

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CIPROFLOXACIN TRONG NƯỚC BẰNG THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ RONG BIỂN ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ THÔNG QUA QUÁ TRÌNH CÁC-BON HÓA THỦY NHIỆT VÀ HOẠT HÓA $ZnCl_2$

TRƯƠNG QUỐC MINH¹, NGUYỄN MINH KỲ², HOÀNG TUẤN DŨNG³, ĐẶNG KIM CHI⁴

¹Trường Đại học Thủ Dầu Một

²Trường Đại học Nông Lâm TP. Hồ Chí Minh

³Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

⁴Hội Bảo vệ Thiên nhiên và Môi trường Việt Nam

Tóm tắt:

Ciprofloxacin (CIP) là một loại kháng sinh fluoroquinolone thế hệ thứ ba đã được phát hiện nhiều lần trong phân gia súc, đất và nước... Dư lượng CIP đi vào cơ thể con người thông qua chuỗi thức ăn và sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm. Do vậy, việc loại bỏ CIP khỏi nguồn nước luôn được xem là quan trọng và cấp thiết. Mục đích nghiên cứu nhằm tổng hợp than sinh học có nguồn gốc từ rong biển bằng phương pháp các-bon hóa thủy nhiệt kết hợp hoạt hóa hóa học $ZnCl_2$ (CHTN- $ZnCl_2$) để hấp phụ loại bỏ CIP trong nước. Kết quả bề mặt than sinh học đã hoạt hóa xuất hiện đa dạng các nhóm chức bề mặt. Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành bằng cách sử dụng 2 mg CHTN- $ZnCl_2$ trong 40 mL dung dịch gốc chứa 6 nồng độ CIP (5-30 $mg \cdot L^{-1}$) trong ống ly tâm 50 mL. Thông qua các thí nghiệm đẳng nhiệt và động học hấp phụ, vật liệu cho khả năng loại bỏ CIP vượt trội (384,6 $mg \cdot g^{-1}$). Nhìn chung, tầm quan trọng của than sinh học từ rong biển đã chứng tỏ là chất hấp phụ mới và hiệu quả trong việc loại bỏ chất ô nhiễm.

Từ khóa: Than sinh học, rong biển, hấp phụ, các-bon hóa thủy nhiệt, $ZnCl_2$, Ciprofloxacin (CIP).

Ngày nhận bài: 2/1/2024; Ngày sửa chữa: 5/2/2024; Ngày duyệt đăng: 12/3/2024

Assessment of ciprofloxacin adsorption capacity in water using seaweed-derived biochar prepared via hydrothermal carbonization and $ZnCl_2$ activation

Abstract:

Ciprofloxacin (CIP) is a third-generation fluoroquinolone antibiotic that has been repeatedly detected in livestock manure, soil and water... CIP residues enter the human body through the food chain and the use of contaminated water sources. Thus, removing CIP from water sources is always considered important and urgent. This study aims to synthesize biochar named CHTN- $ZnCl_2$ derived from seaweed through hydrothermal carbonization coupling with $ZnCl_2$ chemical activation to remove CIP from water. The results showed that the activated biochar surface has a variety of surface functional groups. Batch adsorption experiments were conducted using 2 mg of CHTN- $ZnCl_2$ in a 40 mL stock solution containing six different CIP concentrations (5 - 30 $mg \cdot L^{-1}$) in 50 mL centrifuge tubes. Through isothermal and adsorption kinetic experiments, the material revealed outstanding CIP removal capacity (384.6 $mg \cdot g^{-1}$). Overall, seaweed biochars' importance has demonstrated a novel and effective adsorbent for pollutant removal.

Keywords: Biochar, seaweed, adsorption, hydrothermal carbonization, $ZnCl_2$, Ciprofloxacin (CIP).

JEL Classifications: Q54, Q53, Q57.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Với sự phát triển của công nghệ y tế, kháng sinh ngày càng được sử dụng rộng rãi để cải thiện mức độ chăm sóc sức khỏe và phát triển chăn nuôi gia súc, gia cầm. Tuy nhiên, do những ảnh hưởng bất lợi tiềm ẩn của dư lượng kháng sinh, chúng đã gây ra các vấn đề nghiêm trọng về sức khỏe và môi trường bao gồm sự phá vỡ hệ thống miễn dịch của con người, tác động đến cấu trúc quần xã thủy sinh, hình thành và nhân

giống các gen kháng kháng sinh [1, 2]. Ciprofloxacin (CIP), một loại kháng sinh fluoroquinolone thế hệ thứ ba, đã được phát hiện nhiều lần trong phân gia súc, đất và nước như một trong những chất kháng khuẩn phổ biến nhất vì tính ổn định và tác dụng chống vi sinh vật gây bệnh hiệu quả [3]. Dư lượng CIP đi vào cơ thể con người thông qua chuỗi thức ăn và sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm. Do vậy, việc loại bỏ CIP khỏi nguồn nước luôn được xem là quan trọng và cấp thiết.



Nhiều công nghệ hấp phụ [4], lọc màng [5], quá trình oxy hóa nâng cao [6] và phân hủy sinh học [7] đã được phát triển để loại bỏ CIP khỏi nước. Trong đó, hấp phụ được xem là một công nghệ đầy hứa hẹn do có nhiều ưu điểm như hiệu quả cao, chi phí thấp và đơn giản. Trong số tất cả các loại chất hấp phụ, than sinh học được đặc trưng bởi diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp phát triển và nguyên liệu thô phổ biến. Do đó, nó được biết đến là chất hấp phụ triển vọng cho việc loại bỏ chất gây ô nhiễm nước [8, 9] và đã thu được sự chú ý trong lĩnh vực xử lý nước thải.

Hầu hết các nghiên cứu biến đổi than sinh học từ một trong các phương pháp sau: nhiệt phân, các-bon hóa thủy nhiệt, các-bon hóa vi sóng... Tuy nhiên, có rất ít nghiên cứu về biến tính than sinh học từ các phương pháp kết hợp. Nghiên cứu này sẽ kết hợp hai phương pháp: các-bon hóa thủy nhiệt và nhiệt phân để biến tính than sinh học. Quá trình các-bon hóa thủy nhiệt để cập đến quá trình tổng hợp các sản phẩm giàu các-bon sử dụng nước làm môi trường phản ứng trong lò các-bon hóa thủy nhiệt cơ khí có cánh khuấy [10] với nhiệt độ phản ứng thấp (180 - 280°C) và áp suất khoảng 2 - 10 MPa. Điều đó tránh được ảnh hưởng của hàm lượng nước trong nguyên liệu thô, đồng thời tiêu thụ ít năng lượng hơn và giải phóng CO₂ nhiều hơn [11]. Hơn nữa, số lượng nhóm chức tăng lên trên bề mặt than sinh học là sự khác biệt đáng kể giữa vật liệu từ các-bon hóa thủy nhiệt và các vật liệu các-bon khác [12]. Các-bon hóa thủy nhiệt đã trở thành một phương pháp hiệu quả để điều chế than sinh học với các đặc tính thuận lợi [13]. ZnCl₂ cũng là chất hóa học được sử dụng gần đây để hoạt hóa than sinh học. Ở nhiệt độ cao 450°C, khí Clo thoát ra từ sự phân hủy ZnCl₂ sẽ làm gia tăng kích thước lỗ rỗng, góp phần tăng diện tích bề mặt của than sinh học.

Rong biển là nhóm thực vật bậc thấp sống ở vùng ven biển. Đây là một trong những nguồn tài nguyên quan trọng của kinh tế biển vì có thể dùng làm nguyên liệu để tách chiết được nhiều loại hợp chất agar, alginate... phục vụ các ngành công nghiệp mỹ phẩm, dược phẩm. Ngoài ra, rong biển có thể hấp thụ nhanh các chất ô nhiễm, góp phần cải tạo môi trường biển. Rong lục *Chaetomorpha* sp. là một trong những loại nguyên liệu có nguồn protein, khoáng chất và xen-lu-lô-zơ cao, được xem là thích hợp làm nguyên liệu chế tạo than sinh học. Đồng thời, *Chaetomorpha* sp. có độ ẩm cao, thuận lợi cho quá trình biến đổi thủy nhiệt.

Trong nghiên cứu này, sự kết hợp giữa hai phương pháp các-bon hóa thủy nhiệt và hoạt hóa kẽm clorua (ZnCl₂) [13, 14] đã được thử nghiệm để tăng cường các đặc tính hóa lý của than sinh học từ rong biển *Chaetomorpha* sp. nhằm cải thiện khả năng hấp phụ chất ô nhiễm. Ngoài ra, các đường đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ được sử dụng để khám phá quá trình hấp phụ CIP của than sinh học.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng, bao gồm là CIP (độ tinh khiết 99,9%), metanol (độ tinh khiết ≥ 99,9% HPLC),

acetonitril (độ tinh khiết ≥ 99,9% HPLC) được cung cấp bởi Merck &Co., Inc. (Kenilworth, N.J. USA). pH dung dịch được điều chỉnh bằng NaOH 0,1N và HNO₃ 0,1N. Tất cả các dung dịch được chuẩn bị bằng nước siêu tinh khiết deionized (nước DI) (18,2 MΩ cm⁻¹). Những hóa chất khác được sử dụng đều được mua từ Showa Chemical Industry Co. Ltd, Japan.

2.2. Điều chế than sinh học

Rong biển *Chaetomorpha* sp. được thu thập dọc theo bãi biển ở tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu. Nó được làm sạch bằng nước khử ion (nước DI) nhiều lần và sấy khô ở 60 °C trong 24 h. Sau đó, rong biển được nghiền và sàng thành hạt có đường kính 500 μm.



▲ Hình 1. Thiết bị thủy nhiệt sử dụng trong nghiên cứu

Quá trình được thực hiện dựa trên nghiên cứu trước đây của Nguyen và cộng sự [15]. Trong đó, than sinh học được điều chế dùng quá trình các-bon hóa thủy nhiệt trong cùng điều kiện nêu trên [16]. Quy trình điều chế chi tiết than sinh học được điều chế thông qua quá trình các-bon hóa thủy nhiệt và hoạt hóa ZnCl₂ (CHTN-ZnCl₂) như sau: *Chaetomorpha* sp. được hoạt hóa bằng cách ngâm 10 g rong biển đã nghiền với 400 mL nước DI trong lò phản ứng tổng hợp thủy nhiệt khuấy cơ khí dung tích 1 L, áp suất tối đa 10 MPa. Sự hoạt hóa được thực hiện ở 180°C, tốc độ 150 rpm và thời gian 6 h (Hình 1). Sau đó, hỗn hợp được lọc qua màng lọc 0,22 μm, đưa vào tủ sấy ở nhiệt độ 65°C trong 6 h (CHTN). 2 g CHTN được ngâm tẩm với 6g kẽm clorua (ZnCl₂) trong 20 mL nước DI (tỷ lệ CHTN với ZnCl₂ = 1:3). Sau khi lắc trong 2 h với tốc độ lắc 150 rpm, hỗn hợp được sấy khô ở 105°C trong tủ sấy 24 h. Sau đó, mẫu được đặt vào lò nung dạng ống để nhiệt phân ở 700°C, tốc độ gia nhiệt 10°C·min⁻¹, thời gian giữ nhiệt 120 min trong môi trường nitơ tinh khiết ở tốc độ dòng 100 mL·min⁻¹. Kế tiếp, để loại bỏ các thành phần chất bẩn bám trên bề mặt, sản phẩm than sinh học được xử lý bằng cách rửa bằng hỗn hợp HCl 2M rồi đưa vào thiết bị ngưng hồi lưu ở nhiệt độ 65°C và khuấy trong 6 h bằng máy khuấy từ tốc độ 1000 rpm, sau đó được rửa nhiều lần bằng nước DI cho đến khi loại bỏ hết axit dư. Cuối cùng, vật liệu được cho vào tủ sấy



ở nhiệt độ 60°C trong 6 h và bảo quản trong bình hút ẩm cho đến khi sử dụng.

2.3. Đặc tính của than sinh học

Điện thế Zeta của vật liệu được xác định bởi Malvern Zetasizer (Nano ZS90, ZEN350, UK). Thế zeta của vật liệu được thực hiện ngay sau khi điều chỉnh pH bằng NaOH (0,1 N) và HNO₃ (0,1 N). Các nhóm chức của than sinh học được xác định bằng máy quang phổ FTIR (Nicolet iN10, Thermo Scientific, German) với phổ ghi được từ 4000 cm⁻¹ đến 500 cm⁻¹.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Các thí nghiệm hấp phụ hàng loạt được tiến hành bằng cách sử dụng 2 mg CHTN-ZnCl₂ trong 40 mL dung dịch gốc chứa 6 nồng độ CIP khác nhau (5 - 30 mg·L⁻¹) trong ống ly tâm 50 mL. NaNO₃ (0,01 M) được sử dụng làm chất điện phân hỗ trợ. Tất cả các mẫu được lắc trong máy lắc ở tốc độ 150 rpm và 25°C trong 12 h để thực hiện các thí nghiệm hấp phụ cân bằng. Đối với các thí nghiệm động học hấp phụ, phần dung dịch được lấy mẫu lần lượt là 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 12 h. Tại thời điểm hấp phụ cụ thể, tức là 12 h để cân bằng, 1 mL dung dịch được lấy mẫu bằng ống tiêm và lọc qua bộ lọc 0,22-μm để thu dung dịch lọc sau hấp phụ và phân tích nồng độ CIP còn lại. CIP được xác định bằng cách sử dụng HPLC (Agilent 1200) được trang bị cột C18 (50 mm × 4,6 mm × 5 μm) với pha động 70:30 (v:v) dung dịch axit formic 0.1% - metanol.

Khả năng hấp phụ CIP được tính toán theo công thức sau:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

Trong đó, q_e (mg·g⁻¹) là lượng CIP được hấp phụ bởi than sinh học, C_0 (mg·L⁻¹) là nồng độ ban đầu của CIP, C_e (mg·L⁻¹) là nồng độ cân bằng của CIP, V (L) là thể tích dung dịch phản ứng, và W (g) là liều lượng của than sinh học.

Động học hấp phụ được đặc trưng bởi các mô hình động học: mô hình Pseudo-first-order, mô hình Pseudo-second-order. Mô hình Pseudo-first-order được mô tả như sau [17]:

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

Mô hình Pseudo-second-order được thể hiện như sau:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e}$$

Trong đó, k_1 (min⁻¹) và k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹) là hằng số tốc độ cân bằng Pseudo-first-order và Pseudo-second-order, t là thời gian tiếp xúc (min). q_t và q_e lần lượt là lượng CIP bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của CHTN-ZnCl₂ tại thời điểm t và trạng thái cân bằng (mg·g⁻¹).

Dữ liệu hấp phụ cân bằng được trang bị bởi các đường đẳng nhiệt hấp phụ: Langmuir và Freundlich. Mô hình Langmuir được mô tả như sau [18]:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Trong đó: q_e là khả năng hấp phụ cân bằng của CIP (mg·g⁻¹), $q_{\max}$ là khả năng hấp phụ đơn lớp tối đa (mg·g⁻¹), K_L là hằng số Langmuir (L·mg⁻¹), và C_e là trạng thái cân bằng nồng độ CIP (mg·L⁻¹).

Mô hình Freundlich được mô tả như sau [19]:

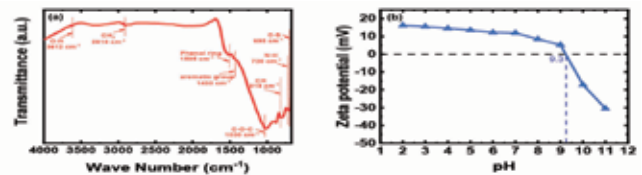
$$q_e = K_F \times C_e^n$$

Trong đó: q_e là khả năng hấp phụ cân bằng của CIP (mg·g⁻¹), n là hệ số không đồng nhất bề mặt, K_F là hằng số Freundlich (mg·g⁻¹)(mg·L⁻¹)ⁿ và C_e là nồng độ CIP cân bằng (mg·L⁻¹).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của than sinh học

Phổ FTIR cho thấy dạng hấp phụ đặc trưng của CHTN-ZnCl₂ ở 3612 cm⁻¹ (hợp chất hydroxyl), 2910 cm⁻¹ (nhóm metyl), 1505 cm⁻¹ (vòng phenol), 1433 cm⁻¹ (vòng thơm), 1030 cm⁻¹ (nhóm C-O-C), 818 cm⁻¹ (C-H), 720 cm⁻¹ (N-H), 695 cm⁻¹ (liên kết C-S) (Hình 2 (a)). Kết quả FTIR chỉ ra rằng các vật liệu được chế tạo có chứa nhiều nhóm chức, có thể tăng cường đáng kể số lượng vị trí hoạt động trên bề mặt và cải thiện hơn nữa khả năng hấp phụ.

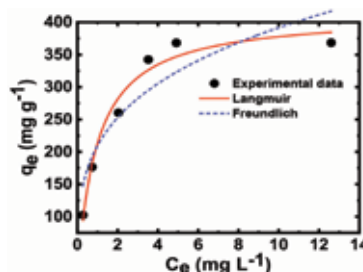


▲ Hình 2. (a) Phổ FTIR và (b) thế zeta của CHTN-ZnCl₂

Điểm điện tích bằng không (pH_{zpc}) được sử dụng để mô tả trạng thái điện của bề mặt chất hấp phụ trong dung dịch. Như được hiển thị trong Hình 2 (b), pH_{zpc} của CHTN-ZnCl₂ được xác định là 9,3. Điểm pH_{zpc} của CHTN-ZnCl₂ nằm ở vị trí pH cao chứng tỏ sau quá trình hoạt hóa với ZnCl₂ đã làm cho bề mặt than sinh học CHTN-ZnCl₂ chứa ít nhóm axit và nhiều nhóm bazơ.

3.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Để nghiên cứu đặc tính phản ứng của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, đường đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng. Qua quan sát cho thấy dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong khoảng nồng độ thấp, sau đó tăng dần cho đến khi đạt khả năng cân bằng hấp phụ cao nhất. Trong nghiên cứu này, các đường đẳng nhiệt hấp phụ CIP trên CHTN-ZnCl₂ được phân tích hồi quy bằng cách sử dụng các loại mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và hệ số tương quan được trình bày ở Hình 3.



▲ Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của CIP trên CHTN-ZnCl₂

Bảng 1. Các hệ số đẳng nhiệt hấp phụ thu được từ mô hình Langmuir và Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
384,6	1,30	0,9918	187,80	2,80	0,9114

Kết quả đạt được cho thấy số liệu hấp phụ của CIP trên CHTN-ZnCl₂ phù hợp tốt với cả hai mô hình Langmuir ($R_2 = 0,9918$) và Freundlich ($R^2 = 0,9114$) (Bảng 1). So với mô hình Freundlich, mô hình Langmuir mô tả tốt hơn trạng thái của CIP trên CHTN-ZnCl₂ với hệ số tương quan cao, chỉ ra rằng hành vi hấp phụ quan sát được chủ yếu là loại đơn lớp. Sau khi kích hoạt ZnCl₂, khả năng hấp phụ của than sinh học đối với CIP được cải thiện đáng kể và khả năng hấp phụ tối đa có thể đạt tới 384,6 mg.g⁻¹, điều này cho thấy CHTN-ZnCl₂ có thể được sử dụng làm chất hấp phụ hữu hiệu để loại bỏ CIP khỏi môi trường nước. Từ đó, chúng tôi khẳng định sự kết hợp giữa hoạt hóa các-bon hóa thủy nhiệt và ZnCl₂ là phương pháp hiệu quả để nâng cao hiệu suất hấp phụ của than sinh học trong việc loại bỏ kháng sinh.

Sở dĩ việc biến tính ZnCl₂ giúp cải thiện hiệu suất hấp phụ CIP cao vì khi nung hỗn hợp vật liệu và ZnCl₂ ở nhiệt độ cao sẽ xảy ra các quá trình: Ở khoảng nhiệt độ 400-500°C thì ZnCl₂ bắt đầu làm thay đổi cấu trúc định hình của các-bon. Ở nhiệt độ trên 500°C, ZnCl₂ bị phân hủy thành Zn và khí Cl₂. Sự bay hơi của khí Cl₂ sẽ làm gia tăng lỗ rỗng và diện tích bề mặt của than sinh học. Qua đó, cải thiện khả năng hấp phụ CIP của than sinh học [15].

So với các loại than sinh học khác đã được ứng dụng để loại bỏ CIP khỏi dung dịch nước, than sinh học từ rong biển hình thành bằng phương pháp kết hợp các-bon hóa thủy nhiệt và hoạt hóa ZnCl₂ cho thấy hiệu quả hấp phụ tốt hơn. Cụ thể, than sinh học được điều chế từ lá trà bằng cách nhiệt phân ở 450°C cho khả năng hấp phụ CIP tối đa là 238,1 mg.g⁻¹ [3]. Huang và cộng sự dùng phân thỏ nung ở 700°C hình thành than sinh học chỉ cho khả năng loại bỏ CIP trong nước là 70,17 mg.g⁻¹ [16]. Với khả năng hấp phụ cao so với các loại than sinh học trước đây, CHTN-ZnCl₂ gợi ý một loại vật liệu có tiềm năng cao trong tương lai.

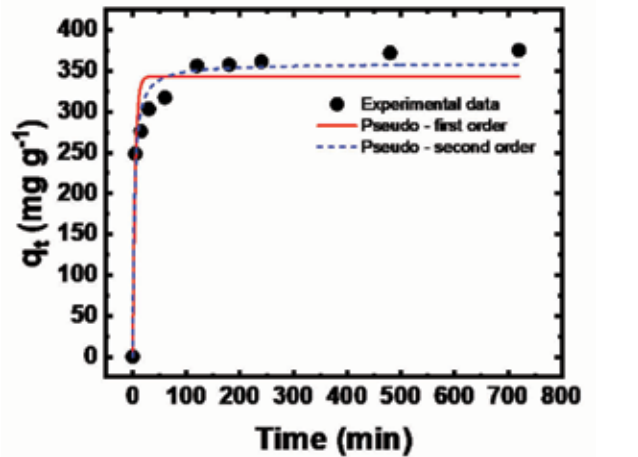
3.3. Động học hấp phụ

Hình 4 thể hiện đường cong động học hấp phụ của CIP trên CHTN-ZnCl₂. Quá trình hấp phụ nhanh xảy ra ở giai đoạn hấp phụ ban đầu, sau đó là quá trình hấp phụ chậm hơn và đạt đến trạng thái cân bằng sau 4 h. Khi thời gian hấp phụ đạt 12 h, các giá trị q_e là 375,6 mg.g⁻¹. Các tham số phù hợp với mô hình động học Pseudo-first-order và Pseudo-second-order được lấy từ phương trình hồi quy tuyến tính (Bảng 2). Kết quả cho thấy các hệ số k_1 và k_2 của hai mô hình khá cao, có thể nói rằng, hai mô hình này mô tả tốt số liệu thực nghiệm. Giá trị R^2 của mô hình Pseudo-second-order cao hơn so với mô hình Pseudo-first-order, cho thấy mô hình Pseudo-second-order phù hợp hơn để mô tả hành vi hấp phụ của CHTN-ZnCl₂. Do mô hình động học Pseudo-second-order bao gồm khuếch tán màng chất lỏng, khuếch tán hạt và hấp phụ bề mặt nên nó thể hiện cơ chế hấp phụ đầy đủ và chính xác hơn so

với mô hình Pseudo-first-order. Ngoài ra, mô hình Pseudo-second-order xác nhận rằng quá trình hấp phụ hóa học chi phối động học hấp phụ của CIP trên CHTN-ZnCl₂.

Bảng 2. Các hệ số động học hấp phụ thu được từ mô hình Pseudo-first-order và Pseudo-second-order.

Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
343,7	0,22	0,9198	359,7	0,0009	0,9714



▲ Hình 4. Động học hấp phụ của Ciprofloxacin trên CHTN-ZnCl₂

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Phương pháp kết hợp các-bon hóa thủy nhiệt với hoạt hóa ZnCl₂ được áp dụng để tổng hợp than sinh học CHTN-ZnCl₂ mới từ rong biển Chaetomorpha sp. Than sinh học được điều chế có sự phong phú của các nhóm chức. Ứng dụng than sinh học trong xử lý CIP cho thấy khả năng hấp phụ đơn lớp Langmuir (384,6 mg.g⁻¹). Nghiên cứu này cho thấy CHTN-ZnCl₂ điều chế từ rong biển là chất hấp phụ tiềm năng và có thể mở ra hướng mới cho việc tận dụng chất thải sinh học trong xử lý nước. Tuy nhiên, nghiên cứu vẫn còn một số hạn chế như chưa xác định đầy đủ các đặc tính bề mặt vật liệu và khả năng hấp phụ CIP chỉ ở nước thải giả định phòng thí nghiệm.

Dựa trên kết quả nghiên cứu, một số kiến nghị được đưa ra: Cần xác định thêm một số kết quả xác định đặc tính của vật liệu như: ảnh chụp cấu trúc của than sinh học, diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng của vật liệu. Bên cạnh đó, cần bổ sung một số thí nghiệm làm rõ ảnh hưởng của một số yếu tố môi trường: pH, liều lượng vật liệu hấp phụ, nhiệt độ... đến khả năng hấp phụ CIP nhằm khám phá cơ chế của quá trình hấp phụ. Ngoài ra, cũng cần thử nghiệm khả năng hấp phụ của CHTN-ZnCl₂ đối với một số kháng sinh khác trước khi áp dụng thực tế ở nguồn nước nhiễm kháng sinh■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gao, Y.; Li, Y.; Zhang, L.; Huang, H.; Hu, J.; Shah, S.M.; Su, X. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. J Colloid Interface Sci, 368(1): p. 540-6.
2. Liu, L.; Hu, S.; Shen, G.; Farooq, U.; Zhang, W.; Lin, S.; Lin, K. (2018). Adsorption dynamics and mechanism of aqueous

sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. *Chemosphere*, 196: p. 409-417.

3. Li, J.; Yu, G.; Pan, L.; Li, C.; You, F.; Xie, S.; Wang, Y.; Ma, J.; Shang, X. (2018). Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *J Environ Sci*, 73: p. 20-30.

4. Liu, J.; Zhou, B.; Zhang, H.; Ma, J.; Mu, B.; Zhang, W. (2019). A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution. *Bioresour Technol*, 294, 122152.

5. Palacio, D.A.; Leiton, L.M.; Urbano, B.F.; Rivas, B.L. (2020). Tetracycline removal by polyelectrolyte copolymers in conjunction with ultrafiltration membranes through liquid-phase polymer-based retention. *Environ Res*, 182, 109014.

6. Li, C.; Lin, H.; Armutlulu, A.; Xie, R.; Zhang, Y.; Meng, X. (2019). Hydroxylamine-assisted catalytic degradation of ciprofloxacin in ferrate/persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 360: p. 612-620.

7. Shao, S.; Hu, Y.; Cheng, J.; Chen, Y. (2019). Biodegradation mechanism of tetracycline (TEC) by strain *Klebsiella* sp. SQY5 as revealed through products analysis and genomics. *Ecotoxicol Environ Saf*, 185, 109676.

8. Ge, X.; Wu, Z.; Wu, Z.; Yan, Y.; Cravotto, G.; Ye, B.C. (2016). Enhanced PAHs adsorption using iron-modified coal-based activated carbon via microwave radiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64: p. 235-243.

9. Huang, Q.; Song, S.; Chen, Z.; Hu, B.; Chen, J.; Wang, X. (2019). Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar*, 1(1): p. 45-73.

10. Mumme, J.; Eckervogt, L.; Pielert, J.; Diakite, M.; Rupp, F.; Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour Technol*, 102(19): p. 9255-60.

11. Benavente, V.; Calabuig, E.; Fullana, A. (2015). Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113: p. 89-98.

12. Gao, Y.; Wang, X.; Wang, J.; Li, X.; Cheng, J.; Yang, H.; Chen, H. (2013). Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy*, 58: p. 376-383.

13. Reza, M.T.; Andert, J.; Wirth, B.; Busch, D.; Pielert, J.; Lynam, J.; Mumme, J. (2014). Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Applied Bioenergy*, 1: p11-29.

14. Tang, L.; Yu, J.; Pang, Y.; Zeng, G.; Deng, Y.; Wang, J.; Ren, X.; Ye, S.; Peng, B.; Feng, H. (2018). Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. *Chemical Engineering Journal*, 336: p. 160-169.

15. Nguyen, T.B.; Truong, Q.M.; Chen, C.W.; Chen, W.H.; Dong, C.D. (2022). Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions. *Bioresour Technology*, 351, 127043.

16. Huang, W.; Chen, J.; Zhang, J. (2020). Removal of Ciprofloxacin from aqueous solution by rabbit manure biochar. *Environ Technol*, 41 (11): p. 1380-1390.

17. Gemic, B.T.; Ozel, H.U.; Ozel, H.B. (2021). Removal of methylene blue onto forest wastes: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101501.

18. Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part 1. solids. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9), 1848-1906.

19. Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57(385471), 1100-1107.

TỔNG QUAN HẠCH TOÁN TÍCH HỢP KINH TẾ - MÔI TRƯỜNG...

(Tiếp theo trang 7)

Thứ nhất, với nguyên tắc quản lý TNN được nêu tại khoản 3, Điều 3 Luật TTN số 28/2023/QH15, cần tiến hành thực hiện hạch toán tích hợp kinh tế - môi trường đối với TNN ở các cấp độ khác nhau là cấp tỉnh/thành phố trực thuộc Trung ương, cấp lưu vực sông liên tỉnh và tiến tới hạch toán TNN trên phạm vi toàn quốc.

Thứ hai, quá trình thực hiện hạch toán tích hợp kinh tế - môi trường đối với TNN yêu cầu cao về chất lượng và khối lượng thông tin, dữ liệu, do vậy cần xây dựng cơ chế chia sẻ dữ liệu, phối hợp giữa các bên liên quan phục vụ việc hạch toán đồng bộ và đầy đủ. Đồng thời, đưa ra lộ trình cụ thể, các ngành/lĩnh vực ưu tiên (nông nghiệp, thủy điện, sinh hoạt, cấp, thoát nước...) trong hạch toán TNN.

Thứ ba, tăng cường nghiên cứu và thực hiện hạch toán tích hợp kinh tế - môi trường đối với TNN thí điểm tại các địa phương, các lưu vực sông. Mỗi phạm vi thực hiện hạch toán có thể thiết lập một bộ tài khoản gồm 4 tài khoản theo phương pháp SEEA-water là: (i) Bảng cung cấp và sử dụng nước (PSUT); (ii) Bảng hạch toán chất ô nhiễm vào nước; (iii) Bảng tài khoản kết hợp kinh tế - môi trường cho nước; (iv) Bảng tài sản vật lý ở lưu vực sông. Điều này hỗ trợ việc quản lý tổng hợp TNN, xem xét đa giá trị của TNN cho phát triển kinh tế - xã hội và BVMT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Quốc hội nước CHXHCN Việt Nam (2012). Luật TNN số 17/2012/QH13.
- Quốc hội nước CHXHCN Việt Nam (2023). Luật TNN số 28/2023/QH15.
- Quốc hội nước CHXHCN Việt Nam, Luật Thống kê số 89/2015/QH13, ngày 23/11/2015.
- Quốc hội nước CHXHCN Việt Nam, Luật Thủy lợi số 08/2017/QH14, ngày 19/6/2017.
- Lại Văn Mạnh, 2016, Báo cáo tổng hợp đề tài "Nghiên cứu, xây dựng phương pháp hạch toán TNN mặt cho lưu vực sông và ứng dụng thử nghiệm cho lưu vực sông Đáy".
- Alfieri, A. (2016). Lessons learnt from the implementation of the SEEA-Water, Environmental-Economic Accounts Section of the United Nations Statistics Division.
- Australian Government, Australian Water Accounting Standard 1 Preparation and Presentation of General Purpose Water Accounting Reports, 2010.
- UN (2012), SEEA-Water System of Environmental-Economic Accounting for Water.
- UN (2012), International Recommendations for Water Statistics.
- UNWater (2017). "The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater." The Untapped Resource. Paris, UNESCO.
- Michael J. Vardon, Thi Ha Lien Le, Ricardo Martinez-Lagunes, Ogopotse Batlokwa Pule, Sjoerd Schenau, Steve May and R. Quentin Grafton. Water Accounts and Water Accounting. Global Commission on the Economics of Water.