

**ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC CỦA ZEOLIT
ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ KHOÁNG SÉT BÌNH DƯƠNG
TRONG NUÔI TRỒNG THỦY SẢN NƯỚC NGỌT**
EVALUATE THE TOXIC GAS ADSORPTION ABILITY OF ZEOLITE SYNTHESIZED
FROM BINH DUONG MINERALS IN THE AQUATIC PRODUCT RAISING IN FRESH
WATER

Tạ Ngọc Đôn⁽¹⁾, Nguyễn Văn Hào⁽²⁾

⁽¹⁾ Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

⁽²⁾ Công ty Cổ phần Phân bón và Hoá chất Cần Thơ

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu thử nghiệm về khả năng hấp phụ khí độc của zeolit được tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương trong nuôi trồng thủy sản nước ngọt tại Đồng Bằng Sông Cửu Long. Kết quả thử nghiệm đã chỉ ra rằng: Đối với thí nghiệm trong môi trường nước, sau 2 giờ xử lý zeolit, hàm lượng TAN (tổng lượng NH_4^+ và NH_3) giảm 7,6% (0,186 mg/l), hàm lượng H_2S giảm 50% (0,008 mg/l). Đối với thí nghiệm trong môi trường thủy sản nước ngọt, zeolit tổng hợp có tác dụng làm giảm từ 42-62% (0,521 mg/l), tương đương 0,026 mg TAN/g zeolit sau 12 giờ xử lý và duy trì hàm lượng H_2S liên tục ở mức thấp đảm bảo độ an toàn môi trường cho thủy sản phát triển.

ABSTRACT

The paper reports the evaluation of toxic gas adsorption ability of zeolite synthesized from Binh Duong minerals in the aquatic product raising in the Mekong River Delta fresh water.

The experiment data show that: on the experimental fresh water, after 2 hours treated with zeolite, TAN content (total amount of NH_4^+ and NH_3) and H_2S content decrease 7.6% (0.186 mg/l) and 50% (0.008 mg/l), respectively. On the real aquatic fresh water, synthesized zeolite can decrease the TAN content to 42-62% (0.521 mg/l), equivalent to 0.026 mg TAN/g zeolite after 12 hours. The H_2S content is maintained low enough to ensure the safe environment for the development of aquatic products.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, vấn đề chuyển dịch cơ cấu cây trồng vật nuôi ở nước ta đang đặt ra nhiều thách thức. Hướng nuôi trồng thủy sản mặc dù hứa hẹn mang lại hiệu quả cao về kinh tế và xã hội nhưng cũng đầy rủi ro. Một trong những yếu tố góp phần làm tăng lợi nhuận kinh tế cho người nuôi thủy sản là phải giữ sạch nước trong các hồ nuôi suốt chu trình sinh trưởng của thủy sản.

Bài báo này trình bày các kết quả khảo sát khả năng hấp phụ các khí độc như NH_3 , H_2S ,... của chế phẩm zeolit được tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương [1,2] trong mô hình nuôi cá rô phi, có đối chứng với sản phẩm zeolit nuôi trồng thủy sản thương mại của Thái Lan hiện đang lưu hành rộng rãi tại Việt Nam.

II. THỰC NGHIỆM

II.1. Khảo sát thời gian tác dụng của zeolit trong môi trường nước

II.1.1. Vật liệu thí nghiệm

Sử dụng các bể nhựa composit thể tích 10 lit, không sục khí. Nguồn nước sử dụng là nước máy thành phố Cần Thơ. Zeolit được sử dụng với liều lượng 20 mg/l, thời gian thí nghiệm 12 giờ.

II.1.2. Bố trí thí nghiệm

Có 2 nghiệm thức, bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên, 3 lần lặp lại.

Nghiệm thức 1 (NT1): Nước ngọt, không bổ sung zeolit.

Nghiệm thức 2 (NT2): Nước ngọt, bổ sung

zeolit tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương.

II.1.3. Tiến hành thí nghiệm

Sau khi cho nước vào bể, bổ sung 0,168g NH₄Cl và 7ml dung dịch Na₂S 100 mg/l/bể để tạo ra lượng nitrogen bằng 2 mg/l và hàm lượng H₂S bằng 0,1 mg/l/bể; tiếp đến bổ sung zeolit với liều lượng 20 mg/l.

II.2. Khảo sát khả năng hấp phụ khí độc của zeolit trong môi trường nuôi thủy sản nước ngọt

II.2.1. Vật liệu thí nghiệm

Sử dụng các bể nhựa composit có thể tích 500 lit, sục khí nhẹ. Nguồn nước sử dụng là nước máy thành phố Cần Thơ. Vật liệu zeolit sử dụng gồm zeolit được tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương và zeolit nuôi trồng thủy sản thương mại của Thái Lan (để đối chứng). Liều lượng zeolit sử dụng 20 mg/l, thời gian bổ sung zeolit 15 ngày/lần, thời gian thí nghiệm 45 ngày. Đối tượng thả nuôi được chọn là cá rô phi giống, mật độ thả 20 con/bể.

II.2.2. Bố trí thí nghiệm

Có 3 nghiệm thức, bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên, 3 lần lặp lại.

Nghiệm thức 3 (NT3): Không bổ sung zeolit.

Nghiệm thức 4 (NT4): Bổ sung zeolit tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương.

Nghiệm thức 5 (NT5): Bổ sung zeolit nuôi trồng thủy sản thương mại của Thái Lan.

II.2.3. Tiến hành thí nghiệm

Sau khi cho nước vào bể, sục khí nhẹ, bố trí thả cá với mật độ 20 con/bể. Hàng ngày cho

cá ăn thức ăn Cataco 2 lần/ngày và cho ăn thoả mãn nhu cầu.

Các chỉ tiêu thủy lý hoá khảo sát bao gồm: Hàm lượng NH₃ và H₂S được xác định tương ứng theo phương pháp Indophenol blue và Molyden blue [3-6], trong đó, hàm lượng NH₃ được tính toán dựa trên hàm lượng TAN (tổng số NH₄⁺ và NH₃) theo nhiệt độ và độ pH. Nhịp thu mẫu xác định các thông số TAN và H₂S là 2 giờ/lần. Ngoài ra, các chỉ tiêu pH, nhiệt độ và oxy hoà tan được xác định vào các buổi sáng và chiều hàng ngày bằng máy đo chuyên dụng của hãng Hanna.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Kết quả đánh giá thời gian tác dụng của zeolit trong môi trường nước

III.1.1. Biến động giá trị TAN

Bảng 1 trình bày các giá trị biến động TAN trong 12 giờ khảo sát. Từ bảng 1 có thể thấy rõ, trong thời gian đầu sau khi xử lý, hàm lượng TAN ở nghiệm thức có bổ sung zeolit (NT2) giảm mạnh so với nghiệm thức đối chứng (NT1). Trong 10 giờ sau khi xử lý, hàm lượng TAN ở mẫu có bổ sung zeolit tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương đều duy trì ở mức thấp. Điều này chứng tỏ sau khi bổ sung, zeolit đã hấp phụ mạnh lượng TAN trong nước. Từ 12 giờ sau xử lý, mẫu NT2 bắt đầu có xu hướng giảm tác dụng. Đây cũng là khoảng thời gian cần lưu ý để bổ sung thêm lượng zeolit cần thiết nếu cần duy trì hàm lượng TAN ở mức thấp.

Bảng 1. Biến động hàm lượng TAN theo thời gian khảo sát, mg/l.

| Thời gian, giờ | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|----------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nghiệm thức | NT1 (đối chứng) | 2,473 | 2,475 | 2,487 | 2,426 | 2,471 | 2,443 | 2,469 |
| | NT2 (bổ sung zeolit) | 2,461 | 2,275 | 2,343 | 2,376 | 2,382 | 2,458 | 2,474 |

III.1.2. Biến động giá trị H₂S

Theo thời gian tiến hành khảo sát, hàm lượng H₂S đã giảm mạnh và duy trì tốt trong 12 giờ sau khi xử lý zeolit. Tuy nhiên,

do hàm lượng H₂S trong nước ngọt ban đầu thấp nên sự biến đổi hàm lượng H₂S có sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê so với nghiệm thức đối chứng (Bảng 2).

Bảng 2. Biến động hàm lượng H₂S theo thời gian khảo sát, mg/l.

| Thời gian, giờ | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|----------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nghiệm thức | NT1 (đối chứng) | 0,015 | 0,011 | 0,011 | 0,008 | 0,008 | 0,011 | 0,020 |
| | NT2 (bổ sung zeolit) | 0,016 | 0,008 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,006 | 0,016 |

III.2. Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ khí độc của zeolit trong môi trường nuôi thủy sản nước ngọt

III.2.1. Biến động hàm lượng TAN

Hàm lượng TAN biến động theo thời gian khảo sát đối với 3 lần xử lý khác nhau được trình bày trong bảng 3. Từ đây chúng ta nhận thấy rằng, trong lần xử lý thứ nhất, hàm lượng TAN đối với cả 3 nghiệm thức khảo nghiệm đều thấp và sự thay đổi là không lớn. Sự biến động giá trị TAN xảy ra theo xu hướng tăng dần khi tăng thời gian khảo sát đối với nghiệm thức bổ sung zeolit Thái Lan (NT5) và nghiệm thức đối chứng không bổ sung zeolit (NT3). Còn đối với nghiệm thức bổ sung zeolit tổng hợp (NT4) thì hàm lượng TAN giảm đến 14,6% (còn 0,404 mg/l) sau 2 giờ xử lý, sau đó có xu hướng tăng dần và duy trì ở mức thấp sau 8 giờ xử lý. Tóm lại, trong lần xử lý đầu tiên, trong 3 nghiệm thức thì chỉ có NT4 tỏ ra có hiệu quả. Điều này xác nhận, sản phẩm zeolit tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương đáp ứng tốt hơn so với zeolit Thái Lan.

Trong lần xử lý thứ hai và thứ ba, việc bổ sung zeolit trong cả hai nghiệm thức NT4 và

NT5 đều cho kết quả khác biệt một cách rõ rệt và tốt hơn so với nghiệm thức đối chứng NT3. Sau 12 giờ xử lý, ở nghiệm thức NT4, hàm lượng TAN giảm từ 42-62% (0,521 mg/l), tương đương 0,026 mg TAN/g zeolit sau 12 giờ. Điều này ghi nhận zeolit có thể chỉ có tác dụng mạnh và rõ rệt ở lần xử lý thứ hai và thứ ba trong chu kỳ sinh trưởng của thủy sản nước ngọt. So sánh 2 nghiệm thức NT4 và NT5 trong 2 lần xử lý sau càng thấy rõ tác dụng hấp phụ TAN của zeolit tổng hợp tốt hơn hẳn so với zeolit Thái Lan.

Việc hấp phụ TAN của zeolit không lớn ở lần xử lý đầu có thể được xem là có sự cạnh tranh giữa các hợp chất của nitơ với các tạp chất khác trong môi trường thủy sản. Sang lần xử lý thứ ba, hàm lượng TAN đều giảm ở tất cả các nghiệm thức do sự phát triển của tảo đã sử dụng một phần vật chất dinh dưỡng (xem các số liệu trong bảng 3 ở lần xử lý 3).

Như vậy, khả năng làm giảm TAN của zeolit giảm khi hàm lượng vật chất hữu cơ lắng tụ ngày càng nhiều. Sự gia tăng lượng

Bảng 3. Biến động hàm lượng TAN theo thời gian khảo sát, mg/l.

| Thời gian, giờ | | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|----------------|----------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nghiệm thức | Lần xử lý 1 | NT3 | 0,398 | 0,477 | 0,417 | 0,456 | 0,465 | 0,471 | 0,474 |
| | | NT4 | 0,473 | 0,404 | 0,409 | 0,426 | 0,436 | 0,543 | 0,533 |
| | | NT5 | 0,393 | 0,465 | 0,471 | 0,527 | 0,545 | 0,555 | 0,592 |
| | Lần xử lý 2 | NT3 | 2,253 | 2,235 | 2,225 | 2,230 | 2,190 | 2,217 | 2,286 |
| | | NT4 | 0,841 | 0,153 | 0,151 | 0,163 | 0,173 | 0,192 | 0,230 |
| | | NT5 | 1,137 | 0,401 | 0,463 | 0,489 | 0,627 | 0,656 | 0,694 |
| | Lần xử lý 3 | NT3 | 0,558 | 0,405 | 0,275 | 0,268 | 0,257 | 0,320 | 0,422 |
| | | NT4 | 0,208 | 0,155 | 0,106 | 0,069 | 0,113 | 0,127 | 0,120 |
| | | NT5 | 0,340 | 0,247 | 0,234 | 0,195 | 0,260 | 0,307 | 0,216 |

vật chất lơ lửng trong môi trường nuôi cũng là nguyên nhân gây giảm khả năng hấp phụ chất độc của zeolit ở giai đoạn cuối thí nghiệm. Cần phải bổ sung một lượng zeolit mới nhằm khôi phục tình trạng zeolit đã hấp phụ bão hoà trong môi trường nước.

Các kết quả trong bảng 3 cũng chứng tỏ rằng, zeolit tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương sau 3 lần xử lý có tác dụng làm giảm và duy trì hàm lượng TAN ở mức thấp trong suốt 45 ngày nuôi, đủ điều kiện đáp ứng tốt yêu cầu trong nuôi trồng thủy sản [5-6].

III.2.2. Biến động hàm lượng H₂S

Bảng 4 thống kê kết quả về hàm lượng H₂S đo được sau 3 lần xử lý đối với cả 3 nghiệm thức trong 12 giờ. Tất cả các kết quả trên đều chứng tỏ, nghiệm thức NT4 đều cho kết quả tốt nhất vì hàm lượng H₂S luôn thấp

hơn các nghiệm thức còn lại. Đặc biệt, sau 12 giờ trong cả 3 lần xử lý, hàm lượng H₂S ở nghiệm thức NT4 đều thấp hơn so với giá trị ban đầu (lần 1: 0,015 so với 0,016 mg/l; lần 2: 0,033 so với 0,036 mg/l; lần 3: 0,043 so với 0,044 mg/l). Càng về cuối thí nghiệm hàm lượng H₂S ở tất cả các nghiệm thức đều tăng lên do lượng vật chất hữu cơ lắng tụ tăng dần. Tuy vậy, nghiệm thức NT4 vẫn duy trì hàm lượng H₂S ở mức thấp nhất chứng tỏ zeolit tổng hợp có khả năng hấp phụ một phần vật chất hữu cơ tích tụ ở cuối chu kỳ sinh trưởng của vật nuôi (trong lần xử lý 3: hàm lượng H₂S ở NT4 thấp nhất sau 12 giờ xử lý, bằng 0,030 mg/l). Các kết quả trên đã khẳng định, việc sử dụng zeolit tổng hợp trong nuôi trồng thủy sản nước ngọt có tác dụng tốt và tốt hơn sản phẩm tương tự nhập khẩu từ Thái Lan.

Bảng 4. Biến động hàm lượng H₂S theo thời gian khảo sát, mg/l.

| Thời gian, giờ | | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|----------------|----------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nghiệm thức | Lần xử lý 1 | NT3 | 0,019 | 0,021 | 0,020 | 0,017 | 0,017 | 0,018 | 0,023 |
| | | NT4 | 0,016 | 0,012 | 0,011 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,015 |
| | | NT5 | 0,020 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,018 | 0,018 | 0,018 |
| | Lần xử lý 2 | NT3 | 0,032 | 0,039 | 0,040 | 0,038 | 0,033 | 0,033 | 0,036 |
| | | NT4 | 0,036 | 0,044 | 0,036 | 0,027 | 0,031 | 0,032 | 0,033 |
| | | NT5 | 0,034 | 0,043 | 0,039 | 0,038 | 0,034 | 0,036 | 0,039 |
| | Lần xử lý 3 | NT3 | 0,044 | 0,045 | 0,045 | 0,050 | 0,045 | 0,041 | 0,043 |
| | | NT4 | 0,039 | 0,036 | 0,040 | 0,034 | 0,027 | 0,028 | 0,030 |
| | | NT5 | 0,037 | 0,042 | 0,046 | 0,038 | 0,027 | 0,028 | 0,035 |

III.2.3. Biến động nhiệt độ, pH và hàm lượng oxy

Trong tất cả các nghiệm thức, suốt thời gian thí nghiệm, nhiệt độ thay đổi không lớn vào các buổi sáng và chiều. Sự thay đổi pH diễn ra trong khoảng hẹp và luôn duy trì ở mức tối ưu cho sự phát triển của thủy sản [5]. Điều này có được là do tảo phát triển mạnh và luôn duy trì mật độ thích hợp.

Đối với hàm lượng oxy hoà tan, do tảo phát triển mạnh nên vào buổi sáng các giá trị đo được đều thấp (1,98-2,69 mg/l), cá có hiện tượng nổi đầu do thiếu oxy. Mặc dù vậy, các thí nghiệm vẫn duy trì không đổi tốc độ sục khí nhẹ để đánh giá khả năng chịu đựng của cá. Kết quả là, mặc dù lượng oxy hoà tan thấp nhưng cá rô phi là loài có khả năng chịu được điều kiện khắc nghiệt nên tỷ lệ sống vẫn đảm bảo tốt.

Bảng 5. Biến động hàm lượng oxy, nhiệt độ và độ pH ở các nghiệm thức

| Nghiệm thức | Nhiệt độ, °C | | pH | | Oxy hoà tan, mg/l | |
|-------------------------------|--------------|-------|------|-------|-------------------|-------|
| | Sáng | Chiều | Sáng | Chiều | Sáng | Chiều |
| NT3 (đối chứng) | 27,26 | 29,35 | 8,25 | 8,27 | 2,69 | 4,12 |
| NT4 (bổ sung zeolit tổng hợp) | 27,04 | 28,94 | 8,28 | 8,36 | 2,54 | 4,54 |
| NT5 (bổ sung zeolit Thái Lan) | 27,19 | 29,60 | 8,32 | 8,38 | 1,98 | 4,57 |

IV. KẾT LUẬN

Zeolit tổng hợp từ khoáng sét Bình Dương theo quy mô công nghiệp lần đầu tiên được khảo sát để đánh giá mức độ hấp phụ các khí độc trong môi trường nuôi trồng thủy sản nước ngọt tại Đồng Bằng Sông Cửu Long. Qua đó đã rút ra rằng: Mức độ hấp phụ NH_4^+ , NH_3 , H_2S đối với zeolit tổng hợp cho hiệu quả cao và không kém hơn zeolit thương mại của Thái Lan. Sản phẩm trên có thể sử dụng đại trà thay thế tốt sản phẩm nhập khẩu từ Thái Lan trong nuôi trồng thủy sản nước ngọt ở Việt Nam.

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ môn Thủy sinh học ứng dụng, Khoa Thủy sản, Trường Đại học Cần Thơ đã giúp đỡ thực hiện công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Trọng Yêm, Tạ Ngọc Đôn, Đào Văn Tường. *Sáng chế số 5087*, Việt Nam (2005).
2. Tạ Ngọc Đôn, Hoàng Trọng Yêm. *Giải pháp hữu ích số 403*, Việt Nam (2004).
3. Boyd C. E., *Water quality for pond aquaculture*, London (1998).
4. Chanratchakook P., Turnbull J. F., Funge-Smith S. J., Macrae I. H., Limsuwan C., *Quản lý sức khỏe tôm trong ao nuôi*. Tài bản lần thứ tư (người dịch: Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Thanh Phương, Đặng Thị Hoàng Oanh, Trần Ngọc Hải). Bộ Thủy sản (2003).
5. Reynolds W.R., Williford C.W., *Zeolite ammonia removal from catfish pond water*. Report of the US Geological Survey Water Resources Division. Mississippi University MS. (1988).
6. Reynolds W.R., Williford C.W., *Zeolite ammonia removal from catfish pond water*. Report of the US Geological Survey Water Resources Division. Mississippi University MS. (1987).