BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

KỶ YẾU
HỘI NGHỊ NGHIÊN CỨU KHOA HỌC SINH VIÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT NĂM 2020

Tiểu ban 2: Hóa học – Môi trường

Lâm Đồng, tháng 08 năm 2020

DANH SÁCH TRÌNH BÀY BÁO CÁO TẠI HỘI NGHỊ NGHIÊN CỨU KHOA HỌC SINH VIÊN TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT NĂM 2020

Số TT	Tên đề tài	Họ và tên sinh viên	Lớp/ Khoa	Họ tên Giáo viên hướng dẫn	Trang
Tiểu ban Hóa học – Môi trường (02 đề tài Hóa học, 02 đề tài Môi trường)					
1.	Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước bằng vật liệu lá thông ba lá Pinus Kesiya có xử lý nhiệt	Nguyễn Phi Hổ ***(Chủ nhiệm)*** Văn Thị Như Ý Nguyễn Thị Thùy Sang Nguyễn Thúc Duy Quỳnh	HHK42/ Khoa Hóa học	ThS. Huỳnh Phương Thảo	3
2.	Nghiên cứu thành phần tinh dầu một số loài thuộc chi Sẻn (*Zanthoxylum)* mọc tự nhiên ở Lâm Đồng	Phan Thị Tùng Lâm ***(Chủ nhiệm)*** Bùi Hương Giang Huỳnh Thị Mai Hương	HHK41/ Khoa Hóa học	TS. Trịnh Thị Điệp	67
3.	Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chưng cất màng chân không (Vaccum Membrane Distillation- VMD) để xử lý nước nhiễm mặn ở khu vực sông cầu Đỏ - Đà Nẵng	Võ Văn Hùng ***(Chủ nhiệm)*** Dương Thị Thúy Hằng Nguyễn Cẩm Vân Võ Ngọc Thảo Trang Manotham Saiyasack	MTK41/ Khoa Môi trường và Tài nguyên	TS. Nguyễn Công Nguyên	154
4.	Nghiên cứu xử lý nước thải sinh hoạt hồ Đội Có bằng mô hình bãi lọc trồng cây (Wetland)	Trương Tuấn Minh ***(Chủ nhiệm)*** Trương Tuấn Minh Nguyễn Công Hậu Mai Kim Dương Lưu Công Chính Chamthaphone	MTK41/ Khoa Môi trường và Tài nguyên	TS. Nguyễn Thị Hậu	194

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CỦA SINH VIÊN

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ XANH METYLEN VÀ METYL DA CAM TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU LÁ THÔNG BA LÁ PINUS KESIYA CÓ XỬ LÍ NHIỆT

Thuộc nhóm ngành khoa học: Khoa học tự nhiên

Lâm Đồng , 06/2020

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CỦA SINH VIÊN

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ XANH METYLEN VÀ METYL DA CAM TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU LÁ THÔNG BA LÁ PINUS KESIYA CÓ XỬ LÍ NHIỆT

Thuộc nhóm ngành khoa học: Khoa học tự nhiên

Sinh viên thực hiện: Nguyễn Phi Hổ Nam, Nữ: Nam

Dân tộc: Kinh

Lớp, khoa: HHK42SP – Khoa Sư Phạm Năm thứ: 2 /Số năm đào tạo: 4

Ngành học:

Người hướng dẫn: Giảng viên, Thạc sĩ Huỳnh Phương Thảo

Lâm Đồng, 06/2020

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN TÀI LIỆU 3
1.1. Sơ lược về thuốc nhuộm 3
1.1.1. Khái quát về một số loại thuốc nhuộm 3
1.1.2. Giới thiệu chung về xanh metylen và metyl da cam 6
1.1.3. Hiện trạng ô nhiễm nước thải dệt nhuộm ở nước ta 11
1.1.4. Một số phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm.....12
1.2. Phương pháp hấp phụ.....14
1.2.1. Khái niệm.....14
1.2.2. Bản chất của hiện tượng hấp phụ.....14
1.2.3. Cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ.....16
1.2.4. Động học hấp phụ 20
1.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên 22
1.3.1. Một số hướng nghiên cứu hấp phụ xanh metylen và metyl da cam 22
1.3.2. Giới thiệu về thông ba lá Pinus Kesiya 24
CHƯƠNG 2 - ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 26
2.1. Đối tượng, nội dung nghiên cứu 26
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu 26
2.1.2. Nội dung nghiên cứu.....26
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....26
2.2.1. Cơ sở của phương pháp UV - Vis.....26
2.2.2. Phương pháp phân tích định lượng bằng hấp thụ phân tử UV-VIS 28
2.3. Thực nghiệm 28
2.3.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất.....28
2.3.2. Chuẩn bị các dung dịch để khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu 29

2.3.2. Xử lý mẫu 30
2.3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu 31
2.3.4. Cơ sở tính toán 32
CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 33
3.1. Kết quả khảo sát bước sóng tối ưu, khoảng nồng độ tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của xanh metylen và metyl da cam 33
3.1.1. Kết quả khảo sát bước sóng tối ưu 33
3.1.2. Kết quả khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính 34
3.1.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn 37
3.2. Kết quả xác định một số đặc tính của vật liệu 38
3.2.1. Hình ảnh bề mặt của vật liệu 38
3.2.2. Kết quả khảo sát điểm điện tích không (pHpzc) 39
3.2. Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu 40
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch 40
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian 42
3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu 43
3.3. Nghiên cứu động học hấp phụ 45
3.3.1. Động học hấp phụ xanh metylen của vật liệu 45
3.3.2. Động học hấp phụ metyl da cam của vật liệu 46
3.4. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ 48
3.4.1. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen 48
3.4.2. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ metyl da cam 49
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 51
TÀI LIỆU THAM KHẢO 52

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát bước sóng tối ưu của xanh metylen

Bảng 3.2. Kết quả khảo sát bước sóng tối ưu của metyl da cam

Bảng 3.3. Kết quả khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của xanh metylen và metyl da cam

Bảng 3.4. Kết quả khảo sát điểm điện tích không của vật liệu

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu (thời gian lắc 180 phút; 0,1g vật liệu; nồng độ dung dịch 100mg/L)

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu (pH_{MB}=8, pH_{MO}=6; 0,1g vật liệu; nồng độ dung dịch là 100mg/L)

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen và metyl da cam ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu (pH_{MB}=8, pH_{MO}=6; 0,1g vật liệu; thời gian lắc 150 phút)

Bảng 3.8. Kết quả khảo sát động học hấp phụ xanh metylen trên vật liệu

Bảng 3.9. Kết quả khảo sát động học hấp phụ metyl da cam

Bảng 3.10. Các tham số động học hấp phụ

Bảng 3.11. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen

Bảng 3.12. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ metyl da cam

Bảng 3.13. Các tham số đẳng nhiệt hấp phụ

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 3.1. Đồ thị xác định bước sóng tối ưu của xanh metylen

Hình 3.2. Đồ thị xác định bước sóng tối ưu của metyl da cam

Hình 3.3. Đồ thị khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của xanh metylen

Hình 3.4. Đồ thị khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của metyl da cam

Hình 3.5. Đồ thị đường chuẩn của xanh metylen

Hình 3.6. Đồ thị đường chuẩn của metyl da cam

Hình 3.7. Ảnh SEM của vật liệu

Hình 3.8. Phổ EDX và thành phần hóa học của vật liệu

Hình 3.9. Đồ thị xác định điểm điện tích không của vật liệu

Hình 3.10. Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu vào pH dung dịch

Hình 3.11. Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu vào thời gian

Hình 3.12. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ của vật liệu vào nồng độ ban đầu của xanh metylen và metyl da cam

Hình 3.13. Động học hấp phụ xanh metylen

Hình 3.14. Động học hấp phụ metyl da cam

Hình 3.15. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen theo Langmuir và Freundlich

Hình 3.16. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ metyl da cam theo Langmuir và Freundlich

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

MB : Xanh metylen

MO : Metyl da cam

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CỦA ĐỀ TÀI

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước bằng vật liệu lá thông ba lá *Pinus Kesiya* có xử lí nhiệt.
- Sinh viên thực hiện: Nguyễn Phi Hổ
- Lớp: HHK42SP Khoa: Sư Phạm Năm thứ: 2 Số năm đào tạo: 4
- Người hướng dẫn: ThS. Huỳnh Phương Thảo

2. Mục tiêu đề tài:

Đánh giá khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước bằng vật liệu lá thông *Pinus Kesiya* đã qua xử lí nhiệt.

3. Tính mới và sáng tạo:

Việc nghiên cứu loại bỏ thuốc nhuộm metyl da cam trong nước bằng các vật liệu có nguồn gốc sinh học là một trong những hướng nghiên cứu mới.

Đã nghiên cứu xử lý lá thông khô tại Đà Lạt thành vật liệu hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của vật liệu.

4. Kết quả nghiên cứu:

✓ Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ lá thông ba lá thu tại Đà Lạt (vật liệu có xử lý nhiệt). Xác định được điểm đẳng điện của vật liệu pH_{pzc} là khoảng 7,5.

✓ Đã khảo sát và tìm được các điều kiện tối ưu để hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước của vật liệu như sau: pH=8 đối với vật liệu xanh metylen và pH=6 đối với metyl da cam, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút.

✓ Quá trình hấp phụ xanh metylen và metyl da cam lên vật liệu tuân theo động học biểu kiến bậc hai; hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$).

✓ Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu đối với xanh metylen và metyl da cam theo mô hình Langmuir và Freundlich. Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính, xác định dung lượng hấp phụ cực đại của xanh metylen và metyl da cam lần lượt là 140,85 mg/g và 136,99 mg/g.

5. Đóng góp về mặt kinh tế - xã hội, giáo dục và đào tạo, an ninh, quốc phòng và khả năng áp dụng của đề tài:

Nghiên cứu này rất có ý nghĩa thực tế trong việc sử dụng lá thông khô, rất sẵn có ở Đà Lạt thành một vật liệu có khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước. Qui trình xử lí đơn giản phù hợp với các phòng thí nghiệm địa phương, tiết kiệm được chi phí trong quá trình xử lý.

Ngày 18 tháng 06 năm 2020

Sinh viên chịu trách nhiệm chính thực hiện đề tài

(ký, họ và tên)

Nguyễn Phi Hổ

Nhận xét của người hướng dẫn về những đóng góp khoa học của sinh viên thực hiện đề tài:

Nhóm sinh viên thực hiện đề tài đã chủ động đọc tài liệu, đề ra phương pháp nghiên cứu, thực nghiệm tại phòng thí nghiệm.

Sau khi tiến hành thực nghiệm thu được kết quả, nhóm sinh viên biết biện luận và giải thích kết quả nghiên cứu và viết báo cáo khá hoàn chỉnh, đáp ứng được yêu cầu của đề tài nghiên cứu khoa học dành cho sinh viên.

Ngày 18 tháng 06 năm 2020

Xác nhận của trường đại học	**Người hướng dẫn**
(ký tên và đóng dấu)	*(ký, họ và tên)*
	Huỳnh Phương Thảo

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

THÔNG TIN VỀ SINH VIÊN
CHỊU TRÁCH NHIỆM CHÍNH THỰC HIỆN ĐỀ TÀI



I. SƠ LƯỢC VỀ SINH VIÊN:

Họ và tên: Nguyễn Phi Hổ

Sinh ngày: 23 tháng 11 năm 2000

Nơi sinh: Bình Thuận

Lớp: HHK42SP Khóa: 42

Khoa: Sư Phạm

Địa chỉ liên hệ: 01 Phù Đổng Thiên Vương, Phường 8, TP.Đà Lạt, Tỉnh Lâm Đồng

Điện thoại: 0708627418 Email: 1810078@dlu.edu.vn

II. QUÁ TRÌNH HỌC TẬP (kê khai thành tích của sinh viên từ năm thứ 1 đến năm đang học):

**** Năm thứ 1:***

Ngành học: Sư Phạm Hóa học Khoa: Sư Phạm

Kết quả xếp loại học tập: Giỏi

Sơ lược thành tích: Không có thành tích

**** Năm thứ 2:***

Ngành học: Sư Phạm Hóa học Khoa: Sư Phạm

Kết quả xếp loại học tập: Xuất sắc (HK1)

Sơ lược thành tích: Không có thành tích

Ngày 18 tháng 06 năm 2020

Xác nhận của trường đại học

(ký tên và đóng dấu)

Sinh viên chịu trách nhiệm chính thực hiện đề tài

(ký, họ và tên)

Nguyễn Phi Hổ

MỞ ĐẦU

Trong điều kiện nền kinh tế thị trường đang hội nhập, một trong những ngành công nghiệp trọng điểm, chiếm vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, đóng góp vào ngân sách nhà nước và giải quyết được vấn đề lao động việc làm – đó chính là ngành công nghiệp dệt nhuộm. Tại Việt Nam, ngành công nghiệp dệt nhuộm đang ngày càng phát triển mạnh mẽ do sự đầu tư trong và ngoài nước. Tuy nhiên, hệ thống xử lí nước thải chỉ được xây dựng ở các nhà máy lớn, còn lại hầu như vẫn chưa có hệ thống xử lí và vẫn còn tình trạng thải trực tiếp ra môi trường bên ngoài. Loại nước thải dệt nhuộm có độ kiềm hoặc độ axit cao, màu đậm, có nhiều chất hữu cơ và vô cơ sẽ gây ảnh hưởng đến sức khỏe của cộng đồng và quần thể thậm chí là quần xã sinh vật. Hơn nữa, thuốc nhuộm trong nước thải rất khó để loại bỏ bởi chúng ổn định với ánh sáng, nhiệt và tác nhân gây oxi hóa.

Trên thực tế đã có rất nhiều công trình nghiên cứu các phương pháp để xử lí thuốc nhuộm trong nước thải, chẳng hạn: phương pháp hấp phụ, phương pháp keo tụ, phương pháp trao đổi ion v.v…Trong những phương pháp kể trên, phương pháp có nhiều ưu điểm nổi bật có lẽ là phương pháp hấp phụ bởi dễ thực hiện, thao tác đơn giản, vật liệu hấp phụ đa dạng, mang lại hiệu quả cao và ít tốn kém về mặt kinh tế so với những phương pháp khác. Việc nghiên cứu loại bỏ thuốc nhuộm metyl da cam trong nước bằng các vật liệu có nguồn gốc sinh học là một trong những hướng nghiên cứu mới. Một số vật liệu giá thành thấp đã được tiến hành nghiên cứu ở nhiều quốc gia nhằm xử lý thuốc nhuộm xanh metylen và metyl da cam trong nước thải đã mang lại hiệu quả rất tốt. Dựa trên những hướng nghiên cứu đó và địa thế thuận lợi ở Đà Lạt, chúng em chọn lá thông ba lá làm vật liệu hấp phụ để tiến hành cho việc nghiên cứu. Mặt khác, việc nghiên cứu và sử dụng vật liệu lá thông ba lá để hấp phụ thuốc nhuộm trong nước ở Việt Nam còn rất ít được quan tâm. Do đó, đề tài được xây dựng theo hướng: **“ *Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước bằng vật liệu lá thông ba lá Pinus Kesiya có xử lí nhiệt* ”.**

MỤC TIÊU CỦA ĐỀ TÀI

Đánh giá khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước bằng vật liệu lá thông *Pinus Kesiya* đã qua xử lí nhiệt được thu thập tại thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng.

Để hoàn thành mục tiêu nghiên cứu trên, chúng em đã nghiên cứu các nội dung sau:

1. Thu thập lá thông khô *Pinus Kesiya* trên địa bàn thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng và xử lý lá thông khô thành vật liệu hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước. Khảo sát một số đặc tính của vật liệu.
2. Khảo sát sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.
3. Khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu.
4. Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp phụ của vật liệu.
5. Nghiên cứu động học của quá trình. Xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu.

CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Sơ lược về thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu dệt trong những điều kiện quy định (tính gắn màu). Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con người hầu như chỉ sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại thuốc nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy. Màu sắc của thuốc nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: một cách chung nhất, cấu trúc thuốc nhuộm bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Nhóm mang màu là những nhóm có chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử π không cố định như: >C=C< , >C=N- , -N=N- , $-NO_2$ … Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử như: $-NH_2$, - COOH , $-SO_3H$, -OH … đóng vai trò tăng cường màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử [7].

1.1.1. Khái quát về một số loại thuốc nhuộm

Ngày nay, thuốc nhuộm dạng hữu cơ mang màu rất phổ biến trên thị trường hơn dạng phức kim loại, bởi vì nước thải sau khi nhuộm chứa hàm lượng lớn các kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Tùy vào cấu tạo hóa học, hóa tính và phạm vi tiêu dùng của các loại thuốc nhuộm mà người ta chia thành nhiều nhóm khác nhau. Ở nước ta hiện nay, thuốc nhuộm thương phẩm vẫn chưa được sản xuất, tất cả các loại thuốc nhuộm đều phải nhập của các hãng sản xuất thuốc nhuộm trên thế giới.

Có hai cách để phân loại thuốc nhuộm:

- Dựa vào cấu tạo hóa học: thuốc nhuộm trong cấu trúc hoá học có nhóm azo, nhóm antraquinon, nhóm nitro …

- Dựa vào lớp kỹ thuật hay phạm vi sử dụng: ưu điểm của phân loại này là thuận tiện cho việc tra cứu và sử dụng, người ta đã xây dựng từ điển thuốc nhuộm. Từ điển thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trên thế giới, trong đó mỗi loại thuốc nhuộm có chung tính chất kỹ thuật được xếp trong cùng lớp như: nhóm thuốc trực tiếp, thuốc axit, thuốc hoạt tính … Trong mỗi lớp lại xếp theo thứ tự gam màu lần lượt từ vàng da cam, đỏ, tím, xanh lam, xanh lục, nâu và đen.

Sau đây là một số nhóm thuốc nhuộm thường dùng ở Việt Nam.

➢ *Thuốc nhuộm trực tiếp*

Thuốc nhuộm trực tiếp hay còn gọi là thuốc nhuộm tự bắt màu là những hợp chất màu hoà tan trong nước, có khả năng tự bắt màu vào một số vật liệu như: các tơ xenlulozơ, giấy… nhờ các lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm. Tuy nhiên, khi nhuộm màu đậm thì thuốc nhuộm trực tiếp không còn hiệu suất bắt màu cao, hơn nữa trong thành phần có chứa gốc azo (-N=N-), đây là loại hợp chất hợp chất hữu cơ độc hại nên hiện nay loại thuốc này không còn được khuyến khích sử dụng nhiều. Mặc dù vậy, do thuốc nhuộm trực tiếp dễ sử dụng và rẻ nên vẫn được đa số các cơ sở nhỏ lẻ các làng nghề truyền thống sử dụng để nhuộm các loại vải, sợi dễ bắt màu như tơ, lụa, cotton...

➢ *Thuốc nhuộm axit*

Theo cấu tạo hoá học thuốc nhuộm axit đều thuộc nhóm azo, một số là dẫn xuất của antraquinon, triarylmetan, xanten, azin và quinophtalic, một số có thể tạo phức với kim loại. Các thuốc nhuộm loại này thường sử dụng để nhuộm trực tiếp các loại sợi động vật tức là các nhóm xơ sợi có tính bazơ như len, tơ tằm, sợi tổng hợp polyamit trong môi trường axit.

➢ *Thuốc nhuộm hoạt tính*

Thuốc nhuộm hoạt tính là những hợp chất màu mà trong phân tử của chúng có chứa các nhóm nguyên tử có thể thực hiện liên kết hoá trị với vật liệu nói chung và xơ dệt nói riêng trong quá trình nhuộm. Dạng công thức hoá học tổng quát của thuốc nhuộm hoạt tính là: S — R — T — X.

Trong đó:

S: là các nhóm – SO_3Na, - COONa, - SO_2CH_3 .

R: phần mang màu của phân tử thuốc nhuộm, quyết định màu sắc, những gốc mang màu này thường là monoazo và diazo, gốc thuốc nhuộm axit antraquinon, hoàn nguyên đa vòng...

T: nhóm nguyên tử phản ứng, làm nhiệm vụ liên kết giữa thuốc nhuộm với xơ và có ảnh hưởng quyết định đến độ bền của liên kết này, đóng vai trò quyết định tốc độ phản ứng nucleophile.

X: nhóm nguyên tử phản ứng, trong quá trình nhuộm nó sẽ tách khỏi phân tử thuốc nhuộm, tạo điều kiện để thuốc nhuộm thực hiện phản ứng hoá học với xơ.

Mức độ không gắn màu của thuốc nhuộm hoạt tính tương đối cao, khoảng 30%, có chứa gốc halogen hữu cơ (hợp chất AOX) nên làm tăng tính độc khi thải ra môi trường. Hơn nữa hợp chất này có khả năng tích luỹ sinh học, do đó gây nên tác động tiềm ẩn cho sức khoẻ con người và động vật.

➢ *Thuốc nhuộm bazơ*

Thuốc nhuộm bazơ là những hợp chất màu có cấu tạo khác nhau, hầu hết chúng là các muối clorua, oxalat hoặc muối kép của bazơ hữu cơ.

➢ *Thuốc nhuộm hoàn nguyên*

Được dùng chủ yếu để nhuộm chỉ, vải, sợi bông, lụa visco. Thuốc nhuộm hoàn nguyên phần lớn dựa trên hai họ màu indigoit và antraquinon. Các thuốc nhuộm hoàn nguyên thường không tan trong nước, kiềm nên thường phải sử dụng các chất khử để chuyển về dạng tan được (thường là dung dịch NaOH + $Na_2S_2O_3$ ở 50 – 60^0C). Ở dạng tan được này, thuốc nhuộm hoàn nguyên khuyếch tán vào xơ.

➢ *Thuốc nhuộm lưu huỳnh*

Thuốc nhuộm lưu huỳnh là những hợp chất màu chứa nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử thuốc nhuộm ở các dạng - S - , - S - S - , - SO - , - Sn -. Trong nhiều trường hợp, lưu huỳnh nằm trong các dị vòng như: tiazol, tiazin, tiantren và vòng azin. Thuốc nhuộm nhóm này rất phức tạp, đến nay vẫn chưa xác định được chính xác cấu tạo tổng quát của chúng.

➢ *Thuốc nhuộm phân tán*

Đây là những chất màu không tan trong nước, phân bố đều trong nước dạng dung dịch huyền phù, thường được dùng nhuộm xơ kị nước như xơ axetat, polyamit, polyeste, polyacrilonitrin. Phân tử thuốc nhuộm có cấu tạo từ gốc azo (- N = N -) và antraquinon có chứa nhóm amin tự do hoặc đã bị thay thế (- NH_2, - NHR , - NR_2 , -

NH - CH_2 - OH) nên thuốc nhuộm dễ dàng phân tán vào nước. Mức độ gắn màu của thuốc nhuộm phân tán đạt tỉ lệ cao (90 - 95 %) nên nước thải không chứa nhiều thuốc nhuộm và mang tính axit.

➢ *Thuốc nhuộm azo không tan*

Thuốc nhuộm azo không tan còn có tên gọi khác như thuốc nhuộm lạnh, thuốc nhuộm đá, thuốc nhuộm naptol, chúng là những hợp chất có chứa nhóm azo trong phân tử nhưng không có mặt các nhóm có tính tan như - SO_3Na, - COONa nên không hoà tan trong nước.

➢ *Thuốc nhuộm pigment*

Pigment là những hợp chất có màu, có đặc điểm chung là không tan trong nước do phân tử không chứa các nhóm có tính tan (- SO_3H , - COOH) hoặc các nhóm này bị chuyển về dạng muối bari, canxi không tan trong nước.

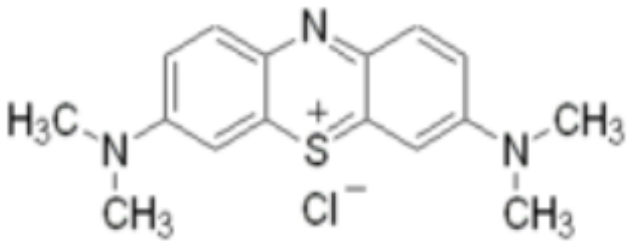
Thuốc nhuộm này phải được gia công đặc biệt để khi hoà tan trong nước nóng nó phân bố trong dung dịch như một thuốc nhuộm thực sự và bắt màu lên xơ sợi theo lực hấp phụ vật lý.

1.1.2. Giới thiệu chung về xanh metylen và metyl da cam

➢ *Xanh metylen*

Công thức phân tử: $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$

Công thức cấu tạo:

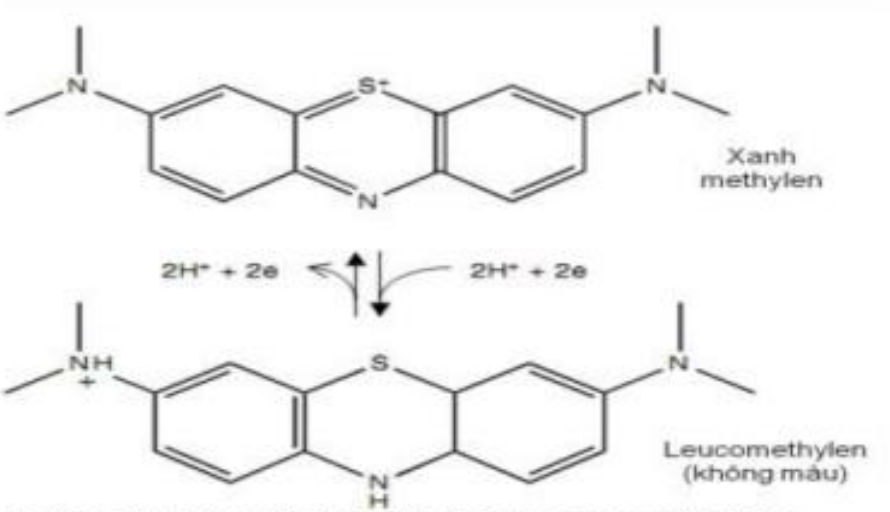


Phân tử gam: 319,85 g/mol; Nhiệt độ nóng chảy: 100 - 110 °C.

Xanh metylen (MB) là một chất màu thuộc họ thiôzin, nó phân ly dưới dạng cation (MB^+). Một số tên gọi khác như là tetramethylthionine chlorhydrate, methylene blue, glutylene, methylthioninium chloride. Đây là một hợp chất có màu xanh đậm và ổn định ở nhiệt độ phòng. Dạng dung dịch 1% có pH từ 3 - 4,5. Xanh metylen đối kháng với các loại hóa chất mang tính oxy hóa và khử, kiềm, dichromate,

các hợp chất của iod. Khi phân hủy sẽ sinh ra các khí độc như: Cl_2, NO, CO, SO_2, CO_2, H_2S. Xanh metylen nguyên chất 100% dạng bột hoặc tinh thể. Xanh metylen có thể bị oxy hóa hoặc bị khử và mỗi phân tử của xanh metylen bị oxy hóa và bị khử khoảng 100 lần/giây. Quá trình này làm tăng tiêu thụ oxy của tế bào.

Trong hóa học phân tích, xanh metylen được sử dụng như một chất chỉ thị với thế



Dạng oxy hóa và dạng khử của xanh methylen (Ramsay *et al.*, 2007)

oxi hóa khử tiêu chuẩn là 0,01V. MB đã được sử dụng làm chất chỉ thị để phân tích một số nguyên tố theo phương pháp động học [10].

Xanh metylen là một chất rất quen thuộc và được sử dụng rộng rãi trong các ngành dệt nhuộm, da, gỗ, sản xuất mực in; xanh metylen được dùng để đánh giá chất lượng bê tông và vữa trong xây dựng và xanh metylen được dùng để làm thuốc chữa các bệnh về da liễu trong lĩnh vực y học. Trong thủy sản, xanh metylen được sử dụng vào giữa thế kỉ 19 trong việc điều trị các bệnh về vi khuẩn, nấm và kí sinh trùng. Ngoài ra, xanh metylen được đánh giá là hiệu quả trong việc chữa bệnh máu nâu do Met – hemoglobin quá nhiều trong máu. Nguyên nhân gây ra bệnh máu nâu là do hàm lượng NO_2^-, NO_3^- trong nước cao, vượt quá tiêu chuẩn cho phép hay lạm dụng kháng sinh … sẽ gây ra hội chứng biến dạng hemoglobin gây khó khăn trong việc vận chuyển oxi trong máu [9].

Xanh metylen hấp thu rất mạnh bởi các loại đất khác nhau. Trong môi trường nước, xanh metylen bị hấp thu vào vật chất lơ lửng và bùn đáy ao và không có khả năng bay hơi ra ngoài môi trường nước ở bề mặt nước. Khi ước lượng chỉ số tích lũy

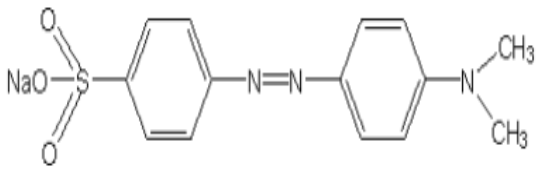
sinh học, Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) cho rằng xanh methylen không có sự tích lũy sinh học trong thủy sinh vật (giá trị BCF = 1,5).

Nếu thải metylen vào trong không khí, xanh methylen sẽ tồn tại cả dạng hơi và bụi lơ lửng. Dạng hơi sẽ bị phân hủy do sự phản ứng quang phân với các gốc oxy hóa [OH], thời gian bán hủy khoảng 2 giờ. Sự quang phân trực tiếp cũng diễn ra. Đối với dạng hạt lơ lửng có thể loại bỏ vật lý bởi quá trình phân hủy.

- *Metyl da cam*

Công thức phân tử:$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$

Công thức cấu tạo:



Khối lượng phân tử : 327,34 g/mol

Tên quốc tế : Natri para - dimetylaminoazobenzensunfonat

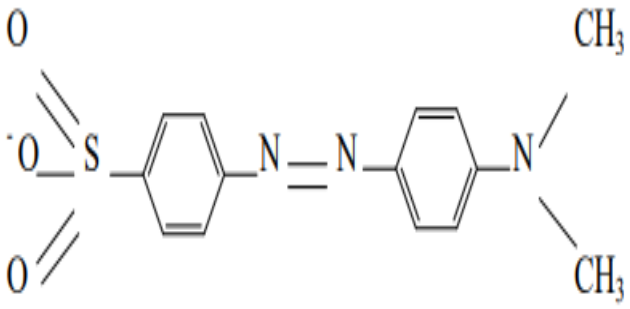
Thuốc nhuộm metyl da cam (MO) thuộc loại thuốc nhuộm axít, là một chất bột tinh thể màu da cam, độc, không tan trong dung môi hữu cơ, khó tan trong nước nguội, nhưng dễ tan trong nước nóng, d = 1,28 g/cm^3 , nhiệt độ nóng chảy trên 300^{0}C. Nó là hợp chất màu azo do có chứa nhóm mang màu - N = N, có tính chất lưỡng tính với hằng số axit Ka = 4.10^{-4} .

Khoảng pH chuyển từ màu đỏ sang vàng: 3,0 - 4,4

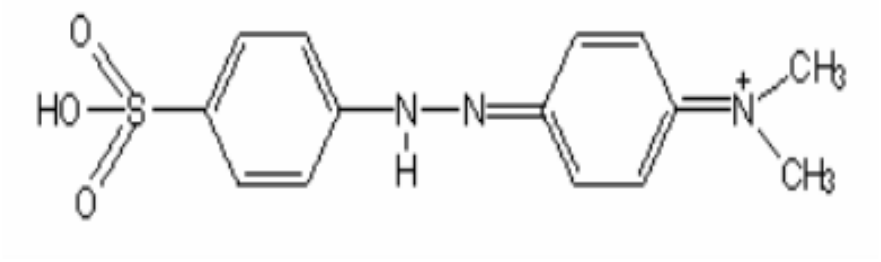
Hệ số hấp thụ mol ε = 26,900

Do có cấu tạo mạch cacbon khá phức tạp và cồng kềnh, liên kết - N = N - và vòng benzen khá bền vững nên metyl da cam rất khó bị phân huỷ.

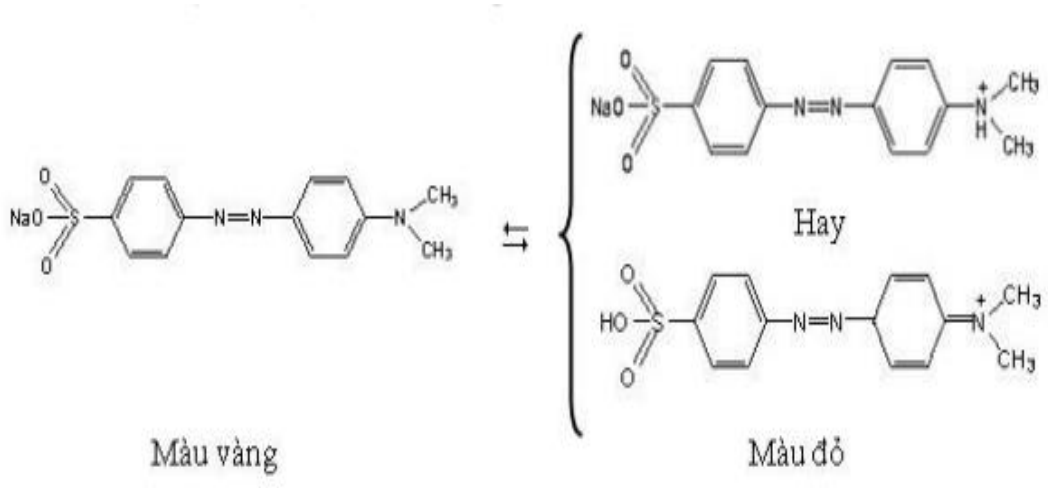
Trong môi trường kiềm và trung tính, metyl da cam có màu vàng là màu của anion:



Trong môi trường axit, phân tử metyl da cam kết hợp với proton H+ chuyển thành cation màu đỏ:



Cân bằng sau đây được thiết lập:



Metyl da cam thường được sử dụng để nhuộm trực tiếp các loại sợi động vật, các loại sợi có chứa nhóm bazơ như len, tơ tằm, sợi tổng hợp polyamit trong môi trường axit, ngoài ra cũng có thể nhuộm xơ sợi xenlulozơ với sự có mặt của urê.

1.1.3. Hiện trạng ô nhiễm nước thải dệt nhuộm ở nước ta

Trong các ngành các công nghiệp trọng điểm của nước ta, thí dụ như ngành dệt may, cao su, sản xuất giấy nhựa, dệt nhuộm,...cần một lượng lớn thuốc nhuộm để tiến hành sản xuất. Bên cạnh việc tạo ra các mẫu sản phẩm đẹp để đáp ứng nhu cầu của xã hội, nó còn gây ra những hậu quả ảnh hưởng đến môi trường, cụ thể: do tính tan cao, các thuốc nhuộm là một trong những nguồn ô nhiễm nước của nước thải công nghiệp và ảnh hưởng đến sức khỏe của con người, chúng có thể ngăn cản sự xuyên thấu của ánh sáng mặt trời vào nước, làm giảm nồng độ quang hợp kéo theo sự giảm nồng độ oxi hòa tan. Ngoài ra, thuốc nhuộm còn có độc tính với nhiều loại động vật thủy sinh, phá hoại cảnh quan của môi trường tự nhiên.

Trong những năm gần đây, mặc dù lĩnh vực bảo vệ môi trường đã và đang được nhà nước đặc biệt quan tâm, song một số công ty, nhà máy và hầu hết các làng nghề sản xuất dệt nhuộm thủ công vẫn xả thải trực tiếp nguồn nước thải sau sản xuất chưa qua xử lý ra các con sông, hồ, kênh, rạch… gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống và sức khỏe của người dân. Tại một số làng nghề như Vạn Phúc, Dương Nội (Hà Đông), nhu cầu oxy hoá học COD trong các công đoạn tẩy, nhuộm đo được từ 380 - 890 mg/L, cao hơn tiêu chuẩn cho phép từ 3 - 8 lần; độ màu đo được là 750 Pt - Co, cao hơn tiêu chuẩn cho phép nhiều lần. Nước thải sau sản xuất dệt nhuộm chứa nhiều loại hoá chất độc hại gây ô nhiễm cho các con sông, ao hồ, tiêu diệt các loài thuỷ sinh, gây tác động xấu tới sản xuất, sinh hoạt của con người.

Các vấn đề về sự ô nhiễm môi trường dưới sự tác động của ngành công nghiệp tẩy nhuộm đã gia tăng trong nhiều năm qua. Các quá trình tẩy nhuộm có tỷ lệ mất mát chất tẩy nhuộm lên đến 50%. Nguyên nhân của việc mất mát chất tẩy, nhuộm là do các chất này không bám dính hết vào sợi vải, số phẩm nhuộm này sẽ đi theo đường nước thải ra ngoài. Việc thu hồi các chất thất thoát chỉ đạt khoảng 75 %, vì vậy việc xử lý nước thải dệt nhuộm là vấn đề cần được quan tâm nghiên cứu.

Bên cạnh những lợi ích của chất tạo màu họ azo trong công nghiệp nhuộm, thì tác hại của nó không nhỏ khi mà các chất này được thải ra môi trường. Gần đây, các nhà nghiên cứu đã phát hiện ra tính độc hại và nguy hiểm của hợp chất họ azo đối với môi trường và con người, đặc biệt là loại thuốc nhuộm này có thể gây ung thư cho

người sử dụng sản phẩm. Ngoài ra, nước thải có màu sắc đậm làm mất thẩm mỹ và gây cản trở việc tiếp nhận ánh sáng của các sinh vật thủy sinh [18].

Quá trình xử lý hóa học vật liệu gồm xử lý ướt và xử lý khô. Xử lý ướt gồm: xử lý trước, tẩy trắng, làm bóng nhuộm, in hoa. Công đoạn xử lý ướt sử dụng nhiều nước, nói chung để xử lý hoàn tất 1kg hàng dệt cần 50 – 300 lít nước tùy chủng loại vật liệu và máy móc thiết bị. Hầu hết lượng nước này cỡ 88,4% sẽ thải ra ngoài, 11,6% lượng nước bay hơi trong quá trình gia công.

Các chất gây ô nhiễm chính trong nước thải của công nghiệp dệt nhuộm bao gồm:

Các tạp chất tách ra từ vải sợi như dầu mỡ, các hợp chất chứa nitơ, pectin, các chất bụi bẩn dính vào sợi (trung bình chiếm 6% khối lượng xơ sợi).

Các hoá chất sử dụng trong quy trình công nghệ như hồ tinh bột, H_2SO_4, CH_3COOH, NaOH, NaOCl, H_2O_2 , Na_2CO_3, Na_2SO_3 … các loại thuốc nhuộm, các chất trợ, chất ngấm, chất cầm màu, chất tẩy giặt. Lượng hoá chất sử dụng với từng loại vải, từng loại màu thường khác nhau và chủ yếu đi vào nước thải của từng công đoạn tương ứng [7].

1.1.4. Một số phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm

Nhắc đến thuốc nhuộm, ta có thể kể đến vô số loại thuốc nhuộm như: Acramin (Pigment để nhuộm và in hoa vải sợi xenlulo, tổng hợp và pha do hãng Bayer, Cộng hòa Liên Bang Đức sản xuất), hay Saturn (Thuốc nhuộm trực tiếp bền màu với ánh sáng, do hãng Ostacolor, Cộng hòa Liên Bang Séc và Slovaki sản xuất), ...Tuy nhiên, loại thuốc nhuộm thông dụng và được sử dụng phổ biến ở nước ta chủ yếu là xanh metylen hoặc metyl da cam - dùng để nhuộm da, vải bông, in các hoa văn, họa tiết trên vải. Mặc dù không thật sự độc hại đối với con người, tuy nhiên nó có thể gây ra một số triệu chứng như: dị ứng da/ mắt, bệnh tiêu chảy, rối loạn thần kinh,... Nếu nồng độ xanh metylen, metyl da cam trong nước quá cao sẽ cản trở sự hấp thụ oxi vào nước từ không khí, do đó cản trở sự sinh trưởng của các động thực vật gây ra hiện tượng xáo trộn hoạt động của vi sinh vật và ảnh hưởng đến quá trình tự làm sạch của nước.

Đối với việc giảm thiểu tác động môi trường nước của nước thải nhà máy dệt nhuộm có thể xem xét áp dụng các biện pháp sau:

- Phân luồng dòng nước thải bao gồm: gồm các loại nước sạch, nước ô nhiễm cơ học, nước nhiễm bẩn hóa chất, chất hữu cơ và nước nhiễm bẩn dầu mỡ, chất rắn lơ lửng… Đây là biện pháp vừa mang tính kỹ thuật, vừa mang tính quản lý rất hữu hiệu và kinh tế để giảm bớt định mức tiêu hao nước cho sản xuất, tiết kiệm năng lượng đồng thời giảm đi một lượng đáng kể nước thải cần xử lý.

- Tuần hoàn tái sử dụng nước làm lạnh sẽ tiết kiệm được một lượng nước lớn (tối thiểu giảm 30% lượng nước thải)

- Khơi thông hệ thống thoát nước thải và bố trí hố ga và đặt giỏ thu gom bã thải rắn.

Các nhà khoa học đã nghiên cứu và tìm ra các phương pháp để xử lí nguồn nước ô nhiễm như:

- *Phương pháp trao đổi ion*

Trao đổi ion là một trong những phương pháp thường được dùng để tách kim loại nặng từ nước thải. Nhựa trao đổi ion có thể tổng hợp từ hợp chất vô cơ hay hợp chất hữu cơ có gắn các nhóm như : - SO_3H , - COO- , amin. Các cation và anion được hấp phụ trên bề mặt nhựa trao đổi ion. Khi nhựa trao đổi ion đã bão hòa, người ta khôi phục loại cationit và anionit bằng dung dịch axit loãng hoặc dung dịch bazo loãng. Về mặt kỹ thuật thì hầu hết kim loại nặng đều có thể tách ra bằng phương pháp trao đổi ion, nhưng phương pháp này thường tốn kém.

- *Phương pháp hấp phụ*

So với phương pháp xử lý nước thải khác, phương pháp hấp phụ có các đặc tính ưu việt hơn hẳn. Vật liệu hấp phụ được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên và các phế thải công nghiệp sẵn có, dễ kiếm, quy trình xử lý đơn giản, công nghệ xử lý không đòi hỏi thiết bị phức tạp, chi phí thấp, đặc biệt, các vật liệu hấp phụ này có độ bền khá cao, có thể tái sử dụng nhiều lần nên giá thành thấp, hiệu quả cao. Trong đề tài này chúng em sử dụng phương pháp hấp phụ với chất hấp phụ là lá thông *Pinus Kesiya* qua xử lí nhiệt để hấp phụ xanh metylen và metyl da cam.

1.2. Phương pháp hấp phụ

1.2.1. Khái niệm

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí - rắn, lỏng - rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng). Trong đó:

Chất hấp phụ: là chất có các phần tử ở lớp bề mặt có khả năng hút các phần tử khác nằm tiếp xúc với nó.

Chất bị hấp phụ: là chất tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ, chất này hút khỏi pha thể tích đến tập trung trên bề mặt chất hấp phụ.

Giải hấp là quá trình chất bị hấp phụ ra khỏi lớp bề mặt chất hấp phụ. Giải hấp phụ dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi đối với quá trình hấp phụ. Đối với hấp phụ vật lý để làm giảm khả năng hấp phụ có thể tác động thông qua các yếu tố sau:

- Giảm nồng độ chất bị hấp phụ ở dung dịch để thay đổi thế cân bằng hấp phụ.

- Tăng nhiệt độ.

- Thay đổi bản chất tương tác của hệ thống thông qua thay đổi pH của môi trường.

- Sử dụng tác nhân hấp phụ mạnh hơn để đẩy các chất đã hấp phụ trên bề mặt chất rắn.

- Sử dụng tác nhân là vi sinh vật. Dựa trên nguyên tắc giải hấp phụ nêu trên, một số phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ đã được sử dụng: phương pháp nhiệt, phương pháp hóa lý, phương pháp vi sinh.

1.2.2. Bản chất của hiện tượng hấp phụ

Là sự tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tuỳ theo bản chất của lực tương tác mà người ta phân biệt hai loại hấp phụ là hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học.

- *Hấp phụ vật lý*

Các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion...) ở bề mặt phân chia pha bởi lực liên kết Van Der Walls yếu. Đó là tổng hợp của

nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng. Lực liên kết này yếu nên dễ bị phá vỡ.

Trong hấp phụ vật lý, các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hoá học (không hình thành các liên kết hoá học) mà chất bị hấp phụ chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ. Ở hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ không lớn.

➢ *Hấp phụ hoá học*

Hấp phụ hoá học xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hoá học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hoá học khi đó là lực liên kết hoá học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hoá trị, liên kết phối trí...). Lực liên kết này mạnh nên khó bị phá vỡ. Nhiệt hấp phụ hoá học lớn, có thể đạt tới giá trị 800 kJ/mol.

➢ *Hấp phụ trong môi trường nước*

Hấp phụ trong môi trường nước thường diễn ra khá phức tạp. Vì trong hệ có ít nhất ba thành phần gây tương tác là nước, chất hấp phụ, chất bị hấp phụ [1].

Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh và có chọn lọc giữa chất bị hấp phụ và dung môi. Thông thường, nồng độ chất tan trong dung dịch là nhỏ nên khi tiếp xúc với chất hấp phụ, các phần tử nước lập tức chiếm chỗ trên toàn bộ bề mặt chất hấp phụ. Các chất bị hấp phụ chỉ có thể đẩy phân tử nước để chiếm chỗ trên toàn bộ bề mặt chất hấp phụ. Điều này xảy ra khi tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ mạnh hơn tương tác giữa chất hấp phụ và nước.

Khả năng hấp phụ của chất hấp phụ đối với chất bị hấp phụ còn phu thuộc vào tính tương đồng về độ phân cực giữa chúng. Chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đều phân cực hoặc không phân cực thì sự hấp phụ xảy ra tốt hơn.

Hấp phụ trong môi trường nước còn bị ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự biến đổi pH dẫn đến sự biến đổi bản chất của chất bị hấp phụ. Các chất có tính axit yếu hay bazơ yếu hoặc lưỡng tính sẽ bị phân ly, tích điện âm, dương hoặc trung hòa. Ngoài ra sự biến đổi pH cũng ảnh hưởng đến các nhóm chức bề mặt của chất hấp phụ do sự phân ly các nhóm chức.

Tóm lại hấp phụ trong môi trường nước có cơ chế phức tạp do yếu tố hấp phụ hỗn hợp, sự biến đổi bản chất hóa học của chất bị hấp phụ, chất hấp phụ vào môi trường.

Ngoài ra, độ xốp, sự phân bố lỗ xốp, diện tích bề mặt, kích thước mao quản, cũng ảnh hưởng tới sự hấp phụ.

Trong môi trường nước, các chất hữu cơ có độ tan khác nhau. Khả năng hấp phụ trên vật liệu hấp phụ đối với các chất hữu cơ có độ tan cao sẽ yếu hơn với các chất hữu cơ có độ tan thấp hơn. Như vậy, từ độ tan của chất hữu cơ trong nước có thể dự đoán khả năng hấp phụ chúng trên vật liệu hấp phụ. Phần lớn các chất hữu cơ tồn tại trong nước dạng phân tử trung hoà, ít bị phân cực. Do đó quá trình hấp phụ trên vật liệu hấp phụ đối với chất hữu cơ chủ yếu theo cơ chế hấp phụ vật lý. Khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên vật liệu hấp phụ phụ thuộc vào: pH của dung dịch, lượng chất hấp phụ, nồng độ chất bị hấp phụ…

1.2.3. Cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ

Khi một chất hấp phụ tiếp xúc với một pha thể tích có một thành phần hóa học nhất định, sự hấp phụ sẽ xảy ra. Sau một thời gian đủ dài, giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong pha thể tích sẽ đạt đến một trạng thái cân bằng [23]. Mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ q và nồng độ cân bằng trong pha thể tích C hay áp suất riêng phần P tại nhiệt độ T được gọi là ***đẳng nhiệt hấp phụ*** tại T, được biểu diễn:

$$q = q(C) \text{ tại } T = \text{const} \quad (*)$$

$$q = q(P) \text{ tại } T = \text{const} \quad (**)$$

Từ (*), nếu gọi C_0 và C_e lần lượt là nồng độ chất hấp phụ ban đầu và ở trạng thái cân bằng, V là thể tích dung dịch, m là khối lượng chất hấp phụ, thí nghiệm ở trạng thái tĩnh ta có thể xác định được q là dung lượng hấp phụ:

$$q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \qquad (1.1)$$

Các đẳng nhiệt hấp phụ được biểu diễn bởi nhiều hệ thức toán học. Các hệ thức này được rút ra từ sự mô hình hóa của quá trình hấp phụ và khử hấp phụ, hoặc được thiết lập bằng con đường kinh nghiệm (thực nghiệm) thuần túy.

Sau đây là các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ thường gặp.

- *Mô hình đẳng nhiệt Langmuir*

Phương trình Langmuir được xây dựng với giả thiết rằng trên bề mặt chất hấp phụ tồn tại các trung tâm hấp phụ. Các trung tâm này tương đương với nhau về năng lượng và phân bố đồng đều trên bề mặt chất hấp phụ. Vì vậy, không có lực tương tác ngang giữa các phân tử bị hấp phụ với nhau. Do các trung tâm tương đương nhau về mặt năng lượng nên chúng có khả năng hấp phụ như nhau [3].

Mỗi trung tâm hoạt động chỉ hấp phụ được một phần tử chất bị hấp phụ. Trong trạng thái bị hấp phụ, các phân tử trên bề mặt chất rắn không tương tác với nhau, hấp phụ chỉ tạo ra đơn lớp phân tử.

Phương trình phi tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức:

$$q_e = \frac{q_m . K_L . C_e}{1 + K_L . C_e} \quad (1.2)$$

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} . C_e + \frac{1}{q_m . K_L} \quad (1.3)$$

trong đó,

C_e(mg/L): Nồng độ dung dịch hấp phụ.

q_e(mg/g): Dung lượng hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ).

q_m(mg/g): Dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ).

K_L(L/mg): Hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir.

Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Langmuir:

- ✓ Dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa (q_m) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu.
- ✓ Từ giá trị của K_L có thể xác định hằng số tách R_L thông qua biểu thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L . C_0} \quad (1.4)$$

Giá trị R_L sẽ cho biết sự thuận lợi của quá trình hấp phụ.

- $R_L = 0$: Quá trình hấp phụ là một chiều

- $R_L > 1$: Quá trình hấp phụ là không thuận lợi
- $0 < R_L < 1$: Quá trình hấp phụ là thuận lợi
- $R_L = 1$: Quá trình hấp phụ là tuyến tính

➢ *Mô hình đẳng nhiệt Freundlich*

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Freundlich,1906) là một phương trình thực nghiệm dựa trên sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu với các giả định sau:

- ✓ Sự phân bố nhiệt hấp phụ và ái lực của chất bị hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất là không đồng đều.
- ✓ Sự hấp phụ không lý tưởng và thuận nghịch, không bị hạn chế bởi sự hình thành đơn lớp.
- ✓ Tỷ lệ chất bị hấp phụ trên một khối lượng chất hấp phụ không phải là hằng số ở các dung dịch có nồng độ khác nhau.
- ✓ Các tâm hấp phụ có năng lượng không giống nhau. Lượng hấp phụ là tổng số của sự hấp phụ trên tất cả các tâm hấp phụ (mỗi tâm hấp phụ có năng lượng liên kết), trong đó, các tâm hấp phụ liên kết mạnh hơn được chiếm đầu tiên.

Phương trình phi tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn theo công thức:

$$q_e = K_F . C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (1.5)$$

Để xác định các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, ta đưa phương trình về dạng:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (1.6)$$

trong đó,

C_e(mg/L): Nồng độ tại thời điểm cân bằng

q_e(mg/g): Lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ

K_F: Hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ.

n: Là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ.

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm thu được, xây dựng đồ thị mô tả mối tương quan giữa $\log q_e$ và $\log C_e$, từ đó xác định được các tham số K_F và n trong biểu thức (1.10).

Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Freundlich:

- ✓ Khi giá trị n < 1 thì có thể dự đoán mô hình không thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Nếu giá trị n > 1 có thể dự đoán rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ nghiên cứu. Khi n = 1, quá trình hấp phụ là không thuận nghịch.
- ✓ Dựa vào mô hình Freundlich có thể đánh giá cường độ hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp thụ. Nếu giá trị n càng lớn thì chất bị hấp phụ càng tương tác mạnh với chất hấp phụ, khả năng hấp phụ tăng [12].
- ✓ Mô hình Freundlich chỉ phù hợp cho mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ hẹp.

1.2.4. Động học hấp phụ

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ. Vì vậy, quá trình động học hấp phụ xảy ra theo một loạt các giai đoạn kế tiếp nhau:

- ➢ Các chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt chất hấp phụ − giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.
- ➢ Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản − giai đoạn khuếch tán màng.
- ➢ Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ − giai đoạn khuếch tán vào trong mao quản.
- ➢ Các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ − giai đoạn hấp phụ thực sự.

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình hấp phụ.

Trong phần này, chúng em chỉ trình bày các mô hình động học thường được sử dụng nhất để nghiên cứu động học sự hấp phụ thuốc nhuộm hữu cơ bằng vật liệu tự nhiên; đó là bậc nhất biểu kiến (the pseudo-first order) và bậc hai biểu kiến (the pseudo-second order) [14].

- ➢ *Phương trình động học biểu kiến bậc 1*

Phương trình động học biểu kiến bậc 1 có thể đánh giá nhiều trạng thái hấp phụ khác nhau, bao gồm:

- ✓ Hệ đạt đến trạng thái cân bằng.
- ✓ Hệ có hàm lượng chất tan độc lập theo thời gian hoặc hấp phụ đẳng nhiệt tuyến tính.
- ✓ Các trường hợp đặc biệt của hệ phức.

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất Lagergren được trình bày như sau:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \qquad (1.7)$$

Dạng tích phân của phương trình trên là:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1.t}{2{,}303} \qquad (1.8)$$

trong đó,

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g)

k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ bậc nhất biểu kiến ($phút^{-1}$)

➢ *Phương trình động học biểu kiến bậc 2*

Phương trình động học biểu kiến bậc 2 có thể dự đoán tốc độ phản ứng tương ứng tỉ lệ với tâm hấp phụ có trên bề mặt chất hấp phụ .

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai có dạng:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \qquad (1.9)$$

Dạng tích phân của phương trình này là:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right).t \qquad (1.10)$$

trong đó,

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g)

k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ bậc hai biểu kiến ($g.mg^{-1}.phút^{-1}$).

Từ các phương trình trên, có thể xác định được giá trị thực nghiệm của q theo t và tính được hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến k_1, k_2. Giá trị của hằng số tốc độ biểu kiến là một trong các thông số để so sánh giữa các chất hấp phụ đối với cùng một chất bị hấp phụ.

1.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên

Trong những năm gần đây, việc sử dụng những vật liệu là chất thải nông nghiệp hoặc những thực vật ít có giá trị kinh tế được đặc biệt quan tâm vì những chất thải này hiện nay không được sử dụng và trong nhiều trường hợp lại phải tốn chi phí cho chôn lấp. Do đó, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm tìm ra phương pháp chuyển đổi những vật liệu này thành những sản phẩm có ích. Sinh khối của thực vật là một trong số những vật liệu được quan tâm nghiên cứu để xử lý nước thải dệt nhuộm [13].

1.3.1. Một số hướng nghiên cứu hấp phụ xanh metylen và metyl da cam

Tình hình nghiên cứu ngoài nước:

Arwa Alseddig đã sử dụng vỏ ngao làm chất hấp phụ chi phí thấp thay thế để loại bỏ hai loại thuốc nhuộm có hại là metyl cam (MO) và xanh metylen (MB) khỏi dung dịch nước. Các nghiên cứu hấp phụ theo nhóm đã được thực hiện bằng cách thay đổi các thông số thí nghiệm như pH dung dịch, nồng độ ban đầu và khối lượng vật liệu hấp phụ. Giá trị pH tối ưu để loại bỏ MO và MB lần lượt là pH 2.0 và pH 8.0. Ở nồng độ MO và MB ban đầu là 20 mg/L, tỷ lệ phần trăm loại bỏ tối đa của MO và MB lần lượt là 18,9% và 81,3%. Dữ liệu cân bằng hấp phụ có tương quan với cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [11].

Jie Ma và các cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của ống nano cacbon hoạt tính kiềm để loại bỏ xanh metylen và metyl da cam ra khỏi nước. Kết quả của quá trình nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ cực đại của xanh metylen là 399 mg/g và của metyl da cam là 149 mg/g [26].

Tác giả Hamdaoui đã nghiên cứu về việc loại bỏ xanh metylen trong dung dịch (40 mg/L) từ mùn cưa để nghiên cứu và sử dụng chúng như là các chất hấp phụ chi phí thấp cho việc xử lí nước thải có chứa thuốc nhuộm. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được xác định ở 20^0C và số liệu thực nghiệm thu được đã phù hợp với mô hình Langmuir và Freundlich [20].

Ở Việt Nam, nhiều tác giả cũng nghiên cứu sử dụng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên để xử lý xanh metylen và metyl da cam trong nước như:

Tác giả Nguyễn Trung Thành và cộng sự thuộc Trung tâm trắc quang và kỹ thuật tài nguyên môi trường An Giang đã nghiên cứu và chứng minh được khả năng hấp phụ metyl da cam của tro trấu từ lò gạch thủ công với 200 mg tro trấu (đã hoạt hóa với hàm lượng HF trong dung dịch là 10% thể tích) có khả năng loại bỏ 99% metyl da cam từ 50ml dung dịch metyl da cam (10 mg/L) với thời gian hấp phụ là 30 phút, ở pH = 5 [8].

Tác giả Nguyễn Thị Nguyệt nghiên cứu khả năng hấp phụ metyl da cam và xanh metylen của vật liệu hấp phụ biến tính từ quặng sắt Trại Cau - Thái Nguyên (quặng sắt được biến tính bằng niken oxit). Kết quả cho thấy pH tối ưu cho sự hấp phụ metyl da cam là 2, của xanh metylen là 7 và thời gian đạt cân bằng hấp phụ của xanh metylen và metyl da cam là 120 phút và được mô tả khá tốt theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir [6].

Tác giả Lê Hữu Thiềng nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của các vật liệu chế tạo từ bã mía. Với vật liệu xử lí bằng fomandehit thì dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam cực đại theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir là 58,55 $mg.g^{-1}$ và 54,64 $mg.g^{-1}$ với vật liệu được xử lí bằng H_2SO_4 và $NaHCO_3$ thì dung lượng hấp phụ cực đại là 90,91 $mg.g^{-1}$ (đối với xanh metylen) và 59,88 $mg.g^{-1}$ (đối với metyl da cam) [10].

Dương Thị Bích Ngọc, Nguyễn Thị Mai Lương, Nguyễn Thị Thành đã nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô năm 2013. Theo thời gian sau 20 phút, hiệu suất hấp phụ xanh methylen của lõi ngô và vỏ ngô đã lên tới gần 98%. Qúa trình hấp phụ xanh metylen đều đạt trên 96% trong khoảng pH rất rộng từ acid mạnh đến kiềm mạnh: Lõi ngô từ 3 đến 11, vỏ ngô từ 3 đến 8,8. Khả năng hấp phụ của vỏ ngô và lõi ngô có xu hướng giảm nhẹ khi nồng độ xanh metylen tăng từ 200 mg/L đến 350 mg/L nhưng hiệu suất vẫn đạt trên 97%. Trong tất cả các điều kiện thí nghiệm của nghiên cứu, lõi ngô luôn cho lượng hấp phụ cân bằng cao hơn gần 2 lần so với vỏ ngô [5].

Đỗ Trà Hương, Trần Thúy Nga đã nghiên cứu sự hấp phụ xanh metylen bằng vật liệu bã chè năm 2014. Kết quả của nghiên cứu cho thấy pH hấp phụ tốt nhất đối với

xanh metylen là 8 và khi tăng nhiệt độ từ 25^0C - 55^0C thì hiệu suất hấp phụ xanh metylen giảm. Xác định được dung lượng hấp phụ cực đại đối với xanh metylen q_{max}= 178,57 mg/g [4].

Vật liệu hấp phụ tự nhiên ngày càng thể hiện được khả năng xử lý xanh metylen và metyl da cam trong môi trường nước và đang được các nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước quan tâm nghiên cứu [24]. Từ nguồn nguyên liệu dồi dào, đặc trưng ở từng địa phương khác nhau, những vật liệu này tưởng chừng như là nguồn rác thải cần được xử lý lại trở thành những vật liệu tiềm năng trong việc loại bỏ xanh metylen và metyl da cam trong nước thải dệt nhuộm. Chính vì những lợi ích đó, việc nghiên cứu áp dụng quy trình hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước thải bằng loại vật liệu này cần được đầu tư nghiên cứu kỹ lưỡng hơn nữa để áp dụng vào thực tế một cách có hiệu quả nhằm bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng.

1.3.2. Giới thiệu về thông ba lá Pinus Kesiya

Thông ba lá *Pinus Kesiya* hay còn được gọi tắt là cây thông ba lá, có tên khoa học là *Pinus Kesiya Royle ex Gordon (P. Khasya Hook.f)*, chúng thuộc họ *Thông – Pinaceae*.

Đay là loài cây gỗ lớn, cao 30 mét hay hơn; thân thẳng, tròn, vỏ dày, màu nâu sẫm và nứt dọc sâu. Lá cây có màu lục sẫm, mềm, thường có ba lá mọc cụm trong một bẹ ở đầu cành ngắn; lá thường có độ dài từ 15 – 20 cm, bẹ dài 1 -2 cm. Nón quả hình trứng rộng, dài 5 – 9 cm, chín trong hai năm, vẩy chín có rốn hơi lồi, đôi khi có gai nhọn, có hai đường gờ ngang và dọc, đi qua giữa mặt vẩy. Hạt có cánh dài 1,5 – 2,5 cm.

Thường phân bố ở các khu vực có độ cao trên 900 mét. Thông ba lá sống ở nơi đất tốt, khí hậu ôn hòa, mát mẻ và nhiều sương mù.Trên thế giới, loài thông này phân bố ở Ấn Độ, phía nam Trung Quốc, Malaysia, Thái Lan, Việt Nam.

Tại Việt Nam, phần lớn thông ba lá được trồng tại cao nguyên Langbiang (hơn 90%), chúng mọc nơi có độ cao 1000 -1800 mét. Tuy nhiên, loài thông này không thể mọc được ở nơi có độ cao thấp hơn, từ 800 – 1000 mét trên cao nguyên Di Linh. Thông bá lá chiếm diện tích lớn nhất trong các loài thông ở nước ta. Chúng thường mọc ở những tỉnh Tây Bắc và một số tỉnh Kon Tum, Gia Lai,... nhưng nhiều nhất là được trồng trên cao nguyên Langbiang.

Một số hướng nghiên cứu sử dụng lá thông làm vật liệu hấp phụ xanh metylen và metyl da cam:

Tushar Kanti Sen và cộng sự đã nghiên cứu động học, cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ và cơ chế loại bỏ chất xanh methylene khỏi dung dịch nước bằng hấp phụ lên sinh khối của cây thông *Pinus Radiata* năm 2010. Kết quả của nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ đơn lớp cực đại của sinh khối nón thông là 109,89 mg/g ở 30^0C [21].

Năm 2014, Nese Ertugay và Emine Malkoc đã nghiên cứu hấp phụ xanh metylen lên lá thông *Pinus sylvestris* L. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ xanh metylen tối đa tại pH=5, dung lượng hấp phụ tăng từ 84,46 đến 99,73 mg/g khi tăng nhiệt độ từ 20 đến 45°C. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ được mô tả theo mô hình Langmuir, Freundlich, Tempkin và Harkis-Jura. Dữ liệu phù hợp với đường đẳng nhiệt Langmuir và xác định được dung lượng hấp phụ cực đại là 101 mg/g ở 45°C [16].

Có thể thấy rằng việc chế tạo vật liệu hấp phụ từ lá thông đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm và nghiên cứu vì vật liệu hấp phụ dễ chế tạo và khả năng hấp phụ thuốc nhuộm trong nước cao, đáp ứng nhu cầu bức thiết cho việc xử lí nước thải hiện nay. Tuy nhiên, chưa có công trình nghiên cứu nào trên thế giới sử dụng lá thông *Pinus Kesiya* đã xử lý nhiệt làm vật liệu hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước. Vì vậy, chúng em đã tìm hiểu và bắt đầu vào việc nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ từ lá thông ba lá tại Đà Lạt với mong muốn không chỉ mang lại lợi ích cho môi trường mà còn mang lại hiệu quả kinh tế đáng quan tâm.

CHƯƠNG 2 - ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng, nội dung nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

- Chất hữu cơ xanh metylen và metyl da cam

- Vật liệu hấp phụ lá thông ba lá có tên khoa học *Pinus Kesiya* Royle ex Gordon.

2.1.2. Nội dung nghiên cứu

- Thu thập và sử dụng lá thông khô, xử lý nhiệt tạo thành vật liệu hấp phụ.

- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

- Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

- Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ. Xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp UV - Vis là phương pháp phân tích được sử dụng phổ biến nhất trong các phương pháp phân tích hóa lý. Bằng phương pháp này có thể định lượng nhanh chóng với độ nhạy và độ chính xác cao. Thực tế phương pháp này có khả năng sử dụng vô hạn để xác định hầu hết các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn (trừ các khí trơ), các hợp chất vô cơ cũng như các hợp chất hữu cơ. Các công trình khoa học đăng trên các tạp chí thì phương pháp trắc quang chiếm khoảng 40% tổng số các công trình được công bố. Phương pháp UV - Vis được phát triển mạnh vì nó đơn giản, đáng tin cậy và được sử dụng nhiều trong kiểm tra sản xuất hoá học, luyện kim và trong nghiên cứu hoá địa, hoá sinh, môi trường và nhiều lĩnh vực khác [2].

2.2.1. Cơ sở của phương pháp UV - Vis

Nguyên tắc chung của phương pháp này là muốn xác định một cấu tử X nào đó, chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của nó và suy ra hàm lượng chất cần xác định X.

Cơ sở của phương pháp là định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer – Lambert - Beer. Biểu thức của định luật:

$$A = \text{Log}\frac{I_0}{I} = \varepsilon LC \qquad (2.1)$$

Trong đó:

I_0, I : lần lượt là cường độ của ánh sáng đi vào và ra khỏi dung dịch.

L : bề dày của dung dịch ánh sáng đi qua.

C : nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.

ε : hệ số hấp thụ quang phân tử, nó phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng tới ($\varepsilon = f(\lambda)$).

Như vậy, độ hấp thụ quang A là một hàm của các đại lượng: bước sóng, bề dày dung dịch và nồng độ chất hấp thụ ánh sáng.

$$A = f(\lambda, l, C) \qquad (2.2)$$

Do đó nếu đo A tại một bước sóng λ nhất định với cuvet có bề dày l xác định thì đường biểu diễn A = f(C) phải có dạng y = a.x là một đường thẳng. Tuy nhiên, do những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch (bước sóng của ánh sáng tới, sự pha loãng dung dịch, nồng độ H^+ , sự có mặt của các ion lạ) nên đồ thị trên không có dạng đường thẳng với mọi giá trị của nồng độ. Do vậy biểu thức (2.1) có dạng:

$$A_\lambda = k.\ \varepsilon.\ L.(C_x)^b \qquad (2.3)$$

Trong đó:

C_x: nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.

k: hằng số thực nghiệm.

b: hằng số có giá trị $0 < b < 1$. Nó là một hệ số gắn liền với nồng độ C_x. Khi C_x nhỏ thì b = 1, khi C_x lớn thì $b < 1$.

Đối với một chất phân tích trong một dung môi xác định và trong một cuvet có bề dày xác định thì ε = const và l = const. Đặt K = k.ε.l ta có:

$$A_\lambda = K.C_b \qquad (2.4)$$

Phương trình (1.4) là cơ sở để định lượng các chất theo phép đo phổ hấp thụ quang phân tử UV - Vis (phương pháp trắc quang). Trong phân tích người ta chỉ sử

dụng vùng nồng độ tuyến tính giữa A và C, vùng tuyến tính này rộng hay hẹp phụ thuộc vào bản chất hấp thụ quang của mỗi chất và các điều kiện thực nghiệm.

2.2.2. Phương pháp phân tích định lượng bằng hấp thụ phân tử UV-VIS

Có nhiều phương pháp khác nhau để định lượng một chất bằng phương pháp UV - Vis. Từ các phương pháp đơn giản không cần máy móc như: phương pháp dãy chuẩn nhìn màu, phương pháp chuẩn độ so sánh màu, phương pháp cân bằng màu bằng mắt… các phương pháp này đơn giản, không cần máy móc đo phổ nhưng chỉ xác định được nồng độ gần đúng của chất cần định lượng, nó thích hợp cho việc kiểm tra ngưỡng cho phép của các chất nào đó xem có đạt hay không. Các phương pháp phải sử dụng máy quang phổ như: phương pháp đường chuẩn, phương pháp dãy tiêu chuẩn, phương pháp chuẩn độ trắc quang, phương pháp cân bằng, phương pháp thêm, phương pháp vi sai,… Tùy theo từng điều kiện và đối tượng phân tích cụ thể mà ta chọn phương pháp thích hợp. Trong đề tài này, chúng em sử dụng phương pháp đường chuẩn để định lượng xanh metylen và metyl da cam.

Phương pháp đường chuẩn

Từ phương trình cơ sở $A = k.(C_x)^b$ về nguyên tắc, để xây dựng một đường chuẩn phục vụ cho việc định lượng một chất trước hết phải pha chế một dãy dung dịch chuẩn có nồng độ chất hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng nồng độ tuyến tính (b = 1). Tiến hành đo độ hấp thụ quang A của dãy dung dịch chuẩn. Từ các giá trị độ hấp thụ quang A đo được dựng đồ thị A = f(C). Đồ thị A = f(C) gọi là đường chuẩn.

Sau khi có đường chuẩn, pha chế các dung dịch cần xác định trong điều kiện giống như khi xây dựng đường chuẩn. Đo độ hấp thụ quang A của chúng với điều kiện đo như khi xây dựng đường chuẩn (cùng dung dịch so sánh, cùng cuvet, cùng bước sóng) được các giá trị A_x. Áp các giá trị A_x đo được vào đường chuẩn sẽ tìm được các giá trị nồng độ C_x tương ứng.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

- *Thiết bị, dụng cụ:*

- Tủ sấy

- Máy đo pH Inolab 730

- Cân phân tích có độ nhạy 10^{-4} gam

- Máy JENWAY 6405 – UV/Vis Spectrophotometer.

- Máy khuấy từ gia nhiệt và các dụng cụ thí nghiệm khác như: cốc thủy tinh, phễu thủy tinh, bình định mức, bình tam giác, bình nón, ống đong, pipet...

- Máy cất nước

➢ *Hoá chất*

- Nước cất

- Natri hydroxyt NaOH, axit clohydric HCl, xanh metylen $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$, metyl da cam $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$. Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm đều đảm bảo độ tinh khiết phân tích .

2.3.2. Chuẩn bị các dung dịch để khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu

➢ *Chuẩn bị HCl 0,1000 M để hiệu chỉnh giá trị pH của dung dịch xanh metylen trong quá trình khảo sát sự hấp phụ*

Dung dịch HCl có nồng độ 0,1000 M được pha từ ống chuẩn fixanal bằng cách: Chuyển toàn bộ dung dịch trong fixanal vào bình định mức 1000 mL, tráng fixanal bằng nước cất, thêm nước cất đến vạch, đậy nắp bình, lắc đều thu được dung dịch HCl 0,1000M.

➢ *Chuẩn bị NaOH 0,1000 M để hiệu chỉnh giá trị pH của dung dịch xanh methylene trong quá trình khảo sát sự hấp phụ*

Dung dịch NaOH 0,1000 M được chuẩn bị bằng cách: Cân 4,000 gam NaOH rắn cho vào cốc 250 mL, thêm vào một ít nước cất, khuấy đều. Chuyển phần dung dịch trong cốc vào bình định mức 1000 mL, tráng cốc bằng nước cất, thêm nước cất đến vạch, đậy nắp bình và lắc đều. Sau đó chuẩn hóa lại nồng độ bằng dung dịch HCl 0,1000 M với chỉ thị metyl da cam.

➢ *Chuẩn bị dung dịch xanh metylen 1000 mg/L*

Dung dịch xanh metylen 1000 mg/L được chuẩn bị bằng cách: cân 1,1690 gam xanh metylen rắn vào cốc 250 mL, thêm một ít nước cất, khuấy đều. Chuyển toàn bộ dung dịch trong cốc vào bình định mức 1000 mL, tráng lại cốc bằng nước cất, thêm nước cất đến vạch, đậy nắp bình và lắc đều.

Các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn đều được pha từ dung dịch gốc.

- *Chuẩn bị dung dịch metyl da cam 1000 mg/L*

Dung dịch metyl da cam 1000 mg/L được chuẩn bị bằng cách: cân 1,0000 gam metyl da cam rắn vào cốc 250 mL, thêm một ít nước cất, khuấy đều. Chuyển toàn bộ dung dịch trong cốc vào bình định mức 1000 mL, tráng lại cốc bằng nước cất, thêm nước cất đến vạch, đậy nắp bình và lắc đều.

Các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn đều được pha từ dung dịch gốc.

2.3.2. Xử lý mẫu

Lá thông sử dụng trong quá trình nghiên cứu là lá thông ba lá *(Pinus Kesiya*) được thu thập tại khuôn viên khoa Hóa học – Đại học Đà Lạt. Đây là những lá thông đã rụng, khô. Lá thông khô được rửa sạch để loại bỏ hoàn toàn bụi và các chất bẩn bám dính, tiến hành ngâm bằng nước sạch trong một ngày. Sau đó rửa lại bằng nước cất đến khi nước rửa không có màu nâu đục, thao tác này nhằm loại bỏ màu của lá thông có thể gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý sau này. Mẫu lá thông được cắt nhỏ với kích thước khoảng 2 cm, tiến hành sấy khô ở nhiệt độ 80^{O}C cho đến khối lượng không đổi (24 giờ), nghiền nhỏ và rây để có kích thước trong khoảng sau: 125 μm < d ≤ 212 μm, sau đó mẫu được nung yếm khí tại nhiệt độ 310^{o}C thu được vật liệu hấp phụ. Vật liệu được đựng trong lọ plastic, vặn chặt và được bảo quản ở nhiệt độ phòng, nơi khô thoáng.

Để xác định điểm tích điện không của vật liệu, chuẩn bị 10 bình tam giác chứa sẵn 50 ml dung dịch KCl 0,1M, điều chỉnh giá trị pH bằng dung dịch axit HCl 0,1N; 0,01N hoặc NaOH 0,1N; 0,01N để thu được các giá trị pH_i tương ứng 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 và 11. Cho 0,1 gam vật liệu vào các bình trên, đậy kín, khuấy trong 24 giờ. Sau đó, lọc lấy dung dịch và đo giá trị pH (gọi là pH_f). Lập đồ thị sự phụ thuộc ΔpH (pH_i - pH_f) vào pH_i. Điểm cắt trục hoành tại giá trị ΔpH = 0 chính là giá trị pH tại điểm điện

tích không của vật liệu (pH_{pzc}). Thí nghiệm được lặp lại ba lần ứng với mỗi giá trị pH_i của dung dịch.

2.3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu

Cách tiến hành: Lấy 50 mL dung dịch chứa xanh metylen có nồng độ biết trước, cho vào bình tam giác 100 mL đã rửa sạch và sấy khô, sau đó thêm 0,1 gam vật liệu, tiến hành lắc dung dịch với tốc độ 150 vòng/phút, để lắng, lọc lấy dung dịch, pha loãng dung dịch với hệ số thích hợp rồi đem xác định hàm lượng xanh metylen bằng phương pháp UV-VIS. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ được khảo sát bao gồm:

- *Khảo sát ảnh hưởng của pH*

Tiến hành thí nghiệm: Cân 0,1 gam vật liệu vào bình tam giác 100 mL có chứa sẵn 50 mL dung dịch xanh metylen nồng độ 100 mg/L. Điều chỉnh pH dung dịch thay đổi từ 2÷10, lắc các dung dịch với tốc độ 150 vòng/phút, thời gian hấp phụ 180 phút, ở nhiệt độ phòng (25 ± 1^0C). Lọc lấy phần dung dịch, xác định nồng độ xanh metylen còn lại trong các dung dịch sau hấp phụ bằng phương pháp UV-VIS. Mỗi giá trị pH làm 3 lần thí nghiệm rồi lấy giá trị trung bình.

Tiến hành thí nghiệm tương tự đối với metyl da cam.

- *Khảo sát ảnh hưởng của thời gian*

Tiến hành thí nghiệm: Cân 0,1 gam vật liệu vào bình tam giác 100 mL có chứa sẵn 50 mL dung dịch xanh metylen nồng độ 100 mg/L. Điều chỉnh pH =8, lắc các dung dịch với tốc độ 150 vòng/phút, thời gian hấp phụ thay đổi từ 10 đến 240 phút, ở nhiệt độ phòng (25 ± 1^0C). Lọc lấy phần dung dịch, xác định nồng độ xanh metylen còn lại trong các dung dịch sau hấp phụ bằng phương pháp UV-VIS. Mỗi giá trị thời gian làm 3 lần thí nghiệm rồi lấy giá trị trung bình.

Tiến hành thí nghiệm tương tự đối với metyl da cam, chỉnh giá trị pH=7.

- *Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu*

Tiến hành thí nghiệm: Cân 0,1 gam vật liệu vào bình tam giác 100 mL có chứa sẵn 50 mL dung dịch xanh metylen nồng độ thay đổi từ 50 đến 500 mg/L. Điều chỉnh pH

=8, lắc các dung dịch với tốc độ 150 vòng/phút, thời gian hấp phụ 120 phút, ở nhiệt độ phòng (25±1^{0}C). Lọc lấy phần dung dịch, xác định nồng độ xanh metylen còn lại trong các dung dịch sau hấp phụ bằng phương pháp UV-VIS. Mỗi giá trị nồng độ làm 3 lần thí nghiệm rồi lấy giá trị trung bình.

Tiến hành thí nghiệm tương tự đối với metyl da cam, chỉnh giá trị pH=7.

2.3.4. Cơ sở tính toán

- *Hiệu suất hấp phụ* $H\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$
- *Dung lượng hấp phụ* $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$

Trong đó:

q là dung lượng hấp phụ (mg/g)

C_0 là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/L)

C_{cb} là nồng độ trong dung dịch sau khi hấp phụ (mg/L)

m là khối lượng vật liệu hấp phụ đã dùng (g)

V là thể tích dung dịch (L)

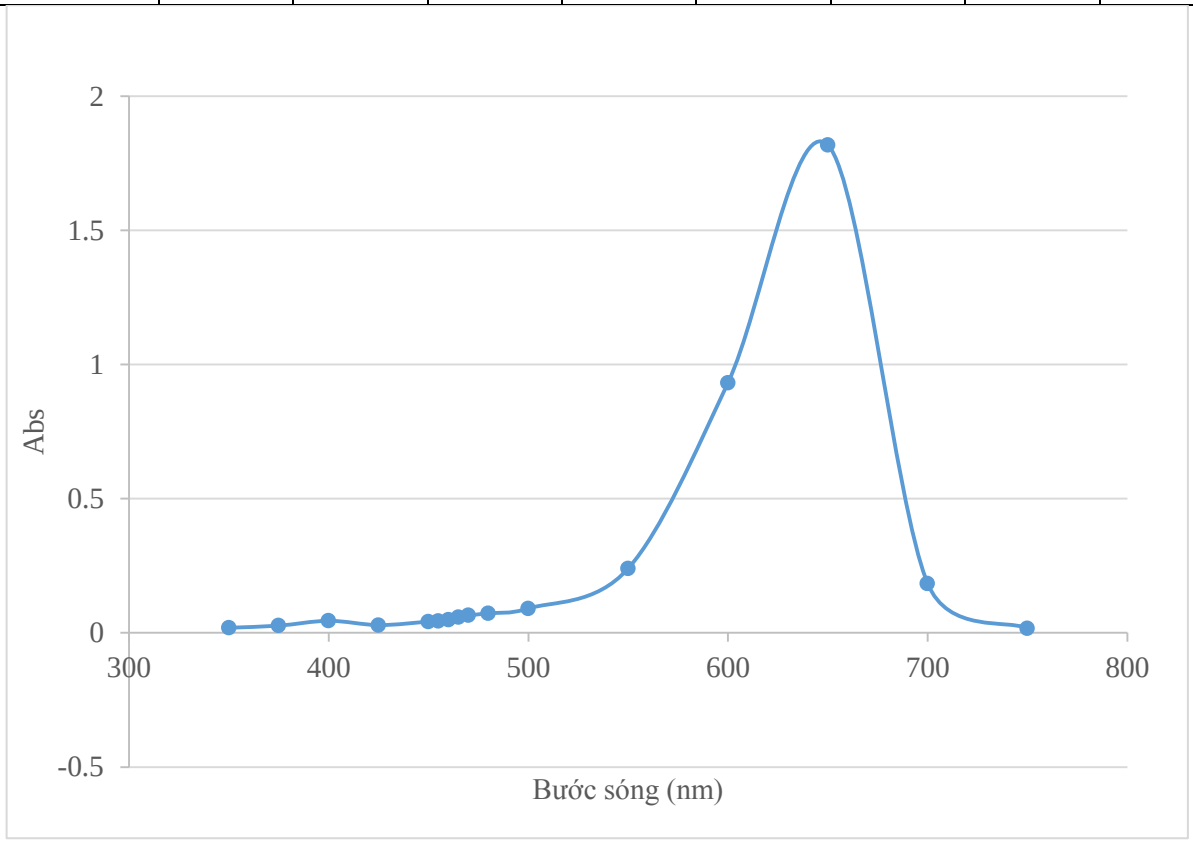
CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát bước sóng hấp thụ tối ưu, khoảng nồng độ tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của xanh metylen và metyl da cam

3.1.1. Kết quả khảo sát bước sóng tối ưu

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát bước sóng hấp thụ tối ưu của xanh metylen

Bước sóng (nm)	350	375	400	425	450	455	460	465
Abs	0,019	0,027	0,045	0,029	0,042	0,044	0,049	0,058
Bước sóng (nm)	470	480	500	550	600	650	700	750
Abs	0,065	0,073	0,091	0,240	0,932	1,818	0,184	0,017

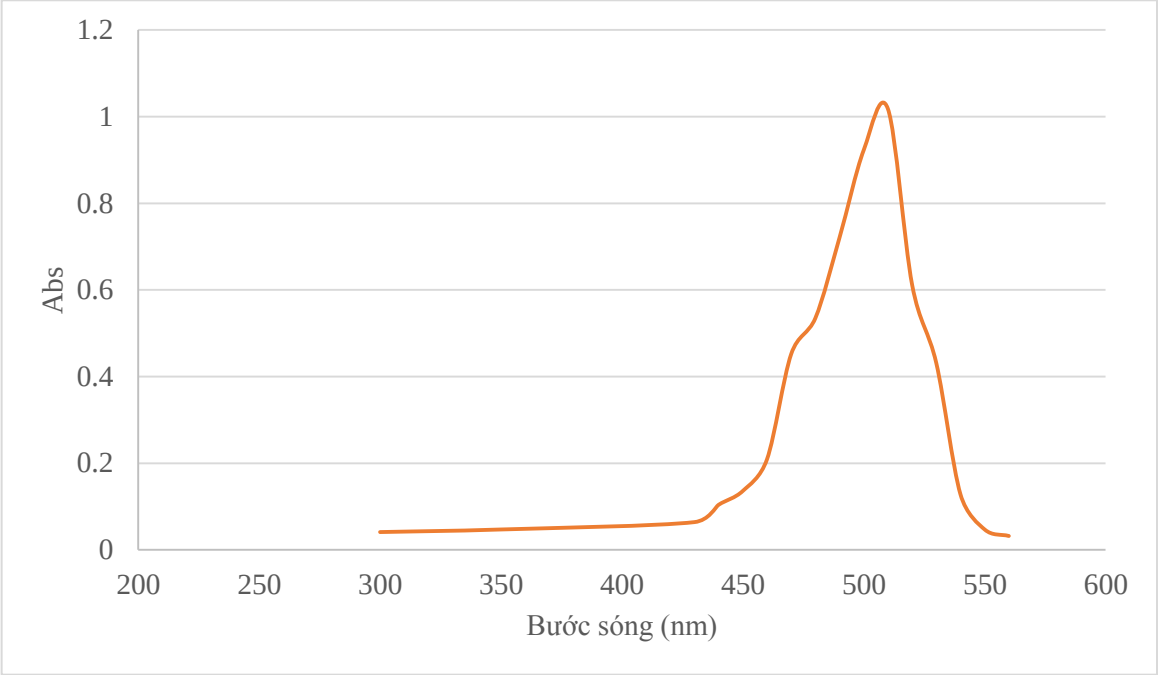


Hình 3.1. Đồ thị xác định bước sóng hấp thụ tối ưu của xanh metylen

Kết quả cho thấy bước sóng tối ưu khảo sát xanh metylen là 650nm.

Bảng 3.2. Kết quả khảo sát bước sóng tối ưu của metyl da cam

Bước sóng (nm)	300	350	430	440	450	460	470	480
Abs	0,041	0,047	0,065	0,104	0,136	0,209	0,452	0,535
Bước sóng (nm)	490	500	510	520	530	540	550	560
Abs	0,721	0,923	1,018	0,612	0,431	0,128	0,047	0,032



Hình 3.2. Đồ thị xác định bước sóng tối ưu của metyl da cam

Kết quả cho thấy bước sóng tối ưu khảo sát metyl da cam là 510 nm.

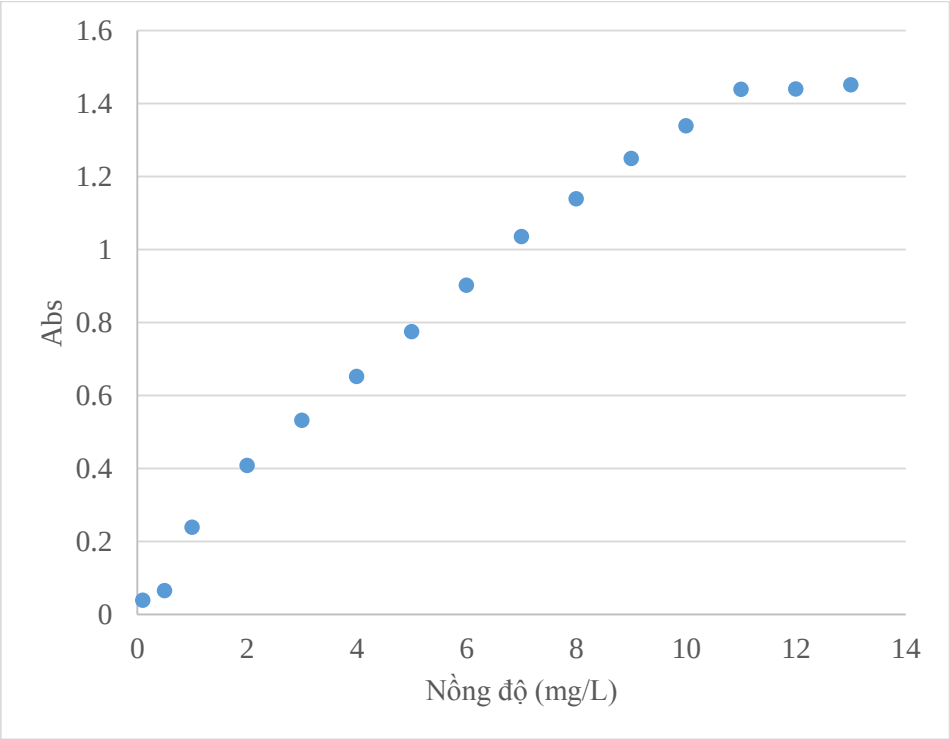
3.1.2. Kết quả khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính

Chuẩn bị một dãy các dung dịch xanh metylen có nồng độ từ 0,1 mg/L đến 13 mg/L và dung dịch metyl da cam có nồng độ từ 1 mg/L đến 65 mg/L. Tiến hành đo phổ hấp phụ phân tử của các dung dịch trên máy quang phổ UV-VIS với λ_{MB}=650 nm và λ_{MO}= 510 nm. Với sự hỗ trợ của hệ thống máy đo quang và phần mềm, xác định

được khoảng nồng độ tuyến tính và thiết lập được đường chuẩn của xanh metylen và metyl da cam.

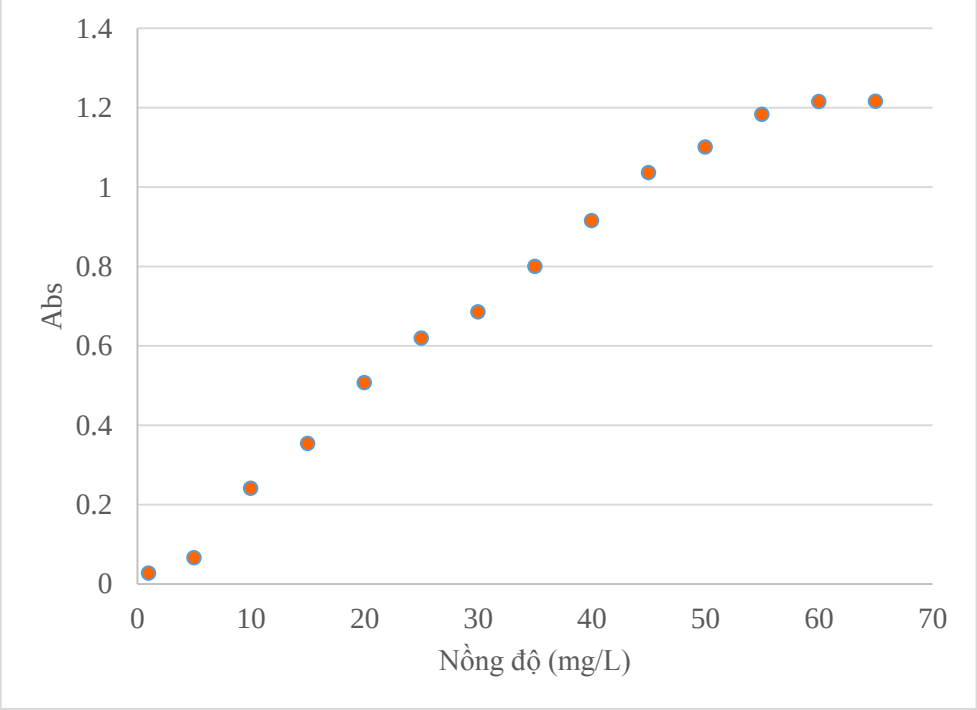
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của xanh metylen và metyl da cam

Xanh metylen		**Metyl da cam**	
Nồng độ (mg/L)	**Abs**	**Nồng độ (mg/L)**	**Abs**
0,1	0,039	1	0,027
0,5	0,065	5	0,066
1,0	0,239	10	0,241
2,0	0,408	15	0,354
3,0	0,532	20	0,507
4,0	0,652	25	0,619
5,0	0,775	30	0,685
6,0	0,902	35	0,800
7,0	1,036	40	0,915
8,0	1,139	45	1,036
9,0	1,250	50	1,101
10,0	1,339	55	1,183
11,0	1,439	60	1,215
12,0	1,440	65	1,216
13,0	1,452		



Hình 3.3. Đồ thị khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của xanh metylen

Kết quả khảo sát cho thấy, khoảng tuyến tính của xanh metylen trong phép đo quang là: 1 – 10 mg/L.

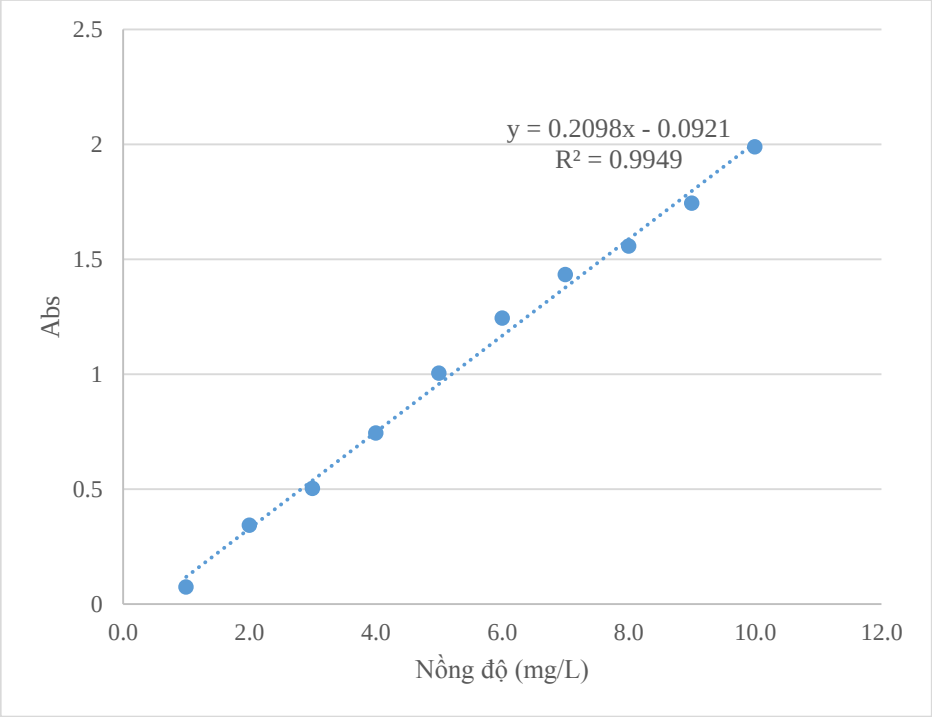


Hình 3.4. Đồ thị khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của metyl da cam

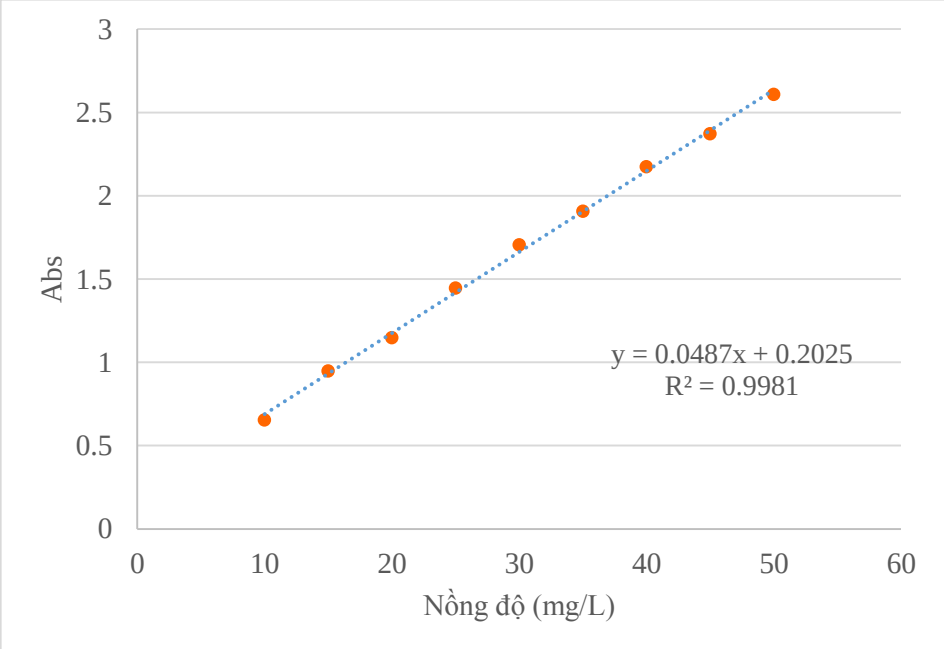
Kết quả khảo sát cho thấy, khoảng tuyến tính của metyl da cam trong phép đo quang là: 10 – 50mg/L.

3.1.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn

Tiến hành xây dựng đường chuẩn của xanh metylen và metyl da cam trong khoảng nồng độ tuyến tính đã khảo sát ở trên, kết quả được thể hiện trong Hình 3.5 và Hình 3.6.



Hình 3.5. Đồ thị đường chuẩn của xanh metylen

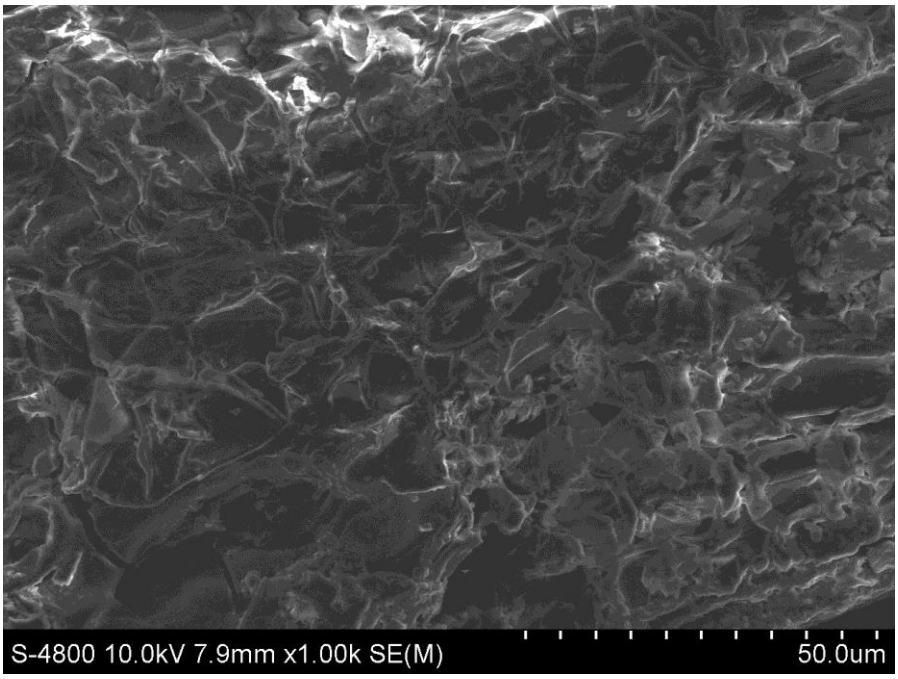


Hình 3.6. Đồ thị đường chuẩn của metyl da cam

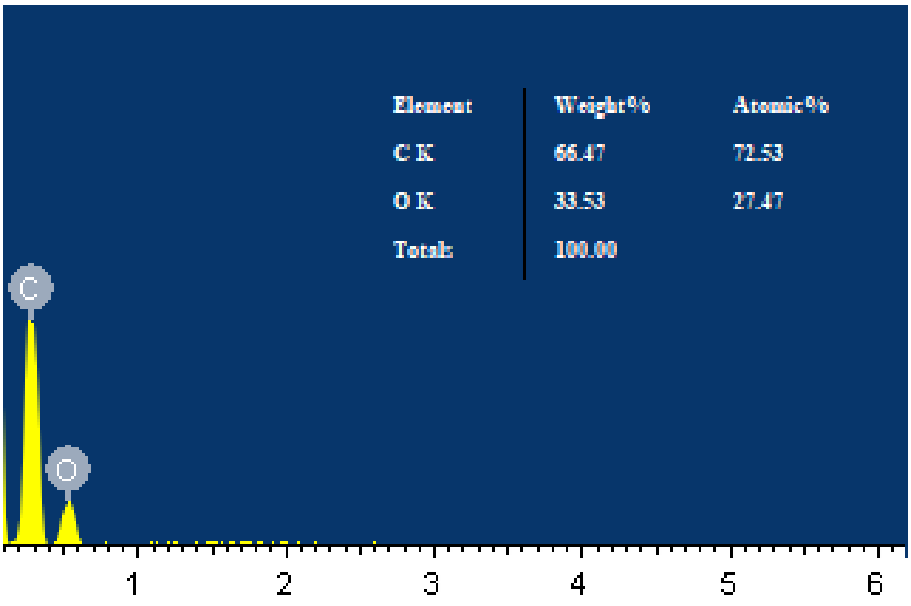
3.2. Kết quả xác định một số đặc tính của vật liệu

3.2.1. Hình ảnh bề mặt của vật liệu

Hình ảnh SEM của vật liệu trên Hình 3.7. cho thấy bề mặt vật liệu thô, nhiều lỗ trống và kích thước các lỗ trống khá đồng đều nhau. Ngoài ra, kết quả phân tích phổ EDX (Hình 3.8.) cho thấy thành phần chính của vật liệu bao gồm carbon và oxy với tỷ lệ tương ứng là 66,47% và 33,53% về khối lượng.



Hình 3.7. Ảnh SEM của vật liệu



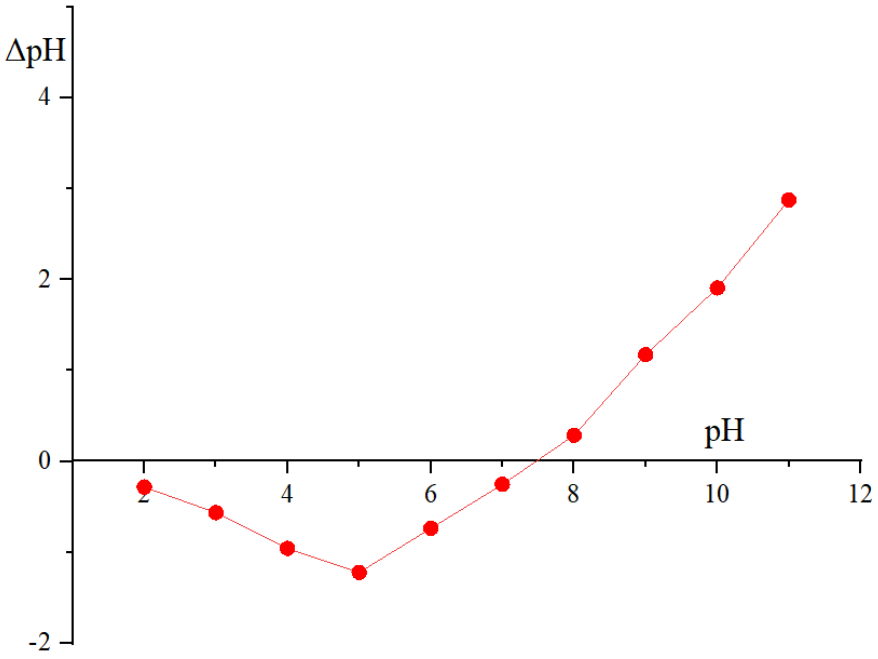
Hình 3.8. Phổ EDX và thành phần hóa học của vật liệu

3.2.2. Kết quả khảo sát điểm điện tích không (pHpzc)

Kết quả xác định pH_{pzc} của vật liệu được trình bày ở Bảng 3.4 và Hình 3.9.

Bảng 3.4. Kết quả khảo sát điểm điện tích không của vật liệu

pH_i	pH_f	ΔpH
2,00	2,28	-0,28
3,01	3,57	-0,56
3,99	4,95	-0,96
5,00	6,22	-1,22
6,00	6,74	-0,74
7,09	7,34	-0,25
8,05	7,76	0,29
9,02	7,84	1,18
10,03	8,12	1,91
11,01	8,13	2,88



Hình 3.9. Đồ thị xác định điểm điện tích không của vật liệu

Kết quả thu được cho phép dự đoán điểm điện tích không của vật liệu ở khoảng 7,5. Như vậy, khi pH của dung dịch nhỏ hơn 7,5 thì bề mặt của vật liệu hấp phụ mang điện tích dương và sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Ngược lại, nếu pH dung dịch lớn hơn 7,5 thì bề mặt vật liệu mang điện tích âm và sẽ hấp phụ cation tốt hơn [15]. Do đó, dựa vào pH_{pzc} có thể dự đoán khả năng hấp phụ của vật liệu đối với xanh metylen và metyl da cam ở giá trị pH bất kỳ [16].

3.2. Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu

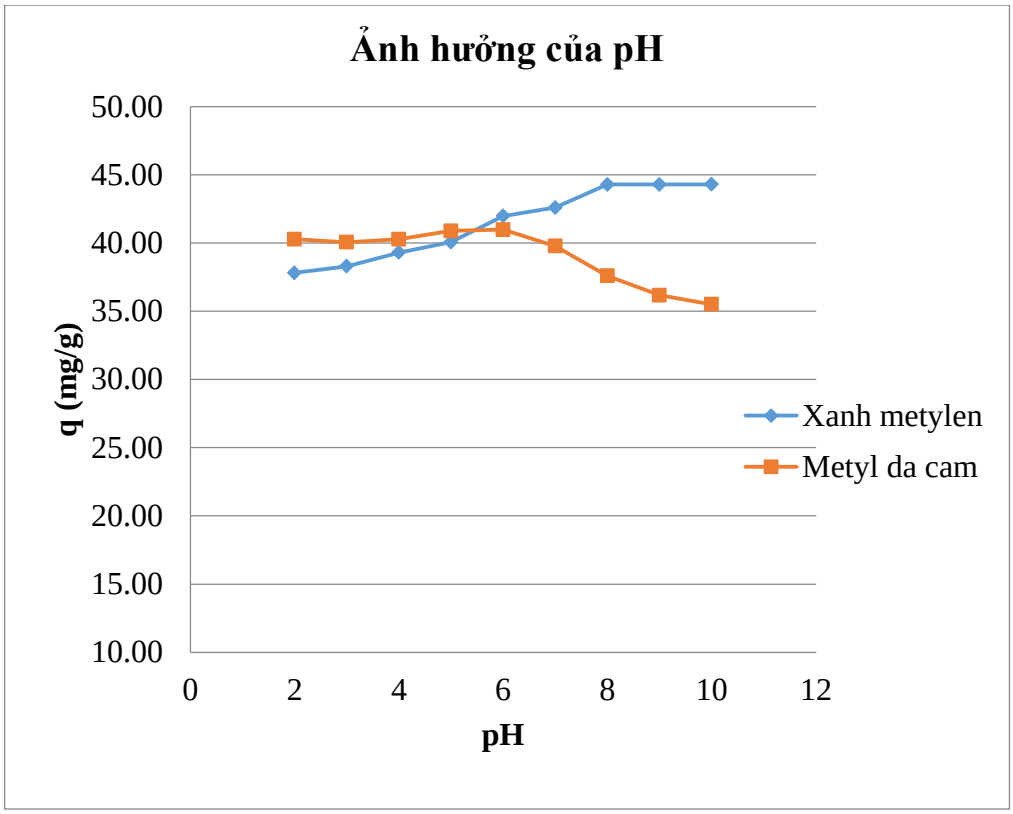
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu được trình bày trong Bảng 3.5 và minh họa ở Hình 3.10.

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu (thời gian khuấy 180 phút; 0,1g vật liệu; nồng độ dung dịch 100mg/L)

pH	C_0 (mg/L)	Xanh metylen			Metyl da cam		
		C_e (mg/L)	H (%)	q (mg/g)	C_e (mg/L)	H (%)	q (mg/g)
2	100,00	24,36	75,64	37,82	19,44	80,56	40,28
3	100,00	23,40	76,60	38,30	19,89	80,11	40,06
4	100,00	21,39	78,61	39,31	19,45	80,55	40,28
5	100,00	19,87	80,13	40,07	18,22	81,78	40,89
6	100,00	16,04	83,96	41,98	18,03	81,97	40,99
7	100,00	14,78	85,22	42,61	20,45	79,55	39,78
8	100,00	11,43	88,57	44,29	24,83	75,17	37,59
9	100,00	11,42	88,58	44,29	27,67	72,33	36,17

10	100,00	11,40	88,60	44,30	29,01	70,99	35,50



Hình 3.10. Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu vào pH dung dịch

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng trong miền pH khảo sát dung lượng hấp phụ xanh metylen tăng khi pH tăng. Điều này có thể được giải thích như sau, ở giá trị pH thấp (nồng độ H^+ cao) thì xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và cation MB^+, do đó làm giảm dung lượng hấp phụ xanh metylen của vật liệu. Với giá trị pH=8 thì bề mặt vật liệu tích điện âm, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ cation MB^+ [17].

Ngược lại, dung lượng hấp phụ metyl da cam giảm khi pH tăng. Điều này có thể được giải thích như sau, ở pH cao, metyl da cam tồn tại ở dạng anion MO^-, khi đó xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa anion với ion OH^- trong dung dịch nên dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với dung dịch nghiên cứu giảm [19].

Vì vậy, với các kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu lần lượt là 6,0 và 8,0. Các kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả xác định điểm đẳng điện của các vật

liệu. Ngoài ra, dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam tại pH tối ưu của vật liệu tăng theo thứ tự như sau: $q_{MO} < q_{MB}$.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian lắc đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu được trình bày trong Bảng 3.6 và minh họa ở Hình 3.11.

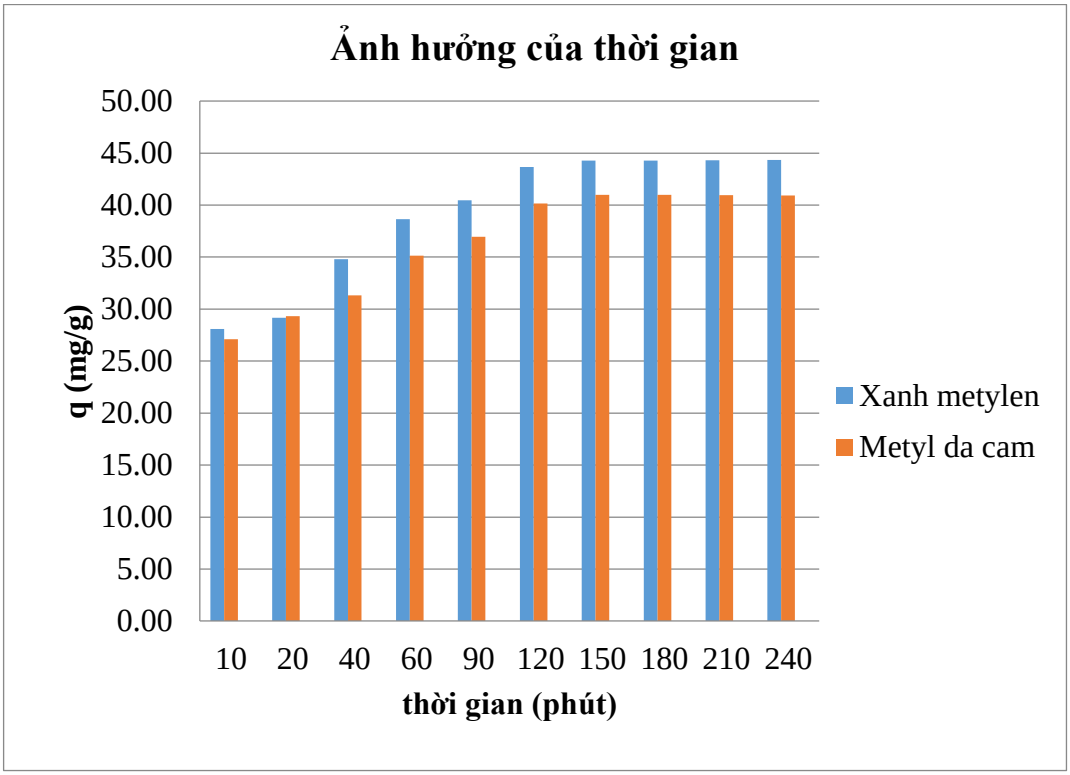
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu (pH_{MB}=8, pH_{MO}=6; 0,1g vật liệu; nồng độ dung dịch là 100mg/L)

Thời gian (phút)	**C_0 (mg/L)**	**Xanh metylen**			**Metyl da cam**		
		C_e (mg/L)	**H (%)**	**q (mg/g)**	**C_e (mg/L)**	**H (%)**	**q (mg/g)**
10	100,00	43,82	56,18	28,09	45,82	54,18	27,09
20	100,00	41,66	58,34	29,17	41,35	58,65	29,33
40	100,00	30,39	69,61	34,81	37,39	62,61	31,31
60	100,00	22,72	77,28	38,64	29,72	70,28	35,14
90	100,00	19,10	80,90	40,45	26,10	73,90	36,95
120	100,00	12,68	87,32	43,66	19,68	80,32	40,16
150	100,00	11,46	88,54	44,27	18,07	81,93	40,97
180	100,00	11,42	88,58	44,29	18,03	81,97	40,99
210	100,00	11,38	88,62	44,31	18,12	81,88	40,94
240	100,00	11,32	88,68	44,34	18,14	81,86	40,93

Nhận xét: Khi thời gian hấp phụ tăng thì dung lượng hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian từ 10 đến 120 phút dung lượng hấp phụ tăng tương đối nhanh và dần ổn định

trong khoảng thời gian từ 150÷ 240 phút. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ngoài ra, dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam tại thời điểm cân bằng của vật liệu tăng dần theo thứ tự như sau: $q_{MO} < q_{MB}$.



Hình 3.11. Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu vào thời gian

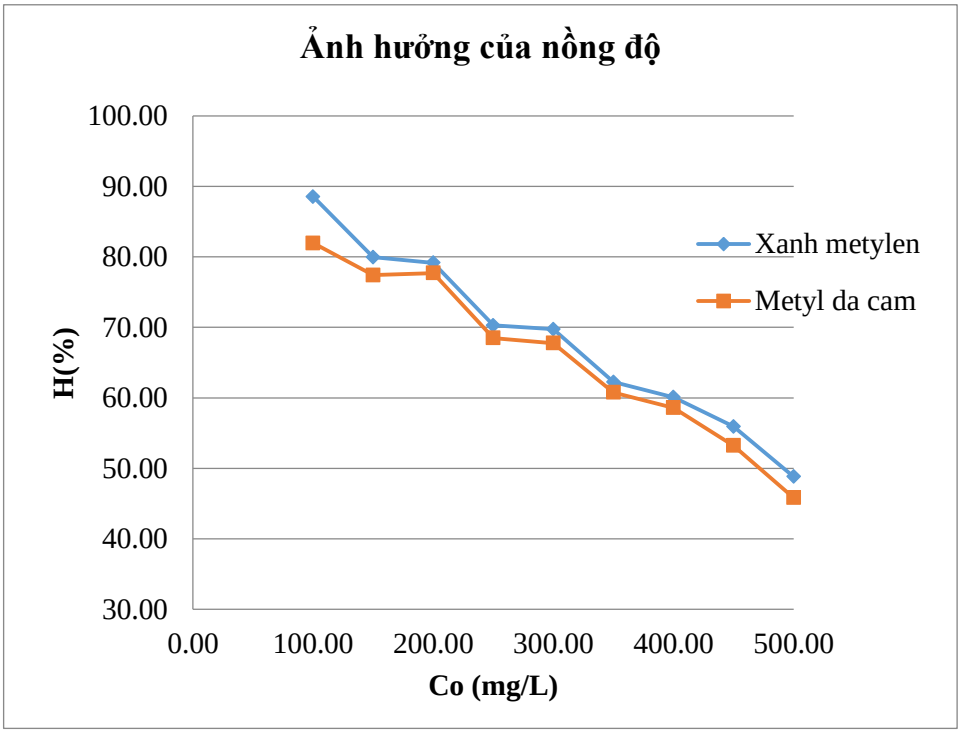
3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen và metyl da cam ban đầu đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu được trình bày trong Bảng 3.7 và minh họa ở Hình 3.12.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen và metyl da cam ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu (pH_{MB}=8, pH_{MO}=6; 0,1g vật liệu; thời gian lắc 150 phút)

C_0 (mg/L)	Xanh metylen			Metyl da cam		
	C_e (mg/L)	q (mg/g)	H (%)	C_e (mg/L)	q (mg/g)	H (%)
100,00	11,45	44,28	88,55	18,05	40,98	81,95

150,00	30,07	59,97	79,95	33,87	58,07	77,42
200,00	41,67	79,17	79,17	44,59	77,71	77,71
250,00	74,28	87,86	70,29	78,79	85,61	68,48
300,00	90,78	104,61	69,74	96,72	101,64	67,76
350,00	132,12	108,94	62,25	137,34	106,33	60,76
400,00	159,68	120,16	60,08	165,65	117,18	58,59
450,00	198,34	125,83	55,92	210,45	119,78	53,23
500,00	255,89	122,06	48,82	270,89	114,56	45,82



Hình 3.12. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ của vật liệu vào nồng độ ban đầu của xanh metylen và metyl da cam

Nhận xét: Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu suất hấp phụ xanh metylen và metyl da cam giảm khi tăng nồng độ dung dịch ban đầu. Điều này có thể giải thích rằng, vì khối lượng vật liệu được giữ cố định nên số lượng tâm hấp phụ là cố định, do đó khi ở nồng độ thấp, lượng chất hấp phụ ít, khả năng hấp phụ là hoàn toàn, hiệu suất hấp phụ cao. Khi ở nồng độ cao, lượng xanh metylen và metyl da cam nhiều, vượt quá so với

số lượng tâm hấp phụ cho nên sẽ còn nhiều chất hấp phụ không bị hấp phụ, do đó hiệu suất hấp phụ sẽ giảm đi [25].

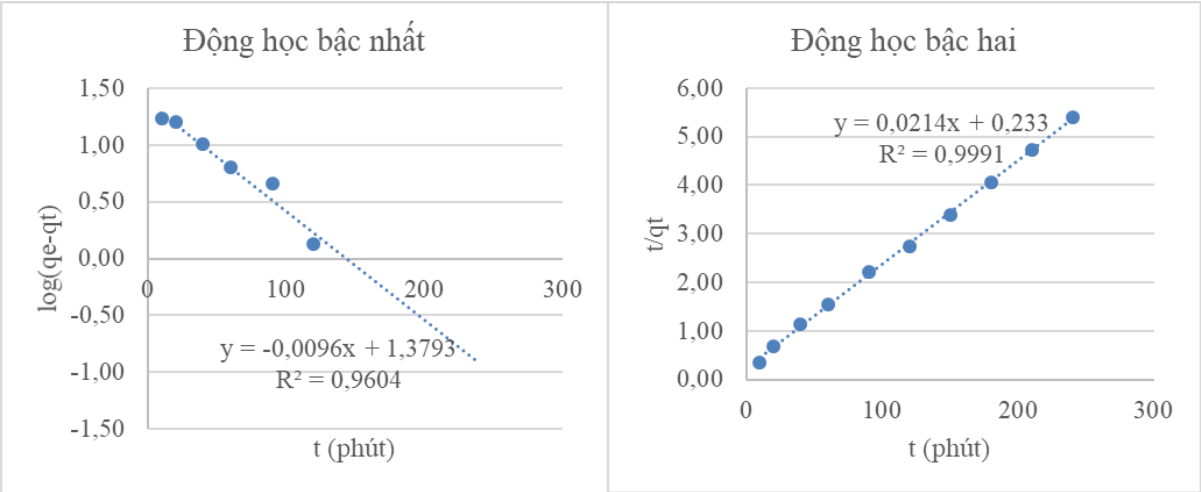
3.3. Nghiên cứu động học hấp phụ

Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trên vật liệu được thể hiện lần lượt trên các Bảng 3.8, Bảng 3.9, Bảng 3.10 và Hình 3.13, Hình 3.14.

3.3.1. Động học hấp phụ xanh metylen của vật liệu

Bảng 3.8. Kết quả khảo sát động học hấp phụ xanh metylen trên vật liệu

Thời gian (phút)	**C_o (mg/L)**	**C_{cb} (mg/L)**	**q (mg/g)**	**H (%)**	**t/qt**	**log(q_{cb} - q_t)**
10	100,00	43,82	28,09	56,18	0,36	1,23
20	100,00	41,66	29,17	58,34	0,69	1,20
40	100,00	30,39	34,81	69,61	1,15	1,01
60	100,00	22,72	38,64	77,28	1,55	0,80
90	100,00	19,10	40,45	80,90	2,22	0,66
120	100,00	12,68	43,66	87,32	2,75	0,13
150	100,00	11,46	44,27	88,54	3,39	
180	100,00	11,42	44,29	88,58	4,06	
210	100,00	11,38	44,31	88,62	4,74	
240	100,00	11,32	44,34	88,68	5,41	

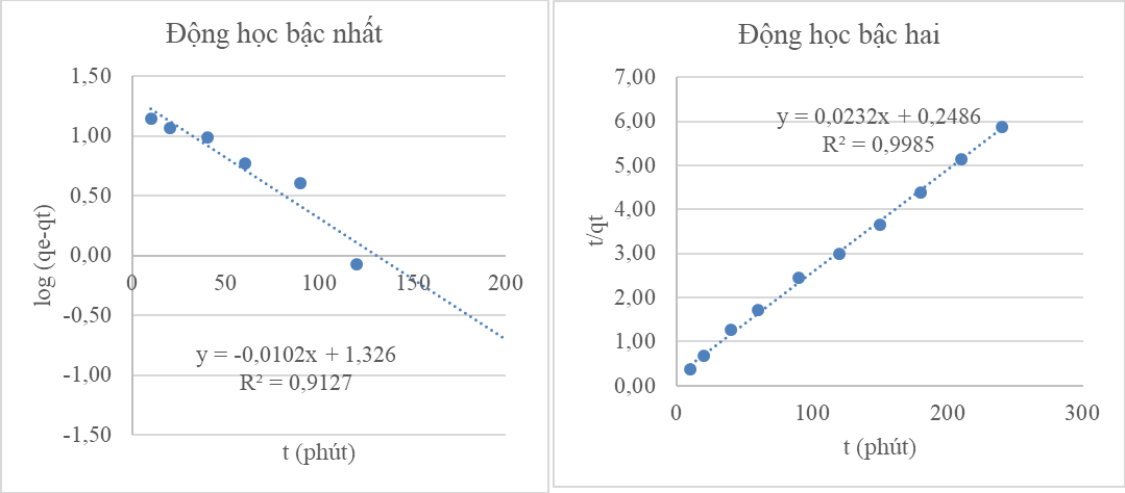


Hình 3.13. Động học hấp phụ xanh metylen

3.3.2. Động học hấp phụ metyl da cam của vật liệu

Bảng 3.9. Kết quả khảo sát động học hấp phụ metyl da cam

STT	Thời gian (phút)	C_o (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H(%)	t/qt	$\log(q_{cb} - q_t)$
1	10	100,00	45,82	27,09	54,18	0,37	1,14
2	20	100,00	41,35	29,33	58,65	0,68	1,07
3	40	100,00	37,39	31,31	62,61	1,28	0,99
4	60	100,00	29,72	35,14	70,28	1,71	0,77
5	90	100,00	26,10	36,95	73,90	2,44	0,61
6	120	100,00	19,68	40,16	80,32	2,99	-0,08
7	150	100,00	18,07	40,97	81,93	3,66	
8	180	100,00	18,03	40,99	81,97	4,39	
9	210	100,00	18,12	40,94	81,88	5,13	
10	240	100,00	18,14	40,93	81,86	5,86	



Hình 3.14. Động học hấp phụ metyl da cam

Bảng 3.10. Các tham số động học hấp phụ

Chất bị hấp phụ	Động học bậc 1			$q_{e,exp}$ (mg/g)	Động học bậc 2		
	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (phút^{-1})		R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.phút)
Xanh metylen	0,9604	23,95	0,0221	44,27	0,9991	46,73	0,002
Metyl da cam	0,9127	21,18	0,0235	40,97	0,9985	43,10	0,0022

Nhận xét:

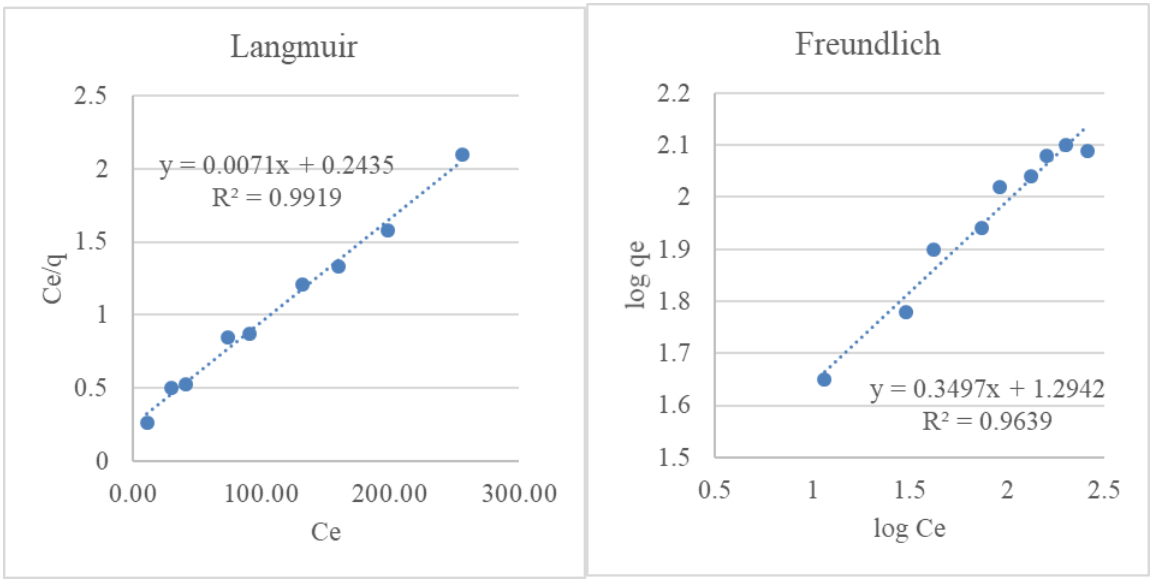
Đối với sự hấp phụ xanh metylen và metyl da cam bằng vật liệu lá thông có xử lý nhiệt, mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai cho mối quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan cao R^2 = 0,9991 với xanh metylen và R^2 = 0,9985 với metyl da cam, các tham số q_e (mg/g) tính toán từ mô hình động học biểu kiến bậc hai gần với q_e thực nghiệm. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất cũng cho mối quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan khá cao R^2 = 0,9604 với xanh metylen và R^2 = 0,9127 với metyl da cam; tuy nhiên, các tham số qe (mg/g) tính toán từ mô hình động học biểu kiến bậc nhất lại không phù hợp với qe thực nghiệm nên có thể kết luận rằng mô hình hấp phụ biểu kiến bậc hai là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vật liệu [22].

3.4. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

3.4.1. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen

Bảng 3.11. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen

C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H(%)	C_{cb}/q	log q_{cb}	log C_{cb}
100,00	11,45	44,28	88,55	0,26	1,65	1,06
150,00	30,07	59,97	79,95	0,5	1,78	1,48
200,00	41,67	79,17	79,17	0,53	1,9	1,62
250,00	74,28	87,86	70,29	0,85	1,94	1,87
300,00	90,78	104,61	69,74	0,87	2,02	1,96
350,00	132,12	108,94	62,25	1,21	2,04	2,12
400,00	159,68	120,16	60,08	1,33	2,08	2,2
450,00	198,34	125,83	55,92	1,58	2,1	2,3
500,00	255,89	122,06	48,82	2,1	2,09	2,41

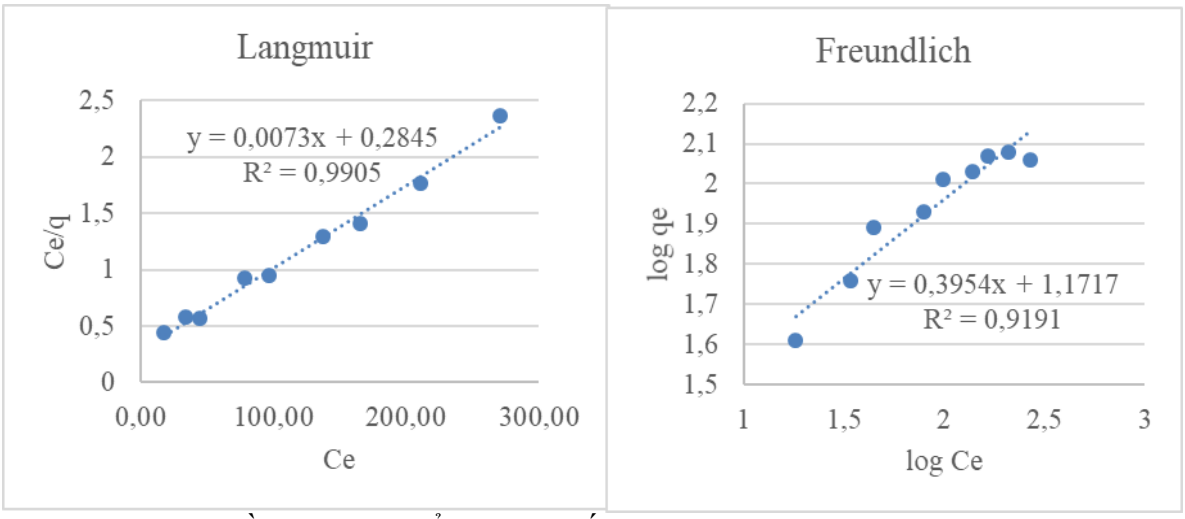


Hình 3.15. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen theo Langmuir và Freundlich.

3.4.2. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ metyl da cam

Bảng 3.12. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ metyl da cam

C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H(%)	C_{cb}/q	log q_{cb}	log C_{cb}
100,00	18,05	40,98	81,95	0,44	1,61	1,26
150,00	33,87	58,07	77,42	0,58	1,76	1,53
200,00	44,59	77,71	77,71	0,57	1,89	1,65
250,00	78,79	85,61	68,48	0,92	1,93	1,9
300,00	96,72	101,64	67,76	0,95	2,01	1,99
350,00	137,34	106,33	60,76	1,29	2,03	2,14
400,00	165,65	117,18	58,59	1,41	2,07	2,22
450,00	210,45	119,78	53,23	1,76	2,08	2,32
500,00	270,89	114,56	45,82	2,36	2,06	2,43



Hình 3.16. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ metyl da cam theo Langmuir và Freundlich.

Nhận xét:

✓ Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính, xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với xanh metylen là 140,85 mg/g, đối với metyl da cam là 136,99 mg/gvà hằng số trong phương trình Langmuir K_L (L/mg) như bảng 3.13.

✓ Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Frendlich dạng tuyến tính, xác định được hằng số Frendlich K_F (L^n.g) và hệ số n như bảng 3.13. Giá trị n thu được nằm trong khoảng từ 1÷10 là khoảng thuận lợi cho sự hấp phụ, chứng tỏ lá thông ba lá là vật liệu hấp phụ tốt xanh metylen và metyl da cam trong môi trường nước [25].

Bảng 3.13. Các tham số đẳng nhiệt hấp phụ

Chất bị hấp phụ	**Giá trị các tham số**					
	Mô hình Langmuir			**Mô hình Freundlich**		
	q_{max} (mg/g)	**K_L (L.mg)**	**R^2**	**K_F (L^n.g)**	**n**	**R^2**
Xanh metylen	140,85	0,0292	0,9919	19,6879	2,8596	0,9639
Metyl da cam	136,99	0,0257	0,9905	14,8491	2,5291	0,9191

Sự hấp phụ metyl da cam của vật liệu hấp phụ từ lá thông được miêu tả khá tốt theo 2 mô hình, điều này được thể hiện ở hệ số hồi quy của phương trình đều khá cao. Tuy nhiên hệ số hồi quy của phương trình Langmuir ($R^2 > 0,99$) lớn hơn so với hệ số hồi quy của phương trình Frendlich. Chứng tỏ sự hấp phụ metyl da cam theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn so với mô hình Frendlich.

Ngoài ra, dung lượng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam cực đại tính toàn từ phương trình Langmuir của vật liệu tăng dần theo thứ tự như sau: $q_{MO} < q_{MB}$.[24]

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận:

Sau một thời gian nghiên cứu và tiến hành thực nghiệm, chúng tôi đã thu được một số kết quả như sau:

✓ Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ lá thông ba lá thu tại Đà Lạt (vật liệu có xử lý nhiệt). Xác định được điểm đẳng điện của vật liệu pH_{pzc} là khoảng 7,5.

✓ Đã khảo sát và tìm được các điều kiện tối ưu để hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong nước của vật liệu như sau: pH=8 đối với vật liệu xanh metylen và pH=6 đối với metyl da cam, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút.

✓ Quá trình hấp phụ xanh metylen và metyl da cam lên vật liệu tuân theo động học biểu kiến bậc hai; hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$).

✓ Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu đối với xanh metylen và metyl da cam theo mô hình Langmuir và Freundlich. Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính, xác định dung lượng hấp phụ cực đại của xanh metylen và metyl da cam lần lượt là 140,85 mg/g và 136,99 mg/g.

Kiến nghị:

Do còn nhiều hạn chế về thời gian, điều kiện nghiên cứu ở phòng thí nghiệm cũng như khả năng nắm bắt của người nghiên cứu nên trong đề tài còn nhiều thiếu sót. Vậy nên chúng tôi xin đưa ra một số đề xuất định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo:

✓ Giải thích cơ chế hấp phụ metyl da cam của hai loại vật liệu, đề xuất quy trình hoạt hóa vật liệu tối ưu.

✓ Tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ metyl da cam của vật liệu hấp phụ trong điều kiện động. Nghiên cứu khả năng giải hấp để tái sinh vật liệu hấp phụ.

✓ Tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ metyl da cam bằng vật liệu tự nhiên khác. Ứng dụng lá thông ba lá để xử lý thuốc nhuộm đối với mẫu nước thải trong thực tế để đánh giá lợi ích kinh tế khi sử dụng lá thông làm chất hấp phụ xử lý nước thải ô nhiễm thuốc nhuộm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng Việt

1. Lê Văn Cát (2002), *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB thống kê Hà Nội.
2. Trần Tứ Hiếu (2003), *Phân tích trắc quang - phổ hấp thụ UV-Vis*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
3. Lê Thanh Hưng (2008). "Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính". *Tạp chí Phát triển KH&CN, 11*(08), 5-11.
4. Đỗ Trà Hương, Trần Thúy Nga (2014). "Nghiên cứu sự hấp phụ xanh metylen bằng vật liệu bã chè". *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 19*(4), 27-32.
5. Dương Thị Bích Ngọc, Nguyễn Thị Mai Lương, Nguyễn Thị Thành (2013). "Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô". *Tạp chí khoa học và công nghệ lâm nghiệp, 2*, 77-81.
6. Nguyễn Thị Nguyệt (2016), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ metylen xanh, metyl da cam và metyl đỏ của quặng sắt biến tính và thử nghiệm xử lý môi trường*, Luận văn thạc sĩ Hóa học, Trường ĐHSP Thái Nguyên.
7. Đặng Trần Phòng (2004), *Sinh thái và môi trường trong dệt nhuộm*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
8. Nguyễn Trung Thành, Nguyễn Thùy Trang, Lâm Thành Trí, Hồ Nguyễn Thi (2010), *Nghiên cứu ứng dụng tro trấu từ lò đốt gạch thủ công làm chất hấp phụ metyl da cam*, Luận văn thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học An Giang.
9. Trịnh Thị Thanh (2001), *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
10. Lê Hứu Thiềng (2011), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số kim loại nặng và chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía và khảo sát khả năng ứng dụng của chúng*, Báo cáo tổng kết đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ.

Tài liệu tiếng Anh

11. Arwa Alseddig, Ahmed Eljiedi, Azlan Kamari (2017), Removal of methyl orange and methylene blue dyes from aqueous solution using lala clam (*Orbicularia orbiculata*) shell, *AIP Conference Proceedings*.
12. Jamil Anwar, Umer Shafique, Zaman Waheed Uz, Muhammad Salman, Amara Dar, Shafique Anwar (2010). "Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana". *Bioresource Technology*, *101*(6), 1752-1755.
13. Min Cheng, Guangming Zeng, Danlian Huang, Cui Lai, Zhen Wei, Ningjie Li, Piao Xu, Chen Zhang, Yuan Zhu, Xiaoxiao He (2015). "Combined biological removal of methylene blue from aqueous solutions using rice straw and Phanerochaete chrysosporium". *Applied Microbiology and Biotechnology*, *99*, 5247–5256.
14. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. (2009). "Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment". *Fuel*, *88*, 1024–1030.
15. Shakti Das, Sanghamitra Barman, Ruchika Thakur (2012). "Removal of Methyl Orange and Mythelene Blue Dyes From Aqueous Solution Using Low Cost Adsorbent Zeolite Synthesized From Fly Ash". *J Environ Sci Eng*, *54*(4), 472-480.
16. Nese Ertugay, Emine Malkoc (2014). "Adsorption Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies for Methylene Blue from Aqueous Solution by Needles of *Pinus Sylvestris* L.". *Pol. J. Environ*, *23*(6), 1995–2006.
17. Guangxue Liu, Zonggao Hu, Rouwen Guan, Yafei Zhao, Hongsong Zhang, Bing Zhang (2016). "Efficient removal of methylene blue in aqueous solution by freeze-dried calcium alginate beads". *Korean Journal of Chemical Engineering*, *33*, 3141–3148.
18. Bhaska M., Gnanamani A., Ganeshjeevan R.J., Chandrasekar R., Sadulla S., Radhakrishnan G. (2003). "Analyses of carcinogenic aromatic amines released from harmful azo colorants by Streptomyces SP. SS07". *Journal of Chromatography A*, *1018*(1), 117-123.

19. Nalini Neethu, Tanushree Choudhury (2018). "Treatment of Methylene Blue and Methyl Orange Dyes in Wastewater by Grafted Titania Pillared Clay Membranes". *Recent Pat Nanotechnol, 12*(3), 200-207.
20. Hamdaoui O. (2006). "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick". *Journal of Hazardous Materials*, *132*(1-3), 264-273.
21. Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, Ang H. M. (2011). "Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata*". *Water, Air, & Soil Pollution*, *218*, 499-515.
22. Vadivelan V., Kuma K.V. (2005). "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process designfor the sorption of methylene blue onto rice hush". *J. Colliod Interf. Science, 286*, 90-100.
23. Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W. (2002). "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern". *Process Biochemistry, 37*, 1421-1430.
24. Wenjing Zhu, Lin Liu, Qian Liao, Xuan Chen, Zhouqi Qian, Junyan Shen, Junlong Liang, Juming Yao. "Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation". *Cellulose 23*, 3785–3797.
25. Mukarram Zubair, Nuhu Dalhat Mu'azu, Nabeel Jarrah, Nawaf I. Blaisi, Hamidi Abdul Aziz, Mamdouh A. Al-Harthi (2020). "Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions". *Water Air Soil Pollut*, 231-240.
26. Ma J., Yu F., Zhou L., Jin L., Yang M., Lan J., Tang Y., Fan H., Yuan Z., Chen J. (2012). "nhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes". *Appl Mater Interfaces, 4*, 5749 – 5760.

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI THAM GIA XÉT GIẢI THƯỞNG
"SINH VIÊN NGHIÊN CỨU KHOA HỌC" NĂM 2020

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN TINH DẦU MỘT SỐ LOÀI THUỘC CHI SẺN *(ZANTHOXYLUM)* MỌC TỰ NHIÊN Ở LÂM ĐỒNG

Thuộc lĩnh vực khoa học và công nghệ: Khoa học Tự nhiên (Hóa học)

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1

CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN TÀI LIỆU 4

1.1 Giới thiệu về chi *Zanthoxylum* 4

1.1.1 Giới thiệu chung 4

1.1.2 Thành phần hóa học 6

1.2 Tinh dầu *Zanthoxylum* 8

1.2.1 Tổng quan về tinh dầu 8

1.2.2 Tinh dầu trong các loài *Zanthoxylum* 9

1.2.3 Ứng dụng 18

1.3 Các phương pháp cất và xác định thành phần hóa học tinh dầu 19

1.3.1 Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước 19

1.3.2 Phương pháp sắc ký lớp mỏng 20

1.3.3 Sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS) 20

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 21

2.1 Đối tượng nghiên cứu 21

2.2 Thời gian nghiên cứu 23

2.3 Phương pháp nghiên cứu 23

2.3.1 Phương pháp cất tinh dầu 23

2.3.2 Phương pháp phân tích thành phần tinh dầu 24

2.3.3 Phương pháp thử hoạt tính độc tế bào của tinh dầu 24

2.4 Thực nghiệm 24

2.4.1 Dụng cụ và hóa chất 24

2.4.2 Cất tinh dầu 25

2.4.3 Phân tích bằng sắc kí lớp mỏng *26*

2.4.4 Phân tích thành phần hóa học của tinh dầu bằng phương pháp GC-MS 26

2.4.5 Thử nghiệm hoạt tính gây độc tế bào ung thư của mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai 27

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 29

3.1 Kết quả cất tinh dầu 29

3.2 Kết quả phân tích sắc ký lớp mỏng 29

3.3 Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai..... 30
3.4 Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc leo 35
3.5 Kết quả phân tích khả năng gây độc tế bào của tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai trên các dòng ung thư..... 42
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....43
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....45
PHỤ LỤC 1. PHỔ KHỐI CỦA CÁC THÀNH PHẦN TRONG TINH DẦU QUẢ HOÀNG MỘC NHIỀU GAI.....50
PHỤ LỤC 2. PHỔ KHỐI CỦA CÁC THÀNH PHẦN TRONG TINH DẦU QUẢ HOÀNG MỘC LEO 69

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Các loài thuộc chi *Zanthoxylum* tại Việt Nam

Bảng 1.2. Thành phần hóa học tinh dầu quả *Z. rhetsa* theo nghiên cứu của Pornthip Bubpawan và cs.

Bảng 1.3. Thành phần tinh dầu quả *Z. rhetsa* theo nghiên cứu của Nalin Wongkattiya và cs.

Bảng 1.4. Thành phần của tinh dầu *Z. avicennae*

Bảng 2.1. Thông tin mẫu nghiên cứu

Bảng 3.1. Hàm lượng tinh dầu thu được sau khi chưng cất

Bảng 3.2. Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

Bảng 3.3. Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc leo

Bảng 3.4. Khả năng gây độc tế bào của tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai trên các dòng tế bào ung thư

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1. Hình ảnh mẫu nghiên cứu thu được tại Lâm Đồng

Hình 2.2. Sơ đồ quá trình cất kéo hơi nước tinh dầu

Hình 3.1. Sắc ký đồ sắc ký lớp mỏng của các mẫu tinh dầu

Hình 3.2. Sắc ký đồ GC của mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

Hình 3.3. Cấu trúc hóa học của một số thành phần chính trong tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

Hình 3.4. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo

Hình 3.5. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo 1

Hình 3.6. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo 2

Hình 3.7. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo 3

Hình 3.8. Cấu trúc hóa học của một số thành phần chính trong tinh dầu quả hoàng mộc leo

DANH MỤC NHỮNG TỪ VIẾT TẮT

A-549	Ung thư tế bào gan ở người (Human Hepatocellular carcinoma).
Cs.	Cộng sự
GC-MS	Sắc ký khí khối phổ
M1L	Lá cây xuyên tiêu (*Z. nitidum*)
M2Q	Vỏ quả khô hoàng mộc nhiều gai (*Z. myriacanthum*)
M3L	Lá cây muồng truổng (*Z. avicennae*)
M4L	Lá cây hoàng mộc leo (*Z. scandens*)
M4Q	Quả tươi cây hoàng mộc leo (*Z. scandens*)
M5L	Lá cây sẻn (*Z. acanthopodium*)
MCF-7	Ung thư vú ở người (Human breast carcinoma).
Z.	*Zanthoxylum*

MỞ ĐẦU

Việt Nam là một quốc gia có diện tích trải dài dọc theo bờ biển, lãnh hải rộng lớn trong đó vùng trung du và miền núi chiếm ¾ diện tích với nhiều vùng địa lý và khí hậu khác nhau nên nước ta có tính đa dạng sinh học cao. Mặt khác Việt Nam nằm trong khu vực nhiệt đới gió mùa do đó rất thuận lợi cho hệ thực vật sinh trưởng và phát triển.

Cùng với sự phát triển khoa học hiện nay người ta đã phát hiện ra những hợp chất thiên nhiên có nhiều hoạt tính sinh học trong các loài cây. Hợp chất thiên nhiên đóng vai trò quan trọng trong đời sống của chúng ta. Chúng được ứng dụng một cách hiệu quả trong công nghiệp dược phẩm, hương liệu, thực phẩm. Ngày nay thảo dược vẫn đóng vai trò rất quan trọng trong việc sản xuất dược phẩm như là nguồn nguyên liệu trực tiếp, gián tiếp hoặc cung cấp những chất dẫn đường cho việc tìm kiếm các biệt dược mới. Trong số các nhóm cây tài nguyên thực vật thì nhóm cây chứa tinh dầu chiếm vị trí quan trọng. Tinh dầu là một dạng chất lỏng chứa các hợp chất thơm dễ bay hơi được cất xuất bằng cách chưng cất hơi nước hoặc ép lạnh, từ lá cây; thân cây; hoa; vỏ cây; rễ cây; hoặc những bộ phận khác của thực vật. Những năm gần đây nhóm cây cho tinh dầu đã và đang được quan tâm nghiên cứu. Trong hệ thực vật nước ta, nhóm cây cho tinh dầu rất đa dạng và phong phú. Đến nay đã thống kê được có khoảng 657 loài thuộc 357 chi và 114 họ trong đó một số họ phổ biến mạng lại nguồn dược liệu phong phú như họ Gừng (Zingiberaceae), họ Long não (Lauraceae), họ Hoa môi (Lamiaceae), họ Cam (Rutaceae),…Trong họ Cam (Rutaceae) hầu hết các chi của nó đều có khả năng cho tinh dầu.

Chi Sẻn (*Zanthoxylum*) còn gọi là chi Xuyên tiêu hay chi Hoa tiêu, chi Hoàng mộc, là một chi thuộc họ Cam (Rutaceae) với khoảng 250 loài trên thế giới, phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới, nhiều nhất ở Nam Mỹ sau đến vùng Đông Nam Á, chỉ có một số ít loài ở vùng ôn đới ấm Đông Á, Bắc Mỹ, các quần đảo ở Thái Bình Dương và Australia. Ở Việt Nam, chi *Zanthoxylum* có khoảng 13 loài, phân bố ở các vùng ven rừng độ cao 1000-1500m ở khắp cả nước.

Chi *Zanthoxylum* có chứa tinh dầu, trong tinh dầu chủ yếu là các hợp chất nhóm terpenoid. Bộ phận chứa tinh dầu thường tập trung ở quả, lá và một lượng nhỏ ở rễ. Một điều đặc biệt khiến các nhà khoa học chú ý tới đó là tinh dầu của loại này có mùi thơm đặc trưng theo từng loài, thành phần hóa học cũng rất đa dạng. Thành phần chủ yếu

trong một số loài *Zanthoxylum* là sabinene , terpinen-4-ol, linalool, α-phellandren, β-caryophyllen ,… (Bhattacharya và Zaman, 2009; S. R. Virendra và cs., 2008; N. Wongkattiya và cs., 2018). Tinh dầu quả *Zanthoxylum rhetsa* với thành phần chính là sabinene (22,5%) và terpinen-4-ol (32,3%) và tinh dầu quả *Zanthoxylum limonella* với thành phần chính là limonen (57,9%) và α-phellandren (15,5%) có khả năng ức chế hai dòng tế bào ung thư vú (MCF-7 và MDA-MB231).

Lâm Đồng có địa hình tương đối phức tạp chủ yếu là bình nguyên, núi cao đồng thời cũng có những thung lũng nhỏ bằng phẳng, nằm trong khu vực chịu ảnh hưởng của khí hậu nhiệt đới gió mùa biến thiên theo độ cao, càng lên cao nhiệt độ càng giảm đã tạo nên những yếu tố tự nhiên khác nhau về khí hậu, thổ nhưỡng, thực động vật, … Nhiệt độ trung bình năm của tỉnh dao động từ 18 – 25^{o}C, thời tiết ôn hòa và mát mẻ quanh năm, thường ít có những biến động lớn trong chu kỳ năm. Trong năm có 2 mùa rõ rệt; mùa mưa từ tháng 5 đến tháng 11, mùa khô từ tháng 12 đến tháng 4 năm sau. Lượng mưa trung bình 1,750 – 3,150 mm/năm, độ ẩm tương đối trung bình cả năm 85 – 87%, số giờ nắng trung bình cả năm 1,890 – 2,500 giờ, thuận lợi cho phát triển các loại cây trồng, vật nuôi có nguồn gốc ôn đới. Đây là nguồn tài nguyên quý báu mà thiên nhiên dành tặng cho chúng ta. Hiện nay công tác điều tra và đánh giá tính đa dạng của thực vật đã và đang được tiến hành, trong đó chi Sẻn (*Zanthoxylum*) một chi thuộc họ Cam (Rutacae) là chi khá đa dạng về thành phần loài với khoảng 250 loài, nhiều loài được sử dụng phổ biến trong các bài thuốc dân gian. Đây không chỉ là nguồn nguyên liệu chứa tinh dầu mà trong đó còn chứa các hợp chất có hoạt tính sinh học cao, có triển vọng trong y dược. Tuy nhiên, nghiên cứu chuyên sâu về các loài nói trên còn ít, chưa xứng với tiềm năng sẵn có ở đây. Vì vậy, chúng tôi chọn đề tài: **"Nghiên cứu thành phần tinh dầu ở một số loài thuộc chi Sẻn (*Zanthoxylum*) mọc tự nhiên ở Lâm Đồng"** để góp phần xác định thành phần hóa học và tìm kiếm nguồn nguyên liệu cho ngành hóa dược, hương liệu từ chi Sẻn (*Zanthoxylum*).

Mục tiêu đề tài là xác định thành phần tinh dầu một số loài thuộc chi Sẻn (*Zanthoxylum*) mọc tự nhiên ở Lâm Đồng.

Để thực hiện được mục tiêu trên, đề tài đã thực hiện các nội dung nghiên cứu sau:

- Nghiên cứu chiết tách tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước.

- Phân tích thành phần tinh dầu bằng phương pháp phân tích sắc ký lớp mỏng và sắc ký khí khối phổ (GC-MS).

- Thử hoạt tính độc tế bào của tinh dầu.

CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1 Giới thiệu về chi *Zanthoxylum*

1.1.1 Giới thiệu chung

Chi Sẻn (*Zanthoxylum*) còn gọi là chi Xuyên tiêu hay chi Hoa tiêu, chi Hoàng mộc, là một chi thuộc họ Cam (Rutaceae).

Cây bụi đôi khi bụi trườn, cây gỗ lớn hoặc cây gỗ leo, thường xanh hoặc rụng lá, đơn tính khác gốc, ít khi là đơn tính cùng gốc. Thân và cành thường có gai. Lá mọc so le, lá kép lông chim lẻ, số lượng lá chét rất thay đổi từ 3 - nhiều lá chét mọc so le hay đối; mép lá nguyên hay có răng cưa nhỏ, giữa khe các răng cưa thường có tuyến tinh dầu tương đối to. Cụm hoa hình chùy hay chùm, chùm kép mọc ở đầu cành hay ở nách lá. Bao hoa gồm hai lớp, có thể phân biệt đài tràng, 4-5 lá đài và 4-5 cánh tràng; hoặc không phân biệt đài tràng với 5-9 bộ phận. Đài hoa có thể rời hoặc hợp. Tiền khai hoa van hay vặn. Bộ nhị gồm 4-5 nhị rời ở hoa phân biệt đài tràng, hoa không phân biệt đài tràng có 3-8 (-10) nhị, bị tiêu giảm hoặc không có ở hoa cái. Bộ nhụy gồm 1-5 lá noãn rời, mỗi lá noãn có 1-2 noãn, tiêu giảm hoặc không có ở hoa đực, noãn đính bên, có cuống bầu; bầu nhẵn, vòi nhụy hợp hoặc rời nhau, hơi cong; núm nhụy dạng đầu. Quả nang, vỏ ngoài có điểm dầu; khi chín vỏ quả trong rời nhau, mỗi mảnh quả có 1-2 hạt, đính trên cuống noãn phình to; rốn hạt dạng sợi ngắn, phẳng, vỏ hạt giòn, màu nâu đen, bóng; nội nhũ nạc. Hạt hình trứng hoặc gần hình cầu, màu đen hoặc gần đỏ bóng (Trung H. D.,2018).

Trên thế giới có khoảng 250 loài, cây thân gỗ và cây có bụi có lá sớm rụng hoặc lá thường xanh (Negi J. S. và cs., 2011). Phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới, nhiều nhất ở Nam Mỹ sau đến vùng Đông Nam Á; chỉ có một số ít loài ở vùng ôn đới ấm Đông Á, Bắc Mỹ, các quần đảo ở Thái Bình Dương và Australia. Người đầu tiên nghiên cứu và đặt tên *Zanthoxylum* cho chi Sẻn là Linnaeus (1753).

Ở Việt Nam, chi *Zanthoxylum* có khoảng 13 loài, phân bố ở các vùng ven rừng độ cao 1000-1500m ở khắp cả nước (Hà B. T., 2012, Duy N. Đ., 2018).

Bảng 1.1. Các loài thuộc chi *Zanthoxylum* tại Việt Nam

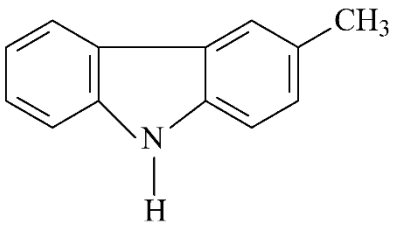
STT	Tên khoa học	Tên tại Việt Nam	Phân bố
1	*Z. acanthopodium*	Sẻn	Bình Phước, Lâm Đồng
2	*Z. armatum*	Sẻn gai	Lào Cai
3	*Z. evodiaefolium*	Hoàng mộc phi, đắng cay 3 lá	Khánh Hòa, Lâm Đồng
4	*Z. cucullipetalum*	Hoàng mộc cánh bầu	Khánh Hòa, Ninh Thuận
5	*Z. avicennae*	Muồng truổng, sẻn lai, buồn chuồn, hoàng mộc dài, sẻn lai	Hòa Bình, Lạng Sơn, Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Đà Nẵng
6	*Z. laetum*	Hoàng mộc sai	Lạng Sơn
7	*Z. myriacanthum*	Hoàng mộc nhiều gai, sẻn lá to	Lào Cai, Hà Nội, Lâm Đồng
8	*Z. nitidum*	Xuyên tiêu, hoàng lực, hoa tiêu	Lào Cai, Bắc Giang, Lạng Sơn, Hà Tĩnh, Nghệ An, ĐắkLắk
9	*Z. rhetsa*	Hoàng mộc hôi, cóc hôi, vàng me, sẻn hôi	Đồng Nai, miền Nam nước ta
10	*Z. scabrum*	Dây khắc dung	Thanh Hóa
11	*Z. scandens*	Hoàng mộc leo, đắng cay leo	Lạng Sơn, Hà Nội, Cao Bằng, Lào Cai, Ninh Bình, Lâm Đồng

12	*Z. anthyllidifodium*	Sẻn Đà Nẵng	Đà Nẵng
13	*Z. usitatum*	Xuông, moong tu	Đồng Nai

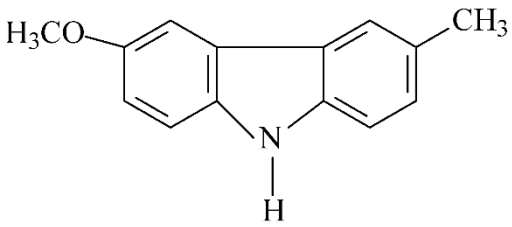
1.1.2 Thành phần hóa học (Duy N. Đ., 2018)

Chi *Zanthoxylum* đa dạng và phong phú về mặt hóa học, đặc biệt là các alkaloid, chất thơm, chất béo, sterol, lignan và coumarin.

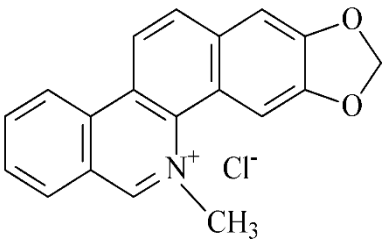
Các alkaloid có trong một số loài thuộc chi *Zanthoxylum:*



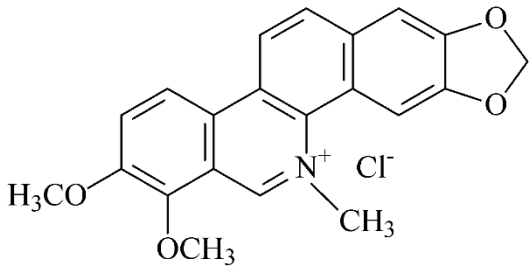
3- Methylcacbazole



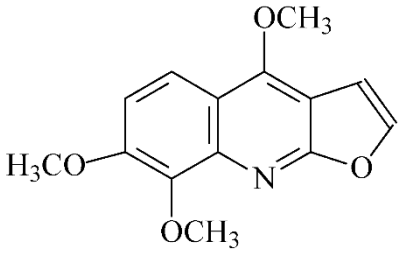
Glycozoline



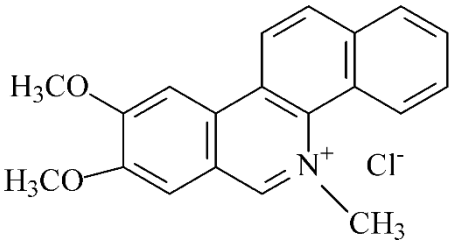
Nitidine chloride



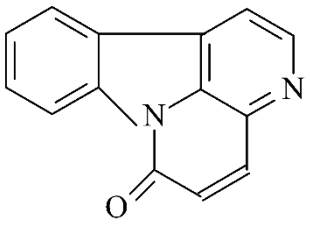
Chelerythrine chloride



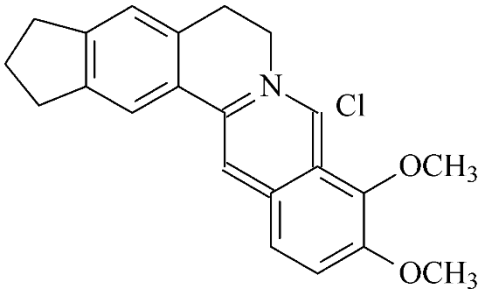
Skimmianine



Fagaronine chloride

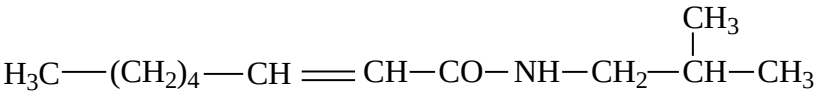


Cathin-6-one

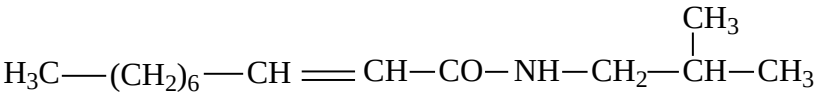


Berberin chloride

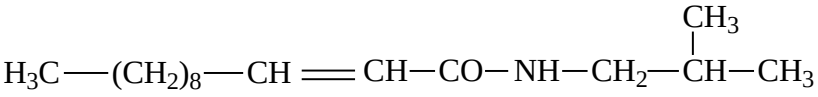
Các amit béo có trong một số loài thuộc chi *Zanthoxylum*:



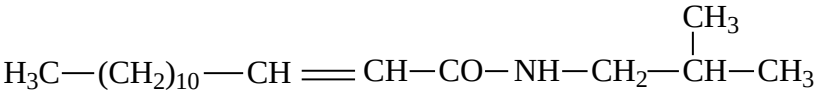
(2E, 4E)-N-isobutyl-2,4-decadienamide



(2E,4E)-N-isobutyl-2,4-dodecadienamide

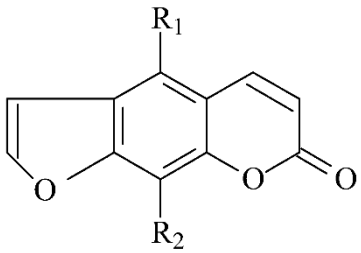


(2E, 4E)-N-isobutyl-2,4-tetradecadienamide

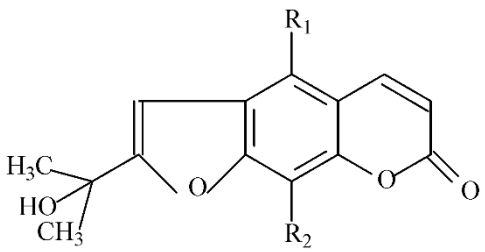


(2E, 4E)-N-isobutyl-2,4-hexadecadienamide

Các hợp chất coumarin có trong một số loài *Zanthoxylum*:



Psoralen $R_1 = R_2 = H$



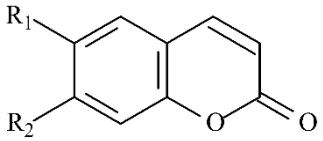
Marmesin

Bergapten $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$

Xanthotoxin R_1=H, R_2=OCH_3

Imperatorin R_1=H, R_2=OCH_2-CH=$C(CH_3)_2$

Xanthoxol R_1=H, R_2=OH



Umbeliferone R_1=H, R_2=OH

Scoparone R_1= R_2= OCH_3

Scopoletin R_1= OH, R_2 = OCH_3

Chi *Zanthoxylum* còn là nguồn cung cấp các hợp chất benzophenanthridin và aporphin alkaloid. Một số hợp chất cacbazol, canthinon và acridon alkaloid cũng được tìm thấy ở một số loài thuộc chi *Zanthoxylum*. Các base alkaloid khác, anthranilic acid hoặc tryptophan xuất hiện hầu hết ở các loài phổ biến.

Các hợp chất benzophenanthridin như nitidine và chelerythrine, các furoquinoline, skimmianine và các aporphine, berberine, magnoflorine, ... đã được phân lập từ rễ và vỏ thân của *Zanthoxylum bouetense* và *Z. dinklagei*.

1.2 Tinh dầu *Zanthoxylum*

1.2.1 Tổng quan về tinh dầu

1.2.1.1 Định nghĩa

Tinh dầu (essential oils) là một hỗn hợp của nhiều thành phần, thường có mùi thơm, không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ, bay hơi được ở nhiệt độ thường và có thể điều chế được từ thảo mộc bằng phương pháp cất kéo hơi nước (Điệp T. T., 2015).

1.2.1.2 Đặc tính chung của tinh dầu

- Thể chất: đa số lỏng ở nhiệt độ thường. Một số ở dạng rắn: menthol, borneol, camphor, vanillin, heliotropin.

- Màu sắc: không màu hoặc vàng nhạt. Một số hợp chất azulen có màu xanh mực.

- Mùi: đa số có mùi thơm dễ chịu, một số có mùi hắc, khó chịu.

- Vị: cay, một số có vị ngọt.

- Tỷ trọng: đa số <1, một số >1

- Độ tan: không tan hoặc ít tan trong nước, tan trong ethanol và các dung môi hữu cơ khác.

- Độ sôi: phụ thuộc vào thành phần cấu tạo.

- Năng suất quay cực cao: tả tuyền hoặc hữu tuyền.

- Chỉ số khúc xạ: 1,45 -1,56

- Rất dễ bị oxy hóa, sự oxy hóa thường xảy ra cùng với sự trùng hợp hóa chuyển tinh dầu thành chất nhựa.

- Về thành phần hóa học: phần lớn tinh dầu chứa terpen và những dẫn xuất có chứa oxy của terpen như ancol, aldehyd, ete, este, lacton,… Một số thành phần chính trong tinh dầu cho các phản ứng đặc biệt của nhóm chức, tạo thành các sản phẩm kết tinh hay cho màu. Dựa vào đặc tính này để định tính và định lượng các thành phần chính trong tinh dầu (Điệp T. T., 2015).

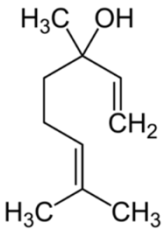
1.2.2 *Tinh dầu trong các loài Zanthoxylum*

Bộ phận chứa tinh dầu chủ yếu tập trung ở quả, lá và một lượng nhỏ ở rễ. Một điều đặc biệt khiến các nhà khoa học chú ý tới đó là tinh dầu của loại này có mùi thơm đặc trưng theo từng loài, thành phần hóa học đa dạng.

Trong một loài thực vật nhất định, sự thay đổi thành phần và hàm lượng hóa học có thể xảy ra như kết quả của các yếu tố di truyền hoặc môi trường như tuổi của cây, mùa vụ, giai đoạn phát triển của cây, địa lý vị trí và phân bố sinh học.

Chi *Zanthoxylum* có chứa tinh dầu, trong tinh dầu chủ yếu là các hợp chất nhóm terpenoid.

Hàm lượng linalool trong tinh dầu của nhiều loài *Zanthoxylum* (*Z. anlatum*, *Z. acanthopodium*) khá cao, khoảng từ 18,00%-88,00%.



Linalool

1.2.2.1 Tinh dầu cây hoàng mộc hôi (Z. rhetsa)

a, Khái quát chung về cây hoàng mộc hôi

Hoàng mộc hôi hay còn gọi là sẻn hôi (mắc khén) là cây gỗ nhỡ cao từ 14 - 18m, thân thẳng, vỏ có nhiều gai mọc, lá kép lông chim một lần lẻ, mép phiến lá có răng cưa, hoa mọc thành chùm màu xám trắng, mùa ra hoa tháng 6 - 7, quả chín tháng 10 - 11, quả hình tròn, hạt hình cầu khi chín màu đen óng. Hạt mắc khén (thực chất là vỏ quả; phần hạt đen ở bên trong thì không có mùi vị đặc biệt nên thậm chí có thể đãi bỏ không dùng) có vị cay và thơm, được sử dụng như một gia vị rất phổ biến của các dân tộc thiểu số ở Tây Bắc Việt Nam, (đặc biệt là người Thái) hoặc vùng thượng Lào, vùng Tây Bắc Thái Lan (Trung H. D.,2018).

b, Nghiên cứu về tinh dầu hoàng mộc hôi

Theo nghiên cứu của Thái T. H. và cs. (2004), đã xác định hàm lượng và thành phần hóa học của tinh dầu từ quả sẻn hôi thu hái tại Mai Châu, Hòa Bình vào tháng 2/2003. Kết quả cho thấy hàm lượng tinh dầu từ quả sẻn hôi đạt 9,6% theo nguyên liệu khô không khí. 24 hợp chất trong tinh dầu từ quả sẻn hôi đã được xác định, trong đó thành phần chính của tinh dầu là hợp chất benzen, 1-methoxy-4 (1-propenyl), benzaldehyd-4-methoxy, 1-butanon, 1-(4-hydroxyphenyl) và benzen-emethanol, alpha-ethyl-4-4methoxy.

Bubpawan P. và cs. (2015) đã xác định hàm lượng và thành phần tinh dầu bằng phương pháp GC-MS, xác định được 24 hợp chất có trong tinh dầu quả hoàng mộc hôi bao gồm 11 monoterpen, 6 monoterpen oxy, 4 sesquiterpen, 1 hydrocarbon và 2 ketone. Bốn monoterpen chính từ tinh dầu của quả mắc khén là α-phellandrene (14,57%), terpinen-4-ol (9,22%), sabinene (6,57%) và α-pinene (5,92%).

Bảng 1.2. Thành phần hóa học tinh dầu quả *Z. rhetsa* theo nghiên cứu của Pornthip Bubpawan và cs.

STT	Thời gian lưu/RT (phút)	Tên	Tỷ lệ hàm lượng (%)
1	4,55	Thujene	1,24
2	4,70	α-Pinene	5,92
3	5,49	Sabinene	6,57
4	5,80	β-Myrcene	4,47
5	6,22	**α-Phellandrene**	**14,75**
6	7,00	β-Phellandrene	1,87
7	7,27	β-Ocimene	4,02
8	7,56	γ-Terpinene	4,50
9	7,68	*trans*-Sabinene	0,54
10	8,15	α-Terpinolene	2,36
11	8,43	Linalool	2,02
12	8,95	Terpinene	0,27
13	10,67	Terpinen-4-ol	9,22
14	10,97	Cryptone	0,81
15	11,89	α-Terpineol	2,66
16	12,31	Carvotanacetone	1,35
17	12,51	Geraniol	2,30

18	13,38	2-Undecanone	0,66
19	13,74	Carvacrol	1,54
20	16,62	β-Caryophyllene	0,79
21	17,43	α-Humulene	0,16
22	18,11	D-Germacrene	0,40
23	19,08	δ-Cadinene	0,18
24	21,2	Cyclododecane	0,15

Tinh dầu của quả cây *Z. rhetsa* đã được Nalin Wongkattiya và cs. (2018) phân tích thành phần bằng GC-MS. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1.3. Tinh dầu *Z. rhetsa* chứa một hỗn hợp gồm 30 thành phần hóa học. Terpinen-4-ol và sabinene là các thành phần chính (32,33 và 22,51%) theo sau bởi γ-terpinene, decyl aldehyd và octanal (7,97, 5,97 và 5,35%).

Bảng 1.3. Thành phần tinh dầu quả *Z. rhetsa* theo nghiên cứu của Nalin Wongkattiya và cs.

STT	Thời gian lưu/RT (phút)	Tên	Tỷ lệ hàm lượng (%)
1	3,95	α-Thujene	0,61
2	4,10	α-Pinene	0,68
3	5,02	**Sabinene**	**22,51**
4	5,08	1-β-Pinene	0,82
5	5,39	β-Myrcene	1,18
6	5,76	Octanal	5,35
7	6,13	α-Terpinene	4,40

8	6,38	p-Cymene	2,65
9	6,57	1, 8-Cineole	1,90
10	7,45	γ-Terpinene	7,97
11	7,81	*Trans*-Sabinene	0,20
12	7,99	1-Octanol	2,44
13	8,41	Terpinolene	1,84
14	8,97	Linalool	1,41
15	9,75	2-Cyclohexen-1-ol	1,48
16	10,46	1-Terpineol	0,99
17	10,71	Cyclohexene	0,17
18	12,05	**Terpinen-4-ol**	**32,33**
19	12,52	1-α-Terpineol	2,05
20	12,65	*Cis*-Piperitol	0,42
21	12,97	Decyl aldehyde	5,97
22	13,20	*Trans*-Piperitol	0,66
23	15,88	Cyclooctane	0,45
24	15,94	3-Hexyne-2, 5-diol	0,28
25	21,34	Dodecanal	0,19
26	21,54	β-caryophyllene	0,17
27	24,04	Germacren	0,20

28	25,76	Delta-cadinene	0,11
29	30,85	α-Cadinol	0,19
30	46,53	9-Octadecenamide	0,40

1.2.2.2 Tinh dầu cây xuyên tiêu (Z. nitidum)

a, Khái quát chung về cây xuyên tiêu

Cây xuyên tiêu hay còn gọi là cây hoàng lực hay hoa tiêu. Cây nhỏ leo với thân hơi đen, có gai, mọc thành bụi cao khoảng 1-2m, có nhiều nhánh màu đỏ nhạt, vươn dài có thể tới 10m, có gai ngắn, cong về phía dưới. Lá kép lông chim lẻ, mọc so le, dài 18-25cm, có 2-3 đôi lá chét mọc đối; phiến lá chét hình trái xoan, gốc tròn đầu nhọn, mép khía răng mỏng, mặt trên màu lục sẫm, mặt dưới nhạt hơn; hai mặt của gân chính đều có gai. Hoa mọc thành chùm hoặc thành chùm xim co, đơn độc hay tập hợp thành bó ở nách lá. Quả có 1 đến 5 ô dính quanh trục, có phần ngoài nhăn nheo, phần trong vàng, nhăn, như giấy da, tách ra được. Mỗi ô chứa một hạt, có vỏ dày, cứng bao bởi một màng màu đen nhánh (Trung H. D.,2018).

b, Nghiên cứu về thành phần tinh dầu có trong cây xuyên tiêu

Bhattacharya và Zaman (2009) đã xác định thành phần tinh dầu từ trái cây và lá của *Z. nitidum* bởi GC-MS và tìm thấy monoterpen trong dầu trái cây như linalool (23,3%), limonene (12,9%), aterpineot (8,3%), α-pinene (7,9%),-terpinene (6,6%), cis-β-ocimene(6,2%), terpinen-4-ol (4,7%) và đồng phân (2,0%), trong khi, trong số các monoterpene của dầu lá, chiếm ưu thế là limonene (33,1%), tiếp theo là geraniol (10,6%), carvone (9,6%), 7-hydroxy-3,7-dimethyloctanal(4,3%), geranial (3,9%) và nerol (2,2%).

Quả và lá của loài *Z. nitidum* phân bố ở Ấn Độ, được Bhattacharya S. và Zaman K. (2009) công bố với các thành phần chính ở quả là linalool (23,3%), limonen (12,9%), α-terpineol (8,3%), α-pinen (7,9%), ở lá gồm limonen (33,1%), geraniol (10,6%) và carvon (9,6%).

1.2.2.3 Tinh dầu cây muồng truổng (Z. avicennae)

a, Giới thiệu về cây muồng truổng

Muồng truổng có tên khoa học là *Z. avicennae* (Lam.) DC., thuộc họ Cam - Rutaceae. Đây là cây gỗ nhỏ cao đến 8m; thân có gai, vỏ màu vàng sáng; cành cũng mang nhiều gai thẳng đứng và ngắn. Lá kép lông chim lẻ có 3-11 đôi lá chét hình ngọn giáo, gốc lá chét, không cân, hai bên có góc, mép nguyên hay hơi có răng. Cụm hoa hình tán kép mọc ở ngọn các cành, dài hơn lá. Hoa màu trắng nhạt. Quả dài 4mm, chia 1-3 ô, có lớp trong không tách được với lớp ngoài; mỗi ô chứa mỗi hạt màu đen. Ra hoa vào mùa xuân hè, có quả vào mùa hè thu. Thu hái rễ quanh năm, rửa sạch, thái phiến, phơi khô dùng. Thu hái lá quanh năm, dùng tươi. Quả thu hoạch vào mùa thu đông, phơi khô dùng (Trung H. D.,2018).

b, Nghiên cứu về tinh dầu cây muồng truổng

Cheng S. và cs. (1990) đã nghiên cứu tinh dầu cây muồng truổng, xác định được thành phần hóa học của tinh dầu có 27 hợp chất, trong đó 4-metyl-6 –axetoxyhexanal lần đầu tiên tìm thấy trong thiên nhiên. Những nghiên cứu về hóa học cây muồng truổng cho thấy cây này chứa nhiều alkaloid, terpenoid, flavonoid và coumarin.

Lương N. X. (2008) đã phân tích thành phần hóa học của tinh dầu lá cây muồng truổng bằng phương pháp GC và GC-MS, có 53 hợp chất được xác định trong đó thành phần chính của tinh dầu lá là α-pinen (10,1%), β-caryophyllen (17,0%) và α-humulen (10,4%) và xác định được hàm lượng tinh dầu là 0,1% so với mẫu tươi.

Liu X. C. và cs. (2012) đã được xác định 31 thành phần của tinh dầu *Z. avicennae* đã được xác định. Tinh dầu có hàm lượng monoterpenoid cao hơn (65,70%) so với sesquiterpenoid (33,45%). Các hợp chất chính của tinh dầu là 1,8-cineol (53,05%), β-elemene (6,13%), α-caryophyllene (5,96%), β-caryophyllene (5,09%) và oxit caryophyllene (4,59%).

Bảng 1.4. Thành phần của tinh dầu *Z. avicennae*

STT	Tên	Hàm lượng (%)
1	α-Pinene	0,25
2	β-Pinene	1,56
3	β-Myrcene	0,01
4	(+)-4-Carene	0,25
5	β-Phellandrene	0,02
6	**1,8-Cineol**	**53,05**
7	Linalool	3,28
8	Fenchol	0,36
9	Camphor	2,08
10	Isoborneol	0,21
11	Borneol	0,45
12	4-Terpineol	0,75
13	α-Terpineol	3,20
14	Fenchyl acetate	0,19
15	Bornyl acetate	0,04
16	α-Cubebene	0,35
17	Copaene	1,78
18	β-Elemene	6,13
19	Longifolene	0,62

20	β-Caryophyllene	5,09
21	α-Caryophyllene	5,96
22	α-Selinene	0,28
23	Calamenene	0,57
24	δ-Cadinene	0,73
25	α-Calacorene	0,70
26	(-)-Spathulenol	2,29
27	Caryophyllene oxide	4,59
28	Humulene oxide II	3,42
29	β-Eudesmol	0,94
30	Isobutyl 2-methylbutyrate	0,24
31	Phytol	0,28

1.3.2.4 Tinh dầu cây sẻn (Z. acanthopodium)

a, Giới thiệu về cây sẻn

Cây có nhiều cành dài 1-2m, có thể dài tới 15m, đường kính thân có thể tới 15cm, cành màu đỏ nhạt, trên cành và cuống lá có những gai ngắn, dẹt quay về phía dưới, lá kép lông chim lẻ, có hai đến ba đôi lá chét mọc đối. Mặt dưới và trên của gân chính đều có gai, do đó đã có tên lưỡng diện châm (hai mặt có gai). Hoa mọc thành chùm hay chùm xim đơn (glomerule) riêng lẻ hay tập trung ở kẽ lá. Quả có 1-5 mảnh vỏ, thường là 3 tụ họp ở quanh trục, mặt ngoài nhăn nheo, mặt trong nhẵn. Mỗi vỏ cứng có một hạt cứng, đen bóng (Trung H. D.,2018).

b, Nghiên cứu về thành phần tinh dầu có trong cây sẻn

Theo Dũng N. X. , Leclerq P. A., Nga Th. (1990), trong hạt cây sẻn có 1% tinh dầu với thành phần chủ yếu là limonene (0,44%), geranial (12,14%), neral (10,95%), linalool (6,84%).

Theo Raki T. và cs. (2009) mẫu lá chứa 0,009ml tinh dầu/100g mẫu khô vào mùa hè và 0,017ml tinh dầu/100g vào mùa đông. Xác định được thành phần hóa học nhiều nhất của tinh dầu là sabinene, limonene, 1,8-cineole và D-germacrene.

Virendra S. R. và cs (2008) đã công bố từ lá của loài *Z.acanthopodium* chủ yếu là các hợp chất terpen với các thành phần chính là linalool (14,3%), 9,12-octadecadien-ol (8,4%), 1,8-cineol (7,7%), 2-undecanon (7,3%), farnesol (3,6%), 9,12,15-octadecatrien-1-ol (3,2%) và β-caryophyllen 20 (3,0%).

1.2.3 Ứng dụng

Các loài thuộc chi *Zanthoxylum* được nghiên cứu khá nhiều nhóm tác dụng sinh học khác nhau. Chủ yếu các nghiên cứu tập trung vào tác dụng chống viêm, giảm đau, kháng khuẩn và gần đây nhất là tác dụng chống khối u và ung thư.

Fernanda và cs. (2018) đã phân tích thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của tinh dầu từ lá của *Z. monogynum*, trong đó các thành phần chính được tìm thấy là citronellol (43,0%) và farnesol (32,0%). Kết quả thử hoạt tính sinh hoc cho thấy tinh dầu có khả năng ức chế ít nhất 90% sự phát triển của 6 dòng tế bào ung thư và 2 chủng nấm men *Cryptococcus sp*., *Saccharomyces cereviseae.*

Theo Wongkattiya N. và cs (2018), sabinene (22,5%) và terpinen-4-ol (32,3%) là thành phần chính của tinh dầu *Z. rhetsa* trong khi limonen (57,9%) và α-phelladren (15,5%) là thành phần chính của *Z. limonella* và cả hai loại tinh dầu này đều có khả năng ức chế cao với hai dòng tế bào ung thư vú (MCF-7 và MDA-MB231).

Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy cây *Z. nitidium* có thành phần hóa học chủ yếu là các hợp chất alkaloid và lignan, ngoài ra còn có một số hợp chất khác có khung coumarin, terpenoid và steroid. Nhiều hợp chất tìm được từ cây này đã cho thấy có những hoạt tính sinh học đáng chú ý như kháng nấm, kháng khuẩn, kháng virut, kháng viêm giảm đau, chống co thắt, chống sốt rét…, trong đó nổi bật nhất là khả năng gây độc tế bào, chống ung thư (Duy N. Đ, 2018).

Theo Wan và cs. (2005) kem đánh răng chứa chiết xuất *Z. nitidum* làm giảm tỷ lệ mắc mảng bám răng và tăng cường sức khỏe nướu.

Yin L. và cs. (2014) tinh dầu *Z. avicennae* có hoạt tính kháng khuẩn và gây độc tế bào mạnh, với hoạt tính kháng khuẩn mạnh nhất chống lại Rhizoctonia solani AG1-1A.

Julistiono H. và cs. (2018) geranyl acetate là thành phần quan trọng của tinh dầu quả *Z. acanthopodium* có hoạt tính kháng vi khuẩn. Có thể, tinh dầu quả *Z. acanthopodium* phát huy tác dụng độc hại đối với *Mycobacterium smegmatis* thông qua màng tế bào gây tổn hại.

1.3 Các phương pháp cất và xác định thành phần hóa học tinh dầu

1.3.1 Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước

Đây là phương pháp cổ điển và phổ biến nhất. Phương pháp này dự trên sự thẩm thấu, khuếch tán, hòa tan và lôi cuốn theo hơi nước của những hợp chất hữu cơ trong tinh dầu chứa trong các mô khi tiếp xúc với hơi nước ở nhiệt độ cao.

Quá trình cất là quá trình chuyển trạng thái lỏng thành trạng thái hơi và ngưng tụ từ trạng thái hơi thành trạng thái lỏng.

Khi cung cấp nhiệt độ cho chất lỏng, nhiệt độ tăng và quá trình bay hơi của nó sẽ tăng lên. Sự bay hơi tăng dần khi áp suất hơi của chất lỏng bằng áp suất khí quyển trên bề mặt chất lỏng thì chất lỏng sôi. Lúc này, càng cung cấp nhiệt mạnh thì chất lỏng sôi càng mạnh, tốc độ bay hơi càng nhanh nhưng nhiệt độ của chất lỏng thì không thay đổi cho đến khi bay hơi hết.

Tinh dầu cũng là một hỗn hợp không tan hay kém tan trong nước nên khi cất với nước thì nhiệt độ sôi của hỗn hợp tinh dầu - nước bao giờ cũng thấp hơn nhiệt độ sôi riêng phần của tinh dầu cũng như nhiệt độ sôi riêng phần của nước, nói một cách khác dù nhiệt độ sôi của tinh dầu cao hơn 150 ^oC nhưng khi trộn lẫn tinh dầu với nước mà cất thì hỗn hợp này vẫn sôi ở nhiệt độ < 100^oC. Đây là một ưu điểm của phương pháp cất kéo hơi nước vì nó cho phép hạ nhiệt độ cất xuống thấp tránh cho các tinh dầu bị biến chất vì nhiệt, nhất là các tinh dầu nhạy cảm với nhiệt. Tuy nhiên, phương pháp này còn có một vài nhược điểm như hiệu suất thấp, chất lượng tinh dầu không cao do nguyên liệu tiếp xúc trực tiếp với thiết bị nên dễ bị cháy khét khó điều chỉnh các thông số kỹ thuật như tốc độ và nhiệt độ chưng cất (Điệp T. T., 2015).

1.3.2 Phương pháp sắc ký lớp mỏng

Chất hấp phụ: thường dùng là silicagel, có thể dùng oxit nhôm, bột cellulose…

Dung môi: Để tách thành phần hydrocacbon terpenoid không có chứa oxi, thường dùng các dung môi kém phân cực: n-Hexan, cyclohexan, ete dầu hỏa, benzen, cloroform.

Để tách các hỗn hợp chứa oxi thường dùng các hỗn hợp dung môi. Ví dụ:

Benzen - ethyl axetat	95:5 hoặc 90:10
Ete dầu hỏa - ete etylic	95:5 hoặc 90:10
n-Hexan - ethyl axetat	85:15
Toluen - ethyl axetat	9:1

Thuốc thử hiện màu:

- Thuốc thử hiện màu chung: Vanilin/H_2SO_4, anisaldehyd/ H_2SO_4, H_2SO_4 đặc.
- Thuốc thử hiện màu các nhóm chức:

+ Nhóm cacbonyl: Thuốc thử 2, 4-DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazin)

+ Phenol: Thuốc thử Diazo

Phương pháp định tính:

- Dựa vào giá trị R_f và màu sắc các vết, so với giá trị R_f và màu sắc của các chất chuẩn.
- Chấm chồng với chất chuẩn

1.3.3 Sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS)

Ngày nay nhờ sự kết hợp sắc ký khí và khối phổ có thể nhận nhanh chóng các thành phần của tinh dầu. Các thành phần của tinh dầu sau khi đi qua cột sắc ký được chuyển vào buồng bắn phá của khối phổ. Ở đây, chúng bị bắn phá bởi một chùm điện tử có năng lượng 70eV dưới áp suất 10^{-6}-10^{-7} mmHg thành các phân mảnh nhỏ. Các mảnh này đươc chuyển qua khối phổ ký ghi lại số lượng các mảnh cùng khối lượng của chúng thành phổ. Khối phổ cho biết khối lượng và khối lượng từng mảnh. Do cấu trúc phân tử và của các thành phần là xác định nên số mảnh và quy luật phân mảnh là xác định. Nhờ vậy, nếu có một thư viện phổ khối của các chất thì có thể so sánh phổ này phổ này với phổ khối của các chất trong thư viện phổ. Nếu có sự trùng lặp trên 90% thì có thể coi là trùng nhau và các thành phần của tinh dầu được nhận dạng. Điều này càng chính xác hơn khi kết hợp được với kinh nghiệm phân tích và quy luật phân rã chất (Điệp T. T., 2015).

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

Bảng 2.1. Thông tin mẫu nghiên cứu

Ký hiệu	Tên Việt Nam	Tên khoa học	Mô tả mẫu	Nơi lấy	Ngày lấy	Khối lượng
M1L	Xuyên tiêu	*Z. nitidum*	Lá tươi, có mùi thơm	Núi Voi (độ cao 1200m)	31/1/2020	500g
M2Q	Hoàng mộc nhiều gai	*Z. myriacanthum*	Quả khô, có màu nâu, mùi thơm	Núi Voi (độ cao 1300m)	06/2/2020	120g
M3L	Muồng truổng	*Z. avicennae*	Lá tươi, mùi thơm nhẹ	Đèo Prenn (Đà Lạt)	30/5/2020	700g
M4Q	Hoàng mộc leo	*Z. scandens*	Quả tươi, có mùi thơm nồng	Khu du lịch Hana Land (Núi Voi)	4/6/2020	170g
M4L	Hoàng mộc leo	*Z. scandens*	Lá tươi, có mùi thơm nồng	Khu du lịch Hana Land (Núi Voi)	4/6/2020	1200g
M5L	Sẻn	*Z. acanthopodium*	Lá tươi có mùi thơm	Lán Tranh, Lạc Dương	11/6/2020	500g

Chuyên gia xác định tên khoa học của mẫu: TS. Lương Văn Dũng, Khoa Sinh Học.



Xuyên tiêu



Hoàng mộc leo



Hoàng mộc nhiều gai



Sẻn



Muồng truổng

Hình 2.1 Hình ảnh mẫu nghiên cứu thu được tại Lâm Đồng

2.2 Thời gian nghiên cứu

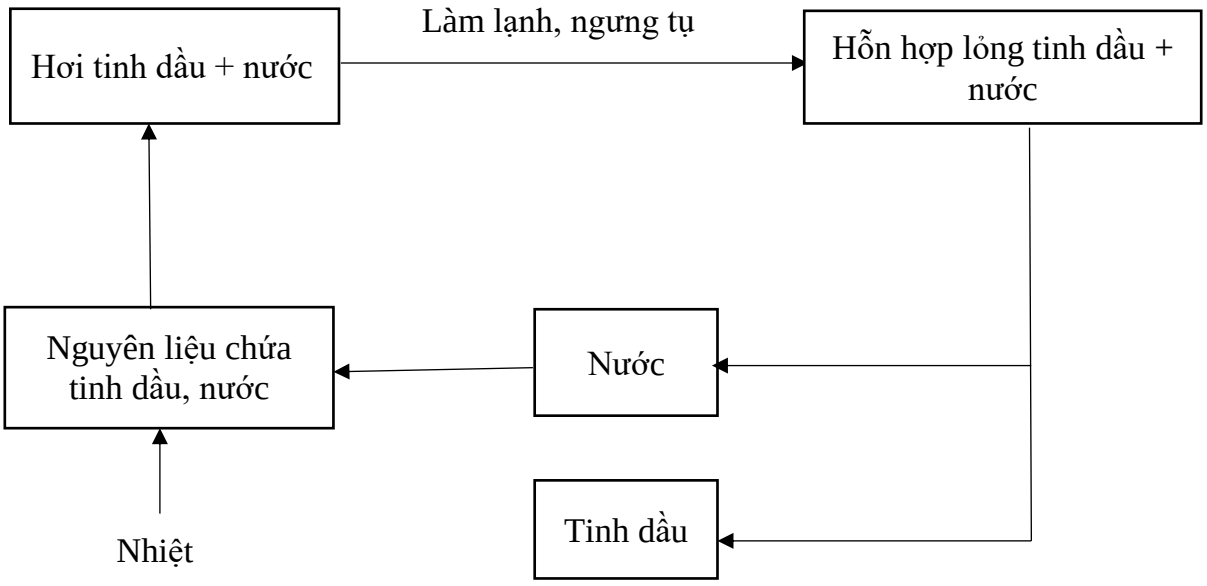
Đề tài được thực hiện từ tháng 12/2019 đến tháng 6/2020 tại Phòng thí nghiệm Hóa Hữu cơ.

2.3 Phương pháp nghiên cứu

2.3.1 Phương pháp cất tinh dầu

Trên cơ sở phân tích tài liệu tham khảo và điều kiện khả thi của phòng thí nghiệm, đề tài này dùng phương pháp phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước để thu được lượng tinh dầu có trong mẫu nghiên cứu.

Nguyên liệu và nước được cho vào bình cầu, cung cấp nhiệt trực tiếp cho bình cầu để hỗn hợp nguyên liệu (tinh dầu) và nước biến thành hỗn hợp hơi tinh dầu – nước, chuyển qua bộ phận làm lạnh (ống sinh hàn) để ngưng tụ lại thành hỗn lỏng tinh dầu – nước. Hỗn hợp được dẫn vào bộ phận phân ly để tách tinh dầu và nước thành 2 phần riêng biệt. Quá trình này được mô tả trên sơ đồ Hình 2.1.



Hình 2.2. Sơ đồ quá trình cất kéo hơi nước tinh dầu

Nước còn lẫn trong tinh dầu được loại bằng $CaCl_2$ (khan). Với lượng tinh dầu ít không thể tách trực tiếp ra khỏi nước, diethyl ete được sử dụng để hòa tan tinh dầu và tách ra khỏi nước. Sản phẩm thu được cho vào lọ đựng tinh dầu thủy tinh có nút đậy kín, bảo quản trong tủ lạnh (tránh bay hơi).

2.3.2 Phương pháp phân tích thành phần tinh dầu

Sử dụng phương pháp sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS) để nhận dạng các thành phần của tinh dầu.

Sử dụng phương pháp sắc ký lớp mỏng để phân tích sơ bộ tinh dầu.

2.3.3 Phương pháp thử hoạt tính độc tế bào của tinh dầu

Phương pháp xác định tính độc tế bào ung thư (Cytotoxic asay) đối với tế bào nuôi cấy dạng đơn lớp.

2.4 Thực nghiệm

2.4.1 Dụng cụ và hóa chất

2.4.1.1 Hóa chất

- Dietyl eter
- Nước cất
- Natri clorua
- Canxi clorua khan
- n- Hexan
- Ethyl axetat
- Thuốc thử Vanilin/acid sulfuric
- Các hóa chất thông thường khác

2.4.1.2 Dụng cụ

- Ống sinh hàn hồi lưu
- Phễu chiết
- Cốc beaker 100ml, 250ml, 500ml
- Cân
- Máy xay
- Phễu thủy tinh, giấy lọc
- Pipette 1ml, 5ml, 10ml
- Đũa thủy tinh
- Phễu lọc thủy tinh
- Phễu chiết 100ml
- Ống đong 50ml
- Hũ thủy tinh đựng sản phẩm

- Ống bóp cao su

- Bếp điện, đèn cồn

- Bộ dụng cụ chưng cất tinh dầu bằng phương pháp cất kéo hơi nước

- Giá đỡ

- Tủ sấy, máy sấy

- Bản mỏng Silicagel GF254 (Merck).

- Bình triển khai sắc ký có nắp đậy kín.

- Đèn tử ngoại, phát các bức xạ có bước sóng ngắn 254 nm và bước sóng dài 365 nm.

- TCA (Sigma), SRB (Sigma).

- 96 giếng nhựa (corning, USA), pipette, máy đọc ELLISA 96 giếng (BIO-Rad).

- Các dòng tế bào ung thư do GS.TS.J.M.Pezzuto, Trường đại học Long-Island, US và GS- Jeanette Maier, Trường đại học Milan, Italia cung cấp.

- Thiết bị GC-MS hiệu SCION SQ 456-GC, detector bắt điện tử (Electron Capture Detector).

2.4.2 Cất tinh dầu

- Nguyên liệu: Lá và quả của các mẫu thu được.

Bước 1: Xử lý mẫu

- Đối với mẫu lá tươi: cắt nhỏ 100g mẫu lá, xay nhuyễn với 300 ml dung dịch NaCl 10% .

- Đối với mẫu quả khô: xay mịn 60 g rồi mới ngâm với 300 ml dung dịch NaCl 10% trong 8 giờ.

- Đối với mẫu quả tươi: xay 170g mẫu với 300 ml dung dịch NaCl 10%

Bước 2: Tiến hành chưng cất tinh dầu

- Lắp bộ dụng cụ chưng cất tinh dầu.

- Cho mẫu đã được xay nhuyễn vào bình cầu rồi đun cho đến khi không thấy tinh dầu thoát ra nữa (2 giờ).

Bước 3: Tiến hành thu tinh dầu

- Từ bộ phận hứng tinh dầu và hơi nước ngưng tụ, tinh dầu không tan trong nước và nhẹ hơn nước nên bị tách khỏi nước và tạo thành lớp dầu riêng (ở phía trên) và lớp nước

riêng (ở phía dưới), cách ly với nhau bằng mặt phân cách. Dùng phễu chiết có thể lấy được phần dầu riêng và phần nước riêng.

- Dùng $CaCl_2$ khan để loại bỏ hoàn toàn lượng nước còn lẫn trong tinh dầu. Tinh dầu thu được cho vào lọ thủy tinh và đậy nắp kỹ.

2.4.3 Phân tích bằng sắc kí lớp mỏng

Chuẩn bị bản mỏng: Sấy bản mỏng ở 110^0C trong 1 giờ.

Chuẩn bị bình khai triển:

Bình khai triển là ly thủy tinh có nắp đậy kín. Bão hòa hơi dung môi trong bình bằng cách lót giấy lọc xung quanh thành trong của bình, rồi rót một lượng vừa đủ dung môi vào bình, lắc rồi để giấy lọc thấm đều dung môi. Lượng dung môi sử dụng sao cho sau khi thấm đều giấy lọc còn lại một lớp dày khoảng 5 mm ở đáy bình. Đậy kín nắp bình và để yên 1 phút ở nhiệt độ phòng.

Triển khai sắc ký:

Đặt bản mỏng gần như thẳng đứng với bình triển khai, các vết chấm phải ở trên bề mặt của lớp dung môi khai triển. Đậy kín bình và để yên ở nhiệt độ không đổi. Khi dung môi đã triển khai trên bản mỏng, lấy bản mỏng ra khỏi bình, đánh dấu mức dung môi, làm bay hơi dung môi còn đọng lại trên bản mỏng rồi hiện vết bằng 2 cách:

- Soi dưới đèn UV ở 254nm.

- Nhúng với thuốc thử Vanilin/acid sulfuric, hơ trên bếp điện đến khi các vết hiện màu.

2.4.4 Phân tích thành phần hóa học của tinh dầu bằng phương pháp GC-MS

Mẫu được phân tích tại Trung Tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm TP.HCM và Trung Tâm Nghiên cứu và chuyển giao công nghệ TP.HCM bằng phương pháp GC-MS.

Tên thiết bị GC-MS: Máy sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) hiệu SCION SQ 456-GC.

Loại cột: Rxi-5ms hiệu RESTEK (30m x 0.25 mm (i.d),0.25μm df)

Điều kiện sắc ký:

- Khí mang: H_2 (hydrogen)
- Lưu tốc khí mang qua cột phân tích (1ml/ phút)
- Mẫu được bơm theo chế độ chia dòng, với tỷ lệ chia (1:30).

- Nhiệt độ của buồng tiêm mẫu (250^{o}C)
- Nhiệt độ của detector (detector bắt điện tử - Electron Capture Detector) 310^{o}C

Chương trình sắc ký:

- Bắt đầu với nhiệt độ là 50℃ và giữ trong 1 phút.

- Sau đó nhiệt độ được tăng lên 80℃ với tốc độ tặng nhiệt 30℃/phút.

- Tiếp tục nhiệt độ được tăng lên 230℃với tốc độ tăng nhiệt 5℃/ phút

- Cuối cùng tăng nhiệt độ lên 280℃ với tốc độ tăng nhiệt 25℃/phút và giữ trong vòng 3 phút, giữ đẳng nhiệt ở 280℃.

2.4.5 Thử nghiệm hoạt tính gây độc tế bào ung thư của mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

- Các dòng tế bào sử dụng trong nghiên cứu :

+ A549: Ung thư tế bào gan ở người (Human Hepatocellular carcinoma).

+ MCF-7: Ung thư vú ở người (Human breast carcinoma).

- Mẫu tinh dầu (4ml đựng trong bình kín) được gửi đi thử tại Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phương pháp xác định tính độc tế bào ung thư (Cytotoxic asay) đối với tế bào nuôi cấy dạng đơn lớp.

Phép thử được thực hiện trong điều kiện cụ thể sau:

+ Chất thử được pha thành các dải nồng độ thích hợp.

+ Trypsin hóa các tế bào thí nghiệm để làm rời tế bào và đếm trong buồng đếm để điều chỉnh mật độ cho phù hợp với thí nghiệm.

+ Chất thử đã pha ở các nồng độ được đưa vào các giếng của đĩa 96 giếng, thêm tế bào đã điều chỉnh nồng độ phù hợp ở trên vào các giếng này sao cho nồng độ chất thử trong giếng là 100 µg/ml; 20 µg/ml; 4µg/ml và 0.8µg/ml . Ủ trong tủ ấm 48 giờ. Giếng không có chất thử nhưng có TBUT (180µl) sẽ được sử dụng làm đối chứng ngày 0. Sau 1 giờ, giếng đối chứng ngày 0 tế bào sẽ được cố định bằng Trichloracetic acid – TCA 20%.

+ Sau 72 giờ, tế bào được cố định bằng TCA trong 1 giờ, được nhuộm bằng SRB trong 30 phút ở 37 ^{o}C, rửa 3 lần bằng acetic acid rồi để khô ở nhiệt độ phòng.

+ 10 mM unbuffered Tris base để hòa tan lượng SRB, lắc nhẹ trong 10 phút.

+ Đọc kết quả OD ở bước sóng 540 nm trên máy ELISA Plate Reader (Biotek).

+ Phần trăm ức chế sự phát triển của tế bào khi có mặt chất thử sẽ được xác định thông qua công thức sau:

$$\% \text{ Ức chế} = 100\% - \frac{[OD(\text{chất thử}) - OD(\text{ngày 0})]}{OD(\text{đối chứng âm}) - OD(\text{ngày 0})}$$

+ Phép thử được lặp lại 3 lần để đảm bảo tính chính xác. Ellipticine ở các nồng độ 10 μg/ml; 2 μg/ml; 0,4 μg/ml; 0,08 μg/ml được sử dụng như là chất đối chứng dương;

+ DMSO 10% luôn được sử dụng như đối chứng âm. Giá trị IC_{50} (nồng độ ức chế 50% sự phát triển) sẽ được xác định nhờ vào phần mềm máy tính TableCurve 2Dv4.

+ Theo tiêu chuẩn của Viện ung thư quốc gia Hoa Kỳ (NCI), cặn chiết được coi có hoạt tính tốt với $IC_{50} \leq 20$ μg/ml, trong khi chất tinh khiết được coi có hoạt tính tốt khi $IC_{50} \leq 5$ μM.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả cất tinh dầu

Bảng 3.1. Hàm lượng tinh dầu thu được sau khi chưng cất

Mẫu	Khối lượng	$V_{tinh\ dầu}$ (ml)	Hàm lượng tinh dầu (%)
M1L	500g	Lượng tinh dầu rất ít	-
M2Q	120g	23,7 ml	19,75%
M3L	700g	Không thu được tinh dầu	-
M4Q	170g	1,6 ml	0,94%
M4L	1200g	Không thu được tinh dầu	-
M5L	500g	Không thu được tinh dầu	-

Các mẫu lá và quả đem cất tinh dầu theo phương pháp cất kéo hơi nước đều có mùi thơm, nhưng chỉ có 2 mẫu quả M2Q và M4Q thu được tinh dầu với hiệu suất lần lượt là 19,75% và 0,94% so với khối lượng nguyên liệu. Có thể do các mẫu lá có hàm lượng tinh dầu rất thấp nên không thể cất được tinh dầu.

3.2 Kết quả phân tích sắc ký lớp mỏng

Sắc ký đồ sắc ký lớp mỏng của 3 mẫu tinh dầu được trình bày ở Hình 3.2.



Ghi chú:
Mẫu 1: Tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai
Mẫu 2: Tinh dầu quả hoàng mộc leo
Mẫu 3: Tinh dầu lá xuyên tiêu
Hệ dung môi: n-Hexan – ethyl acetate (85:15)
Thuốc thử: Vanilin/acid sulfuric

Hình 3.1. Sắc ký đồ sắc ký lớp mỏng của các mẫu tinh dầu

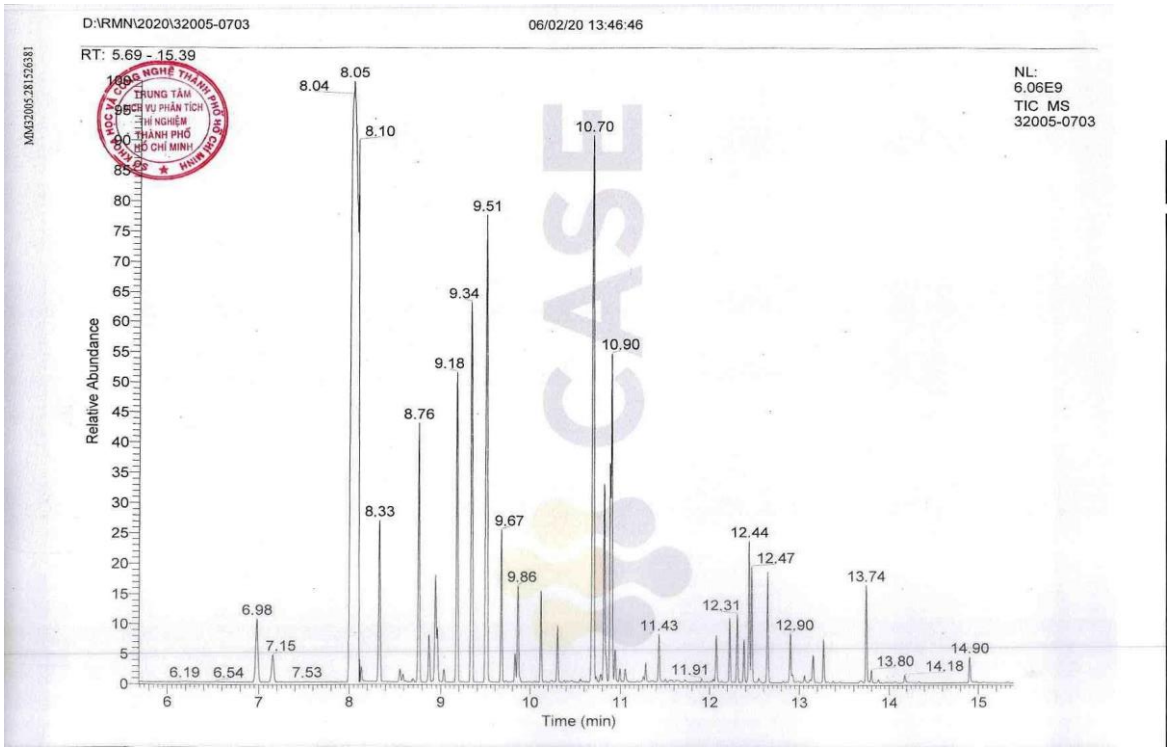
Kết quả phân tích bằng sắc ký lớp mỏng cho thấy mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai (mẫu 1) có 6 vết chính, trong khi mẫu tinh dầu quả hoàng mộc leo (mẫu 2) có 4 vết chính, còn mẫu tinh dầu lá xuyên tiêu tách không hiệu quả. Các vết chính của tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai và hoàng mộc leo có R_f không trùng nhau, chứng tỏ thành phần hóa học của tinh dầu rất khác nhau.

3.3 Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

Sắc ký đồ GC của mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai được trình bày ở Hình 3.2.

Phổ khối của các pic chất và độ tương hợp khối phổ so với thư viện khối phổ NIST được trình bày trong Phụ lục 1.

Kết quả phân tích thành phần các chất có trong tinh dầu dựa trên độ tương hợp khối phổ với thư viện phổ NIST được trình bày trong Bảng 3.2.



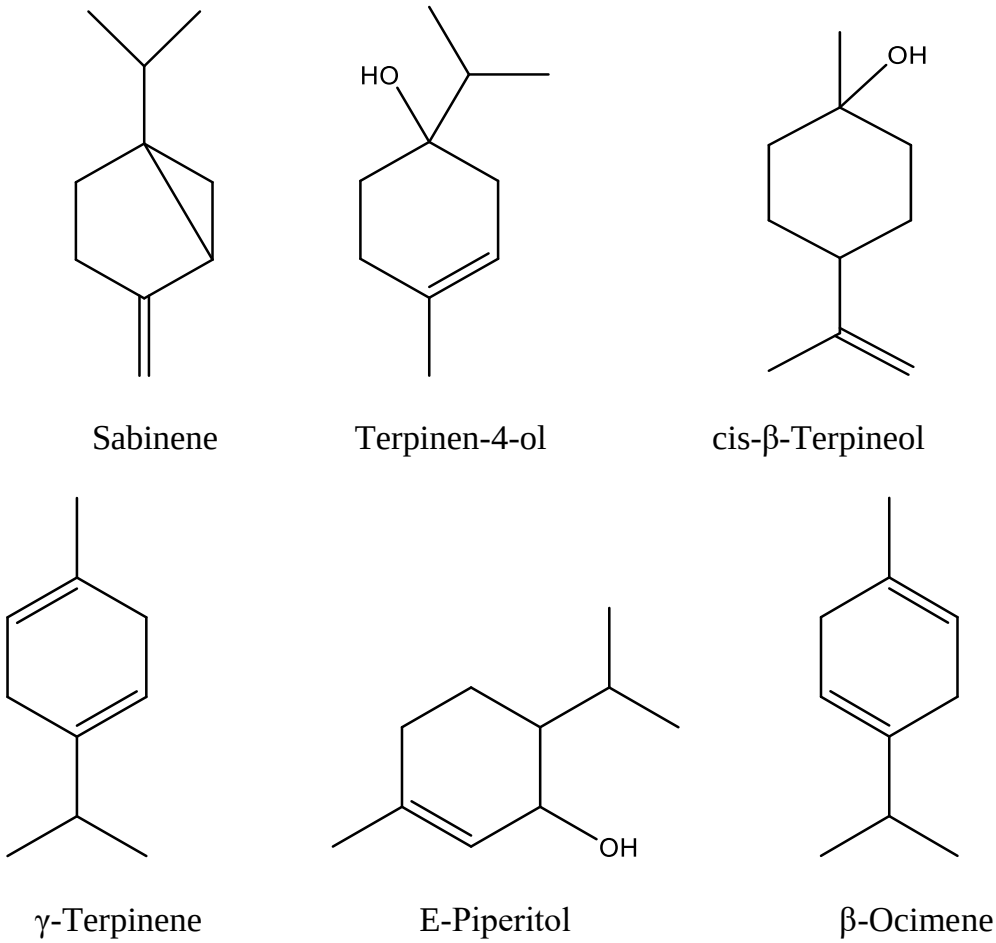
Hình 3.2. Sắc ký đồ GC của mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

Bảng 3.3. Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

STT	Rt (phút)	Tên	Hàm lượng (%)	Độ tương hợp khối phổ
1	6,97	2-Thujene	1,48	912
2	7,15	α-Pinene	0,68	926
3	8,05	**Sabinene**	**37,63**	**955**
4	8,33	β-Myreen	2,24	897
5	8,56	Octanal	0,24	
6	8,58	α-Phellandrene	0,07	883
7	8,76	**α-Terpinene**	**3,62**	**920**
8	8,87	o-Cymene	0,62	928
9	8,94	D-Limonene	0,13	910
10	8,97	β-Phellandrene	0,56	936
11	9,18	**β-Ocimene**	**4,14**	**962**
12	9,34	**γ-Terpinene**	**5,44**	**911**
13	9,51	**Terpineol, cis-β-**	**7,78**	**933**
14	9,67	Isoterpinolene	1,83	929
15	9,83	Linalool	0,31	933
16	9,85	4-Thujanol	0,12	923
17	10,12	Trans-p-menth-2-en-1-ol	1,14	926
18	10,30	Cis-p-menth-4-ol	0,62	902
19	10,70	**Terpinen-4-ol**	**9,26**	**920**
20	10,81	α-Terpineol	2,08	904
21	10,88	Decanal	2,57	917
22	10,90	n-Octyl acetate	3,42	940

23	10,94	**E-piperitol**	**4,36**	**926**
24	11,00	δ-Terpineol	0,16	884
25	11,28	1-Acetoxy-p-menth-4(8)-ene	0,28	938
26	11,43	1-Decanol	0,55	955
27	12,07	α-Cubebene	0,53	935
28	11,22	Geranyl acetate	0,61	945
29	12,30	Ylangene	0,71	909
30	12,38	β-Copacene	0,44	935
31	12,44	n-Decyl acetate	1,34	957
32	12,47	Dodecanal	1,09	956
33	12,65	Caryophyllene	1,21	963
34	12,90	1-Undecanol	0,49	944
35	13,15	β-Cyclogermacrane	0,29	914
36	13,27	Cadina-1(10),4-dinene	0,51	921
37	13,74	Lauryl acetate	1,06	953
38	13,80	Tetradecanal	0,12	914
39	14,90	Tetradecanol acetate	0,26	928
	Tổng		99,99	
	Các monoterpen hydrocacbon		65,60	
	Các monoterpen chứa oxy		18,05	
	Các sesquiterpen hydrocacbon		3,69	
	Các sesquiterpen chứa oxy		0	
	Các hợp chất khác		12,65	

Kết quả bảng 3.3 cho thấy, trong tinh quả hoàng mộc nhiều gai được đặc trưng bởi các monoterpen (83,65%), trong đó các monoterpen hydrocacbon chiếm 65,6,%, các monoterpen chứa oxy chiếm 57,2%, các sesquiterpen chiếm 3,69% và các thành phần khác chiếm 12,65 %. Đã xác định được 39 hợp chất chiếm 99,99% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu lần lượt là sabinene (37,63%), terpinen-4-ol (9,26%), cis-β-terpineol (7,78%), γ-terpinene (5,44%), E-piperitol (4,36%), β-ocimene (4,14%).



Sabinene Terpinen-4-ol cis-β-Terpineol

γ-Terpinene E-Piperitol β-Ocimene

Hình 3.3. Cấu trúc hóa học của một số thành phần chính trong tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai

Tinh dầu quả loài *Z. myriacanthum* đã được Sriwichai T. và cs. (2019) nghiên cứu và công bố chứa 44 hợp chất với thành phần hợp chất chính là L-limonene (~ 60%), trong khi kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả của loài *Z. myriacanthum* thu tại Lâm Đồng cho thấy đã nhận dạng được 39 hợp chất với thành phần có hàm lượng tinh dầu nhiều nhất là sabinene (37,63%). Ngoài ra, so với công bố của Sriwichai T. và cs thì hàm lượng α-pinene của mẫu quả thu tại Lâm Đồng thấp hơn (0,68% < 6,49%), hàm lượng linalool thấp hơn (0,31% < 2,96%), hàm lượng β-myrcene cũng thấp hơn (2,24 < 3,87%). Điều này cho thấy thành phần tinh dầu của cùng một bộ phận trong cùng một

loài nhưng mọc ở các khu vực có điều kiện đất đai, khí hậu khác nhau thì khác nhau. Mặc dù vậy, điểm chung của 2 mẫu tinh dầu là các monoterpen hydrocarbon chiếm ưu thế.

Đây là lần đầu tiên thành phần tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai (Z. *myriacanthum*) được nghiên cứu tại Lâm Đồng nói riêng và Việt Nam nói chung.

Các monoterpen đã được nghiên cứu về tác dụng chống ung thư. Một số trong số chúng đã cho thấy kết quả đầy hứa hẹn trong việc phòng ngừa và điều trị các loại bệnh bạch cầu và ung thư khác nhau, chẳng hạn như ung thư vú, da, tụy và ruột kết ở động vật gặm nhấm (Gould M. N. , 1997).

Thành phần chính của tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai là sabinene có mặt trong nhiều loại tinh dầu như hạt nhục đậu khấu, cây nguyệt quế,… Trong một nghiên cứu năm của Florsha Sela (2015), sự hiện diện của sabinene trong tinh dầu cho thấy tiềm năng chống lại *Streptococcus pneumoniae*, vi khuẩn gây bệnh viêm phổi và *Staphylococcus aureus*, những vi khuẩn gây ra các tình trạng nguy hiểm như viêm màng não và hội chứng sốc độc. Sabinene là một chất chống oxy hóa tự nhiên, ở dạng sabinene hydrate, terpene đã được thử nghiệm về tính hữu ích của nó trong việc bảo quản độ tươi của hạt hướng dương rang. Dựa trên kết quả đáng khích lệ, các nhà nghiên cứu kết luận rằng hợp chất tự nhiên có thể được sử dụng thay cho chất bảo quản tổng hợp. Tác dụng của sabinene trong việc duy trì sự trẻ trung và độ đàn hồi của da giúp làm sáng tỏ khả năng của chất chống oxy hóa mà terpene có thể có (Quiroga P. R. và cs., 2015).

Terpinen-4-ol, một trong những hoạt chất chính của dầu cây trà, bao gồm hỗn hợp của hơn 100 hợp chất khác nhau, và được tìm thấy trong nhiều loại thực vật thơm (cam, quýt, origanum, cây chanh New Zealand, hạt tiêu đen Nhật Bản) (Jorge A Pino và cs., 2003). Theo Wu C. S. và cs. (2012), terpinen-4-ol đã được chứng minh là tạo ra phản ứng độc tế bào phụ thuộc liều vào các tế bào ung thư phổi không phải tế bào nhỏ ở người, có lẽ thông qua sự tham gia của con đường apoptosis ty lạp thể.

Shapira S. và cs. (2016), đã viết terpinen-4-ol tăng cường đáng kể tác dụng của một số tác nhân hóa trị và sinh học. Cơ chế phân tử có thể có cho hoạt động của nó liên quan đến việc gây chết tế bào khiến hợp chất này trở thành một loại thuốc chống ung thư tiềm năng và kết hợp trong điều trị nhiều bệnh ác tính. Terpinen-4-ol phục hồi hoạt động của cetuximab trong bệnh ung thư với gen KRAS đột biến. Bicas J. L. và cs. (2011) đã tìm

thấy kết quả đáng khích lệ cho các nghiên cứu trong tương lai về khả năng α-terpineol chống lại một số loại ung thư, đặc biệt là ung thư vú và bệnh bạch cầu tủy mãn tính.

Rudbäck J. và cs. (2012), α-terpinene được sử dụng làm hợp chất hương liệu và có mặt trong các loại tinh dầu, là một chất chống oxy hóa. Kết quả nghiên cứu của J. L. Bicas và cs. (2011), chỉ ra rằng α-terpineol có tác dụng chống oxy hóa mạnh.

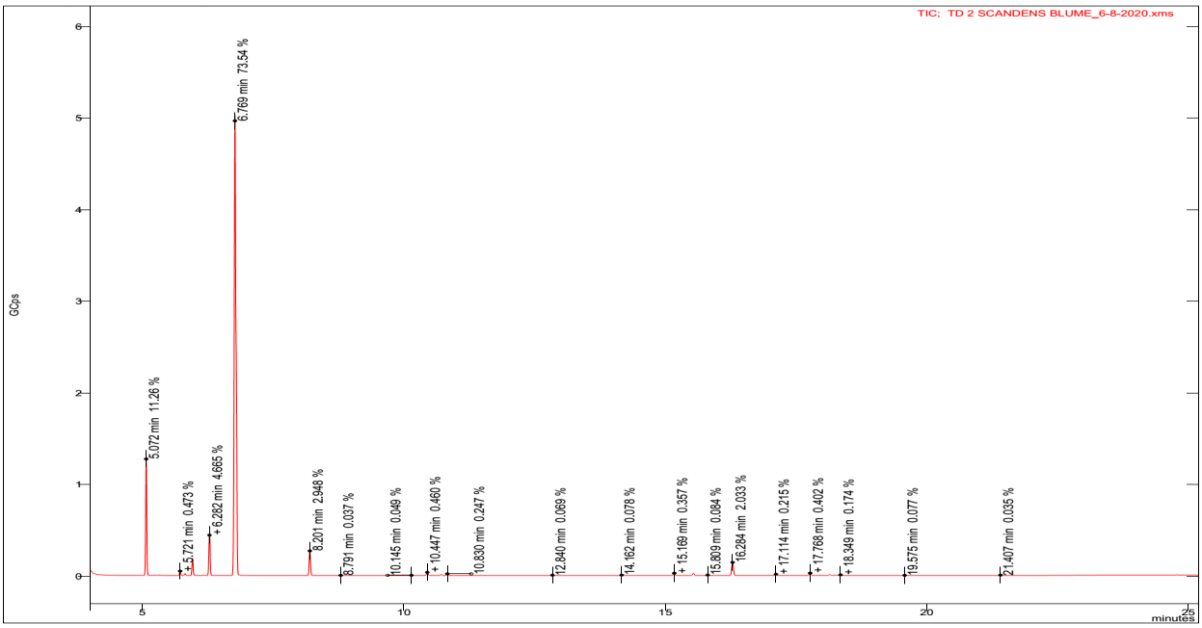
Ngoài ra, theo Loughlin R. (2008), terpinen-4-ol còn là một chất kháng khuẩn mạnh. Nghiên cứu của F. F. d. B. và cs. (2015), γ-terpenene tạo ra tác dụng chống nhiễm trùng trong các mô hình hấp thụ hóa học thông qua sự tham gia của hệ thống cholinergic và opioid.

3.4 Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc leo

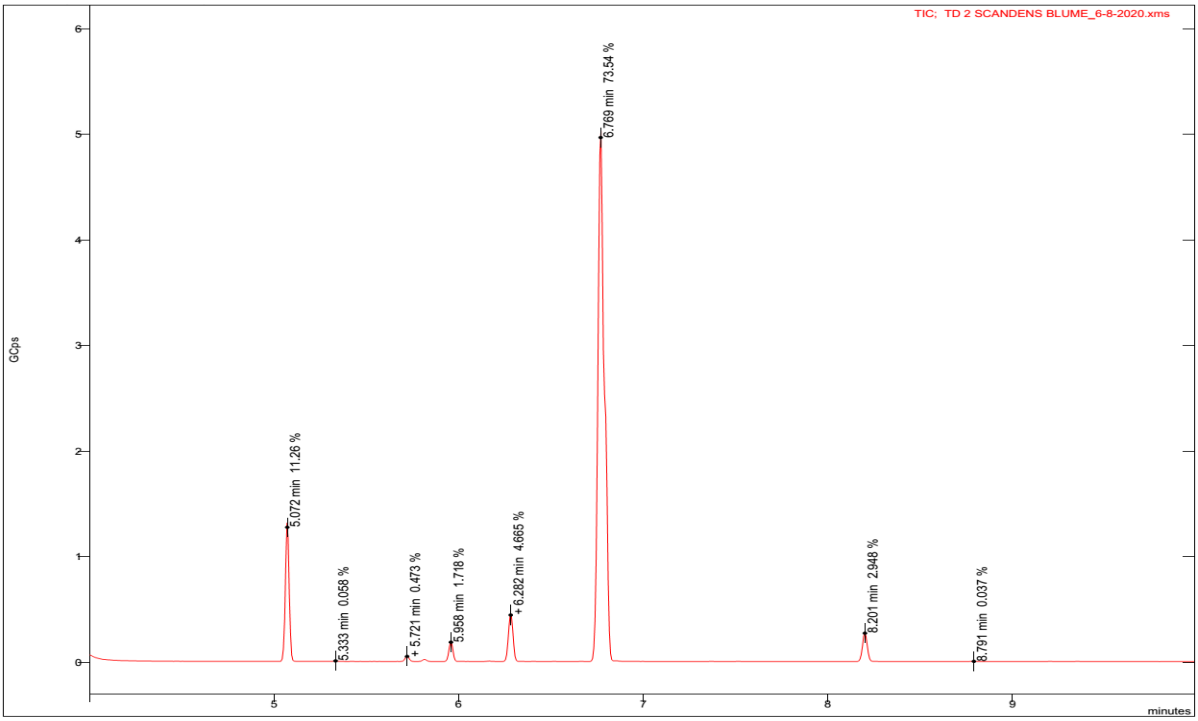
Sắc ký đồ GC của mẫu tinh dầu quả hoàng mộc leo được trình bày ở Hình 3.4. Giản đồ sắc ký ở các thời gian 0-10 phút, 10-15 phút, 15-25 phút được trình bày ở Hình 3.5, Hình 3.6 và Hình 3.7.

Phổ khối của các pic chất và độ tương hợp khối phổ so với thư viện khối phổ NIST được trình bày trong Phụ lục 2.

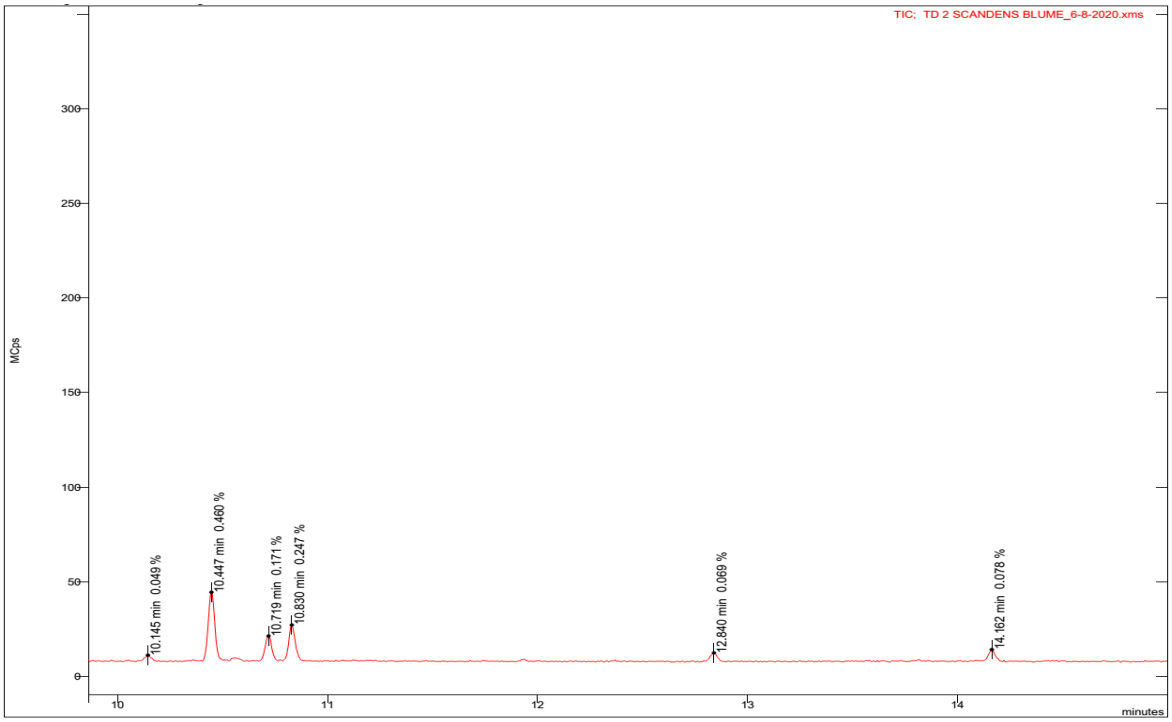
Kết quả phân tích thành phần các chất có trong tinh dầu dựa trên độ tương hợp khối phổ với thư viện phổ NIST được trình bày trong Bảng 3.3.



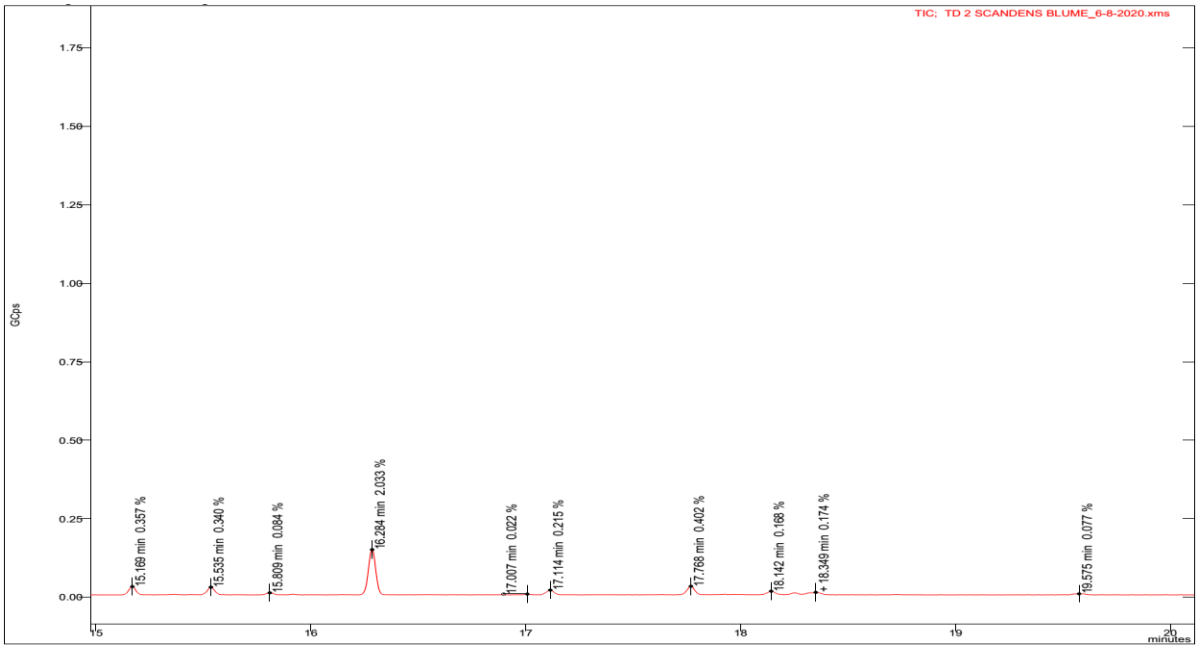
Hình 3.4. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo



Hình 3.5. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo 1



Hình 3.6. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo 2



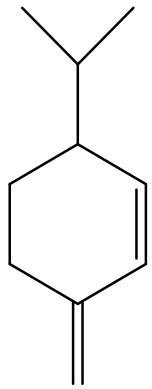
Hình 3.7. Sắc ký đồ GC của tinh dầu quả hoàng mộc leo 3

Bảng 3.3. Kết quả phân tích thành phần tinh dầu quả hoàng mộc leo

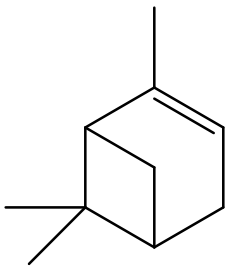
TT	RT	Tên chất	Hàm lượng (%)	Mass	Độ tương hợp khối phổ
1	5,072	**α-Pinene**	**11,26**	136	953
2	5,333	Camphene	0,06	136	833
3	5,721	Sabinene	0,47	136	920
4	5,815	β -Pinene	0,20	136	892
5	5,958	β-Myrcene	1,18	136	928
6	6,163	Octanal	0,05	128	818
7	6,282	**α-Phellandrene**	**4,66**	136	929
8	6,769	**D-Limonene**	**73,54**	136	942
9	8,201	**Linalool**	**2,95**	154	936
10	8,791	cis-2-Menthenol	0,04	154	727
11	10,145	Terpinen-4-ol	0,05	154	699
12	10,447	Terpineol	0,46	154	908
13	10,719	Decanal	0,17	156	851
14	10,830	Octyl acetate	0,28	172	859
15	12,840	Isobornyl formate	0,07	182	783
16	14,162	δ-Elemene	0,08	204	834

17	15,169	2,6-dimethyl-2,6-octadien-8-yl acetate	0,36	196	861
18	15,535	β-Elemene	0,34	204	860
19	15,809	Dodecanal	0,08	184	768
20	16,284	**Caryophyllene**	**2,03**	204	912
21	17,007	β-Farnesene	0,02	204	695
22	17,114	Humulene	0,22	204	900
23	17,768	D-Germacrene	0,40	204	895
24	18,142	Bicyclogermacrene	0,17	204	828
25	18,349	α-Selinene	0,17	204	796
26	19,575	Nerolidol	0,08	222	734
27	21,407	2,5-Furandione, 3-dodecenyl-	0,04	266	660
		Tổng	99,39		
		Các monoterpen hydrocacbon	91,37		
		Các monoterpen chứa oxy	3,50		
		Các sesquiterpen hydrocacbon	3,43		
		Các sesquiterpen chứa oxy	0,08		
		Các hợp chất khác	1,01		

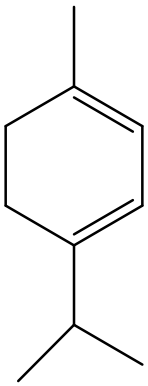
Kết quả bảng 3.4 cho thấy, trong tinh quả hoàng mộc leo được đặc trưng bởi các monoterpen (94,87%), trong đó các monoterpen hydrocacbon chiếm 91,37,%, các monoterpen chứa oxy chiếm 3,5%, các sesquiterpen chiếm 3,43% và các thành phần khác chiếm 1.01 %. Đã nhận dạng được 27 hợp chất chiếm 99,39% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính lần lượt là D-limonene (73,54%), α-pinene (11,26%), α-phellandrene (4,66%), linalool (2,95%), caryophyllene (2,03%)



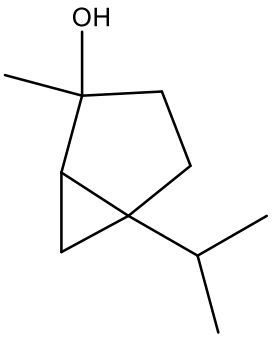
D-Limonene



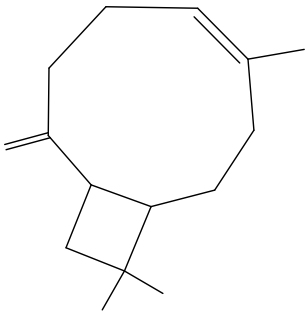
α-Pinene



α-Phellandrene



Linalool



Caryophyllene

Hình 3.8. Cấu trúc hóa học của một số thành phần chính trong tinh dầu quả hoàng mộc leo

Cho đến thời điểm này, theo tìm hiểu tài liệu, chúng tôi chưa thấy có công bố nào liên quan đến tinh dầu quả loài *Z. scandens* ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Thành phần chính của tinh dầu quả hoàng mộc leo là D-limonene có mặt trong nhiều loại tinh dầu như tinh dầu của vỏ cam, chanh, quýt (90%), tinh dầu thìa là (40%), quả hồ tiêu (22%).

Theo Sun J. (2007), D-limonene được liệt kê trong Bộ quy tắc liên bang thường được công nhận là an toàn cho một chất tạo hương vị và có thể được tìm thấy trong các mặt hàng thực phẩm phổ biến như nước ép trái cây, nước ngọt, đồ nướng, kem và bánh

pudding. D-limonene được sử dụng lâm sàng để hòa tan sỏi mật chứa cholesterol. Do tác dụng trung hòa axit dạ dày và hỗ trợ nhu động bình thường, nó cũng đã được sử dụng để làm giảm chứng ợ nóng và trào ngược dạ dày thực quản. D-limonene có hoạt tính chống lại nhiều loại ung thư. Bằng chứng từ một thử nghiệm lâm sàng giai đoạn I đã chứng minh D-limonene đáp ứng một phần ở bệnh nhân ung thư vú và bệnh ổn định trong hơn sáu tháng ở ba bệnh nhân ung thư đại trực tràng.

D-Limonene có tác dụng bảo vệ thần kinh đối với tổn thương tế bào PC12 do corticosterone gây ra bằng cách kích hoạt đường dẫn tín hiệu AMPKα, và do đó ức chế các loại oxy hoạt động và các yếu tố gây viêm. Những dữ liệu này cho thấy rằng D-limonene có thể bảo vệ chống lại cái chết nơ-ron thần kinh để cải thiện các triệu chứng trầm cảm (Tang X. P. và cs., 2019). Khoshnazar M. và cs. (2020) đã kết luận rằng α-pinene có tác dụng bảo vệ thần kinh trong đột quỵ thiếu máu cục bộ thông qua việc làm suy yếu hệ thần kinh và ức chế apoptosis.

Theo Fidyt K. và cs. (2016), β-caryophyllene có hoạt tính chống ung thư đáng kể, ảnh hưởng đến sự tăng trưởng và tăng sinh của nhiều tế bào ung thư.

Linalool có đặc tính chống viêm, chống ung thư, chống tăng lipid máu, kháng khuẩn, chống nhiễm trùng, giảm đau, giải lo âu, chống trầm cảm và bảo vệ thần kinh (Pereira I.và cs., 2018).

3.5 Kết quả phân tích khả năng gây độc tế bào của tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai trên các dòng ung thư

Bảng 3.4. Khả năng gây độc tế bào của tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai trên các dòng tế bào ung thư

Nồng độ (µg/mL)	% Ức chế			
	M2Q		Ellipticine	
	A549	MCF-7	A549	MCF7
100	94,60	81,54	100,26	92,61
20	29,23	20,60	82,82	79,58
4	3,00	0,49	50,08	48,52
0,8	-2,68	-0,56	26,35	25,97
IC_{50}	**41,17±4,30**	**56,17±2,37**	**0,35±0,03**	**0,39±0,05**

Ghi chú: Ellipticine thử nghiệm ở các nồng độ 10-2-0,4-0,08 µg/ml

Kết quả trên cho thấy mẫu nghiên cứu đã thể hiện hoạt tính gây độc các dòng tế bào ung thư thử nghiệm với giá trị IC_{50} từ 41,17 -56,17µg/mL. Chất đối chứng dương Ellipticine hoạt động ổn định trong thí nghiệm.

Tác dụng chống ung thư có được có thể là nhờ các monoterpene có trong tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai như là sabinene, terpinen-4-ol, α-terpineol, …

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Qua quá trình tìm hiểu nghiên cứu và tiến hành thực nghiệm chưng cất tinh dầu và xác định thành phần một số loài tinh dầu thuộc chi Sẻn (*Zanthoxylum*), nhóm nghiên cứu rút ra một số kết luận sau :

- Hàm lượng tinh dầu có trong lá của mẫu xuyên tiêu (*Z. nitidum*), muồng truổng (*Z. avicennae*), hoàng mộc leo *(Z. scandens*), cây sẻn *(Z. acanthopodium)* rất thấp không thể thu được tinh dầu bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước.

- Hàm lượng tinh dầu có trong mẫu quả khá cao: trong quả khô hoàng mộc nhiều gai (*Z. myriacanthum)* là 19,75%, trong quả tươi hoàng mộc leo *(Z. scandens)* là 0,94%.

- Tinh dầu quả khô hoàng mộc nhiều gai có chứa 39 hợp chất, trong đó thành phần chính của tinh dầu là: Sabinene (37,63%), terpinen-4-ol (9,26%), cis-β-terpineol (7,78%), δ-terpinene (5,44%), E-piperitol (4,36%), o-cymene (0,62%), linalool (0,31%), D-limonene (0,13%).

- Tinh dầu quả tươi hoàng mộc leo có chứa 27 hợp chất, trong đó thành phần chính của tinh dầu là: D-limonene (73,54%), α-pinene (11,26%), α-phellandrene (4,665%), linalool (2,948%).

- Mẫu tinh dầu quả hoàng mộc nhiều gai đã thể hiện hoạt tính gây độc tế bào trên các dòng tế bào ung thư A549 và MCF-7 thử nghiệm với giá trị IC_{50} tương ứng 41,17 và 56,17µg/mL.

2. Kiến nghị

Trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu, điều kiện thiết bị và thời gian còn hạn chế nên chúng tôi chưa giải quyết triệt để một số vấn đề liên quan đến tinh dầu chi Sẻn *(Zanthoxylum)*. Chúng tôi đề xuất các hướng nghiên cứu tiếp theo như sau:

- Tiếp tục nghiên cứu phương pháp điều chế tinh dầu hiệu quả hơn để thực hiện cất tinh dầu những mẫu có hàm lượng thấp.

- Tiếp tục thu thập mẫu lá và quả các loài thuộc chi Sẻn mọc tự nhiên tại Lâm Đồng để làm nghiên cứu thành phần tinh dầu.

- Tinh dầu sau khi điều chế sẽ được mang thử nghiệm một số hoạt tính khác như kháng nấm, kháng viêm, chống oxi hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Điệp, T. T. (2015). *Giáo trình hóa học tinh dầu và hương liệu.* Khoa Hóa học - Đại học Đà Lạt.

2. Duy, N.Đ. (2018). *Nghiên cứu một số thành phần Alkaloid của cây xuyên tiêu (Zanhtoxylum nitidum) mọc ở Việt Nam*. Luận văn Thạc sĩ Kỹ thuật.

3. Hà, B. T. (2012). *Nghiên cứu phân loại họ Cam (Rutaceae) ở Việt Nam.* Luận án Tiến sỹ Sinh học.

4. Hạc, L. V., Thu, T. T., Thắng, T. Đ., Dũng, N. X. (2018). *Tách và xác định cấu trúc của một số hợp chất từ rễ cây Muồng truồng (Zanthoxylum avicennae) ở Hà Tĩnh*. Hội nghị khoa học và công nghệ hóa học hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, 351-354.

5. Hòa, Đ. T. (2013). *Nghiên cứu ngồn gốc thực vật, thành phần hóa học vị thuốc hoàng lực thu hái tại Bắc Giang.* Trường Đại học Dược Hà Nội: Luận văn Thạc sỹ Dược học.

6. Trung, H. V. (2018). *Nghiên cứu đa dạng loài và thành phần hóa học tinh dầu của một số loài trong các chi: Hồng bì (Clausena), Ba chạc (Euodia), Cơm rượu (Glycosmis), Muồng truổng (Zanthoxylum) thuộc họ Cam (Rutaceae) ở Nghệ An*. Luận án tiến sĩ Sinh học.

7. Hường, N. T. & cs (2008). *Nghiên cứu các hợp chất flavonoit và lignan từ cây muồng truổng (Zanthoxylum avicennae) ở Việt Nam*. Hội nghị khoa học và công nghệ Hóa dược toàn quốc lần thứ nhất, 275-280.

8. Khamn, A. S. (2007). *Nghiên cứu về đặc điểm thực vật và thành phần hóa học của một số loài xuyên tiêu ở tỉnh Hua Phăn nước CHDCND Lào.* Trường Đại học Dược Hà Nội: Khóa luận tốt nghiệp.

9. Lương, N. X. (2008). *Nghiên cứu thành phần hóa học cây giền láng (Xylopia pollanei), cây sẻn gai (Zanthoxylum alatum), cây muồng truổng (Zanthoxylum avicennae), cây ba chạc (Evodia) ở Việt Nam.* Thư viện quốc gia Việt Nam: Luận án Tiến sĩ Hóa Học.

10. Lương, N. X., Thắng, T. Đ., Hạc, V. H., & Dũng, N. X. (2008). Nghiên cứu các hợp chất Coumarin từ cây muồng truổng *(Zanthoxylum avicennae)* ở Việt Nam. *Tạp chí dược liệu,*13(6), 266-271.

11. Thái, H. T., Hưng, N. Q., & Hợi. T. M. (2004). Thành phần hóa học của tinh dầu chiết từ quả sẻn hôi (Z. rhetsa) ở Việt Nam. *Tạp chí dược học,* 10,12-13.

12. Thắng, T. Đ. (2016). *Giáo trình hợp chất thiên nhiên.* NXB Đại học Vinh.

13. Thủy, T. T., & cs (1999). Xác định được thành phần alkaloids có trong tinh dầu cây muồng truồng. *Phytochemistry*, 50, 903.

14. Trung, H. D., Ban, P. H., Hợi, T. M., & Sơn, H. T. (2015). *Đa dạng chi Ba chạc và chi Muồng truồng ở Nghệ An.* Kỷ yếu hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và Tài nguyên sinh vật lần thứ 6, 943-947.

15. Alley, M. C., Scudiero, D. A., Monks, A,, Hursey, M.L., Czerwinski, M. J., Fine, D. L,. Abbott, B. J., Mayo, J. G., Shoemaker, R. H., Boyd, M. R. (1988). Feasibility of drug screening with panels of human tumor cell lines using a microculture tetrazolium assay. *Cancer research*, 48(3), 589-601.

16. Bhattacharya, S., & Zaman, K. (2009). Essential oil composition of fruits and leaves of *Zanthoxylum nitidum* grown in upper Assam region of India. *Pharmacognosy Research*, 1(3), 145-151.

17. Bubpawan, P., Boonphong, P., Sriwattanawarunyoo, C., Udeye,V. (2015). Characterization of the essential oil and fatty oil from makhwaen fruit (*Zanthoxylum rhetsa*). NU. *International Journal of Science*, 12(1), 1-10.

18. Cheng, E., & et al,. (1990). Studies on essential oil from *Zanthoxylum avicennae* and its antimildew activities. *ZhiWu Xuebao*, 32(1), 49.

19. Fernanda, B. S., Nara, O. S., Renata C. P., Marcelo, A. V., Carlos, R. F., Roberto, C. C. M., Patricia, S. (2017). Chemical Composition and In Vitro Cytotoxic and Antimicrobial Activities of the Essential Oil from Leaves of *Zanthoxylum monogynum* St. Hill (Rutaceae). *Medicines (Basel).* 2017 May 19;4(2). pii: E31. doi: 10.3390/medicines4020031.

20. Fidyt, K., Fiedorowicz, A., Leon Strządała, L., Szumny, A. (2016). β-caryophyllene and β-caryophyllene oxide-natural compounds of anticancer and analgesic properties. *Cancer Med*, 5(10), 3007-3017. doi: 10.1002/cam4.816.

21. Fosberg, R. F. (1958). *Zanthoxylum* and *Thylax*. *Taxon: Wiley lirbrary*, 7, 4.

22. Gould, M. N. (1997). Cancer chemoprevention and therapy by monoterpenes. *Environ Health Perspect*, 4, 977–979

23. Hughes JP, Rees S, Kalindjian SB, Philpott KL (2011) Principles of early drug discovery. *British journal of pharmacology*, 162(6), 1239-1249.

24. J L Bicas, J. L., I A Neri-Numa, I. A., A L T G Ruiz, A. L. T. G., J E De Carvalho, J. E. D., G M Pastore, G. M. (2011). Evaluation of the antioxidant and antiproliferative

potential of bioflavors. *Food Chem Toxicol*, 49(7), 1610-5. doi: 10.1016/j.fct.2011.04.012.

25. Julistiono , H., Lestari, F. G., Iryanto , G., Lotulung, P. D. (2018). Antimycobacterial activity of fruit of *Zanthoxylum acanthopodium* DC against *Mycobacterium smegmatis. Avicenna J Phytomed*, 8(5), 432-438.

26. Lin, L., Han , W., Ge, W., Yuan, K. (2014). Chemical composition of the volatile oil from Zanthoxylum avicennae and antimicrobial activities and cytotoxicity. *Pharmacogn Mag*, 10(1), 164-70. doi: 10.4103/0973-1296.127369.

27. Liu, C. X., Liu, Y.Q., Zhou, L., Liu, R. Q., & Liu, L. Z. (2012). Chemical composition of *Zanthoxylum avicennae* essential oil and its larvicidal activity on *Aedes albopictus* Skuse. *Tropical Journal of Pharmaceutical*, 13(3), 399-404.

28. Loughlin, R., Gilmore, B.F., McCarron, P.A., Tunney, M.M. (2008). Comparison of the cidal activity of tea tree oil and terpinen-4-ol against clinical bacterial skin isolates and human fibroblast cells. *Lett Appl Microbiol*, 46, 428–433.

29. Monks A, Scudiero D, Skehan P, Shoemaker R, Paull K, Vistica D, Hose C, Langley J, Cronise P, Vaigro-Wolff A, Gray-Goodrich M (1991) Feasibility of a high-flux anticancer drug screen using a diverse panel of cultured human tumor cell lines. *Journal of the National Cancer Institute*, 83(11),757-766.

30. Negi, J. S., Bhandari, V. K., Singh, P., & Sundriyal, R. C. (2011). Chemical constituents and biologi activities of the genus *Zanthoxylum*: A rieview. *African Journal of pure and applied chemistry*, 5(12), 421-416.

31. Nirmala, P., Pramod, K. J., Pankaj, P. R., & Sangeeta, R. (2019). *Zanthoxylum armatum*: Current knowledge, gaps and opportunities in Nepal. *Ethnopharmacol*, 326-341.

32. Passos, F. F. D. B., Lopes, E. M., Araújo, J. M., Sousa, D. P., Veras, L. M. C., Leite, J. P. S. A., Almeida, F. R. C. (2015). Involvement of Cholinergic and Opioid System in γ-Terpinene-Mediated Antinociception. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2015:829414. doi: 10.1155/2015/829414.

33. Pereira , I. Severino, P. Santos , A. C., Silva , A. M., Souto, E. M. (2018). Linalool bioactive properties and potential applicability in drug delivery systems. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 171,566-578. doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.08.001.

34. Pino, J. A., Marbot, R., Fuentes, V. (2003). Characterization of Volatiles in Bullock's Heart (*Annona reticulata L*.) Fruit Cultivars from Cuba. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3836–3839.

35. Quiroga, P. R., Asensio, C. M., Nepote, V. (2015). Antioxidant effects of the monoterpenes carvacrol, thymol and sabinene hydrate on chemical and sensory stability of roasted sunflower seeds. *J Sci Food Agric*, 95(3), 471-9. doi: 10.1002/jsfa.6744.

36. Rakić, T., Sinžar-sekulić, J., Fili, B., Stevanović1, B., & Tan, K. (2009). Ecophysiological and anatomical characteristics of the subtropical shrub *Zanthoxylum acanthopodium* (Rutaceae) in conditions of a temperate continental climate (serbia). *Archives of Biological Sciences,* 61 (2), 249-260.

37. Rana, V. S., & Blazquez, M. A. (2008). Terpenoid constituents of *Zanthoxylum acanthopodium*. *Journal of Essential Oil Research,* 20(6), 515-516.

38. Rudbäck, J., Bergström, M. A., Börje, A., Nilsson, U., Karlberg, A. T. (2012). α-Terpinene, an antioxidant in tea tree oil, autoxidizes rapidly to skin allergens on air exposure. *Chem Res Toxicol,* (3), 713-21. doi: 10.1021/tx200486f.

39. Shapira, S., Pleban, S., Kazanov, D., Tirosh, P., Arber, N. (2016). Terpinen-4-ol: A Novel and Promising Therapeutic Agent for Human Gastrointestinal Cancers. *PLoS One*, 11(6), e0156540. doi: 10.1371/journal.pone.0156540.

40. Shoemaker RH, Scudiero DA, Melillo G, Currens MJ, Monks AP, Rabow AA, Covell DG, Sausville EA (2002) Application of high-throughput, molecular-targeted screening to anticancer drug discovery. *Current topics in medicinal chemistry*, 2(3), 229-246.

41. Skehan P, Storeng R, Scudiero D, Monks A, McMahon J, Vistica D, Warren JT, Bokesch H, Kenney S, Boyd MR (1990) New colorimetric cytotoxic assay for anticancer-drug screening. *Journal of the National Cancer Institute*, 82(13), 1107-1112.

42. Sriwichai, T., Junmahasathien, T., Potapohn, N., & Sommano, R. S. (2019). Evaluation of the optimum harvesting maturity of makhwaen fruit for the perfumery industry. *Agriculture*, 9, 78.

43. Sun, J. (2007). D-Limonene: safety and clinical applications. *Altern Med Rev*, 12(3), 259-64.

44. Tang, X. P., Guo, X. H., Geng, J., Weng, L. J. (2019). d-Limonene protects PC12 cells against corticosterone-induced neurotoxicity by activating the AMPK pathway.

Environ Toxicol Pharmacol, 70, 103192. doi: 10.1016/j.etap.2019.05.001.

45. Wu, C. S., Chen, Y. J., Chen, J. J., Shieh, J. J., Huang, C. H., Lin, P. S., & et al. (2012). Terpinen-4-ol Induces Apoptosis in Human Nonsmall Cell Lung Cancer In Vitro and In Vivo. *Evid Based Complement Alternat Med*, 818261.

46. Virendra, S. R., Blazquez, M. A. (2008). Terpenoid Constituents of *Zanthoxylum acanthopodium* DC. Leaves. *Journal of Essential Oil Research*, 20(6), 515-516.

47. Wan, H. C., Hu, D. Y., Liu, H. C. (2005). Clinical observation of toothpaste containing *Zanthoxylum nitidum* extract on dental plaque and gingivitis. *Zhongguo Zhong Xi Yi Jie He Za Zhi*, 25, 1024-1026.

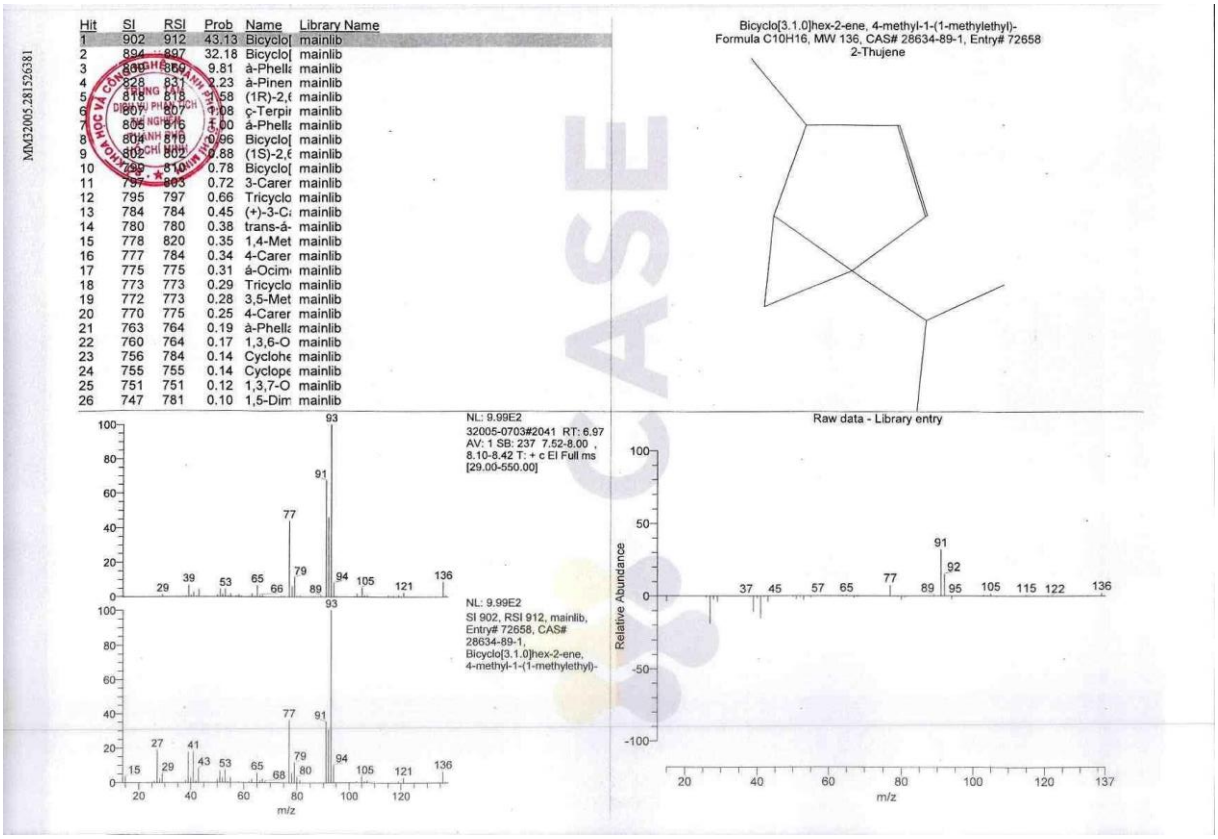
48. Wang ,C., Zhang, W., You C., Guo, S., Geng, Z., Fan, L., Du, S., Deng, Z., Wang, Y. (2015). Insecticidal constituents of essential oil derived from *Zanthoxylum armatum* against two stored-product insects. *J. Oleo Sci.*, 64, 861–868.

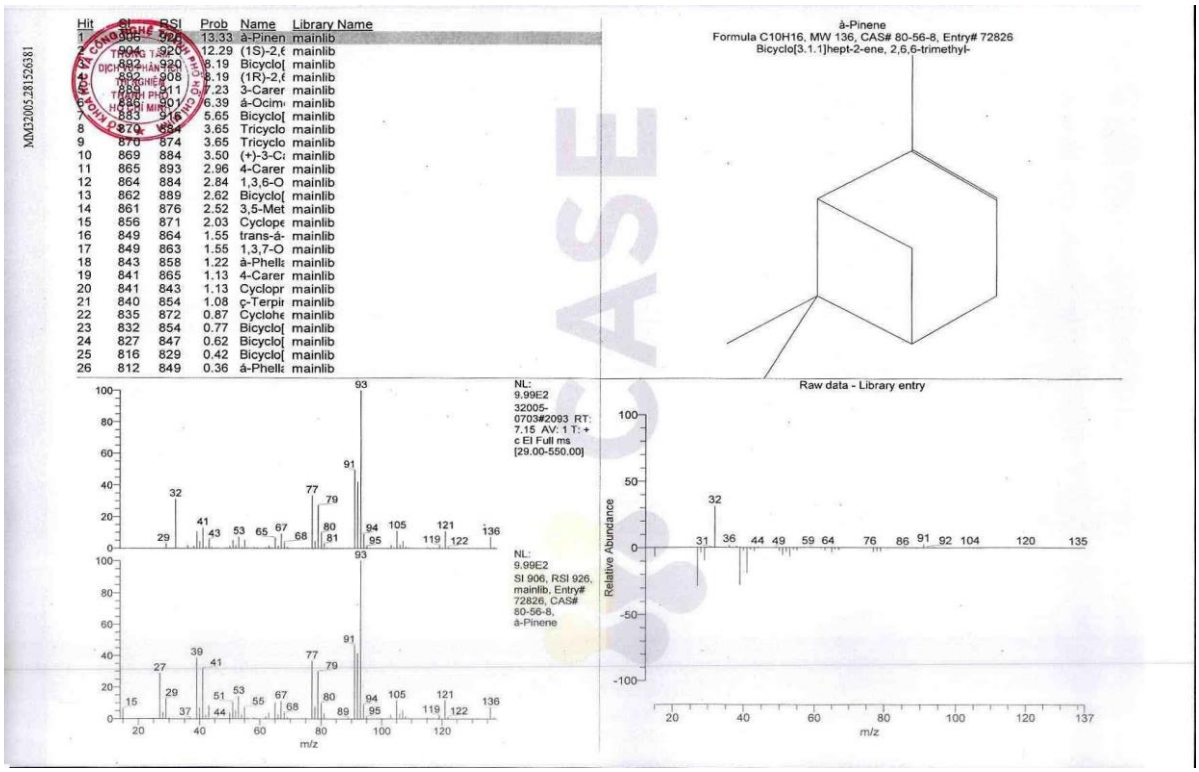
49. Wenshu, & Zhu, Z. (1990). Study on the chemical constituents of leidang (from *Zanthoxylum avicennae*). *Zongcaoyao*, 23(3), 49.

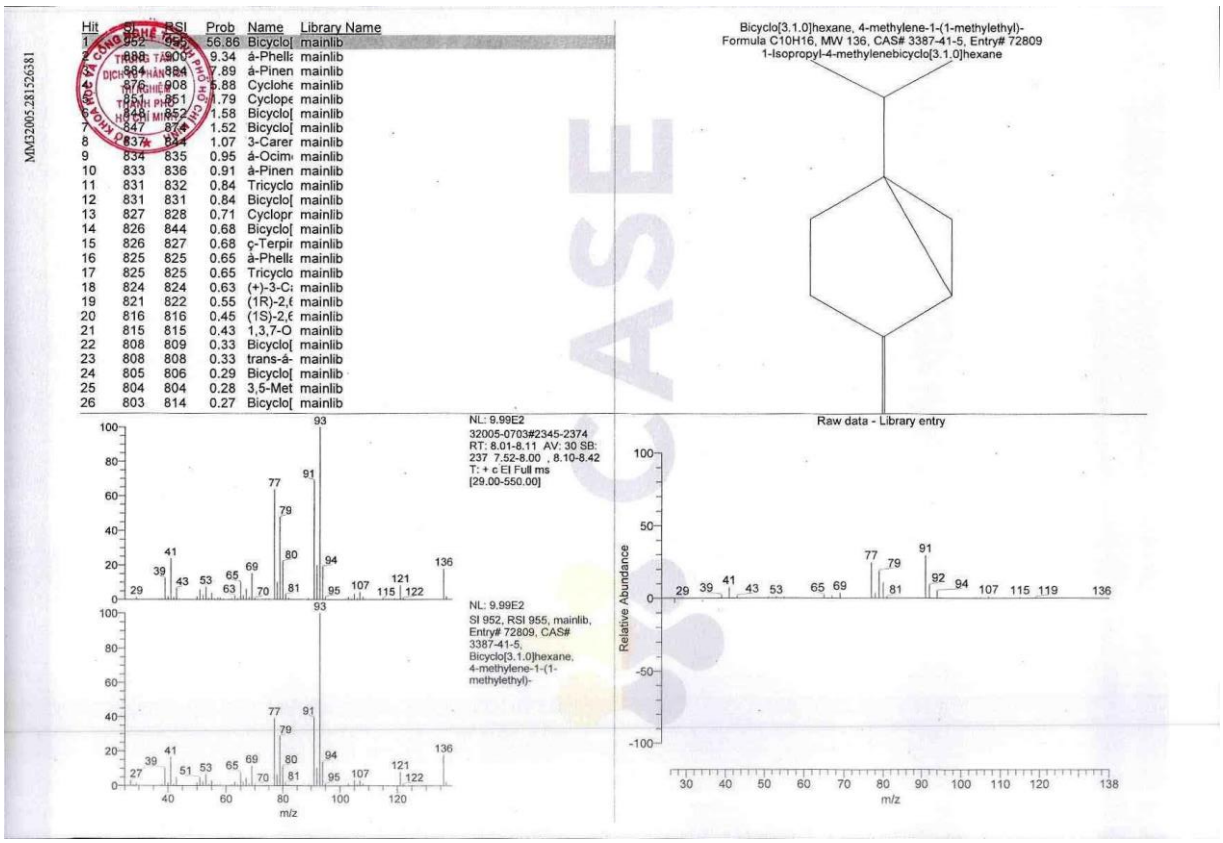
50. Wongkattiya, N., Akekawatchai, C., Sangugunsemsri, P., Fraser, I. H., Pratoomsoot, C., & Sanguansermsri, D. (2014). Chemical compositions and biological properties of essential oils from *Zanthoxylum rhetsa* and *Zanthoxylum limonella* Alston. *Afr J Tradit Complement Altern Med*, 15 (2), 12-18.

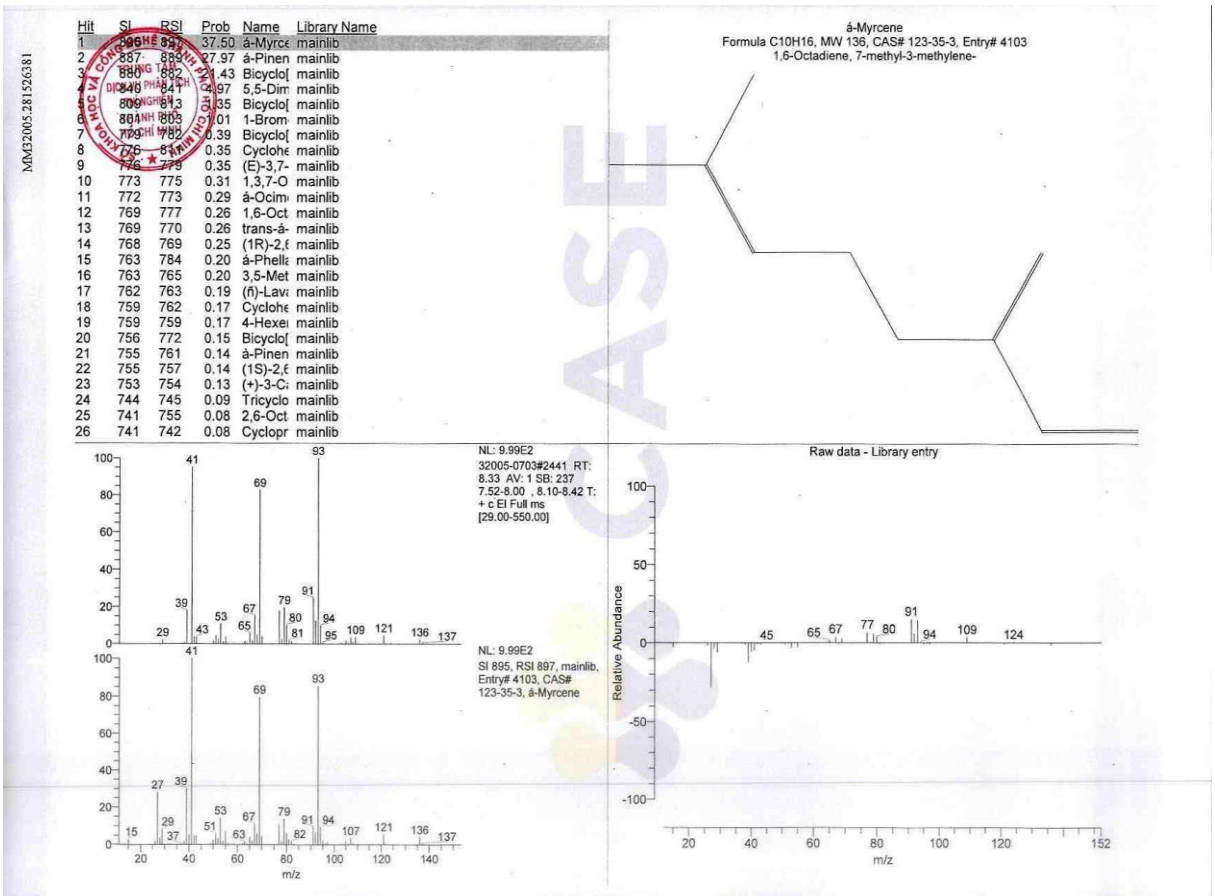
51. Zhang, D. S., Zhong, Q. X., Song, X. M., & Zhang, Q. Y. (2012). Chemical components, antimicrobial and antitumor activities of essential oil from leaves of *Zanthoxylum avicennae*. *J Chin Med*, 34, 1263-1267.

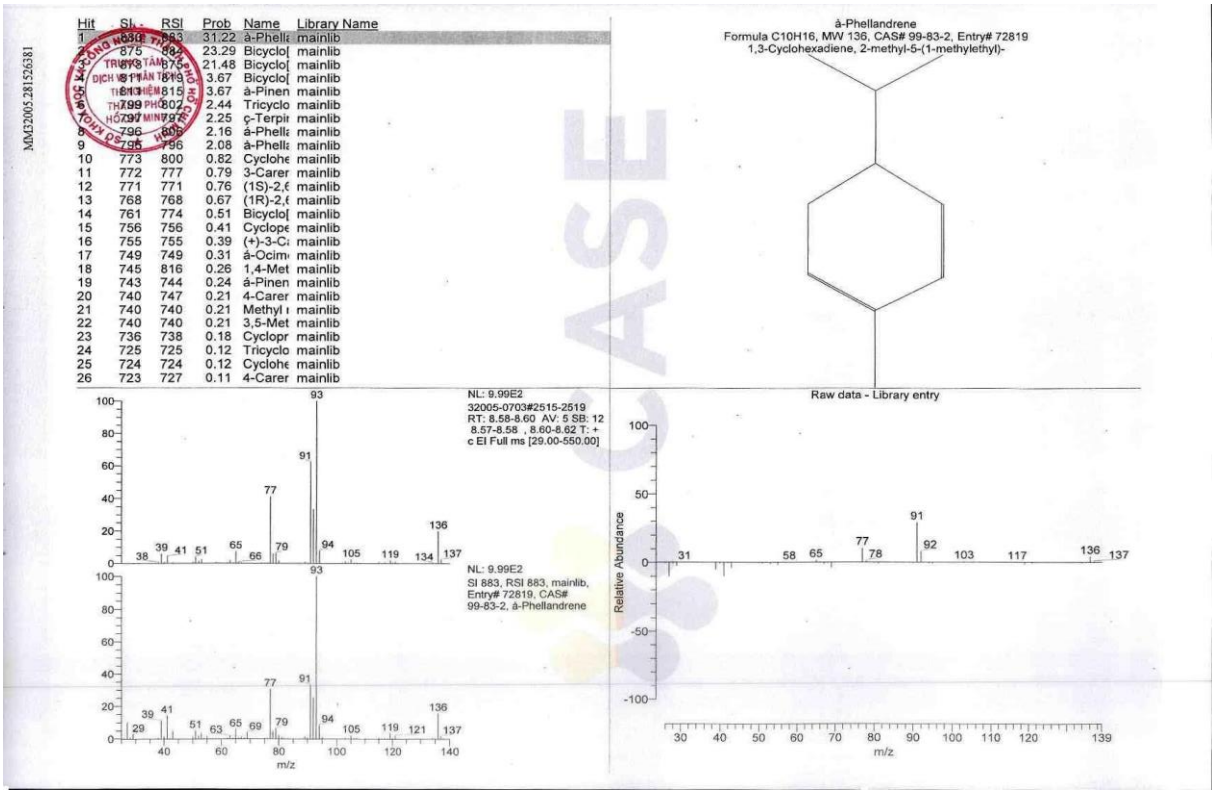
PHỤ LỤC 1. PHỔ KHỐI CỦA CÁC THÀNH PHẦN TRONG TINH DẦU QUẢ HOÀNG MỘC NHIỀU GAI



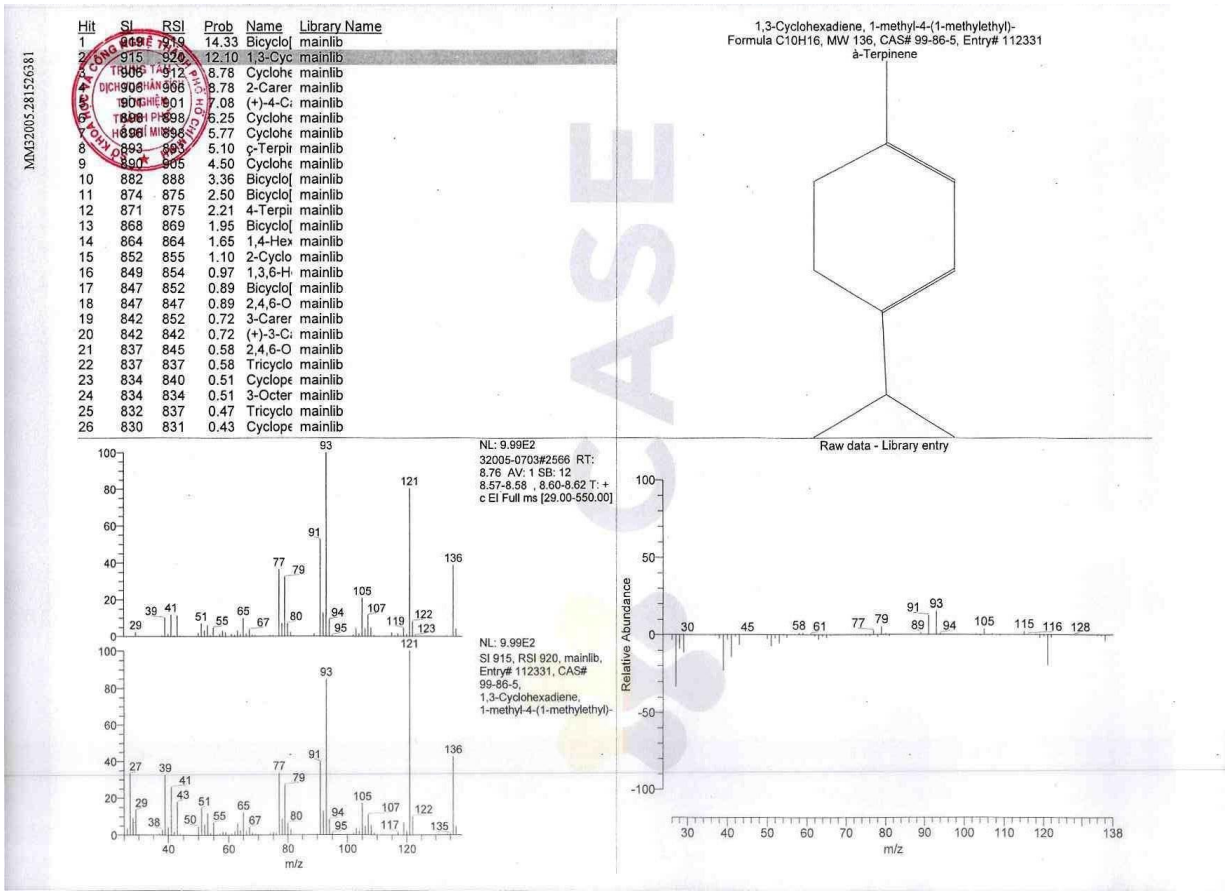



MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 952 955 56.86 Bicyclo[mainlib
2 888 900 9.34 á-Phella mainlib
3 884 884 7.89 á-Pinen mainlib
4 876 908 5.88 Cyclohe mainlib
5 851 851 4.79 Cyclope mainlib
6 848 852 1.58 Bicyclo[mainlib
7 847 874 1.52 Bicyclo[mainlib
8 837 844 1.07 3-Caren mainlib
9 834 835 0.95 á-Ocim mainlib
10 833 836 0.91 à-Pinen mainlib
11 831 832 0.84 Tricyclo mainlib
12 831 831 0.84 Bicyclo[mainlib
13 827 828 0.71 Cyclopr mainlib
14 826 844 0.68 Bicyclo[mainlib
15 826 827 0.68 ç-Terpir mainlib
16 825 825 0.65 à-Phella mainlib
17 825 825 0.65 Tricyclo mainlib
18 824 824 0.63 (+)-3-C mainlib
19 821 822 0.55 (1R)-2,6 mainlib
20 816 816 0.45 (1S)-2,6 mainlib
21 815 815 0.43 1,3,7-O mainlib
22 808 809 0.33 Bicyclo[mainlib
23 808 808 0.33 trans-á- mainlib
24 805 806 0.29 Bicyclo[mainlib
25 804 804 0.28 3,5-Met mainlib
26 803 814 0.27 Bicyclo[mainlib
Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-
Formula C10H16, MW 136, CAS# 3387-41-5, Entry# 72809
1-Isopropyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hexane
NL: 9.99E2
32005-0703#2345-2374 RT: 8.01-8.11 AV: 30 SB: 237 7.52-8.00 , 8.10-8.42 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 952, RSI 955, mainlib, Entry# 72809, CAS# 3387-41-5, Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

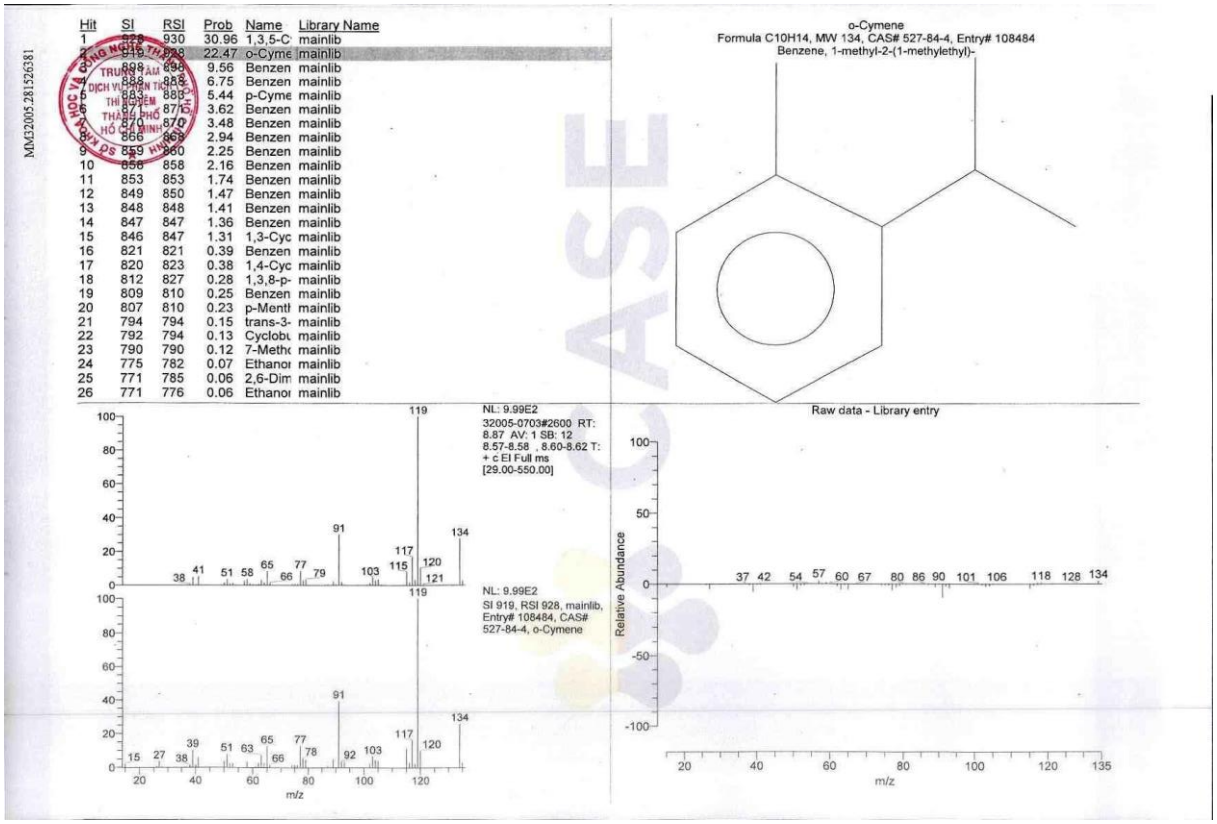

MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 896 895 37.50 á-Myrce mainlib
2 887 889 27.97 á-Pinen mainlib
3 880 882 21.43 Bicyclo[mainlib
4 840 841 4.97 5,5-Dim mainlib
5 809 813 3.35 Bicyclo[mainlib
6 801 803 3.01 1-Brom mainlib
7 779 782 0.39 Bicyclo[mainlib
8 776 811 0.35 Cyclohe mainlib
9 776 779 0.35 (E)-3,7- mainlib
10 773 775 0.31 1,3,7-O mainlib
11 772 773 0.29 á-Ocim mainlib
12 769 777 0.26 1,6-Oct mainlib
13 769 770 0.26 trans-á- mainlib
14 768 769 0.25 (1R)-2,6 mainlib
15 763 784 0.20 á-Phella mainlib
16 763 765 0.20 3,5-Met mainlib
17 762 763 0.19 (ñ)-Lava mainlib
18 759 762 0.17 Cyclohe mainlib
19 759 759 0.17 4-Hexer mainlib
20 756 772 0.15 Bicyclo[mainlib
21 755 761 0.14 à-Pinen mainlib
22 755 757 0.14 (1S)-2,6 mainlib
23 753 754 0.13 (+)-3-C mainlib
24 744 745 0.09 Tricyclo mainlib
25 741 755 0.08 2,6-Oct mainlib
26 741 742 0.08 Cycloprr mainlib
á-Myrcene
Formula C10H16, MW 136, CAS# 123-35-3, Entry# 4103
1,6-Octadiene, 7-methyl-3-methylene-
NL: 9.99E2
32005-0703#2441 RT: 8.33 AV: 1 SB: 237 7.52-8.00 , 8.10-8.42 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 895, RSI 897, mainlib, Entry# 4103, CAS# 123-35-3, á-Myrcene
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

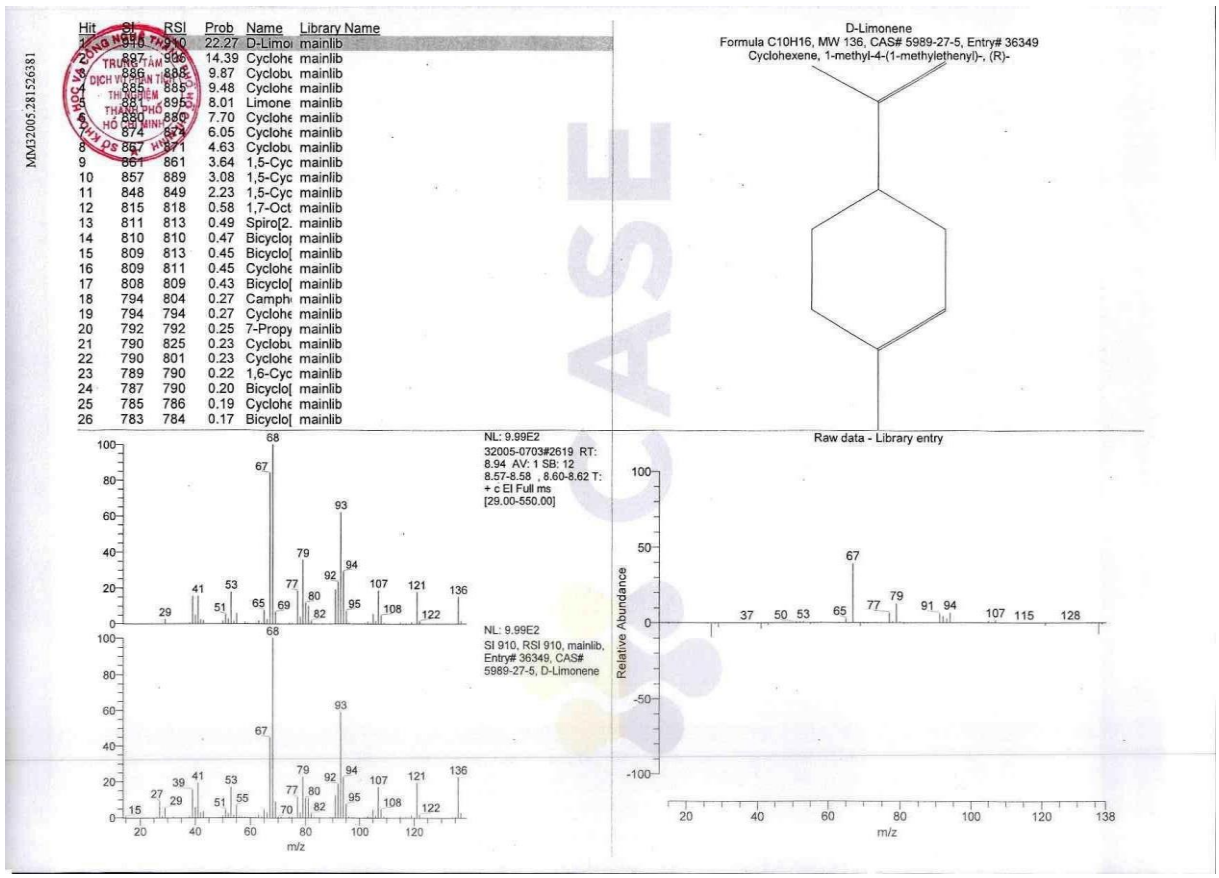


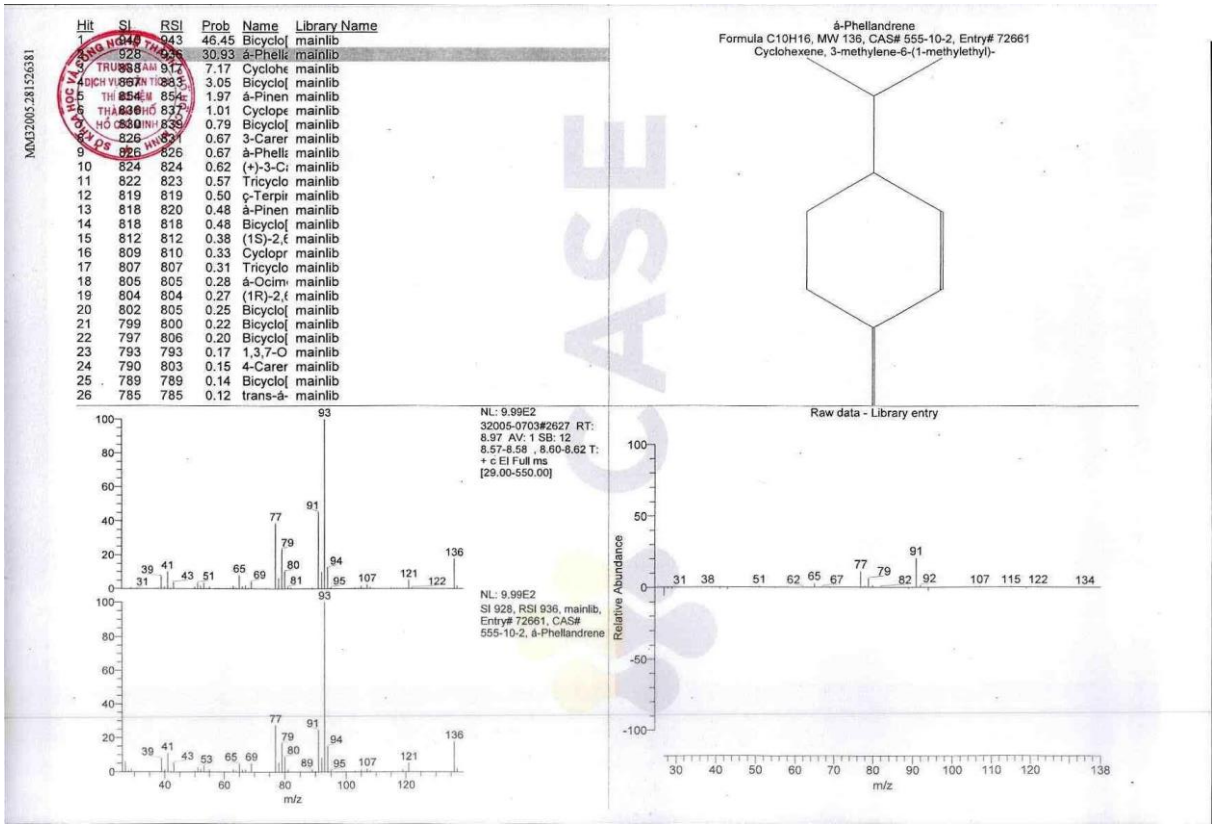
Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	883	883	31.22	à-Phella	mainlib
2	875	884	23.29	Bicyclo[	mainlib
3	873	873	21.48	Bicyclo[	mainlib
4	811	819	3.67	Bicyclo[	mainlib
5	813	815	3.67	à-Pinen	mainlib
6	799	802	2.44	Tricyclo	mainlib
7	797	797	2.25	ç-Terpir	mainlib
8	796	805	2.16	á-Phella	mainlib
9	796	796	2.08	à-Phella	mainlib
10	773	800	0.82	Cyclohe	mainlib
11	772	777	0.79	3-Carer	mainlib
12	771	771	0.76	(1S)-2,6	mainlib
13	768	768	0.67	(1R)-2,6	mainlib
14	761	774	0.51	Bicyclo[	mainlib
15	756	756	0.41	Cyclope	mainlib
16	755	755	0.39	(+)-3-Ca	mainlib
17	749	749	0.31	à-Ocim	mainlib
18	745	816	0.26	1,4-Met	mainlib
19	743	744	0.24	á-Pinen	mainlib
20	740	747	0.21	4-Carer	mainlib
21	740	740	0.21	Methyl (	mainlib
22	740	740	0.21	3,5-Met	mainlib
23	736	738	0.18	Cyclopr	mainlib
24	725	725	0.12	Tricyclo	mainlib
25	724	724	0.12	Cyclohe	mainlib
26	723	727	0.11	4-Carer	mainlib



Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	919	919	14.33	Bicyclo[	mainlib
2	915	920	12.10	1,3-Cyc	mainlib
3	905	912	8.78	Cyclohe	mainlib
4	906	906	8.78	2-Carer	mainlib
5	900	901	7.08	(+)-4-Ca	mainlib
6	898	898	6.25	Cyclohe	mainlib
7	896	896	5.77	Cyclohe	mainlib
8	893	893	5.10	ç-Terpir	mainlib
9	890	905	4.50	Cyclohe	mainlib
10	882	888	3.36	Bicyclo[	mainlib
11	874	875	2.50	Bicyclo[	mainlib
12	871	875	2.21	4-Terpir	mainlib
13	868	869	1.95	Bicyclo[	mainlib
14	864	864	1.65	1,4-Hex	mainlib
15	852	855	1.10	2-Cyclo	mainlib
16	849	854	0.97	1,3,6-H	mainlib
17	847	852	0.89	Bicyclo[	mainlib
18	847	847	0.89	2,4,6-O	mainlib
19	842	852	0.72	3-Carer	mainlib
20	842	842	0.72	(+)-3-Ca	mainlib
21	837	845	0.58	2,4,6-O	mainlib
22	837	837	0.58	Tricyclo	mainlib
23	834	840	0.51	Cyclope	mainlib
24	834	834	0.51	3-Octer	mainlib
25	832	837	0.47	Tricyclo	mainlib
26	830	831	0.43	Cyclope	mainlib


MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 930 30.96 1,3,5-C mainlib
2 928 22.47 o-Cyme mainlib
3 898 890 9.56 Benzen mainlib
4 888 888 6.75 Benzen mainlib
5 883 883 5.44 p-Cyme mainlib
6 871 870 3.62 Benzen mainlib
7 870 870 3.48 Benzen mainlib
8 866 869 2.94 Benzen mainlib
9 859 860 2.25 Benzen mainlib
10 858 858 2.16 Benzen mainlib
11 853 853 1.74 Benzen mainlib
12 849 850 1.47 Benzen mainlib
13 848 848 1.41 Benzen mainlib
14 847 847 1.36 Benzen mainlib
15 846 847 1.31 1,3-Cyc mainlib
16 821 821 0.39 Benzen mainlib
17 820 823 0.38 1,4-Cyc mainlib
18 812 827 0.28 1,3,8-p- mainlib
19 809 810 0.25 Benzen mainlib
20 807 810 0.23 p-Menth mainlib
21 794 794 0.15 trans-3- mainlib
22 792 794 0.13 Cyclobu mainlib
23 790 790 0.12 7-Methc mainlib
24 775 782 0.07 Ethanol mainlib
25 771 785 0.06 2,6-Dim mainlib
26 771 776 0.06 Ethanol mainlib
o-Cymene
Formula C10H14, MW 134, CAS# 527-84-4, Entry# 108484
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-
NL: 9.99E2
32005-0703#2600 RT: 8.87 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 919, RSI 928, mainlib, Entry# 108484, CAS# 527-84-4, o-Cymene
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 910 910 22.27 D-Limoi mainlib
2 887 900 14.39 Cyclohe mainlib
3 886 888 9.87 Cyclobu mainlib
4 885 885 9.48 Cyclohe mainlib
5 881 895 8.01 Limone mainlib
6 880 880 7.70 Cyclohe mainlib
7 874 874 6.05 Cyclohe mainlib
8 867 871 4.63 Cyclobu mainlib
9 861 861 3.64 1,5-Cyc mainlib
10 857 889 3.08 1,5-Cyc mainlib
11 848 849 2.23 1,5-Cyc mainlib
12 815 818 0.58 1,7-Oct mainlib
13 811 813 0.49 Spiro[2. mainlib
14 810 810 0.47 Bicyclo[mainlib
15 809 813 0.45 Bicyclo[mainlib
16 809 811 0.45 Cyclohe mainlib
17 808 809 0.43 Bicyclo[mainlib
18 794 804 0.27 Camph mainlib
19 794 794 0.27 Cyclohe mainlib
20 792 792 0.25 7-Propy mainlib
21 790 825 0.23 Cyclobu mainlib
22 790 801 0.23 Cyclohe mainlib
23 789 790 0.22 1,6-Cyc mainlib
24 787 790 0.20 Bicyclo[mainlib
25 785 786 0.19 Cyclohe mainlib
26 783 784 0.17 Bicyclo[mainlib
D-Limonene
Formula C10H16, MW 136, CAS# 5989-27-5, Entry# 36349
Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)-
NL: 9.99E2
32005-0703#2619 RT: 8.94 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 910, RSI 910, mainlib, Entry# 36349, CAS# 5989-27-5, D-Limonene
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z



Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	940	943	46.45	Bicyclo[	mainlib
2	928	936	30.93	á-Phella	mainlib
3	868	914	7.17	Cyclohe	mainlib
4	867	883	3.05	Bicyclo[	mainlib
5	854	854	1.97	á-Pinen	mainlib
6	836	837	1.01	Cyclope	mainlib
7	830	839	0.79	Bicyclo[	mainlib
8	826	831	0.67	3-Carer	mainlib
9	826	826	0.67	à-Phella	mainlib
10	824	824	0.62	(+)-3-Ca	mainlib
11	822	823	0.57	Tricyclo	mainlib
12	819	819	0.50	ç-Terpin	mainlib
13	818	820	0.48	à-Pinen	mainlib
14	818	818	0.48	Bicyclo[	mainlib
15	812	812	0.38	(1S)-2,6	mainlib
16	809	810	0.33	Cyclopr	mainlib
17	807	807	0.31	Tricyclo	mainlib
18	805	805	0.28	á-Ocimε	mainlib
19	804	804	0.27	(1R)-2,6	mainlib
20	802	805	0.25	Bicyclo[	mainlib
21	799	800	0.22	Bicyclo[	mainlib
22	797	806	0.20	Bicyclo[	mainlib
23	793	793	0.17	1,3,7-O	mainlib
24	790	803	0.15	4-Carer	mainlib
25	789	789	0.14	Bicyclo[	mainlib
26	785	785	0.12	trans-á-	mainlib

á-Phellandrene
Formula C10H16, MW 136, CAS# 555-10-2, Entry# 72661
Cyclohexene, 3-methylene-6-(1-methylethyl)-

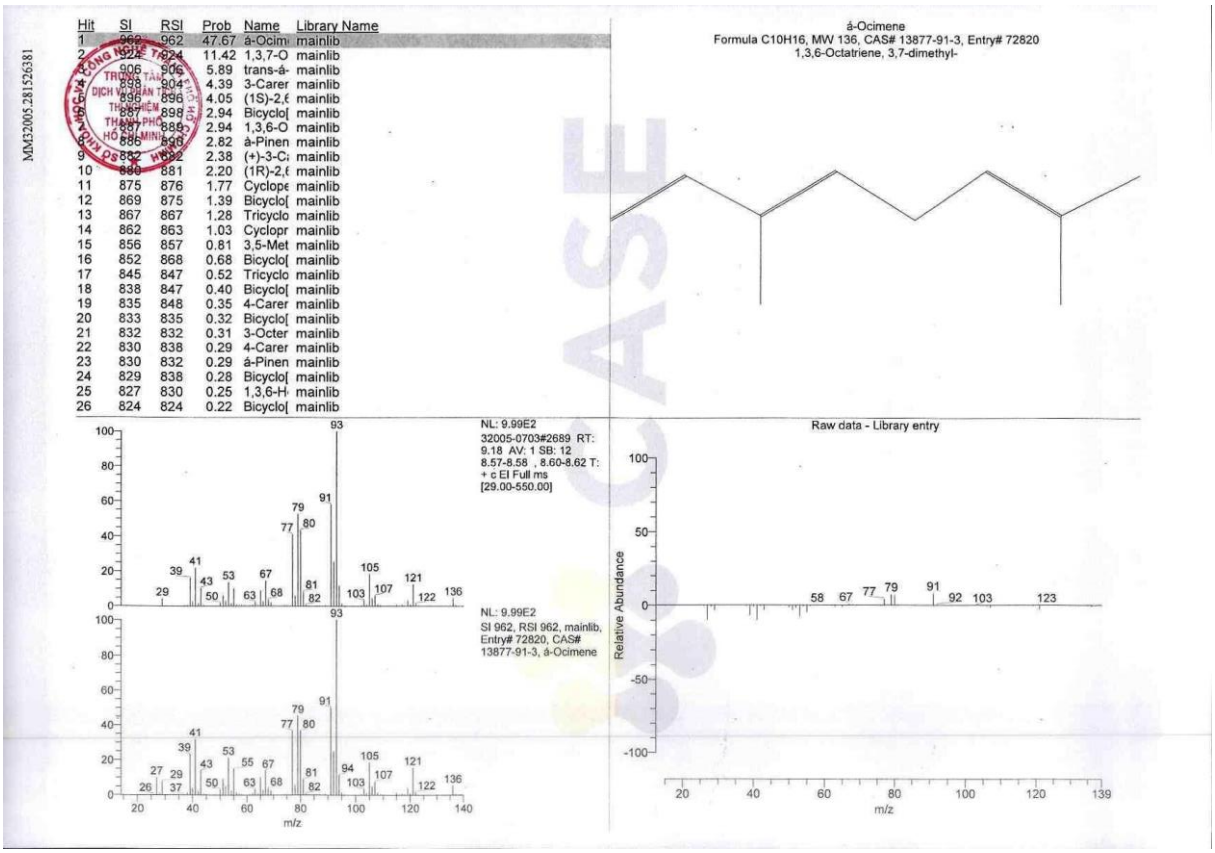
NL: 9.99E2
32005-0703#2627 RT: 8.97 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]

NL: 9.99E2
SI 928, RSI 936, mainlib, Entry# 72661, CAS# 555-10-2, á-Phellandrene

Raw data - Library entry

Relative Abundance

m/z



Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	969	962	47.67	á-Ocimε	mainlib
2	924	924	11.42	1,3,7-O	mainlib
3	906	906	5.89	trans-á-	mainlib
4	898	904	4.39	3-Carer	mainlib
5	896	896	4.05	(1S)-2,6	mainlib
6	887	898	2.94	Bicyclo[	mainlib
7	887	889	2.94	1,3,6-O	mainlib
8	886	886	2.82	à-Pinen	mainlib
9	882	882	2.38	(+)-3-Ca	mainlib
10	880	881	2.20	(1R)-2,6	mainlib
11	875	876	1.77	Cyclope	mainlib
12	869	875	1.39	Bicyclo[	mainlib
13	867	867	1.28	Tricyclo	mainlib
14	862	863	1.03	Cyclopr	mainlib
15	856	857	0.81	3,5-Met	mainlib
16	852	868	0.68	Bicyclo[	mainlib
17	845	847	0.52	Tricyclo	mainlib
18	838	847	0.40	Bicyclo[	mainlib
19	835	848	0.35	4-Carer	mainlib
20	833	835	0.32	Bicyclo[	mainlib
21	832	832	0.31	3-Octer	mainlib
22	830	838	0.29	4-Carer	mainlib
23	830	832	0.29	á-Pinen	mainlib
24	829	838	0.28	Bicyclo[	mainlib
25	827	830	0.25	1,3,6-H	mainlib
26	824	824	0.22	Bicyclo[	mainlib

á-Ocimene
Formula C10H16, MW 136, CAS# 13877-91-3, Entry# 72820
1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-

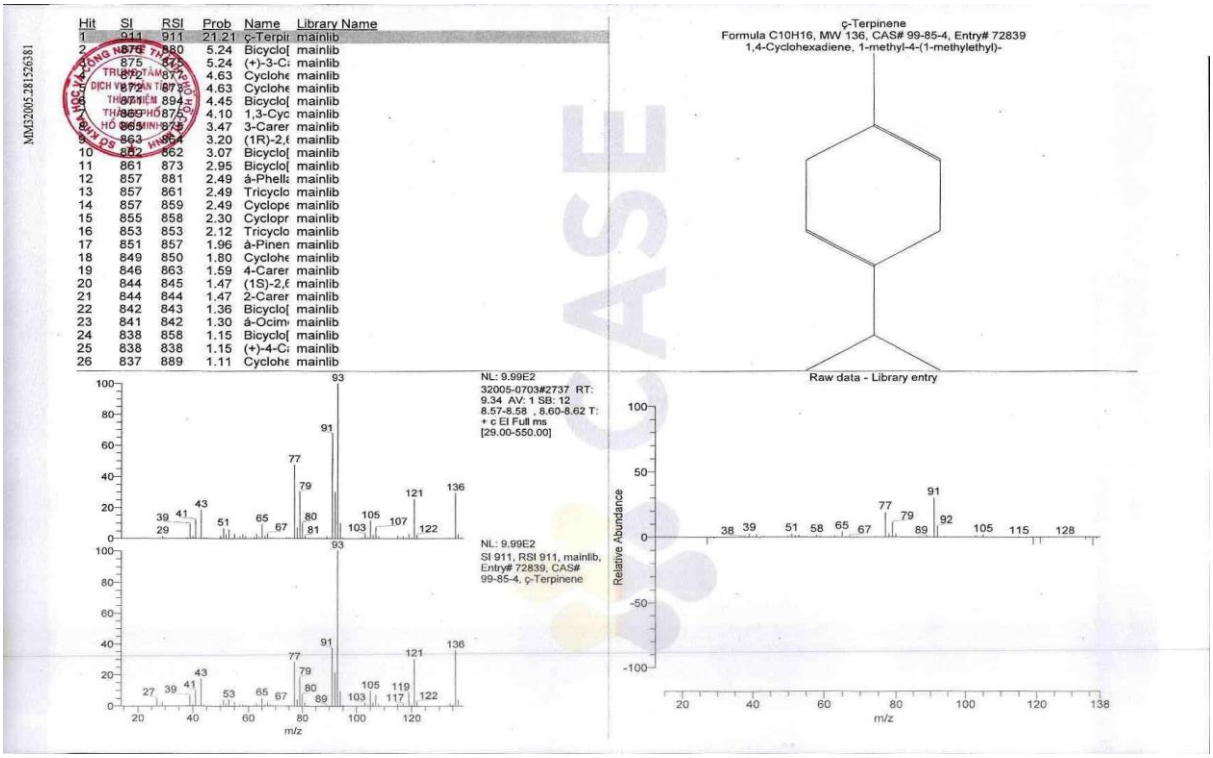
NL: 9.99E2
32005-0703#2689 RT: 9.18 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]

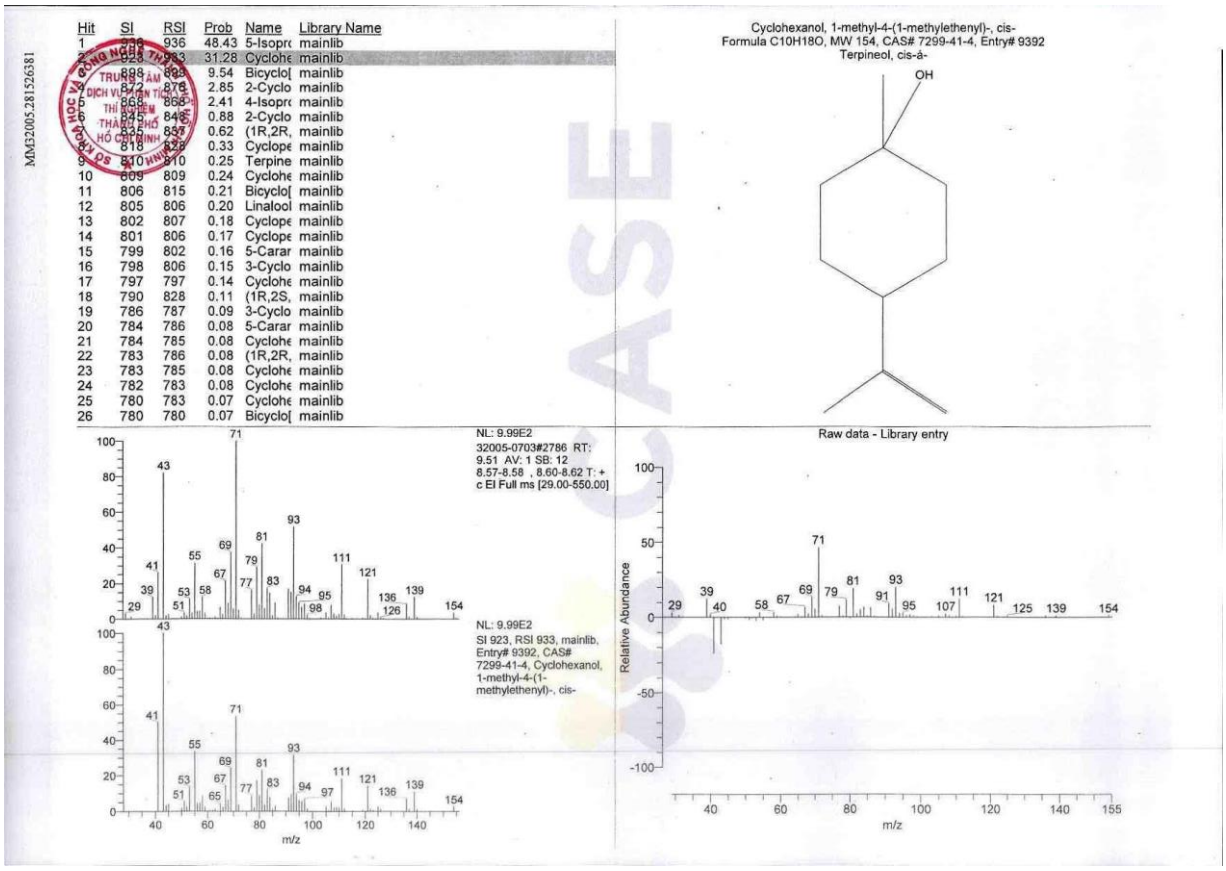
NL: 9.99E2
SI 962, RSI 962, mainlib, Entry# 72820, CAS# 13877-91-3, á-Ocimene

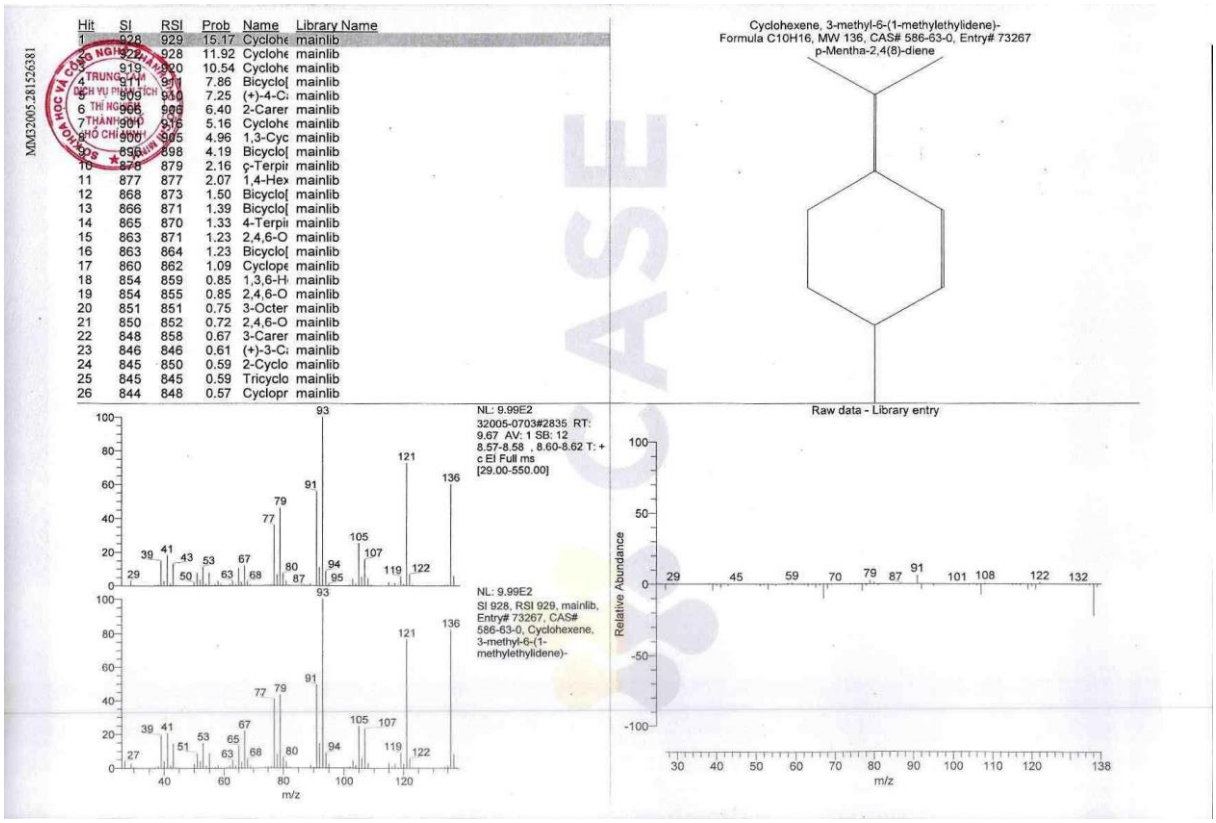
Raw data - Library entry

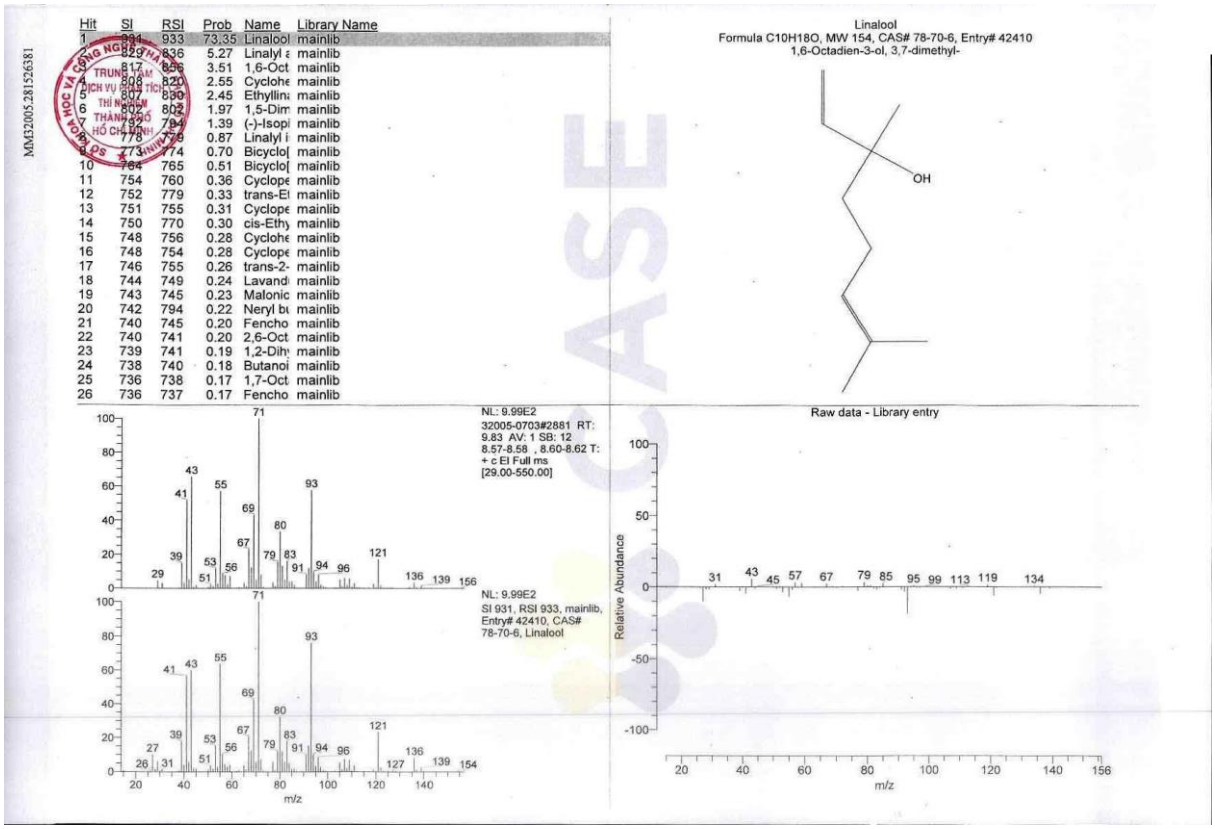
Relative Abundance

m/z


MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 911 911 21.21 ç-Terpi mainlib
2 880 880 5.24 Bicyclo[mainlib
3 875 875 5.24 (+)-3-C mainlib
4 872 873 4.63 Cyclohe mainlib
5 872 873 4.63 Cyclohe mainlib
6 871 894 4.45 Bicyclo[mainlib
7 865 875 4.10 1,3-Cyc mainlib
8 863 875 3.47 3-Caren mainlib
9 863 864 3.20 (1R)-2,6 mainlib
10 862 862 3.07 Bicyclo[mainlib
11 861 873 2.95 Bicyclo[mainlib
12 857 881 2.49 á-Phell mainlib
13 857 861 2.49 Tricyclo mainlib
14 857 859 2.49 Cyclope mainlib
15 855 858 2.30 Cyclopr mainlib
16 853 853 2.12 Tricyclo mainlib
17 851 857 1.96 á-Pinen mainlib
18 849 850 1.80 Cyclohe mainlib
19 846 863 1.59 4-Caren mainlib
20 844 845 1.47 (1S)-2,6 mainlib
21 844 844 1.47 2-Caren mainlib
22 842 843 1.36 Bicyclo[mainlib
23 841 842 1.30 á-Ocim mainlib
24 838 858 1.15 Bicyclo[mainlib
25 838 838 1.15 (+)-4-C mainlib
26 837 889 1.11 Cyclohe mainlib
ç-Terpinene
Formula C10H16, MW 136, CAS# 99-85-4, Entry# 72839
1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
NL: 9.99E2
32005-0703#2737 RT: 9.34 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 911, RSI 911, mainlib, Entry# 72839, CAS# 99-85-4, ç-Terpinene
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 936 936 48.43 5-Isopro mainlib
2 928 933 31.28 Cyclohe mainlib
3 888 893 9.54 Bicyclo[mainlib
4 872 876 2.85 2-Cyclo mainlib
5 868 868 2.41 4-Isopro mainlib
6 845 846 0.88 2-Cyclo mainlib
7 835 837 0.62 (1R,2R, mainlib
8 818 828 0.33 Cyclope mainlib
9 810 810 0.25 Terpine mainlib
10 809 809 0.24 Cyclohe mainlib
11 806 815 0.21 Bicyclo[mainlib
12 805 806 0.20 Linalool mainlib
13 802 807 0.18 Cyclope mainlib
14 801 806 0.17 Cyclope mainlib
15 799 802 0.16 5-Caran mainlib
16 798 806 0.15 3-Cyclo mainlib
17 797 797 0.14 Cyclohe mainlib
18 790 828 0.11 (1R,2S, mainlib
19 786 787 0.09 3-Cyclo mainlib
20 784 786 0.08 5-Caran mainlib
21 784 785 0.08 Cyclohe mainlib
22 783 786 0.08 (1R,2R, mainlib
23 783 785 0.08 Cyclohe mainlib
24 782 783 0.08 Cyclohe mainlib
25 780 783 0.07 Cyclohe mainlib
26 780 780 0.07 Bicyclo[mainlib
Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, cis-
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 7299-41-4, Entry# 9392
Terpineol, cis-á-
OH
NL: 9.99E2
32005-0703#2786 RT: 9.51 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 923, RSI 933, mainlib, Entry# 9392, CAS# 7299-41-4, Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, cis-
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

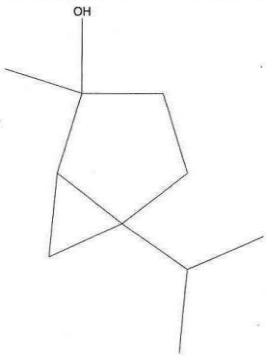

MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 928 929 15.17 Cyclohe mainlib
2 922 928 11.92 Cyclohe mainlib
3 919 920 10.54 Cyclohe mainlib
4 911 911 7.86 Bicyclo[mainlib
5 909 910 7.25 (+)-4-C mainlib
6 906 909 6.40 2-Caren mainlib
7 904 906 5.16 Cyclohe mainlib
8 900 905 4.96 1,3-Cyc mainlib
9 898 898 4.19 Bicyclo[mainlib
10 876 879 2.16 ç-Terpin mainlib
11 877 877 2.07 1,4-Hex mainlib
12 868 873 1.50 Bicyclo[mainlib
13 866 871 1.39 Bicyclo[mainlib
14 865 870 1.33 4-Terpin mainlib
15 863 871 1.23 2,4,6-O mainlib
16 863 864 1.23 Bicyclo[mainlib
17 860 862 1.09 Cyclope mainlib
18 854 859 0.85 1,3,6-H mainlib
19 854 855 0.85 2,4,6-O mainlib
20 851 851 0.75 3-Octen mainlib
21 850 852 0.72 2,4,6-O mainlib
22 848 858 0.67 3-Caren mainlib
23 846 846 0.61 (+)-3-C mainlib
24 845 850 0.59 2-Cyclo mainlib
25 845 845 0.59 Tricyclo mainlib
26 844 848 0.57 Cyclopr mainlib
Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-
Formula C10H16, MW 136, CAS# 586-63-0, Entry# 73267
p-Mentha-2,4(8)-diene
NL: 9.99E2
32005-0703#2835 RT: 9.67 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 928, RSI 929, mainlib, Entry# 73267, CAS# 586-63-0, Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

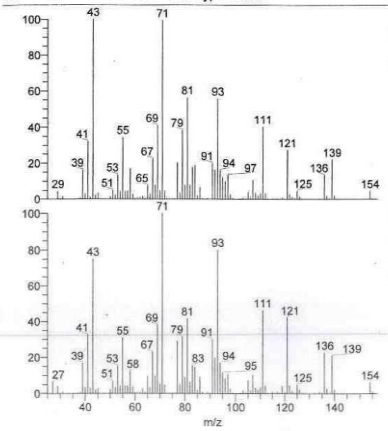

MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 931 933 73.35 Linalool mainlib
2 829 836 5.27 Linalyl a mainlib
3 817 826 3.51 1,6-Oct mainlib
4 808 820 2.55 Cyclohe mainlib
5 807 820 2.45 Ethyllina mainlib
6 805 802 1.97 1,5-Dim mainlib
7 797 794 1.39 (-)-Isopi mainlib
8 778 778 0.87 Linalyl i mainlib
9 773 774 0.70 Bicyclo[mainlib
10 764 765 0.51 Bicyclo[mainlib
11 754 760 0.36 Cyclope mainlib
12 752 779 0.33 trans-Et mainlib
13 751 755 0.31 Cyclope mainlib
14 750 770 0.30 cis-Ethy mainlib
15 748 756 0.28 Cyclohe mainlib
16 748 754 0.28 Cyclope mainlib
17 746 755 0.26 trans-2- mainlib
18 744 749 0.24 Lavandu mainlib
19 743 745 0.23 Malonic mainlib
20 742 794 0.22 Neryl bu mainlib
21 740 745 0.20 Fencho mainlib
22 740 741 0.20 2,6-Oct mainlib
23 739 741 0.19 1,2-Dihy mainlib
24 738 740 0.18 Butanoi mainlib
25 736 738 0.17 1,7-Oct mainlib
26 736 737 0.17 Fencho mainlib
Linalool
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 78-70-6, Entry# 42410
1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-
OH
NL: 9.99E2
32005-0703#2861 RT: 9.83 AV: 1 SB: 12 8.57-8.58 , 8.60-8.62 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 931, RSI 933, mainlib, Entry# 42410, CAS# 78-70-6, Linalool
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

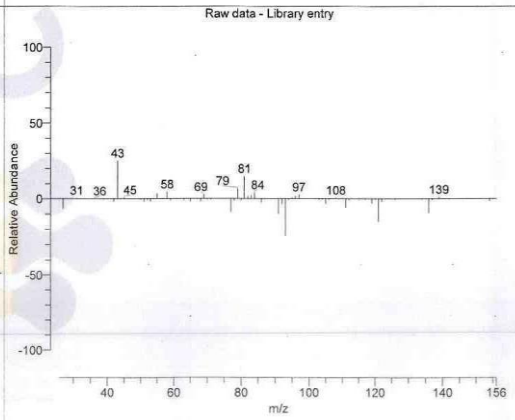
MM32005.281526381

Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	923	923	37.67	5-Isopro	mainlib
2	921	931	34.74	Cyclohe	mainlib
3	894	896	10.22	Bicyclo[	mainlib
4	882	882	6.80	4-Isopro	mainlib
5	859	874	4.39	2-Cyclo	mainlib
6	845	850	1.60	2-Cyclo	mainlib
7	836	837	1.10	(1R,2R,	mainlib
8	808	808	0.32	3-Cyclo	mainlib
9	803	812	0.26	Bicyclo[	mainlib
10	803	810	0.26	Cyclope	mainlib
11	800	838	0.23	(1R,2S,	mainlib
12	797	797	0.20	Cyclohe	mainlib
13	792	792	0.16	Cyclohe	mainlib
14	788	792	0.13	5-Carar	mainlib
15	785	786	0.12	Terpine	mainlib
16	785	786	0.12	Linalool	mainlib
17	783	786	0.11	(1R,2R,	mainlib
18	783	785	0.11	5-Carar	mainlib
19	776	788	0.08	(1S,3S,	mainlib
20	775	777	0.08	Cyclohe	mainlib
21	774	775	0.08	Cyclohe	mainlib
22	772	775	0.07	Cyclohe	mainlib
23	770	779	0.06	Bicyclo[	mainlib
24	770	771	0.06	Cyclohe	mainlib
25	768	777	0.06	Bicyclo[	mainlib
26	768	770	0.06	Eucalyp	mainlib

5-Isopropyl-2-methylbicyclo[3.1.0]hexan-2-ol #
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 546-79-2, Entry# 42409
Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-



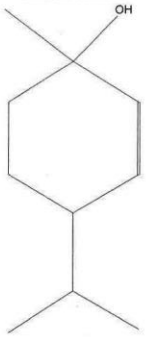


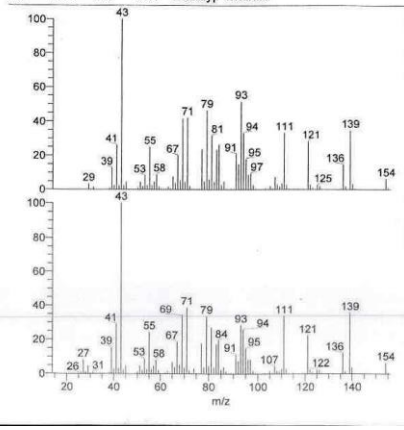


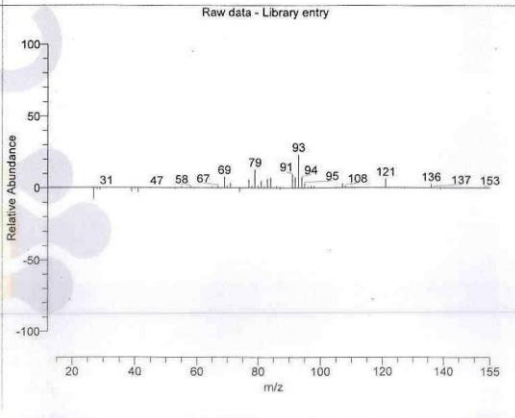
MM32005.281526381

Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	926	926	33.20	4-Isopro	mainlib
2	912	914	20.78	2-Cyclo	mainlib
3	907	907	14.26	5-Isopro	mainlib
4	898	897	10.63	2-Cyclo	mainlib
5	883	891	7.51	Cyclohe	mainlib
6	881	882	6.92	Bicyclo[	mainlib
7	827	829	1.35	(1R,2R,	mainlib
8	798	801	0.38	5-Carar	mainlib
9	797	806	0.36	Bicyclo[	mainlib
10	794	803	0.32	Cyclope	mainlib
11	794	798	0.32	3-Cyclo	mainlib
12	794	796	0.32	5-Carar	mainlib
13	790	791	0.27	Cyclohe	mainlib
14	787	788	0.24	Cyclohe	mainlib
15	786	820	0.23	(1R,2S,	mainlib
16	786	786	0.23	Cyclohe	mainlib
17	781	783	0.18	(1R,2R,	mainlib
18	772	779	0.13	Cyclope	mainlib
19	771	772	0.13	Cyclohe	mainlib
20	767	780	0.11	(1S,3S,	mainlib
21	765	767	0.10	Cyclohe	mainlib
22	762	764	0.09	Cyclohe	mainlib
23	761	761	0.08	Ethanol	mainlib
24	761	761	0.08	Isopule	mainlib
25	760	763	0.08	2-Cyclo	mainlib
26	758	759	0.07	Eucalyp	mainlib

4-Isopropyl-1-methylcyclohex-2-enol
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 619-62-5, Entry# 9738
p-Menth-2-en-1-ol



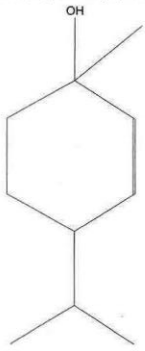


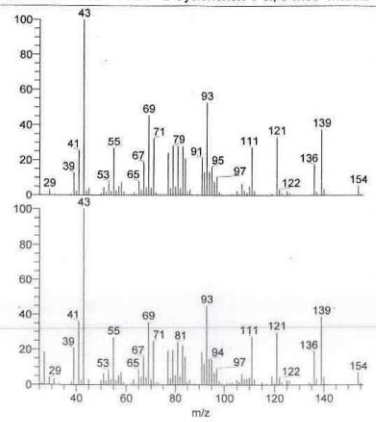


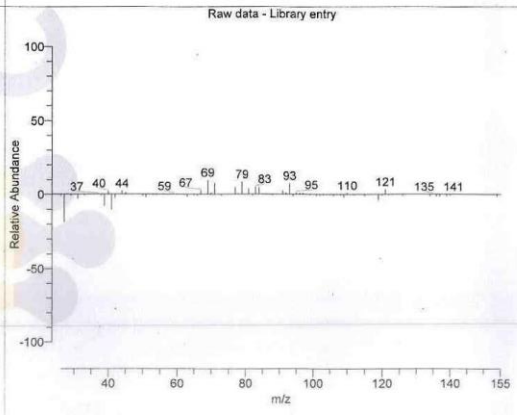
MM32005.28152638\1

Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	912	914	27.53	4-Isopropyl-1-methylcyclol	mainlib
2	893	902	17.23	2-Cyclohexen-1-ol, 1-meth	mainlib
3	896	896	15.90	5-Isopropyl-2-methylbicycl	mainlib
4	883	893	11.86	2-Cyclohexen-1-ol, 1-meth	mainlib
5	877	885	8.13	Cyclohexanol, 1-methyl-4-	mainlib
6	870	876	6.23	Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol, 2	mainlib
7	807	809	1.04	(1R,2R,4R)-2,7,7-Trimeth	mainlib
8	806	816	1.00	Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol, 2	mainlib
9	799	807	0.76	Cyclopentanol, 1,2-dimeth	mainlib
10	799	801	0.76	5-Caranol, trans,trans-(+)-	mainlib
11	797	800	0.70	3-Cyclohexen-1-ol, 1-meth	mainlib
12	796	799	0.68	5-Caranol, (1S,3R,5S,6R)	mainlib
13	793	794	0.60	Cyclohexanol, 1-methyl-4-	mainlib
14	789	790	0.50	Cyclohexanol, 2-methyl-5-	mainlib
15	782	783	0.38	Cyclohexanol, 1-methyl-4-	mainlib
16	780	782	0.35	(1R,2R,5S)-5-Methyl-2-(pr	mainlib
17	779	784	0.34	1-Cyclopentene-1-methan	mainlib
18	777	781	0.31	1-Cyclopentene-1-methan	mainlib
19	776	788	0.30	(1S,3S,4S,5R)-1-Isopropy	mainlib
20	774	797	0.28	2-Cyclohexen-1-ol, 3-meth	mainlib
21	774	782	0.28	Cyclopentanol, 1,2-dimeth	mainlib
22	769	819	0.22	Bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol, 4	mainlib
23	768	800	0.21	(1R,2S,4R)-2,7,7-Trimeth	mainlib
24	768	776	0.21	Cyclopentanol, 1,2-dimeth	mainlib
25	768	769	0.21	Ethanol, 2-(3,3-dimethylcy	mainlib
26	767	792	0.21	2-Cyclohexen-1-ol, 3-meth	mainlib

2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, cis-
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 29803-82-5, Entry# 11122
(1R,4R)-4-Isopropyl-1-methylcyclohex-2-enol



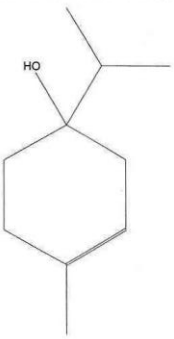


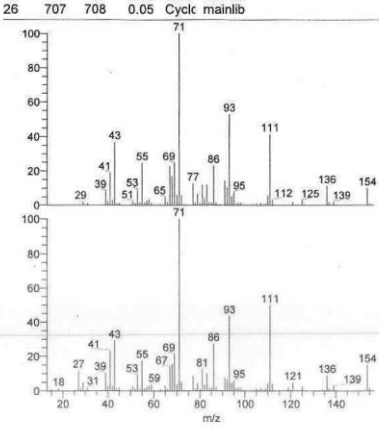


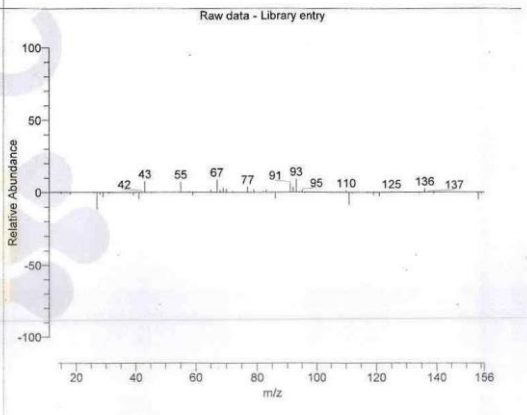
MM32005.28152638\1

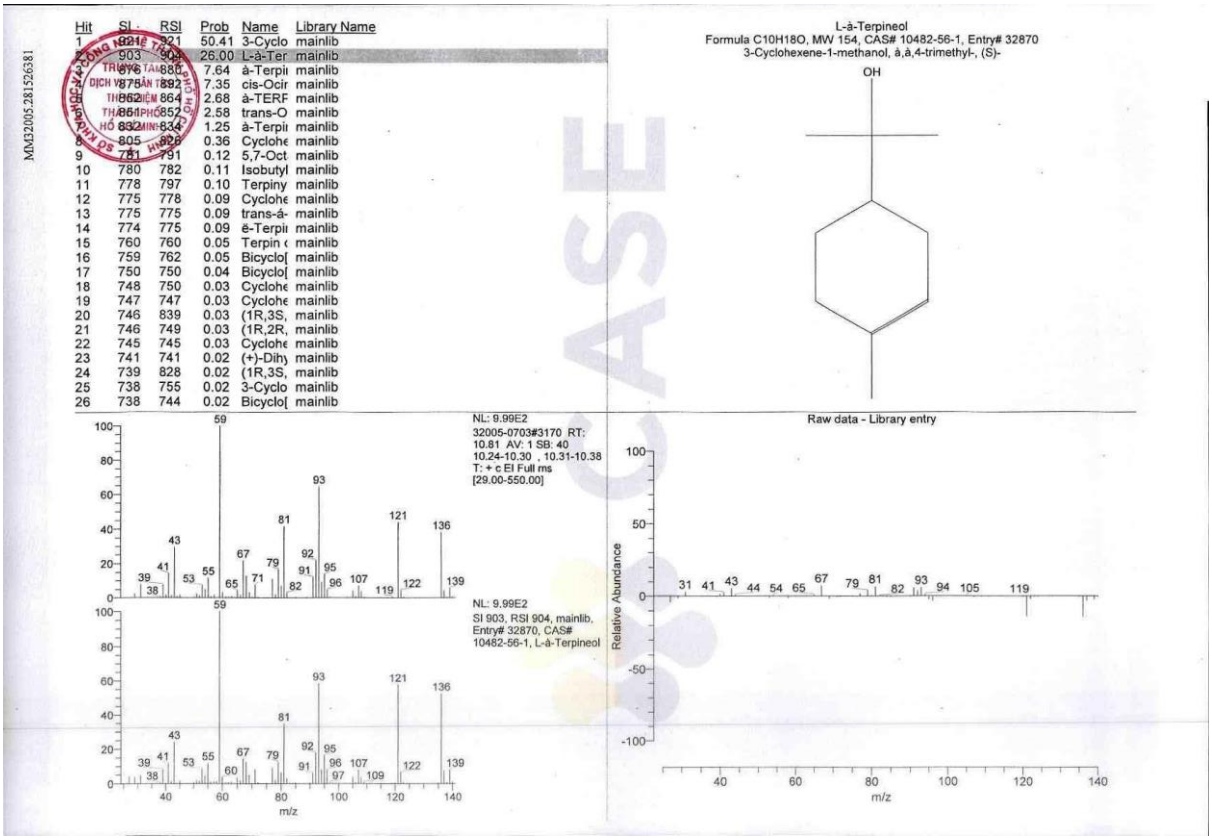
Hit	SI	RSI	Prob	Nam	Library Name
1	920	920	51.96	Terpi	mainlib
2	914	914	40.84	3-Cyc	mainlib
3	814	814	3.04	5-Iso	mainlib
4	772	772	0.67	Bicyc	mainlib
5	766	766	0.36	Cyclc	mainlib
6	749	749	0.28	7-Ox	mainlib
7	741	741	0.27	4-Iso	mainlib
8	740	740	0.21	Linal	mainlib
9	729	731	0.14	(1R,2	mainlib
10	727	816	0.13	Lilac	mainlib
11	725	727	0.12	5-Ca	mainlib
12	722	726	0.10	2-Cyc	mainlib
13	719	723	0.09	Bicyc	mainlib
14	718	806	0.09	Lilac	mainlib
15	717	717	0.08	Isopu	mainlib
16	714	770	0.07	Lilac	mainlib
17	713	745	0.07	Lilac	mainlib
18	713	716	0.07	2-Cyc	mainlib
19	712	742	0.07	Lilac	mainlib
20	712	714	0.07	5-Ca	mainlib
21	711	752	0.07	1-Cyc	mainlib
22	710	731	0.06	1-Cyc	mainlib
23	709	763	0.06	Lilac	mainlib
24	708	710	0.06	Cyclc	mainlib
25	707	761	0.05	Lilac	mainlib
26	707	708	0.05	Cyclc	mainlib

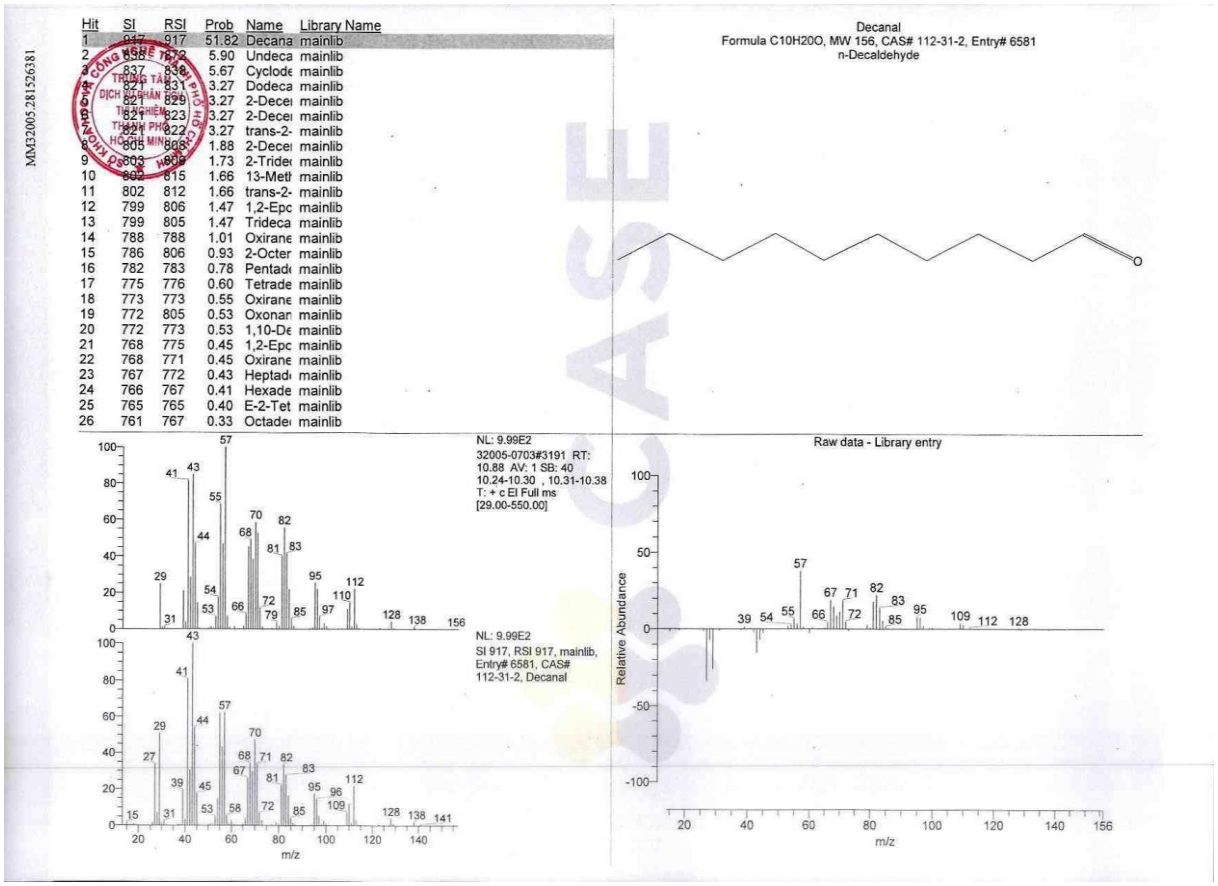
Terpinen-4-ol
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 562-74-3, Entry# 42565
3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-

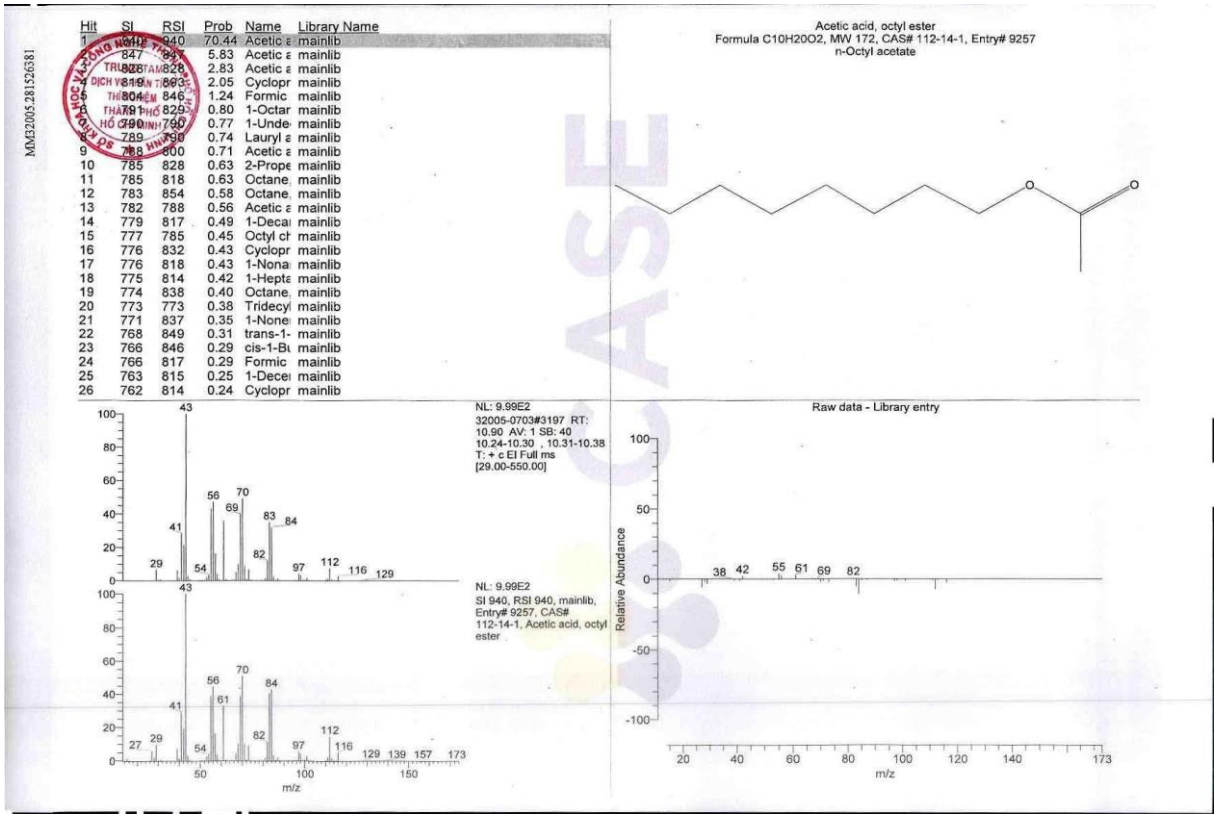


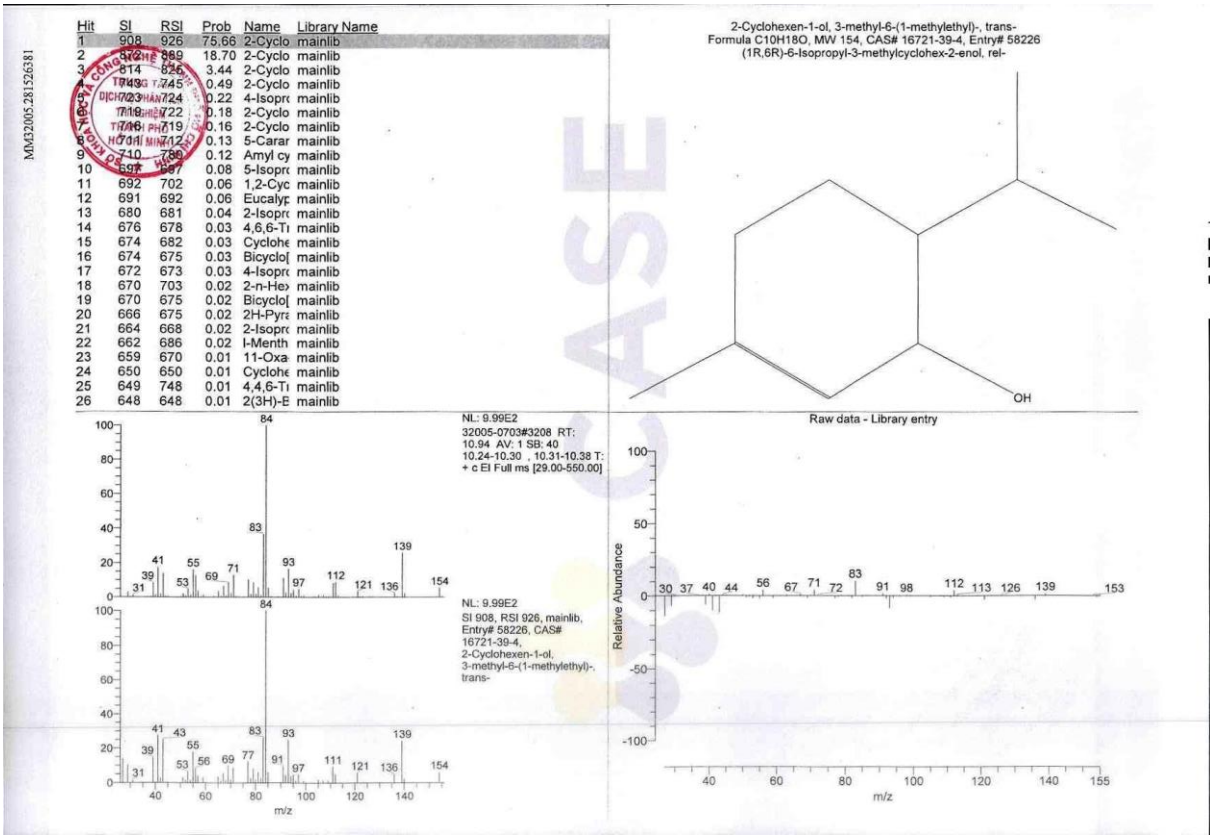


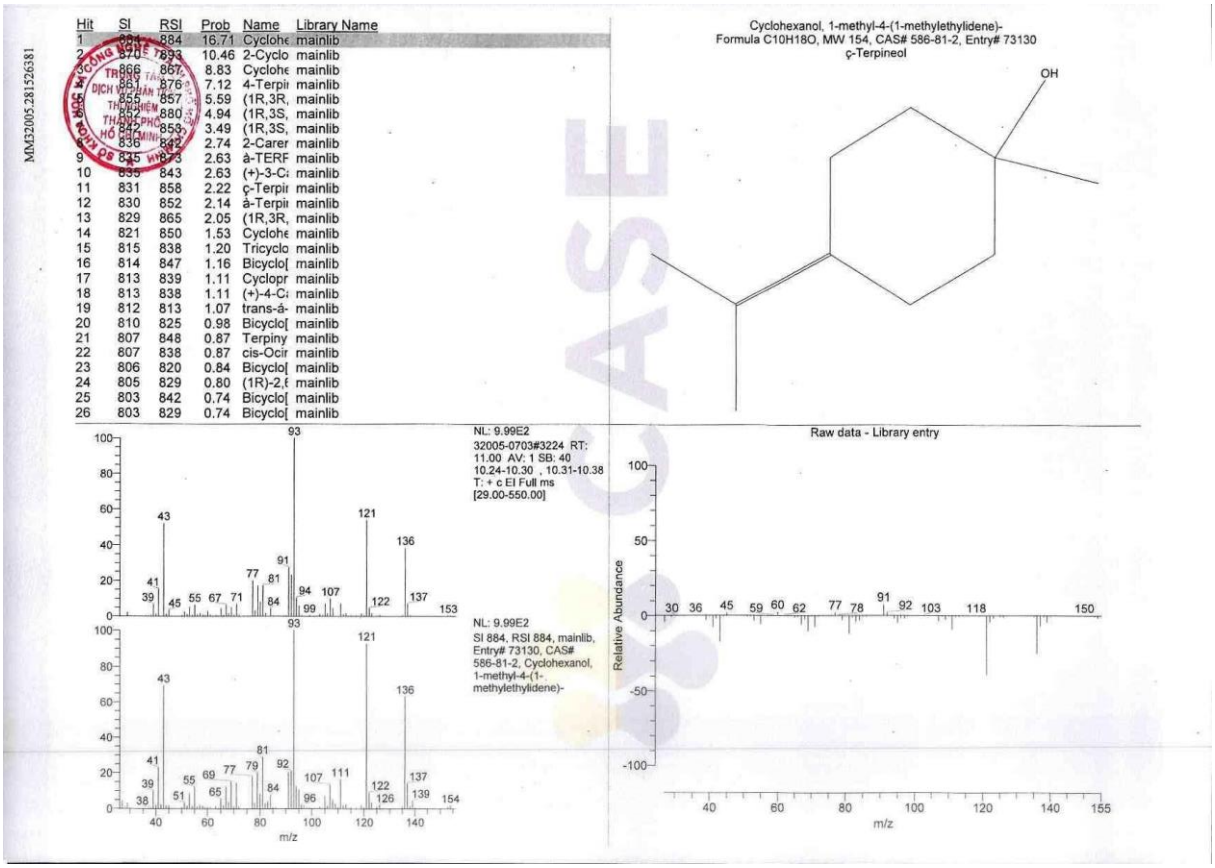


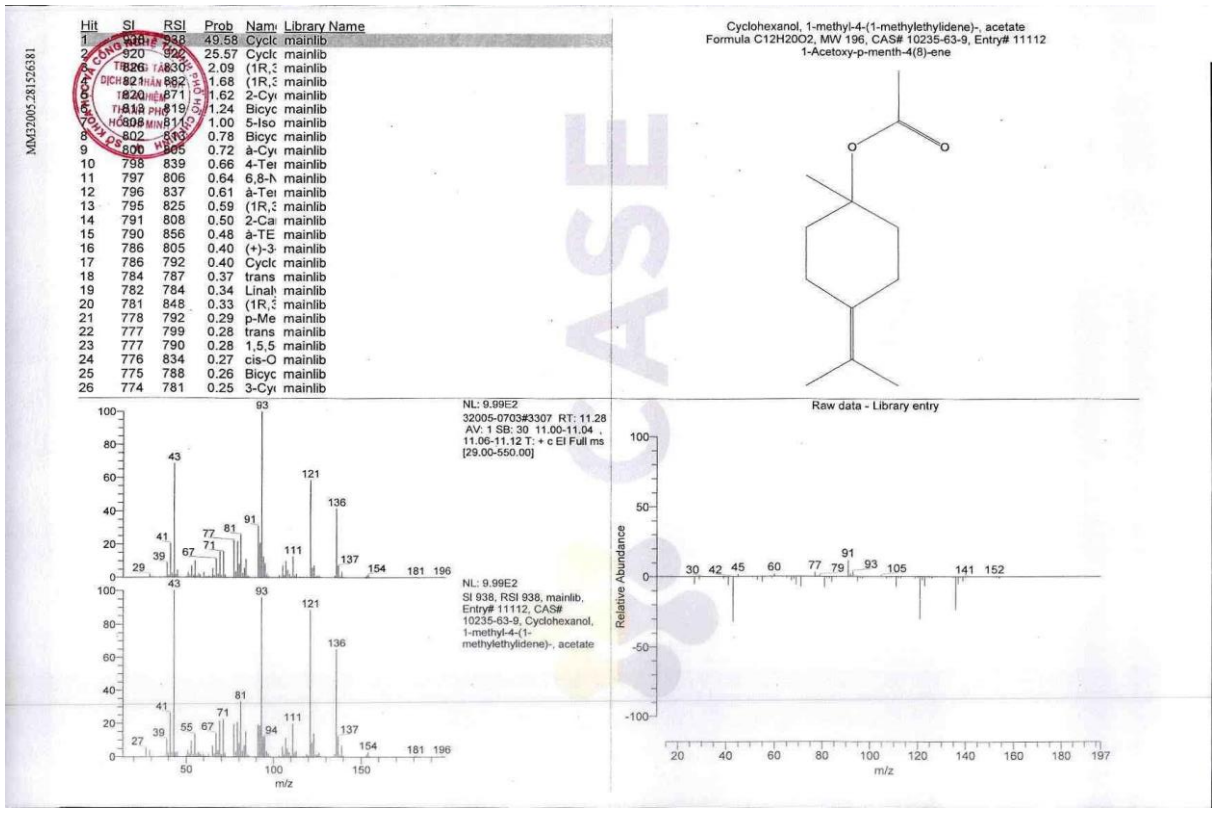

MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 921 921 50.41 3-Cyclo mainlib
2 903 904 26.00 L-à-Ter mainlib
3 876 886 7.64 à-Terpi mainlib
4 875 892 7.35 cis-Ocir mainlib
5 862 864 2.68 à-TERF mainlib
6 851 857 2.58 trans-O mainlib
7 832 834 1.25 à-Terpi mainlib
8 805 828 0.36 Cyclohe mainlib
9 781 791 0.12 5,7-Oct mainlib
10 780 782 0.11 Isobutyl mainlib
11 778 797 0.10 Terpiny mainlib
12 775 778 0.09 Cyclohe mainlib
13 775 775 0.09 trans-á- mainlib
14 774 775 0.09 ë-Terpi mainlib
15 760 760 0.05 Terpin (mainlib
16 759 762 0.05 Bicyclo[mainlib
17 750 750 0.04 Bicyclo[mainlib
18 748 750 0.03 Cyclohe mainlib
19 747 747 0.03 Cyclohe mainlib
20 746 839 0.03 (1R,3S, mainlib
21 746 749 0.03 (1R,2R, mainlib
22 745 745 0.03 Cyclohe mainlib
23 741 741 0.02 (+)-Dihy mainlib
24 739 828 0.02 (1R,3S, mainlib
25 738 755 0.02 3-Cyclo mainlib
26 738 744 0.02 Bicyclo[mainlib
L-à-Terpineol
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 10482-56-1, Entry# 32870
3-Cyclohexene-1-methanol, à,à,4-trimethyl-, (S)-
OH
NL: 9.99E2
32005-0703#3170 RT: 10.81 AV: 1 SB: 40 10.24-10.30 , 10.31-10.38
T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 903, RSI 904, mainlib, Entry# 32870, CAS# 10482-56-1, L-à-Terpineol
m/z
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

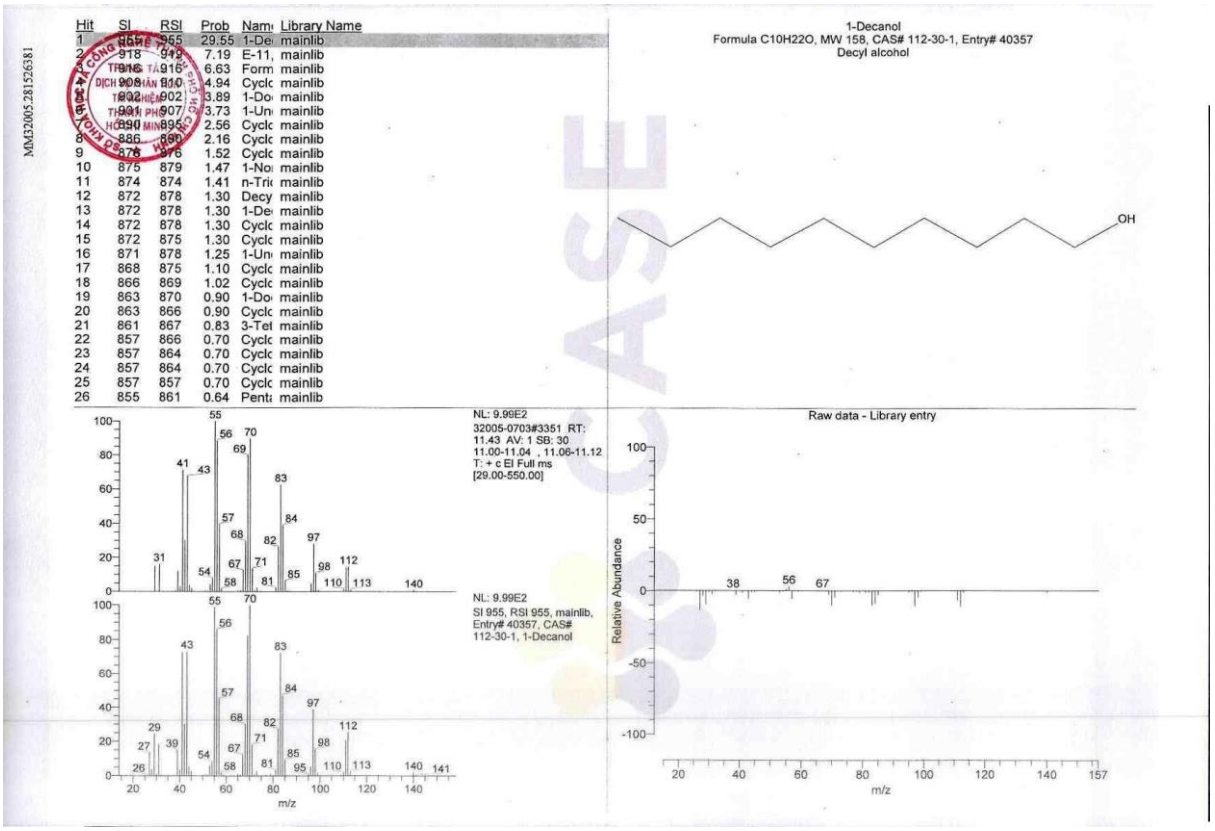

MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 917 917 51.82 Decana mainlib
2 838 873 5.90 Undeca mainlib
3 837 838 5.67 Cyclode mainlib
4 821 831 3.27 Dodeca mainlib
5 821 829 3.27 2-Decei mainlib
6 821 823 3.27 2-Decei mainlib
7 821 822 3.27 trans-2- mainlib
8 805 808 1.88 2-Decei mainlib
9 803 806 1.73 2-Tride mainlib
10 802 815 1.66 13-Meth mainlib
11 802 812 1.66 trans-2- mainlib
12 799 806 1.47 1,2-Epo mainlib
13 799 805 1.47 Trideca mainlib
14 788 788 1.01 Oxirane mainlib
15 786 806 0.93 2-Octer mainlib
16 782 783 0.78 Pentade mainlib
17 775 776 0.60 Tetrade mainlib
18 773 773 0.55 Oxirane mainlib
19 772 805 0.53 Oxonan mainlib
20 772 773 0.53 1,10-De mainlib
21 768 775 0.45 1,2-Epo mainlib
22 768 771 0.45 Oxirane mainlib
23 767 772 0.43 Heptade mainlib
24 766 767 0.41 Hexade mainlib
25 765 765 0.40 E-2-Tet mainlib
26 761 767 0.33 Octadei mainlib
Decanal
Formula C10H20O, MW 156, CAS# 112-31-2, Entry# 6581
n-Decaldehyde
O
NL: 9.99E2
32005-0703#3191 RT: 10.88 AV: 1 SB: 40 10.24-10.30 , 10.31-10.38
T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 917, RSI 917, mainlib, Entry# 6581, CAS# 112-31-2, Decanal
m/z
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 940 70.44 Acetic a mainlib
2 847 847 5.83 Acetic a mainlib
3 828 828 2.83 Acetic a mainlib
4 819 803 2.05 Cyclopr mainlib
5 804 846 1.24 Formic mainlib
6 791 829 0.80 1-Octar mainlib
7 790 790 0.77 1-Unde mainlib
8 789 790 0.74 Lauryl a mainlib
9 788 800 0.71 Acetic a mainlib
10 785 828 0.63 2-Prope mainlib
11 785 818 0.63 Octane, mainlib
12 783 854 0.58 Octane, mainlib
13 782 788 0.56 Acetic a mainlib
14 779 817 0.49 1-Decai mainlib
15 777 785 0.45 Octyl ch mainlib
16 776 832 0.43 Cyclopr mainlib
17 776 818 0.43 1-Nonai mainlib
18 775 814 0.42 1-Hepta mainlib
19 774 838 0.40 Octane, mainlib
20 773 773 0.38 Tridecyl mainlib
21 771 837 0.35 1-Nonei mainlib
22 768 849 0.31 trans-1- mainlib
23 766 846 0.29 cis-1-Bu mainlib
24 766 817 0.29 Formic mainlib
25 763 815 0.25 1-Decei mainlib
26 762 814 0.24 Cyclopr mainlib
Acetic acid, octyl ester
Formula C10H20O2, MW 172, CAS# 112-14-1, Entry# 9257
n-Octyl acetate
NL: 9.99E2
32005-0703#3197 RT: 10.90 AV: 1 SB: 40 10.24-10.30 , 10.31-10.38 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 940, RSI 940, mainlib, Entry# 9257, CAS# 112-14-1, Acetic acid, octyl ester
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

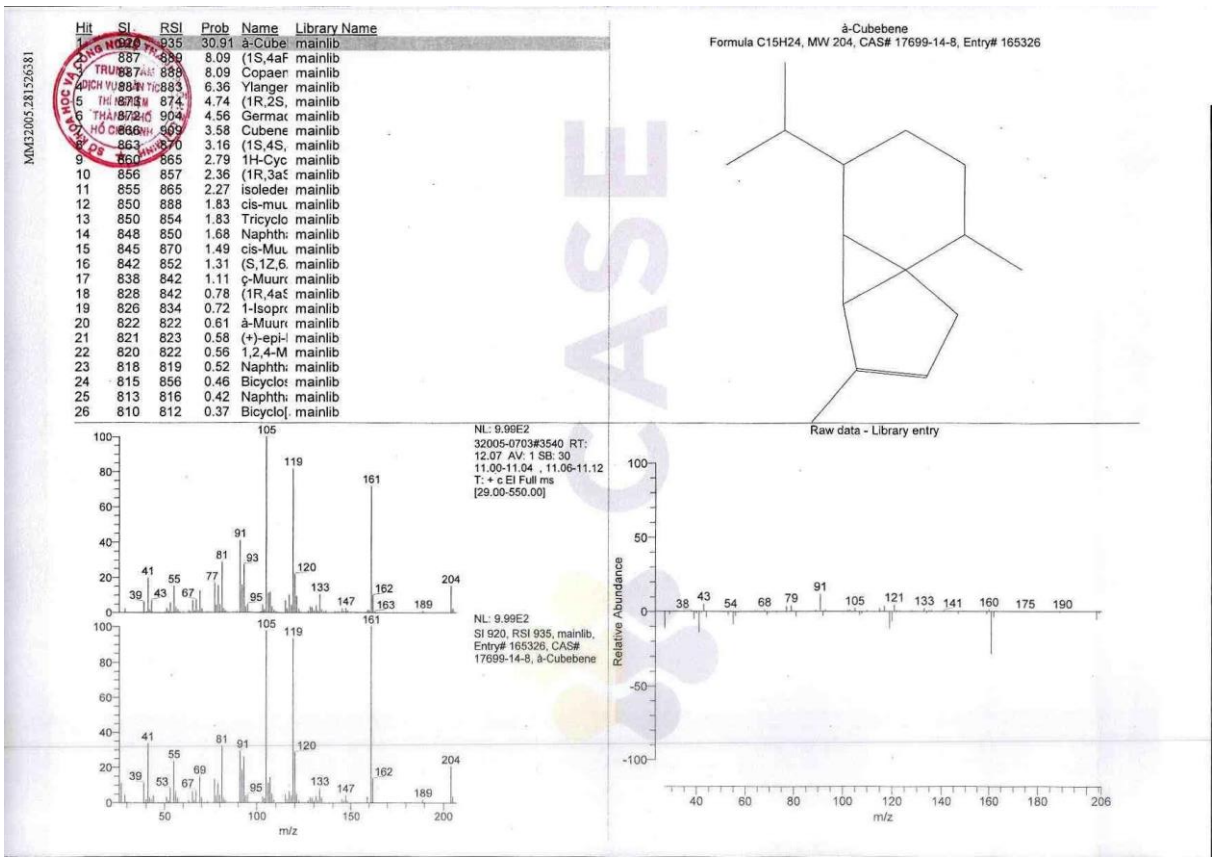

MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 908 926 75.66 2-Cyclo mainlib
2 872 889 18.70 2-Cyclo mainlib
3 814 826 3.44 2-Cyclo mainlib
4 745 745 0.49 2-Cyclo mainlib
5 723 724 0.22 4-Isopro mainlib
6 722 722 0.18 2-Cyclo mainlib
7 719 719 0.16 2-Cyclo mainlib
8 712 712 0.13 5-Carar mainlib
9 710 710 0.12 Amyl cy mainlib
10 697 697 0.08 5-Isopro mainlib
11 692 702 0.06 1,2-Cyc mainlib
12 691 692 0.06 Eucalyp mainlib
13 680 681 0.04 2-Isopro mainlib
14 676 678 0.03 4,6,6-Tr mainlib
15 674 682 0.03 Cyclohe mainlib
16 674 675 0.03 Bicyclo[mainlib
17 672 673 0.03 4-Isopro mainlib
18 670 703 0.02 2-n-Hex mainlib
19 670 675 0.02 Bicyclo[mainlib
20 666 675 0.02 2H-Pyra mainlib
21 664 668 0.02 2-Isopro mainlib
22 662 686 0.02 l-Menth mainlib
23 659 670 0.01 11-Oxa- mainlib
24 650 650 0.01 Cyclohe mainlib
25 649 748 0.01 4,4,6-Tr mainlib
26 648 648 0.01 2(3H)-E mainlib
2-Cyclohexen-1-ol, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-, trans-
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 16721-39-4, Entry# 58226
(1R,6R)-6-Isopropyl-3-methylcyclohex-2-enol, rel-
OH
NL: 9.99E2
32005-0703#3208 RT: 10.94 AV: 1 SB: 40 10.24-10.30 , 10.31-10.38 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 908, RSI 926, mainlib, Entry# 58226, CAS# 16721-39-4, 2-Cyclohexen-1-ol, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-, trans-
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 884 16.71 Cyclohe mainlib
2 870 893 10.46 2-Cyclo mainlib
3 866 867 8.83 Cyclohe mainlib
4 861 876 7.12 4-Terpi mainlib
5 859 857 5.59 (1R,3R, mainlib
6 852 880 4.94 (1R,3S, mainlib
7 842 853 3.49 (1R,3S, mainlib
8 836 842 2.74 2-Carer mainlib
9 835 873 2.63 à-TERF mainlib
10 835 843 2.63 (+)-3-Ca mainlib
11 831 858 2.22 ç-Terpi mainlib
12 830 852 2.14 à-Terpi mainlib
13 829 865 2.05 (1R,3R, mainlib
14 821 850 1.53 Cyclohe mainlib
15 815 838 1.20 Tricyclo mainlib
16 814 847 1.16 Bicyclo[mainlib
17 813 839 1.11 Cyclopr mainlib
18 813 838 1.11 (+)-4-Ca mainlib
19 812 813 1.07 trans-á- mainlib
20 810 825 0.98 Bicyclo[mainlib
21 807 848 0.87 Terpiny mainlib
22 807 838 0.87 cis-Ocir mainlib
23 806 820 0.84 Bicyclo[mainlib
24 805 829 0.80 (1R)-2,6 mainlib
25 803 842 0.74 Bicyclo[mainlib
26 803 829 0.74 Bicyclo[mainlib
Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
Formula C10H18O, MW 154, CAS# 586-81-2, Entry# 73130
ç-Terpineol
OH
NL: 9.99E2
32005-0703#3224 RT: 11.00 AV: 1 SB: 40 10.24-10.30 , 10.31-10.38 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 884, RSI 884, mainlib, Entry# 73130, CAS# 586-81-2, Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

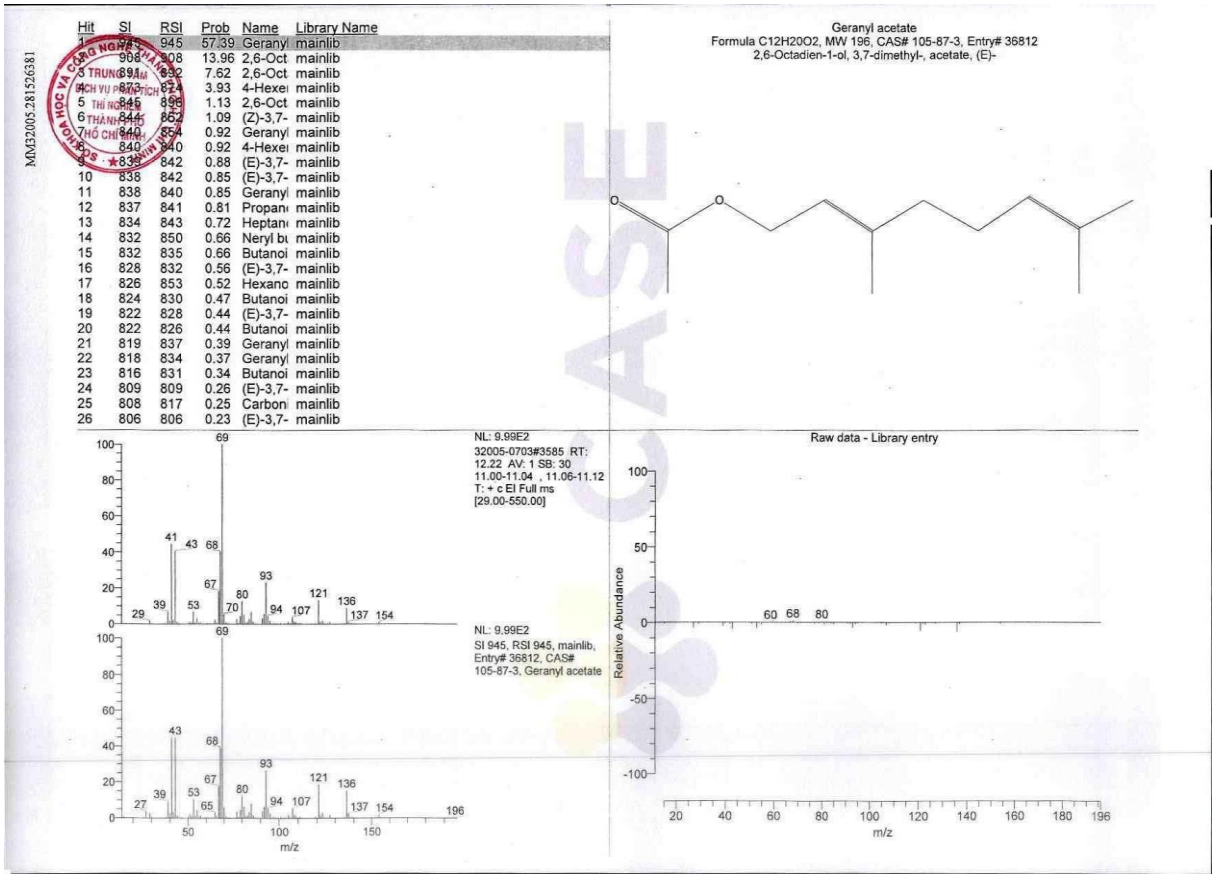

MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Nam Library Name
1 938 49.58 Cyclc mainlib
2 920 924 25.57 Cyclc mainlib
3 826 830 2.09 (1R,3 mainlib
4 821 862 1.68 (1R,3 mainlib
5 820 871 1.62 2-Cy mainlib
6 818 819 1.24 Bicyc mainlib
7 808 811 1.00 5-Iso mainlib
8 802 810 0.78 Bicyc mainlib
9 800 805 0.72 à-Cy mainlib
10 798 839 0.66 4-Ter mainlib
11 797 806 0.64 6,8-N mainlib
12 796 837 0.61 à-Ter mainlib
13 795 825 0.59 (1R,3 mainlib
14 791 808 0.50 2-Car mainlib
15 790 856 0.48 à-TE mainlib
16 786 805 0.40 (+)-3- mainlib
17 786 792 0.40 Cyclc mainlib
18 784 787 0.37 trans mainlib
19 782 784 0.34 Linal mainlib
20 781 848 0.33 (1R,3 mainlib
21 778 792 0.29 p-Me mainlib
22 777 799 0.28 trans mainlib
23 777 790 0.28 1,5,5 mainlib
24 776 834 0.27 cis-O mainlib
25 775 788 0.26 Bicyc mainlib
26 774 781 0.25 3-Cy mainlib
Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-, acetate
Formula C12H20O2, MW 196, CAS# 10235-63-9, Entry# 11112
1-Acetoxy-p-menth-4(8)-ene
NL: 9.99E2
32005-0703#3307 RT: 11.28 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 938, RSI 938, mainlib, Entry# 11112, CAS# 10235-63-9, Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-, acetate
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z



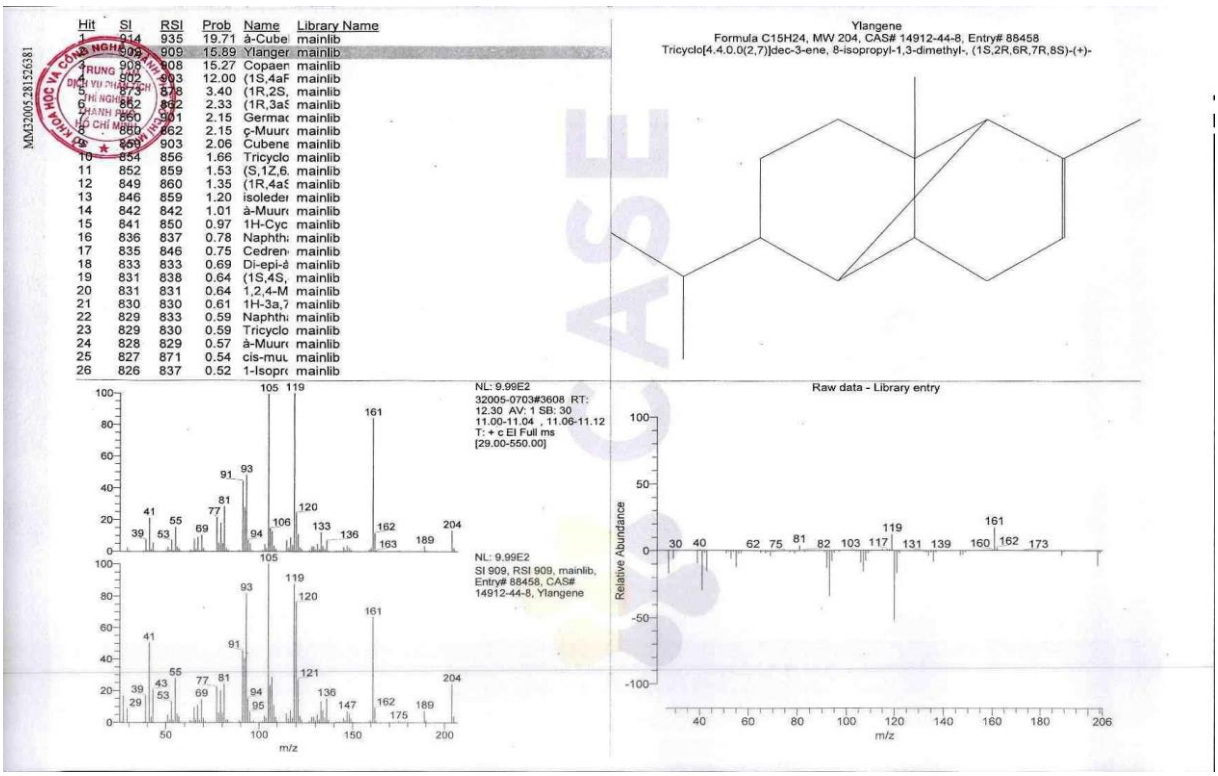
Hit	SI	RSI	Prob	Nam	Library Name
1	955	955	29.55	1-De	mainlib
2	918	918	7.19	E-11,	mainlib
3	916	916	6.63	Form	mainlib
4	908	910	4.94	Cyclo	mainlib
5	902	902	3.89	1-Do	mainlib
6	901	907	3.73	1-Un	mainlib
7	890	895	2.56	Cyclo	mainlib
8	886	890	2.16	Cyclo	mainlib
9	876	876	1.52	Cyclo	mainlib
10	875	879	1.47	1-No	mainlib
11	874	874	1.41	n-Tri	mainlib
12	872	878	1.30	Decy	mainlib
13	872	878	1.30	1-De	mainlib
14	872	878	1.30	Cyclo	mainlib
15	872	875	1.30	Cyclo	mainlib
16	871	878	1.25	1-Un	mainlib
17	868	875	1.10	Cyclo	mainlib
18	866	869	1.02	Cyclo	mainlib
19	863	870	0.90	1-Do	mainlib
20	863	866	0.90	Cyclo	mainlib
21	861	867	0.83	3-Tet	mainlib
22	857	866	0.70	Cyclo	mainlib
23	857	864	0.70	Cyclo	mainlib
24	857	864	0.70	Cyclo	mainlib
25	857	857	0.70	Cyclo	mainlib
26	855	861	0.64	Penta	mainlib



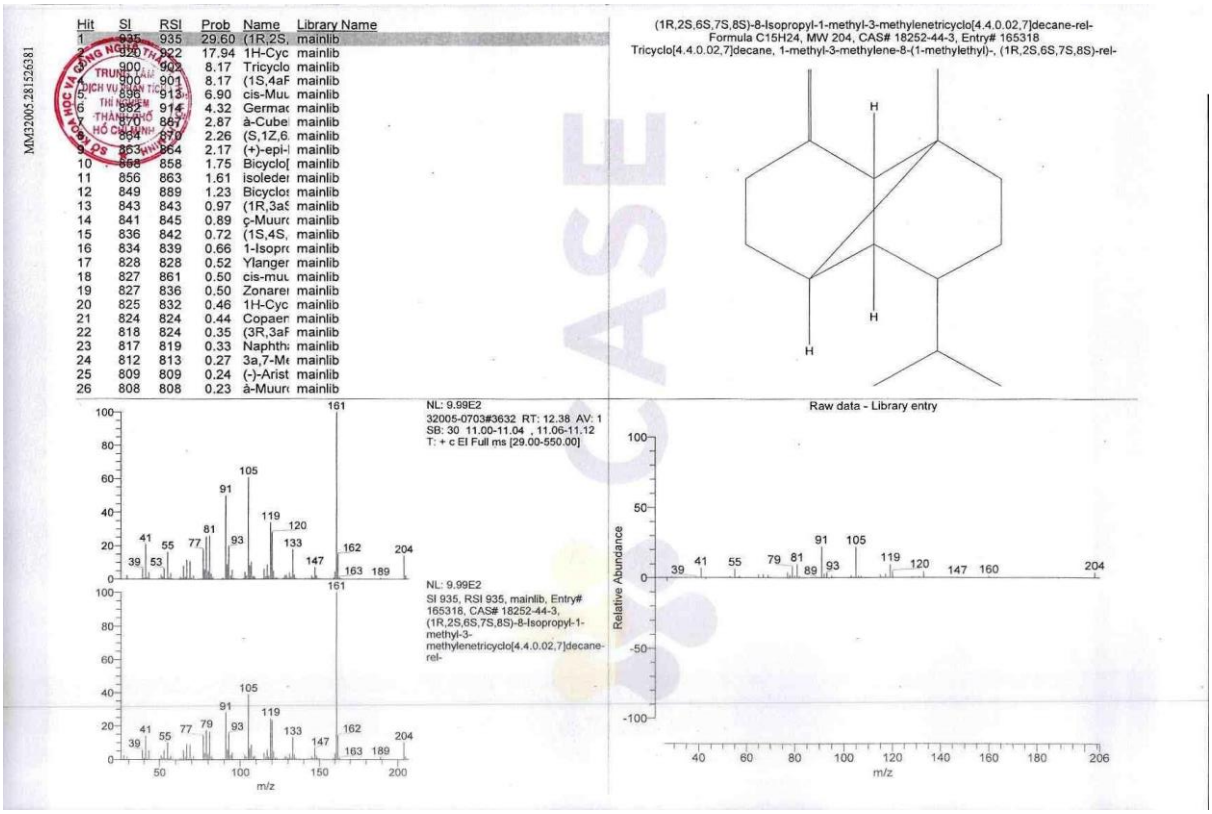
Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	920	935	30.91	à-Cube	mainlib
2	887	889	8.09	(1S,4aF	mainlib
3	887	888	8.09	Copaen	mainlib
4	884	883	6.36	Ylanger	mainlib
5	873	874	4.74	(1R,2S,	mainlib
6	872	904	4.56	Germac	mainlib
7	866	909	3.58	Cubene	mainlib
8	863	870	3.16	(1S,4S,	mainlib
9	860	865	2.79	1H-Cyc	mainlib
10	856	857	2.36	(1R,3aS	mainlib
11	855	865	2.27	isoledei	mainlib
12	850	888	1.83	cis-muu	mainlib
13	850	854	1.83	Tricyclo	mainlib
14	848	850	1.68	Naphtha	mainlib
15	845	870	1.49	cis-Muu	mainlib
16	842	852	1.31	(S,1Z,6.	mainlib
17	838	842	1.11	ç-Muurc	mainlib
18	828	842	0.78	(1R,4aS	mainlib
19	826	834	0.72	1-Isopro	mainlib
20	822	822	0.61	à-Muurc	mainlib
21	821	823	0.58	(+)-epi-l	mainlib
22	820	822	0.56	1,2,4-M	mainlib
23	818	819	0.52	Naphtha	mainlib
24	815	856	0.46	Bicyclos	mainlib
25	813	816	0.42	Naphtha	mainlib
26	810	812	0.37	Bicyclo[.	mainlib

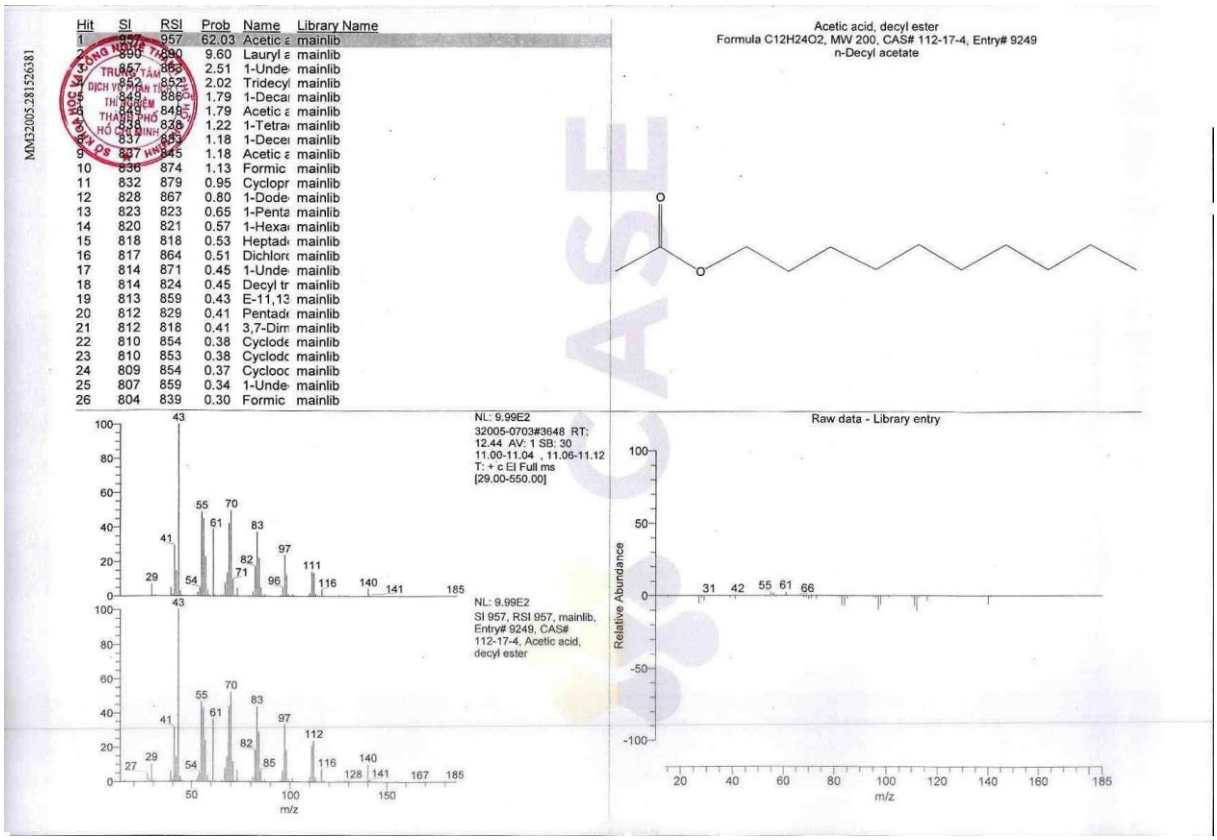


Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	945	945	57.39	Geranyl	mainlib
2	908	908	13.96	2,6-Oct	mainlib
3	891	892	7.62	2,6-Oct	mainlib
4	873	874	3.93	4-Hexe	mainlib
5	845	896	1.13	2,6-Oct	mainlib
6	844	862	1.09	(Z)-3,7-	mainlib
7	840	854	0.92	Geranyl	mainlib
8	840	840	0.92	4-Hexe	mainlib
9	839	842	0.88	(E)-3,7-	mainlib
10	838	842	0.85	(E)-3,7-	mainlib
11	838	840	0.85	Geranyl	mainlib
12	837	841	0.81	Propan	mainlib
13	834	843	0.72	Heptan	mainlib
14	832	850	0.66	Neryl bu	mainlib
15	832	835	0.66	Butanoi	mainlib
16	828	832	0.56	(E)-3,7-	mainlib
17	826	853	0.52	Hexano	mainlib
18	824	830	0.47	Butanoi	mainlib
19	822	828	0.44	(E)-3,7-	mainlib
20	822	826	0.44	Butanoi	mainlib
21	819	837	0.39	Geranyl	mainlib
22	818	834	0.37	Geranyl	mainlib
23	816	831	0.34	Butanoi	mainlib
24	809	809	0.26	(E)-3,7-	mainlib
25	808	817	0.25	Carboni	mainlib
26	806	806	0.23	(E)-3,7-	mainlib



Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	914	935	19.71	à-Cubel	mainlib
2	909	909	15.89	Ylanger	mainlib
3	908	908	15.27	Copaen	mainlib
4	902	903	12.00	(1S,4aF	mainlib
5	873	878	3.40	(1R,2S,	mainlib
6	862	862	2.33	(1R,3aS	mainlib
7	860	861	2.15	Germac	mainlib
8	860	862	2.15	ç-Muurc	mainlib
9	859	903	2.06	Cubene	mainlib
10	854	856	1.66	Tricyclo	mainlib
11	852	859	1.53	(S,1Z,6	mainlib
12	849	860	1.35	(1R,4aS	mainlib
13	846	859	1.20	isoledei	mainlib
14	842	842	1.01	à-Muurc	mainlib
15	841	850	0.97	1H-Cyc	mainlib
16	836	837	0.78	Naphtha	mainlib
17	835	846	0.75	Cedren	mainlib
18	833	833	0.69	Di-epi-à	mainlib
19	831	838	0.64	(1S,4S,	mainlib
20	831	831	0.64	1,2,4-M	mainlib
21	830	830	0.61	1H-3a,7	mainlib
22	829	833	0.59	Naphtha	mainlib
23	829	830	0.59	Tricyclo	mainlib
24	828	829	0.57	à-Muurc	mainlib
25	827	871	0.54	cis-muu	mainlib
26	826	837	0.52	1-Isopro	mainlib

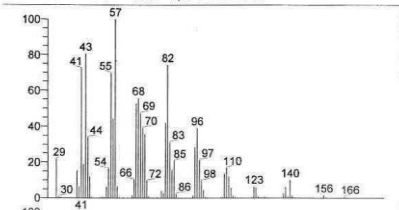

MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 935 935 29.60 (1R,2S, mainlib
2 920 922 17.94 1H-Cyc mainlib
3 900 902 8.17 Tricyclo mainlib
4 900 901 8.17 (1S,4aF mainlib
5 896 913 6.90 cis-Muu mainlib
6 882 914 4.32 Germac mainlib
7 870 867 2.87 à-Cube mainlib
8 864 870 2.26 (S,1Z,6 mainlib
9 863 864 2.17 (+)-epi-I mainlib
10 858 858 1.75 Bicyclo[mainlib
11 856 863 1.61 isoledei mainlib
12 849 889 1.23 Bicyclos mainlib
13 843 843 0.97 (1R,3aS mainlib
14 841 845 0.89 ç-Muurc mainlib
15 836 842 0.72 (1S,4S, mainlib
16 834 839 0.66 1-Isoprc mainlib
17 828 828 0.52 Ylanger mainlib
18 827 861 0.50 cis-muu mainlib
19 827 836 0.50 Zonarer mainlib
20 825 832 0.46 1H-Cyc mainlib
21 824 824 0.44 Copaen mainlib
22 818 824 0.35 (3R,3aF mainlib
23 817 819 0.33 Naphth mainlib
24 812 813 0.27 3a,7-Me mainlib
25 809 809 0.24 (-)-Arist mainlib
26 808 808 0.23 à-Muurc mainlib
(1R,2S,6S,7S,8S)-8-Isopropyl-1-methyl-3-methylenetricyclo[4.4.0.02,7]decane-rel-
Formula C15H24, MW 204, CAS# 18252-44-3, Entry# 165318
Tricyclo[4.4.0.02,7]decane, 1-methyl-3-methylene-8-(1-methylethyl)-, (1R,2S,6S,7S,8S)-rel-
NL: 9.99E2
32005-0703#3632 RT: 12.38 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 935, RSI 935, mainlib, Entry# 165318, CAS# 18252-44-3, (1R,2S,6S,7S,8S)-8-Isopropyl-1-methyl-3-methylenetricyclo[4.4.0.02,7]decane-rel-
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.28152638
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 957 957 62.03 Acetic a mainlib
2 890 890 9.60 Lauryl a mainlib
3 867 863 2.51 1-Unde mainlib
4 852 852 2.02 Tridecyl mainlib
5 849 860 1.79 1-Decai mainlib
6 849 849 1.79 Acetic a mainlib
7 838 838 1.22 1-Tetra mainlib
8 837 853 1.18 1-Decei mainlib
9 837 845 1.18 Acetic a mainlib
10 836 874 1.13 Formic mainlib
11 832 879 0.95 Cyclopr mainlib
12 828 867 0.80 1-Dode mainlib
13 823 823 0.65 1-Penta mainlib
14 820 821 0.57 1-Hexa mainlib
15 818 818 0.53 Heptad mainlib
16 817 864 0.51 Dichlor mainlib
17 814 871 0.45 1-Unde mainlib
18 814 824 0.45 Decyl tr mainlib
19 813 859 0.43 E-11,13 mainlib
20 812 829 0.41 Pentad mainlib
21 812 818 0.41 3,7-Dim mainlib
22 810 854 0.38 Cyclode mainlib
23 810 853 0.38 Cyclodc mainlib
24 809 854 0.37 Cyclooc mainlib
25 807 859 0.34 1-Unde mainlib
26 804 839 0.30 Formic mainlib
Acetic acid, decyl ester
Formula C12H24O2, MW 200, CAS# 112-17-4, Entry# 9249
n-Decyl acetate
NL: 9.99E2
32005-0703#3648 RT: 12.44 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 957, RSI 957, mainlib, Entry# 9249, CAS# 112-17-4, Acetic acid, decyl ester
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

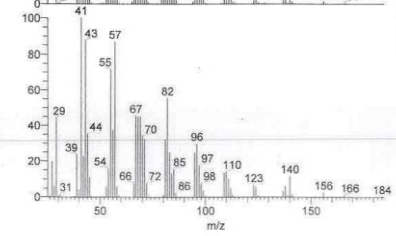
MM32005.2815263B1

Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	950	956	54.01	Dodeca	mainlib
2	876	878	7.52	Cyclodc	mainlib
3	860	874	3.87	Trideca	mainlib
4	857	894	3.42	Undeca	mainlib
5	855	882	3.16	1,1-Doc	mainlib
6	850	850	2.54	trans-2-	mainlib
7	847	849	2.25	Pentade	mainlib
8	842	842	1.81	Tetrade	mainlib
9	840	861	1.67	13-Meth	mainlib
10	837	877	1.47	1,15-Pe	mainlib
11	837	838	1.47	Hexade	mainlib
12	827	840	1.04	Cyclode	mainlib
13	823	825	0.88	Heptade	mainlib
14	818	823	0.71	2-Tridec	mainlib
15	817	837	0.68	Eicosar	mainlib
16	816	842	0.65	trans-2-	mainlib
17	816	819	0.65	1,11-Ur	mainlib
18	815	838	0.63	11-Eico	mainlib
19	812	812	0.55	E-2-Tet	mainlib
20	811	814	0.53	Octade	mainlib
21	807	828	0.45	2-Decer	mainlib
22	807	822	0.45	1,2-Epo	mainlib
23	804	806	0.40	Oxirane	mainlib
24	802	804	0.36	Oxirane	mainlib
25	801	801	0.35	1,12-Do	mainlib
26	796	799	0.28	1,19-Eic	mainlib

Dodecanal
Formula C12H24O, MW 184, CAS# 112-54-9, Entry# 2744
Lauraldehyde

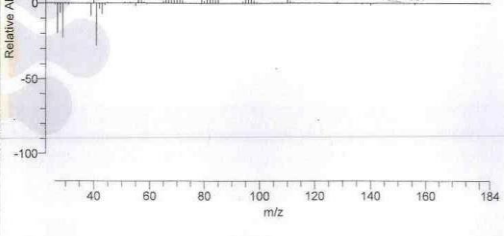


NL: 9.99E2
32005-0703#3657 RT: 12.47 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]



NL: 9.99E2
SI 950, RSI 956, mainlib, Entry# 2744, CAS# 112-54-9, Dodecanal

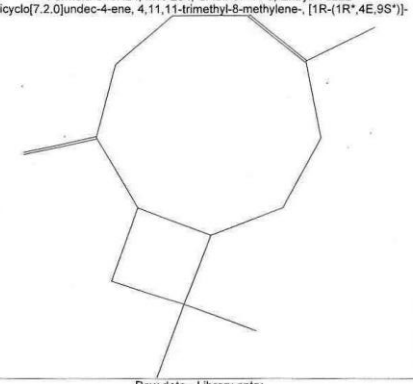
Raw data - Library entry



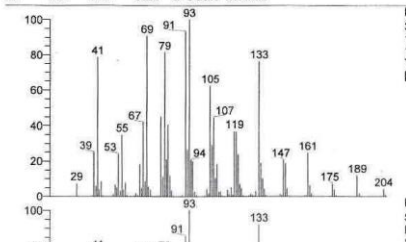
MM32005.2815263B1

Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	963	963	48.38	Caryopl	mainlib
2	935	937	13.97	Bicyclo[	mainlib
3	918	920	7.62	Bicyclo[	mainlib
4	916	916	7.03	Bicyclo[	mainlib
5	880	882	1.73	1R,3Z,9	mainlib
6	877	891	1.53	(1R,9R,	mainlib
7	873	873	1.29	5-Hydrc	mainlib
8	867	867	1.02	Longifo	mainlib
9	864	884	0.90	Cyclohe	mainlib
10	863	883	0.86	Bicyclo[	mainlib
11	862	863	0.83	Bicyclo[	mainlib
12	861	866	0.80	Spiro[5.	mainlib
13	860	863	0.76	1H-Cyc	mainlib
14	859	860	0.73	1H-Ben	mainlib
15	858	859	0.71	Bicyclo[	mainlib
16	856	856	0.65	Bicyclo[	mainlib
17	855	856	0.63	Alloaror	mainlib
18	854	859	0.60	à-Longi	mainlib
19	854	859	0.60	4,11,11	mainlib
20	853	858	0.58	(S,1Z,6.	mainlib
21	849	853	0.49	cis-à-Fa	mainlib
22	849	852	0.49	Aromar	mainlib
23	845	845	0.41	1,4-Met	mainlib
24	843	847	0.38	10,10-D	mainlib
25	838	839	0.30	(-)-Tricy	mainlib
26	837	839	0.29	à-Guaie	mainlib

Caryophyllene
Formula C15H24, MW 204, CAS# 87-44-5, Entry# 73222
Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-, [1R-(1R*,4E,9S*)]-

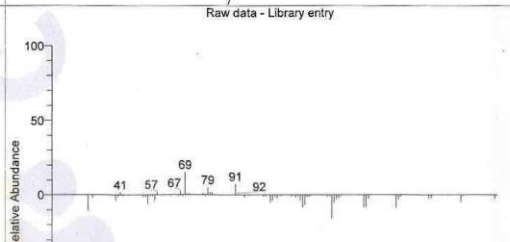


NL: 9.99E2
32005-0703#3710 RT: 12.65 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]



NL: 9.99E2
SI 963, RSI 963, mainlib, Entry# 73222, CAS# 87-44-5, Caryophyllene

Raw data - Library entry

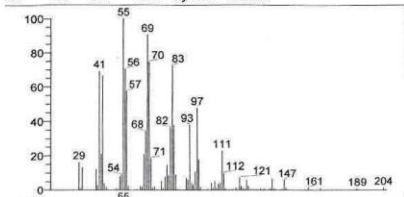


MM32005.28152638I

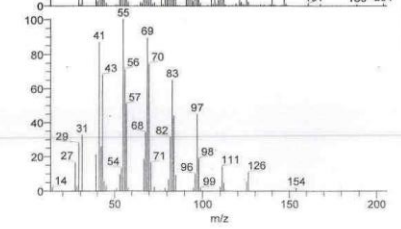
Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	838	944	8.78	1-Unde	mainlib
2	812	865	3.73	1-Dode	mainlib
3	813	879	3.15	Cyclopr	mainlib
4	807	847	2.48	1-Decai	mainlib
5	805	850	2.28	E-11,13	mainlib
6	805	840	2.28	Cyclodc	mainlib
7	804	849	2.19	Cyclode	mainlib
8	804	839	2.19	n-Tridec	mainlib
9	802	894	2.02	3-Dode	mainlib
10	798	884	1.71	Cyclotri	mainlib
11	798	832	1.71	1-Dode	mainlib
12	796	871	1.58	1-Hexa	mainlib
13	796	871	1.58	Cyclopr	mainlib
14	796	836	1.58	4-Dode	mainlib
15	796	831	1.58	3-Tetra	mainlib
16	795	840	1.51	4-Tetra	mainlib
17	794	844	1.46	Cyclope	mainlib
18	794	820	1.46	3-Hexa	mainlib
19	793	871	1.40	6-Dode	mainlib
20	793	871	1.40	Cyclope	mainlib
21	793	830	1.40	7-Hexa	mainlib
22	793	810	1.40	1-Tride	mainlib
23	792	831	1.34	3-Dode	mainlib
24	791	829	1.29	6-Tetra	mainlib
25	790	867	1.24	1-Methy	mainlib
26	790	858	1.24	Cyclote	mainlib

1-Undecanol
Formula C11H24O, MW 172, CAS# 112-42-5, Entry# 21717
Undecyl alcohol



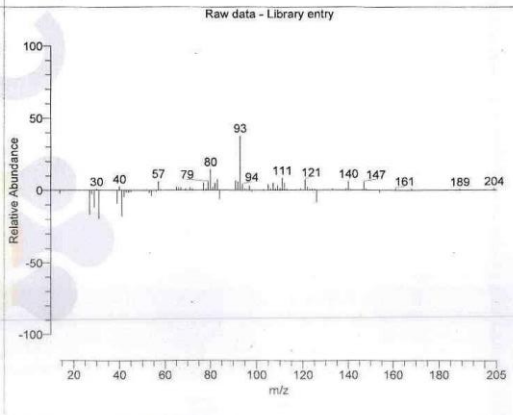


NL: 9.99E2
32005-0703#3784 RT: 12.90 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]



NL: 9.99E2
SI 838, RSI 944, mainlib, Entry# 21717, CAS# 112-42-5, 1-Undecanol

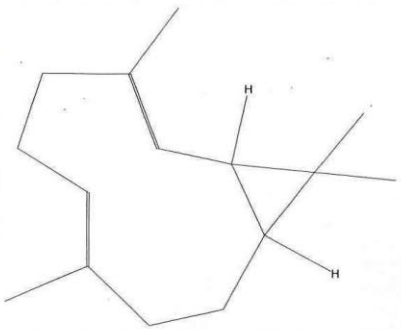
Raw data - Library entry

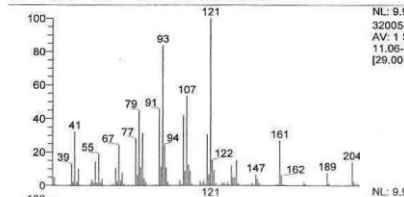


MM32005.28152638I

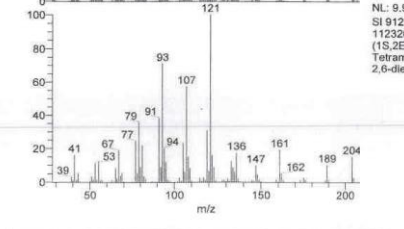
Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	912	914	20.24	(1S,2E,	mainlib
2	895	927	11.04	Cyclohe	mainlib
3	886	896	10.19	ç-Eleme	mainlib
4	886	882	7.80	1,5-Cyc	mainlib
5	848	872	3.32	(1R,4R,	mainlib
6	848	849	1.81	1-Cyclo	mainlib
7	847	856	1.74	(3S,3aS	mainlib
8	846	906	1.67	Bicyclo[	mainlib
9	844	846	1.54	Naphtha	mainlib
10	843	843	1.48	1H-Cyc	mainlib
11	842	844	1.42	Cyclohe	mainlib
12	841	843	1.37	Bicyclo[	mainlib
13	841	843	1.37	Azulene	mainlib
14	841	842	1.37	Longifo	mainlib
15	839	851	1.26	(1R,9R,	mainlib
16	836	839	1.11	1H-Ben	mainlib
17	836	838	1.11	(-)-Isoa	mainlib
18	835	848	1.07	(1R,4R,	mainlib
19	835	836	1.07	1H-Ben	mainlib
20	831	838	0.90	(S,1Z,6.	mainlib
21	831	833	0.90	Alloaro	mainlib
22	830	831	0.87	á-Humu	mainlib
23	828	829	0.80	Azulene	mainlib
24	827	828	0.77	1H-Cyc	mainlib
25	826	858	0.74	Cyclohe	mainlib
26	826	828	0.74	Patchou	mainlib

(1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-Tetramethylbicyclo[8.1.0]undeca-2,6-diene
Formula C15H24, MW 204, CAS# 24703-35-3, Entry# 112320
Bicyclo[8.1.0]undeca-2,6-diene, 3,7,11,11-tetramethyl-, (1S,2E,6E,10R)-



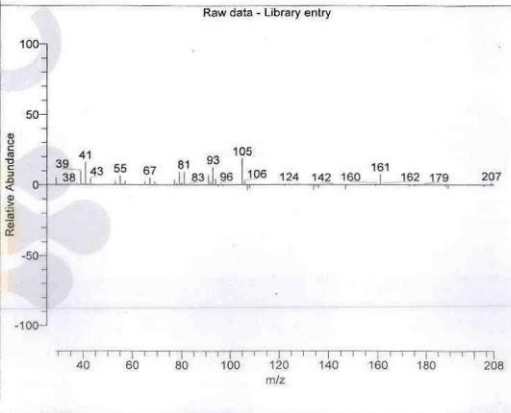


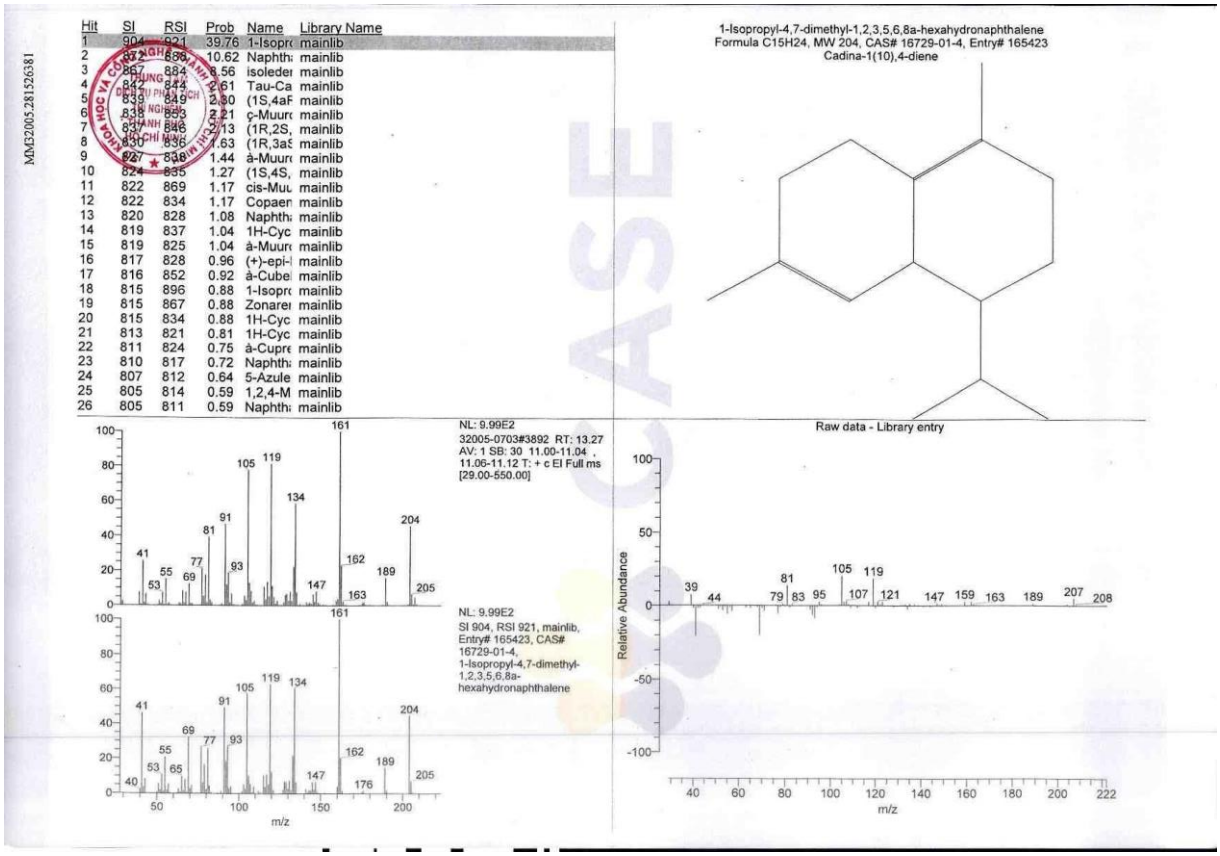
NL: 9.99E2
32005-0703#3858 RT: 13.15 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]

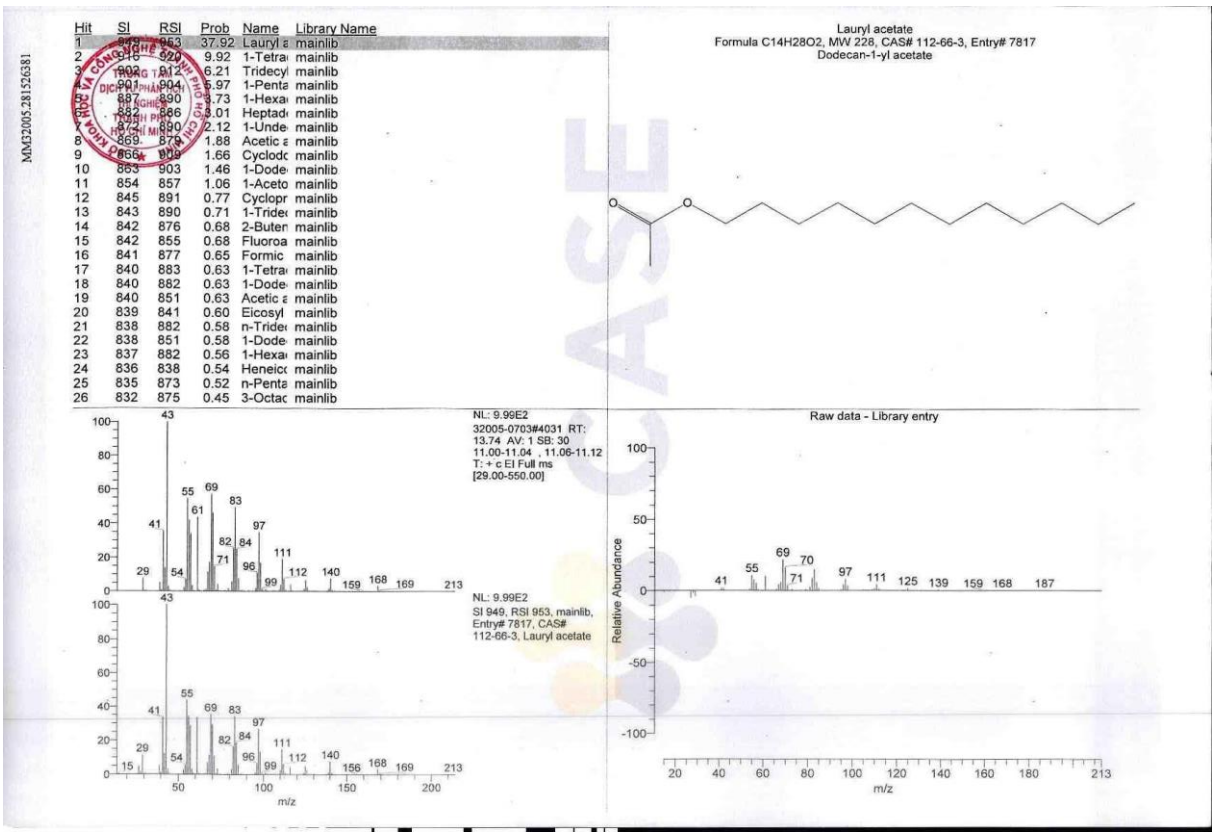


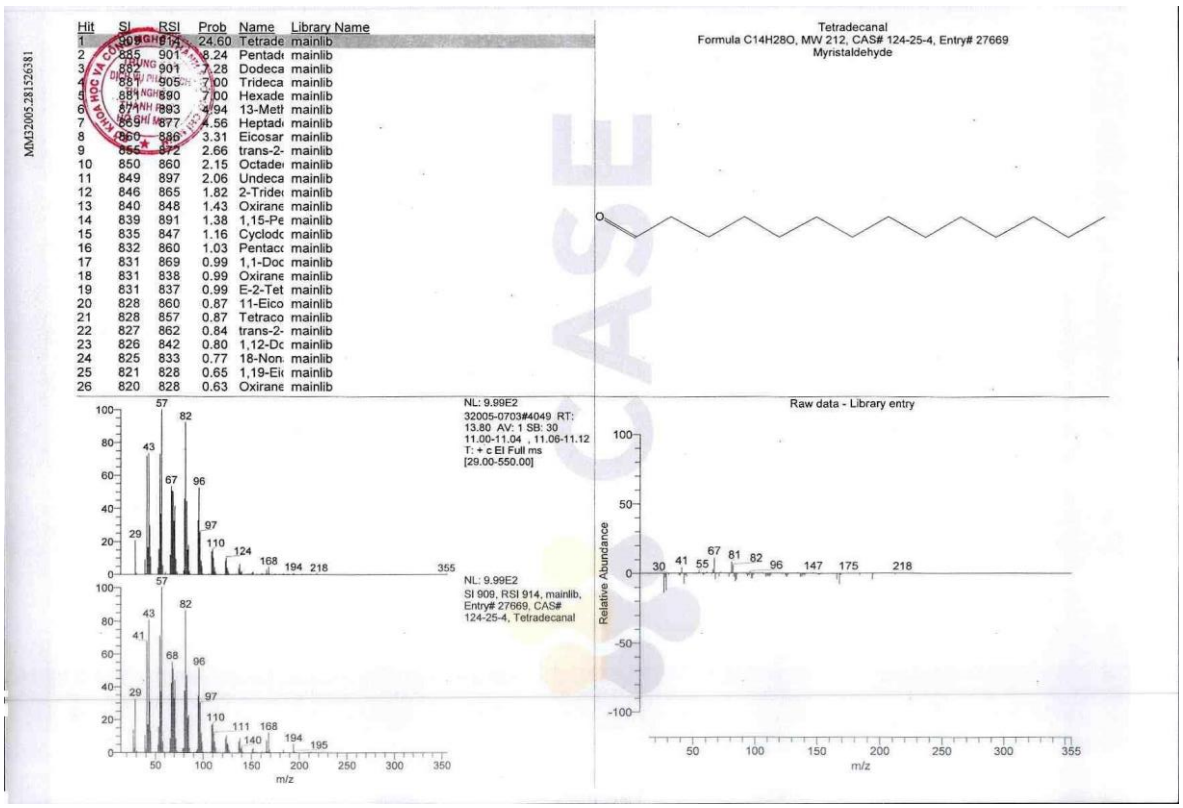
NL: 9.99E2
SI 912, RSI 914, mainlib, Entry# 112320, CAS# 24703-35-3, (1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-Tetramethylbicyclo[8.1.0]undeca-2,6-diene

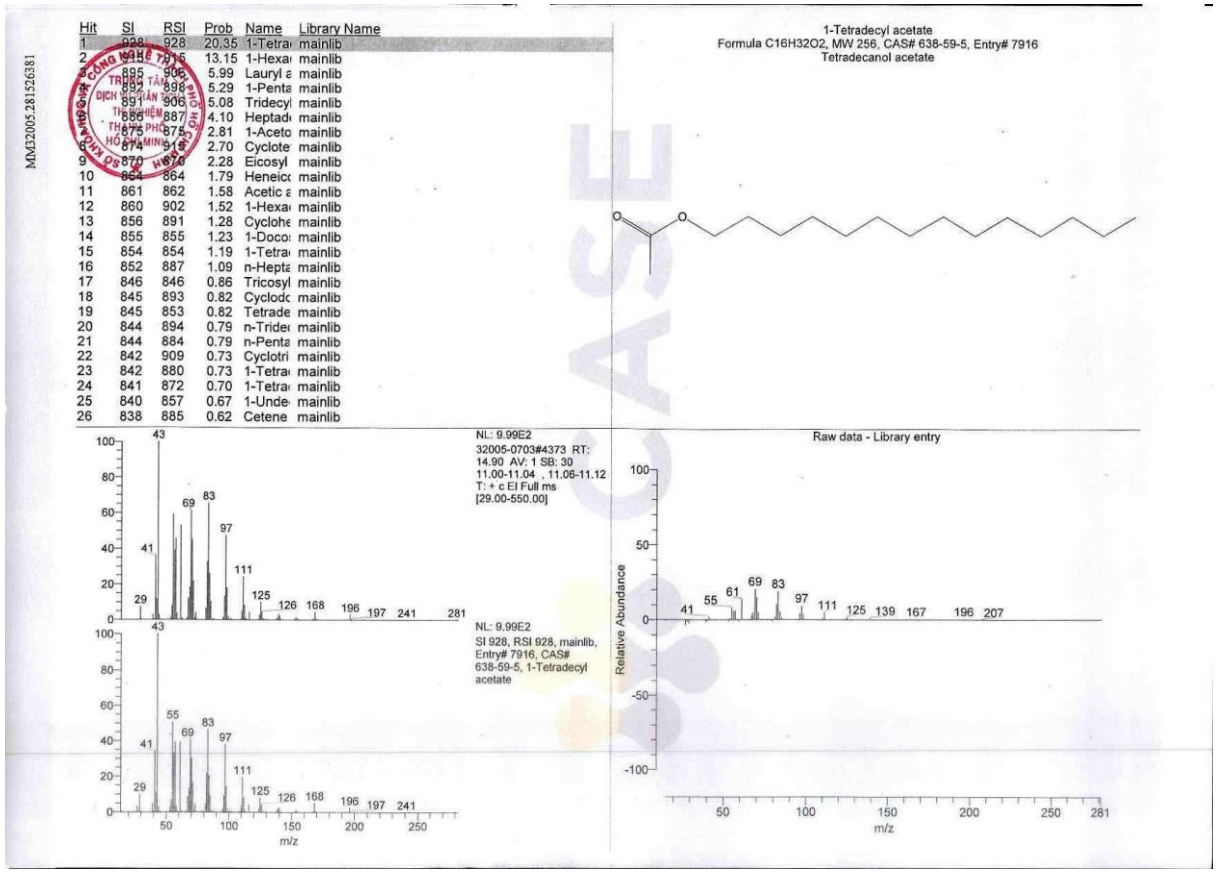
Raw data - Library entry



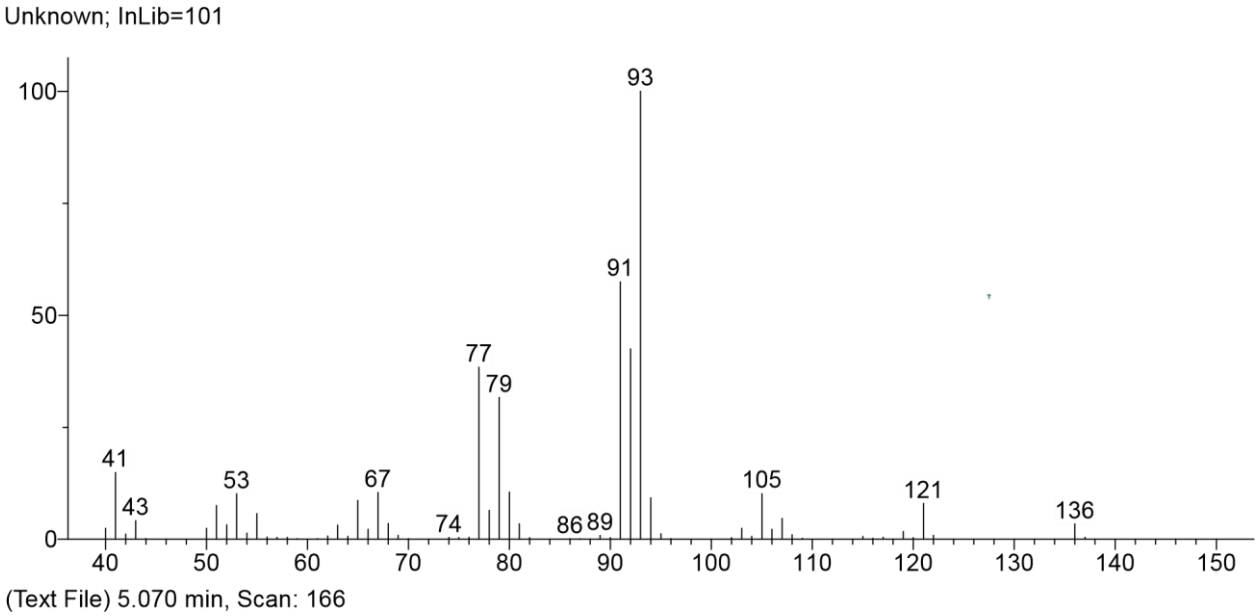

MM32005.28152638I
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 904 921 39.76 1-Isopr mainlib
2 872 886 10.62 Naphth mainlib
3 867 884 6.56 isoledei mainlib
4 842 844 2.61 Tau-Ca mainlib
5 839 849 2.30 (1S,4aF mainlib
6 838 853 2.21 ç-Muur mainlib
7 837 846 2.13 (1R,2S, mainlib
8 830 836 1.63 (1R,3aS mainlib
9 827 838 1.44 à-Muur mainlib
10 824 835 1.27 (1S,4S, mainlib
11 822 869 1.17 cis-Muu mainlib
12 822 834 1.17 Copaen mainlib
13 820 828 1.08 Naphth mainlib
14 819 837 1.04 1H-Cyc mainlib
15 819 825 1.04 à-Muur mainlib
16 817 828 0.96 (+)-epi- mainlib
17 816 852 0.92 à-Cubel mainlib
18 815 896 0.88 1-Isopr mainlib
19 815 867 0.88 Zonarer mainlib
20 815 834 0.88 1H-Cyc mainlib
21 813 821 0.81 1H-Cyc mainlib
22 811 824 0.75 à-Cupre mainlib
23 810 817 0.72 Naphth mainlib
24 807 812 0.64 5-Azule mainlib
25 805 814 0.59 1,2,4-M mainlib
26 805 811 0.59 Naphth mainlib
1-Isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,5,6,8a-hexahydronaphthalene
Formula C15H24, MW 204, CAS# 16729-01-4, Entry# 165423
Cadina-1(10),4-diene
NL: 9.99E2
32005-0703#3892 RT: 13.27 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 904, RSI 921, mainlib, Entry# 165423, CAS# 16729-01-4, 1-Isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,5,6,8a-hexahydronaphthalene
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.28152638I
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 943 953 37.92 Lauryl a mainlib
2 916 920 9.92 1-Tetra mainlib
3 902 912 6.21 Tridecyl mainlib
4 901 904 5.97 1-Penta mainlib
5 887 890 3.73 1-Hexa mainlib
6 882 886 3.01 Heptad mainlib
7 872 890 2.12 1-Unde mainlib
8 869 879 1.88 Acetic a mainlib
9 866 878 1.66 Cyclodo mainlib
10 863 903 1.46 1-Dode mainlib
11 854 857 1.06 1-Aceto mainlib
12 845 891 0.77 Cyclopr mainlib
13 843 890 0.71 1-Tride mainlib
14 842 876 0.68 2-Buten mainlib
15 842 855 0.68 Fluoroa mainlib
16 841 877 0.65 Formic mainlib
17 840 883 0.63 1-Tetra mainlib
18 840 882 0.63 1-Dode mainlib
19 840 851 0.63 Acetic a mainlib
20 839 841 0.60 Eicosyl mainlib
21 838 882 0.58 n-Tride mainlib
22 838 851 0.58 1-Dode mainlib
23 837 882 0.56 1-Hexa mainlib
24 836 838 0.54 Heneicc mainlib
25 835 873 0.52 n-Penta mainlib
26 832 875 0.45 3-Octac mainlib
Lauryl acetate
Formula C14H28O2, MW 228, CAS# 112-66-3, Entry# 7817
Dodecan-1-yl acetate
NL: 9.99E2
32005-0703#4031 RT: 13.74 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 949, RSI 953, mainlib, Entry# 7817, CAS# 112-66-3, Lauryl acetate
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z


MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 909 914 24.60 Tetrade mainlib
2 895 901 8.24 Pentade mainlib
3 892 901 7.28 Dodeca mainlib
4 887 905 7.00 Trideca mainlib
5 881 890 7.00 Hexade mainlib
6 874 893 4.94 13-Metl mainlib
7 869 877 4.56 Heptad mainlib
8 860 886 3.31 Eicosar mainlib
9 855 872 2.66 trans-2- mainlib
10 850 860 2.15 Octade mainlib
11 849 897 2.06 Undeca mainlib
12 846 865 1.82 2-Tride mainlib
13 840 848 1.43 Oxirane mainlib
14 839 891 1.38 1,15-Pe mainlib
15 835 847 1.16 Cyclodc mainlib
16 832 860 1.03 Pentacc mainlib
17 831 869 0.99 1,1-Doc mainlib
18 831 838 0.99 Oxirane mainlib
19 831 837 0.99 E-2-Tet mainlib
20 828 860 0.87 11-Eico mainlib
21 828 857 0.87 Tetraco mainlib
22 827 862 0.84 trans-2- mainlib
23 826 842 0.80 1,12-Dc mainlib
24 825 833 0.77 18-Non mainlib
25 821 828 0.65 1,19-Eic mainlib
26 820 828 0.63 Oxirane mainlib
Tetradecanal
Formula C14H28O, MW 212, CAS# 124-25-4, Entry# 27669
Myristaldehyde
NL: 9.99E2
32005-0703#4049 RT: 13.80 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 909, RSI 914, mainlib, Entry# 27669, CAS# 124-25-4, Tetradecanal
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

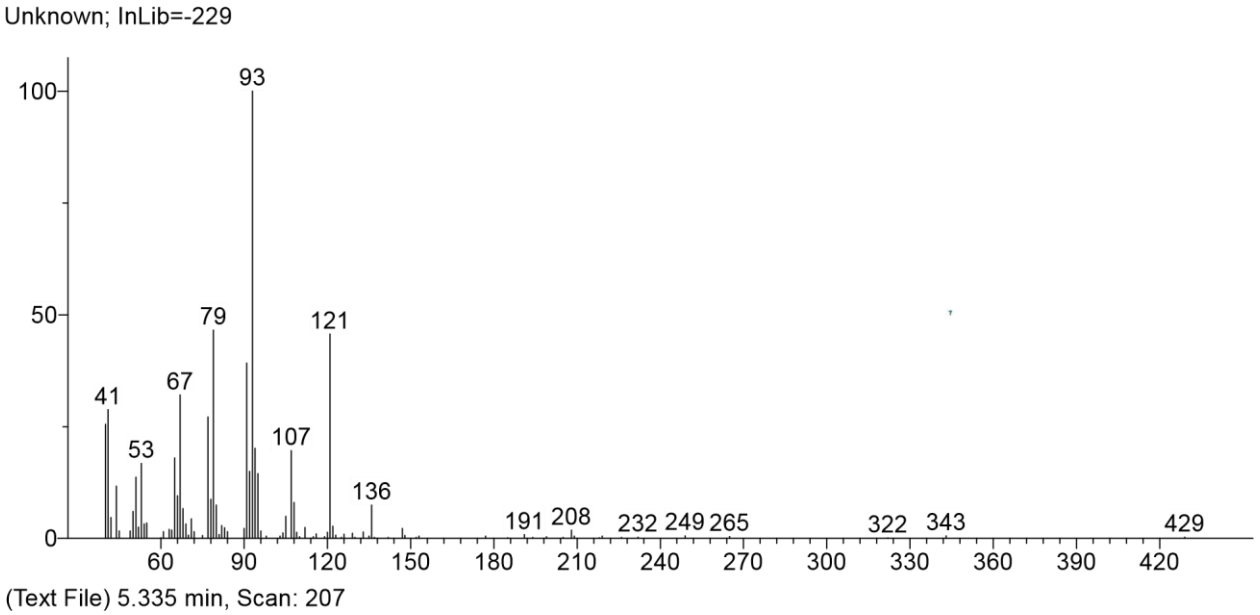

MM32005.281526381
Hit SI RSI Prob Name Library Name
1 928 928 20.35 1-Tetra mainlib
2 916 916 13.15 1-Hexa mainlib
3 895 906 5.99 Lauryl a mainlib
4 892 898 5.29 1-Penta mainlib
5 891 906 5.08 Tridecyl mainlib
6 886 887 4.10 Heptad mainlib
7 875 875 2.81 1-Aceto mainlib
8 874 918 2.70 Cyclote mainlib
9 870 870 2.28 Eicosyl mainlib
10 864 864 1.79 Heneic mainlib
11 861 862 1.58 Acetic a mainlib
12 860 902 1.52 1-Hexa mainlib
13 856 891 1.28 Cyclohe mainlib
14 855 855 1.23 1-Docos mainlib
15 854 854 1.19 1-Tetra mainlib
16 852 887 1.09 n-Hepta mainlib
17 846 846 0.86 Tricosyl mainlib
18 845 893 0.82 Cyclodc mainlib
19 845 853 0.82 Tetrade mainlib
20 844 894 0.79 n-Tride mainlib
21 844 884 0.79 n-Penta mainlib
22 842 909 0.73 Cyclotri mainlib
23 842 880 0.73 1-Tetra mainlib
24 841 872 0.70 1-Tetra mainlib
25 840 857 0.67 1-Unde mainlib
26 838 885 0.62 Cetene mainlib
1-Tetradecyl acetate
Formula C16H32O2, MW 256, CAS# 638-59-5, Entry# 7916
Tetradecanol acetate
NL: 9.99E2
32005-0703#4373 RT: 14.90 AV: 1 SB: 30 11.00-11.04 , 11.06-11.12 T: + c EI Full ms [29.00-550.00]
NL: 9.99E2
SI 928, RSI 928, mainlib, Entry# 7916, CAS# 638-59-5, 1-Tetradecyl acetate
Raw data - Library entry
Relative Abundance
m/z

PHỤ LỤC 2. PHỔ KHỐI CỦA CÁC THÀNH PHẦN TRONG TINH DẦU QUẢ HOÀNG MỘC LEO



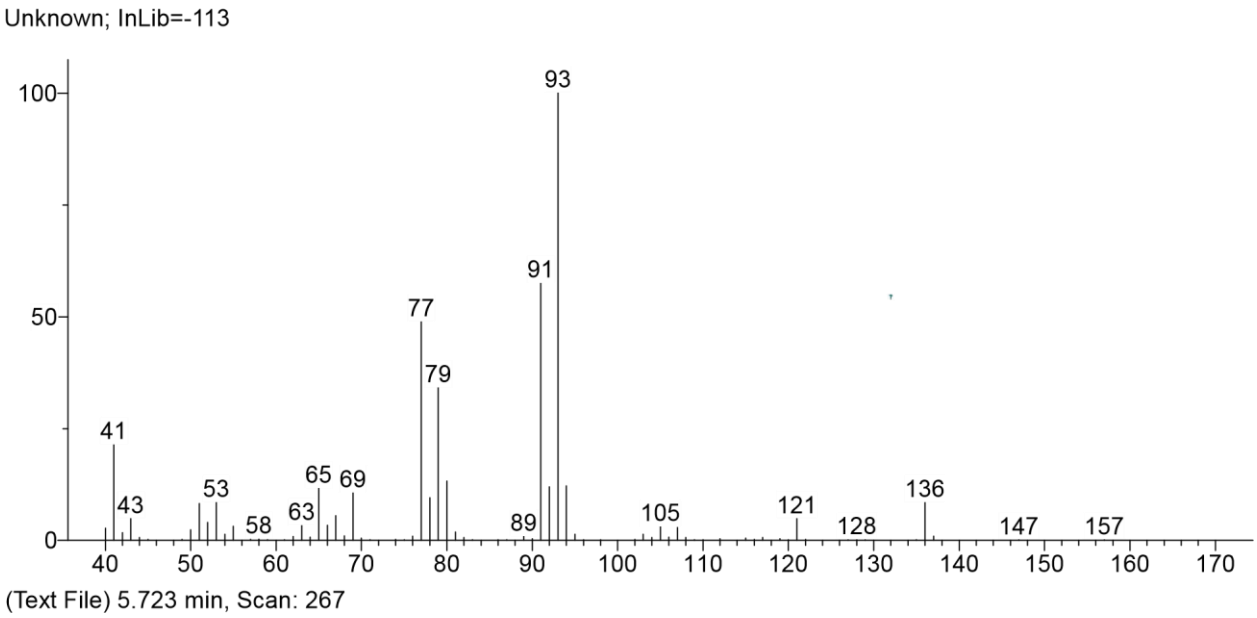
Name: 5.070 min, Scan: 166

MW: N/A ID#: 24905 DB: Text File Comment: TD 2 SCANDENS BLUME_6-8-2020.xms Synonyms: no synonyms.



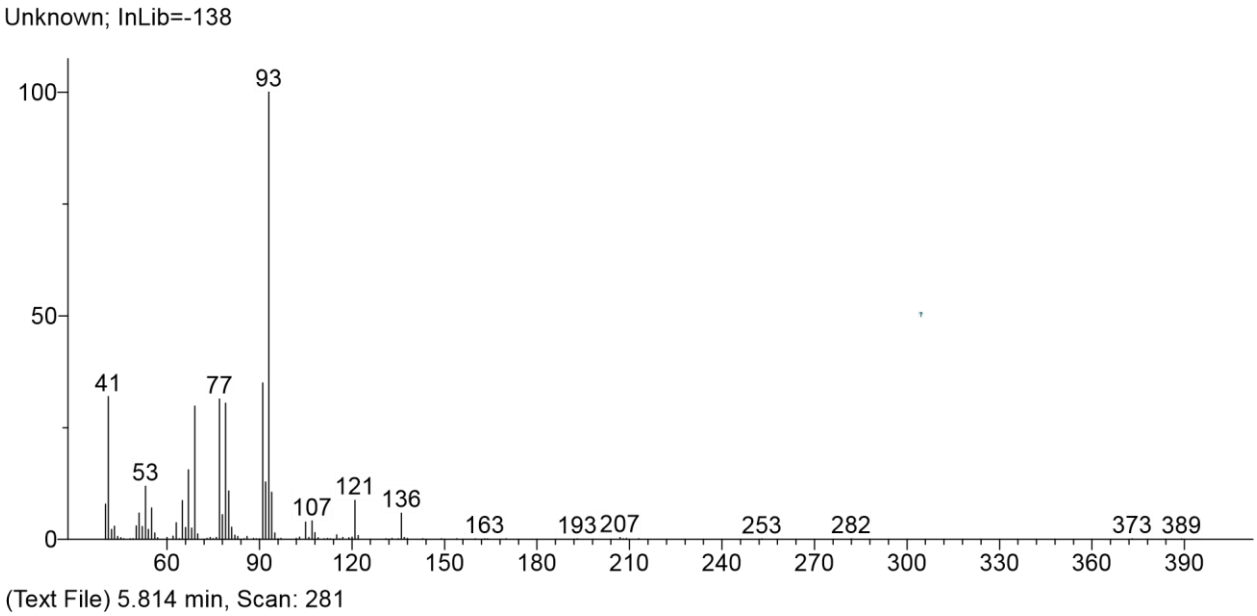
Name: 5.335 min, Scan: 207

MW: N/A ID#: 24907 DB: Text File Comment: TD 2 SCANDENS BLUME_6-8-2020.xms Synonyms: no synonyms.



Name: 5.723 min, Scan: 267

MW: N/A ID#: 24908 DB: Text File Comment: TD 2 SCANDENS BLUME_6-8-2020.xms Synonyms: no synonyms.



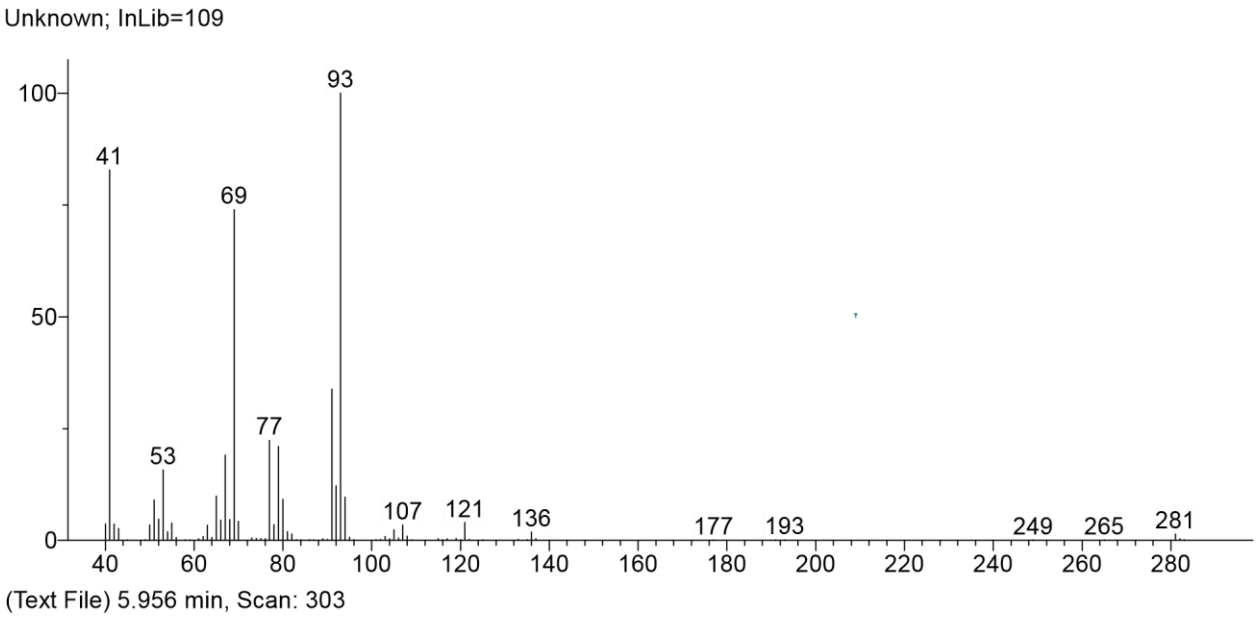
Name: 5.814 min, Scan: 281

MW: N/A ID#: 24909 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



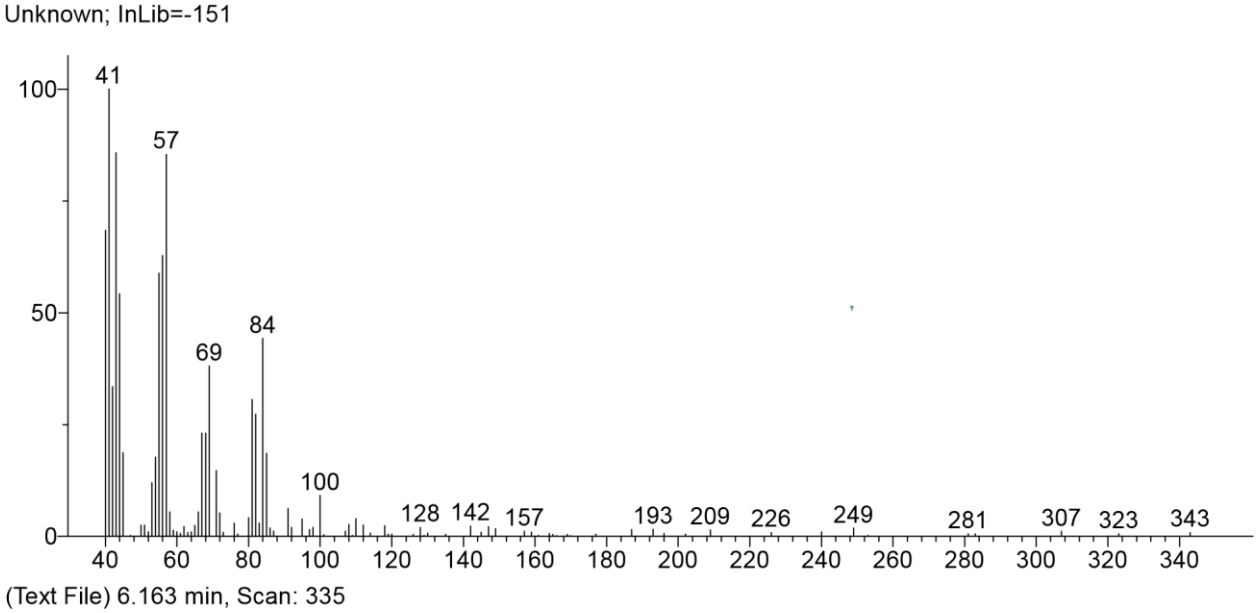
Name: 5.956 min, Scan: 303

MW: N/A ID#: 24912 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



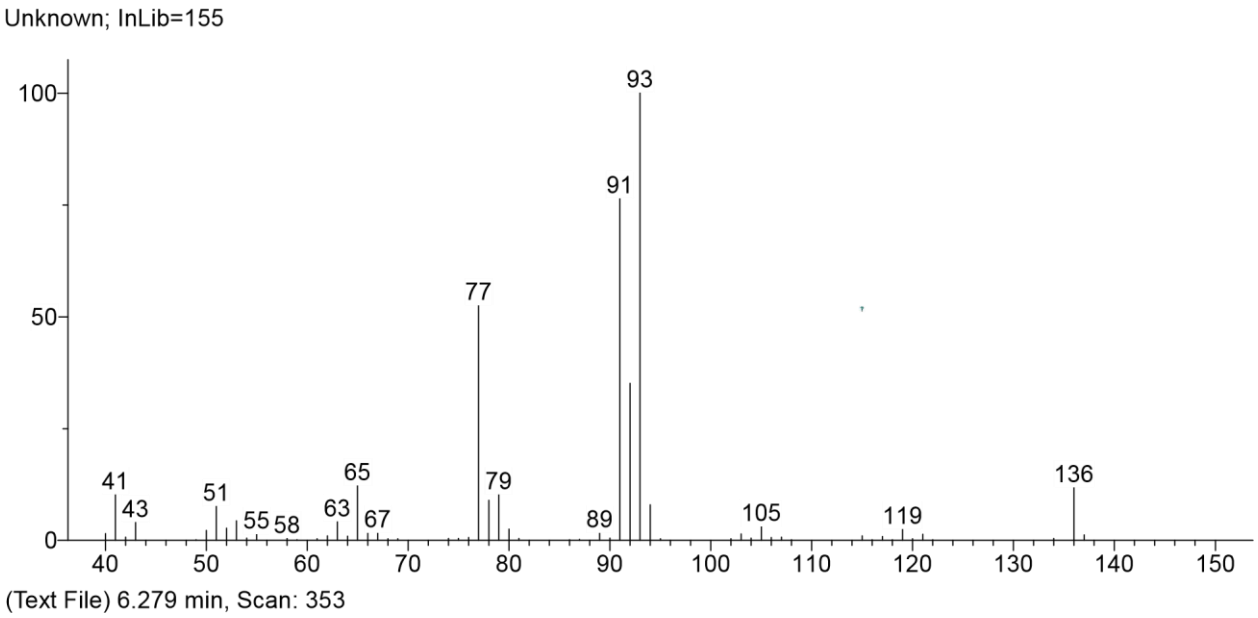
Name: 6.163 min, Scan: 335

MW: N/A ID#: 24913 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



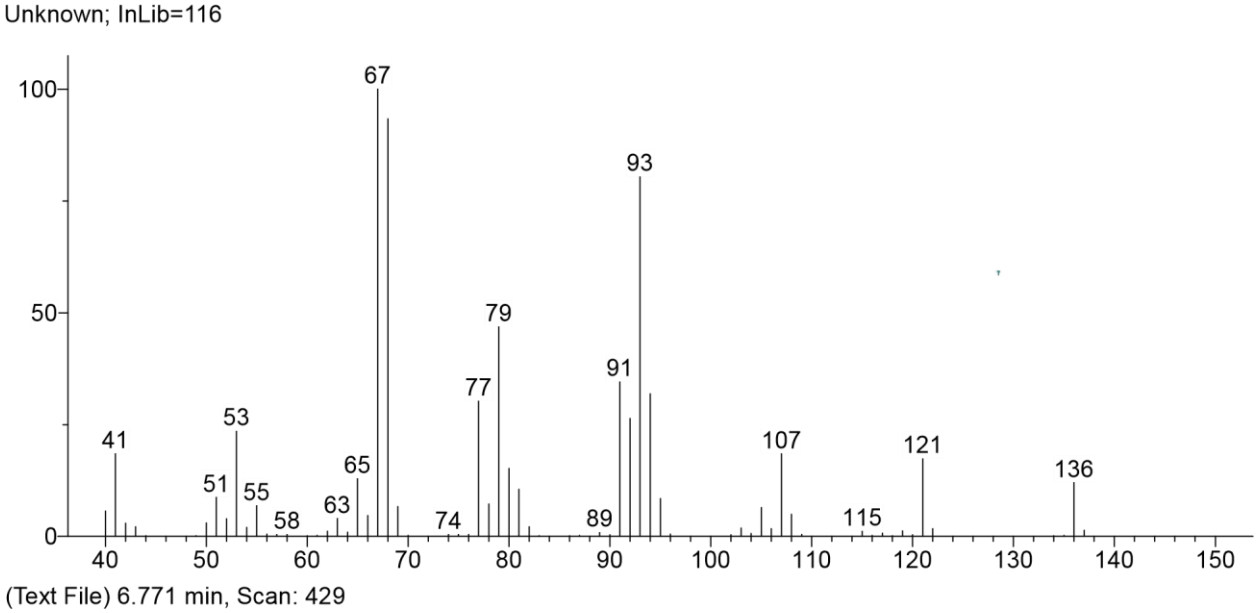
Name: 6.279 min, Scan: 353

MW: N/A ID#: 24914 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



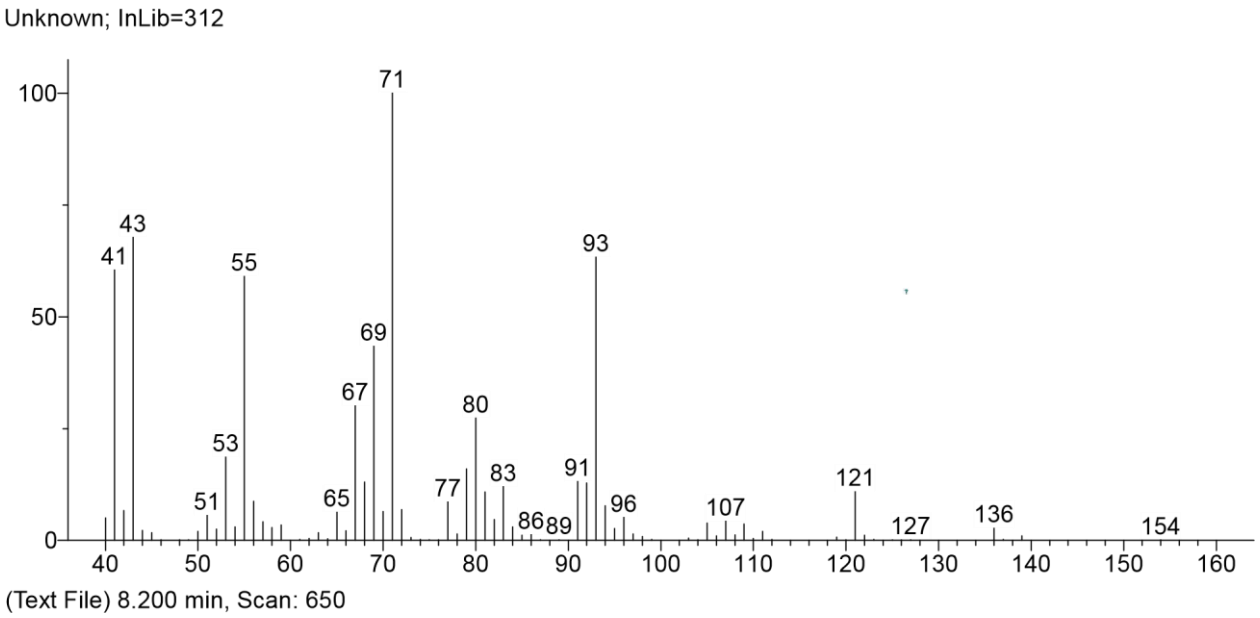
Name: 6.771 min, Scan: 429

MW: N/A ID#: 24915 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



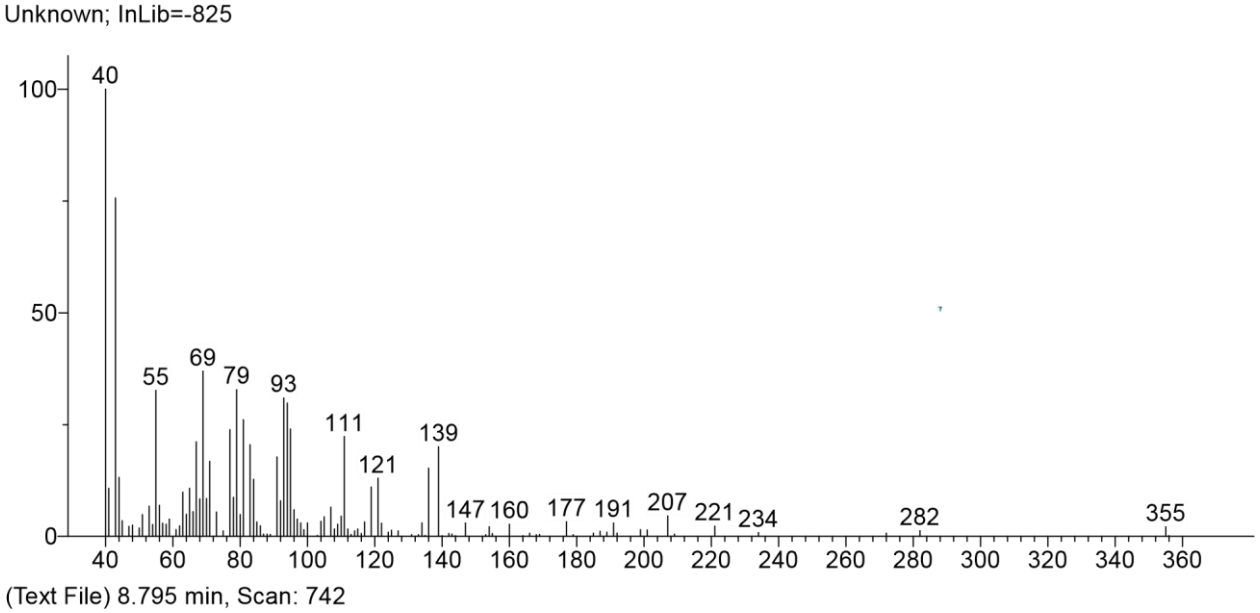
Name: 8.200 min, Scan: 650

MW: N/A ID#: 24916 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



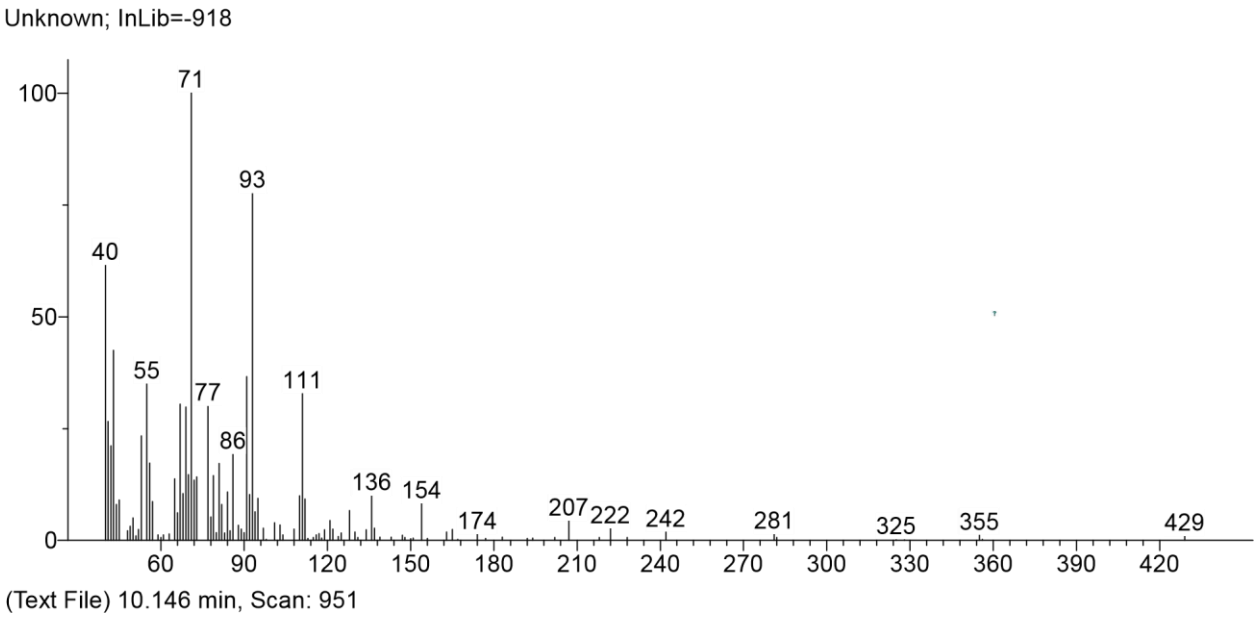
Name: 8.795 min, Scan: 742

MW: N/A ID#: 24917 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms: no

synonyms.



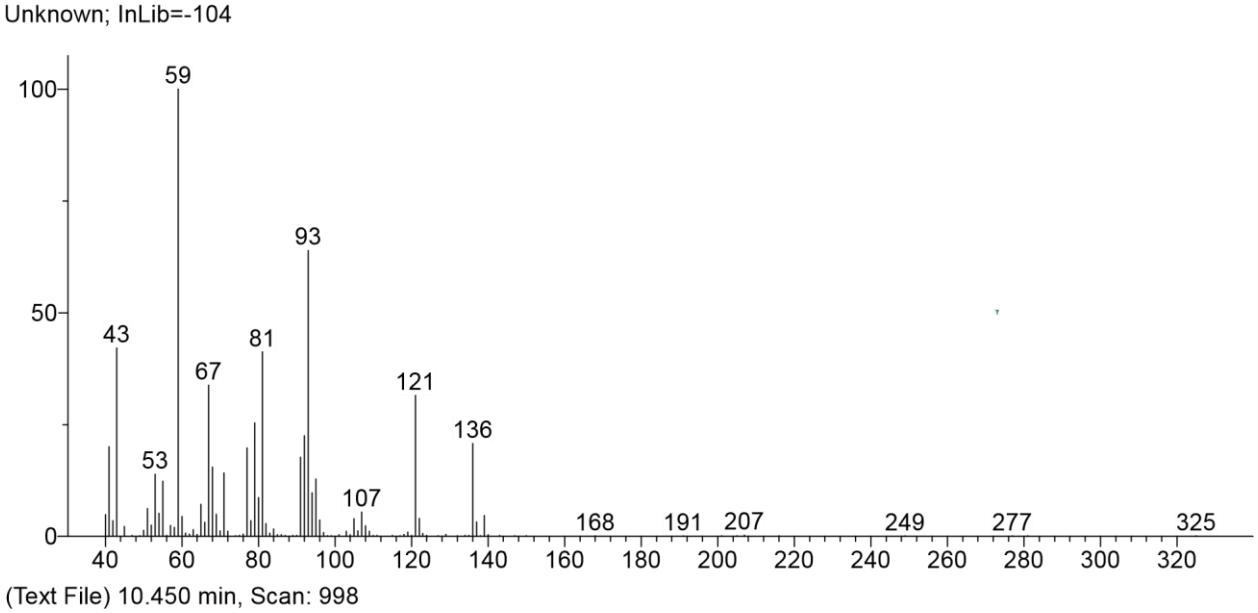
Name: 10.146 min, Scan: 951

MW: N/A ID#: 24918 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



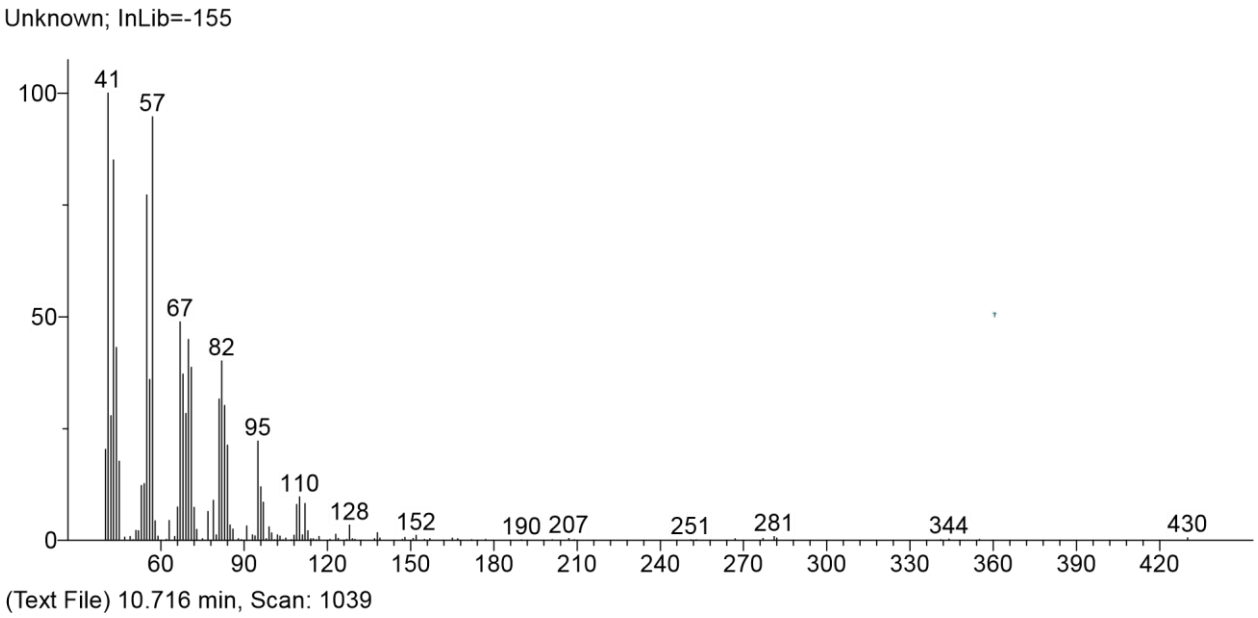
Name: 10.450 min, Scan: 998

MW: N/A ID#: 24919 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



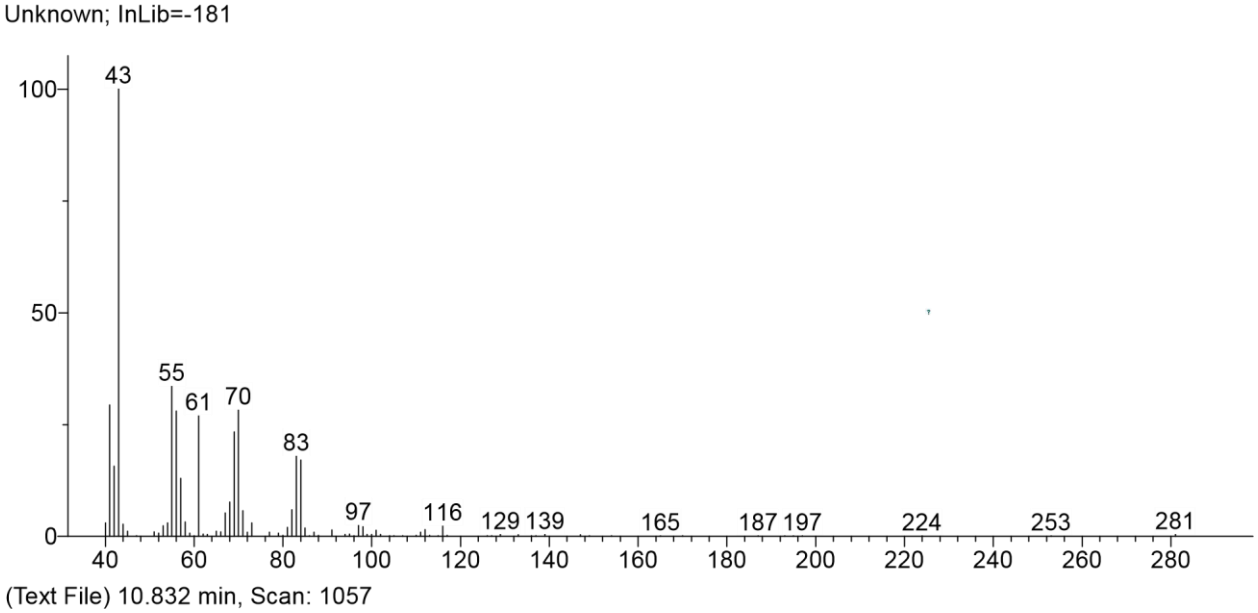
Name: 10.716 min, Scan: 1039

MW: N/A ID#: 24920 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



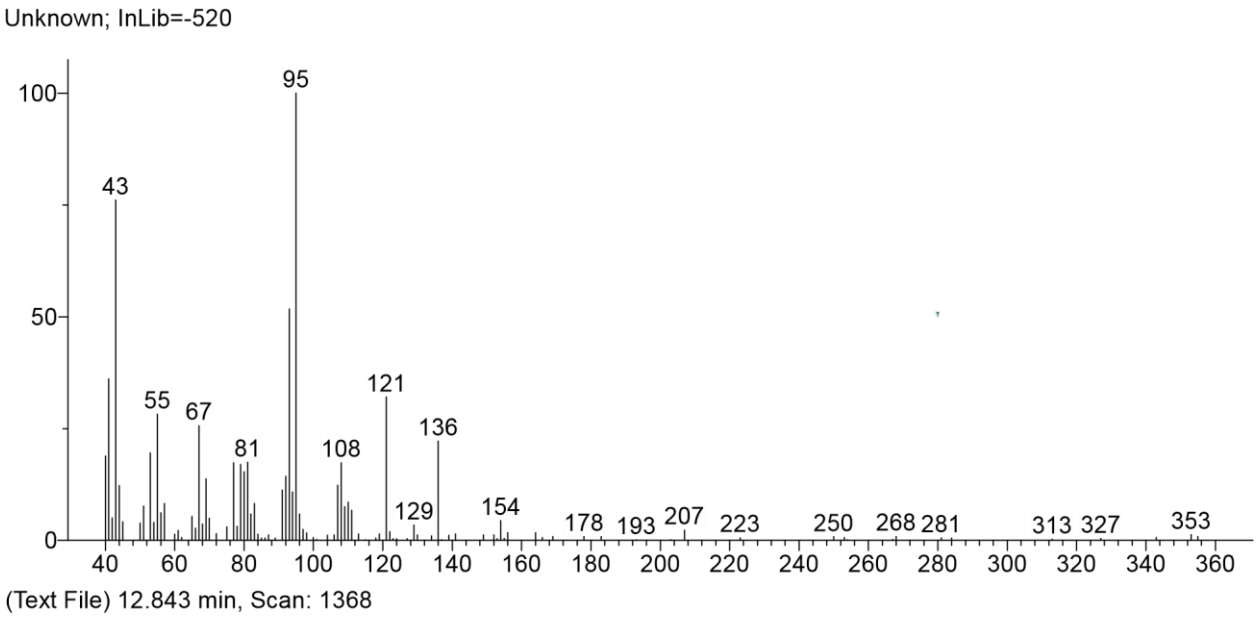
Name: 10.832 min, Scan: 1057

MW: N/A ID#: 24921 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



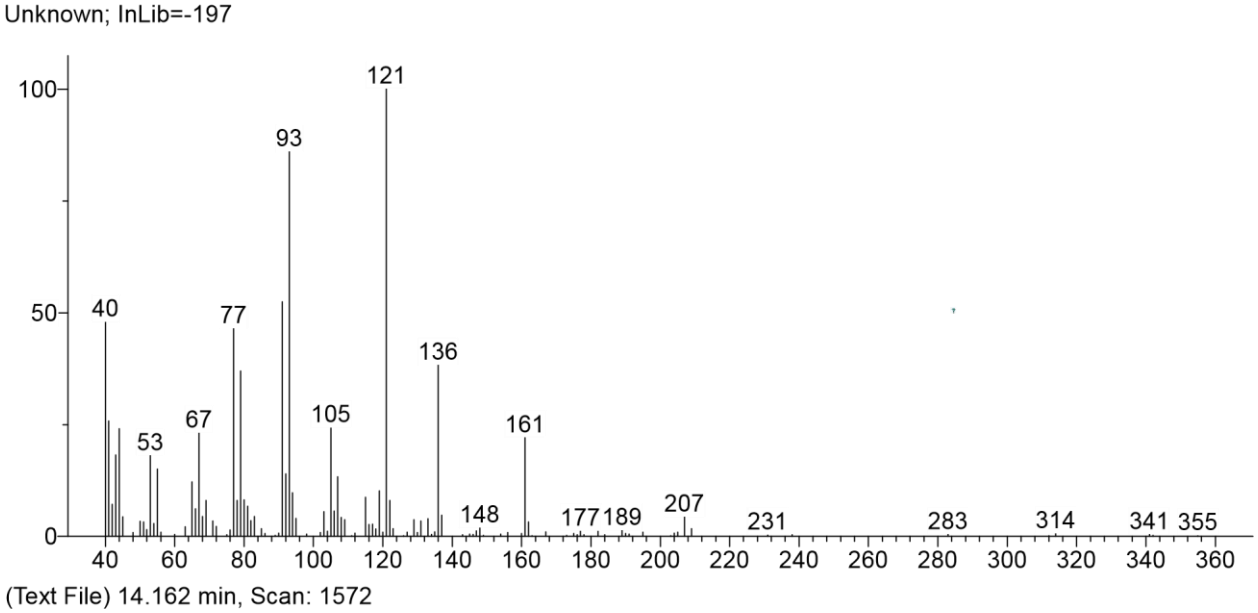
Name: 12.843 min, Scan: 1368

MW: N/A ID#: 24922 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



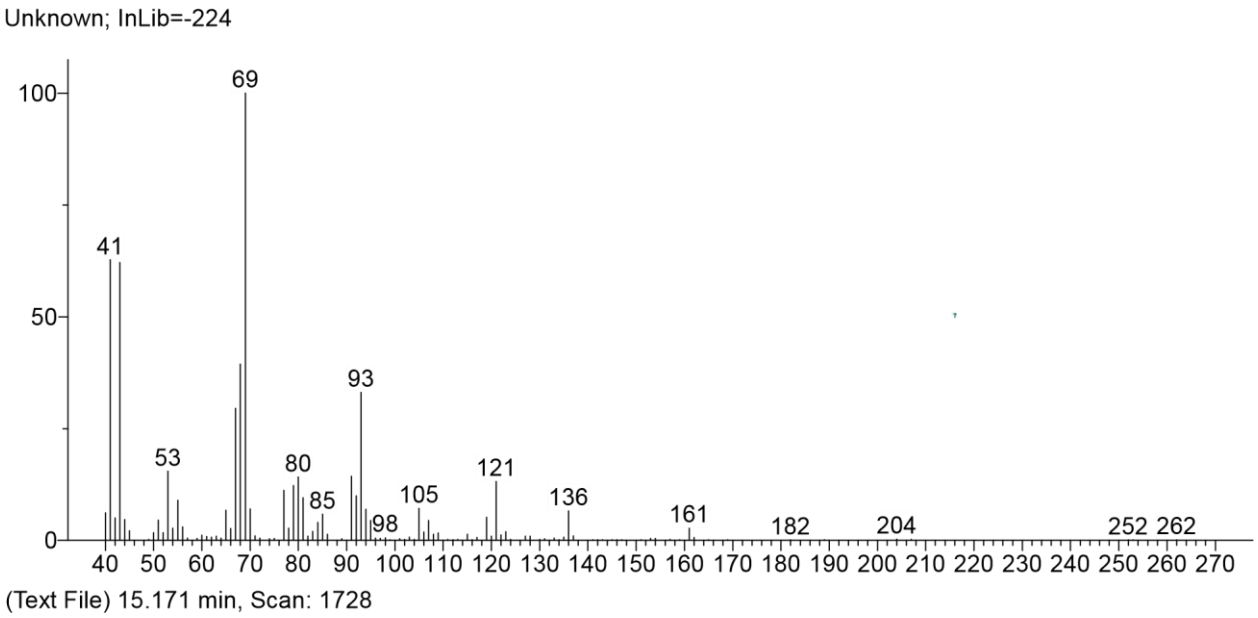
Name: 14.162 min, Scan: 1572

MW: N/A ID#: 24923 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



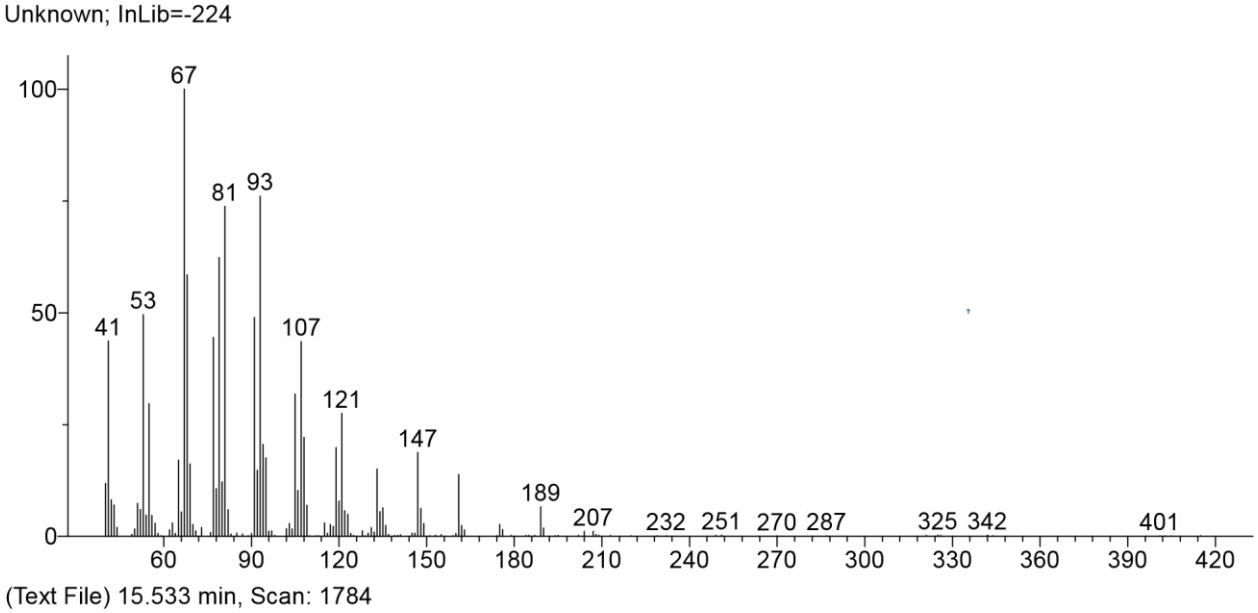
Name: 15.171 min, Scan: 1728

MW: N/A ID#: 24924 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



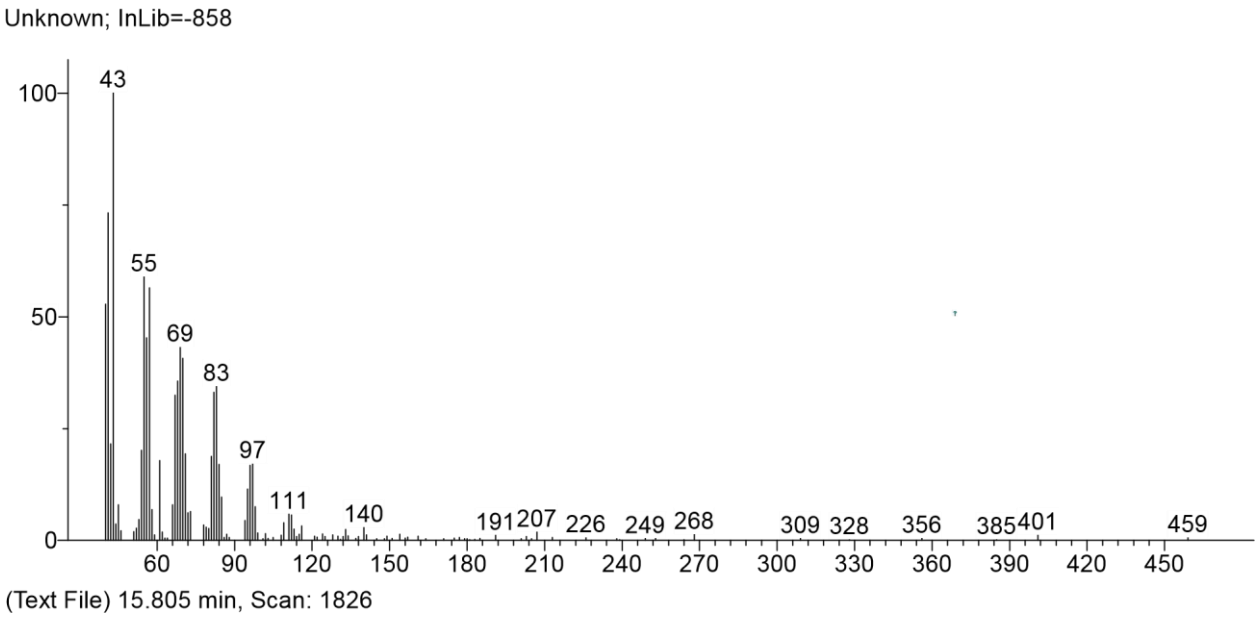
Name: 15.533 min, Scan: 1784

MW: N/A ID#: 24925 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



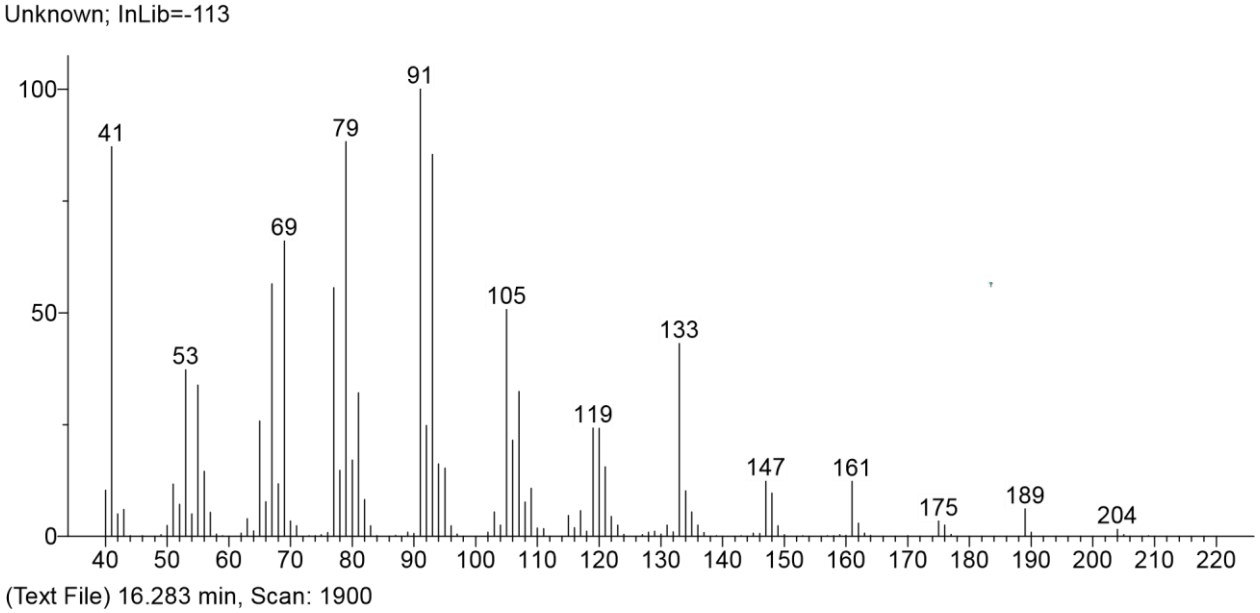
Name: 15.805 min, Scan: 1826

MW: N/A ID#: 24926 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



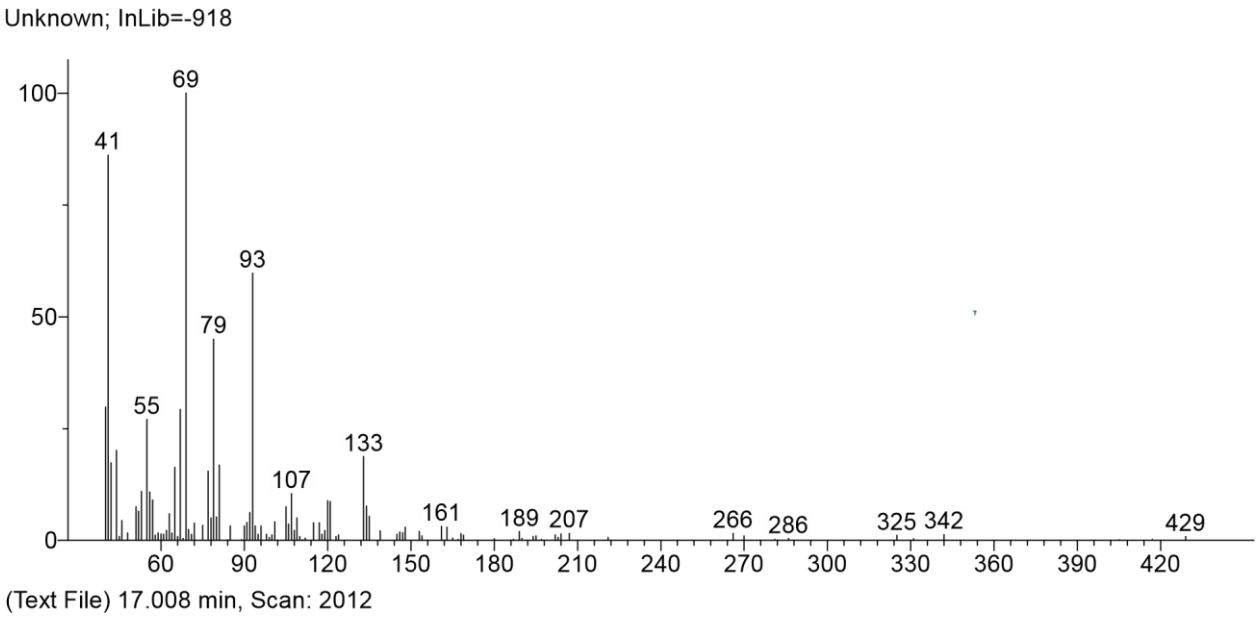
Name: 16.283 min, Scan: 1900

MW: N/A ID#: 24927 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



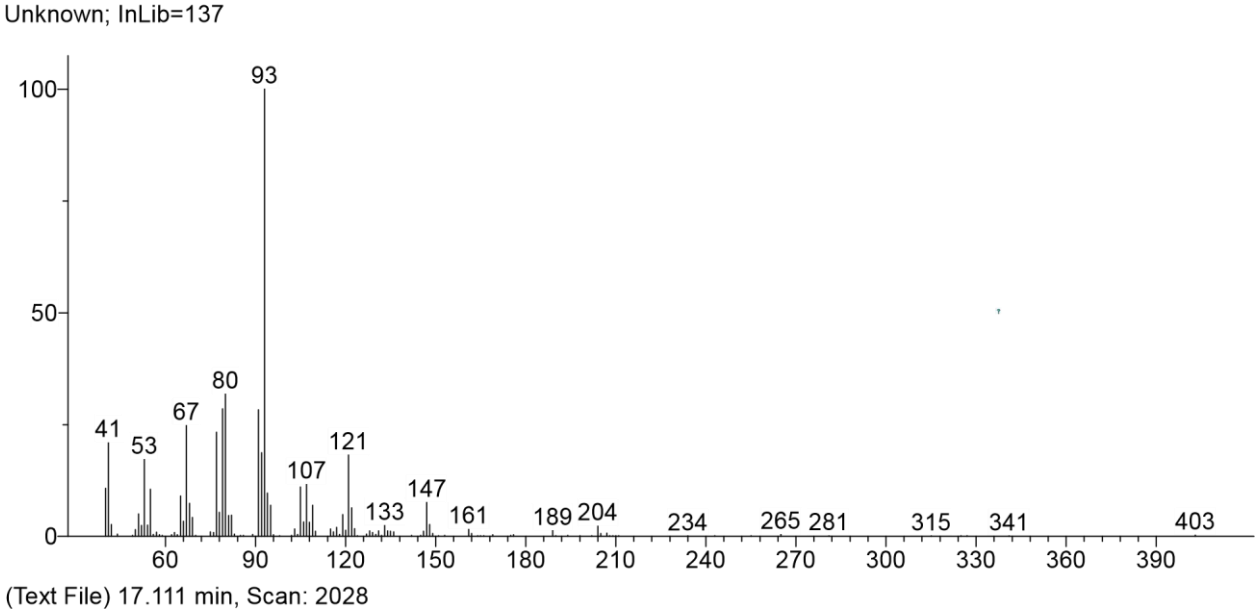
Name: 17.008 min, Scan: 2012

MW: N/A ID#: 24928 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



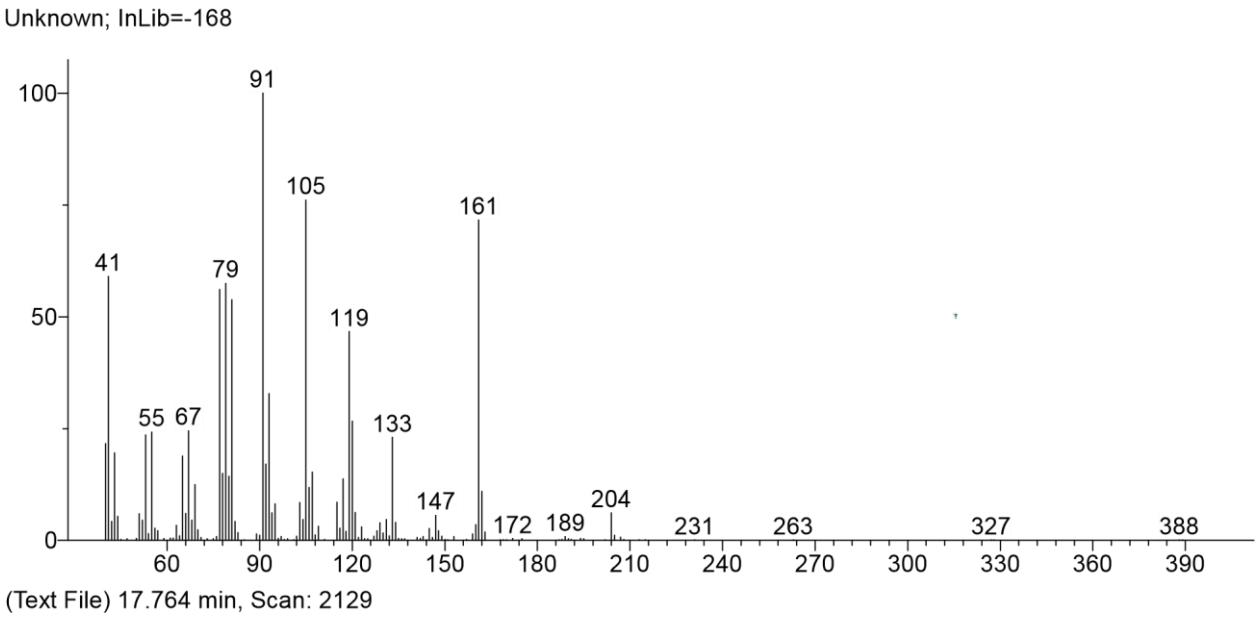
Name: 17.111 min, Scan: 2028

MW: N/A ID#: 24929 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



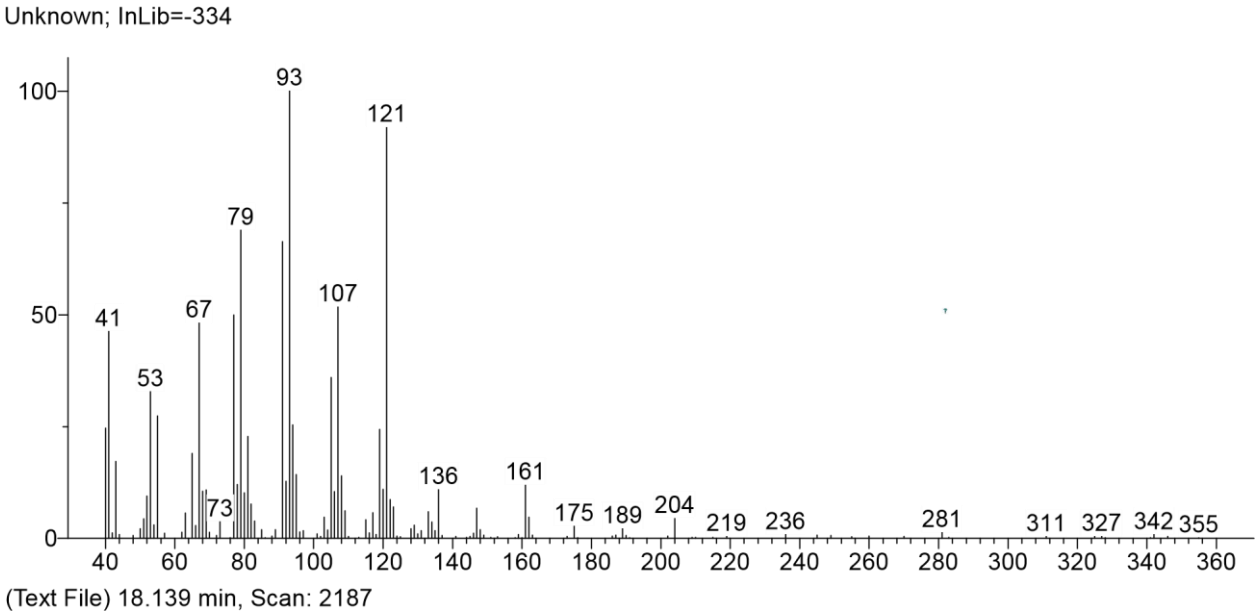
Name: 17.764 min, Scan: 2129

MW: N/A ID#: 24930 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



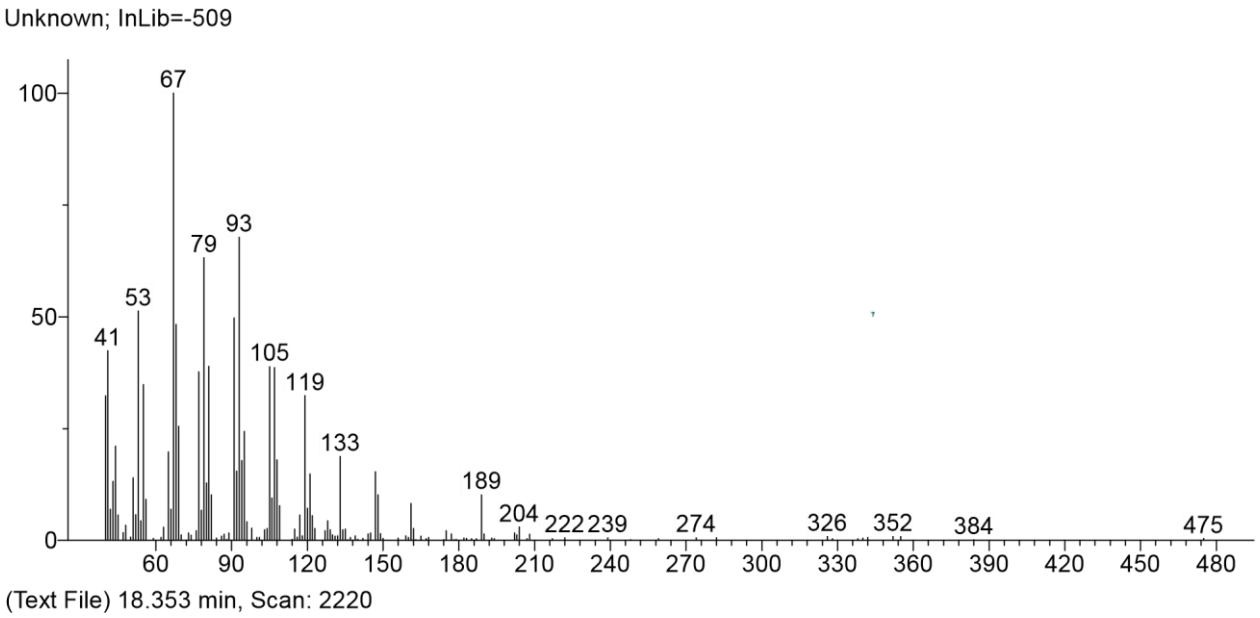
Name: 18.139 min, Scan: 2187

MW: N/A ID#: 24931 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



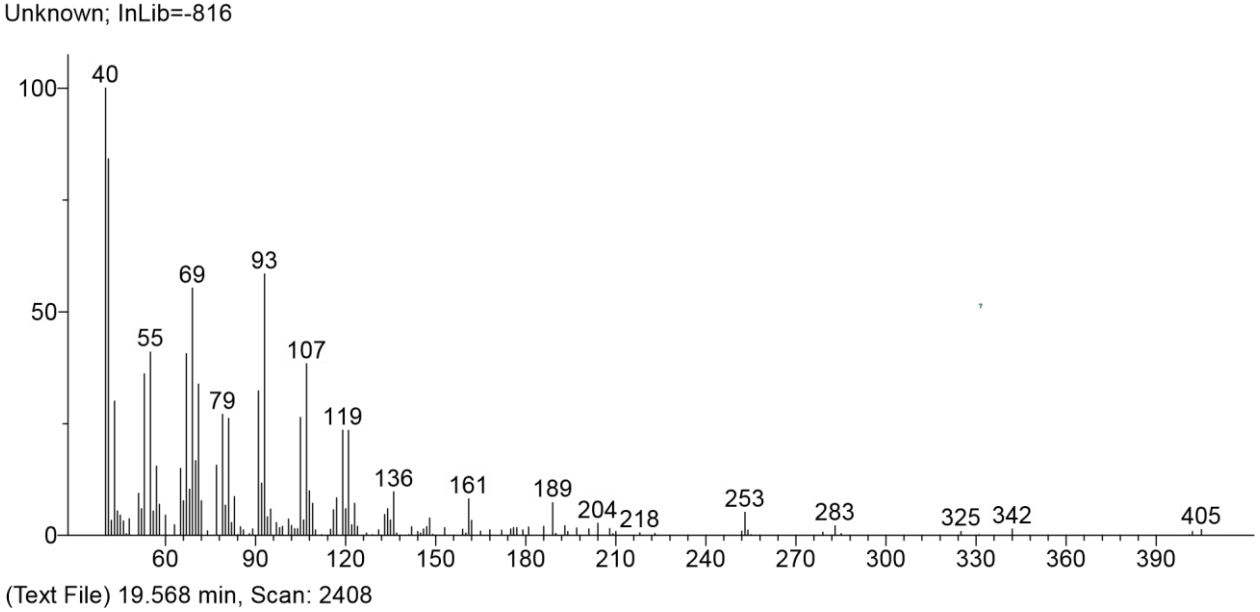
Name: 18.353 min, Scan: 2220

MW: N/A ID#: 24933 DB: Text File

Comment: TD 2 SCANDENS

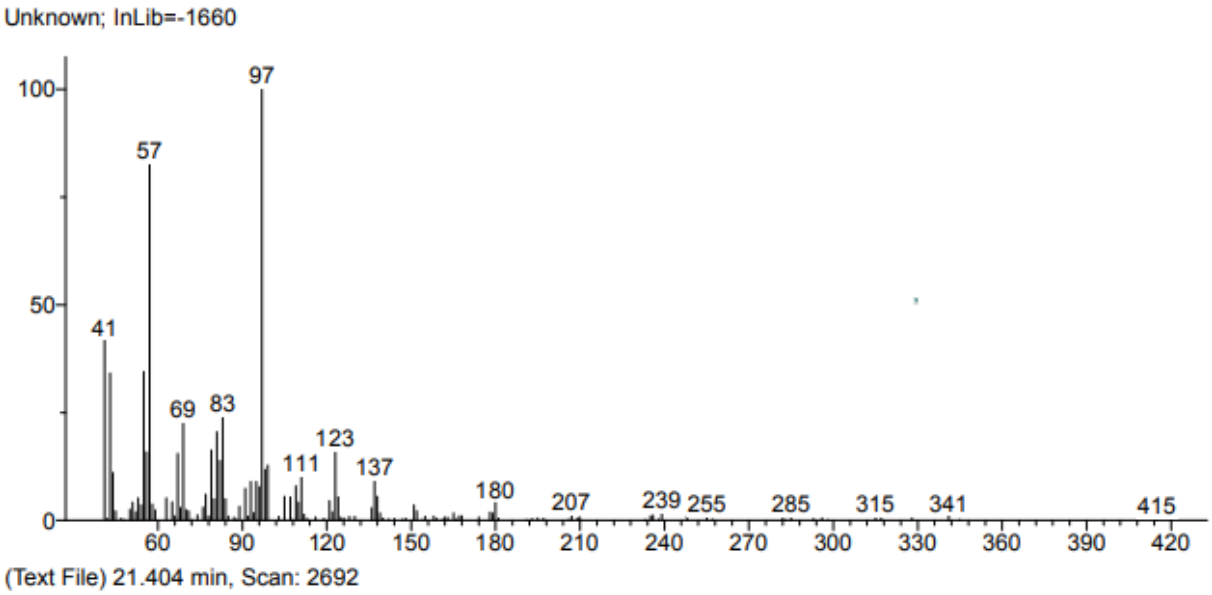
BLUME_6-8-2020.xms Synonyms:

no synonyms.



Name: 19.568 min, Scan: 2408

MW: N/A ID#: 24934 DB: Text File Comment: TD 2 SCANDENS BLUME_6-8-2020.xms Synonyms: no synonyms.



Name: 21.404 min, Scan: 2692 MW: N/A ID#: 24935
DB: Text File Comment: TD 2 SCANDENS
BLUME_6-8-2020.xms Synonyms: no synonyms.

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC SINH VIÊN NĂM 2019

TÊN ĐỀ TÀI

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ CHƯNG CẤT MÀNG CHÂN KHÔNG (VACUUM MEMBRANE DISTILLATION-VMD) ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM MẶN Ở KHU VỰC SÔNG CẦU ĐỎ - ĐÀ NẴNG

Chủ nhiệm đề tài

Họ và tên: Võ Văn Hùng

Lớp: MTK41

Mã số sinh viên: 1710910

Lâm Đồng, tháng 6 năm 2020

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC SINH VIÊN NĂM 2019

TÊN ĐỀ TÀI

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ CHƯNG CẤT MÀNG CHÂN KHÔNG (VACUUM MEMBRANE DISTILLATION-VMD) ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM MẶN Ở KHU VỰC SÔNG CẦU ĐỎ - ĐÀ NẴNG

Giáo viên Hướng dẫn

(ký, họ tên)

Nguyễn Công Nguyên

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ tên)

Võ Văn Hùng

Xác nhận của cơ quan chủ trì

(Ký, họ tên, đóng dấu)

Lâm Đồng, tháng 6 năm 2020

MỤC LỤC

MỤC LỤC....1
DANH MỤC BẢNG....3
DANH MỤC HÌNH....3
DANH MỤC GHI TẮT....4
MỞ ĐẦU....5
- ❖ Tính cấp thiết của đề tài....5
- ❖ Mục tiêu của đề tài nghiên cứu....5
- ❖ Nội dung nghiên cứu....6
- ❖ Phương pháp nghiên cứu....6
- ❖ Đối tượng và phạm vi nghiên cứu....7
- ❖ Ý nghĩa thực tiễn....7

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU....9
1.1. Hiện trạng thiếu nước ở các vùng bị nhiễm mặn....9
1.2. Các công nghệ xử lý nước nhiễm mặn thành nước ngọt đã được áp dụng..12
1.2.1 Công nghệ chưng cất nhiệt....12
1.2.2 Công nghệ trao đổi ion....13
1.2.3 Phương pháp thẩm thấu ngược RO....14
1.2.4 Công nghệ màng nano – NF....15
1.2.5 Phương pháp điện thẩm tích (Electrodialysis -ED)....16
1.2.6 Ưu và nhược điểm của các phương pháp đã được áp dụng trong xử lý nước biển thành nước ngọt....17
1.3. Xử lý nước nhiễm mặn bằng mô hình VMD....19
1.3.1 Cấu tạo của màng MD....19
1.3.2 Cơ chế hoạt động của màng MD và mô hình VMD....19
1.3.2.1. Cơ chế hoạt động của màng MD....19

1.3.2.2. Cơ chế của mô hình VMD.....20
1.3.3 Các yếu tố ảnh hưởng.....20
CHƯƠNG II: PHƯƠNG PHÁP LUẬN NGHIÊN CỨU VÀ XÂY DỰNG MÔ HÌNH 21
2.1. Sơ đồ nghiên cứu.....21
2.2 Các nội dung nghiên cứu.....21
2.3. Xây dựng mô hình thí nghiệm.....22
2.3.1. Vật liệu thí nghiệm.....22
2.3.3. Quá trình vận hành.....23
2.4 Công thức xác định hiệu quả xử lí.....24
2.5. Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích được sử dụng trong nghiên cứu.....24
2.6. Phương pháp thu thập mẫu.....25
2.6.1. Lập kế hoạch thu thập mẫu.....25
2.6.2. Phương pháp xác định các thông số chất lượng nước.....25
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN.....29
3. 1. Khảo sát mô hình và chọn các điều kiện tối ưu với mẫu giả lập.....29
3.1.1. Kích thước lỗ màng.....29
3.1.2. Áp suất.....30
3.1.3. Nhiệt độ.....32
3.1.4. Nồng độ muối.....33
3.2. Đánh giá khả năng xử lý nước nhiễm mặn của mô hình VMD với các điều kiện tối ưu đối với mẫu thực.....34
❖ Kết luận.....36
❖ Kiến nghị.....36
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....37

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. Các công nghệ xử lý nước biển thành nước ngọt đã được áp dụng 17

Bảng 2: Chỉ tiêu và phương pháp phân tích..... 24

Bảng 3. Lựa chọn kích thước lỗ màng tối ưu..... 30

Bảng 4. Lựa chọn áp suất tối ưu..... 31

Bảng 5. Lựa chọn nhiệt độ tối ưu..... 32

Bảng 6. Kiểm tra khả năng lọc của mô hình..... 33

Bảng 7: Khả năng xử lý của mô hình VMD 34

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Đà nẵng bị thiếu nước sạch vì nước sông Cầu Đỏ nhiễm mặn 10

Hình 1.2: Hạn mặn tại Nam Bộ đạt đỉnh, miền Tây thiếu nước ngọt trầm trọng..... 11

Hình 1.3: Người dân mua nước đóng chai với giá thành cao (Nguồn: Báo tuổi trẻ).... 12

Hình 1.4: Tổng quan hệ thống khử mặn bằng công nghệ chưng cất..... 13

Hình 1.5. Quá trình trao đổi ion 14

Hình 1.6. Hiện tượng thẩm thấu và quá trình thẩm thấu ngược 14

Hình 1.7. Mô hình thí nghiệm khử mặn sử dụng màng NF kết hợp trao đổi ion cho công nghệ a 15

Hình 1.8. Mô hình thí nghiệm khử mặn sử dụng màng NF hai bậc cho công nghệ b .. 15

Hình 1.9. Sơ đồ tổng quan quá trình khử mặn bằng công nghệ màng nano 16

Hình 1.10. Quá trình điện thẩm tách 17

Hình 1.11. Cơ chế mô hình VMD 20

Hình 2.1. Mô hình VMD trong phòng thí nghiệm 22

Hình 3.1: Biểu đồ kết quả khảo sát lỗ màng..... 29

Hình 3.2. Biểu đồ kết quả khảo sát áp suất..... 31

Hình 3.3: Biểu đồ kết quả khảo sát nhiệt độ..... 32

Hình 3.4: Biểu đồ kết quả khảo sát hiệu quả xử lý muối của mô hình VMD 33

DANH MỤC GHI TẮT

BYT	Bộ Y tế
ED	Electrodialysis
NF	Nanofiltration
QCVN	Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
RO	Reverse Osmosis
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
VMD	Vaccum Membrane Distillation

DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU VÀ GIÁO VIÊN HƯỚNG DẪN

STT	DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU	GIÁO VIÊN HƯỚNG DẪN
1	Võ Văn Hùng – 1710910	TS. Nguyễn Công Nguyên
2	Dương Thị Thúy Hằng – 1710908	
3	Võ Ngọc Thảo Trang – 1710935	
4	Nguyễn Thị Cẩm Vân – 1710939	
5	Manotham Saiysack – 1710050	

MỞ ĐẦU

❖ Tính cấp thiết của đề tài

Việt Nam là đất nước có phần lớn lãnh thổ giáp biển với chiều dài là 3260 km nguồn thủy hải sản phong phú, nguồn nước dồi dào. Tuy nhiên tình hình xâm nhập mặn diễn ra ngày càng nghiêm trọng ảnh hưởng lớn đến sinh hoạt của người dân. Ảnh hưởng của tình hình xâm nhập mặn nên 8 tỉnh ven biển có nguy cơ xâm nhập mặn với diện tích 339.234 ha, chiếm 35.51% của vùng ven biển đặc biệt là khu vực Đà Nẵng và toàn vùng Đồng Bằng Sông Cửu Long ước tính nồng độ muối lớn hơn 1.600 mg/L. Hơn 2/3 dân số TP.Đà Nẵng dùng nước sinh hoạt lấy từ sông Cầu Đỏ, nhưng thời gian qua, độ mặn ở đây luôn ở mức cao nên sự việc khiến người dân bất an. Nhiều khu vực dân cư ở quận Liên Chiểu, Ngũ Hành Sơn, Sơn Trà... liên tục xảy ra tình trạng tụt áp, cột nước giảm mạnh ảnh hưởng đến sinh hoạt**.**

Bên cạnh đó, cùng với sự gia tăng nhanh chóng về dân số thì nguồn nước ngọt ngày càng khan hiếm và hoạt động của người dân do xâm nhập mặn khiến cho sinh hoạt của gần 2.600 hộ và nhiều cơ quan đóng chân trên địa bàn gặp khó khăn thì việc tạo ra nguồn nước sạch sử dụng cho nhu cầu sinh hoạt được xem là nhiệm vụ cấp bách.[1]Vì vậy, việc ứng dụng công nghệ mới để xử lý nước nhiễm mặn thành nước ngọt là xu hướng rất đáng được quan tâm nhằm cung cấp nước sạch cho người dân đặc biệt là vùng ven biển. Việc ứng dụng công nghệ màng chưng cất VMD (Vaccum Membrane Distillation**)** xử lý nước mặn thành nước ngọt cho người dân vùng ven biển là cần thiết. Ưu điểm vượt trội của phương pháp này là hiệu quả xử lý cao, chi phí thấp hơn so với các công nghệ RO, thẩm tích điện ED, tiết kiệm nhiệt năng, áp suất rất thấp nên độ thẩm thấu cao.

Đề tài: **‘‘ Nghiên cứu ứng dụng công nghệ VMD (Vaccum Membrane Distillation) để xử lý nước nhiễm mặn tại sông cầu Đỏ - Đà Nẵng’’** đóng vai trò quan trọng trong việc tìm ra giải pháp loại một số ion muối, mầm bệnh trong nước bị nhiễm mặn nhằm cung cấp nước sạch cho người dân.

❖ Mục tiêu của đề tài nghiên cứu

Xử lý nước nhiễm mặn thành nước ngọt đạt QCVN 01:2009/BYT (Độ đục, TDS, Ca^{2+}, Mg^{2+},….) bằng hệ thống công nghệ màng chưng cất (Vaccum Membrane Distillation -VMD) với các mục tiêu cụ thể như:

- Thiết kế và đánh giá hiệu quả của mô hình VMD cho mô hình xử lý nước nhiễm mặn;

- Tìm các điều kiện vận hành tối ưu để xử lý nước bị nhiễm mặn ở khu vực sông Cầu Đỏ - Đà Nẵng nhằm cung cấp nước sạch cho người dân.

❖ **Nội dung nghiên cứu**

- Khảo sát, điều tra số liệu tình hình nhiễm mặn và chất lượng nước.
- Thiết kế và chạy mô hình dạng phẳng với mẫu nước nhiễm mặn giả lập.
- Ghi nhận số liệu tính toán, hiệu suất xử lý, tìm ra những yếu điểm mô hình và tìm hướng khắc phục.
- Lấy mẫu thực địa, phân tích chất lượng nước đầu vào.
- Thử nghiệm mô hình dạng phẳng với mẫu nước thực địa.
- Phân tích chất lượng mẫu nước đầu ra tại phòng thí nghiệm.
- Hoàn chỉnh lại mô hình lọc nước VMD có khả năng xử lý nước nhiễm mặn thành nước ngọt.

❖ **Phương pháp nghiên cứu**

- Phương pháp nghiên cứu

+ Thu thập số liệu: Tình hình nước bị ngập mặn ở các vùng ven biển hiện nay

+ Phương pháp lấy mẫu: Theo QCVN 10:2008/BTNMT

+ Thực nghiệm, điều tra, đánh giá, phỏng vấn, phân tích

+ Thực địa khảo sát thống kê

- Phương pháp tính toán:

*Thông lượng thấm: $J_w = \frac{V}{A*t}$ $(\frac{L}{m^2 h})$

Trong đó:

V: thể tích thấm (L)

A: diện tích màng (m^2)

t: thời gian thấm (h)

*Hiệu quả xử lý: $R\% = \frac{M_{trước} - M_{thấm}}{M_{trước}} \times 100$

Trong đó:

R: hiệu quả xử lý

$M_{trước}$: TDS , Độ đục , Clorua, Sunfat, Độ oxi hóa ban đầu

$M_{thấm}$: TDS , Độ đục , Clorua, Sunfat, Độ oxi hóa thấm

- Phương pháp xác định các thông số:

Thông số Độ đục : phương pháp đo tán xạ ánh sáng hoặc đo nhanh bằng bút thử TDS (TCVN 6184:1996)

Thông số Ca^{2+} : Phương pháp chuẩn độ với EDTA (TCVN 6224:1996)

Thông số Mg^{2+} : Phương pháp chuẩn độ với EDTA (TCVN 6224:1996)

Thông số Clorua : Chuẩn độ bạc nitrat ($AgNO_3$) với chỉ thị cromat (phương pháp Mohr) (TCVN 6194 - 1996)

Độ oxi hóa : Phương pháp dùng kalipemanganat ($KMnO_4$) (TVCN 4565-88)

Thông số pH : Phương pháp đo nhanh dùng pH kế (TCVN 6492:`1999)

❖ **Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

- Phạm vi Nghiên cứu:

+ Nước nhiễm mặn sông Cầu Đỏ - Quận Hòa Vang – TP Đà Nẵng

- Đối tượng nghiên cứu

+ Mẫu nước ở TP Đà Nẵng

+ Màng MD

+ Cấu hình màng VMD (Vaccum Membrane Distillation)

❖ **Ý nghĩa thực tiễn**

- ✓ Đề tài đã nghiên cứu được các thông số vận hành tối ưu cho mô hình màng VMD để lọc thành công nước nhiễm mặn thành nước ngọt.
- ✓ Đề tài được thực hiện là sự tiên phong cho việc ứng dụng công nghệ màng lọc VMD một cách hiệu quả nhất trong xử lý nước nhiễm mặn thành nước

ngọt cho người dân vùng nhiễm mặn mà chưa có một công trình nghiên cứu nào trên thế giới tiếp cận đến nó một cách cụ thể.

- ✓ Việc thực hiện thành công đề tài là tiền đề để tạo ra máy lọc nước nhiễm mặn với chi phí thấp, hiệu quả xử lý cao, dễ sử dụng, giải quyết tình trạng thiếu nước sạch sinh hoạt của người dân vùng nhiễm mặn ở nước ta nói riêng và trên thế giới nói chung.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.1. Hiện trạng thiếu nước ở các vùng bị nhiễm mặn

Nước sạch đóng một vai trò rất lớn đối với đời sống con người: bởi nước chiếm một lượng lớn trong tế bào, nước vận chuyển, đưa máu đi khắp cơ thể, nước thanh lọc thận. Người ta có thể nhịn ăn vài ngày hoặc thậm chí là vài tuần nhưng không thể nhịn uống quá ba ngày. Không có nước, con người sẽ không thể duy trì được sự sống cho chính mình. Nước sạch còn là yếu tố không thể thiếu để sản xuất, tưới tiêu cho nông nghiệp, làm giảm nhiệt máy cho công nghiệp nặng, làm sạch nguyên liệu cho công nghiệp nhẹ.... Vì vậy nước sạch là một tài nguyên không thể thiếu cho sự duy trì và phát triển kinh tế. Người dân thường xuyên sử dụng nước nhiễm mặn sẽ gây ảnh hưởng không tốt đối với sức khỏe. Nước nhiễm mặn khi vào cơ thể sẽ gây mất nước, teo tế bào và gây các bệnh lý về tiêu hóa như đau bụng, nôn mửa, tiêu chảy cấp, viêm ruột cấp tính. Lâu dài, chúng làm suy giảm chức năng đề kháng, nước mặn nếu dùng để tắm rửa thường xuyên còn gây ra các bệnh ngoài da như viêm da, mụn nhọt, ghẻ lở và các bạn về mắt. Đặc biệt nước nhiễm mặn sẽ phá hoại,làm rỉ sét các thiết bị, đồ dùng sinh hoạt trong nhà nhất là các thiết bị bằng kim loại. Đối với nông nghiệp nước nhiễm mặn sẽ xâm hại đến mùa màng, cây cối sẽ không thể sinh trưởng và phát triển một cách tự nhiên, gây giảm năng suất của cây trồng.

Hiện tại các sông suối, nguồn nước ngọt ở nước ta đang dần bị xâm nhập mặn. Theo số liệu thống kê, cũng như qua quá trình quan trắc hiện trạng môi trường tại thành phố Đà Nẵng cho thấy Sông Cẩm Lệ đoạn qua Cầu Đỏ bị nhiễm mặn nghiêm trọng ngập mặn **gấp 14** lần mức cho phép dẫn đến không đủ nguồn nước để cung cấp cho người dân. Nhiều khu vực tại Đà Nẵng như Sơn Trà, Cẩm Lệ, Ngũ Hành Sơn,.... đã bị mất nước, hụt nước nghiêm trọng do sông bị nhiễm mặn khiến nguồn nước sạch không đủ sản xuất, sinh hoạt bên cạnh đó thực vật cũng bị ảnh hưởng nghiêm trọng.[2]



Hình 1.1: Đà nẵng bị thiếu nước sạch vì nước sông Cầu Đỏ nhiễm mặn

(Nguồn: Báo tuổi trẻ)

Các tỉnh Đồng Bằng Sông Cửu Long trong thời gian qua diễn ra tình trạng khan hiếm nước ngọt rất nghiêm trọng. Người dân không có nước dùng, sống trong cảnh thiếu nước, một phần do hạn hán kéo dài một phần do tình trạng xâm nhập mặn. Hiện nay tình hình xâm nhập mặn trên các sông chính tại tỉnh Bến Tre đang diễn biến hết sức phức tạp, mặn xâm nhập nhanh, đột ngột và rất sâu. Ranh mặn khoảng **4g/l** xâm nhập sâu nhất khoảng 60-80km trên hệ thống sông Tiền và khoảng 10 – 110 km trên các hệ thống sông Vàm Cỏ. Nguồn nước sinh hoạt tại các nhà máy nước cấp cho các đô thị trên địa bàn tỉnh và hệ thống nhà máy của Trung tâm Nước sạch và vệ sinh môi trường nông thôn tỉnh Bến Tre đã nhiễm mặn có nơi trên 2‰. Trong tháng 3/2020, độ mặn 4‰ có khả năng xâm nhập sâu cách cửa sông khoảng 85km, độ mặn 1‰ bao trùm toàn bộ tỉnh Bến Tre. Nước ngọt được mua từ các công ty cung cấp cấp nước với giá thành khá cao từ 100.000 đồng đến 150.000 đồng/m^3 gấp 10 lần so với ngày thường làm người dân lao đao trong việc vừa "chạy đua" để mua nước vừa tốn một khoảng tiền khá lớn cho việc mua nước. Bên cạnh đó người dân các tỉnh Bến Tre cũng được sự hỗ trợ từ các cấp chính quyền để phần nào giải quyết nạn khát nước tại khu vực.[3]



Hình 1.2: Hạn mặn tại Nam Bộ đạt đỉnh, miền Tây thiếu nước ngọt trầm trọng (Nguồn: Báo tuổi trẻ)

Ngày 10-10 - 2019 (năm), sau khi phát hiện nguồn nước sạch sông Đà có mùi khó chịu, người dân thuộc 12 tòa nhà khu đô thị Linh Đàm, Hà Nội phải đi mua bình nước sạch để dùng. Tình trạng hết nước lọc đóng chai cũng diễn ra ở các cửa hàng tạp hóa. Do không có giá niêm yết như trong các siêu thị, nhiều chủ cửa hàng tạp hóa tranhthủ tăng mức giá nước lên 10.000-20.000 đồng so với trước đây.

Thế nhưng do nhu cầu sử dụng cao, cư dân vẫn nhắm mắt chấp nhận mức giá này, nhiều cửa hàng tạp hóa luôn trong tình trạng "cháy hàng".

Ngoài bán các bình nước có xuất xứ như Lavie, Aquafina, các cửa hàng nhỏ lẻ còn nhập thêm cả bình nước loại 20 lít với giá chỉ 15.000 đồng, dù họ không dám chắc về xuất xứ và chất lượng của các bình nước này.

Một người dân vùng nhiễm mặn chia sẽ: "Mỗi ngày bỏ ra 60.000-70.000 đồng để có nước dùng là quá cao, không phải ai cũng có đủ kinh tế để bám trụ được [4]



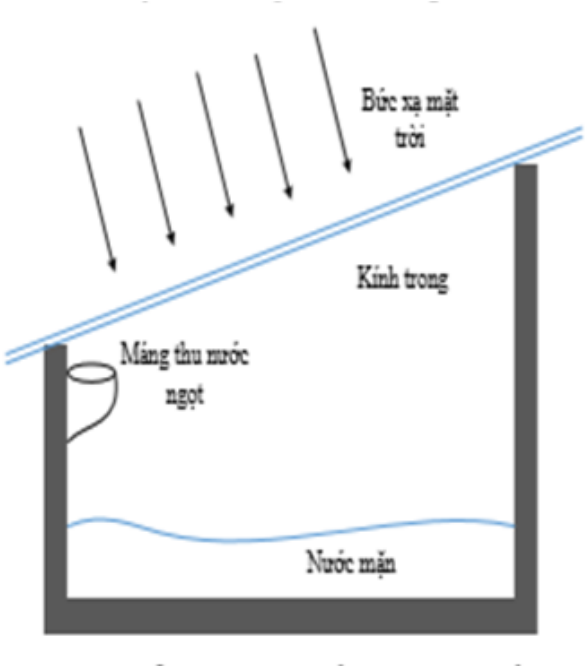
Hình 1.3: Người dân mua nước đóng chai với giá thành cao (Nguồn: Báo tuổi trẻ)

Qua đây đã cho chúng ta thấy được tình trạng thiếu nước sạch của ba miền Bắc – Trung – Nam của Việt Nam là rất cao. Cho nên, việc sử dụng các công nghệ tiên tiến để có thể lọc nước nhiễm mặn thành nước ngọt là vấn đề rất cần thiết cho thời điểm hiện tại để có thể cung cấp lượng nước sạch cho người dân sử dụng trong các hoạt động sinh hoạt hằng ngày mà không phải lo đến việc nước sạch đắt đỏ và tăng giá khi có sự cố về nước xảy ra.

1.2. Các công nghệ xử lý nước nhiễm mặn thành nước ngọt đã được áp dụng

1.2.1 Công nghệ chưng cất nhiệt

Quy trình hoạt động của hệ thống này như sau, nước mặn được đưa vào bể chứa, được phân tán đồng đều trên toàn bộ diện tích thu bức xạ mặt trời (làm bốc hơi nước). Nhờ có năng lượng mặt trời làm nóng nước, nước sẽ bay hơi và sau đó ngưng tụ lại phía bên trong tấm parnel bằng nhựa composite bao quanh, như Hình 1.4. Những giọt nước cất thu được sẽ chảy xuống phía dưới của thiết bị và theo vòi chảy ra ngoài. Sản phẩm thu được là nước tinh khiết, đã loại bỏ được các vi khuẩn và các mầm bệnh, do đó cũng loại bỏ được các bệnh truyền nhiễm qua môi trường[5].



Hình 1.4: Tổng quan hệ thống khử mặn bằng công nghệ chưng cất

1.2.2 Công nghệ trao đổi ion

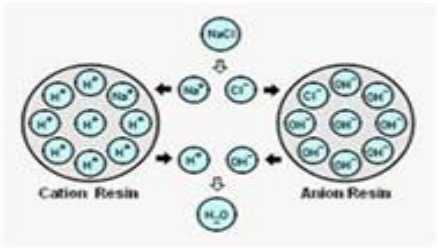
Trao đổi ion là quá trình trao đổi qua lại giữa ion trong chất lỏng và nhựa trao đổi. Quá trình này thường được sử dụng để loại bỏ các ion không mong muốn từ chất lỏng và thay thế bằng các ion khác có thể chấp nhận được ở nhựa trao đổi. Các thiết bị trao đổi ion cũng thường được gọi là thiết bị khử khoáng.

Có hai loại nhựa trao đổi ion chính, là nhựa Cation – nhựa trao đổi ion dương thường gặp là Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, H^{+}, và nhựa Anion – nhựa trao đổi ion âm bao gồm Cl^{-}, SO_4^{2-}, OH^{-}.

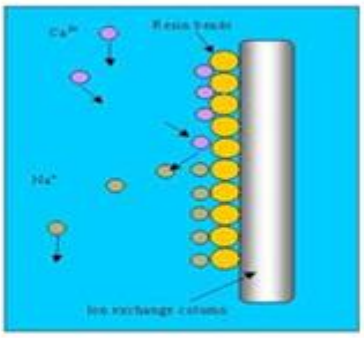
Theo hóa học, cả hai loại nhựa đều thuộc về một nhóm hợp chất gọi là polymer, là những phân tử cực lớn hình thành bởi sự kết hợp nhiều phân tử của một hoặc hai hợp chất với cấu trúc lặp đi lặp lại tạo thành một chuỗi dài.

Theo lý học, nhựa trao đổi ion là các dạng hạt nhỏ, được gọi là hạt nhựa với đường kính trung bình khoảng 0.5mm. Loại nhựa này có độ ẩm, trong suốt màu hổ phách, không tan trong nước, acid và bazo.

Thiết bị khử khoáng, hay thiết bị trao đổi ion là một thiết bị có chứa một trong hai loại nhựa hay cả hai loại nhựa với tầng đầu tiên chứa nhựa Cation và tầng tiếp theo chứa nhựa Anion.



Trao đổi ion bằng nhựa trao đổi

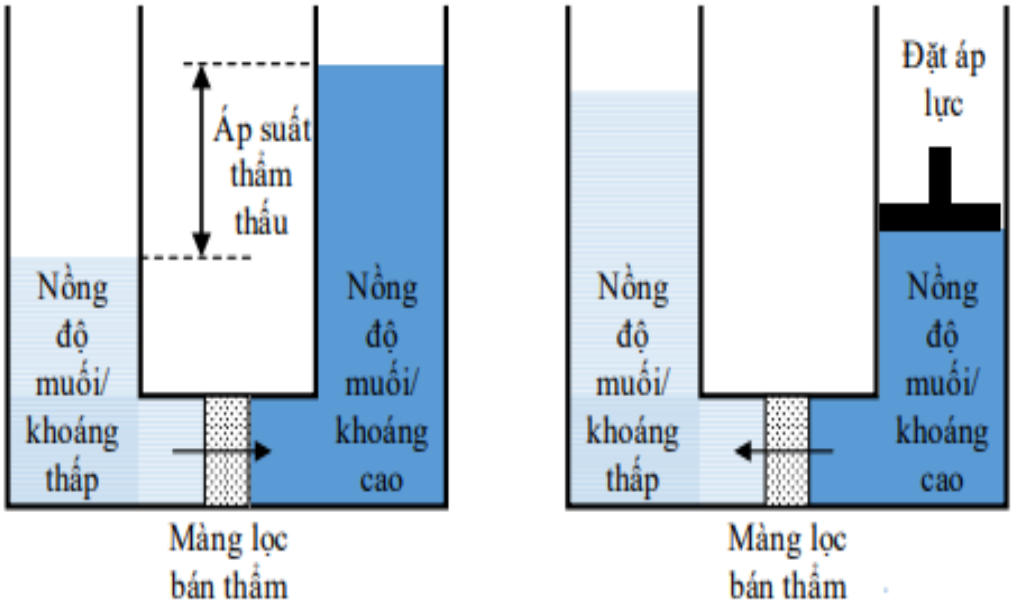


Trao đổi ion bằng cột trao đổi

Hình 1.5. Quá trình trao đổi ion

1.2.3 Phương pháp thẩm thấu ngược RO

Thẩm thấu là một hiện tượng tự nhiên, nước sẽ dịch chuyển qua màng từ nơi có nồng độ muối/ khoáng thấp đến nơi có nồng độ cao hơn, như Hình 1.6a. Quá trình dịch chuyển xảy ra cho đến khi nồng độ muối khoáng giữa hai nơi này cân bằng. Và áp suất thẩm thấu sẽ được xác định sau đó. Công nghệ thẩm thấu ngược dựa trên một nguyên lý ngược lại với cơ chế thẩm thấu thông thường. Một áp lực lớn hơn áp suất thẩm thấu sẽ được tạo ra để đẩy ngược nước từ nơi có hàm lượng muối/ khoáng cao "thấm" qua màng bán thẩm để đến nơi không có hoặc có ít muối/ khoáng hơn[6].



a) Thẩm thấu b) Thẩm thấu ngược

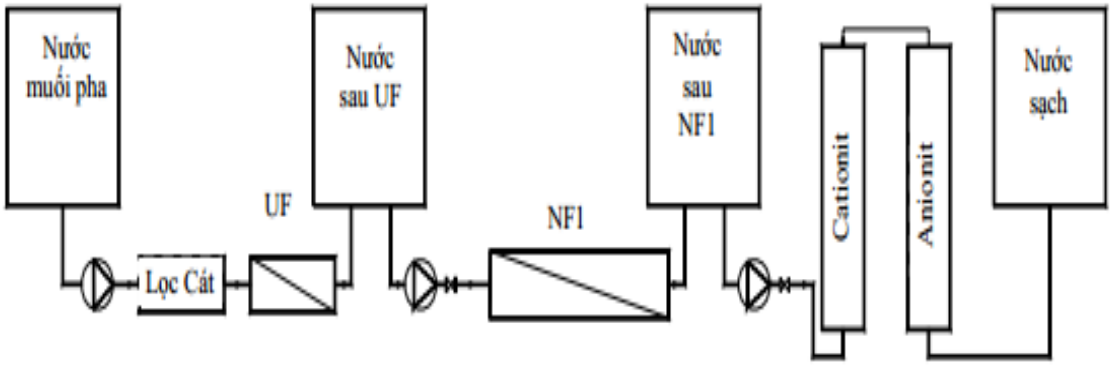
Hình 1.6. Hiện tượng thẩm thấu và quá trình thẩm thấu ngược

1.2.4 Công nghệ màng nano – NF

Mục đích của nghiên cứu này là ứng dụng màng lọc nano trong các dây chuyền công nghệ xử lý nước lợ và nước biển thành nước dùng cho ăn uống và sinh hoạt trên cơ sở nghiên cứu trên mô hình phòng thí nghiệm, với nước mặn và nước lợ nhân tạo có nồng độ muối từ 5-35$^{o}/_{oo}$ theo 2 hướng công nghệ [6] sau:

Công nghệ a:

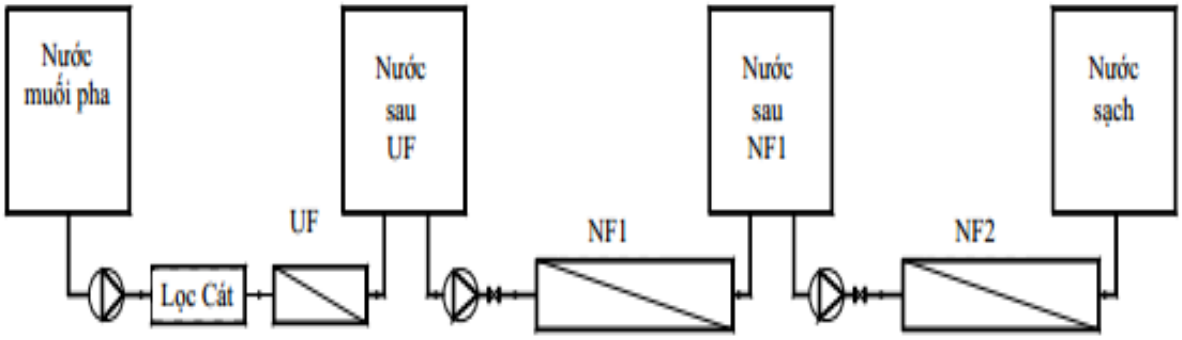
Nước muối → Lọc cát → Siêu lọc → Lọc nano → Lọc trao đổi ion → nước sạch



Hình 1.7. Mô hình thí nghiệm khử mặn sử dụng màng NF kết hợp trao đổi ion cho công nghệ a

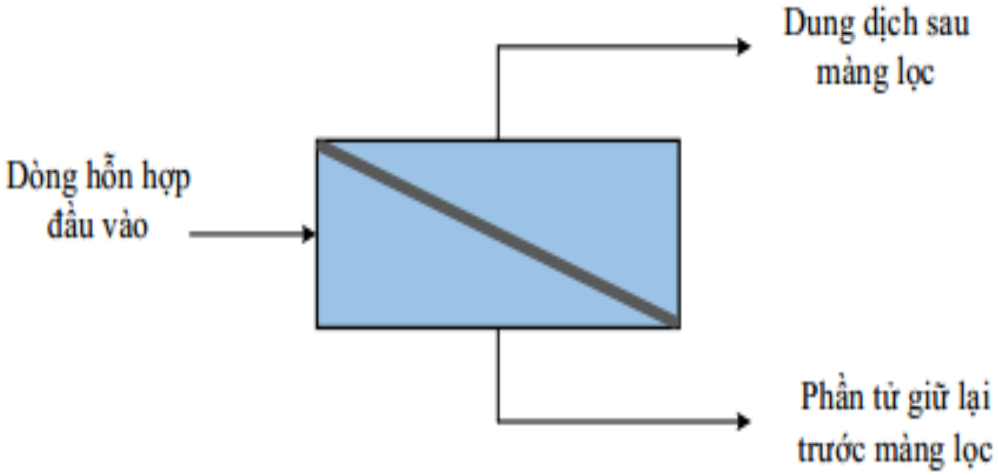
Công nghệ b:

Nước muối → Lọc cát → Siêu lọc → Lọc nano bậc 1 → Lọc nano bậc 2 → nước sạch



Hình 1.8. Mô hình thí nghiệm khử mặn sử dụng màng NF hai bậc cho công nghệ b

Nguyên lý lọc màng của công nghệ NF dựa trên sự phân tách các phần tử trong nước qua lớp vách ngăn (màng) nhờ lực tác dụng. Lực tác dụng có thể là chênh lệch áp suất, điện thế, nồng độ dung dịch, nhiệt độ,… Các thông số cơ bản của quá trình lọc màng: Áp lực; Cơ chế phân tách; Cấu trúc màng; và Pha dung dịch[5].



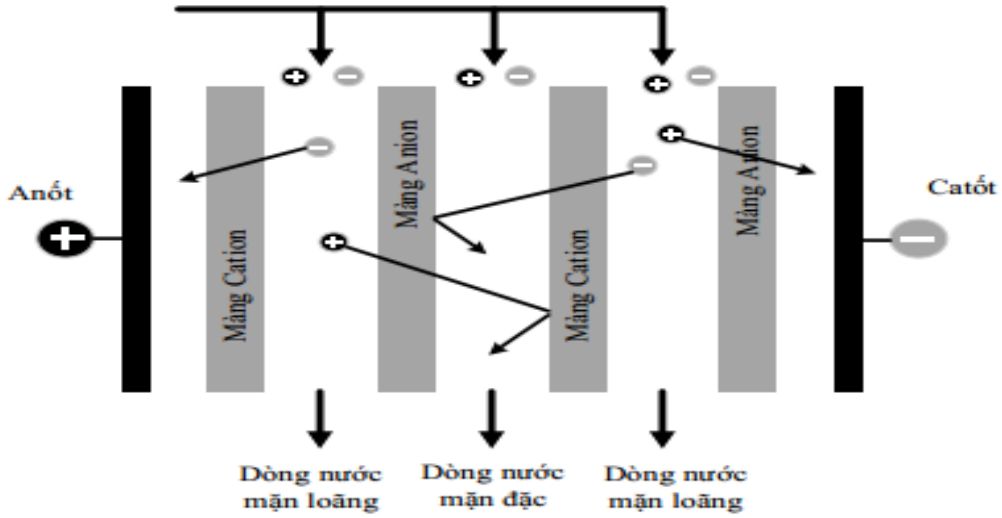
Hình 1.9. Sơ đồ tổng quan quá trình khử mặn bằng công nghệ màng nano

1.2.5 Phương pháp điện thẩm tích (Electrodialysis -ED)

Về cơ bản, ED là một quy trình điện hoá, trong đó có sự dịch chuyển của các ion qua các màng bán thấm ion chọn lọc – là kết quả của lực hút tĩnh điện giữa ion và hai điện cực. Ngoài chức năng khử mặn, ED còn có thể loại bỏ được các thành phần ô nhiễm trong nước dưới dạng các ion hoà tan, nhờ lực hút tĩnh điện. Hệ thống ED bao gồm tập hợp các màng, đặt giữa đường đi của dòng điện một chiều phát ra từ hai điện cực ở hai đầu. Nước muối đi qua giữa các màng.

Nguyên tắc của quá trình ED là tách các ion ra khỏi nước bằng cách đẩy các ion qua lớp màng thấm ion vuông góc với hướng dòng điện và vận tốc dòng muối phải đủ lớn để xáo trộn hoàn toàn. Về cấu tạo, các màng cation và anion đặt xen kẽ nhau giữa hai điện cực âm, dương ngăn cách bởi các miếng đệm plastic và hình thành nên cụm ngăn. Cụm màng này có hàng trăm cặp ngăn, mỗi cặp gồm ngăn loãng và ngăn đậm đặc cạnh nhau. Dòng đậm đặc và loãng được thu qua ống thu riêng, như Hình 1.10

Dòng một chiều khi qua nước mặn sẽ kéo các anion về phía cực dương từ một ngăn qua ngăn kế bên. Màng thấm chọn lọc anion (màng A) chỉ cho phép các anion thấm qua (Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}), tuy nhiên các anion sẽ bị giữ lại do màng cation (màng K). Tương tự với các cation theo hướng ngược lại. Màng thấm chọn lọc cation (màng K) chỉ cho phép các cation thấm qua (Na^+, Ca^{2+}, K^+, NH_4^+), tuy nhiên các cation sẽ bị giữ lại do màng anion (màng A). Khoảng cách giữa các màng không quá lớn, khoảng 1 mm[5].



Hình 1.10. Quá trình điện thẩm tách

Do sự di chuyển của các ion, nước trong một ngăn có hàm lượng ion giảm đi trong khi lượng ion trong ngăn kế bên đậm đặc hơn, như vậy sẽ tạo ra hai dòng: dòng nước mặn loãng và dòng nước mặn đậm đặc.

Công nghệ khử mặn theo phương pháp ED được minh chứng là quy trình hiệu quả nhất trong việc xử lý nước mặn (nước lợ) so với các phương pháp khác như RO.

1.2.6 Ưu và nhược điểm của các phương pháp đã được áp dụng trong xử lý nước biển thành nước ngọt

Bảng 1. Các công nghệ xử lý nước biển thành nước ngọt đã được áp dụng

Công nghệ	**Ưu điểm**	**Nhược điểm**
Chưng cất	- Vận hành đơn giản - Chất lượng nước cao	- Tiêu tốn một lượng nhiệt lớn. - Xây dựng hệ thống tốn nhiều chi phí và các bộ phận dùng để trao đổi nhiệt dễ bị dính cặn nên trong quá trình vận hành sẽ tốn nhiều chi phí cho quá trình bảo dưỡng. - Diện tích xây dựng lớn.

Trao đổi ion	- Nguyên lý hoạt động đơn giản. - Khi cho nước biển đi qua, các ion Na^+, Cl^- sẽ bị trao đổi và bị giữ lại ở hạt nhựa, như vậy nước đầu ra sẽ giảm nồng độ muối.	- Chi phí mua nhựa trao đổi cao. - Hiệu quả loại bỏ chất hữu cơ chưa cao. - Trong quá trình vận hành hạt nhựa sẽ bị no do đó cần tái sinh nhựa, tốn chi phí cho quá trình mua muối.
Phương pháp thẩm thấu ngược RO	- Có thể loại bỏ gần hết độ mặn của nước biển, nước sau khi được xử lý bằng công nghệ RO có thể uống trực tiếp - Có thể ứng dụng trong các ngành dược phẩm hay công nghiệp	- Cần phải sử dụng bơm áp lực với công suất ΔP >1000Psi. - Yêu cầu nước đầu vào phải đảm bảo lượng COD < 20 mg/l - Chi phí đầu tư, vận hành và quản lý cao, màng dễ bị bám bẩn.
Phương pháp điện thẩm tích (Electrodialysis-ED)	Lượng hóa chất tiêu thụ cho tiền xử lý thấp hơn RO. ED hiệu quả khi xử lý nước có tính đóng cặn cao ở nồng độ TDS <3.000 mg/l. - Rất phù hợp cho các thiết bị khử muối di động - Tuổi thọ màng (8 – 10 năm) cao hơn so với RO (1- 2 năm	- Chi phí đầu tư cao. - Quá trình này chỉ loại bỏ các ion mang điện tích, không loại bỏ được các chất ô nhiễm không mang điện tích. - Tuổi thọ điện cực tỉ lệ nghịch với lượng TDS bị loại bỏ. - Định kỳ phải làm sạch màng bằng hóa chất.

Nguồn: Tài liệu tổng hợp

Trên cơ sở kế thừa, phát huy các ưu điểm đồng thời khắc phục hạn chế của các phương pháp xử lý nước cấp nêu trên, công nghệ màng MD (Membrane Distillation) ra đời. Đây là công nghệ mới hoạt động dựa trên sự chênh lệch nhiệt độ giữa dòng nóng và dòng lạnh, không cần sử dụng áp lực lớn, hay sử dụng các dung môi hỗ trợ, vận hành đơn giản, tiết kiệm chi phí và năng lượng mà hiệu quả xử lý cao đạt **QCVN 01:2009/BYT**: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống.

1.3. Xử lý nước nhiễm mặn bằng mô hình VMD

1.3.1 Cấu tạo của màng MD

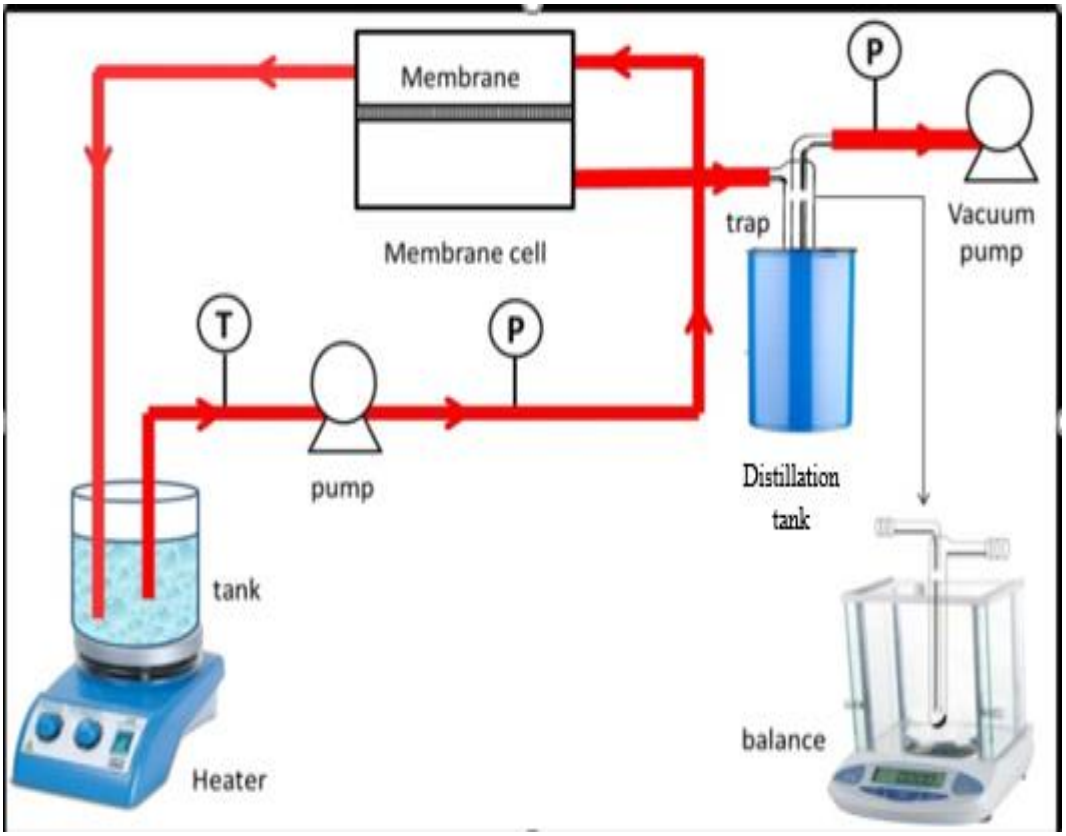
- ✓ Kích thước lỗ màng lớn: từ vài nanomet đến vài micromet (0.1; 0.2; 0.45 và 1 micromet)
- ✓ Độ dày thấp từ 1.5 đến 3 micromet
- ✓ Độ rỗng cao
- ✓ Độ cong thấp
- ✓ Độ xốp và độ dày ảnh hưởng tới thông lượng (Độ xốp cao thì thông lượng lớn)
- ✓ Vật liệu màng : polytetra-fluoroethylene (PTFE)
- ✓ Độ nóng chảy: 327°C

1.3.2 Cơ chế hoạt động của màng MD và mô hình VMD

1.3.2.1. Cơ chế hoạt động của màng MD

Màng sẽ có hai pha kỵ nước hoạt động dựa trên sự chênh lệch nhiệt độ giữa dòng nóng và dòng lạnh hai bên màng, nước bên dòng nóng khi được gia nhiệt sẽ ở trạng thái hơi và màng chỉ cho hơi nước sạch băng qua màng. Các chất bẩn, vi khuẩn, ion kim loại…sẽ được giữ lại bên kia màng[3]. Công nghệ màng MD có thể tận dụng các nguồn nhiệt thải hay các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng Mặt trời, do đó có thể tiết kiệm được năng lượng.

1.3.2.2. Cơ chế của mô hình VMD



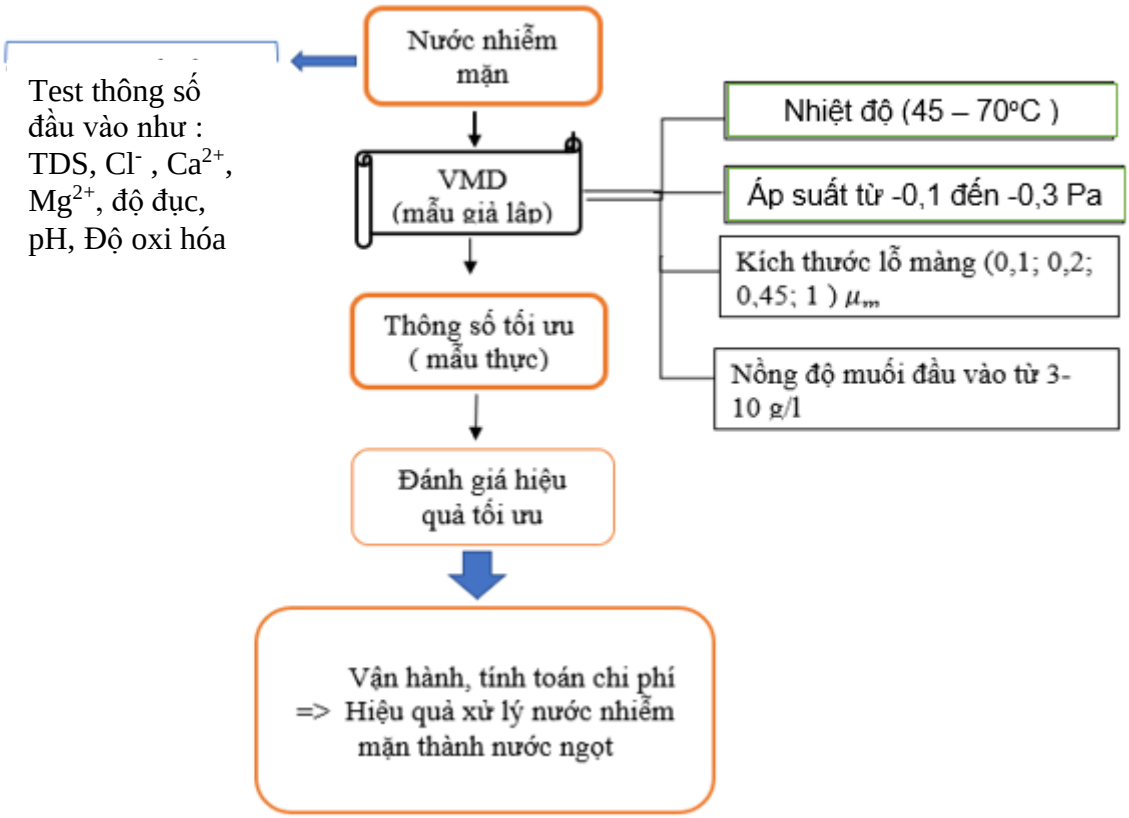
Hình 1.11. Cơ chế mô hình VMD

1.3.3 Các yếu tố ảnh hưởng

- Nhiệt độ dòng vào là thông số có ảnh hưởng lớn đối với của quá trình lọc và hiệu suất truyền nhiệt. Nhiệt độ dòng vào càng cao dẫn đến tăng lượng hơi nước tại bề mặt màng, do đó gia tăng lượng dòng nước ra.
- Nhiệt độ dòng ra ảnh hưởng đến lượng thể tích thấm.
- Bề mặt màng tiếp xúc bên dòng nóng ảnh hưởng đến lượng hơi nước qua màng.
- Lưu lượng: tùy theo lưu lượng nước chảy qua màng mà hiệu quả thấm của màng có đạt hay không
- Diện tích tiếp xúc: khi diện tích tiếp xúc lớn thì hơi nước tiếp xúc lớn thì hiệu suất hoạt động của màng cao
- Kích thước lỗ màng: khi lỗ màng càng lớn thì lượng nước thấm qua màng càng nhiều và ngược lại.

CHƯƠNG II: PHƯƠNG PHÁP LUẬN NGHIÊN CỨU VÀ XÂY DỰNG MÔ HÌNH

2.1. Sơ đồ nghiên cứu



Hình 2.1: Sơ đồ nghiên cứu đề tài công nghệ chưng cất chân không bằng mô hình màng VMD (Vaccum Membrane Distillation)

2.2. Các nội dung nghiên cứu

- Nội dung 1: Khảo sát kích thước màng tối ưu

- Nội dung 2: Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến mô hình VMD

- Nội dung 3: Khảo sát áp suất tối ưu để vận hành mô hình VMD

- Nội dung 4: Khảo sát hiệu quả xử lý của mô hình qua các nồng độ khác nhau

- Nôi dung 5: Áp dụng các điều kiện tối ưu để chạy mô hình với mẫu thực

- Nội dung 6: Đánh giá hiệu quả xử lý nước nhiễm mặn của mô hình VMD

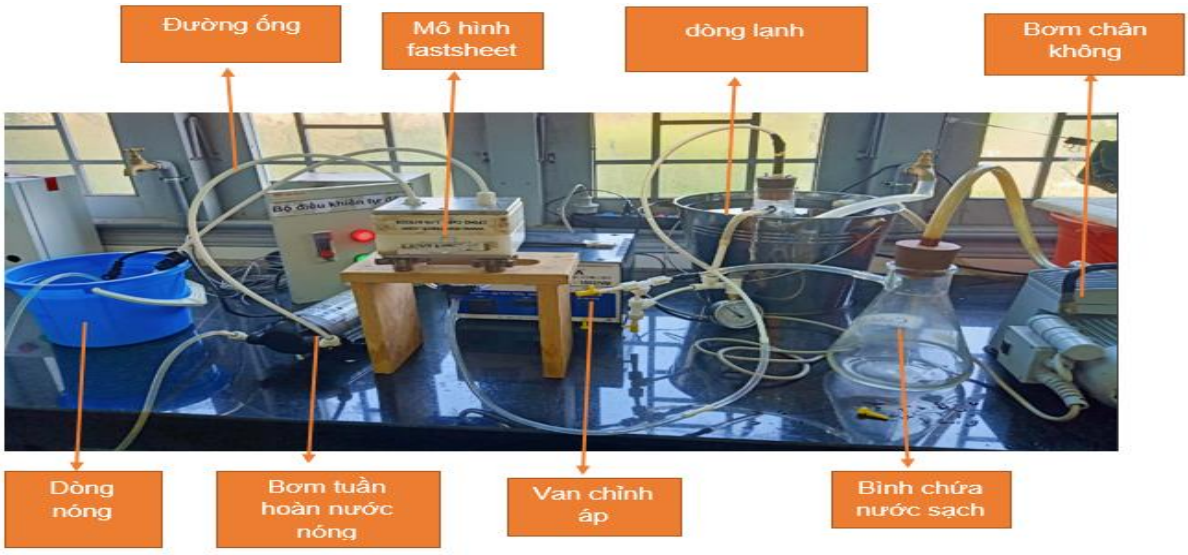
2.3. Xây dựng mô hình thí nghiệm

2.3.1. Vật liệu thí nghiệm

Bao gồm:

- 01 Mô hình flatsheet
- 01 màng VMD kích thước 1 micromet
- 01 tủ điện gia nhiệt dòng nóng
- 01 máy bơm công suất 24V
- 01 đồng hồ đo áp suất
- Ống dây nhựa mềm dẫn nước dòng nóng và dòng lạnh
- 02 van điều chỉnh áp suất
- 01 cây sục nước
- 01 cốc dựng nước dòng thấm
- 01 xô dựng nước dòng nóng
- 01 bình dựng nước dòng lạnh
- 01 thùng xốp giữ nhiệt dòng lạnh
- 01 máy hút chân không

2.3.2. Bố trí và chạy mô hình thí nghiệm



Hình 2.1. Mô hình VMD trong phòng thí nghiệm

Nội dung thí nghiệm 1: Xác định điều kiện tối ưu với mẫu nước giả lập

- Kích thước lỗ màng: Chạy với 4 loại màng là 0.2, 0.45, 0.1 và 1 micromet
- Nhiệt độ:

  + Dòng nóng: được gia nhiệt bởi tủ điện ở nhiệt độ 45, 50, 55, 60, 65 và 70°C

  + Dòng lạnh: dùng nước đá với nhiệt độ dao động khoảng 5 -10°C
- Áp suất: Chạy với áp suất từ -0,1Bar đến -0,3Bar
- Nồng độ muối: Pha nồng độ muối từ 3g/l – 10g/l

Nội dung thí nghiệm 2: xác định hiệu quả xử lý của mô hình VMD với các điều tối ưu trên với mẫu nước nhiễm mặn .

Tiến hành chạy mẫu thực trên các thông số tối ưu đã tìm được ở mẫu giả lập từ đó xác định được hiệu quả xử lý của màng VMD.

2.3.3. Quá trình vận hành

Đối với thí nghiệm mẫu nước giả lập:

- Chuẩn bị 8 lít nước giả lập với muối NaCl với nồng độ 5g/l cho dòng nóng 60°C dòng lạnh 10°C và đo nhanh thông số TDS
- Chạy lần lượt với 4 loại màng với kích thước lỗ màng là 0.2, 0.45, 0.1 và 1 micromet chạy trong vòng 2 giờ đo nhanh TDS và thể tích dòng thấm từ đó lựa chọn kích thước lỗ màng tối ưu.
- Sau khi chọn được kích thước lỗ màng tối ưu ta sẽ lấy lỗ màng tối ưu đó tiếp tục chạy với nhiệt độ dòng nóng từ 45 – 70°C và dòng lạnh 10°C trong 2 giờ đo nhanh TDS và thể tích dòng thấm từ đó lựa chọn được nhiệt độ dòng nóng tối ưu.
- Từ lỗ màng và dòng nóng tối ưu ta tiếp tục chạy với dòng lạnh từ 5 – 10°C trong 2 giờ đo nhanh TDS và thể tích dòng thấm từ đó ta chọn được nhiệt độ dòng lạnh tối ưu.
- Tiếp tục chạy với các điều kiện tối ưu trên lần này chúng ta sẽ thay đổi áp suất từ -0.1Bar đến - 0.3Bar và chạy trong 2 giờ đo nhanh TDS và thể tích dòng thấm từ đó ta sẽ lựa chọn được áp suất tối ưu
- Sau khi lựa chọn được các yếu tố tối ưu trên ta sẽ cho chạy với các nồng độ muối khác nhau từ 3 -10g/l để thấy được khả năng lọc nước nhiễm mặn của mô hình VMD

Đối với thí nghiệm trên mẫu thực:

Mẫu thực phải được tiến hành đo và phân tích các thông số đầu vào: TDS, độ đục, clo, Độ oxi hóa ($KMnO_4$), độ cứng Ca^{2+}, Mg^{2+}

- Sau đó chuẩn bị 8 lít nước mẫu thực cho dòng nóng và đo nhanh các thông số TDS, độ đục
- Lắp đặt mô hình hoàn chỉnh với các điều kiện tối ưu mà chúng ta đã tìm được ở các lần thí nghiệm với mẫu giả lập và tiến hành chạy trong vòng 5 giờ
- Sau khi chạy xong tiến hành đo nhanh thông số TDS, độ đục và thể tích dòng thấm.

Thể tích thấm phải được tiến hành đo và phân tích các thông số: Clo, Độ oxi hóa (Kali pemanganat), độ cứng Ca^{2+} , Mg^{2+} . Từ đó xác định hiệu quả xử lý của mô hình VMD.

2.4. Công thức xác định hiệu quả xử lí

- Hiệu quả xử lý:

$$R\ (\%) = \frac{(M_{trước} - M_{thấm}) * 100}{M_{trước}}$$

Trong đó:

R: hiệu quả xử lý

$M_{trước}$: TDS, Độ đục, Clorua, Độ oxi hóa ban đầu

$M_{thấm}$: TDS, Độ đục, Clorua, Độ oxi hóa thấm

2.5. Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích được sử dụng trong nghiên cứu

- Các phương pháp phân tích các chỉ tiêu tại phòng thí nghiệm dựa trên: **QCVN 01:2009/BYT:**Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống.

Bảng 2: Chỉ tiêu và phương pháp phân tích

STT	Chỉ tiêu	Tiêu chuẩn hướng dẫn	Phương pháp	Thiết bị sử dụng
1	pH	TCVN 6492:1999	Đo bằng máy đo nhanh pH	pH kế

2	TDS	SMEWW 2540 C	Bảo toàn khối lượng	Máy đo TDS
3	Độ đục	TCVN 6184:1996	Đo trực tiếp bằng máy đo độ đục	Đục kế
4	Clorua	TCVN 6194-1996	Phương pháp Mohr	Buret
5	Hàm lượng Mg^{2+} và Ca^{2+}	TCVN 6224:1996	Chuẩn độ	Buret
6	Độ oxi hóa	TCVN 4565-88	Phương pháp dùng Kalipemanganat	Buret

2.6. Phương pháp thu thập mẫu

- Dựa vào các thông số quan trắc thu thập từ các cơ quan chức năng như: Kết quả quan trắc các thông số nước ở sông Cầu Đỏ - Quận Hòa Vang – TP Đà Nẵng.
- Dựa vào số liệu quan trắc xác định vùng có thông số vượt chuẩn cần xử lý, dựa vào bản đồ hành chính TP Đà Nẵng xác định vị trí lấy mẫu.
- Nơi lấy mẫu: sông Cầu Đỏ - Quận Hòa Vang – TP Đà Nẵng
- Thời gian lấy mẫu: 16h30 – 16h40

2.6.1. Lập kế hoạch thu thập mẫu

- Kĩ thuật lấy mẫu: được thực hiện theo hướng dẫn TCVN 6663-3:2016 (ISO 5667-3:2012) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.
- Các hoạt động khác: Xác định các thông số lý học: Các thông số pH, độ đục, TDS, nhiệt độ nước đo được bằng các thiết bị đo nhanh.

2.6.2. Phương pháp xác định các thông số chất lượng nước

❖ Xác định Clo: Phương pháp Mohr

- Phương pháp này được C. F. Mohr phát triển cách nay khoảng một thế kỷ. Hiện nó vẫn được dùng để xác định hàm lượng clorua có trong mẫu nước. Phương pháp

này dựa trên nguyên tắc chuẩn độ Cl^- bằng dung dịch $AgNO_3$ trong môi trường đệm natri bicarbonat khi có mặt K_2CrO_4 đóng vai trò như chất chỉ thị để nhận biết điểm cuối của quá trình chuẩn độ.

- Trong phép chuẩn độ Morh, một ít dung dịch K_2CrO_4 được thêm vào mẫu cần xác định clorua. Khi hỗn hợp này được chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ thì ion Cl^- có trong nước sẽ tạo kết tủa trắng với ion Ag^+ theo phương trình phản ứng sau:

Phản ứng chuẩn độ:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl^- \text{ (trắng)}$$

- Tại điểm cuối của phép chuẩn độ khi cho dư một giọt dung dịch Ag^+ thì màu đỏ gạch của kết tủa thứ hai là Ag_2CrO_4 tạo thành.

$$2Ag^+ + CrO^{2-}_4 \rightleftarrows Ag_2CrO_4 \text{ (đỏ gạch)}$$

Tiến hành thí nghiệm

Lấy 50mL mẫu nước cho vào bình tam giác dung tích 250mL, thêm 10mL dung dịch $NaHCO_3$ và khoảng 2mL K_2CrO_4 5%. Từ buret nhỏ từ từ dung dịch $AgNO_3$ 0,01M, lắc mạnh gần tới điểm tương đương dung dịch trở nên trong hơn, xuất hiện kết tủa AgCl. Lúc đó thêm từ từ từng giọt $AgNO_3$, lắc mạnh đến khi xuất hiện màu đỏ gạch. Làm ba lần, ghi kết quả và tính giá trị trung bình.

❖ Xác định Độ oxi hóa : Phương pháp Kalipemanganat

Nguyên tắc: Dựa trên việc oxy hóa các chất hữu cơ có mặt trong nước bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1N trong môi trường axit ở nhiệt độ sôi. Lượng dư $KMnO_4$ được chuẩn độ bằng axi ascorbic 0,1N.

$$MnO_4^- + (C,H\ldots) + H \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

$$MnO_4^- + H_2C_2O_4 + H \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Tiến hành

- Hút 100mL mẫu cho vào bình tam giác dung tích 250mL. Sau đó thêm 1mL H_2SO_4 đặc, 10mL $KMnO_4$ 0,1N. Sau đó đem đun sôi dung dịch trên bếp điện và để sôi 10 phút.

- Lấy bình ra khỏi bếp điện, nhanh chóng thêm vào đó chính xác 10mL axit $H_2C_2O_4$ 0,1N. Lắc đều, chuẩn độ ngược lượng axit dư bằng $KMnO_4$ đến khi dung dịch xuất hiện màu hồng nhạt (bền 10s) thì dừng chuẩn độ.

+ Ghi $V_{KMnO4\ (1)}$ đã dùng

Tiến hành làm tương tự với 1 mẫu trắng. Thay mẫu môi trường bằng nước cất.

+ Ghi $V_{KMnO4\ (2)}$ đã dùng .

❖ Xác định độ cứng: Phương pháp chuẩn độ

Dấu hiệu

- Chuẩn độ một thể tích chính dung dịch hỗn hợp Ca^{2+} và Mg^{2+} bằng dung dịch complexon III trong đệm amoniac pH = 10 với chỉ thị NET đến khi màu chuyển từ đỏ nho sang xanh chàm.

Phương trình phản ứng

- Phản ứng chỉ thị: $M^{2+} + Hind^{2-} \longrightarrow MgInd^{-} + H^{+}$

Xanh chàm (Đỏ nho)

- Phản ứng với chuẩn độ: $M^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + 2H^{+}$

$MInd^{-} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + Hind^{2-} + H$

Đỏ nho Xanh chàm

Tiến hành chuẩn độ

Đối với mẫu trắng

Dùng pipet hút 25mL dung dịch nước cất vào bình tam giác 250mL. Cho 2mL dung dịch Na_2S 1% vào bình tam giác 250mL, nhỏ 5 giọt hydroxylamin. Thêm 5mL đệm pH=10, nhận biết bằng giấy quỳ, nếu pH nằm ngoài 10 thì điều chỉnh bằng NaOH 6N, đun trên bếp cách cát, đến khi nào thấy xuất hiện những giọt nước ngưng tụ ở mặt trong của bình tam giác. Thêm khoảng 25mg chỉ thị NET, lần này ta kiểm tra pH bằng giấy quỳ một lần nữa để biết được pH có sai lệch không, nếu có thì điều chỉnh bằng NaOH 6N để pH=10, nếu không thì bắt đầu chuẩn độ bằng EDTA 5.10^{-3} N đến khi dung dịch trong bình tam giác 250mL chuyển từ đỏ nho sang xanh chàm. Thì kết thúc quá trình chuẩn độ. Làm thao tác tương tự như trên 3 lần và ghi lại kết quả V_{EDTA} (ml).

Đối với mẫu thực

Dùng pipet hút 25mL dung dịch cần phân tích tổng Ca^{2+} và Mg^{2+} vào bình tam giác 250mL. Cho 2mL dung dịch Na_2S 1% vào bình tam giác 250mL, nhỏ 5 giọt

hydroxylamin . Thêm 5mL đệm pH=10 (sử dụng giấy quỳ tím để nhận biết khoảng pH, thấy dung dịch pH chưa được 10 thì dùng dung dịch NaOH 6N để điều chỉnh pH=10) . Thêm 25mg chỉ thị NET, lần này ta kiểm tra pH bằng giấy quỳ một lần nữa để biết được pH có sai lệch không, nếu có thì điều chỉnh bằng NaOH 6N để pH= 10. Sau đó đem đi chuẩn độ bằng EDTA 5.10^{-3} N đến khi dung dịch trong bình tam giác chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm thì kết thúc quá trình chuẩn độ. Làm thao tác tương tự như trên 3 lần và ghi lại kết quả V_{EDTA} (ml) tiêu tốn.

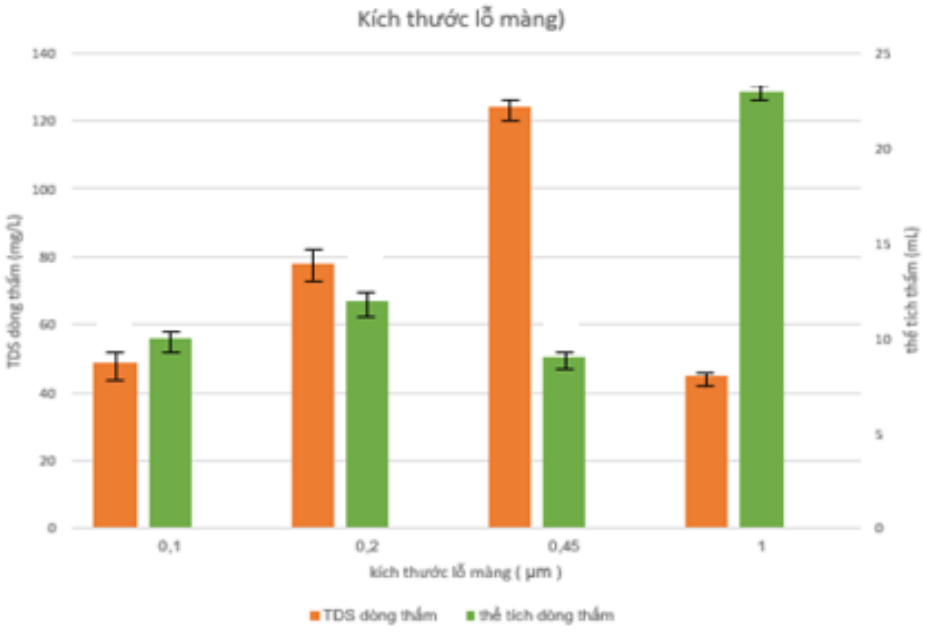
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3. 1. Khảo sát mô hình và chọn các điều kiện tối ưu với mẫu giả lập

Với mẫu giả lập tiến hành chạy thí nghiệm để tìm ra các điều kiện tối ưu về kích thước màng, nhiệt độ, áp suất, và chạy với các nồng độ muối đầu vào khác nhau để đánh giá hiệu quả xử lí của màng

3.1.1. Kích thước lỗ màng

Ảnh hưởng của lỗ màng được thực hiện với màng VMD có 4 kích thước lỗ rỗng khác nhau: 0.1, 0.2, 0,45 và 1µm. Nước nhiễm mặn đầu vào có nồng độ TDS đầu vào là 5000ppm được gia nhiệt 60 ^{o}C và được bơm vào mô hình VMD, kết quả xử lý của mô hình được thể hiện ở bảng 3 và hình 3.1



Hình 3.1: Biểu đồ kết quả khảo sát lỗ màng

Bảng 3. Lựa chọn kích thước lỗ màng tối ưu

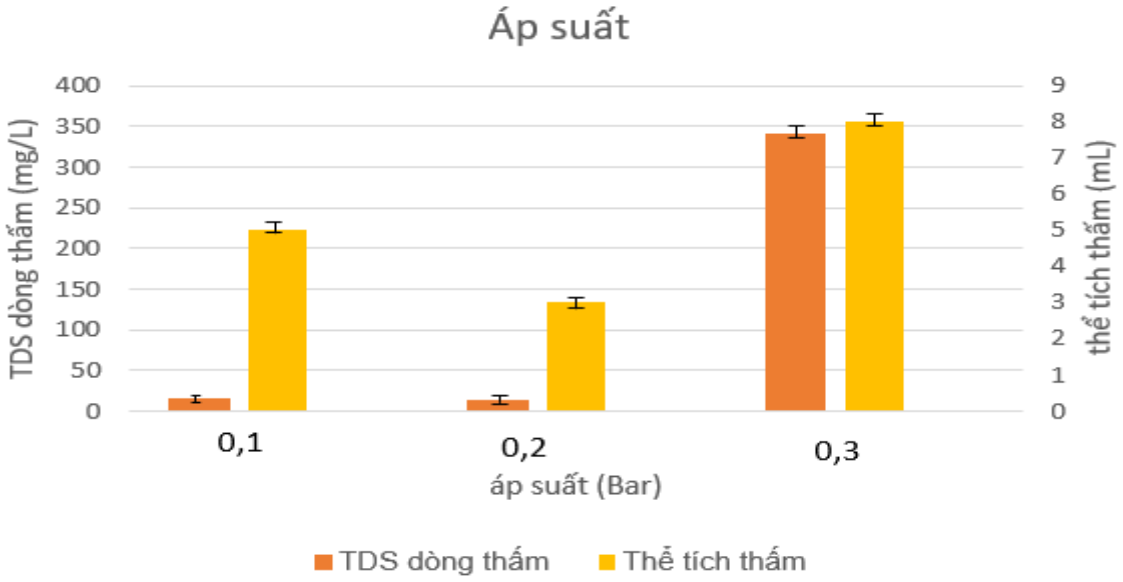
Kích thước màng (μm)	Áp suất (bar)	TDS đầu vào (ppm)	TDS đầu ra (ppm)	Thể tích thấm (ml)	Nhiệt độ dòng nóng (°C)	Nhiệt độ dòng lạnh (°C)	Thời gian chạy (phút)
0.1	-1.8	5000	49	10	60	10	90
0.2	-1.8	5000	78	12	60	10	90
0.45	-1.8	5000	124	9	60	10	90
1	-1.8	5000	45	23	60	10	90

Nhận xét: Đối với kích thước lỗ màng 0.1 µm (có thể tích thấm là 7 – 10ml), 0.2 µm (có thể tích thấm là 12 - 15ml), 0.45 µm (có thể tích thấm là 7 - 9ml), 1 µm (có thể tích thấm là 23 - 24ml). Kích thước lỗ màng 1 µm có thể tích thấm cao nhất vì có kích thước lỗ màng lớn thì khả năng cho áp lực hơi nước qua màng tăng.

Kết luận: **Kích thước lỗ màng 1 µm được xác định là tối ưu nhất**

3.1.2. Áp suất

Ảnh hưởng của áp suất được thực hiện với màng PTFE MD có 3 áp suất khác nhau: -0,1 Bar, -0,2 Bar, -0,3Bar. Nước nhiễm mặn đầu vào có nồng độ TDS đầu vào là 5000 ppm được gia nhiệt 60 ^{o}C với kích thước lỗ màng 1 µm được bơm vào mô hình VMD, kết quả xử lý của mô hình được thể hiện ở bảng 4 và hình 3.2



Hình 3.2. Biểu đồ kết quả khảo sát áp suất

Bảng 4. Lựa chọn áp suất tối ưu

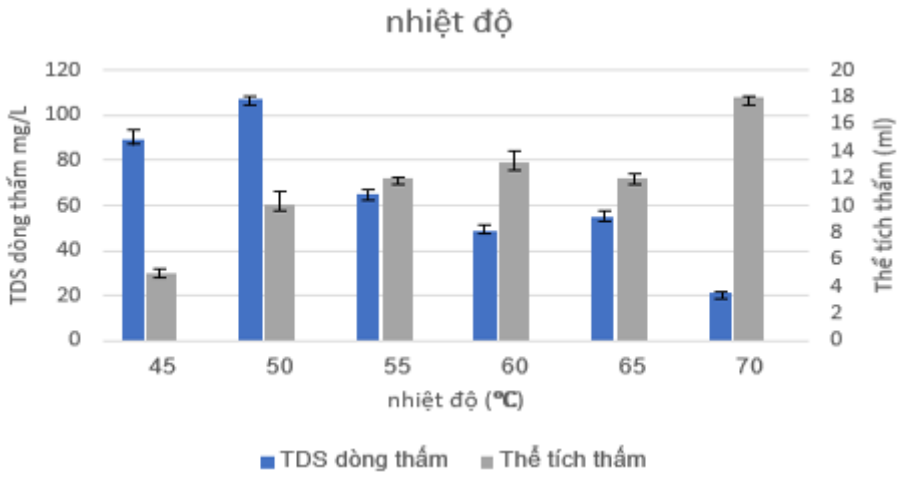
Kích thước màng (μm)	Áp suất (bar)	TDS đầu vào (ppm)	TDS đầu ra (ppm)	Thể tích thấm (ml)	Nhiệt độ dòng nóng (°C)	Nhiệt độ dòng lạnh (°C)	Thời gian (phút)
1	-0.1	5000	15	3	60	10	120
1	-0.2	5000	13	5	60	10	120
1	-0.3	5000	342	8	60	10	120

Nhận xét: Đối với áp suất -0.1 bar (có TDS đầu ra là 15ppm), - 0.3 bar (có TDS đầu ra là 342ppm), - 0.2 bar (có TDS đầu ra là 13ppm) hiệu quả xử lí chất rắn lơ lửng được đánh giá là cao nhất.

***Kết luận*: Mô hình chạy tối ưu nhất ở áp suất -0.2 bar**

3.1.3. Nhiệt độ

Nước nhiễm mặn đầu vào có nồng độ TDS đầu vào là 5000 ppm với áp suất -0,2 và kích thước màng lỗ màng 1µm được gia nhiệt từ 45°C - 70 °C và được bơm vào mô hình VMD, kết quả xử lý của mô hình được thể hiện ở bảng 5 và hình 3.3



Hình 3.3: Biểu đồ kết quả khảo sát nhiệt độ

Bảng 5. Lựa chọn nhiệt độ tối ưu

Kích thước màng (µm)	Áp suất (bar)	TDS đầu vào (ppm)	TDS đầu ra (ppm)	Thể tích thấm (ml)	Nhiệt độ dòng nóng (°C)	Nhiệt độ dòng lạnh (°C)	Thời gian (phút)
1	-0.2	5000	89	5	45	10	120
1	-0.2	5000	107	10	50	10	120
1	-0.2	5000	65	12	55	10	120
1	-0.2	5000	49	13.2	60	10	120
1	-0.2	5000	55	12	65	10	120
1	-0.2	5000	21	18	70	10	120

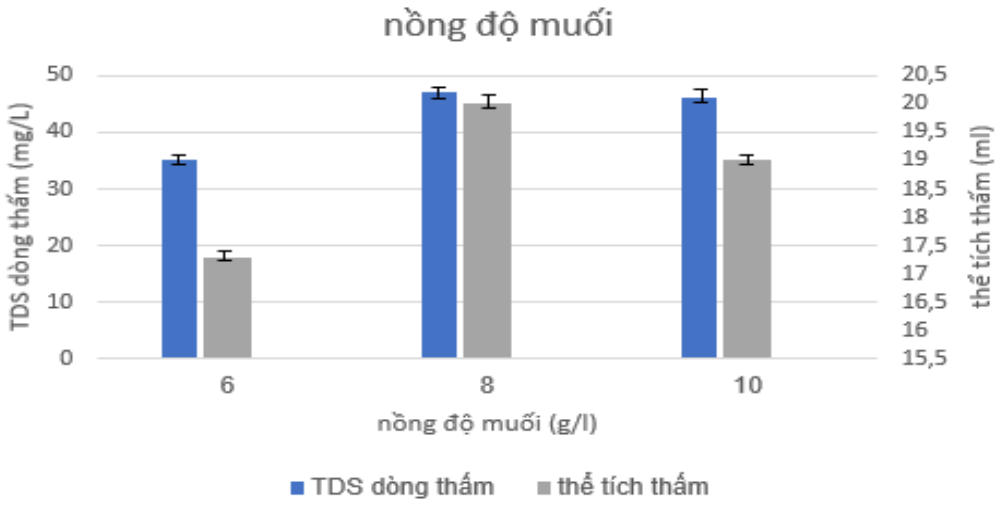
Nhận xét: Ứng với từng nhiệt độ dòng nóng 45, 50, 55, 60, 65 và 70°C thì hiệu quả xử lý nước đầu vào là như nhau (R% = >99%). Nhiệt độ dòng vào càng cao thì thông lượng thấm càng tăng (từ 5 lên 18 ml).

Về chênh lệch nhiệt độ trên bề mặt màng khi quá trình tách cho nước tinh khiết hoặc rất loãng dung dịch và chênh lệch nhiệt độ trên bề mặt màng nhỏ hơn hoặc bằng 10°C.

Kết luận: ***Mô hình chạy ở nhiệt độ tối ưu là 70°C***

3.1.4. Nồng độ muối

Mô hình VMD xử lý nước mặn có nồng độ muối đầu vào từ 6000 – 10000 ppm sử dụng màng 1 µm , nhiệt độ 70 °C, áp suất -0,2 Bar để đánh giá hiệu quả xử lý, kết quả xử lý được thể hiện dưới hình 3.4 và bảng 6



Hình 3.4: Biểu đồ kết quả khảo sát hiệu quả xử lý muối của mô hình VMD

Bảng 6. Kiểm tra khả năng lọc của mô hình

Kích thước màng (µm)	Áp suất (bar)	TDS đầu vào (ppm)	TDS đầu ra (ppm)	Thể tích thấm (ml)	Nhiệt độ dòng nóng (°C)	Nhiệt độ dòng lạnh (°C)	Thời gian (phút)
1	-0.2	6000	35	17.3	45	10	120
1	-0.2	8000	47	20	60	10	120
1	-0.2	10000	46	19	70	10	120

Nhận xét: Đối với nước đầu vào có các nồng độ muối khác nhau thì hiệu quả xử lí sau màng là như nhau và đều đạt chuẩn tiêu chuẩn của QCVN 01:2009/BYT về chất lượng nước ăn uống

Kết luận: **Mô hình có thể xử lý ở nhiều nồng muối khác nhau**

3.2. Đánh giá khả năng xử lý nước nhiễm mặn của mô hình VMD với các điều kiện tối ưu đối với mẫu thực

Khả năng xử lý của mô hình VMD cho nước nhiễm mặn ở sông Cầu Đỏ được thể hiện ở bảng 7

Bảng 7: Khả năng xử lý của mô hình VMD

TT	Thông số	Đơn vị	Nước nhiễm mặn	Nước sau xử lý với VMD	QCVN 01:2009/BYT
1	Độ đục	NTU	1,68	0	2
2	pH	-	8,3	7,5	6,6 - 8,5
3	TDS	ppm	2650	11	1000
4	Độ oxi hóa	mgO_2/L	44,8	0,16	2
5	Clorua	mg/L	768	0,64	250 - 300
6	Tổng Ca^{2+}, Mg^{2+}	mg/L	348	50	300

Kết quả phân tích mẫu nước cho thấy chất lượng nước sông Cầu Đỏ có dấu hiệu bị nhiễm mặn nghiêm trọng, đặc biệt nồng độ Clorua trong nước sông vượt 2,56 lần và TDS vượt 2,65 lần, Độ oxi hóa vượt 22,4 lần so với QCVN 01:2009/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống, nên cần phải được xử lý để phù hợp cho việc dùng trong ăn uống.

Nước sông Cầu Đỏ trước và sau xử lý với mô hình VMD đã giảm nồng độ các chất ô nhiễm đáng kể nhất là hàm lượng muối clorua trong mẫu nước từ 348mg/L giảm xuống còn 0,64 mg/L, Độ oxi hóa từ 44,8 mgO_2/L giảm xuống có 0,16 mgO_2/L đạt QCVN 01:2009/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống, nên cần phải được xử lý để phù hợp cho việc dùng trong ăn uống.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

❖ KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu và tiến hành thực nghiệm chạy mô hình VMD với mẫu nước sông Cầu Đỏ và xác định hiệu quả xử lý nước nhiễm mặn của mô hình màng VMD, nhóm nghiên cứu rút ra một số kết luận sau:

- Tìm được các điều kiện tối ưu cho mô hình VMD như kích thước lỗ màng, áp suất, nhiệt độ.

- Sau khi chạy mô hình với mẫu nước sông thì thu được nước sạch có các thông số thì thu được nước sạch có các thông số chất lượng nước (pH, độ oxi hóa, Clorua, độ cứng,TDS, độ đục) đạt QCVN 01:2009/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống.

- Mô hình VMD rất hiệu quả trong việc xứ lý nước bị nhiễm mặn với hiệu suất loại bỏ TDS >99% và hiệu suất loại bỏ Clorua > 99%

- Chất lượng nước đầu ra đạt quy chuẩn QCVN 01:2009/BYT về chất lượng nước ăn uống

- Xử lý được nước có nồng độ muối cao, có hiệu suất đạt tới gần 99,9%

❖ KIẾN NGHỊ

Trong quá trình chạy mô hình và nghiên cứu, chúng tôi vẫn còn gặp một số khó khăn chưa thể gải quyết được. Vì thế, nhóm kiến nghị một số vấn đề sau, để giúp hoàn thiện sản phẩm một cách tốt nhất. Một số vấn đề cần giải quyết như sau:

- Do màng dễ bị bẩn cần rửa màng thường xuyên

- Tạo ra sản phẩm dựa trên mô hình và điều kiện tối ưu: Giai đoạn cuối cùng là cho ra sản phẩm. Ý tưởng của nhóm là tạo ra máy lọc nước bị nhiễm mặn VMD dựa trên mô hình và điều kiện tối ưu. Ở phần này chúng tôi khó khăn trong việc xây dựng, bố trí thiết kế thiết bị cho sản phẩm, sao cho phù hợp với thị trường, cũng như về mẫu mã.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Văn Hoàn,Trần Thị Thanh Khương, Công nghệ khử mặn hiệu quả cấp nước sinh hoạt cho các cụm dân cư nông thôn đồng bằng sông Cửu Long. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, 2016. 45(1): p. 33-42.
2. Trần Đức Hạ, Nguyễn Quốc Hòa, Phạm Duy Đông,Trần Hoài Sơn, Nghiên cứu xử lý nước lợ và nước mặn để cấp nước ăn uống bằng công nghệ có màng lọc Nano (NF) trên mô hình phòng thí nghiệm. Tạp chí Khoa học Công nghệ và Xây dựng, 2012(1): p. 27-34.
3. Hung Cong Duong, Nhan Đuc Phan, Tinh Van Nguyen, Thao Manh Pham, Nguyen Cong Nguyen, Membrane distillation for seawater desalination applications in Vietnam: potential and challenges. Vietnam Journal Of Science And Technology, 2017(1): p. 1-22.
4. Alkhudhiri, Abdullah, Naif Darwish, and Nidal. Hilal, Membrane distillation: A comprehensive review. Desalination, 2012. 287: p. 2-18.
5. Duong Cong Hung, Nguyen Cong Nguyen, Do Khac Uan, Le Thanh Son, Membrane processes and their potential applications for fresh water provision in Vietnam. Vietnam Journal Of Science And Technology, 2017(1): p. 1-12.
6. Báo môi trường, Mặn xâm nhập, nhiều nơi của tỉnh Quảng Nam thiếu nước sinh hoạt. 2019. p. 1.

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT
KHOA HÓA HỌC VÀ MÔI TRƯỜNG

----🕮----

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC SINH VIÊN

ĐỀ TÀI:

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI SINH HOẠT HỒ ĐỘI CÓ BẰNG MÔ HÌNH BÃI LỌC TRỒNG CÂY (WETLAND)

Giảng viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Hậu

Sinh viên thực hiện : Trương Tuấn Minh (NT)
Dương Lưu Công Chính
Nguyễn Công Hậu
Mai Kim
Phạm Thành Lập
Mounthisene Chanthaphone

Đà Lạt, tháng 6 năm 2020

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT
KHOA HÓA HỌC VÀ MÔI TRƯỜNG

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CỦA SINH VIÊN

ĐỀ TÀI:

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI SINH HOẠT HỒ ĐỘI CÓ BẰNG MÔ HÌNH BÃI LỌC TRỒNG CÂY (WETLAND)

Giáo viên hướng dẫn | **Chủ nhiệm đề tài**

Nguyễn Thị Hậu | Trương Tuấn Minh

Xác nhận của cơ quan chủ trì

(Ký, họ tên, đóng dấu)

Lâm Đồng, tháng 6 năm 2020

MỤC LỤC

DANH MỤC BẢNG iii
DANH MỤC HÌNH ẢNH iv
MỞ ĐẦU 1
1. Tính cấp thiết của đề tài 1
2. Mục tiêu của đề tài nghiên cứu 1
3. Nội dung nghiên cứu 1
4. Phương pháp nghiên cứu 2
5. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu 2
6. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn: 2
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU 3
1.1. Tổng quan về nước thải sinh hoạt 3
1.1.1. Nguồn phát thải ô nhiễm 3
1.1.2. Thành phần của nước thải sinh hoạt 3
1.1.3. Tính chất của nước thải sinh hoạt 5
1.1.4. Hiện trạng ô nhiễm môi trường do nước thải sinh hoạt. 5
1.2. Giới thiệu một số phương pháp xử lý nước thải sinh hoạt 6
1.2.1. Phương pháp cơ học 7
1.2.2. Phương pháp hóa học 9
1.2.3. Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học 10
1.3. Xử lý nước thải sinh hoạt bằng mô hình bãi lọc trồng cây 12
1.3.1. Khái niệm 12
1.3.2. Các loại bãi lọc trồng cây và cấu tạo của chúng 13
1.3.3. Cơ chế trong xử lý nước thải sinh hoạt bằng bãi lọc trồng cây 15
1.3.4. Các nguyên lý cơ bản trong bãi lọc trồng cây 18
CHƯƠNG II: PHƯƠNG PHÁP LUẬN NGHIÊN CỨU VÀ XÂY DỰNG MÔ HÌNH 22
2.1. Sơ đồ nghiên cứu 22
2.2. Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích được sử dụng trong nghiên cứu. 23
2.3. Phương pháp thu thập mẫu và phương pháp phân tích mẫu 24
2.3.1. Phương pháp phân tích COD 25
2.3.2. Phương pháp phân tích N-NH4: 28
2.3.3. Phương pháp phân tích BOD 29
2.4. Xây dựng mô hình thí nghiệm 31
2.4.1. Vật liệu thí nghiệm 32
2.4.2. Quá trình vận hành 35

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN 36
3.1. Khảo sát giai đoạn thích nghi của thực vật.....36
3.1.1. Chiều cao và tốc độ tăng trưởng chiều cao của cây 38
3.1.2. Số chồi của cây qua các giai đoạn thí nghiệm 38
3.2. Khả năng xử lý nước thải của mô hình 38
3.2.1. Tính chất nước thải của hồ Đội Có được thể hiện như bảng dưới đây: 39
3.2.2. Giá trị pH 39
3.2.3. Khả năng xử lý COD 41
3.2.4. Khả năng xử lý BOD 42
3.2.5. Khả năng xử lý Amoni 44
3.2.6. Khả năng xử lý photphat 46
3.2.7. Tính toán, thiết kế bãi lọc trồng cây với mô hình tối ưu 47
3.3. Kết luận và kiến nghị.....49
3.3.1. Kết luận 49
3.3.2. Kiến nghị 49
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....50

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1: Chiều cao và tốc độ tăng trưởng chiều cao của cây.....38
Bảng 2: Số chồi của cây qua các giai đoạn thí nghiệm.....38
Bảng 3: Tính chất nước thải đầu vào của hồ Đội Có.....39
Bảng 4: Kết quả đo pH của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng.....39
Bảng 5: Kết quả phân tích COD của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng.....41
Bảng 6: Kết quả phân tích BOD của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây.....42
Bảng 7: Kết quả phân tích Amoni của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng.....44
Bảng 8: Kết quả phân tích photphat của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng.....46
Bảng 9: So sánh chất lượng nước đầu ra sau khi qua mô hình bãi lọc trồng cây Vettiver và QCVN 14:2008 (Cột A).....47

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1: Rác thải tràn lan trên mặt hồ Đội Có.....6
Hình 2: Song chắn rác 8
Hình 3: Bể lắng.....9
Hình 4: Sơ đồ đất ngập nước có dòng chảy ngầm theo chiều ngang 13
(vẽ lại theo Vymaza,1997) 13
Hình 5: Sơ đồ đất ngập nước có dòng chảy ngầm theo chiều đứng.....14
(vẽ lại theo Cooper, 1996).....14
Hình 6: Cây thủy trúc 19
Hình 7: Cây Vettiver 20
Hình 8: Cây thiên điểu.....21
Hình 9: a) Sơ đồ nghiên cứu của đề tài, b) Các mô hình bãi lọc trồng cây tại PTN A11, trường Đại học Đà Lạt.....23
Hình 10: Mô hình thí nghiệm 31
Hình 11: Mô hình bãi lọc trồng cây Thủy trúc và cây Thiên điểu 32
Hình 12: Bình trồng cây 33
Hình 13: Thiết kế hệ thống tưới nhỏ giọt 33
Hình 14: Lắp đặt mô hình có kết nối với máy bơm tuần hoàn.....34
Hình 15: Mô hình bãi lọc đi vào hoạt động.....34
Hình 16: Cây vettiver khi tưới 100% nước thải 37
Hình 17: Cây thiên điểu khi tưới 100% nước thải.....37
Hình 18: Cây thủy trúc khi tưới 100% nước thải 38
Hình 19: Giá trị pH của các mô hình sau thời gian a) 30h, b) 20h, c) 10h 40
Hình 20 (a,b): Khả năng xử lý COD của các mô hình sau 30h; (c,d: Khả năng xử lý COD của các mô hình sau 20h; (e,f): Khả năng xử lý COD của các mô hình sau 10h.42
Hình 21 (a,b): Khả năng xử lý BOD của các mô hình sau 30h; (c,d): Khả năng xử lý BOD của các mô hình sau 20h; (e,f): Khả năng xử lý BOD của các mô hình sau 10h. 43
Hình 22 (a,b): Khả năng xử lý NH_4-N của các mô hình sau 30h; (c,d): Khả năng xử lý NH_4-N của các mô hình sau 20h; (e,f): Khả năng xử lý NH_4-N của các mô hình sau 10h 45
Hình 23: Mô hình thực tế tại Hồ Đội Có.....47
Hình 24: Mô hình đề xuất thiết kế cho xử lý nước thải hồ Đội Có.....48

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Hiện nay, bảo vệ môi trường là một trong những mối quan tâm hàng đầu của thế giới cũng như ở Việt Nam. Trong đó, bảo vệ tài nguyên nước đóng vai trò đặc biệt quan trọng vì nước là thành phần thiết yếu của sự sống và môi trường. Tuy nhiên, những năm gần đây, tình trạng ô nhiễm nguồn nước mặt là một trong những vấn đề nghiêm trọng ở nước ta nói chung và thành phố Đà Lạt nói riêng. Với sự phát triển kinh tế - xã hội và đô thị hóa mạnh mẽ, nhiều loại hình du lịch phát triển đã làm cho chất lượng nước mặt tại thành phố Đà Lạt ngày càng suy giảm mặc dù chính quyền đã có sự quan tâm đến vấn đề bảo vệ và quản lý môi trường. Nước thải sinh hoạt không qua hệ thống xử lý được xả trực tiếp ra bên ngoài đã làm cho một số nơi tiếp nhận như hồ Xuân Hương, hồ Chiến Thắng, hồ Đội Có, hồ Mê Linh, hồ Tuyền Lâm, hồ Than Thở, suối Phan Đình Phùng, suối Cam Ly, hồ Đa Thiện… bị ô nhiễm nặng nề. Tình trạng này đã và đang gây ra những tác động xấu tới chất lượng môi trường sống cũng như sức khỏe của người dân trong thành phố. Đặc biệt, tình trạng ô nhiễm nước mặt còn gây ảnh hưởng xấu về mặt cảnh quan và tác động trực tiếp đến việc phát triển du lịch tại thành phố Đà Lạt. Do đó, việc nghiên cứu và đưa ra giải pháp xử lý nguồn nước thải thải ra là vấn đề cấp thiết và cần phải được giải quyết nhanh chóng. Với những ưu điểm vượt trội của công nghệ Wetland có thể kể đến như không dùng hóa chất, thân thiện với môi trường và phù hợp với xu thế phát triển của thế giới, công nghệ này đã được ứng dụng trong các hệ thống xử lý nước thải đạt hiệu quả rất cao và ổn định. Ngoài khả năng xử lý làm sạch nước, hệ thống Wetland còn có thể tạo khuôn viên sinh cảnh. Hệ thống bãi lọc cây trồng kết hợp hài hòa giúp tạo nên khối không gian trong lành xung quanh hồ, và giúp điều hòa không khí.

2. Mục tiêu của đề tài nghiên cứu

- Nghiên cứu và đánh giá hiệu quả xử lý của mô hình bãi lọc trồng cây Wetland cho xử lý nước thải hồ Đội Có ở quy mô phòng thí nghiệm.
- Đề xuất thiết kế mô hình bãi lọc trồng cây Wetland cho hồ Đội Có.

3. Nội dung nghiên cứu

- Khảo sát và lấy mẫu nước thải tại khu vực nghiên cứu.
- Phân tích chất lượng nước thải đầu vào tại phòng thí nghiệm.
- Thiết kế các mô hình bãi lọc trồng cây.
- Chạy thử nghiệm mô hình với mẫu nước thải thực tế.
- Phân tích chất lượng nước đầu ra sau khi xử lý với bãi lọc trồng cây.
- Ghi nhận số liệu, tính toán hiệu suất xử lý của các mô hình.

- Tính toán, thiết kế mô hình bãi lọc trồng cây Wetland cho hồ Đội Có.
- Xử lý số liệu, viết báo cáo.

4. Phương pháp nghiên cứu

- **Phương pháp kế thừa:**

Dựa trên những thông tin, những tư liệu có sẵn và phát triển thành cơ sở dữ liệu cần thiết cho nghiên cứu này.

- **Phương pháp hỏi ý kiến chuyên gia:**

Dựa trên ý kiến của các chuyên gia về vấn đề nghiên cứu.

- **Phương pháp xử lý số liệu:**

Sử dụng các phần mềm trên máy tính như Excel để xử lý số liệu và đưa vào nghiên cứu.

- **Phương pháp tính toán:**

Hiệu suất xử lý:

$$R = \frac{C_{\text{đầu vào}} - C_{\text{đầu ra}}}{C_{\text{đầu vào}}} \text{ x } 100\%$$

Trong đó:

R là hiệu suất xử lý

$C_{\text{đầu vào}}$ là nồng độ nước thải đầu vào.

$C_{\text{đầu ra}}$ là nồng độ nước thải đầu ra.

5. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu

- **Đối tượng nghiên cứu:** Nước thải của hồ Đội Có nằm trong khuôn viên dự án Golf Valley, đường Bùi Thị Xuân và Đinh Tiên Hoàng, TP Đà Lạt.

Các loài thực vật sử dụng trong nghiên cứu gồm: thiên điểu, thủy trúc, cỏ Vetiver.

- **Phạm vi nghiên cứu:** Quy mô phòng thí nghiệm.

6. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn:

❖ **Ý nghĩa khoa học**: Kết quả nghiên cứu của đề tài xác định được khả năng xử lý của các loại thực vật như thiên điểu, thủy trúc và cỏ Vetiver đối với môi trường nước thải sinh hoạt. Các kết quả nghiên cứu là rất cần thiết để tính toán bãi lọc trồng cây hoàn thiện để xử lý nước thải hồ Đội Có.

❖ **Ý nghĩa thực tiễn:** Kết quả nghiên cứu là tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo, đặc biệt là đối với sinh viên ngành môi trường. Là tiền đề để tiếp tục nghiên cứu mở rộng và áp dụng vào thực tế để xử lý nước thải sinh hoạt của hồ Đội Có.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về nước thải sinh hoạt

1.1.1. Nguồn phát thải ô nhiễm

Nước thải sinh hoạt là nước được thải bỏ sau khi sử dụng cho các mục đích sinh hoạt của cộng đồng như: tắm, giặt giũ, tẩy rửa, vệ sinh cá nhân… Nước thải sinh hoạt thường được thải ra từ các hộ gia đình, cơ quan, trường học, chợ và các công trình công cộng khác. Lượng nước thải sinh hoạt của một khu dân cư phụ thuộc vào dân số, vào tiêu chuẩn cấp nước và đặc điểm của hệ thống thoát nước. Tiêu chuẩn cấp nước sinh hoạt cho một khu dân cư phụ thuộc vào khả năng cung cấp nước của các nhà máy nước hay các trạm cấp nước hiện có. Các trung tâm đô thị thường có tiêu chuẩn cấp nước cao hơn so với các vùng ngoại thành và nông thôn, do đó lượng nước thải sinh hoạt tính trên một đầu người cũng có sự khác biệt giữa thành thị và nông thôn. Nước thải sinh hoạt ở các trung tâm đô thị thường được thu gom về nhà máy xử lý nước thải. Tuy nhiên, có một số khu vực nước thải được thoát bằng hệ thống thoát nước dẫn ra các sông rạch, còn các vùng ngoại thành và nông thôn do không có hệ thống thoát nước nên nước thải thường được tiêu thoát tự nhiên vào các ao hồ hoặc thoát bằng biện pháp tự thấm.

1.1.2. Thành phần của nước thải sinh hoạt

- Nước thải nhiễm bẩn do chất bài tiết của con người từ các phòng vệ sinh.
- Nước thải nhiễm bẩn do các chất thải sinh hoạt: cặn bã từ nhà bếp, các chất rửa trôi, kể cả làm vệ sinh sàn nhà.

Thành phần và tính chất nước thải sinh hoạt phụ thuộc rất nhiều vào nguồn gốc nước thải. Đặc điểm chung của nước thải sinh hoạt là thành phần của chúng tương đối ổn định. Thành phần của chúng bao gồm 52% chất hữu cơ, 48% chất vô cơ, ngoài ra nước thải sinh hoạt còn chứa nhiều vi sinh vật gây bệnh và các độc tố của chúng. Phần lớn các vi sinh vật trong nước thải là các vi khuẩn, vi rút gây bênh như: các vi khuẩn gây bệnh tả, lỵ, thương hàn,…

➢ **Thành phần nước thải sinh hoạt được chia làm 3 thành phần chính:**

- Thành phần vật lý
- Thành phần hóa học
- Thành phần sinh học

a) Thành phần vật lý: các chất bẩn có trong nước thải ở các kích thước khác nhau, được chia làm 3 nhóm

Nhóm 1: Gồm các chất không tan chứa trong nước thải dạng thô (vải, giấy, cành cây,..) ở dạng lơ lửng và dạng huyền phù, nhũ tương, bọt.

Nhóm 2: Gồm các chất bẩn dạng keo.

Nhóm 3: Gồm các chất bẩn ở dạng hòa tan, chúng có thể ở dạng hòa tan hoặc phân tử.

b) Thành phần hóa học: các dạng chất bẩn có trong nước thải sinh hoạt có tính chất hóa học khác nhau:

Thành phần vô cơ: sắt, canxi, magie…

Thành phần hữu cơ: phân, nước tiểu…

Thành phần chất thải khác: cát, sét, dầu mỡ…

c) Thành phần sinh học:

- **Nấm**
- **Vi khuẩn dạng nấm**
- **Nguyên sinh động vật**

Các thành phần nền trong nước thải sinh hoạt chủ yếu gồm cacbonhydrat, protein, chất béo. Cacbonhydrat là sản phẩm và là dạng phần nhỏ của axit hữu cơ, nó là thành phần đầu tiên bị phân hủy trong hoạt động sống của vi sinh vật. Cacbonhydrat tồn tại chủ yếu ở dạng đường, hồ bột khác nhau và cả ở dạng hợp chất xenlulo của bột giấy. Cacbonhydrat là nguồn đầu tiên cung cấp năng lượng và hợp chất hữu có cho vi khuẩn sống trong nước thải.

Protein và các sản phẩn phân hủy của chúng như amino axit là các hợp chất chứa nhiều nitơ có nguồn gốc từ động vật và thực vật. Protein là nguồn cung cấp nitơ cho hoạt động sống của vi sinh vật trong nước thải. Chất béo và dầu mỡ có nguồn gốc từ động thực vật, chúng bị phân hủy thành axit béo dưới tác động của vi khuẩn. Chất béo và dầu mỡ có độ hòa tan thay đổi trong nước, ở một số điều kiện nhất định thường nổi lên trên mặt nước.

Nước thải sinh hoạt thông thường chiếm khoảng 80% lượng nước được cấp cho sinh hoạt. Nước thải sinh hoạt chứa nhiều chất bẩn hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học, ngoài ra còn có cả các thành phần vô cơ, vi sinh vật và vi trùng gây bệnh rất nguy hiểm. Nồng độ chất hữu cơ trong nước thải sinh hoạt dao động khoảng 150 - 450 mg/1 theo trọng lượng khô. Có khoảng 20 - 40 % chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Ở những khu dân cư đông đúc, điều kiện vệ sinh thấp kém, nước thải sinh hoạt không được xử lý thích đáng là một trong những nguồn gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Ngoài ra, nước thải sinh hoạt thường chứa các chất dinh dưỡng rất cao. Nhiều

trường hợp, lượng chất dinh dưỡng này vượt qua nhu cầu phát triển của vi sinh vật dùng trong xử lý bằng phương pháp sinh học. Trong các công trình xử lý theo phương pháp sinh học, lượng dinh dưỡng cần thiết trung bình tính theo tỉ lệ BOD: N: P = 100 15: 1. Các chất hữu cơ có trong nước thải không phải được chuyển hóa hết bởi các loại vi sinh vật mà có khoảng 20 - 40 % BOD không qua quá trình chuyển hóa bởi vi sinh vật, chúng chuyển ra chung với bùn lắng.

1.1.3. Tính chất của nước thải sinh hoạt

Nước thải sinh hoạt thông thường chiếm khoảng 80% lượng nước được cấp cho sinh hoạt. Nước thải sinh hoạt chứa nhiều chất bẩn hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học, ngoài ra còn có cả các thành phần vô cơ, vi sinh vật và vi trùng gây bệnh rất nguy hiểm. Nồng độ chất hữu cơ trong nước thải sinh hoạt dao động khoảng 150-450 mg/l theo trọng lượng khô. Có khoảng 20 - 40 % chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Ở những khu dân cư đông đúc, điều kiện vệ sinh thấp kém, nước thải sinh hoạt không được xử lý thích đáng là một trong những nguồn gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng.

Ngoài ra, nước thải sinh hoạt thường chứa các chất dinh dưỡng rất cao. Nhiều trường hợp, lượng chất dinh dưỡng này vượt qua nhu cầu phát triển của vi sinh vật dùng trong xử lý bằng phương pháp sinh học. Trong các công trình xử lý theo phương pháp sinh học, lượng dinh dưỡng cần thiết trung bình tính theo ti lệ BOD: N: P 100:5:1. Các chất hữu cơ có trong nước thải không phải dược chuyển hóa hết bởi các loại vi sinh vật mà có khoảng 20 - 40 % BOD không qua quả trình chuyển hóa bởi vi sinh vật, chúng chuyển ra chung với bùn lắng.

1.1.4. Hiện trạng ô nhiễm môi trường do nước thải sinh hoạt.

Ngày nay, với sự gia tăng dân số và đô thị hóa nhanh chóng, ô nhiễm nước thải trở nên nghiêm trọng, đồng thời nhu cầu tiêu thụ nước đã gia tăng vượt ngoài mức bền vững của nhiều quốc gia.Theo báo cáo về Công tác Bảo vệ môi trường của Bộ Xây dựng trình lên Quốc hội (05/2017) có khoảng 88 % nước thải sinh hoạt xả thẳng ra môi trường. Tỷ lệ phần trăm lượng nước thải được xử lý còn khá thấp đã ảnh hưởng lớn đến hiện trạng chất lượng môi trường nước ở đô thị. Đây là một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm môi trường, xuất hiện các hiện tượng phú dưỡng ở ao, hồ, sông suối. Vấn đề ô nhiễm chủ yếu là ô nhiễm hữu cơ, chất dinh dưỡng và vi sinh, mức độ ô nhiễm đã khá nghiêm trọng. Với tốc độ phát triển nhanh của du lịch và đô thị hóa, thành phố Đà Lạt cũng không tránh khỏi việc quá tải trong công tác xử lý nước thải ra môi trường. Mỗi ngày tại thành phố Đà Lạt có khoảng 5000m3 nước thải

sinh hoạt được đưa về nhà máy xử lý trước khi thải ra môi trường. Tuy nhiên, nhà máy này mới chỉ thu gom và xử lý được nước thải của khu vực trung tâm Đà Lạt gồm phường 1, phường 2 cùng một số khu vực của phường 5, phường 6 và phường 8, nơi có hệ thống đường ống thu gom đi qua. Lượng nước thải còn lại chưa được xử lý và xả thải trực tiếp vào nguồn tiếp nhận.

Hồ Đội Có là một hồ lắng, nằm trong khuôn viên dự án Golf Valley, đường Bùi Thị Xuân và Đinh Tiên Hoàng, TP Đà Lạt, hồ có diện tích khoảng 5.000 m2, là nơi tiếp nhận nguồn nước thải sinh hoạt trước khi đổ ra hồ Xuân Hương. Xung quanh hồ là khu vực tập trung hàng trăm nhà hàng, khách sạn. Những ngày gần đây, nước hồ chuyển sang màu đen xịt, mặt nước đặc quánh, bốc mùi hôi thối nồng nặc gây mất mỹ quan và ảnh hưởng nghiêm trọng đến người dân và du khách. UBND TP Đà Lạt đã nhiều lần đề nghị Công ty TNHH MTV Cấp thoát nước Lâm Đồng áp dụng các giải pháp như hạn chế nguồn nước thải sinh hoạt của hơn 100 hộ dân, khách sạn xả ra hồ; bơm nước xử lý hạn chế nguồn nước ô nhiễm.

Để giải quyết vấn đề trên, đề tài đưa ra công nghệ xử lý nước thải sinh hoạt bằng bãi lọc trồng cây cho thành phố Đà Lạt.[2]



Hình 1: Rác thải tràn lan trên mặt hồ Đội Có

1.2. Giới thiệu một số phương pháp xử lý nước thải sinh hoạt

Tổng quan phương pháp xử lý nước thải sinh hoạt nước thải thường chứa rất nhiều tạp chất. Vì vậy mục đích của xử lý nước thải là khử các tạp chất đó sao cho nước sau khi xử lý đạt tiêu chuẩn chất lượng ở mức chấp nhận được theo các chỉ tiêu đã đặt ra. Các tiêu chuẩn đó phụ thuộc vào mục đích sử dụng: nước sẽ được tái sử dụng hay xả vào các nguồn tiếp nhận nước. Để đạt được mục đích trên có thể sử dụng các phương pháp xử lý khác nhau, được nhóm thanh các công đoạn: xử lý cấp 1, xử lý cấp 2, xử lý cấp 3.

- Xử lý cấp 1 gồm các quá trình xử lý sơ bộ và lắng, bắt đầu từ xong chắn rác và kết thúc bằng bể lắng cấp 1. Công đoạn này có tác dụng loại bỏ các vật rắn nổi có kích thước lớn và các tạp chất có thể lắng ra khỏi nước thải để bảo vệ bơm và đường ống. Hầu hết các chất rắn lơ lửng lắng ở bể lắng cấp 1. Ở đây thường có quá trình lọc qua song chắn rác, tuyển nổi, lắng, tách dầu mỡ và trung hòa.
- Xử lý cấp 2 gồm các quá trình sinh học (đôi khi cả hóa học) có tác dụng khử hầu hết các hợp chất hữu cơ hòa tan có thể phân hủy được bằng con đường sinh học, nghĩa là khử BOD. Đó là các quá trình: hoạt hóa bùn, lọc sinh học hay oxy hóa sinh học trong các hố và phân hủy yếm khí. Tất cả các quá trình này đều sử dụng vi sinh vật để chuyển hóa các chất hữu cơ về dạng ổn định và năng lượng thấp.
- Xử lý cấp 3 gồm các quá trình: vị lọc, lọc kết tủa hóa học và đông tụ, hấp phụ bằng than hoạt tính, trao đổi ion, thẩm thấu ngược, các quá trình khử chất dinh dưỡng, Clo hóa, Ozôn hóa.

Các loại nước thải đều chứa tạp chất gây ô nhiễm rất khác nhau: từ các loại chất rắn không tan, đến những loại chất rắn khó tan hoặc tan được trong nước, xử lý nước thải là loại bỏ các tạp chất đó, làm sạch lại nước hoặc thải vào nguồn tiếp nhận. Để đạt được những mục đích đó chúng ta thường dựa vào đặc điểm của từng loại tạp chất để lựa chọn phương pháp xử lý thích hợp.

➢ **Thông thường có các phương pháp xử lý sau:**

Xử lý bằng phương pháp cơ học.

Xử lý bằng phương pháp hóa lý và hóa học.

Xử lý bằng phương pháp sinh học.

1.2.1. Phương pháp cơ học

Trong nước thải sinh hoạt thường có những tạp chất rắn có kích cỡ khác nhau bị cuốn theo như: rơm cỏ, bao bì chất dẻo, giấy, cát, sỏi... ngoài ra, còn có các loại chất lơ lửng dạng huyền phù rất khó lắng. Tùy theo kích cỡ, các hạt huyền phù thường được chia thành hạt chất lắng lơ lửng có thể lắng được và hạt rắn được khử bằng đông tụ. Các loại chất trên dùng các phương pháp xử lý cơ học là thích hợp. Một số công trình xử lý cơ học điển hình như sau: Song chắn rác, bể lắng cát, bể lắng, bể tách dầu mỡ, bể lọc.

Song chắn rác: song chắn rác dùng để chắn giữ các cặn bẩn có kích thước lớn như: giấy, rác, rau, củ... được gọi chung là rác. Rác được chuyển tới máy nghiền để nghiền nhỏ sau đó được chuyển tới để phân hủy cặn.

Song chắn rác là công trình xử lý sơ bộ chuẩn bị cho việc xử lý nước thải sau đó. Song chắn rác gồm các thanh đan sắp xếp với nhau ở mương dẫn nước. Khoảng cách giữa các thanh đan là khe hở. Song chắn rác có thể chia theo:

- Theo khe hở: song chắn rác loại thô (30-200 mm) và loại trung bình (5-30 mm).
- Theo phương pháp lấy rác: loại lấy rác thủ công và loại lấy rác cơ giới.



Hình 2: Song chắn rác

- **Bể lắng cát**

Trên công trình xử lý nước thải, việc lắng cát lại trong bể lắng gây khó khăn cho công tác lấy cặn. Ngoài ra trong cặn có cát thì có thể làm cho các ống dẫn bùn của các bể lắng không hoạt động được, máy bơm chóng hỏng. Có 3 loại bể lắng cát:

- Bể lắng cát ngang nước chảy thẳng hoặc vòng.
- Bể lắng cát đứng nước dâng từ dưới lên.
- Bể lắng cát nước chảy xoắn ốc.

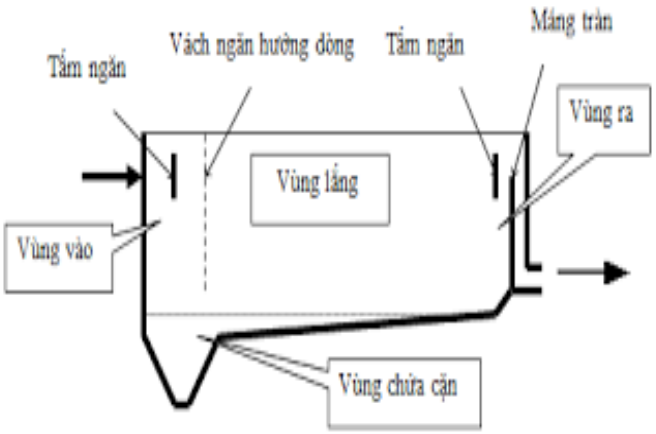
Lượng cát giữ lại ở bể lắng cát phụ thuộc vào các yếu tố: loại hệ thống thoát nước, tổng chiều dài mạng lưới, điều kiện sử dụng, tốc độ nước chảy, thành phần và tính chất nước thải...

- **Bể lắng**

Dùng để tách các chất bẩn vô cơ trọng lượng riêng lớn hơn nhiều so với trọng lượng riêng của nước thải như xi, than, cát và các chất bẩn nặng hơn nhiều khối lượng riêng của nước thải lắng xuống đáy còn các chất có khối lượng riêng nhỏ hơn nổi lên trên mặt nước. Dùng các thiết bị thu gom và vận chuyển các chất bẩn lắng và nổi ra công trình xử lý cặn. Theo chiều nước thải chảy trong bể có thể chia làm 3 loại bể lắng:

- Bể lắng ngang: Nước chảy theo phương ngang từ đầu tới cuối bể.
- Bể lắng đứng: Nước chảy từ dưới lên trên theo chiều thẳng đứng.

- Bể lắng radian: Nước chảy từ tâm ra quanh thành bể hoặc có thể ngược lại. Ngoài ra trong thực tế người ta còn sử dụng những loại bể lắng có chứa buồng keo tụ bên trong và bể lắng là bể chứa kín hoặc hở.



Hình 3: Bể lắng

- **Bể tách dầu mỡ**

Trong nhiều loại nước thải có chứa dầu mỡ. Dầu mỡ là những chất nổi, chúng sẽ gây ảnh hưởng xấu đến các công trình thoát nước và nguồn tiếp nhận. Chất mỡ sẽ bịt kín lỗ hổng giữa các hạt vật liệu lọc trong bể sinh học, cánh đồng tưới, cánh đồng lọc. Chúng sẽ phá hủy cấu trúc bùn hoạt tính trong bể aroten, gây khó khăn quá trình lên men... Vì vậy người ta phải thu hồi những chất này trước khi thải vào hệ thống thoát nước sinh hoạt và sản suất.

Bể lọc người ta dùng để tách các tạp chất nhỏ khỏi nước thải (bụi, dầu, mỡ bôi trơn...) mà ở bể lắng không giữ lại được. Những loại vật liệu lọc có thể sử dụng là cát thạch anh, than cốc hoặc sỏi nghiền. Việc chọn vật liệu lọc phụ thuộc vào loại nước thải và điều kiện địa phương.

Bên cạnh các bể lọc với lớp vật liệu lọc, người ta sử dụng các máy vi lọc có lưới vả lớp vật liệu tự hình thành khi máy vi lọc hoạt động. Các loại máy vi lọc này thường được sử dụng xử lý nước thải có chứa chất bẩn dạng sợi mảnh nhỏ.

1.2.2. Phương pháp hóa học

Cơ sở của phương pháp hóa học là các phản ứng hóa học, các quá trình hóa lý diễn ra giữa chất bẩn và chất cho thêm vào. Các phương pháp hóa học là đông tụ, trung hòa, hấp phụ và oxy hóa. Thông thường các quá trình keo tụ thường ở kèm với quá trình trung hòa hoặc các hiện tượng vật lý khác. Những phản ứng xảy ra là phản ứng trung hòa, phản ứng oxy hóa - khử, phản ứng tạo chất kết tủ hoặc phản ứng phân hủy các chất độc hại 10. Phương pháp đông tụ - tạo bông. Đông tụ và tạo bông là một

công đoạn của quá trình xử lý nước thải, mặc dù chúng chỉ là hai quá trình riêng biệt nhưng chúng không thể tách rời nhau. Vai trò của quá trình đông tụ và tạo bông nhằm loại bỏ huyền phù, chất keo có trong nước thải.

Đông tụ là phá vỡ tính bền vững của các hạt keo bằng cách đưa thêm chất phản ứng gọi là chất đông tụ.

Tạo bông là tích tụ các hạt "đã phá vỡ độ bền" thành các cụm nhỏ sau đó kết thành cụm lớn hơn và có thể lắng được gọi là quá trình tạo bông. Quá trình tạo bông có thể được cải thiện bằng cách đưa thêm vào các chất phản ứng gọi là chất trợ tạo bông. Tuy nhiên quá trình tạo bông chịu sự chi phối của 2 hiện tượng: kết bông động học và kết bông Orthocinetique.

Kết bông động học liên quan đến khuếch tán Brao, kết bông dạng này thay đổi theo thời gian và chỉ có tác dụng đối với hạt nhỏ hơn 1micromet. Kết bông Orthocinetique liên quan đến quá trình tiêu hao năng lượng và chế độ của dòng chảy là chảy ngầm hay chảy rối.

- **Phương pháp trung hòa**:

Phương pháp trung hòa chủ yếu được sử dụng trong nước thải công nghiệp có chứa kiềm hay axit. Để tránh hiện tượng nước thải gây ô nhiễm môi trường xung quanh thì người ta phải trung hòa nước thải, với mục đích là làm lắng các muối của kim loại nặng xuống và tách chúng khỏi nước thải. Trong thực tế nước thải phải có pH từ 6.7-8.5 thì nước thải đó mới được coi là đã trung hòa.

Phương pháp hấp phụ: Phương pháp hấp phụ dùng để loại hết các chất bẩn hòa tan vào nước mà phương pháp xử lý sinh học cùng các phương pháp khác không thể loại bỏ được với hàm lượng rất nhỏ. Thông thường đây là các hợp chất hòa tan có độc tính cao hoặc các chất có màu, mùi rất khó chịu.

1.2.3. Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học

Dựa trên hoạt động sống của sinh vật, chủ yếu là vi khuẩn dị dưỡng hoại sinh có trong nước thải. Quá trình hoạt động của chúng cho kết quả là các chất hữu cơ gây nhiễm bẩn được khoáng hóa và trở thành chất vô cơ, các chất khí đơn giản và nước. Các quá trình sinh học có thể diễn ra trong các khu vực tự nhiên, hoặc các bể được thiết kế và xây dựng để phục vụ cho việc xử lý một loại nước thải cụ thể nào đó.

Dạng thứ nhất: gồm các loại cánh đồng tưới, cánh đồng lọc, hồ sinh vật... Trong điều kiện xử lý nước ta, các công trình xử lý sinh học tự nhiên có một nghĩa to lớn. Thứ nhất nó giải quyết vấn đề làm sạch nước thải đến mức độ cần thiết, thứ hai nó phục vụ tưới ruộng làm màu mỡ đất đai và nuôi cá. Điều kiện quan trọng là cần nghiên

cứu tìm cho được các thông số tính toán thích hợp với điều kiện nước ta và trên cơ sở đó tìm phương pháp xử lý tối ưu nhất. Tuy nhiên, việc vận chuyển hay lắp đặt các hệ thống dẫn nước thải sau xử lý đến nơi cần tưới tiêu có thể là một giới hạn cho ứng dụng này do chi phí đầu tư cao. Dạng thứ hai: gồm các công trình như bể bùn hoạt tính, bể lọc sinh học nhỏ giọt, bể lọc sinh học cao tải hầm ủ biogas... Giai đoạn xử lý sinh học được tiến hành sau giai đoạn xử lý lý học. Bể lắng ở trước giai đoạn xử lý sinh học được gọi là bể lắng sơ cấp. Sau giai đoạn xử lý sinh học bằng biofilm hoặc bùn hoạt tính, để loại màng vi sinh vật và bùn hoạt tính ra khỏi nước thải người ta thường dùng bể lắng thứ cấp. Sau bể lắng thứ cấp thường là quá trình khử trùng để loại bỏ các vi sinh vật gây bệnh. Xử lý cặn của nước thải: các cặn của nước thải ở các bể lắng cũng cần phải xử lý. Thường người ta sử dụng một phần lượng cặn ở bể lắng thứ cấp để bơm hoàn lưu vào bể aroten nhằm mục đích bổ sung lượng vi khuẩn hoạt động cho công trình này. Phần còn lại cộng với cặn lắng của bể lắng sợ cấp được đưa vào bể tự hoại, để ủ phân bùn, sân phơi bùn, ủ phân compost, thiết bị lắng bùn. Nước thải sau khi xử lý bằng phương pháp sinh học còn chứa nhiều vi khuẩn. Hầu hết các loại vi khuẩn có trong nước thải không phải là vi trùng gây bệnh, nhưng không loại trừ khả năng tồn tại một vài loài vi khuẩn gây bệnh nào trong nước thải ra nguồn cấp nước, hồ bơi, hồ nuôi cá thì khả năng lan truyền bệnh sẽ rất cao, do đó phải có biện pháp tiệt trùng nước thải trước khi xả ra nguồn tiếp nhận. Các biện pháp tiệt trùng nước thải phổ biến hiện nay là:

- Dùng Clo hơi qua thiết bị định lượng Clo.
- Dùng Hypoclorit - canxi dạng bột hoà tan thành dung dịch 3-5 % rồi định lượng vào bể tiếp xúc.
- Dùng Hydrocloit - natri, nước javel NaClO.
- Dùng Ozôn, dẫn ngay vào bể khi vừa tạo ra.
- Dùng tia cực tím.

Từ trước đến nay, khi tiệt trùng nước thải hay dùng Clo hơi và các hợp chất của Clo vì nó là hóa chất được các ngành công nghiệp dùng nhiều, có sẵn trên thị trường, giá thành chấp nhận được mà hiệu quả xử lý lại cao. Nhưng những năm gần đây các nhà khoa học đưa ra khuyến cáo nên hạn chế dùng Clo để tiệt trùng nước thải vì:

- **Lượng Clo** dư trong nước thải để đảm bảo an toàn và ổn định cho quá trình tiệt trùng sẽ gây hại cho cá và các sinh vật nước có ích khác.

+ Clo kết hợp với Hydrocacbon thành hợp chất có hại cho môi trường sống Trong quá trình xử lý nước thải, công đoạn khử khuẩn thường được đặt ở cuối quá trình, trước khi làm sạch triệt để và chuẩn bị đổ vào nguồn tiếp nhận.[3]

1.3. Xử lý nước thải sinh hoạt bằng mô hình bãi lọc trồng cây

1.3.1. Khái niệm

Bãi lọc trồng cây là mô hình đất ngập nước nhân tạo và nó được định nghĩa như sau: "Hệ thống được thiết kế và xây dựng như một vùng đất ngập nước nhưng việc xử lý nước thải hiệu quả hơn, giảm diện tích và đặc biệt có thể quản lý được quá trình vận hành ở mức đơn giản".

Đất ngập nước nhân tạo hay đất ngập nước kiến tạo hay bãi lọc trồng cây là công trình mang đầy đủ các đặc điểm chức năng, vai trò và ý nghĩa của đất ngập nước tự nhiên thông thường. Việc thiết kế và xây dựng một mô hình đất ngập nước nhân tạo nhằm phục vụ công tác quản lý và sử dụng hiệu quả hơn. Trong xử lý môi trường, việc sử dụng mô hình đất ngập nước nhân tạo là chủ yếu và đem lại hiệu quả cao hơn, cả về mặt môi trường và kinh tế.

Đất ngập nước nhân tạo hay bãi lọc trồng cây chính là công nghệ xử lý sinh thái mới, được xây dựng nhằm khắc phục những nhược điểm của bãi đất ngập nước tự nhiên mà vẫn có được những ưu điểm của đất ngập nước tự nhiên. Các nghiên cứu cho thấy, bãi lọc nhân tạo trồng cây hoạt động tốt hơn so với đất ngập nước tự nhiên cùng diện tích, nhờ đáy của bãi lọc nhân tạo có độ dốc hợp lý và chế độ thủy lực được kiểm soát. Độ tin cậy trong hoạt động của bãi lọc nhân tạo cũng được nâng cao do thực vật và các thành phần khác trong bãi lọc nhân tạo có thể quản lý được như mong muốn.

Bãi lọc trồng cây gần đây đã được biết đến trên thế giới như một giải pháp công nghệ mới, xử lý nước thải trong điều kiện tự nhiên với hiệu suất cao, chi phí thấp và ổn định, ngày càng được áp dụng rộng rãi. Ở Việt Nam, công nghệ trên thực chất còn rất mới.

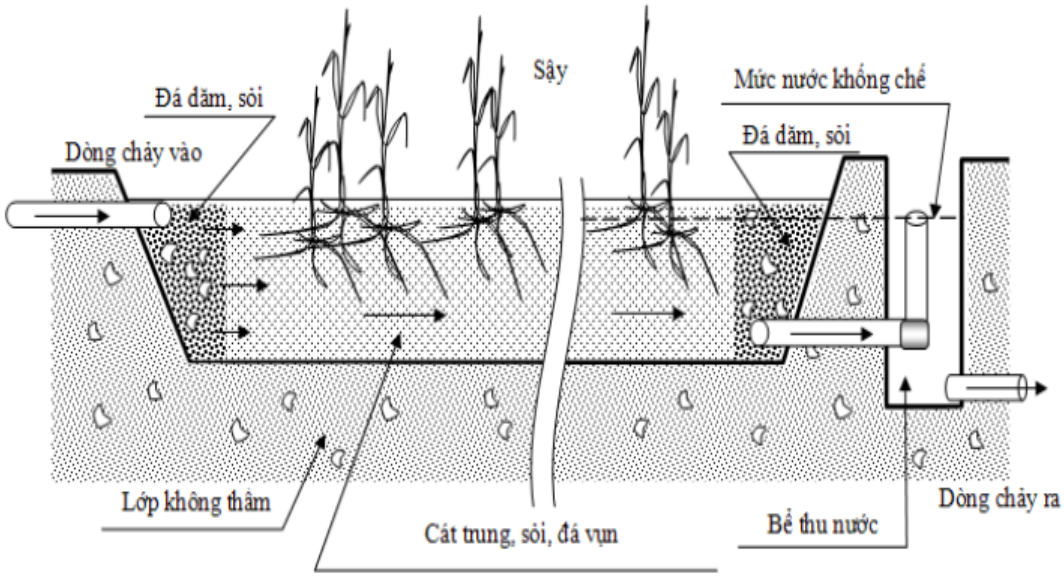
Bãi lọc trồng cây dùng để xử lý nước thải trong điều kiện tự nhiên. Với các thông số làm việc khác nhau, bãi lọc trồng cây được sử dụng rộng rãi trong xử lý nhiều loại nước thải. Khác với bãi đất ngập nước tự nhiên, thường là nơi tiếp nhận nước thải sau khi xử lý, với chất lượng đã đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn và chúng chỉ làm nhiệm vụ xử lý bậc cao hơn, bãi lọc trồng cây là một thành phần trong hệ thống các công trình xử lý nước thải sau bể tự hoại hay sau xử lý bậc hai.[1]

1.3.2. Các loại bãi lọc trồng cây và cấu tạo của chúng

Bãi lọc trồng cây có thể được phân loại theo hình thức nuôi trồng điển hình của các loại thực vật như: Hệ thống thực vật nổi, hệ thống rễ chùm nổi và hệ thống thực vật chìm. Hầu hết các hệ thống đều sử dụng các loại cây rễ chùm, tuy nhiên có thể phân loại theo dạng vật liệu sử dụng và chế độ dòng chảy trong hệ thống.

Có 2 kiểu phân loại đất ngập nước kiến tạo cơ bản theo hình thức chảy: Loại dòng chảy tự do trên mặt đất (Free surface flow) và loại chạy ngầm trong đất (Subsurface slow).

- Bãi lọc trồng cây có dòng chảy bề mặt (Surface flow wetland - SFW)



Hình 4: Sơ đồ đất ngập nước có dòng chảy ngầm theo chiều ngang (vẽ lại theo Vymaza,1997)

Hệ thống này mô phỏng một đầm lầy hay đất ngập nước trong điều kiện tự nhiên. Dưới đáy bãi lọc là một lớp đất sét tự nhiên hay nhân tạo, hoặc rải một lớp vải nhựa chống thấm. Trên lớp chống thấm là đất hoặc vật liệu phù hợp cho sự phát triển của thực vật có thân nhô lên khỏi mặt nước. Dòng nước thải chảy ngang trên bề mặt lớp vật liệu lọc. Hình dạng bãi lọc này thường là kênh dài hẹp, vận tốc dòng chảy chậm, thân cây trồng nhô lên trong bãi lọc là những điều kiện cần thiết để tạo nên chế độ thuỷ kiểu dòng chảy đẩy.

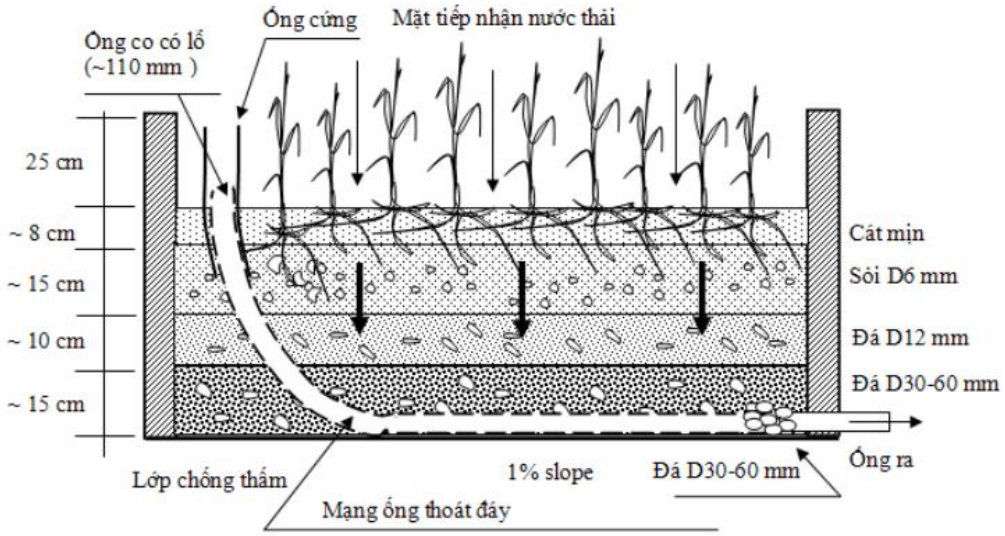
Hệ thống dòng chảy bề mặt là hệ thống được thiết kế có lớp nước bề mặt tiếp xúc với không khí. Trong hệ thống dòng chảy ngầm, mực nước được cố định thấp hơn so với bề mặt vật liệu. Đối với hệ thống dòng chảy ngầm ngang, lớp vật liệu luôn được giữ trong trạng thái bão hoà nước; đối với hệ thống dòng chảy đứng, lớp vật liệu không ở trạng thái bão hoà vì nước được cấp không liên tục mà theo các khoảng thời

gian nhất định và được thấm qua lớp vật liệu (tương tự như trong hệ thống lọc cát gián đoạn).

Tất cả các dạng bãi lọc ngập nước đều được cấy trồng ít nhất là một loại thực vật có rễ trong một loại vật liệu nào đó (thường là đất, sỏi hoặc cát). Các chất ô nhiễm được khử nhờ sự phối hợp của các quá trình hóa học, lý học, sinh học, lắng, kết tủa và hấp thụ vào đất, quá trình đồng hóa bởi thực vật và các sự chuyển hóa bởi các vi khuẩn.

Bãi lọc ngầm trồng cây có dòng chảy bề mặt thường có diện tích từ vài trăm đến vài chục nghìn mét vuông. Thông thường, tải lượng thủy lực trong các bãi lọc tự nhiên thường nhỏ hơn so với các bãi lọc nhân tạo do không được thiết kế cho mục đích xử lý nước thải. Các hệ thống được thiết kế cho mục đích xử lý nước thải có nồng độ nitơ và phôtpho thấp (hoặc lưu giữ hoàn toàn) thường có tải lượng bề mặt rất thấp, ngược lại đối với các hệ thống được thiết kế để xử lý các chất hữu cơ (BOD) và chất lơ lửng thường có tải lượng bề mặt cao hơn. Chiều sâu mực nước trong hệ thống khoảng 5 đến 90 cm, thông thường là 30 đến 40 cm. Hệ thống dòng chảy bề mặt thường được sử dụng để xử lý bổ sung và được bố trí sau các loại hồ sinh học tuỳ tiện hoặc hồ hiếu khí trong dây chuyền xử lý nước thải.[1]

- Bãi lọc trồng cây có dòng chảy ngầm (Subsurface flow wetland)



Hình 5: Sơ đồ đất ngập nước có dòng chảy ngầm theo chiều đứng
(vẽ lại theo Cooper, 1996)

Bãi lọc trồng cây có dòng chảy ngầm còn được gọi là bãi lọc ngầm trồng cây. Ở châu Âu, các hệ thống bãi lọc dòng chảy ngầm qua đất và sỏi đã được ứng dụng và xây dựng rất phổ biến. Sậy (Phragmites australis) là loại thực vật được cấy trồng phổ biến nhất trong hầu hết các hệ thống, một số hệ thống có trồng thêm các loại thực vật khác.

Đất hoặc sỏi thường được dùng làm vật liệu trong các bãi lọc vì chúng có khả năng duy trì dòng chảy ngầm. Các hệ thống sử dụng đất thường gặp các vấn đề về dòng chảy tràn bề mặt, đối với các hệ thống sử dụng sỏi thường gặp các hiện tượng tắc dòng. Hệ thống dòng chảy ngầm thường có diện tích bề mặt nhỏ (<0,5 ha) và tải lương thủy lực lớn hơn so với hệ thống dòng chảy bề mặt. Các hệ thống dòng chảy ngầm thường được sử dụng để xử lý bậc hai đối với nước thải sinh hoạt từ các khu vực nông thôn có dân số khoảng 4400 người. Ở Bắc Mỹ, hệ thống này được sử dụng để xử lý bậc ba đối với nước thải sinh hoạt từ các khu vực có dân số lớn hơn.

Hệ thống này chỉ mới xuất hiện gần đây và được biết đến với các tên gọi khác nhau như lọc ngầm trồng cây (Vegetated submerged bed - VBS), hệ thống xử lý với vùng rễ (Root zone system), bể lọc với vật liệu sỏi trồng sậy (Rock reed filter) hay bể lọc vi sinh và vật liệu (Microbial rock filter). Cấu tạo của bãi lọc ngầm trồng cây về cơ bản cũng gồm các thành phần tương tự như bãi lọc trồng cây ngập nước nhưng nước thải chảy ngầm trong phần lọc của bãi lọc. Lớp lọc, nơi thực vật phát triển trên đó, thường gồm có đất, cát, sỏi, đá dăm và được xếp theo thứ tự từ trên xuống dưới, giữ độ xốp của lớp lọc. Dòng chảy có thể có dạng chảy từ dưới lên, từ trên xuống dưới hoặc chảy theo phương nằm ngang. Dòng chảy phổ biến nhất ở bãi lọc ngầm là dòng chảy ngang. Hầu hết các hệ thống được thiết kế với độ dốc 1% hoặc hơn.

Khi chảy qua lớp vật liệu lọc, nước thải được lọc sạch nhờ tiếp xúc với bề mặt của các hạt vật liệu lọc và vùng rễ của thực vật trồng trong bãi lọc. Vùng ngập nước thường thiếu oxy, nhưng thực vật của bãi lọc có thể vận chuyển một lượng oxy đáng kể tới hệ thống rễ tạo nên tiểu vùng hiếu khí cạnh rễ và vùng rễ, cũng có một vùng hiếu khí trong lớp lọc sát bề mặt tiếp giáp giữa đất và không khí.

Bãi lọc ngầm trồng cây dòng chảy ngang có khả năng xử lý chất hữu cơ và rắn lơ lửng tốt, nhưng khả năng xử lý các chất dinh dưỡng lại thấp, do điều kiện thiếu oxy, kị khí trong các bãi lọc không cho phép nitrat hoá amoni nên khả năng xử lý nitơ bị hạn chế. Xử lý photpho cũng bị hạn chế do các vật liệu lọc được sử dụng (sỏi, đá dăm) có khả năng hấp phụ kém.[1]

1.3.3. Cơ chế trong xử lý nước thải sinh hoạt bằng bãi lọc trồng cây

● Loại bỏ các chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học

Trong các bãi lọc đất ngập nước, phân hủy sinh học đóng vai trò lớn nhất trong việc loại bỏ các chất hữu cơ dạng hòa tan hay dạng keo có khả năng phân hủy sinh học (BOD) có trong nước thải, BOD còn lại cùng các chất rắn lắng được sẽ bị loại bỏ nhờ quá trình lắng. Bãi lọc đất ngập nước về cơ bản hoạt động như bể lọc sinh học. Tuy

nhiên, đối với bãi lọc đất ngập nước, vai trò của vi sinh vật lơ lửng dọc theo chiều sâu cột nước của bãi lọc đối với việc loại bỏ BOD cũng rất quan trọng. Cơ chế loại bỏ BOD trong các màng vi sinh vật bao bọc xung quanh lớp vật liệu lọc tương tự như trong bể lọc sinh học nhỏ giọt. Phân hủy sinh học xảy ra khi các chất hữu cơ hòa tan được mang vào lớp màng vi sinh bám trên phần thân ngập nước của thực vật, hệ thống rễ và những vùng vật liệu lọc xung quanh, nhờ quá trình khuếch tán. Vai trò của thực vật trong đất ngập nước là:

Cung cấp môi trường thích hợp cho vi sinh vật thực hiện quá trình phân hủy sinh học (hiếu khí) cư trú.

Vận chuyển oxy vào vùng rễ để cung cấp cho quá trình phân hủy sinh học hiếu khí trong lớp vật liệu lọc và bộ rễ.[1]

● Loại bỏ chất rắn

Các chất rắn lắng được loại bỏ dễ dàng nhờ cơ chế lắng trọng lực vì hệ thống bãi lọc trồng cây có thời gian lưu nước dài. Chất rắn không lắng được, chất keo có thể được loại bỏ thông qua cơ chế lọc (nếu có sử dụng cát lọc), lắng và phân hủy sinh học (do sự phát triển của vi sinh vật), hút bám, hấp phụ lên các chất rắn khác (thực vật, đất, cát, sỏi…) nhờ lực hấp dẫn Van De Waals, chuyển động Brown. Đối với sự hút bám trên lớp nền, một thành phần quan trọng của bãi lọc ngầm, chất rắn lưo lửng được loại bỏ trước tiên nhờ quá trình lắng và phân hủy sinh học, tương tự như các quá trình xảy ra trong bể sinh học nhỏ giọt.

Các cơ chế xử lý trong hệ thống này phụ thuộc rất nhiều vào kích thước và tính chất của các chất rắn có trong nước thải và các dạng vật liệu lọc được sử dụng. Trong mọi trường hợp, thực vật trong bãi lọc không đóng vai trò đáng kể trong việc loại bỏ các chất rắn.[1]

● Loại bỏ Nitơ

Nitơ được loại bỏ trong các bãi lọc chủ yếu nhờ 3 cơ chế chủ yếu sau:

+ Nitrat hóa/khử nitơ

+ Sự bay hơi của ammoniac (NH_3)

+ Sự hấp thụ của thực vật

Hiện nay, các nhà nghiên cứu vẫn chưa thống nhất về tầm quan trọng của các cơ chế khử nitơ như đặc biệt với hai cơ chế nitrat hóa/khử nitrat và sự hấp thụ của thực vật.

Trong các bãi lọc, sự chuyển hóa của nitơ xảy ra trong các tầng oxy hóa và khử của bề mặt tiếp xúc giữa rễ và đất. phần ngập nước của thực vật có than nhô lên khỏi

mặt nước. Nitơ hữu cơ bị oxy hóa thành NH_4^+ trong cả hai lớp đất oxy hóa và khử. Lớp oxy hóa và phần ngập nước của thực vật là nơi chủ yếu xảy ra quá trình nitrat hóa, tại đây NH_4^+ chuyển hóa thành NO_2^- bởi vi khuẩn *nitrosomonat* và cuối cùng thành NO_3^- bởi vi khuẩn *nitrobacter*. Ở môi trường nhiệt độ cao hơn, một số NH_4^+ chuyển sang dạng NH_3 và bay hơi vào không khí. Nitrat trong tầng khử sẽ bị hụt đi nhờ quá trình khử nitrat, lọc hay do thực vật hấp thụ. Tuy nhiên, nitrat được cấp vào từ vùng oxy hóa nhờ hiện tượng khuếch tán.

Đối với bề mặt chung giữa đất và rễ, oxy từ khí quyển khuếch tán vào vùng lá, than, rễ của các cây trồng trong bãi lọc và tạo nên một lớp giàu oxy tương tự như lớp bề mặt chung giữa đất và nước. Nhờ quá trình nitrat hóa diễn ra ở vùng hiếu khí, tại đây NH_4^+ bị oxy hóa thành NO_3^-. Phần NO_3^- không bị cây trồng hấp thụ sẽ bị khuếch tán vào vùng thiếu khí, và bị khử thành N_2 và N_2O do quá trình khử nitrat. Lượng NH_4^+ trong vùng rễ được bổ sung nhờ nguồn NH_4^+ từ vùng thiếu khí khuếch tán vào.[1]

● Loại bỏ photpho

Cơ chế loại bỏ photpho trong bãi lọc đất ngập nước gồm có sự hấp thụ của thực vật, các quá trình đồng hóa của vi khuẩn, sự hấp phụ lên đất, vật liệu lọc (chủ yếu là lên đất sét) và các chất hữu cơ, kết tủa và lắng các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} và Mn^{2+}. Khi thời gian lưu nước dài và đất sử dụng có cấu trúc mịn thì các quá trình loại bỏ photpho chủ yếu là sự hấp phụ và kết tủa, do điều kiện này tạo cơ hội cho quá trình hấp phụ photpho và các phản ứng trong đất xảy ra.

Tương tự các quá trình loại bỏ nitơ, vai trò của thực vật trong vấn đề loại bỏ photpho vẫn còn là vấn đề tranh cãi. Dù sao, đây cũng là cơ chế duy nhất đưa hẳn photpho ra khỏi hệ thống bãi lọc. Các quá trình hấp phụ, kết tủa và lắng chỉ đưa được photpho vào đất hay vật liệu lọc. Khi lượng photpho trong lớp vật liệu vượt quá khả năng chứa thì vật liệu lọc hay lớp trầm tích đó phải được nạo vét và xả bỏ.[1]

● Loại bỏ kim loại nặng

Khi các kim loại nặng hòa tan trong nước thải chảy vào hệt hống đất ngập nước, các cơ chế loại bỏ chúng gồm có:

Kết tủa và lắng ở dạng hydroxit không tan trong vùng hiếu khí, ở dạng sunfit kim loại trong vùng kị khí của lớp vật liệu.

Hấp phụ lên các kết tủa oxyhydroxit sắt, mangan trong vùng hiếu khí.

+ Kết hợp lẫn với thực vật chết và đất.

+ Hấp thụ vào rễ, than và lá của thực vật trong hệ thống đất ngập nước.

Các nghiên cứu chưa chỉ ra được cơ chế nào trong các cơ chế nói trên có vai trò lớn nhất, nhưng nhìn chung có thể nói rằng lượng kim loại được thực vật hấp thụ chỉ chiếm một phần nhất định.

Các loại thực vật khác nhau có khả năng hấp thụ kim loại nặng rất khác nhau. Bên cạnh đó, thực vật đầm lầy cũng ảnh hưởng gián tiếp đến sự loại bỏ và tích trữ kim loại nặng khi chúng ảnh hưởng tới chế độ thủy lực, cơ chế hóa học lớp trầm tích và hoạt động của vi sinh vật. Vật liệu lọc là nơi tích tụ chủ yếu kim loại nặng. Khi khả năng chứa các kim loại nặng của chúng đạt tới giới hạn thì cần nạo vét và xả bỏ để loại kim loại nặng ra khỏi hệ thống.[1]

● Loại bỏ các hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ được loại bỏ trong hệ thống đất ngập nước chủ yếu nhờ cơ chế hấp phụ, phân hủy bởi các VSV và hấp thụ của thực vật. Quá trình phân hủy các chất hứu cơ chính nhờ các vi khuẩn hiếu khí và kị khí, nhưng quá trình hấp phụ các chất bẩn lên màng VSV phải xảy ra trước quá trình thích nghi và phân hủy sinh học. Các chất bẩn hữu cơ còn có thể được loại bỏ nhờ quá trình hút bám vật lý lên bề mặt các chất rắn lắng được và sau đó là quá trình lắng. Quá trình này thường xảy ra ở phần đầu của bãi lọc. Các hợp chat hữu cơ cũng bị thực vật hấp thụ. Tuy nhiên, cơ chế này còn chưa được hiểu rõ và phụ thuộc nhiều vào loài thực vật được trồng, cũng như đặc tính của các chất bẩn.[1]

● Loại bỏ vi khuẩn và virut

Cơ chế loại bỏ vi khuẩn, vi rút trong các hệ thống đất ngập nước về bản chất cũng giống như quá trình loại bỏ các VSV này trong hồ sinh học. Vi khuẩn và virut có trong nước thải được loại bỏ nhờ:

- Các quá trình vật lý như dính kết và lắng. lọc, hấp phụ.
- Bị tiêu diệt do điều kiện môi trường không thuận lợi trong một thời gian dài.
- Các quá trình vật lý cũng dẫn đến sự tiêu diệt vi khuẩn, virut như: nhiệt độ, pH, bức xạ mặt trời. Các yếu tố sinh học bao gồm: thiếu dinh dưỡng, do các sinh vật khác ăn. Hiện những bằng chứng về vai trò của thực vật trong việc khử vi khuẩn, virut trong hệ snh thái đầm lầy còn chưa nghiên cứu rõ.[1]

1.3.4. Các nguyên lý cơ bản trong bãi lọc trồng cây

Xử lý nước bằng cách lợi dụng khả năng hấp thụ các chất ô nhiễm của các loại cây trồng, chúng hấp thụ các chất ô nhiễm như nguồn thức ăn từ đó phát triển thành sinh khối. Hệ Wetland được nuôi trồng nổi trên bè, hoặc trồng trên hệ vật liệu màng kết hợp hình thành màng biofilm tăng hiệu quả xử lý nước.

Các thủy thực vật sau đây cũng có thể được áp dụng trong hệ thống Wetland như: Cỏ Vetiver, Cây cỏ nến, cây thủy trúc - Cyperus alternifolius, cây chuối hoa - Canna, Cây cỏ voi – elephant grass. Tuy nhiên, có một vấn đề hết sức quan trọng trong việc sử dụng thủy thực vật trong hệ thống Wetland là: Khả năng hấp thụ cao những chất độc hại, ô nhiễm mà không thải ra các các cặn bẩn, các chất ô nhiễm trong quá trình phát triển.

Các loài thực vật được sử dụng trong nghiên cứu này gồm:

➢ **Cây thủy trúc (Cyperus flabelliformis)**

Thủy trúc thuộc dạng cây thân thảo, thường mọc thành bụi, rễ chùm, sống tốt trong môi trường bùn lầy, cao trung bình 50-70 cm, có khi phát triển đến 1,5 m. Rễ của cây dạng rễ chùm bám chắc và rất khỏe, rễ ăn sâu trong môi trường bùn nước. Thủy trúc phát triển rất nhanh, có thể sống trong bóng râm, ngoài trời, hay dưới nước đều phát triển rất khỏe, cây thích hợp làm cây thủy sinh.

Thủy trúc sống tốt trong môi trường nước có khả năng lọc sạch nước, làm nước lắng cặn, trong hơn vừa có khả năng hấp thụ khí độc trong không khí đem đến môi trường an toàn, trong lành. Loại cỏ này có đặc tính hấp thụ amoni và asen rất tốt.



Hình 6: Cây thủy trúc

➢ **Cỏ Vettiver (Chrysopogon zizanioides)**

Dạng thân cong, đặc chắc và hóa gỗ, mọc thành bụi dày đặc. Rễ là phần có tác dụng lớn và quan trọng nhất, có dạng mọc thành chùm. Có sức chịu đựng lớn với biến đổi khí hậu như hạn hán, lũ lụt. Khả năng chịu đựng ngập úng lên tới 45 ngày.

Ứng dụng của cỏ Vettiver.

- Cỏ Vetiver phù hợp với đất có độ chua, độ mặn, độ phèn cao, có hàm lượng Na và Mg cao.
- Cỏ Vetiver phù hợp với đất và nước có hàm lượng Al, Mn cao và những kim loại nặng như As, Cd, Cr, Ni, Pb, Hg, Se và Zn.
- Cỏ Vetiver có khả năng hấp thụ một lượng lớn N và P hòa tan trong nước thải.
- Cỏ Vetiver phù hợp với đất có hàm lượng chất dinh dưỡng cao.
- Cỏ Vetiver có khả năng chịu nồng độ thuốc trừ sâu, thuốc trừ cỏ cao.
- Cỏ Vetiver có khả năng phân hủy một số hợp chất hữu cơ liên quan với thuốc trừ sâu, thuốc trừ cỏ.
- Cỏ Vetiver có thể phục hồi rất nhanh sau khi bị ảnh hưởng của hạn hán, giá lạnh, cháy, nhiễm mặn và những điều kiện bất lợi khác sau khi những điều kiện này kết thúc.



Hình 7: Cây Vettiver

➢ **Cây thiên điểu (Strelitzia reginae)**

Cây hoa Thiển điểu vàng (tên khoa học là Strelitzia reginae) còn được gọi là hoa Chim Thiên đường có nguồn gốc xuất xứ ở Nam Châu Phi và vùng Châu Mỹ nhiệt đới... Đây là loại cây dễ trồng, có khả năng thích nghi cao với môi trường sống, chiều cao khi trưởng thành khoảng 1,2 - 1,6 mét, có từ 5-6 lá, khi nở hoa, cành hoa thường cứng, mập mạp.

Thiên điểu ra hoa quanh năm. Loại hoa này có cấu trúc rất đặc biệt với 5 cánh mọc xếp đối nhau như những chiếc lá theo chiều dài của thân. Hoa mọc phía trên tán lá, cuống hoa dài màu đỏ tía, đài hoa màu vàng da cam rực rỡ, tràng hoa màu lam sẫm, nhụy màu trắng. Thiên điểu là loài hoa đa sắc mầu rực rỡ, lâu tàn nên được chọn cắm lọ trang trí trong nhà hoặc trồng như cây cảnh trong khuôn viên gia đình, khu vui chơi giải trí... Đây là loại cây có sức chịu đựng cao ở mọi loại đất trồng, cây mọc phù hợp trên đất giàu dinh dưỡng, tơi xốp nhiều mùn, pha cát, ưa chiếu sáng, ánh nắng.

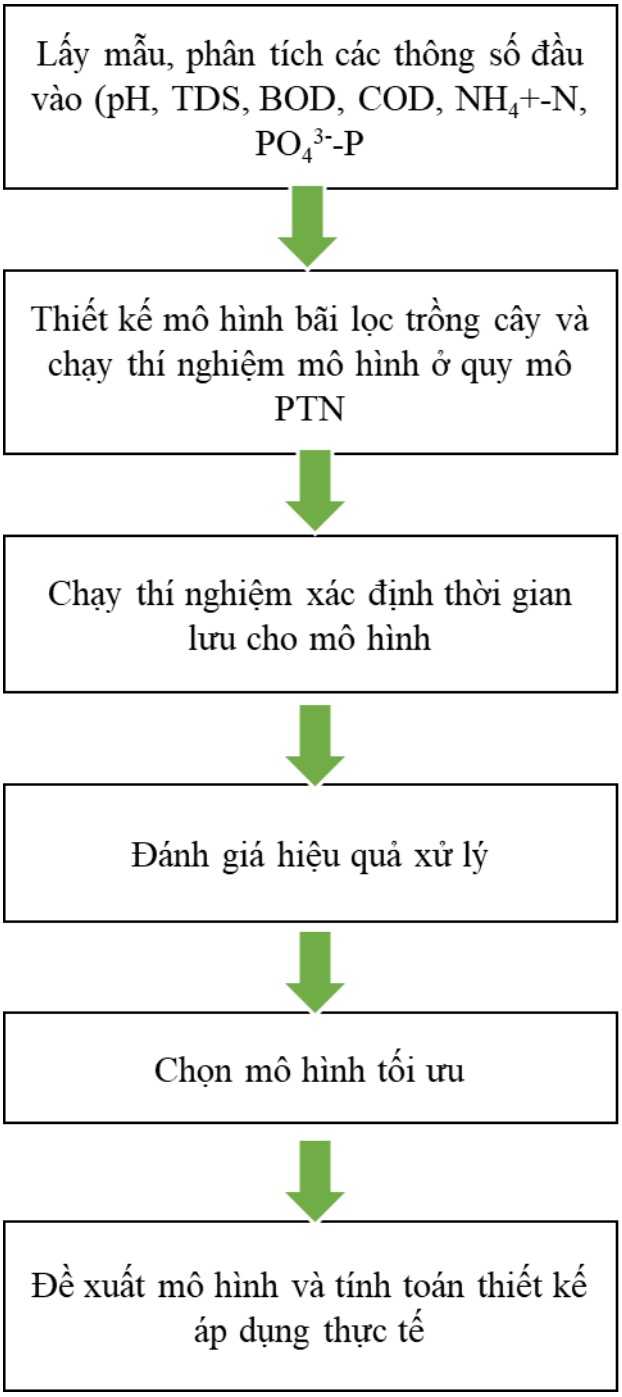
Theo nghiên cứu, tỷ lệ cây sống cao, ít bị sâu bệnh hại nên không phải sử dụng thuốc trừ sâu, an toàn cho người trồng và sử dụng hoa; đặc biệt, cây rất phù hợp với điều kiện tự nhiên, khí hậu và đồng đất.



Hình 8: Cây thiên điểu

CHƯƠNG II: PHƯƠNG PHÁP LUẬN NGHIÊN CỨU VÀ XÂY DỰNG MÔ HÌNH

2.1. Sơ đồ nghiên cứu





Hình 9: a) Sơ đồ nghiên cứu của đề tài, b) Các mô hình bãi lọc trồng cây tại PTN A11, trường Đại học Đà Lạt

Bước đầu tiên, đề tài tiến hành lấy mẫu nước thải hồ Đội Có và phân tích các thông số đầu vào (pH, COD, BOD, Amoni, photphat, TDS).

Tiếp theo là thiết kế các mô hình bãi lọc trồng cây và một mô hình đối chứng chỉ gồm vật liệu lọc. Sau đó tưới nước thải vào các mô hình bãi lọc trồng cây để cây thích nghi. Khi tiến hành chạy thí nghiệm, đề tài sử dụng máy bơm tuần hoàn để chạy cho các mô hình. Đề tài chạy thí nghiệm với các thời gian lưu khác nhau là 30h, 20h, và 10h, mẫu đầu ra sẽ được lấy sau các thời gian lưu và phân tích các thông số đầu ra (PH, COD, BOD, Amoni, Photphat, TDS) và đánh giá hiệu quả xử lý. Dựa trên kết quả thu được, đề tài tiến hành đánh giá, lựa chọn mô hình bãi lọc trồng cây tối ưu nhất và đề xuất ứng dụng thực tế.

2.2. Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích được sử dụng trong nghiên cứu.

Phân tích một số chỉ tiêu theo một số các tiêu chuẩn sau:

TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006) – Chất lượng nước – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu

TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667-3: 2003) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu;

TCVN 5999:1995 (ISO 5667 -10: 1992) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.

TCVN 4557:1988 Chất lượng nước - Phương pháp xác định nhiệt độ.

TCVN 6492:2011 (ISO 10523:2008) Chất lượng nước - Xác định pH.

TCVN 6185:2008 - Chất lượng nước - Kiểm tra và xác định màu sắc.

TCVN 6001-1:2008 (ISO 5815-1:2003), Chất lượng nước – Xác định nhu cầu oxy sinh hóa sau n ngày (BOD) – Phần 1: Phương pháp pha loãng và cấy có bổ sung allylthiourea.

TCVN 6001-2:2008 (ISO 5815-2:2003), Chất lượng nước – Xác định nhu cầu oxy sinh hóa sau n ngày (BODn) – Phần 2: Phương pháp dùng cho m ẫu không pha loãng.

TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989), Chất lượng nước - Xác định nhu cầu oxy hoá học (COD).

TCVN 6625:2000 (ISO 11923:1997), Chất lượng nước - Xác định chất rắn lơ lửng bằng cách lọc qua cái lọc sợi thuỷ tinh.

Tiến hành phân tích mẫu tại phòng thí nghiệm Khoa Môi trường và Tài nguyên, trường ĐH Đà Lạt theo các phương pháp sau:

Chỉ tiêu pH: Đo bằng máy đo pH.

TDS: Đo bằng máy TDS.

COD: Xác định nhu cầu oxy hóa học bằng phương pháp Bichromat (COD - Chemical Oxygen Demand).

Phân tích P-PO4: Phương pháp trắc quang so màu với thuốc thử Vanadat – Molybdat.

Phân tích Amoni (N-NH4): Phương pháp trắc quang so màu với thuốc thử Nessler.

Phân tích BOD: Phương pháp đo sự hô hấp (Sử dụng cho thiết bị BOD sensor-system 10).

2.3. Phương pháp thu thập mẫu và phương pháp phân tích mẫu

- Dụng cụ lấy mẫu: Dùng can đựng mẫu bằng polime có nắp đậy, được tráng sạch bằng nước cất trước khi lấy mẫu tại khu vực nghiên cứu

- Phương pháp lấy mẫu: Cơ sở TCVN 5999:1995 (ISO 5667-10: 1992) – Chất lượng nước – Lấy mẫu.

Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.

+ Tiến hành lấy mẫu nước thải tại hồ Đội Có.

+ Dùng can nhựa đã tráng sạch bằng nước cất và đặt hướng về dòng nước tới và lấy đến khi đầy can.

+ Lấy mẫu tránh không để rác hay những vật dụng khác chui vào can. Nước lấy vào đầy can không để không khí chui vào.

2.3.1. Phương pháp phân tích COD

a. Tóm tắt lý thuyết

Một phương pháp kiểm tra hàm lượng chất hữu cơ có mặt trong nước thông qua việc xác định chỉ số BOD5 thu được kết quả một cách gần đúng. Tuy nhiên một test BOD trong 5 ngày có một số bất thuận lợi, chẳng hạn nếu BOD trong nước là rất cao thì giá trị DO sau 5 ngày bằng zero. Như vậy có nghĩa là không có đủ oxy hòa tan trong nước để có thể oxy hóa hoàn toàn những chất hữu cơ có mặt trong mẫu. Mặc dù chúng ta có thể dùng thêm dung dịch pha loãng để cung cấp thêm oxy, nhưng sẽ không biết chắc chắn thời gian để vi sinh vật tiêu thụ hết lượng oxy trong mẫu. Ngoài ra, một bất tiện nữa của test BOD là sự có mặt của những yếu tố chưa biết cùng tồn tại trong mẫu. Để giảm bớt thời gian cho quá trình oxy hóa cũng như tăng khả năng oxy hóa, người ta có thể dùng phương pháp test COD để xác định hàm lượng các chất hữu cơ có trong nước. Để xác định nhu cầu oxy hóa học người ta dùng chất oxy hóa mạnh trong môi trường acid mạnh, thường dùng là $K_2Cr_2O_7$. Sau khi đun gần 2 giờ ở nhiệt độ khoảng 150 C thì có khoảng 95¸ 100% các chất hữu cơ có mặt trong nước có thể bị oxy hóa theo phản ứng sau:

$$C_nH_aO_bN_c + \mathrm{d}Cr_2O_7^{2-} + (8d + C)H^+ \xrightarrow{Ag_2SO_4} \mathrm{n}CO_2 + \frac{a+8d-3c}{2} H_2O + 2\mathrm{d}Cr^{3+}$$

Trong đó d = $\frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$

Vai trò của Ag_2So_4 là làm chất xúc tác cho quá trình oxy hóa các chất hữu cơ có khối lượng phân tử thấp. Nếu trong nước có mặt các ion Cl^- sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác của Ag^+, ngoài ra Cl^- còn có thể tham gia phản ứng với ion bicromat trong môi trường acid. Khi đó người ta cho $HgSo_4$ vào để tạo phức với Cl^- theo phản ứng sau:

$$Hg^{2+} + 4\mathrm{Cl} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \mathrm{HgCl}_4^{2-}$$

Sau đó, chuẩn độ lượng dư chất oxy hóa bằng dung dịch phèn sắt amoni (FAS) với chỉ thị ferroin

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \xrightarrow{ferraoine} 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+}7H_2O$$

b. Dụng cụ - hóa chất

1. Ampule có nắp vặn, chịu nhiệt.
2. Thiết bịgia nhiệt đến 150 ± 2 0C.
3. Dung dịch $K_2Cr_2O_7$0,1 N pha 1,0 L.

Muối $K_2Cr_2O_7$ M = 294,192 g/mol. lượng cân 4,903g muối.

Lấy 500 mL nước cất 4,903 g muối $K_2Cr_2O_7$ đã được nung trong tủ sấy tại 103 oC trong 2 giờ, để nguội), 167 mL H_2So_4 (đđ) và 33,3 g $HgSo_4$. Hòa tan, làm lạnh, pha loãng bằng nước cất đến thể tích 1,0 L.

4. Dung dịch $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ 0,1 M (FAS) pha 1000 mL.

Muối $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ M= 392,140 g/mol. lượng cân 39,219405 g muối

Hòa tan lượng cân 39,219405 g muối $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ bằng nước cất. Thêm 20 mL dung dịch acid sulphuric đặc (d = 1,84 g/mL). Làm lạnh, pha loãng bằng nước cất đến thể tích 1,0 L. Xác định chính xác nồng độ của dung dịch này: Lấy 10,00 mL dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M cho vào bình định mức 100 mL, thêm 30 mL dung dịch H_2So_4 đặc. Định mức tới vạch bằng nước cất. Làm lạnh. Chuẩn độ bằng dung dịch $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ 0,1 M (vừa pha) với chỉ thị ferroin (khoảng 2-3 giọt).

5. Dung dịch H_2So_4/Ag_2So_4

Dung dịch acid này có chứa Ag_2So_4 theo tỷ lệ 5,5 g Ag_2So_4/kg. H_2So_4

6. Dung dịch acid sulfuric đậm đặc 1,0 L (Chai có sẵn)

c. Tiến trình

Đối với mẫu.

Súc rửa sạch ampule và nắp vặn bằng acid sulfuric 20 % trước khi sử dụng. Lấy 2,5 mL mẫu cần định phân; 1,5 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M; cẩn thận thêm 3,5 mL dung dịch acid chứa bạc sulfat. Vặn chặt nắp, lắc đều nhiều lần. Đặt các ampule thiết bị gia nhiệt, hiệu chỉnh nhiệt độ đến 150^0C, đun trong 2 giờ. Lấy ampule để nguội, chuyển tất cả sang bình tam giác 125 mL, thêm 1 – 2 giọt chỉ thị ferroin. Chuẩn bằng dung dịch FAS 0,10 M đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh - lục sang nâu đỏ. Làm ba lần, tính kết quả trung bình.

Đối với mẫu trắng.

Tiến hành giống như mục 3.2.2.1, nhưng thay 2,5 mL mẫu nước bằng 3,5 mL nước cất phòng thí nghiệm.

Tính toán kết quả

$$COD\ (tính\ theo\ mg\ O_2/L) = \frac{(V_b - V_s) \times M \times 8000}{V}$$

Trong đó:

Vb: thể tích dung dịch FAS 0,1 M đã sử dụng để chuẩn độ mẫu trắng, mL.

Vs: thể tích dung dịch FAS 0,1 M đã sử dụng để chuẩn độ mẫu, mL.

M: nồng độ dung dịch FAS 0,10 M.

V: thể tích mẫu cần định phân, mL.

Phương pháp phân tích $p - Po_4$Phương pháp trắc quang so màu với thuốc thử Vanadat – Molybdat

a. Tóm tắt lý thuyết.

Nhìn chung nước thải sinh hoạt có hàm lượng các hợp chất của phospho tương đối cao. Trong các loại chất tẩy rửa tổng hợp hàm lượng phospho vô cơ chiếm từ 2 đến 3 ppm và các dạng phospho hữu cơ chiếm từ 0,5 đến 1,0 ppm. Phần lớn các dạng phospho vô cơ được bắt nguồn từ những hoạt động xả thải của con người. Ngày nay, các chất tẩy rửa tổng hợp có tác dụng tẩy sạch mạnh thường chứa 12 đến 13% phospho hoặc trên 50% pholyphosphat. Các vi sinh vật trong quá trình xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học đòi hỏi cần một lượng nhất định phospho để tái sản sinh các tế bào mới

b. Hóa chất và dụng cụ.

Dung dịch vanadat – molybdat:

- Dung dịch (1): Hoà tan 12,5 g amonimolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ trong 100 mL nước.

- Dung dịch (2): Hòa tan 0,625 g amoni vanadat NH_4Vo_3 vào 150 mL nước trong bình định mức 500 mL. Đun đến tan hoàn toàn, làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Thêm cẩn thận 165 mL HCl đặc, làm lạnh đến nhiệt độ phòng.

- Rót cẩn thận dung dịch (1) vào dung dịch (2), định mức đến vạch bằng nước cất. Dung dịch được bảo quản trong chai thủy tinh màu nâu.

Dung dịch gốc PO4 3- 0,20 mg/mL: Hoà tan 0,7521 g $Na_2HPO_4.12H_2O$, định mức đến 1,0 L bằng nước cất.

Dung dịch làm việc PO4- 20 mg/L: Rút 100 mL dung dịch gốc, chuyển vào bình định mức 1,0 L. Định mức đến vạch bằng nước cất.

c. Tiến hành

Xây dựng đường chuẩn photphat:

Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn có hàm lượng PO4 3- 0,00; 0,40; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 và 10,00 mg/L bằng cách: Lấy 7 bình định mức dung tích 50 mL đã được đánh nhãn theo thứ tự từ "0" đến "6".

Dùng pipet hút lần lượt vào các bình chính xác V (mL) Dung dịch làm việc PO4 3- 20 mg/L tương ứng: 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 và 25,0 mL. Thêm vào mỗi bình

5,0 mL dung dịch hỗn hợp vanadat – molybdat, định mức tới vạch bằng nước cất, lắc kỹ. Để yên trong 10 phút tại nhiệt độ phòng.

Đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 400 nm trên máy spectrophotometer UV-Vis 6305. Mẫu trắng là bình đánh nhãn số "0"

Phân tích mẫu và tính toán kết quả từ phương trình đường chuẩn:

Hút 25,0 mL mẫu nước cần định phân vào bình định mức dung tích 50 mL. Thêm 5,00 mL dung dịch hỗn hợp vanadat – molybdat, định mức đến vạch bằng nước cất. Lắc kỹ. Để yên 10 phút, đo mật độ quang tại bước sóng 400 nm với mẫu so sánh là nước cất và cũng được lên màu tương tự trong quá trình dựng đường chuẩn.

d. Tính toán kết quả.

Sau khi dựng đường chuẩn xong, phương trình đường chuẩn có dạng:

A = a + bC Nếu gọi Cx - hàm lượng chất định phân trong mẫu phân tích, Ax - giá trị đại lượng A đo được ứng với mẫu phân tích trong cùng điều kiện như khi xây dựng đường chuẩn, có thể tính Cx từ phương trình đường chuẩn:

2.3.2. Phương pháp phân tích N-NH4:

Phương pháp trắc quang so màu với thuốc thử Nessler

Hút 5ml mẫu cho vào bình định mức 50ml (tùy vào mẫu mà ta có quyết định pha loãng hay không). Thêm vào mỗi bình 1 ml dung dịch muối xenhet và 1ml thuốc thử Nessler. Định mức bằng nước cất đến vạch, lắc kỹ. Để yên từ 5-10 phút, đo mật độ quang của dãy dung dịch ở bước sóng 450 nm.

Chuẩn bị mẫu trắng đồng thời và tương tự mẫu chuẩn, thay 5 ml mẫu nước bằng 5 ml nước cất.

Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

- Thiết bị, dụng cụ

Cốc thủy tinh dung tích 200ml và 100ml

Bình định mức 100ml, 50ml

Pipet các loại: 1, 5, 10, 25 ml

Máy so màu quang phổ UV/VIS

- Hóa chất cần dùng

- Dung dịch muối xehet (natri kali tartrat) 50%: hòa tan 50g natri kali tartrat trong nước cất và định mức tới 100ml.

- Dung dịch Nessler: hòa tan 10,00g thủy ngân iodua Hgl_2 và 7,00g kali iodua KI trong một ít nước cất.

Hòa tan 16,00g NaOH trong 50ml nước cất và làm lạnh đến nhiệt độ phòng.

- Dung dịch Kẽm sunfat 5%: Hòa tan 5,00g $ZnSO_4$trong nước cất và định mức tới 100ml

- Dung dịch amoni chlorua I, 1mg/ml: hòa tan 0.2973g amoni chlorua khan (NH4Cl), đã sấy khô 1000C trong 1 giờ, bằng nước cất và định mức tới 100ml.

- Dung dịch amoni chlorua II, 10mg/L: Hút 1,00ml dung dịch amoni chlorua I vào bình định mức 100ml.

- Dung dịch NaOH 6N: cân 24,00g NaOH hòa tan trong nước cất làm lạnh đến nhiệt độ phòng và định mức tới 100ml.

- Dung dịch amoni clorua I, 1mg/ml: hòa tan 0.2973g amoni clorua khan (NH4Cl), đã sấy khô 1000C trong 1 giờ, bằng nước cất và định mức tới 100ml.

➢ **Xây dựng đường chuẩn amoni**

Xây dựng đường chuẩn trắc quan amoni lần lượt tiến hành các bước sau:

- Chuẩn bị dãy dung dịch mẫu chuẩn và mẫu trắng lấy 11 bình định mức 50ml, dán nhãn từ 0 đến 11.

- Hút vào các bình đã dán nhãn từ 0-10 lần lượt các thể tích NH4+ 10mg/l là: 0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 ml

- Thêm vào mỗi bình 1ml dung dịch muối xenhet và 1ml thuốc thử Nessler. Định mức bằng nước cất đến vạch. Lắc kỹ.

- Để yên từ 5-10 phút, đo mật độ quang của dãy dung dịch ở bước sóng 450 nm trên máy trắc quang so màu.

- Tiến hành xây dựng đường chuẩn dựa trên kết quả đã phân tích.

2.3.3. Phương pháp phân tích BOD

a. Hóa chất và dụng cụ.

Dụng cụ

1. Máy Oxymeter.

2. Máy pH meter.

3. Tủ ổn nhiệt.

4. Bộ BOD sensor.

Hóa chất dùng cho phương pháp:

Hóa chất

Mg2+ 21,57 mg/mL, Ca2+ 28,19 mg/mL, Fe3+ 0,26 mg/mL,NaOh

b. Tiến hành

Phương pháp đo sự hô hấp (Sử dụng cho thiết bị BOD sensor–system 10)

Khi mẫu nước thải có hàm lượng chất hữu cơ (tính theo BOD) trong khoảng 100 000 đến 150 000 ppm thì việc xác định BOD theo phương pháp pha loãng thể hiện những hạn chế nhất định như hàm lượng DO sau 5 ngày ủ bằng zero, sai số lớn do sự pha loãng,… Khi đó có thể xác định BOD theo nguyên lý sự hô hấp của Warburg.

Những mẫu nước thải có trị số BOD thấp hơn 800-900 ppm thì không cần phải pha loãng. Đối với những mẫu có BOD rất cao thì cần phải pha loãng đến những giá trị thấp hơn theo những tỷ lệ pha loãng khác nhau để phù hợp với điều kiện vận hành của thiết bị.

- Vận hành thiết bị: thực hiện theo sự hướng dẫn của giáo viên.

- Chuẩn bị mẫu: trong nhiều trường hợp mẫu nước phải được xử lý trước khi đo BOD: o Khi mẫu có pH nằm ngoài khoảng 6,5-7,5.

o Nếu mẫu được khử trùng bằng Clo, ClO_2ClO_2, ozon,…

o Nếu có mặt của những chất độc đối với vi khuẩn.

o Nếu mẫu có nhiều vi khuẩn nitrat hóa.

o Khi có quá ít vi khuẩn có lợi.

o Khi những chất vi dưỡng (N, P, những nguyên tố vi lượng khác) có quá ít.

Đối với nước thải công nghiệp thì những vấn đề này đều có thể xảy ra.

- Trung hòa mẫu: hiệu chỉnh pH của mẫu đến khoảng 6,5 – 7,5 bằng acid sulfuric 1 N hoặc NaOH 1 N. Lưu ý: thể tích acid hoặc base thêm vào không được vượt quá 0,5% thể tích của mẫu cần định phân. nếu cần thiết có thể tăng nồng độ acid hoặc base lên.

- Giảm thiểu các tác nhân khử trùng: thêm một lượng nhỏ dung dịch No.10.

- Giảm thiểu những kim loại độc: một số loại nước thải (ví dụ: nhà máy sơn-mạ kim loại) có chứa những kim loại độc. Tiến hành đưa chúng về dạng kết tủa rồi lọc để loại bỏ kết tủa, sau đó hiệu chỉnh đến pH mong muốn.

- Đo thể tích chai BOD.

- Lấy vào mỗi chai BOD V (mL) mẫu cần định phân.

1. Thêm chất ức chế quá trình nitrat hóa: tuỳ theo dung tích của chai BOD và thể tích mẫu cần định phân mà chọn thêm thể tích dung dịch No.11 khác nhau. Thể tích mẫu, mL: 100,150,250,400 Thể tích dung dịch No.11, mL:0.3,0.5,0.8,1.3

- Cấy thêm vi khuẩn: khi mẫu nước thải có số lượng vi khuẩn hấp thu thấp hơn mức cần thiết hoặc có mặt của những tác nhân lạ có tác dụng ức chế sự phát triển của vi khuẩn.

- Cung cấp dinh dưỡng: trong một số trường hợp cần phải cung cấp thêm dinh dưỡng cho sự phát triển của vi khuẩn. Thêm các dung dịch No.1-4 (phương pháp pha loãng) đối với những mẫu có BOD từ 800 đến 900 ppm.

- Tương tự, tiến hành đối với mẫu trắng là nước cất phòng thí nghiệm.

- Tính toán kết quả:

$$BOD_5^{20}(real) = \frac{(BOD_s - BOD_b)V_d}{V_s}$$

Trong đó:

BOD 20 5 (real): BOD thực của mẫu nước, mg/L.

BODs: BOD của mẫu sau năm ngày ủ ở 20 ℃, mg/L

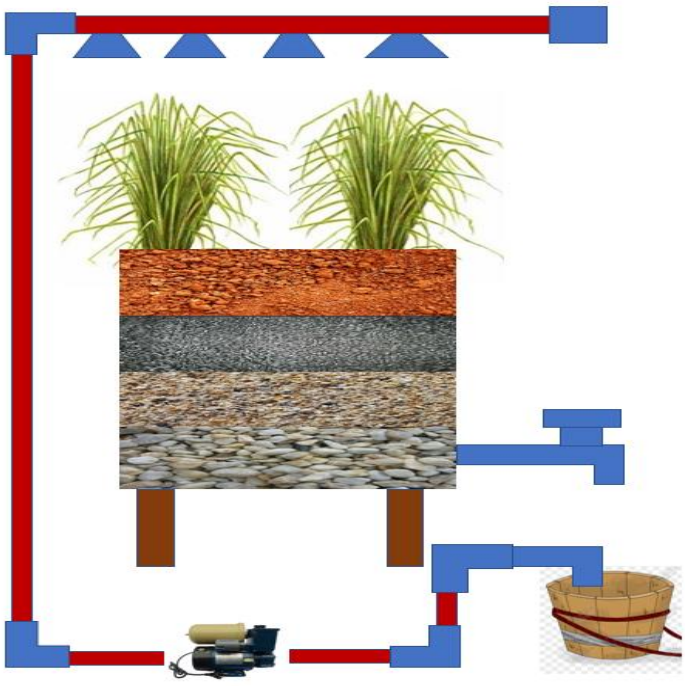
BODb: BOD của mẫu trắng sau 5 ngày ủ ở 20 ℃, mg/L.

Vs: thể tích mẫu nước trước khi pha loãng, mL.

Vd: thể tích mẫu nước sau khi pha loãng, mL

2.4. Xây dựng mô hình thí nghiệm

➢ **Bố trí thí nghiệm**



Hình 10: Mô hình thí nghiệm





Hình 11: Mô hình bãi lọc trồng cây Thủy trúc và cây Thiên điểu

2.4.1. Vật liệu thí nghiệm

- Bình nước 24L
- Cát
- Than axit
- Sỏi nhỏ
- Sỏi lớn
- Đất
- Ống nước
- Bể chứa nước
- Máy bơm
- Một số nguyên liệu khác

GIỚI THIỆU VỀ MÔ HÌNH:

Mô hình bãi lọc trồng cây của nhóm được thiết kế từ bình nước 24L, sau khi cắt bỏ phần phía trên, lấy phần phía dưới của bình để làm thí nghiệm.

Đầu tiên thiết kế mô hình trồng cây từ bình nước, có ống dẫn nước trực tiếp chảy ra từ bình. Sau đó sắp xếp các lớp vật liệu theo thứ tự và chiều dày như sau: sỏi 15cm, cát mịn 10-12cm, than 8-10cm, và một lớp đất mỏng khoảng 5cm để làm môi trường trồng cây. Tiến hành trồng các cây thí nghiệm trên từng mô hình.

Đề tài tiến hành nghiên cứu thí nghiệm trên bốn mô hình:

Mô hình 1: là mô hình bãi lọc trồng cây Thiên Điểu.

Mô hình 2: là mô hình bãi lọc trồng cây Thủy trúc.

Mô hình 3: là mô hình bãi lọc trồng cây Vetiver.

Mô hình 4: là mô hình đối chứng chỉ có vật liệu lọc.

Mô hình sau khi trồng cây được để ở bên ngoài tự nhiên để các cây phát triển trong điều kiện bình thường.



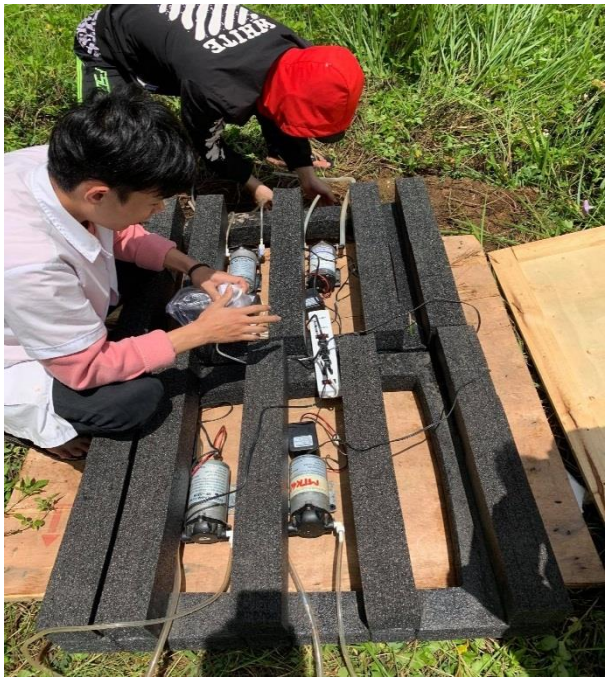
Hình 12: Bình trồng cây

Bước tiếp theo là thiết kế hệ thống ống nhỏ giọt cho mô hình bình bãi lọc trồng cây. Hệ thống tưới tự động chia đều trên toàn bộ bề mặt của mô hình, giúp cho khả năng thấm nước và xử lý của mô hình tốt hơn.



Hình 13: Thiết kế hệ thống tưới nhỏ giọt

Đề tài sử dụng máy bơm lưu lượng để chạy tuần hoàn lại lượng nước đầu ra cho các mô hình, giúp hiệu quả xử lý cao hơn. Dây điện và các ống dẫn nước của máy bơm được chạy đi vào bên trong của mô hình để đảm bảo an toàn cho mô hình vì để ngoài trời.



Hình 14: Lắp đặt mô hình có kết nối với máy bơm tuần hoàn

Nước thải đầu ra sẽ được thu lại trong xô chứa và được máy bơm tuần hoàn liên tục trong quá trình chạy.



Hình 15: Mô hình bãi lọc đi vào hoạt động

Các mô hình bãi lọc trồng cây được đặt trên cao, nhờ tấm đệm làm giá đỡ và phía trên là các tấm ván ép để giúp cân bằng cho mô hình hơn.

2.4.2. Quá trình vận hành

2.4.2.1. Giai đoạn cây thích nghi

Thực vật được dùng trong nghiên cứu là những cây khỏe mạnh, rễ khoảng 7- 11 cm và thân cây khoảng 40- 45 cm (đối với cây vettiver và cây thủy trúc), khoảng 80 cm (đối với cây thiên điểu), các cây được trồng ổn định trên các thùng thí nghiệm trong hai tuần. Sau hai tuần dưỡng, cây được thích nghi với môi trường nước thải ở nồng độ pha loãng tăng dần trong ngày với mỗi nồng độ lưu trong 3 ngày. Giai đoạn này giúp cây và VSV thích ứng tốt với nước thải, hạn chế sốc do sự thay đổi nồng độ. Các mức nồng độ nước thải hồ Đội Có phục vụ cho thí nghiệm khảo sát ngưỡng chịu đựng của thực vật dao động từ 25% - 100%, ngoài ra giai đoạn này giúp cây thích ứng tốt với nước thải sinh hoạt hồ Đội Có, hạn chế sốc do sự thay đổi nồng độ. Quan sát và ghi nhận các chỉ tiêu sinh trưởng, các biểu hiện của cây môi trường bị ô nhiễm, số cây chết. Từ đó xác định được ngưỡng chịu đựng của mô hình Wetland.

2.4.2.2. Giai đoạn thí nghiệm

Sau khi mô hình Wetland đã thích nghi, nước thải được bơm và toàn hoàn liên tục để đánh giá khả năng xử lý của mô hình ở các thời gian lưu nước khác nhau.

Các chỉ tiêu và thông số vận hành

- Lưu lượng nước 3L/1 ngày
- Thời gian lưu nước là 10 giờ, 20 giờ, 30 giờ
- Các thông số khảo sát của nước đầu vào và đầu ra của mô hình bao gồm: pH, COD, BOD5, TDS, NH4,PO4.
- Thời gian lấy mẫu đầu ra phân tích đánh giá: 3 đợt

Đợt 1: vào ngày 06/06/2020

Đợt 2: vào ngày 08/06/2020

Đợt 3: vào ngày 09/06/2020

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát giai đoạn thích nghi của thực vật

Sự tăng trưởng của thực vật trong mô hình bãi lọc trồng cây có ảnh hưởng lớn đến hệ thống xử lý nước thải, bởi vì cây phát triển nhanh sẽ lấy nhiều chất dinh dưỡng trong nước thải. Đồng thời bộ rễ cây dài, tốt cũng tạo nên màng bám dính sinh học cho vi sinh vật phát triển dẫn đến hiệu quả xử lý nước thải càng cao. Cả ba loài thực vật được thí nghiệm trong nghiên cứu này (cỏ vetiver, thiên điểu, thủy trúc) sinh trưởng tốt trong các bãi lọc trồng cây và phát triển tốt mà không có biểu hiện là thiếu cơ chất hay nhiễm độc tố. Điều này chứng tỏ rằng các loại thực vật có thể hấp thu hiệu quả các chất dinh dưỡng để gia tăng khối lượng, sử dụng chất hữu cơ trong nước thải cho sinh trưởng tạo ra lớp thảm thực vật tăng cảnh quan môi trường.Đề tài đã tiến hành chạy thích nghi cho các mô hình xử lý theo 3 giai đoạn.

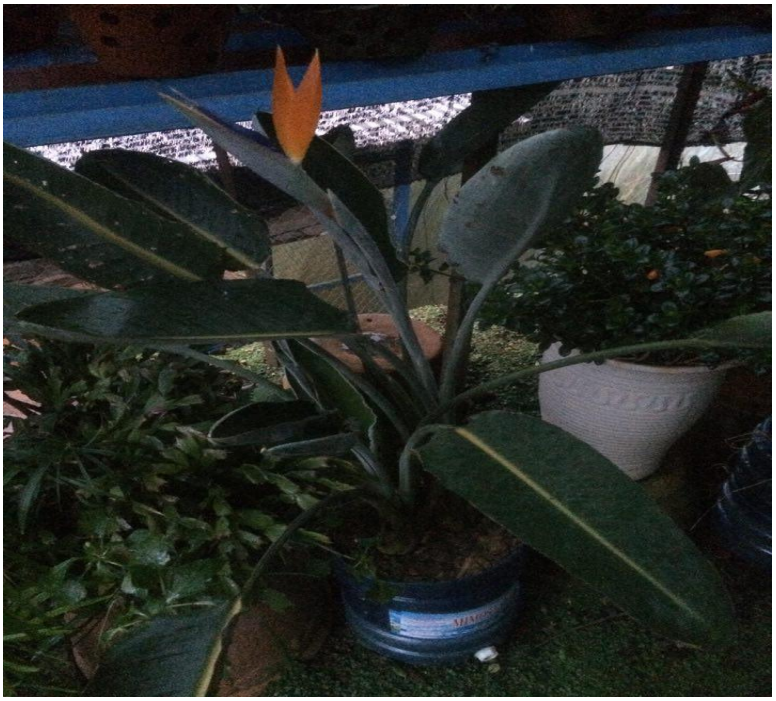
Giai đoạn 1: Sau khi 3 loại thực vật được trồng vào 3 mô hình xử lý (ngày 17/3/2020), các mô hình được tưới bằng nước máy trong vòng 1 tuần để duy trì khả năng sống cho cây. Với lưu lượng 3L mỗi ngày, buổi sáng tưới vào khoảng 1,5L và chiều là 1,5L bằng phương pháp tưới thủ công và chưa nối máy bơm.

Giai đoạn 2: ngày 24/3/2020, 3 mô hình xử lý được tưới bằng nước thải sinh hoạt hồ Đội Có với tỷ lệ pha loãng là 1/3 và duy trì khả năng thích nghi cho cây trong vòng 3 tuần. Lưu lượng mỗi lần tưới cũng là 3L,gồm 1L nước thải và 2L nước máy.Tưới buổi sáng 1,5 L và buổi chiều 1,5L, và vẫn tưới thủ công chưa sử dụng máy bơm tuần hoàn. Sau 3 tuần thích nghi với nước thải pha loãng, tỷ lệ sinh trưởng và phát triển của cây vẫn rất tốt, là cây vẫn xanh, cây cao hơn, không cây nào có biểu hiện xấu.

Giai đoạn 3: Từ ngày thứ 30 kể từ khi trồng cây, (ngày 30/04/2020), các mô hình được tưới với nước thải hồ Đội Có với nồng độ 100% trong thời gian 30 ngày (đến ngày 30/05/2020).Trong suốt giai đoạn này, cả 3 mô hình đều thích nghi tốt với nồng độ nước thải 100% các cây đều có biểu hiện sinh trưởng và phát triển tốt, thân và lá dài ra, cỏ vetiver đã mọc lên dày đặc, che bóng lên nhau và tỉ lệ tăng trưởng đã chững lại khi so sánh với lúc bắt đầu thí nghiệm, mật độ cây bớt dày hơn. Ngược lại, cây thủy trúc với tốc độ phát triển chậm hơn vẫn còn rất nhiều khoảng trống giữaa các cây khi thí nghiệm kết thúc. Riêng cây thiên điểu đã trổ hoa trong quá trình chạy thích nghi. Dưới đây là một số hình ảnh mô hình thí nghiệm ở giai đoạn tưới nước thải 100%.



Hình 16: Cây vettiver khi tưới 100% nước thải



Hình 17: Cây thiên điểu khi tưới 100% nước thải



Hình 18: Cây thủy trúc khi tưới 100% nước thải

3.1.1. Chiều cao và tốc độ tăng trưởng chiều cao của cây

Bảng 1: Chiều cao và tốc độ tăng trưởng chiều cao của cây

Chiều cao và tốc độ tăng trưởng chiều cao của cây	Cỏ vetiver	Cây thiên điểu	Cây thủy trúc
Giai đoạn 1	42 cm	50 cm	40 cm
Giai đoạn 2	47 cm	53 cm	42 cm
Giai đoạn 3	52 cm	56 cm	45 cm

3.1.2. Số chồi của cây qua các giai đoạn thí nghiệm

Bảng 2: Số chồi của cây qua các giai đoạn thí nghiệm

Số chồi của cây qua các giai đoạn	Cỏ vetiver	Cây thiên điểu	Cây thủy trúc
Giai đoạn 1	4 chồi	2 chồi	13 chồi
Giai đoạn 2	6 chồi	2 chồi	15chồi
Giai đoạn 3	8 chồi	2 chồi	18 chồi

3.2. Khả năng xử lý nước thải của mô hình

Sau khi cho các loài thực vật thích nghi với môi trường nước thải, đề tài tiến hành đấu nối bơm định lượng vào các mô hình để tuần hoàn nước về bể và đánh giá hiệu quả xử lý ở các thời gian lưu khác nhau. Khi sử dụng bơm định lượng, sẽ định lượng được lưu lượng nước thải cần bơm vào các bình.

Trước khi đánh giá hiệu quả xử lý của thí nghiệm, các mô hình được chạy thích nghi thêm 30 giờ để ổn định hoạt động của bơm và cho cây thích nghi với điều kiện mới.

Sau khi thích nghi, tiến hành lấy mẫu và đánh giá hiệu quả xử lý ở các khoảng thời gian lưu khác nhau là 30 giờ, 20 giờ và 10 giờ.

3.2.1. Tính chất nước thải của hồ Đội Có được thể hiện như bảng dưới đây:

Bảng 3: Tính chất nước thải đầu vào của hồ Đội Có

Chỉ tiêu	**Đơn vị**	**Kết quả**	**QCVN 14:2008/BNTMT Loại A**	**QCVN 14:2008/BNTMT Loại B**
pH		7.62	5-9	5-9
COD	*mg/L*	250		
BOD	*mg/L*	112.5	30	50
PO_4^{3-}-P	*mg/L*	9	6	10
NH_4^+-N	*mg/L*	48	5	10
TDS	*mg/L*	208	500	1000

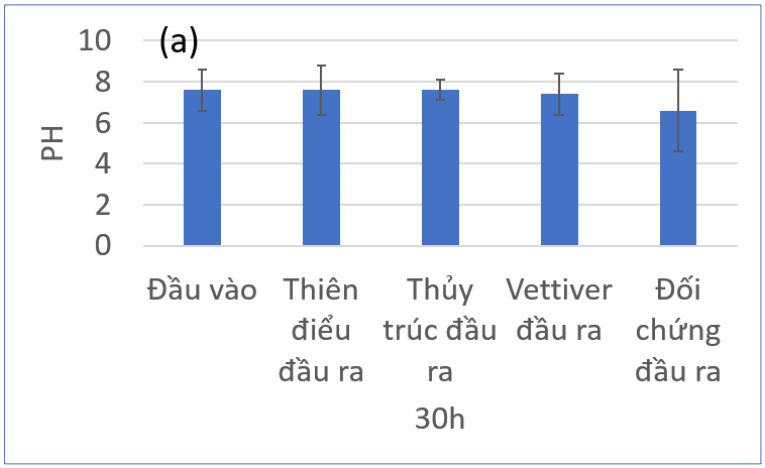
Nhận xét: So với QCVN 14:2008/BTNMT thì nước thải tại hồ không thể xả thải trực tiếp ra ngoài môi trường, vì một số chỉ tiêu vượt quá quy chuẩn so với loại A và loại B như BOD, **PO_4^{3-}-P, NH_4^+-N**

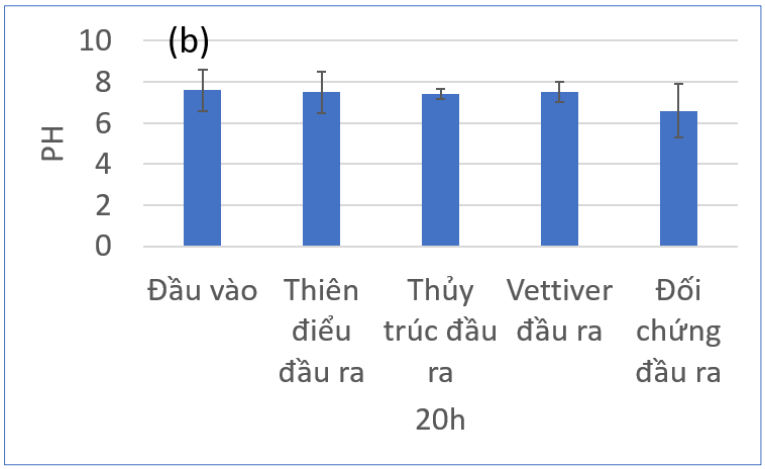
3.2.2. Giá trị pH

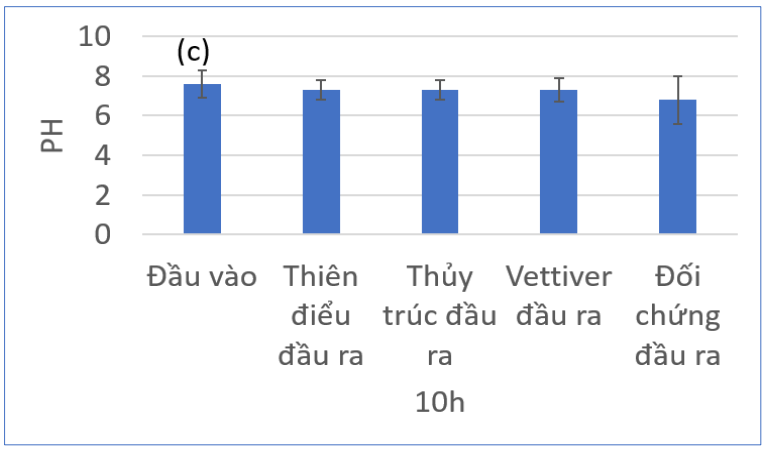
Bảng 4: Kết quả đo pH của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng

pH đầu vào	**Thời gian lưu**	**Thiên Điểu**	**Thủy Trúc**	**Vettiver**	**Đối Chứng**
7.6	30h	7.6	7.6	7.4	6.6
	20h	7.5	7.4	7.5	6.6
	10h	7.3	7.3	7.3	6.8

➢ **Giá trị pH**







Hình 19: Giá trị pH của các mô hình sau thời gian a) 30h, b) 20h, c) 10h

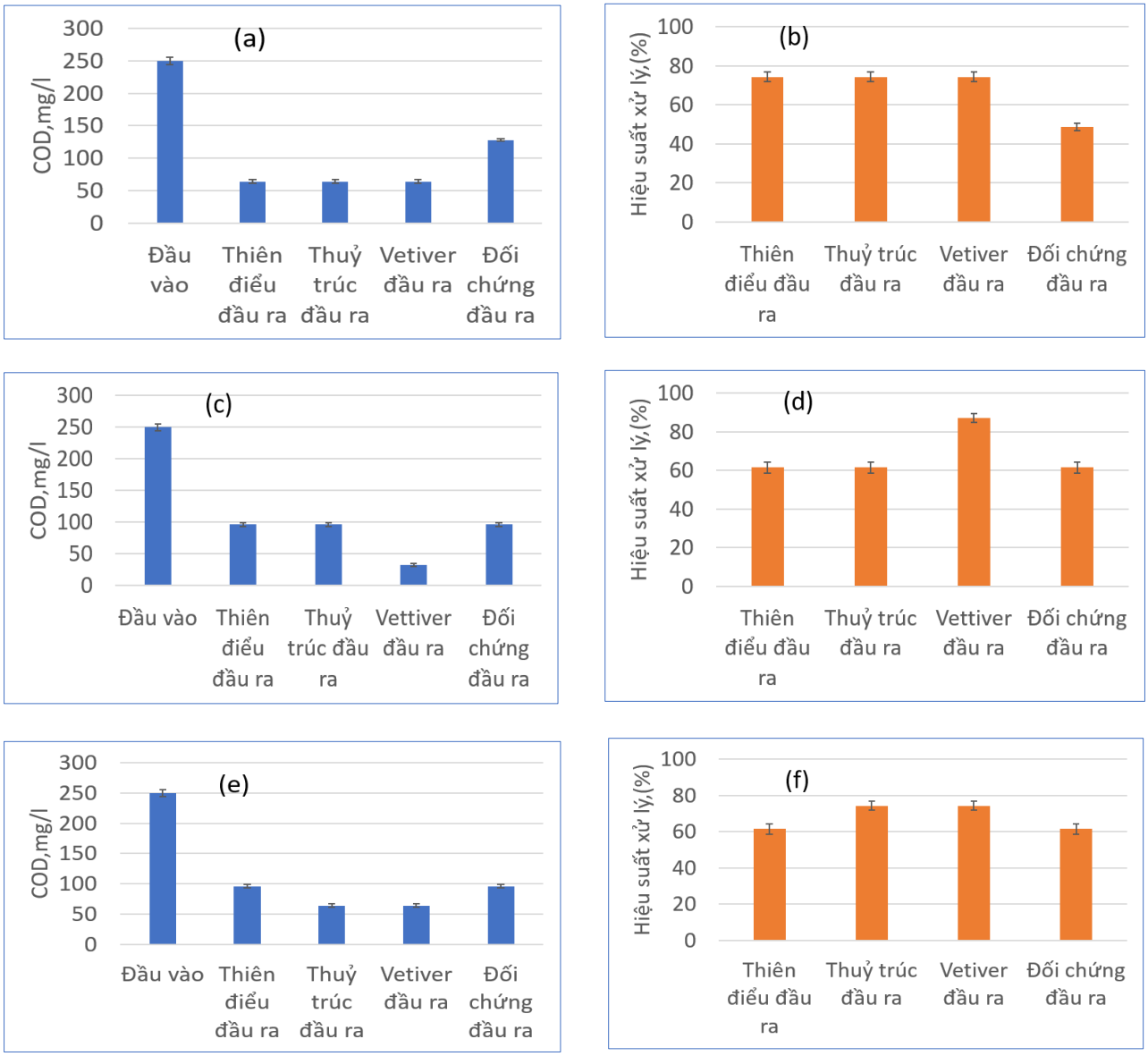
Kết quả đo đạc ở hình 19 (a,b,c) cho thấy pH của nước thải sau khi qua các mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng giảm nhưng không đáng kể ở các thời gian lưu từ 30 giờ đến 10 giờ. Giá trị pH dao động từ 6.6 - 7.6 và đều nằm trong ngưỡng cho phép của QCVN 14:2008/BTNMT.

3.2.3. Khả năng xử lý COD

Bảng 5: Kết quả phân tích COD của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng

COD đầu vào	Thời gian lưu	Thiên Điểu (mg/l)	Thủy Trúc (mg/l)	Vettiver (mg/l)	Đối Chứng (mg/l)
250 (mg/l)	30h	64	64	64	128
	20h	96	96	32	96
	10h	96	64	64	96

Kết quả phân tích cho thấy các bãi lọc trồng cây cho hiệu quả xử lý COD khá cao, từ 61,6 % đến 87,2% (hình 21.b,d,f) đối với bãi lọc. Hiệu suất xử lý cao nhất ở cỏ vetiver trong thời gian lưu 20h là 87,2%, còn đối với các bãi lọc trồng cây khác, hiệu suất xử lý đạt được thấp hơn, dao động từ 61,6% đến 74,4%. Đối với mô hình đối chứng hiệu suất xử lý là 48 – 61%. Nguyên nhân để giải thích cho kết quả xử lý COD cao ở các bãi lọc trồng cây là khi có thực vật sẽ làm tăng hiệu suất xử lý của chất hữu cơ nhờ vào các màng sinh vật hình thành trên rễ cây do vi sinh vật, ở mô hình đối chứng do không có thực vật không sinh ra được màng sinh vật nên khả năng xử lý COD không cao. Kết quả đã chứng minh rằng cỏ Vetiver cho hiệu quả xử lý TDS là cao nhất và trong thời gian lưu là 20 giờ.



Hình 20 (a,b): Khả năng xử lý COD của các mô hình sau 30h; (c,d: Khả năng xử lý COD của các mô hình sau 20h; (e,f): Khả năng xử lý COD của các mô hình sau 10h.

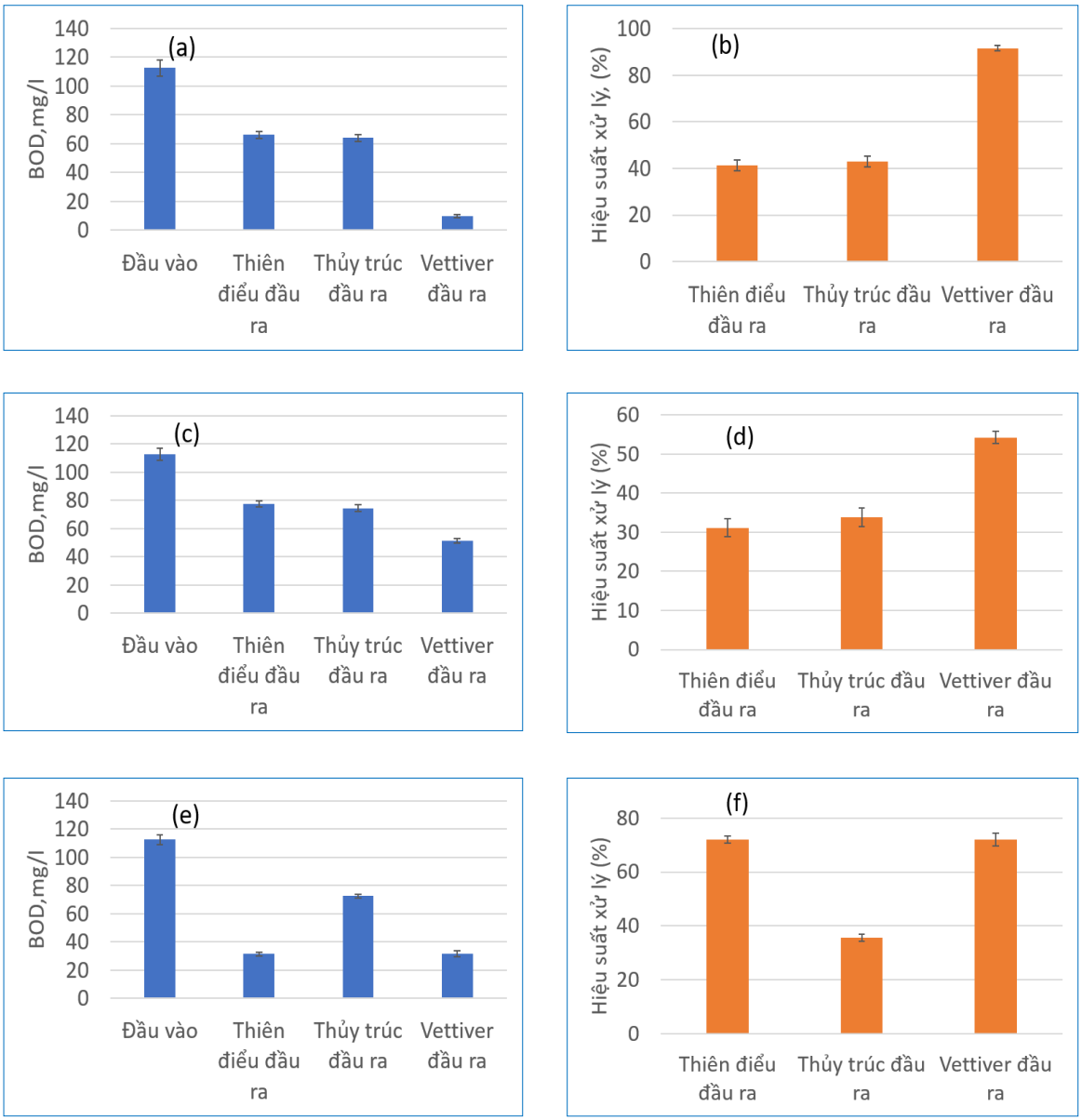
3.2.4. Khả năng xử lý BOD

Bảng 6: Kết quả phân tích BOD của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây

BOD đầu vào	Thời gian lưu	Thiên Điểu (mg/l)	Thủy Trúc (mg/l)	Vettiver (mg/l)
112.5 (mg/l)	30h	66	64	9.5
	20h	77.5	74.5	11.5
	10h	31.5	72.5	31.5

Kết quả phân tích BOD đầu ra của mẫu nước sau khi qua bãi lọc trồng cây cho thấy hiệu quả xử lý BOD cao khi nồng độ BOD giảm từ 112.5 mg/L xuống mức thấp nhất là 9,5 mg/L. Hiệu quả xử lý BOD của bãi lọc trồng cây có Vetiver đạt giá trị cao nhất là 91,1% ở thời gian lưu 30 giờ, và sau đó hiệu suất xử lý giảm dần khi ở khoảng

thời gian lưu là 20h, và 10h. Mô hình bãi lọc trồng cây thiên điểu đạt hiệu suất xử lý BOD từ 31,11% đến 91,1% qua các khoảng thời gian lưu khác nhau. Trong mô hình có thực vật, chất hữu cơ được cây và hệ vi sinh vật quanh rễ cây hấp thụ, chuyển hóa sinh học thành sinh khối của cây nên hiệu quả xử lý cao. Các vi sinh vật bám vào rễ cũng gia tăng khả năng xử lý các chất hữu cơ (BOD). Bên cạnh đó,các vi sinh vật bám trên lớp vật liệu lọc tạo nên một lớp màng lọc sinh học dẫn đến hiệu quả xử lý BOD gia tăng. Kết quả thí nghiệm cho thấy, cỏ Vettiver có bộ rễ nhiều vài dài cho hiệu quả xử lý BOD cao nhất (91,1%).



Hình 21 (a,b): Khả năng xử lý BOD của các mô hình sau 30h; (c,d): Khả năng xử lý BOD của các mô hình sau 20h; (e,f): Khả năng xử lý BOD của các mô hình sau 10h.

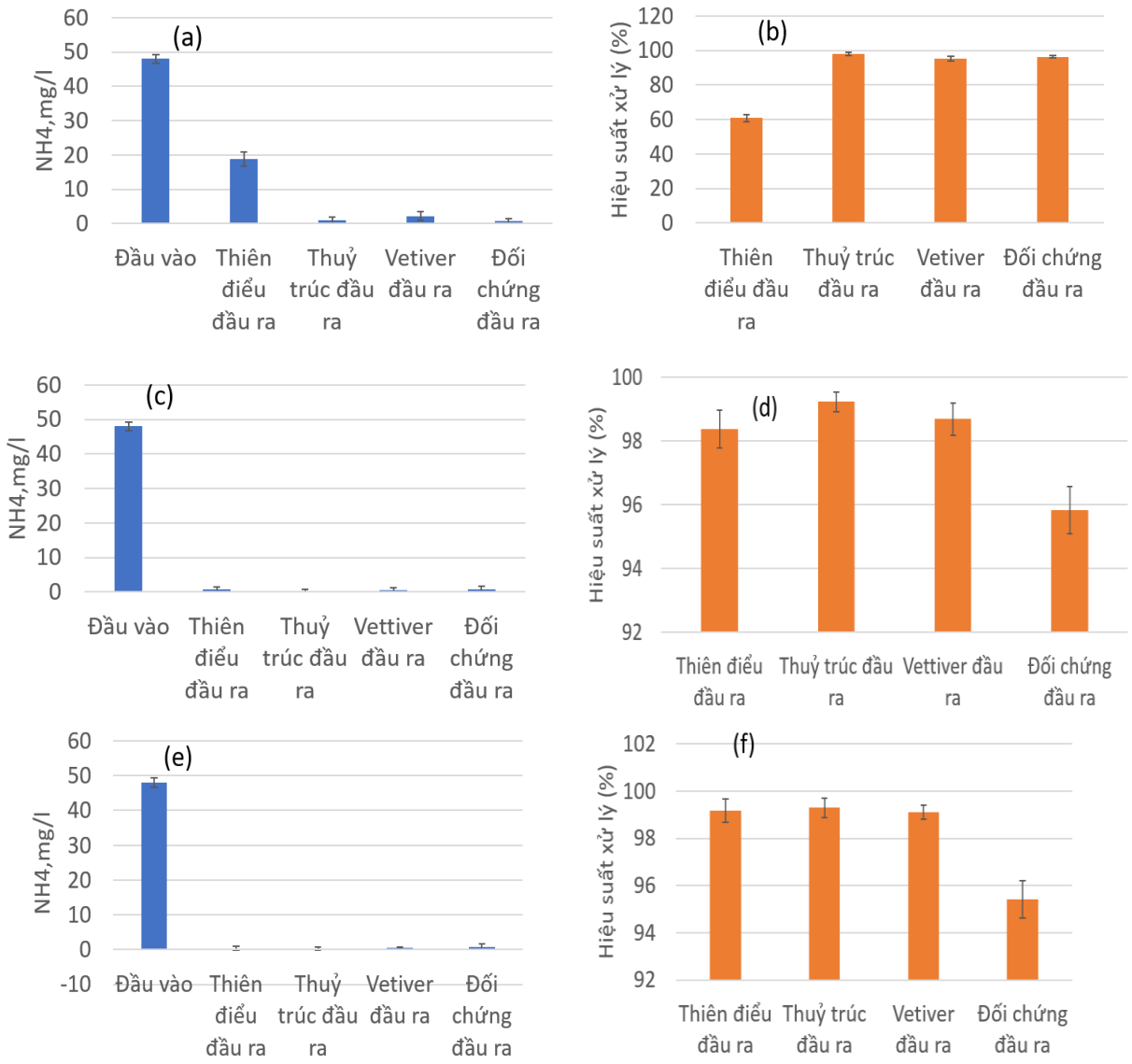
3.2.5. Khả năng xử lý Amoni

Bảng 7: Kết quả phân tích Amoni của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng

Amoni đầu vào	**Thời gian lưu**	**Thiên Điểu mg/L**	**Thủy Trúc mg/L**	**Vettiver mg/L**	**Đối chứng mg/L**
48 mg/L	30h	18.8	1	2.2	1.8
	20h	0.78	0.37	0.62	2
	10h	0.4	0.34	0.43	2.2

Điểm nổi bật của các mô hình bãi lọc trồng cây trong nghiên cứu này là khả năng xử lý Amoni cao vượt trội. Cả 3 mô hình bãi lọc trồng cây đều cho hiệu quả xử lý Amoni trên 95% ở các thời gian lưu khác nhau, ngoại trừ bãi lọc trồng cây thiên điểu chỉ đạt 60,83% ở thời gian lưu 30h. Điều đặc biệt là hiệu quả xử lý Amoni cao nhất của cả ba mô hình đều ở thời gian lưu ngắn (10 giờ), theo đó bãi lọc trồng cây thủy trúc đạt hiệu suất xử lý là 99,29%, bãi lọc trồng cây thiên điểu đạt 99,17% và bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver đạt 99,1%.

Điều này cho thấy tiềm năng sử dụng Wetland để xử lý chất dinh dưỡng trong môi trường nước thải là rất cao và thời gian lưu nước cũng ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy các hợp chất Nitơ trong chu trình N. Các ion nitrate và nitrite trong chu trình Nitơ sẽ được khuếch tán đến các rễ cây sau đó sẽ để dùng làm chất dinh dưỡng nuôi cây.



Hình 22 (a,b): Khả năng xử lý NH_4-N của các mô hình sau 30h; (c,d): Khả năng xử lý NH_4-N của các mô hình sau 20h; (e,f): Khả năng xử lý NH_4-N của các mô hình sau 10h

Với cơ chế lọc và kết hợp với phân hủy nhờ bám trên rễ cây và lớp vật liệu lọc thì hàm lượng nitơ trong nước thải sẻ giảm đi. Đây chính là ưu điểm của hệ thống Wetland với mô hình dòng chảy đứng và tuần hoàn giúp tăng khả năng chuyển hóa NH_4 thành N_2. Ngoài ra, khả năng hấp thụ dinh dưỡng của thực vật cũng làm tăng hiệu quả xử lý loại bỏ nitơ.

3.2.6. Khả năng xử lý photphat

Bảng 8: Kết quả phân tích photphat của nước thải đã qua mô hình bãi lọc trồng cây và mô hình đối chứng

Photphat đầu vào	Thời gian lưu	Thiên Điểu mg/L	Thủy Trúc mg/L	Vettiver mg/L	Đối chứng mg/L
9 mg/L	30h	0.90	0.20	0.70	1.17
	20h	1.30	1.10	5	1.13
	10h	3.91	0.60	2.10	2.90

➢ Kết quả phân tích cho thấy hiệu quả xử lý photphat của 3 mô hình bãi lọc trồng cây đạt tương đối cao. Trong đó, hiệu quả xử lý cao nhất là bãi lọc trồng cây thủy trúc, hiệu quả xử lý tương ứng với thời gian lưu 30h, 20h và 10h là 97,78%, 87% và 93,3%. Tiếp theo sau đó là mô hình bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver với hiệu suất xử lý photphat cao nhất đạt 92,2% ở thời gian lưu 30h. Và sau cùng là mô hình bãi lọc trồng cây thiên điểu với hiệu suất đạt 90% ở thời gian lưu 30h. Ở mô hình đối chứng hiệu suất xử lý đạt giá trị thấp hơn, trong khoảng từ 87 – 90%. Điều này chứng minh rằng khi có thực vật thì hiệu quả xử lý P cao hơn nhờ bộ rễ cây tạo thành lớp màng hút chất dinh dưỡng và bám dính cho vi sinh vật phát triển. Đồng thời hiệu suất xử lý phốt pho phụ thuộc vào thời gian lưu nước trong mô hình, với thời gian lưu nước 20 h cả 3 mô hình bãi lọc trồng cây cho hiệu suất xử lý cao.

➢ **Kết luận về việc lựa chọn mô hình bãi lọc trồng cây tối ưu:**

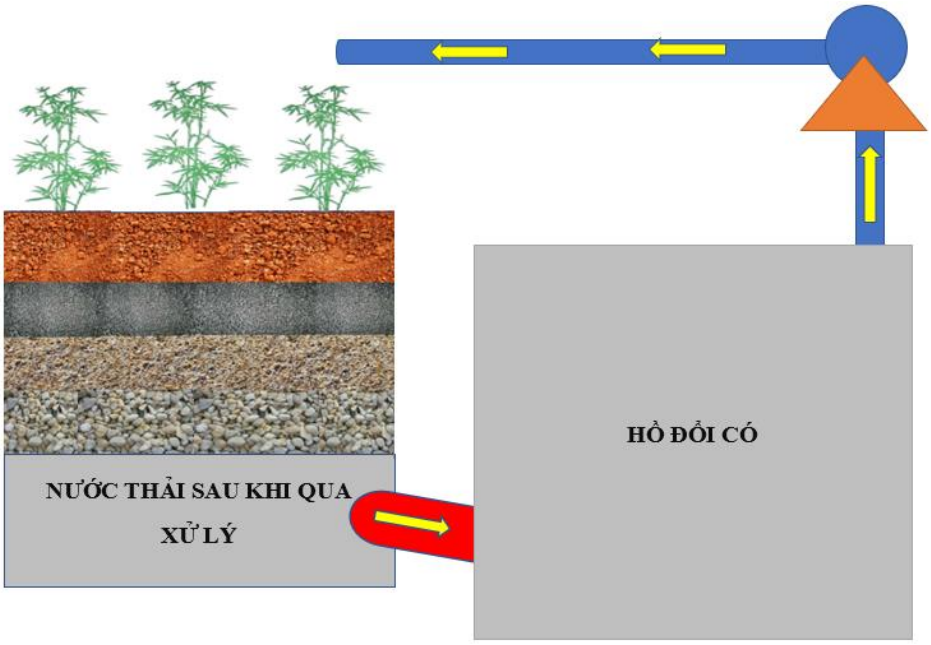
Kết quả xử lý cho thấy hiệu suất xử lý của mô hình bãi lọc trồng cây thiên điểu, cây thủy trúc và cây Vetiver cao hơn mô hình lọc đối chứng (không có cây). Nhóm nghiên cứu lựa chọn mô hình bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver để đề xuất ứng dụng cho xử lý nước thải hồ Đội Có. Bởi vì hiệu suất xử lý của mô hình bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver ở hầu hết các thông số đều cao nhất (trừ $PO_4 - P$), hơn nữa cây cỏ Vetiver có bộ rễ dài và phát triển rất tốt nên sẽ giúp cho hiệu quả xử lý nước thải ổn định. Thời gian lưu nước được chọn là 20 h để đạt hiệu suất xử lý cao và giảm chi phí đầu tư xây dựng mô hình.

Bảng 9: So sánh chất lượng nước đầu ra sau khi qua mô hình bãi lọc trồng cây Vettiver và QCVN 14:2008 (Cột A)

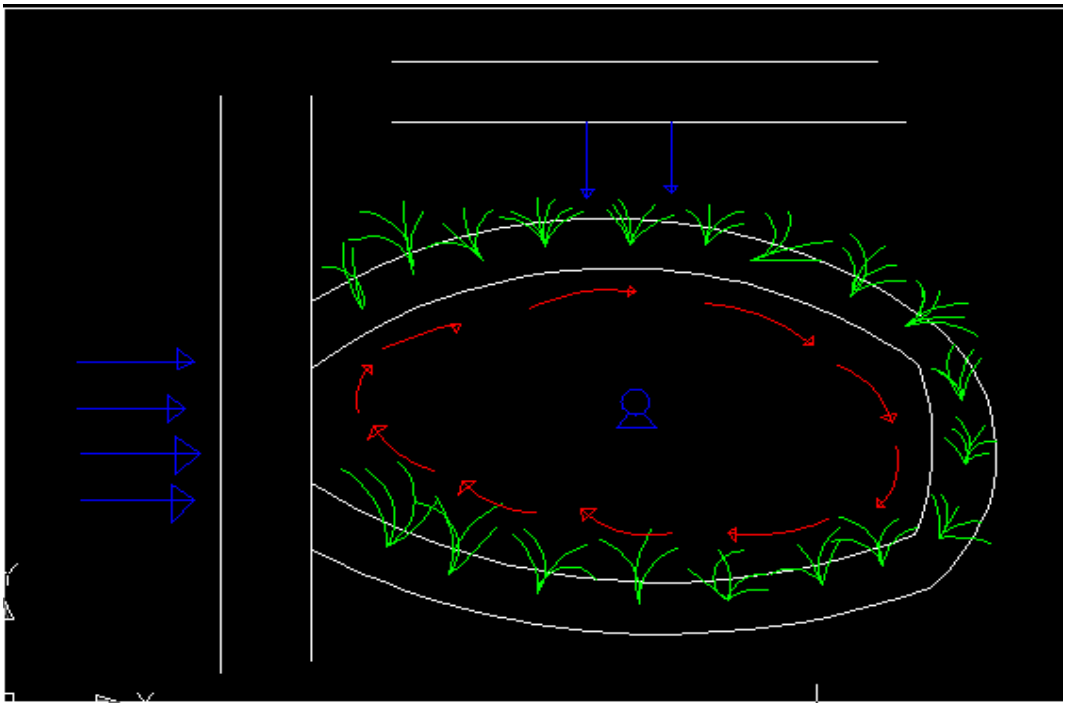
	Chất lượng nước đầu ra sau khi qua mô hình bãi lọc trồng cây Vettiver	QCVN 14:2008(Cột A)
pH	7.4	5-9
COD	32	-
BOD_5	11.5	30
TDS	115	500
NH_4^+-N	0.62	5
PO_4^{3-}-P	0.50	6

3.2.7. Tính toán, thiết kế bãi lọc trồng cây với mô hình tối ưu

➢ **Thiết kế mô hình bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver hướng tới ứng dụng thực tế**



Hình 23: Mô hình thực tế tại Hồ Đội Có



Hình 24: Mô hình đề xuất thiết kế cho xử lý nước thải hồ Đội Có

➢ **Tính toán mô hình bãi lọc thực tế**

Đối với hồ Đội Có, nhóm có đề xuất thiết kế xây dựng công trình ứng dụng bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver để xử lý nước thải sinh hoạt tai hồ.

Diện tích của hồ được tính bằng công thức: $S=\pi.R^2$

Với diện tích của hồ là khoảng 5000 m^2

Bán kính của hồ là: R = 40 m

Vành đai của hồ đề tài dự kiến xây dựng với đường kính 5m, vậy đường kính còn lại của hồ là 75m.

Suy ra diện tích còn lại của hồ là:

$S = \pi.35,5^2 = 4400\ m^2$

Vậy diện tích còn lại để xây dựng vành đai làm bãi lọc trồng cây cho hồ là:

$5000 – 4400= 600\ m^2$

Xây dựng một vành đai bao quanh hồ với bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver. Diện tích của vành đai được thiết kế là 600 m^2.

Theo tài liệu nghiên cứu của Võ Thị Diệu Hiền và cộng sự [4], tốc độ tải trọng thủy lực HLR (Hydraulic loading rate) nằm trong khoảng giá trị từ 247 – 403 m^3/ha.ngày. Đề tài chọn giá trị trung bình HLR = 300 m^3/ha.ngày = 30 L/m^2.ngày. Do vậy, với vành đai 600 m^2 sẽ xử lý được 18000 L nước thải trong một ngày.

Để xử lý nhanh và hiệu quả sử dụng máy bơm tưới trực tiếp nước thải lên trên vành đai, cả nước thải trong hồ và từ các hộ dân xung quanh. Trên vành đai là các cây

thực vật mà nhóm đã được trồng và bên dưới là các lớp vật liệu lọc, bao gồm sỏi, cát, than, và lớp đất để trồng cây. Bên dưới lớp vật liệu chính là khu vực thu gom nước đầu ra qua quá trình xử lý và sẽ được đưa sang một bể chứa để được tuần hoàn xử lý thêm lần nữa. Sau các quá trình xử lý nước cuối cùng sẽ được bơm đưa sang Hồ Xuân Hương.

3.3. Kết luận và kiến nghị

3.3.1. Kết luận

Kết quả nghiên cứu của đề tài đã cho thấy hiệu quả xử lý của các mô hình bãi lọc trồng cây thủy trúc, thiên điểu và cỏ Vetiver đối với nước thải sinh hoạt hồ Đội Có. Cả ba mô hình bãi lọc trồng cây đều phát triển tốt trong môi trường nước thải, đặc biệt là cây cỏ vetiver và cây thủy trúc, tốc độ phát triển tốt hơn cây thiên điểu. Kết quả cho thấy mô hình bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver đạt hiệu quả xử lý cao hơn so với hai mô hình còn lại, cụ thể, hiệu quả xử lý TDS, COD, BOD, NH_4^+-N và PO_4^{3-} P đạt các giá trị cao nhất tương ứng là 44,71%, 87,2%, 84,77%, 99,1% và 92,2%. Bên cạnh đó, đề tài cũng đã tính toán và đề xuất thiết kế mô hình bãi lọc trồng cây cỏ Vetiver cho hồ Đội Có.

3.3.2. Kiến nghị

Vì thời gian thực hiện đề tài ngắn nên nhóm nghiên cứu đề xuất trong tương lai nên có những nghiên cứu sâu hơn để đánh giá thêm những loại thực vật có khả năng xử lý nước thải và đánh giá các thông số còn lại để so sánh với QCVN 14:2008- Quy chuẩn nước thải sinh hoạt.

Ngoài ra, cần có những tính toán và thiết kế mô hình cụ thể hơn để tăng khả năng ứng dụng bãi lọc trồng cây cho xử lý nước thải hồ Đội Có.

Nhóm nghiên cứu đề xuất ưu tiên lựa chọn phương pháp xử lý bằng bãi lọc trồng cây đối các hồ chứa nước thải tại Đà Lạt, vừa hiệu quả vừa thân thiện với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Thiết kế bãi lọc trồng cây dòng chảy ngang xử lý nước thải sinh hoạt – Khóa luận tốt nghiệp –Nguyễn Quốc Pháp – Trường Đại Học Dân Lập Hải Phòng.

[2] Báo Lâm Đồng online, Môi trường: Vấn nạn của hệ thống thoát nước ở Đà Lạt.

[3] Nghiên cứu ứng dụng công nghệ wetland trong xử lý nước thải cao su – Luận văn thạc sĩ – Nguyên Thị Tân Viễn – Trường Đại Học Công Nghệ TP. HCM.

[4] Wastewater treatment and biomass growth of eight plants for shallow bed wetland roofs - Thi-Dieu-Hien Vo, Xuan-Thanh Bui, Dinh-Duc Nguyen, Van-Truc Nguyen, Huu-Hao Ngo, Wenshan Guo, Phuoc-Dan Nguyen, Cong-Nguyen Nguyen, Chitsan Lin, Bioresource Technology, 2018.