles with antibacterial properties*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389: 118-126.
- [8]. D.V. Quang et al. (2012), *Synthesis of silver nanoparticles within the pores of functionalized-free silica beads: The effect of pore size and porous structure*, *Materials Letters*, 68: 350-353.
- [9]. D.V. Quang et al. (2011), *Preparation of silver nanoparticle containing silica micro beads and investigation of their antibacterial activity*, *Applied Surface Science*, 257: 6963-6970.

Nghiên cứu chế tạo thử nghiệm đế giày bảo hộ lao động chống xăng, dầu, mỡ bằng hỗn hợp (blend) cao su butadien acrylonitil (NBR) và nhựa nhiệt dẻo polypropylen (PP)

Nguyễn Thị Thu Thủy và CS

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

TÓM TẮT

Nghiên cứu chế tạo đế giày, ủng chống xăng dầu mỡ trên cơ sở blend giữa cao su butadien acrylonitil (NBR) và nhựa nhiệt dẻo polypropylen (PP) là một hướng nghiên cứu hoàn toàn mới tại Việt Nam. Với bản chất hóa học của cao su NBR và nhựa PP là hoàn toàn khác nhau, chính vì vậy nghiên cứu chế tạo vật liệu blend NBR/PP cần sử dụng các chất trợ tương hợp nhất định, từ đó sản xuất ra đế giày bảo hộ lao động chịu xăng, dầu, mỡ.

1. MỞ ĐẦU

Gìay ủng chống xăng dầu mỡ là loại phương tiện bảo vệ cá nhân có công dụng đặc biệt và được dùng ở những nơi có tiếp xúc nhiều với xăng, dầu, mỡ: trong các nhà máy chế biến xăng dầu, những công nhân sửa chữa máy móc, thợ sửa chữa xe máy, bơm chuyển xăng, dầu... Ở đây, công nhân nếu dùng loại giày thông thường không có khả năng chống xăng, dầu, mỡ, đế giày dễ bị trương nở và dẫn đến bị trượt ngã, đe dọa tới tính mạng người lao động. Thông thường giày chống xăng dầu mỡ được sản xuất từ vật liệu chống xăng dầu mỡ truyền thống như cao su butadien acrylonitil (NBR), cao su clopren (CR)... Ở Việt Nam, giày

ủng bảo hộ lao động cũng đã có một số nghiên cứu. Theo nghiên cứu [1], đã nghiên cứu, thử nghiệm các loại vật liệu NBR, cao su tự nhiên..., đưa ra được đơn pha chế, phương án gia công để chế tạo giày ứng đáp ứng yêu cầu bền đối với dầu mỡ động thực vật. Nghiên cứu chế tạo giày ủng chống axit, kiềm với vật liệu làm đế được tác giả lựa chọn là cao su tự nhiên hoặc cao su tổng hợp NBR, cao su butyl (BR) [3]. Biến tính NBR bằng PVC, nghiên cứu sản xuất giày ủng chống xăng, dầu, mỡ [2]. Ở nước ta, những nghiên cứu về giày bảo hộ lao động còn rất hạn chế, vật liệu sử dụng sản xuất giày trên cơ sở cao su và nhựa nhiệt dẻo từ trước tới nay vẫn chỉ có vật liệu trên cơ sở cao su NBR và nhựa nhiệt dẻo PVC, còn chưa có nghiên cứu nào đề

Kết quả nghiên cứu KHCVN

cập đến vật liệu blend NBR/PP. Chính vì vậy, ở bài báo này đưa ra kết quả nghiên cứu chế tạo thử nghiệm đế giày bảo hộ lao động chống xăng, dầu, mỡ trên cơ sở cao su NBR và nhựa nhiệt dẻo PP

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, nguyên liệu

- Cao su butadien nitril Kumho của Hàn Quốc, với hàm lượng acrylonitril là 35%.

- Nhựa PP (Sabic – Tiêu vương quốc Ả Rập).

- Chất trợ tương hợp PP-g-MA của Trung Quốc có chỉ số chảy 13,5g/10 phút (190°C; 2,16kg).

- Xúc tiến lưu hóa DM, TMTD loại kỹ thuật của Singapore, các chất độn và phụ gia còn lại loại kỹ thuật của Trung Quốc.

2.2. Chế tạo đế giày bảo hộ chịu xăng, dầu, mỡ

➤ Giai đoạn 1: Trộn hỗn hợp cao su nhiệt dẻo lưu hóa động trên máy trộn kín ở nhiệt độ 160°C, khoảng 8 phút, tốc độ 60 vòng/phút.

➤ Giai đoạn 2: Lấy mẫu cao su nhiệt dẻo đưa ra máy cán 2 trục, cán thành tấm có chiều dày khoảng 2-3mm.

➤ Giai đoạn 3: Thực hiện trên máy ép giày (ép định hình đế giày ở nhiệt độ 190°C và 70 kg/cm² trong vòng 7 phút).

2.3. Phương pháp thử nghiệm

Tính chất cơ học

Tính chất cơ học của đế giày được xác định theo tiêu chuẩn 6408:1998 trên máy INSTRON 100KN (Hoa Kỳ). Mỗi thông số được đo trên 3 mẫu và lấy giá trị trung bình.

Phương pháp xác định khả năng chống xăng, dầu, mỡ

Khả năng chống xăng dầu mỡ xác định theo tiêu chuẩn TCVN 7545: 2005

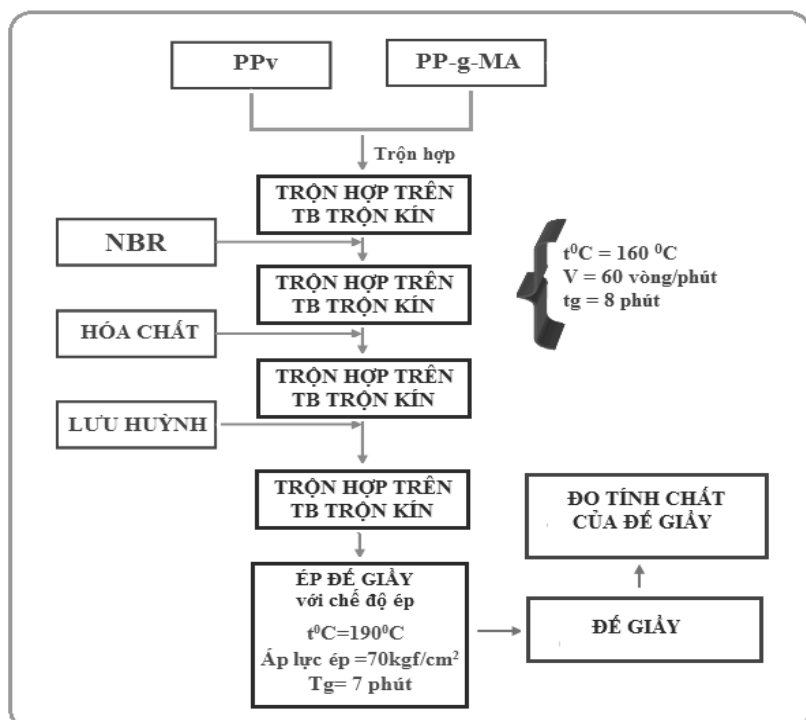
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Quy trình chế tạo đế giày

Quy trình chế tạo đế giày trong phòng thí nghiệm được tiến hành theo quy trình chế tạo blend NBR/PP được thực hiện làm ba giai đoạn. Quy trình chế tạo đế giày được thể hiện trong Hình 1.

3.2 Chế tạo đế giày

Trên cơ sở nghiên cứu vật liệu blend NBR/PP (60/40) sử dụng chất trợ tương hợp PP-g-MA với hàm lượng 5%. Áp dụng quy trình ở Hình 1, tiến hành chế tạo đế giày, ảnh đế giày được cho trong Hình 2.



Hình 1. Quy trình chế tạo đế giày trong phòng thí nghiệm

Kết quả nghiên cứu KHCN

Đế giày sau khi ép đặt ổn định trong phòng thí nghiệm ở điều kiện nhiệt độ 27 ± 2 ($^{\circ}\text{C}$) và độ ẩm là 65 ± 5 (%) trong thời gian tối



Hình 2. Đế giày hoàn thiện

Bảng 1. Tính chất cơ học của mẫu đế giày

Mẫu đế NBR/PPv/ PP-g-MA	Thực nghiệm			Yêu cầu trong TCVN 6408:1998	
	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ cứng (Shore A)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
60/40/5%	11,21	248,9	62	8,0	225

Bảng 2. Khả năng lão hóa của đế giày

Điều kiện thử nghiệm	Thực nghiệm						Yêu cầu trong TCVN 6408:1998	
	Độ bền kéo đứt (MPa)			Độ giãn dài khi đứt (%)			Biến đổi tối đa sau lão hóa	
	Trước lão hóa	Sau lão hóa	Biến đổi (%)	Trước lão hóa	Sau lão hóa	Biến đổi (%)	Độ bền kéo đứt (%)	Độ giãn dài khi đứt (%)
70°C trong 168 giờ	11,21	9,89	11,77	248,90	225,70	9,32	± 20	$(-30) \div (+10)$

đa là 3 tháng. Sau đó chuẩn bị mẫu thử các tính chất của đế giày.

3.2.1 Tính chất cơ lý của đế

Đế giày sau khi hoàn thiện được ổn định trong phòng thí nghiệm trong thời gian 3 tháng, đã được đưa vào chuẩn bị mẫu hình quả tạ để thử độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt. Tính chất cơ lý được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Kết quả thử độ bền kéo và độ giãn dài cho trong Bảng 1.

Tính chất cơ lý của đế giày ở Bảng 1 đạt tiêu chuẩn TCVN 6408 : 1998

3.2.2 Khả năng lão hóa của đế giày

Theo tiêu chuẩn TCVN 6408:1998 mẫu vật liệu được chuẩn bị theo hình quả tạ được xử lý nhiệt ở 70°C , trong thời gian là 168 giờ. Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt sau khi xử lý lão hóa nhiệt của đế giày được trình bày trong Bảng 2.

Kết quả nghiên cứu KHCVN



Ảnh minh họa, nguồn Internet

Từ Bảng 2 cho thấy, đế giày có khả năng chịu lão hóa tốt với mức biến đổi độ bền kéo đứt 11,77% và độ giãn dài khi đứt 9,32%.

3.2.3 Khả năng chống xăng, dầu, mỡ của đế giày

Theo tiêu chuẩn TCVN 7545: 2005, chuẩn bị ba mẫu đế giày có thể tích từ 1cm³ đến 3cm³, độ dày 2mm ± 0,2mm, cắt và mài nhám nhẹ hai mặt, loại bỏ hoa văn.

Cân mẫu trong không khí, sau đó đưa mẫu vào khi ngâm trong hỗn hợp dung dịch: 70% 2,2,4-trimetyl pentan (iso octan) và 30% toluen trong 72 ± 2 giờ ở nhiệt độ chuẩn là 27 ± 2 (°C), sự thay đổi thể tích phải không được lớn hơn 20%, thì mẫu có khả năng chống xăng, dầu, mỡ. Khả năng chống xăng, dầu, mỡ của đế giày được thực hiện tại Trung tâm An toàn Lao động, Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh Lao động. Kết quả sự thay đổi thể tích của mẫu đế được cho trong Bảng 3.

Từ kết quả trong Bảng 3, có thể thấy đế giày có khả năng chống xăng, dầu, mỡ theo tiêu chuẩn TCVN 7545: 2005 với sự thay đổi thể tích là 9,64%, nằm trong giới hạn của tiêu chuẩn (20%).

Bảng 3. Sự thay đổi thể tích của đế giày thử sau khi ngâm

Mẫu đế giày	Mẫu 1 (%)	Mẫu 2 (%)	Mẫu 3 (%)	Yêu cầu trong TCVN 7545:2005
Sự thay đổi thể tích	9,67	10,05	9,21	Không vượt quá 20%
Sự thay đổi thể tích trung bình của 3 mẫu đế giày	9,64			

Từ kết quả trên, mẫu đế giày chế tạo được có khả năng chống xăng, dầu, mỡ, cho nên có thể sử dụng để sản xuất giày bảo hộ lao động cho công nhân làm việc trong môi trường tiếp xúc với xăng, dầu, mỡ.

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở quy trình chế tạo vật liệu blend NBR/PP đã hoàn thiện quy trình chế tạo đế giày bảo hộ lao động, từ đó chế tạo thử đế giày và thử nghiệm các chỉ tiêu cần thiết cho một đôi giày bảo hộ lao động chống xăng, dầu, mỡ. Kết quả cho thấy đế giày chế tạo được hoàn toàn có thể sử dụng để sản xuất ra giày chịu xăng, dầu, mỡ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Đức Thiện, (2010) "Nghiên cứu chế tạo và đưa vào sử dụng một số mẫu giày, ủng cho công nhân ngành nghề chế biến thủy sản và thực phẩm tươi sống có tiếp xúc với dầu mỡ động thực vật", (Mã số: 208/02/TLĐ), Viện nghiên cứu KHKT Bảo hộ Lao động, Hà Nội.
- [2]. Lưu Văn Chúc (1990) "Nghiên cứu đưa vào sản xuất một số giày ủng chống xăng, dầu, mỡ", Báo cáo tổng kết đề tài khoa học, mã số 58A.04.01, Viện nghiên cứu KHKT Bảo hộ Lao động, Hà Nội.
- [3]. Lưu Văn Chúc (1996) "Nghiên cứu giày ủng chịu axit-kiểm" Báo cáo tổng kết đề tài khoa học, mã số: 95/34/VB, Viện nghiên cứu KHKT Bảo hộ Lao động, Hà Nội.

Ứng dụng ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM + đánh giá chất lượng nước *hồ Kẻ Gỗ, tỉnh Hà Tĩnh*

Nguyễn Thiện Sơn¹, Vũ Huy Chương¹, Nguyễn Thị Nguyệt¹,
Lê Xuân Quang¹, Nguyễn Quang Vinh¹, Lê Văn Cư¹, Trần Xuân Tùng¹,
Nguyễn Thị Hương Giang¹, Ngô Thị Phương Nhung¹, Lê Thị Văn Anh¹,
Nguyễn Hoài Nam², Lê Minh Thành², Nguyễn Thành Luân³

1. Viện Nước, Tưới tiêu và Môi trường

2. Trường Đại học Thủy Lợi

3. Phòng thí nghiệm trọng điểm Quốc gia về động lực Sông Biển

TÓM TẮT

Nước là nguồn tài nguyên vô cùng quan trọng đối với đời sống của con người. Hiện nay, tuy tài nguyên nước bề mặt của nước ta tương đối dồi dào, nhưng đều có xu hướng bị ô nhiễm ngày càng nghiêm trọng do các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, và sinh hoạt. Vì vậy, việc đánh giá chất lượng nguồn nước để có thể đề ra được giải pháp quản lý, khai thác và sử dụng hiệu quả tài nguyên nước là một yêu cầu cấp thiết. Hồ Kẻ Gỗ là hồ thủy lợi, hồ nhân tạo lớn nhất khu vực miền Trung Việt Nam, thuộc xã Cẩm Mỹ, huyện Cẩm Xuyên, tỉnh Hà Tĩnh. Hồ có nhiệm vụ tích nước tưới cho 21.136ha đất canh tác của hai huyện Thạch Hà và Cẩm Xuyên, kết hợp nuôi cá và phòng chống lũ cho hạ du. Mục tiêu của nghiên cứu này là ứng dụng ảnh viễn thám Landsat Enhanced Thematic

Mapper Plus (Landsat 7 ETM+) trong việc đánh giá chất lượng nước hồ Kẻ Gỗ tại một thời điểm trong năm 2017 (tháng 9). Các thông số chất lượng nước cũng đã được đo đạc trong thời điểm này bao gồm chlorophyll-a (chl-a) và nitrat (NO_3^-). Giá trị đo đạc các thông số chất lượng nước cùng với các giá trị phản xạ của các kênh phổ ảnh Landsat 7 ETM+ được sử dụng để tính toán các mô hình tương quan theo phương pháp tổ hợp các kênh phổ ảnh sử dụng các thuật toán khác nhau. Kết quả phân tích chỉ ra rằng, có sự tương quan chặt chẽ giữa các thông số chất lượng nước và những mô hình này. Từ những mô hình tương quan này, trích xuất ra các thông số chất lượng nước từ ảnh Landsat 7 ETM+. Kết quả đánh giá độ chính xác của mô hình sử dụng hệ số xác định (R^2) cho thấy kết quả trích xuất có độ chính xác cao với $R^2 > 0,8$. Cuối cùng, phần mềm ArcGIS 10.2 được sử dụng để thành lập bản đồ mô phỏng các giá trị phân bố theo không gian của các thông số chất lượng nước đã tính toán, trích xuất từ ảnh viễn thám Landsat 7 ETM+.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

Kết quả nghiên cứu KHCN

1. MỞ ĐẦU

Công trình hồ Kẻ Gỗ thuộc xã Cẩm Mỹ huyện Cẩm Xuyên tỉnh Hà Tĩnh, có chiều dài 29km, diện tích lòng hồ hơn 30km² với dung tích hữu ích 345 triệu m³, dung tích toàn bộ 425 triệu m³. Hệ thống công trình đầu mối gồm 01 đập chính bằng đất đồng chất cao 37,4m dài 970m cùng 03 đập phụ và 03 tràn xả lũ. Kênh chính rộng hơn 10m, dài 17,2km, tải lưu lượng 28,2m³/s. Hệ thống kênh nhánh dài 110km. Công trình được khởi công xây dựng từ năm 1976 đến năm 1978 bắt đầu tích nước. Năm 1983 công trình hoàn thành và chính thức đưa vào khai thác. Nhiệm vụ của hồ là tưới cho 21.136ha đất canh tác của hai huyện Thạch Hà và Cẩm Xuyên, kết hợp nuôi cá và phòng chống lũ cho hạ du [3]. Hồ Kẻ Gỗ được lựa chọn để nghiên cứu đánh giá chất lượng nước mặt, nhằm cải thiện khả năng đáp ứng nguồn nước chất lượng phục vụ sản xuất, đời sống nhân dân trong vùng (Hình 1).

Sự ra đời của hệ thống thủy lợi Kẻ Gỗ đã góp phần phát triển các ngành kinh tế trong khu vực (nông nghiệp, công nghiệp, dịch vụ), đi cùng với đó là sự gia tăng dân số, cũng như tình trạng biến đổi khí hậu hiện nay khiến cho hồ Kẻ Gỗ đang phải đối mặt với những thách thức không nhỏ, trong đó có vấn đề về gia tăng hàm lượng bùn cát lơ lửng và nồng độ các chất dinh dưỡng trong nước. Do đó, việc giám sát chất lượng nước hồ chứa là một nhiệm vụ rất cần thiết nhằm đề ra các biện pháp giải quyết phù hợp. Tuy nhiên, các kỹ thuật giám sát chất lượng nước truyền thống, đó là việc thu thập các mẫu nước để về phân tích trong phòng thí nghiệm mặc dù đưa ra kết quả chính xác về chất lượng nước tại điểm lấy mẫu [4] nhưng cũng đã bộc lộ rất nhiều hạn chế như tốn kém thời gian, chi phí, đồng thời khó có thể cung cấp thông tin chất lượng nước mặt phân bố theo không gian và thời gian bởi số lượng mẫu không

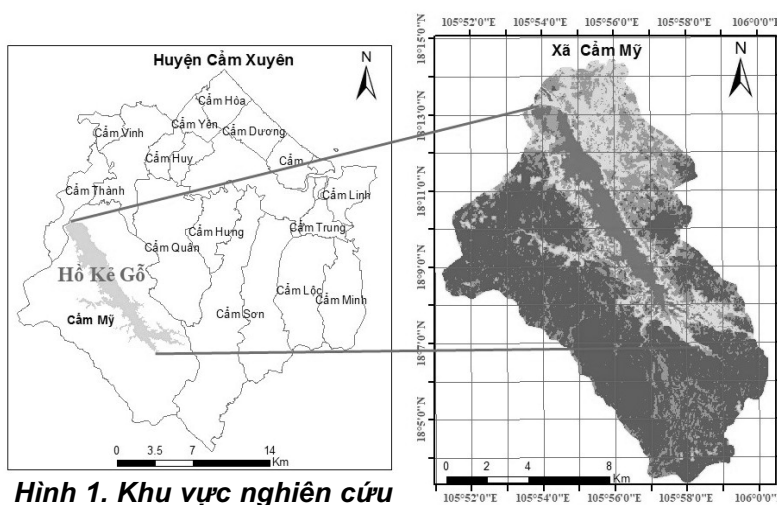
đủ đảm bảo tính đại diện. Trong trường hợp này, công nghệ viễn thám là một kỹ thuật phù hợp để giám sát chất lượng nước mặt hồ Kẻ Gỗ từ các dữ liệu quan trắc chất lượng nước. Phương pháp sử dụng ảnh viễn thám để giám sát chất lượng nước đã được sử dụng phổ biến ở các quốc gia tiên tiến như Mỹ, Nhật Bản, Ấn Độ..., tuy nhiên nó còn mới ở Việt Nam. Mục tiêu chính của nghiên cứu này là tính toán thực nghiệm các thuật toán để trích xuất các thông số chất lượng nước bao gồm chlorophyll-a và nitrat trong nước mặt hồ Kẻ Gỗ từ ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM + và thành lập bản đồ phân bố theo không gian và thời gian của các thông số chất lượng nước. Nhiều nghiên cứu cho thấy, Hàm lượng chlorophyll-a và NO₃⁻ có mối tương quan thuận, chlorophyll-a (diệp lục tố) là sắc tố quan trọng góp phần trong quá trình quang hợp góp phần phát triển sinh khối của tảo, trong khi đó hàm lượng NO₃⁻ thuộc nhóm thông số dinh dưỡng liên quan đến mật độ phân bố của tảo trong khu vực hồ. Chính vì vậy trong nghiên cứu, nhóm tác giả lựa chọn 2 chỉ tiêu trên để đánh giá chất lượng nước hồ Kẻ Gỗ.

2. DỮ LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Dữ liệu nghiên cứu

a. Dữ liệu thông số chất lượng nước thực đo

Dữ liệu thông số chất lượng nước thực đo được lấy từ Báo



Hình 1. Khu vực nghiên cứu

cáo kết quả phân tích chất lượng nước mặt của hồ Kẻ Gỗ vào ngày 09 tháng 9 năm 2017, Bảng 1.

b. Dữ liệu ảnh viễn thám

Dữ liệu ảnh viễn thám Landsat 7 ETM + sử dụng trong nghiên cứu này được tải về từ Cơ sở dữ liệu khảo sát địa chất của Hoa Kỳ (USGS) tương ứng với thời gian lấy mẫu chất lượng nước hồ Kẻ Gỗ tại địa chỉ <http://glovis.usgs.gov/>. Ảnh Landsat 7 ETM + bao gồm 8 kênh phổ trong đó 6 kênh phổ nằm trên dải sóng nhìn thấy và hồng ngoại với độ phân giải không gian 30m x 30m, một kênh phổ dải hồng ngoại nhiệt ở kênh số 6 với độ phân giải không gian là 60m x 60m (ảnh lúc chụp có độ phân giải 60m x 60m, nhưng sau 25 tháng 2 năm 2010 có thể xử lý để nâng độ phân giải lên 30m x 30m) để đo nhiệt độ bề mặt và một kênh phổ dải toàn sắc ở kênh số 8 với độ phân giải không gian là 15m x 15m [7]. Các thông số cơ bản của ảnh viễn thám Landsat 7 ETM + được thể hiện trong Bảng 2.

Mặc dù được kế thừa và nâng cấp các thiết bị quan trắc trái đất, tuy nhiên từ ngày 31/5/2003 thiết bị Scan Line Corrector, bộ phận sensor điều chỉnh hướng bay trên vệ tinh Landsat 7 đã gặp sự cố kỹ thuật, kết quả là tất cả các cảnh Landsat 7 ETM + được thu nhận kể từ ngày 14/7/2003 đến nay đều ở chế độ "SLC-off" nghĩa là xuất hiện các vết sọc đen cách đều làm giảm khả

năng thu nhận thông tin quan sát trái đất khoảng 30% nên cần được xử lý.

2.2. Phương pháp xử lý ảnh vệ tinh

a. Xử lý ảnh Landsat 7 ETM + bằng phần mềm Envi 4.7

Xử lý vết kẻ sọc (SLC-off) bao gồm cải chỉnh nhiễu bức xạ, cải chỉnh hình học và bổ sung những pixel bị thiếu ở chế độ SLC-off. Việc tính toán các pixel bị thiếu dựa vào so khớp độ xám từ một hay nhiều các cảnh bù được chụp ở các thời điểm khác nhau. Các ảnh này được xoay và định hướng theo các phép chiếu do người dùng tùy chọn. Cảnh mặt nạ cho các khe hở được cung cấp kèm theo các cảnh ở SLC-off. Dựa vào nguyên lý đó, phía NASA (the National Aeronautics and Space Administration of the United

Bảng 1. Dữ liệu thông số chất lượng nước thực đo hồ Kẻ Gỗ

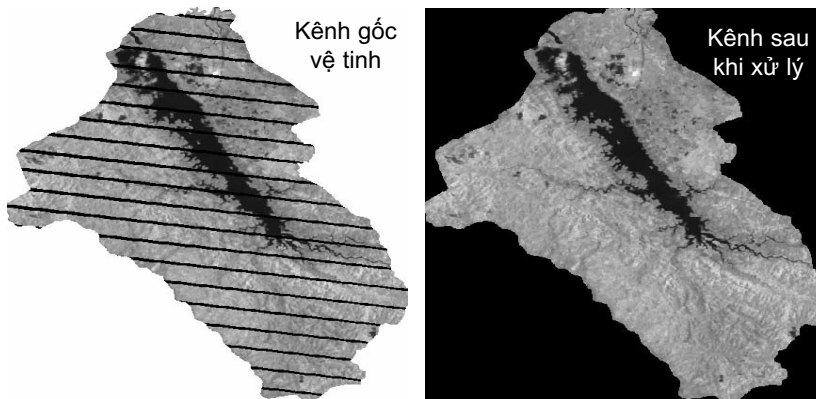
Điểm lấy mẫu	Tọa độ VN2000		Hàm lượng chlorophyll-a (µg/l)	Hàm lượng nitrat (mg/l)
	X (m)	Y (m)		
1	2012543	544972	2,3	0,21
2	2013595	543824	2,3	0,18
3	2014880	543342	3,5	0,20
4	2015310	542622	4,3	0,26
5	2015068	541648	4,3	0,28
6	2010696	544360	4,9	0,32
7	2008569	546027	5,7	0,41
8	2006462	547485	5,7	0,42
9	2010353	545726	7,3	0,43

Bảng 2. Các thông số cơ bản của ảnh Landsat 7 ETM +

Các kênh	Các dải phổ	Bước sóng (µm)	Độ phân giải không gian (m)
ETM1	Xanh lam nhìn thấy	0,45 - 0,52	30
ETM2	Xanh lục nhìn thấy	0,52 - 0,60	30
ETM3	Đỏ nhìn thấy	0,63 - 0,69	30
ETM4	Cận hồng ngoại	0,76 - 0,90	30
ETM5	Hồng ngoại sóng ngắn 1	1,55 - 1,75	30
ETM6	Hồng ngoại nhiệt	10,40 - 12,50	60 (30)
ETM7	Hồng ngoại sóng ngắn 2	2,08 - 2,35	30
ETM8	Toàn sắc	0,50 - 0,90	15

Kết quả nghiên cứu KHCN

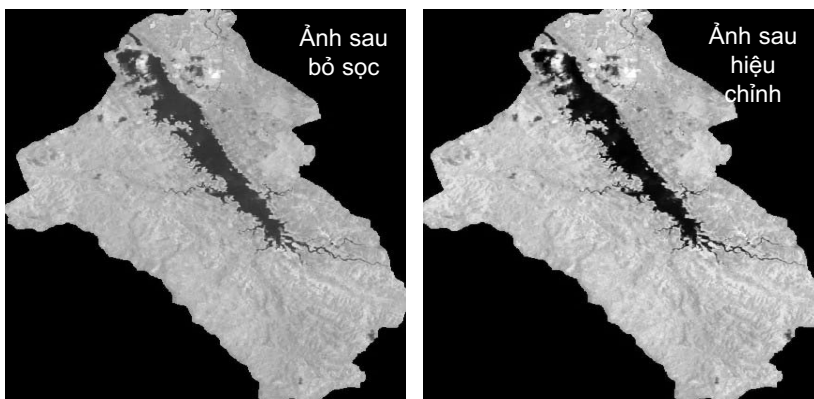
States) đã cung cấp công cụ riêng trong phần mềm Envi 4.7 để khắc phục vấn đề này. Kết quả xử lý vết kẻ sọc được thể hiện trong Hình 2:



Hình 2. Kết quả xử lý loại bỏ vết kẻ sọc khu vực hồ Kẻ Gỗ

b. Hiệu chỉnh khí quyển

Hiệu chỉnh khí quyển là một trong những bước quan trọng loại bỏ nhiễu khí quyển trong quá trình truyền và thu nhận năng lượng bức xạ điện từ. Những hiệu ứng khí quyển này bao gồm quá trình tán xạ và hấp thụ năng lượng điện từ bởi các thành phần khí quyển và các hạt ion khí được các cảm biến vệ tinh phát hiện. Vì quá trình này mà sự phân bố phổ, phân bố góc và phân bố không gian do việc phát xạ của các đối tượng nghiên cứu bị yếu đi. Để khắc phục vấn đề này, có nhiều mô hình được sử dụng bao gồm DOS [8], ATCOR [9] hay FLAASH [10]. Để tăng cường độ chính xác, mô hình hiệu chỉnh khí quyển FLAASH (Fast Line-of-sight Atmospheric Analysis of Hypercubes) đã được sử dụng trong nghiên cứu này để loại bỏ các ảnh hưởng



Hình . Kết quả hiệu chỉnh khí quyển ảnh Landsat 7 ETM+ bằng mô hình FLAASH

bởi các hiệu ứng khí quyển. Dữ liệu đầu vào của mô hình hiệu chỉnh khí quyển này là ảnh đã được tính chuyển sang giá trị bức xạ (Radiance). Các thông số đưa vào mô hình được lựa chọn dựa trên loại tư liệu, tọa độ địa lý vị trí khu vực nghiên cứu và thời gian thu nhận ảnh viễn thám.

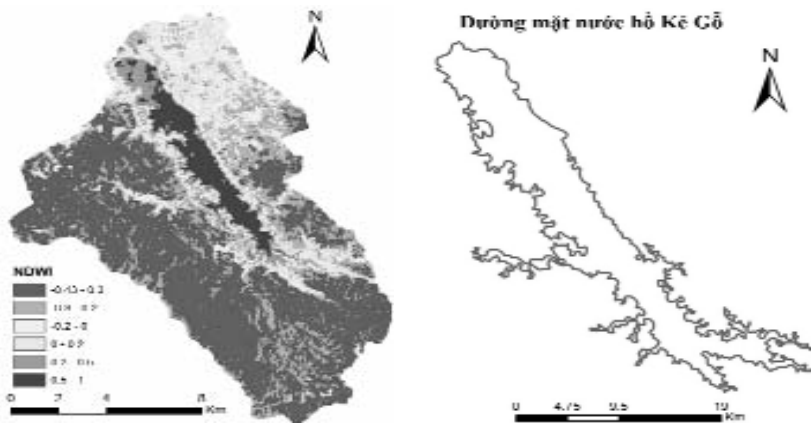
c. Tạo ranh giới đường mặt nước hồ Kẻ Gỗ

Đường mặt nước là cơ sở để đo vẽ và phân chia ranh giới giữa phần đất liền và phần nước mặt. Việc xác định ranh giới này, từ trước đến nay, thường được các chuyên gia đo vẽ bản đồ tiến hành thông qua việc đo đạc, khảo sát hiện trường. Tuy nhiên, phương pháp xác định này là rất khó khăn, tốn kém thời gian, công sức và trong một số trường hợp là không thể thực hiện được [11]. Vì vậy, công nghệ viễn thám phát triển đã giúp cho việc xác định đường ranh giới giữa phần mặt đất và phần mặt nước là rất dễ dàng và chính xác. Theo đó, trình tự tạo đường ranh giới mặt nước hồ Kẻ Gỗ trong nghiên cứu này được tiến hành như sau: sử dụng ảnh viễn thám Landsat 7 ETM+ đã qua các bước xử lý, hiệu chỉnh bên trên để tính toán chỉ số NDWI (Normalized Difference Water Index - chỉ số khác biệt nước tiêu chuẩn) theo công thức:

$$NDWI = \frac{\rho_{ETM2} - \rho_{ETM4}}{\rho_{ETM2} + \rho_{ETM4}}$$

Trong đó: "ρETM2" và "ρETM4" là phản xạ phổ của kênh xanh lục nhìn thấy và của kênh cận hồng ngoại.

Kết quả tính toán chỉ số NDWI có giá trị nằm trong khoảng từ -0,43 đến 1 (chi tiết xem ở Hình 4). Trong đó, giá trị NDWI lớn hơn 0 thể hiện mặt nước, ngược lại, giá trị NDWI nhỏ hơn hoặc bằng 0 thể hiện vùng không phải là mặt nước. Từ đó, trích xuất ra được ranh giới đường mặt nước hồ Kẻ Gỗ như Hình 4 với diện tích mặt nước vào thời điểm đó là 23km².



Hình 4. Kết quả trích xuất phạm vi hồ Kẻ Gỗ từ chỉ số NDWI

2.3. Phương pháp xác định các thông số chất lượng nước từ ảnh vệ tinh

Đã có nhiều thuật toán được sử dụng để tìm ra mối tương quan giữa các thông số chất lượng nước với các thông số ảnh vệ tinh, trong đó có ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM + [1], [13]. Mỗi thuật toán được sử dụng không những phụ thuộc vào rất nhiều điều kiện tự nhiên, thời điểm chụp ảnh,... mà còn phụ thuộc vào kinh nghiệm của chuyên gia nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, các thuật toán được kế thừa, so sánh, phân tích và thử nghiệm để tìm ra mối tương quan tối ưu giữa phản xạ phổ của các kênh ảnh Landsat 7 ETM + với các thông số chất lượng nước (chlorophyll-a và nitrat) hồ Kẻ Gỗ.

2.4. Phương pháp phân tích thống kê và xây dựng bản đồ

Phần mềm SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) được sử dụng để tính toán mối tương quan giữa thông số chất lượng nước từ ảnh viễn thám Landsat 7 ETM +. Dựa trên kết quả tính toán nhóm tác giả ứng dụng phần mềm ArcGis 10.2 để tính toán và biên tập sự phân bố giá trị hàm lượng chlorophyll-a và nitrat theo không gian trong nước mặt hồ Kẻ Gỗ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Mối quan hệ giữa phản xạ phổ của các kênh ảnh Landsat 7 ETM + với các thông số chất lượng nước

Kết quả phân tích mối quan hệ giữa phổ phản xạ mặt nước hồ Kẻ Gỗ của các kênh ảnh Landsat 7 ETM+ với kết quả phân tích Chlorophyll-a cho thấy, tương quan giữa hàm lượng Chlorophyll-a với tỷ số của 2 kênh phổ ETM3/ETM1 là rất cao với $R^2=0,973$, ứng với tỷ số bước sóng 6,9 μ m và 4,5 μ m (Hình 5), kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu của tác giả Mohammed F.O. Khattab tại hồ Mosul phía Bắc Irắc (2014).

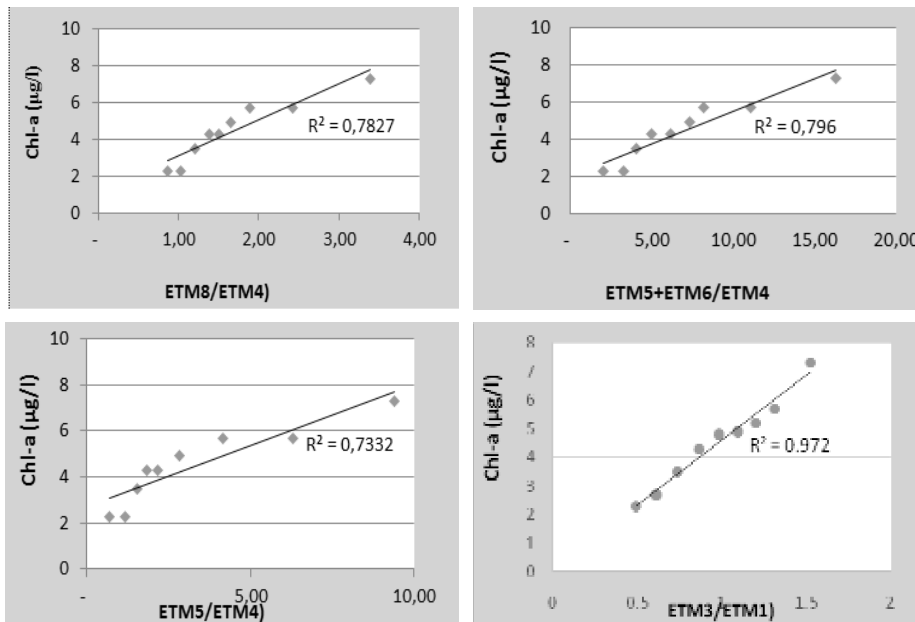
Đối với thông số NO_3^- kết quả phân tích cho thấy, tương quan cao giữa hàm lượng NO_3^- với ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM+ tại kênh phổ phản xạ ETM62/ETM61, $R^2=0,883$, ứng với tỷ số bước sóng 12,5 μ m và 10,4 μ m. Các kênh phổ của ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM+ có mối tương quan với hàm lượng NO_3^- ở mức trung bình ETM1/ETM3, $R^2=0,71$, ETM4/ETM5, $R^2=0,76$ và ETM1+ETM2/ETM3, $R^2=0,78$ (Hình 6).

3.2. Phân bố hàm lượng Chlorophyll-a và NO_3^- tính toán từ ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM+

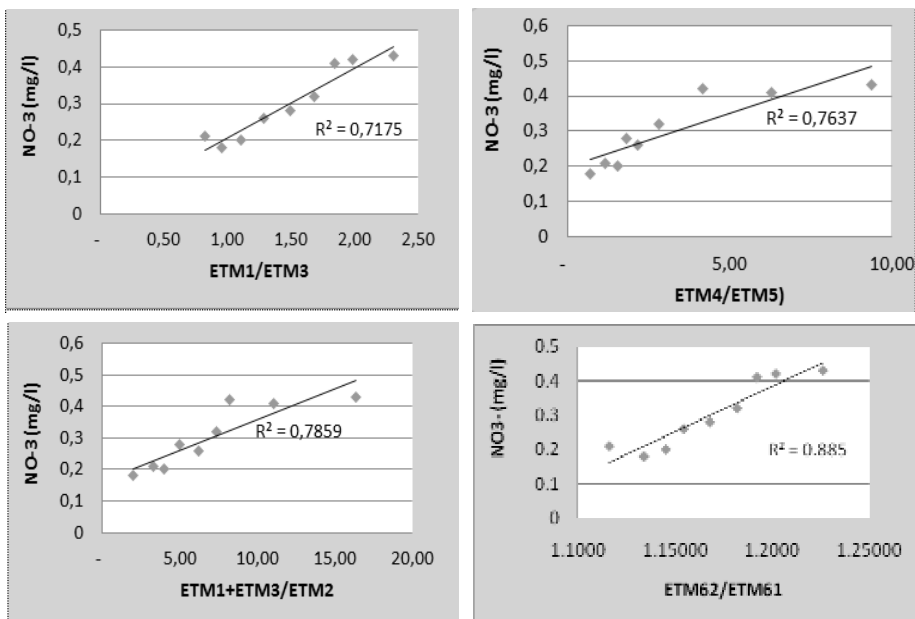
Từ mối quan hệ giữa chlorophyll-a và NO_3^- với các kênh phổ phản xạ ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM+ (Hình 5 và

Kết quả nghiên cứu KHCN

Hình 6), phương trình và kết quả tính toán hàm lượng chlorophyll-a và NO_3^- tại hồ Kẻ Gỗ thời điểm lấy mẫu phân tích thể hiện tại Bảng 3 và Bảng 4.



Hình 5. Mối quan hệ giữa hàm lượng Chlorophyll-a với tỷ số phản xạ phổ mặt nước hồ Kẻ Gỗ tương ứng với các kênh ảnh Landsat 7 ETM+



Hình 6. Mối quan hệ giữa hàm lượng NO_3^- với tỷ số phản xạ phổ mặt nước hồ Kẻ Gỗ tương ứng với các kênh ảnh Landsat 7 ETM+

Kết quả tính toán hàm lượng chlorophyll-a và NO_3^- với giá trị sai chuẩn của phép tính là $0,15\mu\text{g/l}$ và $0,02\text{mg/l}$ cho thấy, hàm lượng chlorophyll-a và NO_3^- trong nước hồ Kẻ Gỗ được tính dựa vào hàm hồi quy tuyến tính tại Bảng 3. Dựa trên kết quả tính toán và sơ đồ phân bố (Hình 7), hàm lượng chlorophyll-a trong nước hồ Kẻ Gỗ dao động từ $2,02\mu\text{g/l}$ đến $7,66\mu\text{g/l}$ và ở mức độ phú dưỡng trung bình theo thang đo của Carlson (1996), chlorophyll-a ở khu vực giữa hồ có hàm lượng thấp hơn so với khu vực gần bờ, đồng thời ở phía hạ lưu hồ hàm lượng chlorophyll-a cao hơn so với thượng lưu. Trong khi đó, hàm lượng NO_3^- dao động từ $0,12\text{mg/l}$ đến $0,48\text{mg/l}$ và nằm trong giới hạn cho phép tại cột A2 (5mg/l, có thể dùng cho mục đích sinh hoạt) và B2 (10mg/l, dùng cho mục đích tưới tiêu, thủy lợi) trong QCVN08-MT:2015. Kết quả cho thấy, hàm lượng NO_3^- phân bố tỷ lệ thuận với hàm lượng chlorophyll-a trong nước hồ Kẻ Gỗ, ở những nơi có hàm lượng NO_3^- cao

cũng là nơi có hàm lượng chlorophyll-a (khu vực ven bờ và khu vực hạ lưu), điều đó phù hợp với thực tế bởi chỉ số dinh dưỡng trong nước có mối quan hệ tỷ lệ thuận với sự phát triển của các loài tảo. Như vậy, kết quả phân tích và kết quả tính toán từ ảnh

Bảng 3. Các thuật toán tối ưu đối với tương quan giữa phản xạ phổ của các kênh ảnh Landsat 7 ETM+ với các thông số chất lượng nước thực đo Hồ Kẻ Gỗ

Thông số	Đơn vị	Phương trình tương quan	Hệ số xác định R ²
Chl-a	µg/l	= 4,5374*ETM3/ETM1 + 0,0708	0,973
NO ₃ ⁻	mg/l	= 2,5952*ETM62/ETM61 - 2,7049	0,883

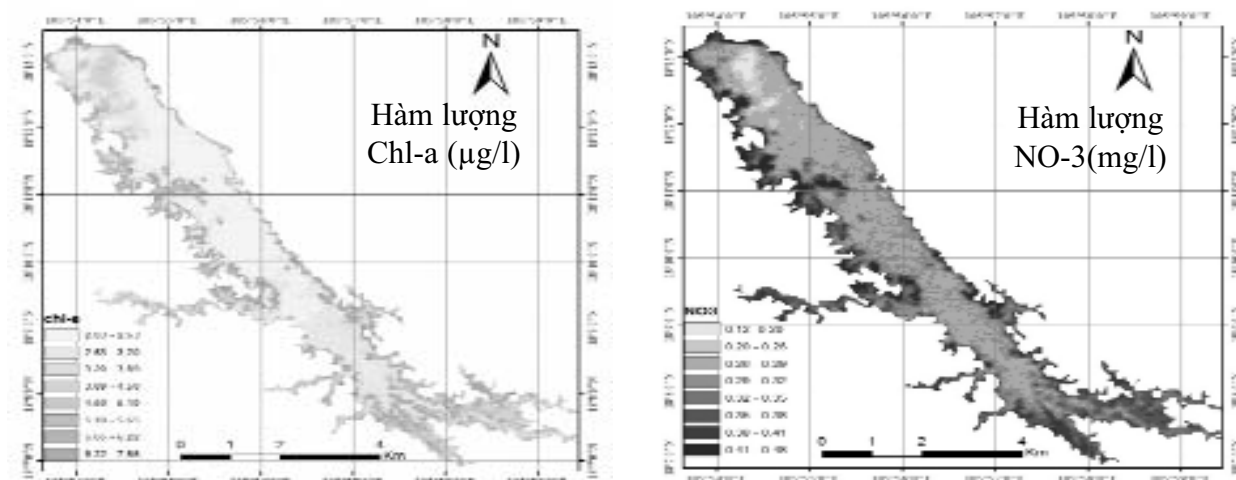
Bảng 4. Các thông số chất lượng nước từ ảnh Landsat 7 ETM+

Dải phổ	Chl-a (µg/l)		NO ₃ ⁻ (mg/l)	
	Thực đo	Tính toán	Thực đo	Tính toán
1	2,3	2,32	0,21	0,16
2	2,7	2,86	0,18	0,22
3	3,5	3,42	0,23	0,25
4	4,3	4,01	0,26	0,28
5	4,8	4,54	0,28	0,30
6	4,9	5,03	0,32	0,33
7	5,2	5,52	0,41	0,36
8	5,7	6,03	0,42	0,39
9	7,3	6,97	0,43	0,44

vệ tinh Landsat 7 ETM+ cho thấy, nước hồ Kẻ Gỗ khá tốt chưa có biểu hiện bị phú dưỡng và sự phát triển của các loài tảo.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng chlorophyll-a và NO₃⁻ từ kết quả thực đo có tương quan rất cao với tỷ số kênh phổ phản xạ từ ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM+, tương ứng ETM3/ETM1 và ETM62/ETM61, sai số chuẩn giữa thực đo và kết quả tính toán rất thấp 0,15µg/l (chlorophyll-a) và 0,02 mg/l (NO₃⁻). Sự phân bố hàm lượng chlorophyll-a và NO₃⁻ trong nước hồ có mối quan hệ tỷ lệ thuận, đồng thời nước mặt hồ Kẻ Gỗ chưa có biểu hiện bị phú dưỡng. Như vậy, có thể tính toán hàm lượng chlorophyll-a và NO₃⁻ từ các kênh phổ phản xạ của ảnh vệ tinh Landsat 7 ETM+ với bước sóng phù hợp.



Hình 7. Phân bố hàm lượng chlorophyll-a và NO₃⁻ trong nước hồ Kẻ Gỗ

Nghiên cứu đã mở ra một hướng đi mới trong phân tích các thông số chất lượng nước mặt dựa trên ảnh viễn thám. Cần tiếp tục có những nghiên cứu chuyên sâu ứng dụng ảnh viễn thám trong phân tích một số thông số nước mặt với thời gian lấy mẫu phân tích và thời gian chụp ảnh viễn thám phải đồng thời để đảm bảo độ chính xác của phương pháp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Mohammed F. O. Khattab & Broder J. Merkel, *Arabian Journal of Geosciences* (2013) *Application of Landsat 5 and Landsat 7 images data for water quality mapping in Mosul Dam Lake, Northern Iraq.*, Volume 7, Number 9, pp. 3557-3573;
- [2]. Xian Guan (2009), *Monitoring Lake Simcoe Water Quality using Landsat TM Images*. Master thesis of Geography Science, The University of Waterloo, Canada.
- [3]. Nguyễn Thị Phương Dung (2014), *Đánh giá hiện trạng quản lý, sử dụng hồ Kẻ Gỗ, tỉnh Hà Tĩnh và đề xuất biện pháp khai thác hiệu quả, giảm thiểu rủi ro.*, Luận văn Thạc sỹ Khoa học, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên - Đại Học Quốc Gia Hà Nội.
- [4]. Jerry C. Ritchie, Paul V. Zimba, and James H. Everitt (2003), *Remote Sensing Techniques to Assess Water Quality*, *Photogrammetric Engineering & Remote Sensing journal*, Vol. 69, No. 6, pp. 695–704.
- [5]. Xing-Ping Wen and Xiao-Feng Yang (2011), *Monitoring of Water Quality Using Remote Sensing Data Mining*, *Knowledge-Oriented Applications in Data Mining*, ISBN: 978-953-307-154-1.
- [6]. Wu M, Zhang W, Wang X, Luo D (2009) *Application of MODIS satellite data in monitoring water quality parameters of Chaohu Lake in China.*, *Environ Monit Assess* 148 (1–4): 255–264.
- [7]. The U.S. Geological Survey (USGS)1998, *Landsat 7 Science Data Users Handbook*.
- [8]. Chavez, P. S., Jr (1996), *Image-based atmospheric corrections - Revisited and Improved*, *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*, 62 (9), pp. 1025-1036.
- [9]. Richter, R (2003), *Status of Model ATCOR4 on Atmospheric/Topographic Correction for Airborne Hyperspectral Imagery.*, 3rd EARSeL Workshop on Imaging Spectroscopy, Herrsching, 13-16.
- [10]. Matthew, M. W (2003), *Atmospheric correction of spectral imagery: evaluation of the FLAASH algorithm with AVIRIS data*, *Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral and Ultraspectral Imagery SPIE*, Orlando, FL, USA, 474-482.
- [11]. Bagli S, Soille P (2003), *Morphological automatic extraction of panEuropean coastline from Landsat ETM+ images*, *COASTGIS03: Fifth International Symposium on GIS and Computer Cartography for Coastal Zone Management*, Genova, Italy, 16–18.
- [12]. Hao Jiang. et al (2014), *An Automated Method for Extracting Rivers and Lakes from Landsat Imagery*. *Remote Sensing*, 6, 5067-5089.
- [13]. Claudia Giardino. et al (2011), *Detecting chlorophyll, Secchi disk depth and surface temperature in a sub-alpine lake using Landsat imagery*, *the Science of the Total Environment*, vol. 268, p.p. 19 - 29.
- [14]. Mohammad Haji Gholizadeh. et. al (2016), *A Comprehensive Review on Water Quality Parameters Estimation Using Remote Sensing Techniques*. *Sensors* 2016, 16, 1298.
- [15]. Nguyễn Thu Hà và nhóm tác giả (2016), *Thử nghiệm mô hình hóa phân bố không gian của hàm lượng chlorophyll-a và chỉ số trạng thái phú dưỡng nước hồ Tây sử dụng ảnh Sentinel-2A*, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Cách Khoa học Trái Đất và Môi trường*, tập 32, số 2S (2016) 121-130.

ĐÁNH GIÁ RỦI RO DO TIẾP XÚC VỚI CÁC HƠI KHÍ ĐỘC ĐỐI VỚI NGƯỜI LAO ĐỘNG TẠI CÁC NHÀ MÁY CHẾ BIẾN THỦY SẢN KHU VỰC MIỀN TRUNG

Lê Đức Anh, Võ Trọng Quang

Phân viện Khoa học ATVSLĐ&BVMT Miền Trung

TÓM TẮT

Chế biến thủy sản là ngành kinh tế mũi nhọn của khu vực miền Trung, trong quá trình làm việc người lao động vẫn phải thường xuyên đối mặt với các nguy cơ tiềm ẩn, đặc biệt là các nguy cơ liên quan đến an toàn sức khỏe nghề nghiệp. Người lao động trong ngành chế biến thủy sản làm việc thủ công, nặng nhọc và tiếp xúc với nhiều yếu tố có hại trong môi trường chủ yếu là các hơi khí độc phát sinh trong quá trình sản xuất. Kết quả đánh giá mức độ rủi ro khi tiếp xúc với các khí này cho thấy người lao động khi tiếp xúc với khí Mercaptan có 18,75% người lao động đang tiếp xúc ở mức rủi ro rất cao, 81,25% người lao động ở mức rủi ro cao; khí NH₃ 50% người lao động tại các cơ sở đang ở mức rủi ro cao; khí CO₂ 45,84% ở mức cao, khí H₂S hầu hết người lao động ở các cơ sở khảo sát đang tiếp xúc ở mức cao.

1. MỞ ĐẦU

Ngành thủy sản có vị trí đặc biệt quan trọng trong chiến lược phát triển kinh tế - xã hội Việt Nam. Trong những năm qua sản xuất thủy sản đã đạt được những thành tựu đáng kể và đóng góp cho GDP khoảng 4,46% [1]. Vùng duyên hải miền Trung có chiều dài bờ biển khoảng hơn 1.000km, biển vùng này thuận lợi cho việc phát triển ngành khai thác, nuôi trồng và chế biến thủy sản [2]. Các cơ sở chế biến thủy sản chủ yếu tập trung ở vùng Bắc Trung Bộ và duyên hải miền Trung, nơi có điều kiện thuận lợi về nguồn nguyên liệu từ khai thác, nuôi trồng cho sản lượng lớn [3].

Trong quá trình chế biến thủy sản rất nhiều yếu tố độc hại phát sinh ảnh hưởng đến sức khỏe người lao động. Người lao động trong ngành chế biến thủy sản tiếp xúc với yếu tố hơi khí độc vượt tiêu chuẩn vệ sinh cho phép chiếm

tỷ lệ 10%, cảm nhận có mùi khó chịu lên tới 95,1%, môi trường lạnh 89,5% [4]. Bên cạnh đó người lao động thường xuyên phải làm việc đứng liên tục trong suốt 8 giờ và thậm chí lên tới 12-14 giờ đối với các tháng cao điểm đánh bắt và chế biến thủy sản [5].

Đặc điểm của lao động ngành chế biến thủy sản là lao động thủ công, người lao động thường xuyên tiếp xúc với các điều kiện bất lợi về vi khí hậu, hơi khí độc, vi sinh vật phát sinh trong quá trình sản xuất. Do đó đánh giá rủi ro do tiếp xúc với các hơi khí độc này đối với người lao động chế biến thủy sản là một công việc hết sức cần thiết.

Trong nội dung bài báo này, tác giả sẽ trình bày các số liệu khảo sát và đánh giá rủi ro do tiếp xúc về các hơi khí độc đặc trưng phát sinh trong quá trình sản xuất tại các nhà máy chế biến thủy sản.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là các hơi khí độc phát sinh và người lao động làm việc trong 8 công đoạn sản xuất của 06 cơ sở chế biến thủy sản.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp thu thập số liệu

Tiến hành phỏng vấn người lao động ở 08 công đoạn sản xuất tại các nhà máy chế biến thủy sản.

Thu thập, thống kê các tài liệu liên quan, các số liệu từ các báo cáo của cơ sở, các đề tài nghiên cứu liên quan.

2.2.2. Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Để đánh giá thực trạng chất lượng các hơi khí độc phát sinh trong quá trình sản xuất của các nhà máy chế biến thủy sản. Chúng tôi đã tiến hành đo đạc các chỉ tiêu H_2S , NH_3 , CH_3HS , CO_2 tại 08 bộ phận sản xuất gồm tiếp nhận nguyên liệu, sơ chế, tinh chế-phân cỡ, cân xếp khuôn, cấp đông, tách khuôn, bao gói và bảo quản trong kho lạnh.

2.2.3. Phương pháp đánh giá rủi ro

Phương pháp đánh giá rủi ro sử dụng trong đề tài - Phương pháp MCHRA (Malaysia Chemical Health Risk Assessment) của Bộ Lao động Malaysia [6].

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Kết quả khảo sát dây chuyền công nghệ

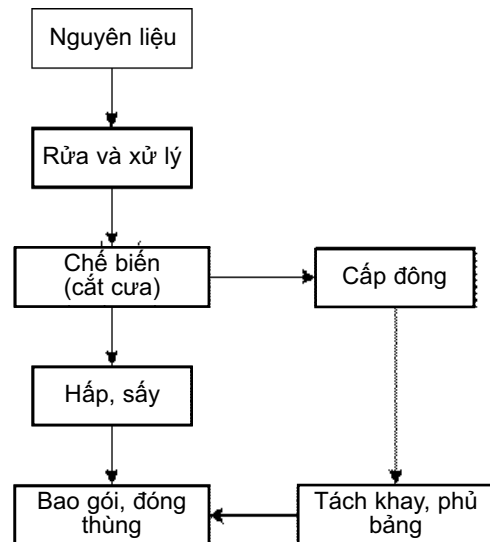
Phân chia đơn vị công việc nhằm chia người lao động thành các nhóm có nguy cơ tương tự nhau hay đơn vị công việc sao cho việc đánh giá có thể tiến hành được đối với mỗi đơn vị công việc nơi có sự tiếp xúc với mỗi nguy.

Mỗi đơn vị công việc sẽ có cùng khu vực làm việc, tiếp xúc cùng mỗi nguy và thực hiện các công việc tương tự nhau. Do đó cần phải phân người lao động thành các nhóm đơn vị công

việc sẽ giúp việc đánh giá được dễ dàng và đầy đủ hơn.

Kết quả khảo sát của 06 cơ sở chế biến thủy sản cho thấy mặc dù các sản phẩm khác nhau như cá đông lạnh nguyên con, cá hấp, cá tẩm bột, tôm đông lạnh... nhưng quy trình công nghệ đều trải qua các công đoạn gần tương tự nhau.

Một quy trình chế biến thủy sản chung bao gồm các công đoạn như sau:



Hình 1: Sơ đồ quy trình công nghệ chế biến đông lạnh

Nguyên liệu tươi sau khi được đưa vào kiểm tra và tiếp nhận, được rửa sạch, phân loại, xử lý và đưa vào sơ chế (tùy theo loại thủy sản, nếu là tôm sẽ được bóc vỏ, bỏ đầu, còn cá sẽ cắt đầu và lấy nội tạng, tách và lột da cả hai miếng phi lê có thể bằng thủ công hoặc máy). Thủy sản sau khi sơ chế sẽ được rửa sạch và đưa vào cấp đông, thành phẩm thủy sản được chạy đông dưới dạng Block hoặc những miếng phi lê rời.

3.2. Kết quả khảo sát chất lượng một số hơi khí độc đặc trưng trong quá trình chế biến thủy sản

Để đánh giá rủi ro do tiếp xúc với các hơi khí độc đối với sức khỏe người lao động tại các nhà máy chế biến thủy sản, nhóm nghiên cứu đã tiến hành xác định các hơi khí độc chính thường phát

sinh trong quá trình chế biến thủy sản ở khu vực miền Trung. Đó là khí CH_3SH , CO_2 , NH_3 , H_2S , tại 08 vị trí làm việc (mỗi vị trí tiến hành đo đạc 03 mẫu) ở 06 cơ sở chế biến thủy sản khu vực miền Trung.

Qua diễn biến nồng độ khí Mercaptan tại các vị trí làm việc trong các nhà máy chế biến thủy sản cho thấy ở các khu vực tiếp nhận nguyên liệu trung bình $0,886 \pm 0,413 \text{ mg/m}^3$, sơ chế $1,129 \pm 0,654 \text{ mg/m}^3$, tinh chế, phân cỡ $1,152 \pm 0,662 \text{ mg/m}^3$ vượt ngưỡng cho phép tiêu chuẩn vệ sinh lao động theo quyết định 3733/2002/BYT (Hình 1).

Nồng độ khí CO_2 tại các vị trí làm việc của 06 cơ sở khảo sát cho thấy hầu hết đều vượt ngưỡng cho phép theo tiêu chuẩn vệ

sinh cho phép (Hình 2), với nồng độ trung bình cao nhất nằm ở 02 vị trí Sơ chế $1652 \pm 464 \text{ mg/m}^3$, Tinh chế, phân cỡ $1605 \pm 357 \text{ mg/m}^3$, đây là vị trí thường tập trung số lượng lớn người lao động trong các nhà máy chế biến thủy sản.

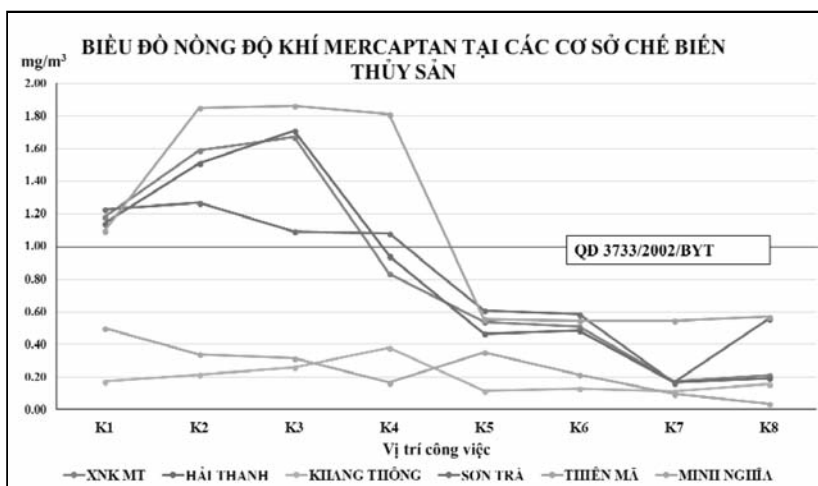
Bên cạnh đó 02 khí còn lại NH_3 , H_2S không vượt ngưỡng tiêu chuẩn cho phép, tuy nhiên theo ý kiến của người lao động tại các cơ sở cho thấy đều cảm nhận thấy có mùi hôi khó chịu, nguyên nhân có thể do quá trình xử lý và chế biến thủy sản làm phát sinh mùi tanh, hôi.

3.3. Kết quả đánh giá rủi ro do tiếp xúc với một số hơi khí độc đặc trưng trong quá trình chế biến thủy sản

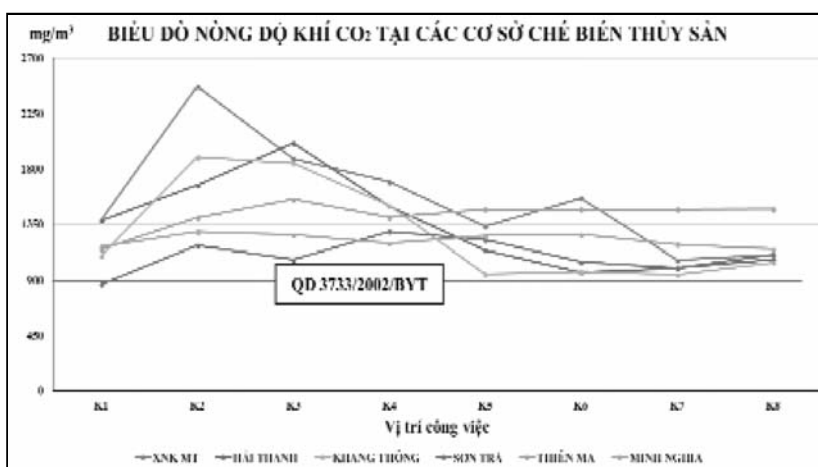
3.3.1. Kết quả xác định mức độ mỗi nguy

Các loại hơi khí độc đã xác định gồm những loại hơi khí độc chính thường phát sinh trong quá trình sản xuất, chế biến thủy sản trong các cơ sở tại khu vực miền Trung. Đó là CO_2 , NH_3 , H_2S , CH_3SH . Trên cơ sở tổng hợp thông tin các hơi khí độc từ các nguồn thông tin khác nhau, tác giả đã đối chiếu với các hóa chất trên và xác định mức độ mỗi nguy riêng đối với từng hơi khí độc phát sinh tại cơ sở như Bảng 1.

Qua bảng tổng hợp cho thấy rằng mức độ mỗi nguy đối với khí H_2S được xếp hạng ở mức rất cao, khí NH_3 và CH_3SH được xếp mức cao.



Hình 1. Diễn biến nồng độ khí Mercaptan tại các cơ sở chế biến thủy sản



Hình 2. Diễn biến nồng độ khí CO2 tại các cơ sở chế biến thủy sản

Kết quả nghiên cứu KHCN

Bảng 1. Phân hạng mức độ mỗi nguy (HR)

TT	Tên hóa chất	Phân hạng mỗi nguy bằng độc tố cấp tính Theo LC ₅₀ (mg/lit)	Phân hạng mỗi nguy dựa trên các mô tả về mỗi nguy	Phân hạng Mỗi nguy (HR)
1	CO ₂	846	-	2
2	NH ₃	5,11	R10, R23, R34, R50	4
3	H ₂ S	0,992	R: 12, 26, 50	5
4	CH ₃ SH	2,656	R12, R23, R50/53	4

3.3.2. Kết quả xác định mức độ tiếp xúc

Mức độ tiếp xúc được ước tính đối với các tuyến đường tiếp xúc khác nhau. Các tuyến đường xâm nhập hoặc tiếp xúc được quyết định bằng cách xem xét cấu trúc hóa học, vật lý của hóa chất và tác dụng của nó có thể thông qua các đường xâm nhập hay tiếp xúc.

Ước tính mức độ tiếp xúc dựa trên thông số sau:

- Tần suất tiếp xúc F (Frequency of Exposure)
- Thời gian tiếp xúc D (Duration of Exposure)
- Cường độ/mức độ tiếp xúc: M (Intensity of Magnitude of Exposure)

Để đánh giá khả năng xảy ra các ảnh hưởng cấp tính, tần số tiếp xúc có ảnh hưởng đáng kể đến mức độ tiếp xúc. Ví dụ tần suất phơi nhiễm lớn gấp hai lần sẽ làm tăng tiếp xúc gấp đôi. Tần suất tiềm tàng có thể ước tính từ quan sát các hoạt động làm việc và phản ánh từ người lao động và nhà quản lý.

a. Tần suất tiếp xúc

Bảng 2. Phân hạng tần suất tiếp xúc

Phân hạng	Mô tả	Định nghĩa
5	Thường xuyên	Tiếp xúc tiềm tàng một hoặc hơn một lần trong ca sản xuất
4	Có khả năng	Tiếp xúc hơn 1 lần trong tuần
3	Thỉnh thoảng	Tiếp xúc hơn 1 lần trong tháng
2	Ít	Tiếp xúc lớn hơn 1 lần trong năm
1	Không có khả năng	Tiếp xúc ít hơn 1 lần trong 1 năm

b. Thời gian tiếp xúc

Phân hạng về thời gian tiếp xúc (Bảng 3) để đánh giá các phơi nhiễm thông thường hay kéo dài. Thời gian tiếp xúc cũng có ảnh hưởng đáng kể đến phơi nhiễm, thời gian tiếp xúc dài gấp đôi sẽ làm tăng phơi nhiễm lên gấp đôi. Để đánh giá phơi nhiễm kéo dài người ta thường dùng thời gian tiếp xúc tổng cộng thay cho tần số tiếp xúc. Thời gian tiếp xúc tổng cộng là tích của các lần tiếp xúc và thời gian trung bình mỗi lần tiếp xúc.

c. Cường độ tiếp xúc

Phân hạng cường độ thực hiện trên cơ sở so sánh các kết quả đo và giới hạn cho phép hoặc giới hạn tiếp xúc cực đại, chọn cái nào có mức phân hạng cao hơn (Bảng 4).

Qua kết quả đo đạc và khảo sát về thời gian, tần suất tiếp xúc và nồng độ các hơi khí độc tại các vị trí khảo sát trong các nhà máy chế biến thủy sản cho thấy rằng: Đối với khí NH₃, mức độ tiếp xúc ở mức trung bình 15/48 vị trí khảo sát, chiếm 31,25%, mức thấp chiếm 68,75%; đối với khí H₂S, mức độ tiếp xúc ở mức trung bình chiếm 27,08%, mức thấp chiếm 72,92%; Khí CO₂ người lao động tiếp xúc ở mức rất cao với 47,96%, mức cao 37,88%, mức trung bình 4,16%; khí Mercaptan người lao động tiếp xúc ở mức rất cao chiếm 18,75%, mức cao 56,25%, mức trung bình chiếm 25%. Kết quả tổng hợp xác định mức độ tiếp xúc được trình bày ở Bảng 5.

Kết quả nghiên cứu KHCN

Bảng 3: Phân hạng thời gian tiếp xúc

Phân hạng	Tổng thời gian tiếp xúc (*)	
	% Thời gian làm việc	Thời gian /8 giờ ca hoặc 40h/tuần
5	> 87,5%	> 7giờ/ca hay > 35giờ/tuần
4	50 ÷ 87,5%	4 ÷ 7giờ/ca; 20 ÷ 35giờ/tuần
3	25 ÷ 50%	2 ÷ 4giờ/ca; 10 ÷ 20giờ/tuần
2	12,5 ÷ 25 %	1 ÷ 2giờ/ca; 5 ÷ 10giờ/tuần
1	< 12,5%	<1giờ/ ca; 8giờ < 5h/ tuần

3.3.3. Kết quả xác định mức độ rủi ro

Trên cơ sở xác định được các đánh giá mỗi nguy và đánh giá tiếp xúc, sử dụng công thức dưới đây để đánh giá rủi ro chính.

$$RR = \sqrt{(HR \times ER)}$$

Trong đó:

HR: Phân hạng mỗi nguy tính từ 1-5

ER: Phân hạng tiếp xúc tính từ 1-5

Khi căn bậc hai RR không phải là một số nguyên thì số nguyên lớn tiếp theo được sử dụng để đánh giá nguy cơ (Bảng 6).

Qua kết quả xác định phân hạng mức độ mỗi nguy (HR) và kết quả xác định phân hạng tiếp

Bảng 4: Mức độ tiếp xúc trên cơ sở đo đặc không khí hô hấp

Nồng độ tối đa hoặc nồng độ trung bình trong số thời gian	Phân hạng cường độ (MR)
$\geq 3 \times O.E.L$ (*)	5
$\geq O.E.L$ nhưng $< 3 \times O.E.L$	4
$\geq 0,5 O.E.L$ nhưng $< O.E.L$	3
$\geq 0,1 O.E.L$ nhưng $< 0,5 O.E.L$	2
$< 0,1 O.E.L$	1

Bảng 5. Kết quả xác định mức độ tiếp xúc

TT	Đơn vị công việc	Phân hạng tiếp xúc (ER)					
		XNK TS miền Trung	Hải Thanh	Khang Thông	Sơn Trà	Thiên Mã	Minh Nghĩa
A	Mức độ tiếp xúc với khí NH₃						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	2	2	3	2	2	2
2	Sơ chế	3	3	3	3	3	3
3	Tinh chế, phân cỡ	3	3	2	3	2	2
4	Cân, xếp khuôn	3	3	2	3	3	2
5	Cấp đông	3	3	2	2	2	2
6	Tách khuôn, mạ băng	3	3	2	2	2	2
7	Bao gói	3	3	2	2	2	2
8	Bảo quản trong kho lạnh	3	3	3	2	2	3
B	Mức độ tiếp xúc đối với khí H₂S						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	2	2	3	2	2	2

Kết quả nghiên cứu KHCVN

2	Sơ chế	3	3	3	3	3	3
3	Tinh chế, phân cỡ	3	3	2	3	2	2
4	Cân, xếp khuôn	3	3	2	3	3	2
5	Cấp đông	3	3	2	2	2	2
6	Tách khuôn, mạ băng	3	3	2	2	2	2
7	Bao gói	3	3	2	2	2	2
8	Bảo quản trong kho lạnh	3	3	2	2	2	3
C	Mức độ tiếp xúc đối với khí CO₂						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	4	4	5	4	4	4
2	Sơ chế	5	5	5	5	5	5
3	Tinh chế, phân cỡ	5	5	4	5	4	4
4	Cân, xếp khuôn	5	5	4	5	5	4
5	Cấp đông	5	5	4	4	4	4
6	Tách khuôn, mạ băng	5	5	4	4	4	3
7	Bao gói	5	5	4	4	4	3
8	Bảo quản trong kho lạnh	5	5	5	4	4	4
D	Mức độ tiếp xúc đối với khí Mecaptan						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	4	4	4	4	4	4
2	Sơ chế	5	5	4	5	5	4
3	Tinh chế, phân cỡ	5	5	3	5	4	3
4	Cân, xếp khuôn	4	4	3	5	5	3
5	Cấp đông	4	4	3	4	4	3
6	Tách khuôn, mạ băng	4	4	3	4	4	3
7	Bao gói	4	4	3	3	4	3
8	Bảo quản trong kho lạnh	4	4	4	4	4	3

Bảng 6. Bảng phân hạng rủi ro

Phân hạng	Xếp loại
1	Không quan tâm
2	Thấp
3	Trung bình
4	Cao
5	Rất cao

xúc (ER) tương ứng, chúng tôi tiến hành tổng hợp, xác định mức rủi ro ảnh hưởng của các loại hóa chất đối với người lao động trong các đơn vị chế biến thủy sản tại khu vực miền Trung như sau (Bảng 7): mức độ rủi ro của người lao động khi tiếp xúc với khí Mercaptan có 18,75% người lao động đang tiếp xúc ở mức rủi ro rất cao, 81,25% người lao động ở mức rủi ro cao; khí NH₃ 50% người lao động tại các cơ sở đang ở mức rủi ro cao, 50% ở mức trung bình; khí CO₂ 45,84% ở mức cao, 54,16% ở mức trung bình, khí H₂S hầu hết người lao động ở các cơ sở khảo sát đang tiếp xúc ở mức cao.

Bảng 7. Kết quả xác định mức độ rủi ro

TT	Đơn vị công việc	Phân hạng rủi ro (RR)					
		XNK TS miền Trung	Hải Thanh	Khang Thông	Sơn Trà	Thiên Mã	Minh Nghĩa
A	Mức độ rủi ro khi tiếp xúc với khí NH₃						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	3	3	4	3	3	3
2	Sơ chế	4	4	4	4	4	4
3	Tinh chế, phân cỡ	4	4	3	4	3	3
4	Cân, xếp khuôn	4	4	3	4	4	3
5	Cấp đông	4	4	3	3	3	3
6	Tách khuôn, mạ băng	4	4	3	3	3	3
7	Bao gói	4	4	3	3	3	3
8	Bảo quản trong kho lạnh	4	4	4	3	3	4
B	Mức độ rủi ro khi tiếp xúc với khí H₂S						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	4	4	4	4	4	4
2	Sơ chế	4	4	4	4	4	4
3	Tinh chế, phân cỡ	4	4	4	4	4	4
4	Cân, xếp khuôn	4	4	4	4	4	4
5	Cấp đông	4	4	4	4	4	4
6	Tách khuôn, mạ băng	4	4	4	4	4	4
7	Bao gói	4	4	4	4	4	4
8	Bảo quản trong kho lạnh	4	4	4	4	4	4
C	Mức độ rủi ro khi tiếp xúc với khí CO₂						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	3	3	4	3	3	3
2	Sơ chế	4	4	4	4	4	4
3	Tinh chế, phân cỡ	4	4	3	4	3	3
4	Cân, xếp khuôn	4	4	3	4	4	3
5	Cấp đông	4	4	3	3	3	3
6	Tách khuôn, mạ băng	4	4	3	3	3	3
7	Bao gói	4	4	3	3	3	3
8	Bảo quản trong kho lạnh	4	4	4	3	3	3

Kết quả nghiên cứu KHCN

D	<i>Mức độ rủi ro khi tiếp xúc với khí Mectaptan</i>						
1	Tiếp nhận & Bảo quản nguyên liệu	4	4	4	4	4	4
2	Sơ chế	5	5	4	5	5	4
3	Tinh chế, phân cỡ	5	5	4	5	4	4
4	Cân, xếp khuôn	4	4	4	5	5	4
5	Cấp đông	4	4	4	4	4	4
6	Tách khuôn, mạ băng	4	4	4	4	4	4
7	Bao gói	4	4	4	4	4	4
8	Bảo quản trong kho lạnh	4	4	4	4	4	4

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng người lao động đang làm việc trong môi trường có nồng độ khí Mercaptan ở công đoạn tiếp nhận nguyên liệu trung bình $0,886 \pm 0,413 \text{mg/m}^3$, sơ chế $1,129 \pm 0,654 \text{mg/m}^3$, Tinh chế - phân cỡ $1,152 \pm 0,662 \text{mg/m}^3$, đối với khí CO₂ hầu hết vượt ngưỡng cho phép với mức trung bình cao nhất cũng ở 02 công đoạn sơ chế và tinh chế lần lượt $1652 \pm 464 \text{mg/m}^3$, $1605 \pm 357 \text{mg/m}^3$. Đây cũng là 02 công đoạn tập trung lượng lớn người lao động.

Kết quả đánh giá mức độ rủi ro khi tiếp xúc với các khí này cho thấy người lao động khi tiếp xúc với khí Mercaptan có 18,75% người lao động đang tiếp xúc ở mức rủi ro rất cao, 81,25% người lao động ở mức rủi ro cao; khí NH₃ 50% người lao động tại các cơ sở đang ở mức rủi ro cao; khí CO₂ 45,84% ở mức cao, khí H₂S hầu hết người lao động ở các cơ sở khảo sát đang tiếp xúc ở mức cao.

Trong quá trình làm việc, người lao động tại các cơ sở chế biến thủy sản ngoài làm việc trong môi trường có hơi khí độc với thời gian làm việc kéo dài nên dẫn đến mức rủi ro do tiếp xúc với các hơi khí độc này cũng tăng lên. Do đó việc bố trí lao động và bố trí thời gian nghỉ ngơi hợp lý nhằm hạn chế thời gian tiếp xúc với các hơi khí độc, bên cạnh đó cũng cần cải thiện nhà xưởng và chất lượng môi trường không khí trong khu vực làm việc để mang lại điều kiện làm việc tối ưu nhất cho người lao động.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bộ Nông nghiệp và phát triển Nông thôn (2011), *Quyết định phê duyệt quy hoạch phát triển chế biến thủy sản toàn quốc đến năm 2020*.
- [2]. Trang Sĩ Trung, Nguyễn Văn Minh, Huỳnh Long Quân, *Phát triển ngành bảo quản, chế biến thủy sản vùng duyên hải miền Trung*, Tạp chí phát triển kinh tế - xã hội Đà Nẵng, trang 31-36.
- [3]. Tổng cục Thủy sản – Viện Kinh tế và Quy hoạch thủy sản (2012), *Báo cáo tóm tắt quy hoạch tổng thể phát triển ngành thủy sản Việt Nam đến năm 2020, tầm nhìn 2030*.
- [4]. Lê Văn Hoàn, Nguyễn Đình Sơn và cộng sự (2010), *Nghiên cứu điều kiện lao động và tình hình sức khỏe bệnh tật của lao động nữ tại công ty cổ phần phát triển thủy sản Huế*, Trung tâm Y tế Dự phòng Thừa Thiên Huế.
- [5]. Nguyễn Thùy Trang (2017), *Đánh giá gánh nặng lao động qua các chỉ tiêu nặng nhọc và căng thẳng trong quá trình lao động của công nhân chế biến thủy sản khu vực miền Trung*, Tạp chí Khoa học an toàn vệ sinh lao động, trang 10-18.
- [6]. Department of Occupational Safety and Health, Ministry of Human Resources (2012), *Assessment of the health risks arising from the use of hazardous chemical in the workplace, Malaysia*.

NGHIÊN CỨU

XÁC ĐỊNH HIỆU QUẢ XỬ LÝ BOD, COD, TỔNG NI TƠ CỦA MỘT SỐ LOẠI MÀNG LỌC SINH HỌC LỖ LỬNG (MBBR) TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI SINH HOẠT

Nguyễn Thị Mai

Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động

TÓM TẮT

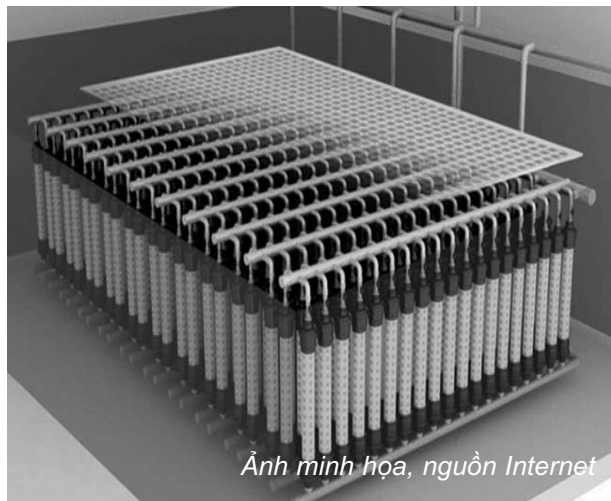
Nước thải sinh hoạt là một trong những loại bắt buộc cần phải xử lý trước khi xả ra môi trường. Nước thải sinh hoạt thường chứa các chất ô nhiễm đặc trưng như: COD, BOD, SS, tổng nitơ, vi sinh vật gây bệnh... do đó nếu không được xử lý sẽ gây ô nhiễm nguồn tiếp nhận nói riêng cũng như môi trường nói chung. Với phương pháp sinh học xử lý nước thải thì hiện nay công nghệ dùng màng lọc sinh học lơ lửng (MBBR) cho hiệu quả xử lý cao cùng với nhiều ưu điểm khác như công nghệ hiện đại, ít phát sinh bùn và mùi hôi, thiết bị nhỏ gọn... Với mỗi loại vật liệu đệm khác nhau như: dạng nhựa Polyetylen hình trụ; Polyurethane hình khối lập phương; ceramic... hình thành nên các màng sinh học lơ lửng khác nhau. Việc đánh giá hiệu quả xử lý của các loại màng sinh học lơ lửng trong phòng thí nghiệm có ý nghĩa quan trọng trong việc lựa chọn và ứng dụng chúng trong các hệ thống xử lý nước thải.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Màng lọc sinh học lơ lửng (Moving Bed Biofilm Reactor-MBBR) là bộ phận ứng sinh học có lớp vi sinh dính bám trên lớp vật liệu mang di chuyển. MBBR được kết hợp trong các bể xử lý thiếu khí hay hiếu khí để xử lý các chỉ tiêu ô nhiễm trong nước thải [6]. Bể sinh học sử dụng màng lọc sinh học lơ lửng MBBR xử lý nước thải dựa trên công nghệ màng sinh học [8]. Nguyên lý chính là vi sinh vật phát triển tạo thành lớp màng trên giá thể chuyển động được trong bể nhờ hệ thống sục khí (hiếu khí) hoặc cánh khuấy (thiếu khí). Bể MBBR được thiết kế để loại bỏ BOD, COD và nitơ trong nước thải, lượng bùn sinh ra ít... phù hợp với xử lý nước thải sinh hoạt và một số loại nước thải sản xuất như mía đường, thủy sản, bia rượu nước giải khát...[2], [3], [4], [6].

Nghiên cứu này được tiến hành nhằm khảo sát đánh giá hiệu quả xử lý BOD, COD, tổng nitơ

của bể MBBR để xử lý nước thải sinh hoạt trong điều kiện phòng thí nghiệm. Kết quả của nghiên cứu nhằm đề xuất một phương pháp hiệu quả cao để xử lý nước thải đạt quy chuẩn quốc gia về nước thải sinh hoạt.



Ảnh minh họa, nguồn Internet

Kết quả nghiên cứu KHCV

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Chuẩn bị thí nghiệm

2.1.1. Địa điểm, thời gian nghiên cứu

- Mô hình MBBR được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm tại số 216 Nguyễn Trãi-Nam Từ Liêm-Hà Nội. Trong nghiên cứu này, nước thải sinh hoạt trước tiên được xử lý qua bể tự hoại, nước đầu ra sẽ được đưa vào bể MBBR để xử lý và ghi nhận các kết quả.

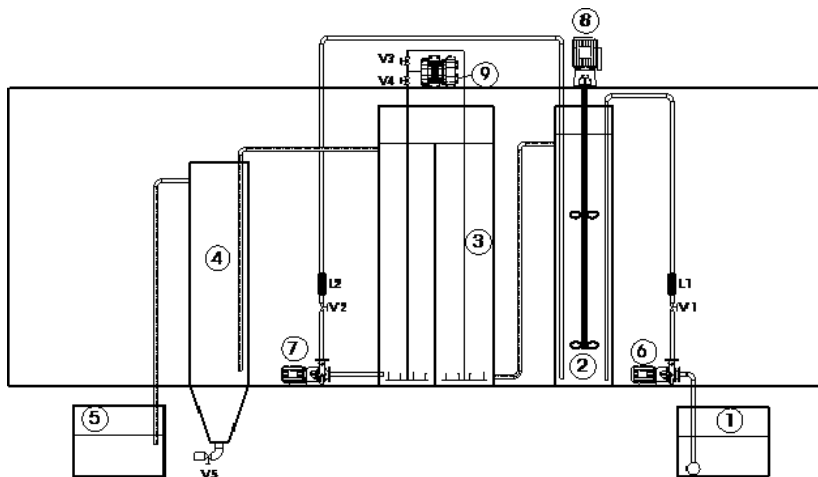
Thời gian nghiên cứu từ tháng 06/2017 đến tháng 09/2017.

2.1.2. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải sinh hoạt được thu thập từ cống thải tập trung của trụ sở số 2 Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động. Nước thải được thu thập cách mỗi 2 giờ trong một ngày, trộn đều, tiến hành trong 3 ngày liên tiếp để xác định các thành phần ô nhiễm phục vụ thí nghiệm.

2.1.3. Mô hình nghiên cứu

Mô hình bể MBBR chế tạo gồm 3 ngăn: ngăn thiếu khí (dài x rộng x cao là 30x30x150cm), ngăn hiếu khí (dài x rộng x cao là 60x30x150cm), ngăn lắng (dài x rộng x cao là 30x30x150cm)



Hình 1: Sơ đồ công nghệ MBBR thí nghiệm

Ghi chú:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1: Bể chứa nước thải chưa xử lý | 6: Bơm nước thải |
| 2: Bể thiếu khí | 7: Bơm tuần hoàn |
| 3: Bể hiếu khí | 8: Mô tơ khuấy |
| 4: Bể lắng | 9: Máy thổi khí |
| 5: Bể chứa nước sau xử lý | V1...5: Các van điều chỉnh |

Nước thải từ bể chứa nước thải (1) được đưa vào hệ thống xử lý bằng công nghệ MBBR bằng bơm số (6). Bơm (6) được điều chỉnh để có lưu lượng cố định theo tải trọng thí nghiệm. Nước thải sau đó được dẫn vào bể thiếu khí (2) có gắn bộ phận khuấy trộn bằng cánh khuấy để duy trì hàm lượng oxy hòa tan và tạo điều kiện cho giá thể chuyển động trong bể.

Nước thải sau khi được xử lý qua ngăn thiếu khí được dẫn vào bể hiếu khí (3) bằng ống dẫn. Tại bể hiếu khí có lắp đặt hệ thống phân phối khí và được thổi khí liên tục bằng máy thổi khí (9). Lưu lượng khí được điều chỉnh phù hợp bằng các van điều chỉnh lưu lượng (V4, V5) nhằm cung cấp oxy và giúp các giá thể chuyển động trong bể hiếu khí. Một phần nước thải phía cuối bể hiếu khí được bơm tuần hoàn (7) bơm về đầu ngăn thiếu khí với lưu lượng bằng với lưu lượng nước thải đầu vào.

Nước thải sau khi được xử lý bằng bể hiếu khí được dẫn vào bể lắng (4). Bùn lắng được định kì xả bỏ theo quy định. Phần nước thải trong phía trên bể lắng được dẫn vào bể chứa nước sau xử lý (5).

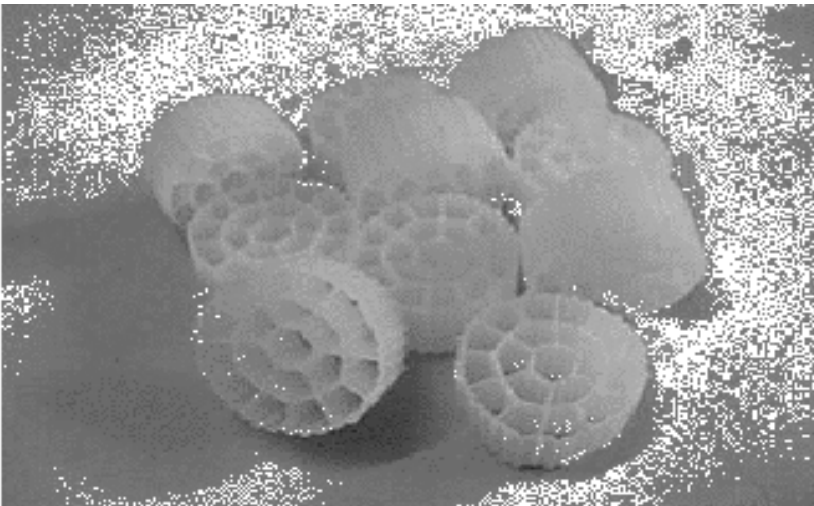
2.1.4 Giá thể sinh học

Trong công trình nghiên cứu này giá thể sử dụng đưa vào bể thiếu khí và hiếu khí là 2 loại:

- Loại 1: Giá thể hình trụ
- + Loại: K3

Kết quả nghiên cứu KHCVN

- + Chất liệu: Polyetylen
- + Kích thước: DxH=25x10mm
- + Tổng diện tích bề mặt là $800\text{m}^2/\text{m}^3$, trong đó diện tích bề mặt tạo màng là $500\text{m}^2/\text{m}^3$
- + Khối lượng riêng: $95\text{kg}/\text{m}^3$
- + Xuất xứ: Việt Nam
- + Mật độ giá thể K3 trong bể thiếu khí và hiếu khí chiếm 10% thể tích bể.



- Loại 2: Giá thể hình lập phương:
- + Loại: MBC-2
- + Kích thước: $20 \times 20 \times 20\text{mm}$
- + Diện tích bề mặt: $8000 - 12000\text{m}^2/\text{m}^3$
- + Độ xốp của vật liệu mang: 94 – 96%.
- + Vật liệu chế tạo: Polyurethane.
- + Xuất xứ: Viện Hóa học- Việt Nam



- + Mật độ giá thể K3 trong bể thiếu khí và hiếu khí chiếm 10% thể tích bể.

2.2. Tiến hành thí nghiệm

Với mỗi loại giá thể sinh học sẽ tiến hành như sau:

- Bước 1: Vận hành thích nghi

Khi mới bắt đầu thí nghiệm, mô hình MBBR được vận hành tạm thời bằng nước thải sinh hoạt thu thập được và được sục khí nhằm tạo xáo trộn và cung cấp oxy cho sự phát triển của vi sinh vật (VSV). Sau khi vận hành một thời gian nếu lớp màng sinh học đã hình thành có màu nâu sậm và dùng tay sờ lên có cảm giác nhờn thì tiến hành chuyển sang chế độ chạy thí nghiệm.

- Bước 2: Vận hành thí nghiệm chính thức

Sau khi màng sinh học của mô hình đã ổn định, bắt đầu tiến hành các thí nghiệm chính thức để đánh giá hiệu quả xử lý nước các chỉ tiêu ô nhiễm của nước thải sinh hoạt (NTSH) đối với các loại giá thể nêu trên.

Do chỉ chế tạo 1 mô hình bể MBBR nên sẽ tiến hành tuần tự với mỗi loại giá thể và mỗi loại thời gian lưu nước khác nhau. Mô hình được vận hành liên tục 24/24h. Nước thải trước và sau khi qua bể MBBR được thu thập đo đạc và phân tích các chỉ tiêu pH, DO, BOD₅, COD, tổng nitơ. So sánh kết quả ghi nhận được với giá trị ở cột A của QCVN14:2008/BTNMT.

Kết quả nghiên cứu KHCN

2.3. Phương pháp thử

Tất cả các mẫu nước đều được thu thập và phân tích tuân thủ các tiêu chuẩn hiện hành tại phòng phân tích của Trạm Quan trắc và Phân tích môi trường lao động – Viện KH An toàn và Vệ sinh lao động.

Bảng 1. Phương pháp phân tích các thông số ô nhiễm nước

TT	Thông số	Đơn vị	Phương pháp thử
1	pH	-	TCVN 6492:2011
2	DO	mg/l	TCVN 6492:2011
3	BOD5 (20°C)	mg/l	TCVN 6001-1:2008
4	COD	mg/l	SMEWW 5520C:2012
5	Tổng nitơ (-N)	mg/l	SMEWW 4500-N.C:2012

3. KẾT QUẢ

3.1. Chuẩn bị thí nghiệm

3.1.1. Thông số nước thải đầu vào bể MBBR

Bảng 2. Nồng độ nước thải đưa vào bể MBBR

TT	Thông số	Đơn vị	Phương pháp thử	Giá trị đo	QCVN 14: 2008/BTNMT Cột A [5]
1	pH	-	TCVN 6492:2011	7-8	5 -> 9
2	BOD5 (20°C)	mg/L	TCVN 6001-1:2008	120-150	30
3	COD	mg/L	SMEWW 5520C:2012	250-450	-
4	NH ⁺ ₄ (-N)	mg/L	TCVN 6179-1:1996	60-70	5
5	Tổng nitơ (-N)	mg/L	SMEWW 4500-N.C:2012	65-75	-

3.1.2. Các yếu tố vận hành

Bảng 3. Các điều kiện vận hành của mô hình ở các thời gian lưu nước khác nhau

Điều kiện vận hành	Thời gian lưu nước	
	4h	2h
Lưu lượng nạp nước (l/h)	27,5	55
Tải nạp BOD (kg/m ³ .ngày ⁻¹)	0,72-0,9	1,44-1,8
Tải nạp COD (kg/m ³ .ngày ⁻¹)	1,5-2,7	3-5,4

Điều kiện thí nghiệm được kiểm soát gồm:

+ pH=7-8;

+ Nồng độ DO bề thiếu khí: 0,1-0,5mg/l;

+ Nồng độ DO bề hiếu khí: 2-2,5mg/l;

+ Nhiệt độ là nhiệt độ phòng theo điều kiện môi trường tự nhiên;

Nghiên cứu được chia thành 2 giai đoạn: thích nghi và vận hành thí nghiệm theo các thời gian lưu nước lần lượt là 4h và 2h cho mỗi bể.

3.2. Kết quả đo đạc và tính toán

3.2.1. Kết quả thí nghiệm với giá thể hình trụ K3

Hiệu quả xử lý COD (Bảng 4): nồng độ COD trong nước thải đầu vào khá cao và biến động, tuy nhiên sau xử lý đã giảm đáng kể, trung bình đạt 62% với thời gian lưu nước là 4h và 60,7% với thời gian lưu nước 2h.

Hiệu quả xử lý BOD₅ (Bảng 5): nồng độ BOD₅ trong nước thải sau xử lý đã giảm trung bình đạt 71,56% với thời gian lưu nước là 4h và 67,89% với thời gian lưu nước 2h.

Hiệu quả xử lý tổng nitơ (Bảng 6): nồng độ tổng nitơ trong nước thải đầu vào khá cao tuy nhiên biến động nhỏ cho 2 trường hợp thí nghiệm, trị số tổng nitơ trong nước thải sau xử lý đã giảm trung bình đạt 49,77% với thời gian lưu nước là 4h và 43,6% với thời gian lưu nước 2h.

Bảng 4. Kết quả phân tích COD

Điều kiện TN	Ngày thí nghiệm	Dòng vào (mg/l)	Sau bể thiếu khí (mg/l)	Dòng ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
HRT=4h	1	320	270	112	65,00
	3	375	220	96	74,40
	5	310	224	125	59,68
	8	449	288	155	65,48
	10	350	248	144	58,86
	12	301	192	115	61,79
	15	351	271	158	54,99
	17	352	275	150	57,39
	19	368	284	166	54,89
	21	288	192	92	68,06
HRT=2h	22	390	245	140	64,10
	24	360	218	134	62,78
	26	265	210	117	55,85
	28	400	273	145	63,75
	30	304	215	131	56,91
	32	335	250	138	58,81
	35	358	197	150	58,10
	37	288	197	110	61,81
	39	384	230	130	66,15
	42	352	245	129	63,35
	44	275	199	118	57,09

Bảng 5. Kết quả phân tích BOD

Điều kiện TN	Ngày thí nghiệm	Dòng vào (mg/l)	Dòng ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
HRT=4h	8	148	47	68,24
	15	127	35	72,44
	21	150	39	74,00
HRT=2h	28	125	38	69,60
	35	124	43	65,32
	42	144	45	68,75

3.2.2. Kết quả thí nghiệm với giá thể hình lập phương

Hiệu quả xử lý COD (Bảng 7): nồng độ COD trong nước thải đầu vào khá cao và biến động, tuy nhiên sau xử lý đã giảm nhiều, trung bình đạt 83,6% với thời gian lưu nước là 4h và 83,18% với thời gian lưu nước 2h.

Hiệu quả xử lý BOD₅ (Bảng 8): nồng độ BOD₅ trong nước thải sau xử lý đã giảm nhiều, trung bình đạt 92,2% với thời

Kết quả nghiên cứu KHCN

Bảng 6. Kết quả phân tích T-N

Điều kiện TN	Ngày thí nghiệm	Dòng vào (mg/l)	Dòng ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
HRT=4h	8	74	38	48,65
	15	70	33,5	52,14
	21	68	35	48,53
HRT=2h	28	72	39	45,83
	35	65	35	46,15
	42	67	41	38,81

gian lưu nước là 4h và 91,2% với thời gian lưu nước 2h.

Hiệu quả xử lý tổng nitơ (Bảng 9) nồng độ tổng nitơ trong nước thải đầu vào khá cao tuy nhiên biến động nhỏ cho 2 trường hợp thí nghiệm, trị số tổng nitơ trong nước thải sau xử lý đã giảm nhiều, trung bình đạt 73,39% với thời gian lưu nước là 4h và 71,57% với thời gian lưu nước 2h.

Bảng 7. Kết quả phân tích COD

Điều kiện TN	Ngày thí nghiệm	Dòng vào (mg/l)	Sau bể thiếu khí (mg/l)	Dòng ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
HRT=4h	65	288	152	50	82,64
	67	385	205	75	80,52
	70	305	185	55	81,97
	72	451	305	58	87,14
	74	352,5	232,5	35	90,07
	77	293,6	175	88	70,03
	79	356	185	70	80,34
	81	327	81	54	83,49
	84	381	76	35	90,81
	86	325	191	33	89,85
HRT=2h	88	396	194	70	82,32
	91	365	186	60	83,56
	93	404	212	72	82,18
	95	266	190	43	83,83
	98	298	200	51	82,89
	100	327	81	54	83,49
	102	344	165	49	85,76
	105	393	162	72	81,68
	107	405	158	66	83,70
	109	324	147	60	81,48
112	364	152	57	84,34	

Bảng 8. Kết quả phân tích BOD

Điều kiện TN	Ngày thí nghiệm	Dòng vào (mg/l)	Dòng ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
HRT=4h	72	158	15	90,51
	79	125	8	93,60
	86	148	11	92,57
HRT=2h	93	128	12	90,63
	100	120	10	91,67
	107	149	13	91,28

Bảng 9. Kết quả phân tích T-N

Điều kiện TN	Ngày thí nghiệm	Dòng vào (mg/l)	Dòng ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
HRT=4h	72	73,5	20	72,79
	79	68	15	77,94
	86	72	22	69,44
HRT=2h	93	73	18	75,34
	100	74	21	71,62
	107	62	20	67,74

3.2.3. Tổng hợp hiệu quả xử lý trong các thí nghiệm

Bảng 10: Tổng hợp hiệu quả xử lý của các loại giá thể thí nghiệm

Thời gian lưu nước	Giá thể hình trụ (loại K3)			Giá thể hình lập phương (loại MBC-02)		
	COD	BOD	T-N	COD	BOD	T-N
HRT=4H	62,05	71,56	49,77	83,68	92,2	73,39
HRT=2H	60,79	67,89	43,6	83,2	91,2	71,57

3.3. Nhận xét

- Kết quả nghiên cứu thí nghiệm cho thấy với cả 2 loại giá thể đều cho hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm COD, BOD, tổng nitơ khá cao.

- Ở thời gian lưu nước 4h thì nồng độ các chất ô nhiễm thay đổi giảm nhiều hơn ở thời gian lưu nước là 2h, tuy nhiên giá trị thấp hơn không nhiều.

4. KẾT LUẬN

Thí nghiệm xử lý nước thải sinh hoạt dùng các bể MBBR thiếu khí và hiếu khí trên mô hình quy mô phòng thí nghiệm cho thấy:

- Trong 2 loại giá thể dùng làm vật liệu đệm di động thì loại giá thể hình lập phương MBC-2 cho hiệu quả xử lý cao hơn giá thể loại K3 về các chỉ tiêu COD, BOD, tổng nitơ.

- Trong các thời gian lưu nước thí nghiệm thì thời gian lưu 2h là thích hợp dựa trên tiêu chí về hiệu suất xử lý và mức độ ô nhiễm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. PGS.TS.Trần Đức Hạ (2002), *Xử lý nước thải sinh hoạt quy mô nhỏ và vừa*, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.

[2]. Nguyễn Hoàng Như (2012), Luận văn Thạc sỹ “*Nghiên cứu ứng dụng công nghệ MBBR để xử lý nước thải sản xuất bia*”, Trường ĐH Bách Khoa- ĐH Quốc Gia Hồ Chí Minh.

[3]. Nguyễn Trung Hiếu (2011), Luận văn Thạc sỹ “*Nghiên cứu đề xuất các giải pháp xử lý nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao trong ngành công nghiệp thực phẩm, nước giải khát ứng dụng với quy mô nhỏ*”, Trường ĐH Xây Dựng.

[4]. Lê Đức Anh, Lê Thị Minh, Đào Vĩnh Lộc (2012), *Nghiên cứu ứng dụng công nghệ moving bed biofilm reactor (MBBR) xử lý nước thải sinh hoạt*, Trường Đại học Yersin Đà Lạt.

[5]. QCVN 14:2008/BTNMT.

[6]. Metcaly & Eddy (2002) – *Waste water Enginneering Treatment and Reuse*, 4th Edittion, Mc Graw Hill.

[7]. Bjorn Rusten, Bjørnar Eikebrokk, Yngve Ulgenes, Eivind Lygren (2005), *Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors*.

[8]. Ødegaard, H., Rusten, B., Siljudalen, J. (1999), *The development of the moving bed biofilm process—from idea to commercial product*, Eur. Water Manage. 2 (3), 36–43.

NGHIÊN CỨU THÍ NGHIỆM ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT GLYPHOSAT BẰNG MỘT SỐ CÔNG NGHỆ OXY HOÁ NÂNG CAO

TS. Lê Thanh Sơn, Đoàn Tuấn Linh

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

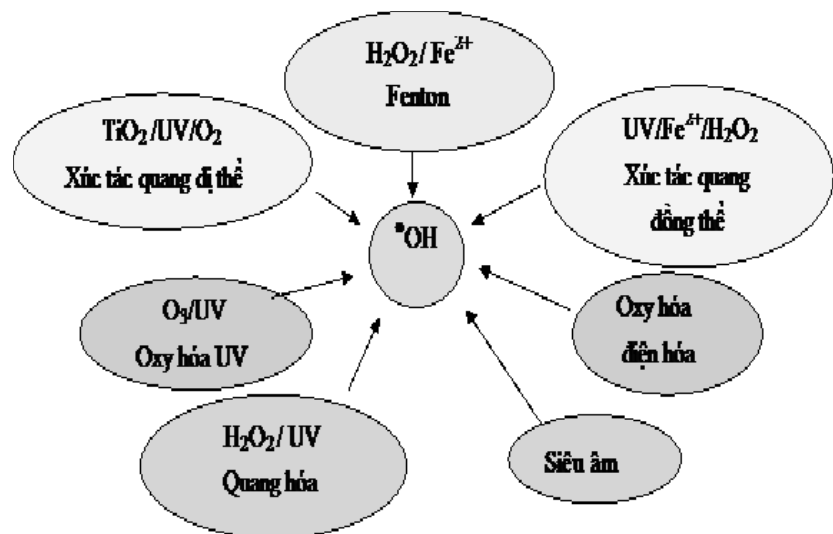
MỞ ĐẦU

Việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật trong sản xuất nông nghiệp là nguyên nhân dẫn đến ô nhiễm nguồn nước mặt ở nông thôn. Các phương pháp phổ biến hiện nay để xử lý nước bị ô nhiễm bởi thuốc bảo vệ thực vật là hấp phụ, oxi hóa hóa học, phương pháp màng lọc, phương pháp sinh học. Trong đó phương pháp hấp phụ và lọc màng là không triệt để bởi vì chất ô nhiễm chỉ được thu giữ trong chất hấp phụ và màng lọc, cần phải được xử lý tiếp. Phương pháp sinh học và oxy hóa hóa học hiệu quả không cao do hầu hết các chất BVTV bền, khó bị phân hủy hóa học và sinh học. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy phương pháp oxy hóa nâng cao (AOP-Advanced oxidation process) dường như là giải pháp hứa hẹn để xử lý đối tượng ô nhiễm dạng này. Trong nhóm các phương pháp oxy hóa nâng cao, phụ thuộc vào cách thức tạo ra gốc tự do $\bullet\text{OH}$ mà chia thành các phương pháp khác

nau [1]. Bài báo này sẽ nghiên cứu thí nghiệm đánh giá, so sánh khả năng xử lý thuốc diệt cỏ glyphosate trong nước – một loại thuốc diệt cỏ hậu nảy mầm, không chọn lọc, được sử dụng rất phổ biến ở nước ta hiện nay - bằng các quá trình oxy hóa nâng cao như fenton điện hóa và oxy hóa điện hóa, từ đó đề xuất giải pháp sẽ áp dụng trong thực tiễn để xử lý hiệu quả các hóa chất BVTV nói chung trong các nguồn nước.

1. TỔNG QUAN

Oxy hóa nâng cao AOP là quá trình sử dụng gốc hydroxyl $\text{OH}\bullet$ có tính oxy hóa cực mạnh (Thế oxy hóa khử $E^\circ = 2,7 \text{ V/ESH}$) để oxy hóa các chất ô nhiễm ở nhiệt độ và áp suất môi trường. Tuy thời gian tồn tại của các gốc $\text{OH}\bullet$ là rất ngắn, cỡ 10^{-9} giây nhưng các gốc $\text{OH}\bullet$ có thể oxy hóa các chất hữu cơ với hằng số tốc độ phản ứng rất lớn, từ 10^6 đến $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [2].



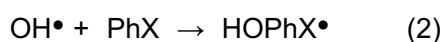
Hình 1. Các quá trình chính tạo ra gốc $\text{OH}\bullet$ trong AOP

Quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ (RH hay PhX) kim loại và chất vô cơ có thể được thực hiện bởi 3 cơ chế sau [3]:

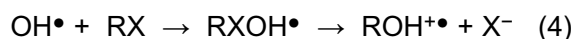
i) Tách 1 nguyên tử hydro (đề hydro hóa):



ii) Phản ứng cộng ở liên kết chưa no (hydroxylation):



iii) Trao đổi electron (oxy hóa - khử):



Trong số các phản ứng này, phản ứng cộng vào ở vòng thơm (cấu trúc phổ biến của các chất ô nhiễm hữu cơ bền) có hằng số tốc độ từ 10^8 đến $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [4]. Do đó, hiện nay các quá trình AOP được xem như là nhóm các phương pháp xử lý rất hiệu quả các chất ô

niễm hữu cơ bền (POPs - Persistent Organic Pollutants) khó hoặc không bị phân hủy sinh học trong nước thành CO_2 , H_2O và các chất hữu cơ ngắn mạch hơn, ít độc hơn và có thể bị phân hủy sinh học.

Theo cách thức tạo ra gốc OH^\bullet , AOP được chia thành các phương pháp khác nhau như trên Hình 1. Theo cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (USEPA), dựa theo đặc tính của quá trình có hay không sử dụng nguồn năng lượng bức xạ tử ngoại UV mà có thể phân loại các quá trình oxy hoá nâng cao thành 2 nhóm:

- Các quá trình oxy hoá nâng cao không nhờ tác nhân ánh sáng: là các quá trình tạo ra gốc OH^\bullet mà không nhờ năng lượng bức xạ tia cực tím trong quá trình phản ứng (Bảng 1).

- Các quá trình oxy hoá nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng: là các quá trình tạo ra gốc OH^\bullet nhờ năng lượng tia cực tím UV (Bảng 2).

Bảng 1. Các quá trình oxy hoá nâng cao không nhờ tác nhân ánh sáng (USEPA)

TT	Tác nhân phản ứng	Phản ứng đặc trưng	Tên quá trình
1	H_2O_2 và Fe^{2+}	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	Fenton
2	H_2O_2 và O_3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + 3\text{O}_2$	Peroxon
3	O_3 và các chất xúc tác	$3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{cxt}) \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + 4\text{O}_2$	Catazon
4	H_2O và năng lượng điện hoá	$\text{H}_2\text{O} (\text{nldh}) \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$	Oxy hoá điện hoá
5	H_2O và năng lượng siêu âm	$\text{H}_2\text{O} (\text{nlsa}) \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet (20 - 40 \text{ kHz})$	Siêu âm

Bảng 2. Các quá trình oxy hoá nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng (USEPA)

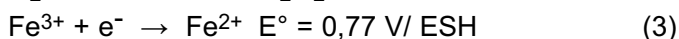
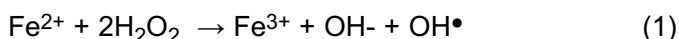
TT	Tác nhân phản ứng	Phản ứng đặc trưng	Tên quá trình
1	H_2O_2 và năng lượng photon UV	$\text{H}_2\text{O}_2 (h\nu) \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$ $\lambda = 220 \text{ nm}$	UV/ H_2O_2
2	O_3 và năng lượng photon UV	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 (h\nu) \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$ $\lambda = 253,7 \text{ nm}$	UV/ O_3
3	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ và năng lượng photon UV	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} (h\nu) \rightarrow 4 \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$ $\lambda = 253,7 \text{ nm}$	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$
4	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ và năng lượng photon	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} (h\nu) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	Quang Fenton
5	TiO_2 và năng lượng photon UV	$\text{TiO}_2 (h\nu) \rightarrow e^- + h^+ (\lambda > 387,5 \text{ nm})$ $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$ $h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	Quang xúc tác bán dẫn

Kết quả nghiên cứu KHCN

Nhóm nghiên cứu lựa chọn 2 công nghệ để nghiên cứu thí nghiệm khả năng xử lý của chúng đối với thuốc bảo vệ thực vật là phương pháp Fenton điện hoá và phương pháp oxi hoá điện hoá.

Phương pháp Fenton điện hóa

Về bản chất, quá trình fenton điện hóa là quá trình oxy hóa nâng cao, dựa trên phản ứng fenton (1) giữa Fe^{2+} và H_2O_2 để tạo ra gốc tự do $\bullet OH$. Gốc tự do $\bullet OH$ sau đó sẽ tác dụng với các chất ô nhiễm, phân hủy chúng thành các sản phẩm cuối cùng là CO_2 , H_2O , các axit vô cơ đơn giản. Tuy nhiên, khác với fenton hóa học, H_2O_2 không phải đưa vào từ đầu mà được sinh ra liên tục bằng sự khử 2 electron của phân tử oxy trên điện cực catot theo phương trình phản ứng (PTPU') (2). Ion Fe^{3+} được sinh ra từ phản ứng (5) ngay lập tức bị khử trên catot để tái sinh lại Fe^{2+} theo PTPU' (3).

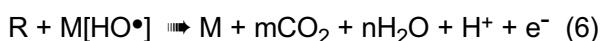
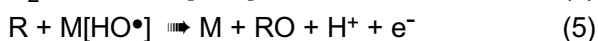
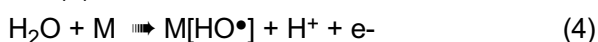


Như vậy, trong quá trình Fenton điện hóa, ion Fe^{2+} và Fe^{3+} liên tục chuyển hóa cho nhau, do đó xúc tác đưa vào ban đầu có thể là Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} , và chỉ cần một nồng độ nhỏ, dưới 1mM, là có thể thực hiện hiệu quả phản ứng Fenton.

Phương pháp oxi hóa điện hóa

Oxy hóa điện hóa (EOP – electrochemical oxidation process): là quá trình oxy hóa nâng cao trong đó gốc $OH\bullet$ được sinh ra bằng các quá trình điện hóa xảy ra trên các điện cực. Quá trình EOP có thể dễ dàng tự động hóa và hiệu suất quá trình phá hủy tăng đáng kể nhờ số lượng gốc $OH\bullet$ tăng mạnh khi sử dụng các điện cực có diện tích bề mặt lớn.

Về cơ chế phản ứng, quá trình phản ứng trải qua 2 giai đoạn [5]. Giai đoạn đầu, phân tử nước bị oxy hóa trên anốt tạo thành gốc tự do $OH\bullet$ bị giữ lại ở các vị trí hoạt động của điện cực "M" theo PTPU' (4)



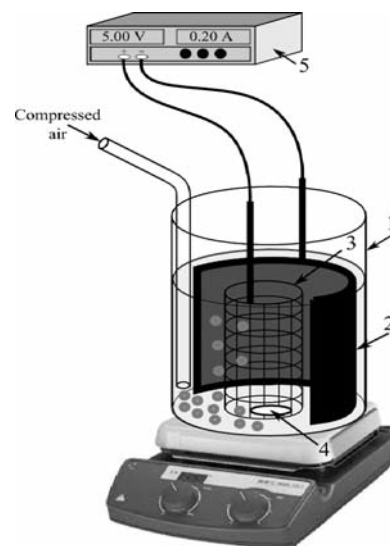
Sau đó, diễn ra quá trình oxy hóa các phân tử hợp chất hữu cơ "R" bởi các gốc tự do ở các vị trí hoạt động trên điện cực theo PTPU' (5) và có thể bị oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 theo PTPU' (6). Ở đây, RO thể hiện phân tử hữu cơ đã bị oxy hóa một phần. RO hoàn toàn có thể bị oxy hóa ở những nấc sâu hơn bởi các gốc tự do $OH\bullet$ luôn được sinh ra trong quá trình oxy hóa anốt [6].

2. NGHIÊN CỨU THÍ NGHIỆM

2.1. Sơ đồ thí nghiệm

Phương pháp Fenton điện hoá

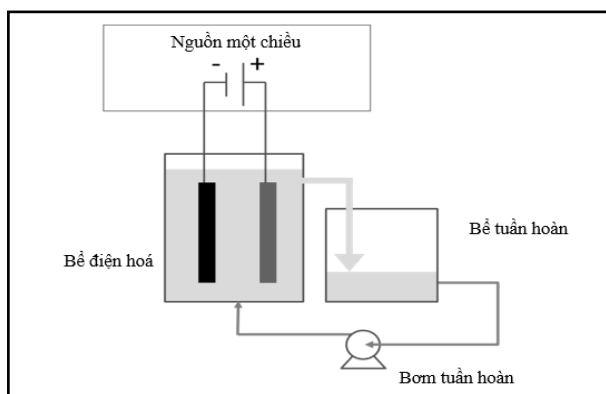
Hệ thí nghiệm fenton điện hóa được minh họa trên Hình 2. Điện cực catot (2) được sử dụng là vải Cacbon diện tích $60cm^2$, anốt (3) là tấm lưới Pt diện tích $45cm^2$, tất cả hệ được đặt trong cốc thủy tinh (1) dung tích 250mL. Dung dịch được khuấy đều bởi khuấy từ (4). Khí nén được sục liên tục vào dung dịch để cấp oxy cho quá trình tạo H_2O_2 (theo PTPU' (2)). Nguồn 1 chiều VSP4030 (B&K Precision, CA, US) cung cấp dòng điện 1 chiều cho quá trình điện phân.



Hình 2. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm fenton điện hóa:
(1): Cốc thủy tinh, (2): Catot, (3): Anốt, (4): Con khuấy từ, (5): Nguồn 1 chiều

Phương pháp oxy hoá điện hoá

Thí nghiệm được thiết kế như Hình 3. Quá trình oxy hoá điện hoá xử lý dung dịch glyphosate được tiến hành theo mẻ trong bể điện hoá bằng thủy tinh hữu cơ với kích thước 20mm (rộng) x 150mm (dài) x 180mm (cao). Bộ điện cực bao gồm 1 điện cực âm và một điện cực dương được đặt cách nhau 10mm. Điện cực dương được đặt trong bể điện hoá bằng thủy tinh hữu cơ và cách đáy bể 20mm. Điện cực dương được làm bằng Titan phủ chì oxit. Điện cực âm hình chữ nhật được làm bằng Titan. Kích thước của điện cực được thiết kế với kích thước 100 x 110mm. Nguồn điện được sử dụng là nguồn điện một chiều sử dụng nguồn DC generator VSP4030 (B&K Precision, CA, US). Bể tuần hoàn hoàn được làm bằng vật liệu giống với bể điện hoá. Trong tất cả các thí nghiệm tổng lượng nước thải sử dụng cho mỗi thí nghiệm là 1 lít. Thể tích của bể điện hoá là 540ml và thể tích của bể tuần hoàn là 460ml.



Hình 3. Sơ đồ nguyên lý phương pháp oxy hoá điện hóa

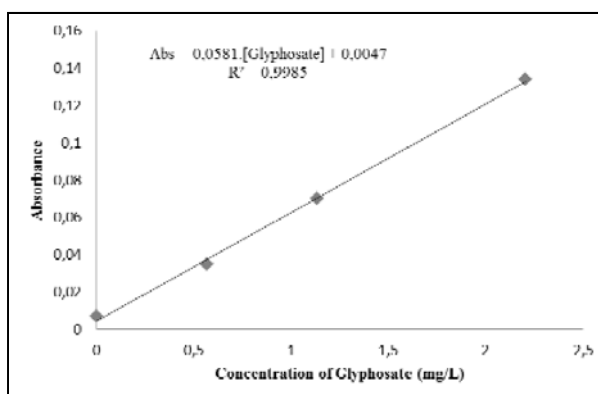
2.2. Hóa chất, thiết bị phân tích

Hóa chất: Vải carbon dùng làm catot của hãng Johnson Matthey, Đức. Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao: Glyphosate 96% ($C_3H_8NO_3P$) của Sigma Aldrich NY, USA; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99,5%, Merck) được sử dụng làm chất xúc tác; Na_2SO_4 (99%, Merck) được thêm vào dung dịch phản ứng để tăng độ dẫn điện cho dung dịch, H_2SO_4 (98%, Merck)

được sử dụng để điều chỉnh pH ban đầu của dung dịch phản ứng về môi trường axit tạo điều kiện cho phản ứng Fenton xảy ra.

Ninhydrin ($C_9H_6O_4$, Merck); Natri Molybdat (Na_2MoO_4 , Merck) sử dụng trong các phân tích định lượng glyphosate bằng phương pháp đo quang.

Thiết bị phân tích: Việc phân tích hàm lượng Glyphosate được tiến hành bằng phương pháp phân tích trắc quang, sử dụng thiết bị quang phổ khả kiến Genesys 10S VIS (Mỹ) đo tại bước sóng 570nm. Nguyên tắc xác định hàm lượng Glyphosate của thiết bị là dựa vào phản ứng của Glyphosate với Ninhydrin, xúc tác là Na_2MoO_4 (phản ứng diễn ra tại nhiệt độ $100^{\circ}C$ trong thời gian 10 phút) và sản phẩm của phản ứng có giá trị quang phổ hấp thụ cực đại tại bước sóng 570nm. Đường chuẩn của phương pháp được xây dựng như trên Hình 4.



Hình 4. Đường chuẩn xác định nồng độ Glyphosate bằng phương pháp trắc quang

2.3. Chuẩn bị dung dịch mẫu

Dung dịch mẫu được sử dụng trong suốt quá trình nghiên cứu được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm bằng cách pha loãng glyphosate ($C_3H_8NO_3P$; CAS #1071-83-6) vào nước siêu lọc. Glyphosate sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết $\geq 96\%$. Dung dịch chuẩn glyphosate được chuẩn bị bằng cách hoà tan 1,69g glyphosate vào 1 lít nước tinh khiết. Dung dịch

Kết quả nghiên cứu KHCN

được khuấy đều với tốc độ 250 vòng/phút trong vòng 20 phút. Dung dịch mẫu được chuẩn bị bằng cách đưa một lượng dung dịch chuẩn vào bình tam giác và trộn đều với nước tinh khiết để đạt được nồng độ cuối là 0,025 – 0,2 mmol/l trong đó thì Na_2SO_4 0,01 mol/l được thêm vào nhằm tăng độ dẫn của dung dịch mẫu.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Để đánh giá, so sánh khả năng phân hủy Glyphosate bằng quá trình fenton điện hóa và oxy hóa điện hóa, các thí nghiệm được bố trí như trong Bảng 3.

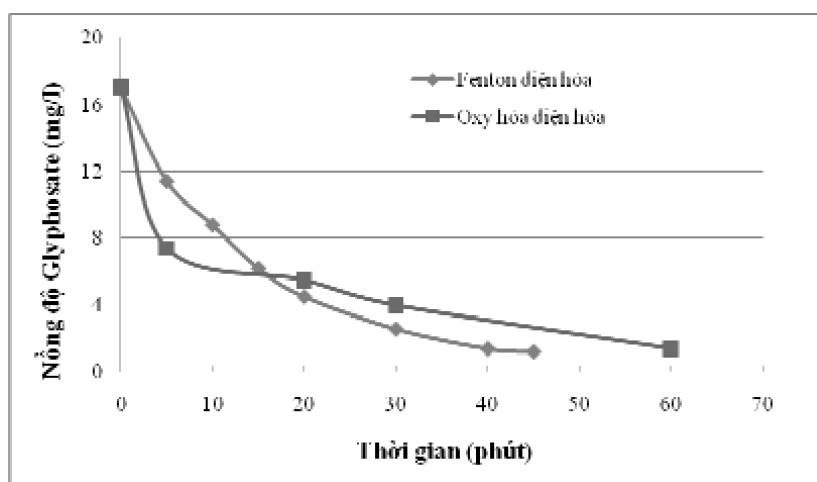
Cả 2 quá trình nghiên cứu đều là quá trình điện hóa, do đó đại lượng mật độ dòng điện tính trên một đơn vị thể tích dung dịch xử lý là quan trọng nhất, thể hiện mức độ tiêu thụ điện năng cho 1 đơn vị thể tích được xử lý. Từ Bảng 3 có thể thấy mật độ dòng điện trên một đơn vị thể tích được xử lý của 2 quá trình là gần tương đương nhau. Đây là cơ sở để có thể so sánh hiệu quả xử lý của 2 quá trình.

Đối với mỗi thí nghiệm, hàm lượng Glyphosate còn lại trong dung dịch ở các thời điểm khác nhau từ 0 đến 60 phút được phân tích bằng phương pháp trắc quang. Các kết quả thu được thể hiện trên đồ thị Hình 5. Có thể thấy rằng đối với cả 2 quá trình, trong khoảng 5 phút đầu tiên, nồng độ Glyphosate giảm rất nhanh, sau đó tốc độ giảm chậm dần. Thật vậy, theo

định luật Faraday, lượng chất bị điện phân trên các điện cực tỉ lệ thuận với thời gian điện phân, do đó trong quá trình Fenton điện hóa, lượng H_2O_2 sinh ra trên catot (PTPU' (2)) tăng dần theo thời gian, dẫn đến lượng gốc tự do $\bullet\text{OH}$ sinh ra (theo PTPU' (1)) cũng tăng dần theo thời gian; tương tự với quá trình oxy hóa điện hóa, lượng gốc tự do $\bullet\text{OH}$ sinh ra theo PTPU' (4) cũng tăng dần theo thời gian điện phân. Kết quả là lượng Glyphosate bị oxy hóa bởi $\bullet\text{OH}$ tăng dần, hay nói cách khác nồng độ Glyphosate còn lại trong dung dịch giảm dần theo thời gian. Mặt khác, trong khoảng 5 phút đầu, nồng độ Glyphosate trong dung dịch phản ứng lớn, nên theo định luật tác dụng khối lượng, tốc độ phản ứng rất

Bảng 3. Điều kiện thí nghiệm của quá trình Fenton điện hóa và Oxy hóa điện hóa

Thông số	Quá trình Fenton điện hóa	Quá trình oxy hóa điện
Thể tích dung dịch xử lý (ml)	200	1000
pH ban đầu	3	3
Nồng độ Glyphosate ban đầu (mM)	0,1	0,1
Nồng độ Na_2SO_4 (M)	0,05	0,05
Cường độ dòng điện (A)	0,5	5
Mật độ dòng điện trên một đơn vị thể tích dung dịch Glyphosate được xử lý ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{l}^{-1}$)	41,66	45,45



Hình 5. Khả năng xử lý Glyphosate của quá trình Fenton điện hóa và oxy hóa điện hóa ở các điều kiện thí nghiệm như trong bảng 3



Ảnh minh họa, nguồn internet

nhận, lượng Glyphosate giảm nhanh, sau đó do lượng Glyphosate còn lại ít nên tốc độ phản ứng sẽ chậm lại, lượng Glyphosate giảm chậm.

Mặt khác, cũng từ đồ thị Hình 5 có thể thấy cả 2 quá trình fenton điện hóa và oxy hóa điện hóa đều có thể xử lý được Glyphosate tương đối hiệu quả, cụ thể là nồng độ glyphosate còn lại trong dung dịch giảm dần theo thời gian và sau 45 phút, khoảng 92,96% Glyphosate đã bị phân hủy bởi quá trình fenton điện hóa và sau 60 phút, khoảng 91,76% Glyphosate đã bị xử lý bởi quá trình oxy hóa điện hóa.

Tuy nhiên, trong mỗi quá trình xử lý, sự phân hủy Glyphosate là không giống nhau. Từ Hình 5 có thể thấy rằng trong khoảng 5 phút đầu tiên, quá trình oxy hóa điện hóa xử lý rất tốt Glyphosate, đường biểu diễn nồng độ có độ dốc lớn, sau đó, quá trình phân hủy Glyphosate bắt đầu giảm dần, tốc độ phân hủy dần đi vào ổn định. Trong khi đó, trong khoảng 5 phút đầu tiên, tốc độ phân hủy Glyphosate của quá trình fenton điện hóa chậm hơn nhiều so với quá trình oxy hóa điện hóa, nhưng sau đó quá trình phân hủy Glyphosate bởi Fenton điện hóa lớn hơn oxy hóa điện hóa, dẫn đến chỉ sau 45 phút phản ứng, 92,96% Glyphosate đã bị phân hủy trong khi với quá trình oxy hóa điện hóa, phải mất 60 phút thì 91,76% Glyphosate mới bị phân hủy. Nguyên nhân của sự khác biệt này có thể là do trong quá trình oxy hóa điện hóa, gốc tự do $\bullet\text{OH}$ được sinh ra trực tiếp từ quá trình điện phân H_2O trên anốt, trong khi đó, với quá trình fenton

điện hóa, để sinh ra gốc tự do $\bullet\text{OH}$, đầu tiên H_2O_2 phải được sinh ra bởi quá trình khử trên catot theo PTPU' (2), sau đó H_2O_2 mới phản ứng với xúc tác Fe^{2+} để tạo thành gốc tự do $\bullet\text{OH}$ theo PTPU' (1), do đó trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý, tốc độ phân hủy Glyphosate bởi Fenton điện hóa thấp hơn bởi Oxy hóa điện hóa. Sau 5 phút, lượng H_2O_2 được sinh ra đủ và ổn định, ion Fe^{3+} được sinh ra từ phản ứng (1) cũng liên tục bị khử thành chất xúc tác Fe^{2+} do đó tốc độ sinh ra gốc tự do $\bullet\text{OH}$ bởi quá trình Fenton điện hóa (PTPU' (1)) là ổn định, dẫn đến lượng Glyphosate bị phân hủy với tốc độ ít thay đổi, trong khi đó với quá trình oxy hóa điện hóa, trong 5 phút đầu tiên, lượng gốc tự do $\bullet\text{OH}$ được sinh ra đã chiếm phần lớn các vị trí hoạt động trên bề mặt điện cực (PTP U'(4)), do đó sau thời điểm này tốc độ tạo thành $\text{M}[\text{HO}\bullet]$ sẽ giảm, dẫn đến tốc độ phân hủy Glyphosate bởi quá trình oxy hóa điện hóa sẽ giảm dần như trên đồ thị Hình 5.

Như vậy có thể thấy rằng quá trình Fenton điện hóa xử lý Glyphosate nhanh hơn quá trình oxy hóa điện hóa. Tuy nhiên, trong quá trình thí nghiệm, chúng tôi nhận thấy rằng, nếu liên tục sử dụng dòng điện có cường độ lớn trên 0,6A thì sau khoảng 100 giờ làm việc, điện cực vôi cacbon sẽ bị hỏng (Hình 6). Đây chính là nhược điểm của công nghệ fenton điện hóa. Trong khi đó, với quá trình oxy hóa điện hóa, các điện cực đều rất bền cơ học không có hiện tượng bị hỏng hay biến dạng điện cực nên có thể sử dụng trong một thời gian rất dài.



Hình 6. Điện cực vôi cacbon bị hỏng

Kết quả nghiên cứu KHCV

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng cả 2 phương pháp fenton điện hóa và oxy hóa điện hóa đều có thể xử lý hiệu quả thuốc diệt cỏ Glyphosate trong nước, cụ thể sau 45 phút xử lý, 92,96% Glyphosate bị phân hủy bởi quá trình fenton điện hóa, trong khi với quá trình oxy hóa điện hóa, 91,76% Glyphosate bị phân hủy. Trong 5 phút đầu tiên, tốc độ phân hủy của quá trình oxy hóa điện hóa nhanh hơn fenton điện hóa, nhưng sau đó, tốc độ phân hủy của quá trình fenton điện hóa lại nhanh hơn oxy hóa điện hóa. Về mặt hiệu suất xử lý, quá trình fenton điện hóa có hiệu suất cao hơn quá trình oxy hóa điện hóa, tuy nhiên, điện cực vải cacbon sử dụng trong quá trình fenton điện hóa lại nhanh bị hỏng hơn các điện cực sử dụng trong quá trình oxy hóa điện hóa. Kết quả này mở ra một triển vọng có thể áp dụng các quá trình oxy hóa nâng cao như fenton điện hóa hoặc oxy hóa điện hóa trong thực tế để xử lý các hóa chất BTVT trong các nguồn nước.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được ủng hộ bởi đề tài thuộc 7 hướng ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam 'Nghiên cứu xử lý nước ô nhiễm hóa chất bảo vệ thực vật bằng quá trình oxy hóa điện hóa kết hợp với thiết bị phản ứng sinh học- màng MBR' (VAST 07.03/15-16).



Ảnh minh họa, nguồn Internet

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Thanh Sơn, Trần Mạnh Hải, Đoàn Tuấn Linh, Lưu Tuấn Dương (2017). *Khả năng ứng dụng phương pháp oxy hóa nâng cao trong xử lý thuốc bảo vệ thực vật. Trường hợp fenton điện hóa*. Tạp chí Hoạt động Khoa học Công nghệ An toàn - Sức khỏe & Môi trường Lao động, số 1,2&3/2017, 56-63.
- [2]. J. Hoigné (1997), *Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters*, Water Science and Technology 35, 1-8.
- [3]. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, and W. P. H. a. A. B. Ross (1988), *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane*, The Journal of Physical Chemistry 17, 513-886.
- [4]. M. A. Oturan (2000), *An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D*, Journal of Applied Electrochemistry 30, 475-482.
- [5]. Comninellis C; Pulgarin C (1993), *Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂*, J. Appl. Electrochem, 23, 108-12.
- [6]. Gandini D, Comninellis C, Tahar NB, Savall A (1998), *Electrodépollution: traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques*, Actualité Chimique, 10, 68 – 73.