

ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ LOẠI BỎ ĐỘC CHẤT Pb^{2+} TRONG NƯỚC CỦA THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ PHÂN BÒ: THỬ NGHIỆM ĐỘC TÍNH TRÊN CÁ RÔ PHI GIỐNG (*O. niloticus*)

**Nguyễn Văn Phương*, Nguyễn Khánh Hoàng,
Võ Thị Tường Vi, Trần Thị Hiền, Đặng Thị Bích Hồng**

Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM

*Email: *nvphccb@gmail.com*

Ngày nhận bài: 11/7/2020; Ngày chấp nhận đăng: 16/11/2020

TÓM TẮT

Kim loại nặng Pb^{2+} trong nước gây độc cho sinh vật đặc biệt với loài cá rô phi (*Oreochromis niloticus*), loài nuôi phổ biến ở vùng Đông Nam Bộ, Việt Nam. Phương pháp hấp phụ bằng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò để loại bỏ độc chất Pb^{2+} trong nước đã được thực hiện. Một loạt các thử nghiệm độc tính cấp đã được tiến hành để xác định LC_{50} (96 giờ) của chì (Pb^{2+}) dao động 0-10,0 mg/L lên cá rô phi (*O. niloticus*) và hiệu quả loại bỏ độc tính Pb^{2+} bằng than sinh học. Kết quả nghiên cứu cho thấy dung lượng hấp phụ Pb^{2+} của than đạt 24 mg/g theo thực nghiệm và đạt tối đa $q_0 = 76,9$ mg/g tính toán theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir, thời gian đạt trạng thái cân bằng 60 phút. Các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, mô hình động học giả bậc 2 phù hợp để giải thích cơ chế hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học. Kết quả thử nghiệm độc chất cho LC_{50} là 1,3 mg/L (96 giờ), ứng dụng than sinh học làm giảm đáng kể tỉ lệ tử vong của cá từ 87% xuống 7% khi bổ sung than với liều 0,16 g/L vào dung dịch Pb^{2+} 5,6 mg/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò để làm giảm độc tính Pb^{2+} trong nước đối với cá rô phi là có cơ sở.

Từ khóa: Than sinh học, kim loại (Pb), độc tính, cá rô phi, *Oreochromis niloticus*.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chì (Pb) và các hợp chất của chúng được sử dụng trong mạ điện, luyện kim, vật liệu xây dựng, sơn và thuốc nhuộm, thiết bị điện tử, nhựa, thuốc thú y, nhiên liệu và che chắn bức xạ, nhiều nhất là trong sản xuất ắc quy chì-kẽm. Pb tác động lên hệ sinh vật và sức khỏe con người đặc biệt là khi tích lũy trong các mô sinh vật và tích lũy khuếch đại qua chuỗi thức ăn [1], các hợp chất chì hữu cơ độc gấp 10-100 lần so với chì vô cơ đối với các loài cá. Hầu hết trầm tích ao, hồ ở Việt Nam đều tích lũy kim loại nặng, trong đó có Pb ở mức đáng quan ngại [2], khi một số yếu tố môi trường (mưa, nhiễm mặn) làm kim loại nặng trong trầm tích hòa tan sẽ tác động đến hệ sinh vật [3]. Chì là một kim loại nặng cực kỳ độc hại làm xáo trộn các quá trình sinh lý khác nhau và có thể gây độc hại ở nồng độ rất thấp [4, 1]. Do đó, cần phải loại bỏ ngay khi vừa phát sinh. Loại bỏ kim loại nặng bằng phương pháp hấp phụ thường được ghi nhận là phương pháp hiệu quả [5]. Than sinh học được làm từ các sản phẩm phụ nông nghiệp thường được coi là chất hấp phụ thân thiện với môi trường và hiệu quả để loại bỏ các ion kim loại nặng ra khỏi dung dịch nước do nguồn nguyên liệu dồi dào, chi phí thấp [6, 7]. Hiện nay, đàn bò thịt của huyện Cù Chi có hơn 26.870 con, lượng phân thải ra ước khoảng 50 tấn/ngày [8], đây sẽ là nguồn nguyên liệu rất có giá trị để điều chế than sinh học. Nghiên cứu trước đó đã cho thấy dung lượng hấp phụ Pb^{2+} của than sinh học được điều chế từ phân bò tăng theo nhiệt

độ nung, cụ thể với than 600 °C có dung lượng hấp phụ cao nhất so với than 300 và 450 °C [9]. Do phân tích hóa học chỉ giúp xác định nồng độ chất gây ô nhiễm nhưng không cung cấp bất kỳ thông tin nào về tác động sinh học gây ra bởi các chất gây ô nhiễm đó, nên để đánh giá đầy đủ tác động môi trường của ô nhiễm như kim loại nặng thì cần thực hiện cả phân tích hóa học và thử nghiệm sinh học [10]. Hơn nữa, các thử nghiệm độc tính sử dụng các sinh vật thủy sinh đóng vai trò quan trọng trong việc đánh giá hiệu quả quá trình loại bỏ chất ô nhiễm và phát triển các đề xuất quản lý, bảo vệ môi trường, đặc biệt là đối với môi trường nuôi trồng thủy sản [11]. Một loạt các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, cá rất nhạy cảm với các chất ô nhiễm kim loại nặng, đặc biệt trong giai đoạn đầu đời, đã được báo cáo trong nghiên cứu của Hernandez *et al.* [12]; các thử nghiệm cấp tính trên cá rô phi (*O.niloticus*) giống (fingerling) là một trong những dạng cá nước ngọt phổ biến đã được sử dụng trong nghiên cứu độc tính [13, 14]. Tuy nhiên, nghiên cứu sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò như vật liệu hấp phụ Pb^{2+} trong nước và đánh giá hiệu quả loại bỏ Pb^{2+} dựa vào nghiên cứu độc tính trên cá rô phi giống vẫn còn thiếu thông tin. Do đó, nghiên cứu đã được thực hiện với mục tiêu đánh giá khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong nước bằng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò dựa trên thử nghiệm độc tính trên cá rô phi giống (*O.niloticus*), loài được nuôi phổ biến ở khu vực Đông Nam Bộ.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp thu mẫu

Mẫu phân bò được lấy trong tháng 12/2018 ở một hộ chăn nuôi bò thuộc huyện Củ Chi, TP.HCM (10°58'17,8"N; 106°34'29,8"E), được làm khô sơ bộ, bóp vụn nhỏ < 5mm và sấy khô trong tủ sấy ở 60 °C trong 24 giờ [15].

2.2. Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm là loại tinh khiết phân tích của Merck bao gồm: KCl, $Pb(NO_3)_2$, NaOH, HNO_3 , NaOH, H_2O_2 . Nồng độ dung dịch lưu trữ là Pb^{2+} 1000 mg/L. Nước sử dụng là nước cất qua lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF của Thermo Scientific - USA. Dụng cụ thí nghiệm được làm sạch trước khi sử dụng bằng cách đổ đầy dung dịch axit nitric 1M trong ít nhất 24 giờ và sau đó xả sạch bằng nước khử khoáng [16].

2.2.1. Bố trí thực nghiệm điều chế than sinh học

Điều chế than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo *et al.* [17] và được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước đó [18]. Tóm lược như sau: phân bò sau xử lý, nung (Nabertherm P330) ở nhiệt độ là 600 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút và lưu giữ trong 2 giờ trong điều kiện yếm khí. Mẫu phân bò sau khi điều chế được nghiền qua rây 1 mm và lưu trữ trong túi PE kín, bảo quản ở 4 °C. Mẫu than sinh học sau đó một phần được sử dụng để xác định pH và hóa học bề mặt của than (pHpzc) theo mô tả của Trần Thị Tú [19], tổng cacbon hữu cơ (TOC) của than theo phương pháp Walkley Black [20], số nhóm H^+ và OH^- theo Cheung *et al.* [21], xác định dung lượng cation trao đổi (CEC) dựa theo TCVN 8568:2010, xác định các thành phần và cấu trúc phân tử trong than bằng quang phổ hồng ngoại FT/IR-4700 type A. Phần còn lại dùng cho thí nghiệm khảo sát cân bằng và khảo sát độc tính.

2.2.2. Bố trí khảo sát cân bằng và động học hấp phụ Pb^{2+} bằng than sinh học

Khảo sát cân bằng hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Xu *et al.* [22] và đã được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước đó [9]. Tóm lược như sau:

Phối trộn 0,25 g than sinh học với 25 mL dung dịch Pb²⁺ có nồng độ dao động từ 0 đến 160 mg Pb²⁺/L. Hỗn hợp sau đó được lắc (GFL 3015 của Đức) ở tốc độ 100 vòng/phút trong 12 giờ (thời gian đủ để sự hấp phụ Pb²⁺ đạt đến trạng thái cân bằng, đã được xác định bằng các thí nghiệm sơ bộ) ở nhiệt độ phòng, pH giữ nguyên không điều chỉnh trong suốt thí nghiệm (dao động trong khoảng 5-6). Sau khi cân bằng, các pha rắn và lỏng được tách ra bằng cách ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 15 phút bằng máy ly tâm (DLAB DM0636) và dung dịch được lọc qua bộ lọc 0,22 µm. Dịch lọc ngay lập tức được axit hóa đến pH < 2 bằng HNO₃ đậm đặc để phân tích Pb bằng ICP-OES. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm [23]. Khảo sát động học hấp phụ được thực hiện như cân bằng nhưng với 25 mL dung dịch KCl 0,01M chứa 120 mg Pb²⁺/L. Định kỳ thời gian rút mẫu ra ly tâm (4000 vòng/phút) trong 15 phút, được lọc và axit hóa đến pH < 2 bằng HNO₃ đậm đặc để phân tích Pb bằng ICP-OES. Các mô hình động học giả bậc 1 và bậc 2 đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm và tính toán hằng số động học [23].

2.3. Thử nghiệm độc tính

2.3.1. Chuẩn bị sinh vật và dung dịch thử nghiệm

Cá rô phi (*O. niloticus*) giống (Fingerling) được mua từ trại cá giống Tư Hải, huyện Củ Chi, cá đã được nuôi 90 ngày từ khi nở. Cá đưa về phòng thí nghiệm nuôi thích nghi 24 giờ trong dung dịch nước được chuẩn bị trước theo điều kiện thực tế tại ao nuôi (Bảng 1) và không cho ăn. Trước khi thử nghiệm chọn các con giống có kích cỡ tổng chiều dài và trọng lượng gần như nhau. Các con được lựa chọn có khối lượng trung bình $3,6 \pm 0,5$ g và chiều dài là $6,5 \pm 0,4$ cm.

Bảng 1. Các thông số hóa lý của nước thí nghiệm

| Thông số | Kết quả |
|--------------------|---------|
| Nhiệt độ nước (°C) | 30,6 |
| pH | 6,6 |
| Oxy hòa tan (mg/L) | 6 |
| Độ cứng (mg/L) | 107 |
| Độ kiềm (mg/L) | 113 |

Các thông số nhiệt độ, pH, DO được xác định hàng ngày, để đảm bảo quá trình thử nghiệm. Trong các thử nghiệm thực nghiệm, cá không được cho ăn để tránh những biến động lớn do chất thải trao đổi chất và làm bẩn các dung dịch thử nghiệm [24].

2.3.2. Thử nghiệm độc tính Pb²⁺ lên cá rô phi

Mô phỏng theo thí nghiệm của Taweel *et al.* [24]. Nồng độ thử nghiệm đối với các thí nghiệm trên cá được chọn dựa trên các nghiên cứu sơ bộ và từ các tài liệu thu thập. 3 lần lặp lại với 10 con cá được phân bổ ngẫu nhiên trong hồ nhựa 2000 mL chứa 1500 mL dung dịch có nồng độ Pb²⁺ là 0,0; 0,1; 0,87; 3,2; 5,6 và 10,0 mg/L. Các thông số pH, DO được kiểm tra hàng ngày. Các trường hợp tử vong được ghi nhận vào 24, 48, 72, 96 giờ khi bắt đầu thí nghiệm, cá chết được loại bỏ ngay lập tức cứ sau mỗi 3 giờ. Đánh giá cá chết dựa vào sự bất động khi đưa thủy tinh chạm nhẹ vào đuôi và mang. Mẫu không bổ sung Pb²⁺ là mẫu đối chứng. Xác định % sống sót theo hàm lượng Pb²⁺ bổ sung và ước tính LC₅₀.

2.3.3. Ảnh hưởng của liều lượng than sinh học bổ sung vào nước ô nhiễm Pb^{2+} lên cá rô phi giống

Mô phỏng theo thí nghiệm của Taweel *et al.* [24], cá rô phi sau khi chuẩn bị được cho vào hũ chứa đã được điều chỉnh độ kiềm, độ cứng. Hàm lượng Pb^{2+} cho nghiên cứu là 5,6 mg Pb^{2+} /L lấy từ kết quả khảo sát độc tính có hàm lượng gây chết 87% sau 96 giờ trong mục 2.3.2 được bổ sung than sinh học nung ở 600 °C có nguồn gốc từ phân bò với các khối lượng 0,02; 0,03; 0,05; 0,07; 0,11 và 0,16 g/L. Dung dịch được khuấy trộn 60 phút trước khi cho cá vào (thời gian đủ cho cân bằng theo kết quả thí nghiệm động học, mục 3.2). Ba lần lặp lại với 10 con cá được phân bổ ngẫu nhiên trong hũ nhựa 2000 mL chứa 1500 mL dung dịch thích hợp [24]. Các trường hợp tử vong được ghi nhận vào 24, 48, 72, 96 giờ khi bắt đầu thí nghiệm, cá chết được loại bỏ ngay lập tức. Xác định % sống sót theo lượng than sinh học bổ sung.

2.4. Phân tích dữ liệu thí nghiệm

2.4.1. Tính toán kết quả

Tính toán hiệu suất thu hồi than:

$$\% \text{ hiệu suất thu hồi} = \frac{\text{khối lượng sau điều chế}}{\text{Khối lượng mẫu khô}} * 100 \quad (1)$$

Tính toán pH_{pzc} của than:

$$\Delta pH = (pH_f - pH_i) \quad (2)$$

Trong đó, pH_i và pH_f là giá trị đo pH ban đầu và sau khi cho than vào dung dịch muối KCl 0,01 M.

Vẽ ΔpH theo giá trị pH ban đầu, pH_{pzc} là điểm mà đường cong ΔpH cắt ngang trục hoành pH [19].

Tính toán cân bằng hấp phụ:

Dung lượng hấp phụ (mg/g):

$$q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Trong đó:

C_0 (mg/L): nồng độ ban đầu của Pb^{2+}

C_i (mg/L): nồng độ Pb^{2+} trong dung dịch tại thời điểm cân bằng

V (L): thể tích dung dịch ion Pb^{2+}

m (g): khối lượng của than sinh học

q_i (mg/g): dung lượng hấp phụ Pb^{2+} tại thời điểm cân bằng.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_i} + \frac{1}{q_0} \quad (4)$$

Với K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) và q_0 (dung lượng hấp phụ tối đa, mg/g).

Vẽ $1/q$ theo $1/C$, qua đó có thể xác định q_0 .

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich:

$$q = y/m = K_F \cdot C^{1/n_F}$$

Hay:

$$\text{Log} q_i = \frac{1}{n_F} \text{log} C_i + \text{log} K_F \quad (5)$$

Trong đó: K_F và $1/n_F$ là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich. Vẽ $\log q$ theo $\log C$ để xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Tính toán động học hấp phụ:

Để nghiên cứu cơ chế hấp phụ, mô hình động học bậc 1, mô hình động học bậc 2 đã được sử dụng để phân tích và mô hình hóa các dữ liệu hấp phụ động học.

Phương trình giả bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 t \quad (6)$$

Hay $\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (7)$

Vẽ $\ln(q_e - q_t)$ theo t

Phương trình giả bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{t} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (8)$$

Vẽ $1/q_t$ theo $1/t$

q_e dung lượng hấp phụ Pb²⁺ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t dung lượng hấp phụ Pb²⁺ tại thời điểm t (mg/g)

k_1 (1/giờ) và k_2 , (g/(mg.giờ)) là hằng số vận tốc giả bậc 1, bậc 2

t (giờ): thời gian hấp phụ.

Tính LC_{50} :

LC_{50} được tính dựa theo phân tích probit [25] và phần mềm Data Analysis trong Excel. Một điều kiện tiên quyết quan trọng đối với thử nghiệm là thử nghiệm đối chứng phải có dưới 20% cá thể thử nghiệm chết. Trong thí nghiệm này, 3 lần lặp lại được thực hiện cho từng điều kiện [26].

2.4.2. Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Excel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần. SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương sai, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa các thí nghiệm với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test *post hoc* khi $Sig > 0,05$ hoặc Tamhane khi $Sig < 0,05$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát hiệu suất thu hồi, TOC, pH, pH_{pzc}, số nhóm chức axit (H⁺), bazơ (OH⁻) của than sinh học

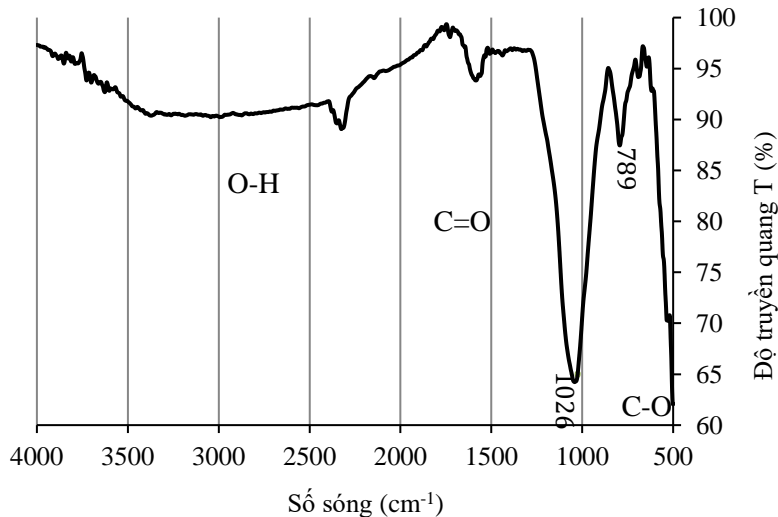
Kết quả nghiên cứu (Bảng 2) cho thấy than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở nhiệt độ 600 °C có một số đặc điểm: Hiệu suất thu hồi là 49,4%, thấp hơn so với nghiên cứu của Guo *et al.* là 67,0% [17], có thể do nhiệt độ nung cao hơn 600 so với 400 °C, một số chất hữu cơ tiếp tục bay hơi; TOC là 16,6%, thấp hơn so với than sinh học có nguồn gốc từ phân bò trong nghiên cứu của Gunamantha & Widana là 27,3% [27], điều này có thể do nhiệt độ nung than trong nghiên cứu của Gunamantha & Widana không kiểm soát nhiệt độ mà chỉ dựa vào màu khói thoát ra; giá trị pH là 9,4, kết quả nghiên cứu tương tự như trong nghiên cứu của Zhang *et al.* khi thực hiện nung phân bò ở Tây Tạng [28]; giá trị pH_{pzc} là 9,1 (Bảng 2) cho thấy

pHpzc của than có tính kiềm, các nhóm bazơ chiếm ưu thế trên bề mặt than sinh học. pHpzc đóng một vai trò quan trọng trong việc lựa chọn giá trị pH tối ưu cho các nghiên cứu hấp phụ và làm sáng tỏ các cơ chế hấp phụ. Khi giá trị pH của dung dịch < pHpzc, điện tích bề mặt của than sinh học là dương do sự proton hóa của các nhóm axit [29] và sự hấp phụ kim loại dễ dàng và ngược lại, quá trình bất lợi khi pH tăng tiệm cận hay vượt pHpzc nhưng quá trình kết tủa hóa học có thể xảy ra; số nhóm chức axit (H^+) là 3,75 mmol H^+ /g, số nhóm chức OH^- là 12,39 mmol OH^- /g, và CEC là 188 mmol/kg.

Bảng 2. Khảo sát một số đặc tính của than sinh học

| | Hiệu suất thu hồi (%) | TOC (%) | pH | pHpzc | mmol H^+ /g | mmol OH^- /g | CEC mmol/kg |
|---------|-----------------------|---------|-----|-------|---------------|----------------|-------------|
| Kết quả | 49,4 | 16,6 | 9,4 | 9,1 | 3,75 | 12,39 | 188 |
| SD | 0,1 | 1,8 | 0,2 | 0,1 | 0,24 | 0,08 | 12 |

Theo kết quả phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại FT/IR-4700 type A (Hình 1), dãy đặc trưng mũi 3500-3000 cm^{-1} của than cho thấy sự hiện diện của nhóm $-OH$. Dãy mũi ở 1160-1020 cm^{-1} có thể được quy cho rung động uốn cong của liên kết $C-O$ của polysacarit hoặc cacbonat (CO_3^{2-}), Hình 1, phù hợp với kết luận của các nghiên cứu trước cho rằng than sinh học được sản xuất ở nhiệt độ cao được đặc trưng bởi carbon bền hơn và có độ ổn định cao hơn với đặc tính vòng thơm tăng [30].

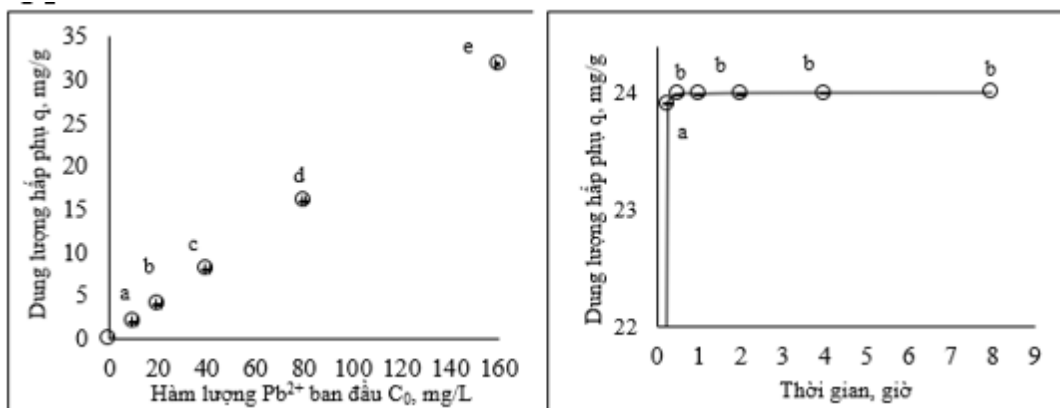


Hình 1. Phổ FTIR của than 600 °C (tương ứng ở 600 °C)

3.2. Khảo sát cân bằng và động học hấp phụ Pb^{2+} trong nước bằng than sinh học

Theo kết quả nghiên cứu (Bảng 3 và Hình 2), quá trình hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học được điều chế ở 600 °C khi nồng độ ban đầu C_0 thay đổi trong khoảng 0,00-160 mg/L cho kết quả dung lượng hấp phụ dao động từ 0 lên 31,9 mg/g. Sự hấp phụ Pb^{2+} (Hình 2) đã cho thấy rõ ràng khả năng hấp phụ (hấp phụ tối đa, mg/g) của than chưa đạt được trạng thái bão hòa trong các điều kiện thí nghiệm. Tuy nhiên, thí nghiệm ràng buộc pH cho gần giống thực tế (5-6) nên không thể tăng nồng độ ion Pb ban đầu do dung dịch Pb^{2+} bị thủy phân, nhưng kết quả tính toán theo mô hình vẫn được tiếp tục, tương tự như trong nghiên cứu của Lu *et al.*, [31]. Kết quả tính toán cho thấy mô hình trong nghiên cứu phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir

($R^2 = 0,98$) & Freundlich ($R^2 = 0,95$), dung lượng hấp phụ tối đa của Pb^{2+} lên than sinh học $q_0 = 76,9$ mg/g.



Khảo sát cân bằng hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học

Khảo sát động học hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học (Hàm lượng 120 mg Pb^{2+} /L)

Hình 2. Khảo sát cân bằng và động học quá trình hấp phụ than sinh học (a,b,c,d,e: các ký tự khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

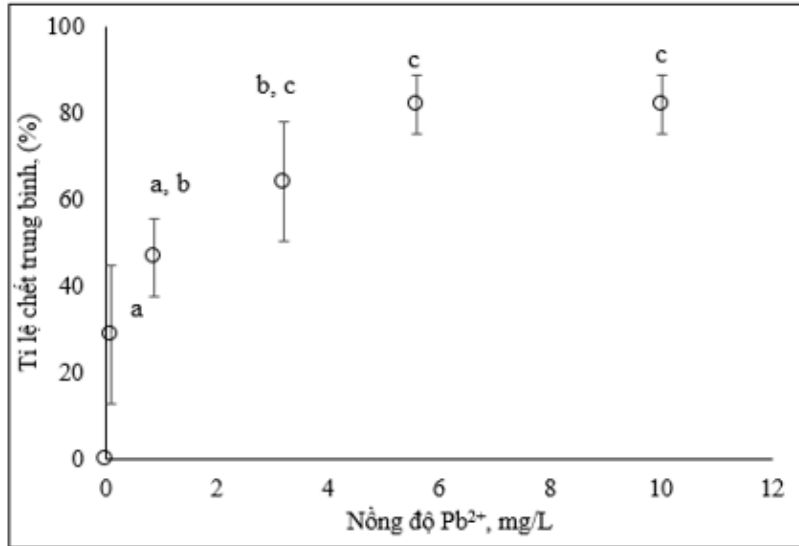
Kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Kołodynska *et al.* có q_0 dao động 76,1-88,2 mg/g cũng trên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò [32]. Hằng số n của đường đẳng nhiệt Freundlich đã chỉ ra mức độ dễ hấp phụ vì $n > 1$ ($n = 1,7$) [33], điều này cho thấy điều kiện hấp phụ phù hợp. Pb^{2+} sẽ kết hợp với các thành phần khoáng chất trong than sinh học, như CO_3^{2-} và OH^- tạo thành các chất không tan trong nước [34], phù hợp với giải thích trong báo cáo của Han *et al.*, cho rằng nhiều nghiên cứu đã chứng minh khả năng hấp phụ Pb^{2+} cao của than sinh học, bao gồm trao đổi ion, tạo phức với các nhóm chức có chứa oxy, kết tủa với các thành phần vô cơ [35].

Bảng 3. Kết quả tính toán các thông số cân bằng và động học hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học

| Mô hình cân bằng | Các thông số | | R^2 |
|--------------------|---------------------|----------------------------|-------|
| Mô hình Langmuir | q_0 (mg/g) = 76,9 | $K_L = 8,1$ L/mg | 0,98 |
| Mô hình Freundlich | $n_F = 1,71$ | $K_F = 1,7$ | 0,95 |
| Mô hình động học | q_e , mg/g | Hằng số động học | R^2 |
| Giả bậc 1 | 0,02 | k_1 (1/giờ) = 0,83 | 0,67 |
| Giả bậc 2 | 23,98 | k_2 (g/(mg.giờ)) = 43,47 | 0,87 |

Kết quả thực nghiệm về động học quá trình hấp phụ của Pb^{2+} lên than sinh học tại các thời điểm khác nhau cho thấy sự hấp phụ Pb^{2+} tăng nhanh trong 15 phút đầu, sau đó chậm dần và sau 60 phút gần như đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ ($q = 24,0$ mg/g). Kết quả chỉ ra mô hình giả bậc 2 phù hợp để giải thích động học hấp phụ của Pb^{2+} lên than sinh học được điều chế ở 600 °C với R^2 là 0,87 so với 0,67 của mô hình giả bậc 1 và q_e tính toán theo mô hình giả bậc 1 là 0,02 mg/g, so với thực nghiệm là 24 mg/g khác rất xa nên một lần nữa khẳng định mô hình giả bậc 1 không phù hợp để giải thích động học hấp phụ của Pb^{2+} lên than sinh học trong nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng ứng dụng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở 600 °C để loại bỏ Pb^{2+} trong nước là có cơ sở do dung lượng

hấp phụ cao 24,0 mg/g theo thực nghiệm và 76,9 mg/g theo tính toán của mô hình Langmuir với thời gian đạt trạng thái cân bằng ngắn (60 phút).



Hình 3. Biểu diễn tỷ lệ chết của cá theo nồng độ Pb²⁺ (mg/L)
(^{a,b,c}: các ký tự cho thấy sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

Kết quả phân tích mối tương quan các giá trị trung bình của dung lượng hấp phụ Pb²⁺ lên than theo thời gian trên SPSS 20 cho thấy, ở thời gian 15 và 30 phút là khác biệt có ý nghĩa thống kê, sau đó, từ 30 phút về sau thì giá trị dung lượng hấp phụ Pb²⁺ trung bình sai khác không có ý nghĩa thống kê. Kết quả phân tích khẳng định khoảng thời gian 60 phút quá trình hấp phụ đạt trạng thái bão hòa (Hình 2).

3.3. Kết quả thử nghiệm độc tính

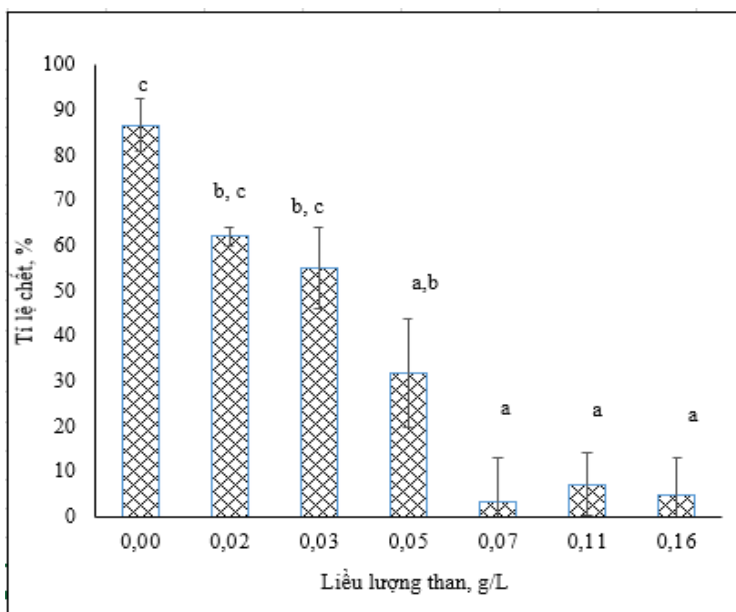
3.3.1. Thử nghiệm độc tính Pb²⁺ lên cá rô phi giống

Kết quả thử nghiệm cho thấy, khi nồng độ Pb²⁺ dao động 0-10,0 mg/L thì tỷ lệ tử vong của cá rô phi giống tăng đến 82% (Hình 3). Kết quả phân tích mối tương quan các giá trị trung bình đối với tỷ lệ chết của cá rô phi theo nồng độ chì trên SPSS 20 cho thấy các giá trị nồng độ của Pb²⁺ ở 0 và 3,2 mg/L có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê. Từ 3,2-10,0 mg/L khác biệt không có ý nghĩa thống kê (Hình 3).

Bảng 4. Tính toán 96 giờ - LC₅₀ bằng phương pháp probit

| Các thông số tính toán theo probit | |
|---|------------------------|
| Phương trình | $y = 28,339x + 54,002$ |
| R ² | 0,9507 |
| 96 giờ - LC ₅₀ , mgPb ²⁺ /L | 1,3 |
| Khoảng dao động, mgPb ²⁺ /L | 1,2 – 1,8 |

Bảng 4 cho thấy kết quả LC₅₀ sau 96 giờ là 1,3 mgPb²⁺/L dao động trong khoảng 1,2-1,8 mgPb²⁺/L, kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Taweel *et al.* với cá rô phi (*O.niloticus*) cho kết quả là 1,5 mg/L [24].



Hình 4. Tỷ lệ chết của cá theo lượng than bổ sung trong nước chứa $5,6 \text{ mgPb}^{2+}/\text{L}$ (*a, b, c*: các ký tự khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

3.3.2. Ảnh hưởng của liều lượng than sinh học bổ sung vào nước ô nhiễm Pb^{2+} lên cá rô phi giống

Kết quả thực nghiệm ứng dụng than sinh học kết hợp Pb^{2+} lên cá rô phi giống (Hình 4) cho thấy, khi nồng độ Pb^{2+} là $5,6 \text{ mg/L}$ thì tỷ lệ cá chết là 87% sau 96 giờ khi không bổ sung than sinh học; tỷ lệ chết của cá giảm mạnh từ 87% về 7% tương ứng với lượng than dùng trong quá trình thí nghiệm dao động 0-0,16 g/L. Kết quả được lý giải do Pb^{2+} tự do trong môi trường nước giảm khi bổ sung than sinh học thông qua quá trình hấp phụ của than sinh học. Kết quả phân tích mối tương quan các giá trị trung bình của tỷ lệ chết của cá rô phi theo lượng than bổ sung vào nước chứa $5,6 \text{ mgPb}^{2+}/\text{L}$ trên SPSS 20 cho thấy, lượng than bổ sung 0,07; 0,11; 0,16 g/L có tỷ lệ cá chết nhỏ hơn 10% với sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê. Trong khi giá trị than bổ sung 0,07 và 0,03 g/L là khác biệt có ý nghĩa thống kê (Hình 4). Kết quả đó cho thấy, lượng than cần dùng để đảm bảo cá chết dưới 10% nên được lựa chọn trong khoảng 0,07-0,16 g/L.

4. KẾT LUẬN

Đánh giá hiệu quả khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong nước bằng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở 600°C dựa vào thử nghiệm độc tính trên cá rô phi đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy thành phần tính chất than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở 600°C cho hiệu suất thu hồi, TOC, pH, pH_{pzc}, số nhóm chức H^+ , OH^- lần lượt là 49,4%; 16,6%; 9,4; 9,1; 3,75 mmol/L; 12,39 mmol/L. Cân bằng hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học được điều chế ở 600°C tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,98$) và Freundlich ($R^2 = 0,95$), kết quả tính toán theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho $q_0 = 76,9 \text{ mg/g}$, $K_L = 8,1 \text{ L/mg}$, $K_F = 1,7$ và $n_F = 1,71$. Khảo sát dung lượng hấp phụ theo thời gian cho thấy tăng nhanh trong 15 phút đầu và bão hòa sau 60 phút. Động học hấp phụ tuân theo mô hình động học giả bậc 2, kết quả tính toán hằng số $k_2 = 43,47 \text{ (g/(mg/giờ))}$. Kết quả thử nghiệm độc tính Pb^{2+} lên cá rô phi (*O.niloticus*) cho LC_{50} theo phương pháp probit là $1,3 \text{ mg/L}$. Khi sử dụng than sinh học làm giảm độc tính giúp tỷ lệ tử vong của cá giảm mạnh và đạt hiệu quả cao nhất khi liều lượng than sử dụng 0,07-0,16 g/L than sinh học khi nước có hàm lượng Pb^{2+} là $5,6 \text{ mg/L}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ning-jing H., Peng H., Hui Z., Ai-mei Z., Ji-hua L., Jun Z - Anthropogenic Pb input into Bohai Bay, China: Evidence from stable Pb isotopic compositions in sediments, *Continental Shelf Research* **109** (2015) 188-197.
2. Hoàng Thị Thanh Thủy, Từ Thị Cẩm Loan, Nguyễn Như Hà Vy - Nghiên cứu địa hóa môi trường một số kim loại nặng trong trầm tích sông rạch Tp. Hồ Chí Minh, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ* **10** (1) (2007) 47-54.
3. Palheiros B., Duarte A.C., Oliveira J.P., Hall A. -The influence of pH, ionic strength and chloride concentration of the adsorption of cadmium by a sediment, *Wat. Sci.Technol* **21** (1989) 1873-1876.
4. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N - Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip Toxicol.* **7** (2) (2014) 60-72.
5. Al-Senani G.M., Al-Fawzan F.F. - Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs, *The Egyptian Journal of Aquatic Research* **44** (3) (2018) 187-194.
6. Wu W., Li J., Niazi N.K., Müller K. - Influence of pyrolysis temperature on lead immobilization by chemically modified coconut fiber-derived biochars in aqueous environments, *Environ Sci Pollut Res Int* **23** (22) (2016) 22890-22896.
7. Ning-jing H., Peng H., Hui, Z., Ai-mei Z., Ji-hua L., Jun Z., Lian-hua H. - Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar, *Water Research* **46** (2012) 854-862.
8. Võ Phương - Huyện Củ Chi TP. Hồ Chí Minh: Chuyển hướng nuôi bò thịt lai giống ngoại, *Báo điện tử Khoa học phổ thông* (2019), truy cập tại: <http://www.khoahocphothong.com.vn/huyen-cu-chi-tp-ho-chi-minh-chuyen-huong-nuoi-bo-thit-lai-giong-ngoai-53593.html>.
9. Nguyễn Văn Phương, Lê Thị Thùy Trang, Nguyễn Thị Cẩm Nhung, Nguyễn Thanh Lam, Lâm Thị Mỹ Ngọc - Đánh giá khả năng hấp phụ Pb²⁺ trong nước của than sinh học có nguồn gốc từ phân bò, *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm* **20** (1) (2020) 76-86.
10. Fu J., Hu X., Tao X., Yu H., Zhang X. - Risk and toxicity assessments of heavy metals in sediments and fishes from the Yangtze River and Taihu Lake, China, *Chemosphere* **93** (9) (2013) 1887-1895.
11. Dung L. Q., Cuong N. M., Huyen N. T., Cu N. D - Acute toxicity test to determine the effects of copper, zinc and cyanide on cobia (*Rachycentron canadum*) resources in north Vietnam, *Australasian Journal of Ecotoxicology* **11** (2005) 163-166.
12. Hernandez P. P., Undurraga C., Gallardo V. E., Mackenzie N., Allende M. L., Reyes A. E - Sublethal concentrations of waterborne copper induce cellular stress and cell death in zebrafish embryos and larvae, *Biological Research* **44** (1) (2011) 7-15.
13. Alkobaby A. I., El-Wahed R. K.A. - The acute toxicity of copper to Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fingerlings and its effects on gill and liver histology, *Aquaculture Research & Development* **8** (1) (2017) 1-6.
14. Gunal C., Köksal G. - The acute toxicity of ammonia on tilapia (*Oreochromis niloticus* L.) larvae and fingerling, *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* **29** (2) (2005) 339-344.

15. Kiran Y. K., Barkat A., Xiao-qiang C., Ying F., Feng-shan P., Lin T., Yang X. - Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil, *Journal of Integrative Agriculture* **16** (3) (2017) 725-734.
16. CEN/TS 14429 - Characterization of waste - Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition (2015).
17. Guo Y., Tang H., Li G., Xie D. - Effects of cow dung biochar amendment on adsorption and leaching of nutrient from an acid yellow soil irrigated with biogas slurry, *Water, Air & Soil Pollution* **225** (2014) 1-13.
18. Nguyễn Văn Phương, Nguyễn Thị Cẩm Nhung, Lâm Thị Mỹ Ngọc - Cân bằng và động học hấp phụ của đồng lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò, *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm* **18** (2) (2019) 78-88.
19. Trần Thị Tú - Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu, *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế* **120** (6) (2016) 233-247.
20. TCVN 8941:2011 - Chất lượng đất - Xác định cacbon hữu cơ tổng số - Phương pháp Walkley Black.
21. Cheung W.H., Lau S.S.Y., Leung S.Y., Ip A.W.M., McKay G. - Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **20** (3) (2012) 515-523.
22. Xu X., Cao X., Zhao L., Wang H - Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar, *Environmental Science and Pollution Research* **20** (2013) 358-368.
23. Nguyễn Văn Sức - Hóa kỹ thuật môi trường, NXB Đại học Quốc gia TP.HCM (2014).
24. Taweel A., Shuhaimi-Othman M., Ahmad A. K. - *In vivo* acute toxicity tests of some heavy metals to tilapia fish (*Oreochromis niloticus*), *Journal of Biological Sciences* **13** (5) (2013) 365-371.
25. Finney D.J. - Probit analysis, 3rd edition, Cambridge University Press, Cambridge (1971).
26. Gamain P., Cachot J., Gonzalez P., Morin B. - Combined effects of pollutants and salinity on embryo-larval development of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, *Marine Environmental Research* **113** (2016) 31-38.
27. Gunamantha I. M., Widana G. A.B. - Characterization the potential of biochar from cow and pig manure for geoecology application, In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **131** (2018).
28. Zhang J., Huang B., Chen L., Li Y., , Li W., Luo Z. - Characteristics of biochar produced from yak manure at different pyrolysis temperatures and its effects on the yield and growth of highland barley, *Chemical Speciation and Bioavailability* **30** (1) (2018) 57-67.
29. Hai Nguyen Chan, You S.J., Chao H.P. - Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar, *Waste Management & Research* **34** (2) (2016) 129-138.
30. Singh B., Arbestain M. C., Lehmann J. - *Biochar: A guide to analytical methods*. CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC (2017).
31. Lu X.Q., Bibby R.L., Ford R.B., Webster-Brown J.G - Creating metal-spiked bed sediments: A case study from Orewa estuary, New Zealand, *Environmental Toxicology and Chemistry* **27** (10) (2008) 2088-2096.

32. Kołodynska D., Wnetrzak R., Leahy JJ., Hayes M.H.B., Kwapinski W., Hubicki Z. - Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chemical Engineering Journal* **197** (2012) 295-305.
33. Khalil A., Sergeevich N., Borisova V. - Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption, *Adsorption Science & Technology* **36** (5-6) (2018) 1294-1309.
34. Chen Z.L., Zhang J.Q., Huang L., Yuan Z.H., Li Z.J., Liu M.C. - Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature, *Journal of Integrative Agriculture* **18** (1) (2019) 201-210.
35. Han L., Qian L., Hu Q., Liu R. - Lead adsorption by biochar under the elevated competition of cadmium and aluminum, *Scientific Reports* **7** (1) (2017) 1-11.

ABSTRACTS

EVALUATE Pb²⁺ TOXIN REMOVAL EFFICIENCY IN WATER OF COW DUNG DERIVED BIOCHAR: TOXICITY TEST ON FISH (*O. niloticus*)

Nguyen Van Phuong*, Nguyen Khanh Hoang, Vo Thi Tuong Vi,
Tran Thi Hien, Dang Thi Bich Hong
Industrial University of Ho Chi Minh City
*Email: nvphccb@gmail.com

Heavy metal Pb²⁺ in water is toxic to organisms, especially, *O. niloticus*, a common species in the Southeast region of Vietnam. The adsorption method by cow dung derived biochar were used to remove Pb²⁺ toxin in water has been implemented. A series of acute toxicity tests were conducted to determine the LC₅₀ (96 hours) of lead (Pb²⁺) that ranged from 0 to 10.0 mg/L on *O. niloticus* fingerling and to evaluate Pb²⁺ treatment efficiency of biochar. The research results showed that the maximum adsorption capacity of Pb²⁺ of biochar, q_m = 76.9 mg/g, time to reach equilibrium state of 60 minutes. The isothermal models of Langmuir and Freundlich, second-order pseudo kinetic models are suitable to explain the mechanism of Pb²⁺ adsorption onto biochar. Toxic test result for LC₅₀ is 1.3 mg/L (96 hours). The application of biochar has significantly reduced the mortality of fish from 87% to 7% when adding biochar to Pb²⁺ 5.6 mg/L solution with dose range 0.07-0.16 g/L. Research results show that it is possible to use biochar derived from cow manure to reduce the toxicity of Pb²⁺ in water to *O. niloticus*.

Keywords: Biochar, heavy metal Pb, toxicity, *O. niloticus*.