

MÔ HÌNH ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT LƯỢNG NƯỚC SÔNG ĐỒNG NAI ĐẾN ĐỘ TÍNH CỦA NIKEN LÊN *DAPHNIA CARINATA* VÀ *DAPHNIA LUMHOLTZI*

Mai Quang Tuấn

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Tóm tắt

Mô hình BLM (Biotic Ligand Model - mô hình phối tử sinh học) cần rất nhiều các thông số về chất lượng nước đầu vào (10 thông số) để đánh giá ngưỡng độc của kim loại nặng trong nước mặt. Có 3 thông số ảnh hưởng lớn nhất đến độ tính kim loại nặng là (pH, độ cứng, DOC). Bài báo này sẽ giới thiệu cách thức xây dựng mô hình và các hệ số ảnh hưởng dựa trên kết quả đánh giá ngưỡng độc của Niken đối với *Daphnia lumholzi* và *Daphnia carinata* trên mẫu nước sông Đồng Nai, phụ thuộc vào ba thông số ảnh hưởng chính (pH, độ cứng, DOC).

Từ khóa: BLM; *Daphnia carinata*; *Daphnia lumholzi*; LC50-Ni; Sông Đồng Nai.

Abstract

Model for assessment of effects the impact of quality Dong Nai river water on the toxicology of nickels to *Daphnia lumholzi* và *Daphnia carinata*

The BLM model needs a lot of input water quality parameters (10 parameters) to evaluate the toxicity of heavy metals in surface water. The 3 most significant effects of heavy metal toxicity are (pH, hardness, DOC). This paper will introduce how to build models and image systems based on the results of the toxicological assessment of Nickel for *Daphnia lumholzi* and *Daphnia carinata* in Dong Nai river, depending on the influence of three primary information (pH), hardness, DOC).

Keywords: BLM; *Daphnia carinata*; *Daphnia lumholzi*; LC50-Ni; Dong Nai river.

1. Giới thiệu

Hiện nay, trên thế giới đã có rất nhiều mô hình. Tuy nhiên, sau một quá trình phát triển, cả trong phòng thí nghiệm và thực tế thì mô hình BLM đã chứng minh được tính ưu việt của nó cả về độ chính xác cũng như thời gian và tính kinh tế.

BLM là thuật toán đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố vô cơ hữu cơ đến độ tính của kim loại nặng lên sinh vật thủy sinh, trong môi trường nước. BLM được xây dựng dựa trên các hệ số cân bằng của sự tương tác giữa các ion dương (như Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} ,...), các

ion âm (như SO_4^{2-} , Cl^{-} , HCO_3^{-} , CO_3^{2-} , OH^{-} ,...), các chất hữu cơ, các sinh vật có trong nước và ngược lại. Hay nói cách khác BLM là một công cụ, để đánh giá ngưỡng hàm lượng độc hại của kim loại nặng có trong nước mặt.

Nếu có các thông số đầu vào của nước (như pH, DOC, Ca^{2+} ,...), BLM sẽ cho kết quả LC50 gần như ngay lập tức sau khi chạy mô hình, điều này giúp tiết kiệm thời gian so với phương pháp thực nghiệm thông thường. Ngoài ra việc sử dụng BLM sẽ tiết kiệm chi phí: có thể tích hợp các thông số đầu vào của nước,

thông qua quan trắc định kỳ,... Độ chính xác cao qua nghiên cứu cho thấy sai số giữa kết quả về độc tính của kim loại nặng đối với sinh vật chỉ thị thu được từ BLM và thực nghiệm là không đáng kể, kết quả thu được từ mô hình BLM rất sát với kết quả thực tế. Điều này đã được minh chứng qua rất nhiều thực nghiệm đối với sinh vật chỉ thị như: Nghiên cứu ảnh hưởng các dòng thải ở Pennsylvania đến ngưỡng độc của Đòng đối với cá tuế đầu to, của Diamond và các cộng sự 1997; Nghiên cứu ảnh hưởng nước thải mỏ ở Colorado đến ngưỡng độc của Đòng đối với *Ceriodaphnia dubia* năm 2002 của Gensemer và các cộng sự.

USEPA khuyến khích các cơ quan, tổ chức ứng dụng mô hình BLM để tính toán đưa ra ngưỡng nồng độ độc hại của kim loại nặng có trong nước ngọt. Mô hình BLM dùng để tính toán, dựa trên các thông số hóa học của nước. Thông số này gồm có: nhiệt độ, pH, DOC, ion kim loại có ảnh hưởng lớn (Ca, Mg, Na, K), ion phi kim có ảnh hưởng lớn (SO_4^{2-} , Cl^-), kiềm (CO_3^{2-} , H_2CO_3 , HCO_3^-) và sunfit.

BLM cần rất nhiều các thông số về chất lượng nước đầu vào (khoảng 10 thông số), tuy nhiên trong đó có 3 thông số ảnh hưởng lớn nhất đến độc tính kim loại nặng là (pH, độ cứng, DOC). Việc đơn giản hóa mô hình, để có thể áp dụng được ở Việt Nam, để đánh giá ngưỡng độc của kim loại nặng trong nước mặt là cần thiết.

Với điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, tác giả đã thiết lập mô hình để xác định được LC50 của Niken đối với *Daphnia lumhotlzi* và *Daphnia carinata* trên mẫu nước sông Đòng Nai, thông qua 3 thông số ảnh hưởng chính (pH, độ cứng, DOC).

Bài báo này sẽ giới thiệu cách thức xây dựng mô hình BLM-VN dựa trên kết quả áp dụng đánh giá ngưỡng độc của Niken đối với *Daphnia lumhotlzi* và *Daphnia carinata* trên mẫu nước sông Đòng Nai, với những thông số ảnh hưởng chính (pH, độ cứng, DOC) của môi trường nước mặt. Thuật toán này được xây dựng dựa trên kết quả của hơn 600 mẫu thí nghiệm về độc tính của Niken đến hai sinh vật chỉ thị bản địa trên mẫu nước sông Đòng Nai.

2. Cách áp dụng thuật toán và kết quả

2.1. Thuật toán sử dụng

Các kết quả thí nghiệm về độc học (hơn 600 mẫu thí nghiệm, đã được công bố qua các bài báo), được đưa vào phần mềm CETIS (Comprehensive Environmental Toxicity System). Dựa trên kết quả thí nghiệm về ảnh hưởng của pH, độ kiềm đến độc tính Niken lên *Daphnia lumhotlzi* và *Daphnia carinata*, phần mềm CETIS sẽ xác định ra LC50 của Niken tự do.

Ta mô phỏng kết quả LC50 dưới dạng phương trình bậc hai, với 3 ẩn liên quan đến pH, DOC và độ cứng tổng. Phương trình có dạng

$$\text{LC50} = a \cdot \text{pH}^2 + a_1 \cdot \text{pH} \cdot \text{DOC} + a_2 \cdot \text{pH} \cdot \text{Ca} + a_3 \cdot \text{pH} + b \cdot \text{DOC}^2 + b_1 \cdot \text{DOC} \cdot \text{Ca} + b_2 \cdot \text{DOC} + c \cdot \text{Ca}^2 + c_1 \cdot \text{Ca} + d \quad (1)$$

Dữ liệu đầu vào (input), có n hàng dữ liệu, với 3 cột thông số pH, độ cứng tổng, DOC, dữ liệu cần tìm là hệ số của phương trình.

Ta giải phương trình trên, tìm các hệ số bằng phương pháp bình phương tối thiểu. Đây là hệ phương trình gồm m phương trình và n ẩn số. m là số dòng dữ liệu (n = 10 với pt bậc hai) và m ≥ n.

Nghiên cứu

Giải hệ phương trình bằng phương pháp bình phương tối thiểu

- Gọi A là ma trận biến có kích thước mn

- Gọi B là vec tơ kết quả

- Ta có phương trình

$$A \cdot X = B$$

- Chuẩn hóa ma trận

Gọi: A^T là ma trận chuyển vị của ma trận A

Ta có: $A^T \cdot A \cdot X = A^T \cdot B$

$A^T \cdot A$ là một ma trận vuông có kích thước bằng số ẩn

$A^T \cdot B$ là một vec tơ có kích thước bằng số ẩn

- Từ đó giải phương trình tuyến tính theo phương pháp khử Gauss

2.2. Kết quả thí nghiệm độc học trên mẫu nước sông Đồng Nai

2.2.1. Ảnh hưởng của pH, độ kiềm đến độc tính của Niken

Ở các thí nghiệm với các mức pH khác nhau cho thấy, khi pH tăng thì độc tính kim loại giảm. Cụ thể, đối với mẫu nước sông, khi pH tăng từ 6 đến 8,1 thì LC50-Ni đối với *Daphnia lumholtzi* tăng từ 45 µg/L lên 204 µg/L. Khi pH tăng từ 5,9 đến 7,1 thì LC50-Ni đối với *Daphnia carinata* tăng từ 364 µg/L lên 432 µg/L

Bảng 1. LC50 của Niken đối với DC trên mẫu nước sông Đồng Nai

STT	pH	LC50 (µgNi/lít)	95 % LCL (µgNi/lít)	95 % UCL (µgNi/lít)
1	5	683	631,2	739
2	5,9	364	304	435,9
3	7,1	432,2	353,7	528,2
4	7,5	275,2	243,7	310,9
5	8,1	224,4	190,7	264,1

Bảng 2. LC50 của Niken đối với DL trên mẫu nước sông Đồng Nai

STT	pH	LC50 (µgNi/lít)	95 % LCL (µgNi/lít)	95 % UCL (µgNi/lít)
1	6,0	45,1	33,7	60,4
2	7,0	86,9	75,6	99,9
3	7,4	155,5	108,7	222,2
4	8,1	204	162	257

2.2.2. Ảnh hưởng của độ cứng đến độc tính của Niken

Bảng 3. LC50 của Niken đối với DC trên mẫu nước sông Đồng Nai

STT	Độ cứng tổng (mgCaCO ₃ /lít)	LC50 (µgNi/lít)	95 % LCL (µgNi/lít)	95 % UCL (µgNi/lít)
1	10	432,2	353,7	528,2
2	20	906,6	785,3	1047
3	50	1,426	1,318	1,544
4	90	1,724	1,581	1,879
5	170	3,718	3,492	3,939

Bảng 4. LC50 của Niken đối với DL trên mẫu nước sông Đồng Nai

STT	Độ cứng tổng (mgCaCO ₃ /lít)	LC50 (µgNi/lít)	95 % LCL (µgNi/lít)	95 % UCL (µgNi/lít)
1	10	86,87	75,56	99,87
2	20	172,2	154,5	187,8
3	50	453,9	368,4	504,8
4	90	751,1	722,5	775,3
5	170	1,376	1,279	1,480

Khi độ cứng tổng tăng từ 10 trên mẫu nước sông. Còn LC50 của mgCaCO₃/l lên 170 mgCaCO₃/l thì Niken đối với *Daphnia lumholtzi* tăng từ LC50 của Niken đối với *Daphnia carinata* tăng từ 432 µg/l lên 3,718 µg/l sông Đồng Nai.

2.2.3. Ảnh hưởng của DOC đến độc tính của Niken

Bảng 5. LC50 của Niken đối với DC trên mẫu nước sông Đồng Nai

STT	DOC (mg/lít)	LC50 (µgNi/lít)	95 % LCL (µgNi/lít)	95 % UCL (µgNi/lít)
1	2	475,6	430,7	525,3
2	4	282,8	232,1	381,1
3	6,1	432,2	353,7	528,2
4	7	252,4	230,7	273,8
5	16	181,4	178,4	185,1

Bảng 6. LC50 của Niken đối với DL trên mẫu nước sông Đồng Nai

STT	DOC (mg/lít)	LC50 (µgNi/lít)	95 % LCL (µgNi/lít)	95 % UCL (µgNi/lít)
1	4,0	95,6	87,0	105
2	6,1	86,9	75,6	99,9
3	7,0	59,2	52,6	66,7
4	15,8	215,7	215,7	215,7

Thí nghiệm với mẫu nước sông Đồng Nai, khi DOC tăng từ 4 đến 6,1 mg/L thì LC50-Ni đối với *Daphnia carinata* tăng từ 283 µg/L lên 432 µg/L. Khi DOC tăng từ 4 đến 15,8 mg/L thì LC50-Ni đối với *Daphnia lumholtzi* tăng từ 98µg/L lên 216 µg/L

Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố về ảnh hưởng của DOC lên sinh vật thủy sinh của các nhà khoa học khác trên thế giới.

2.3. Kết quả các hệ số ảnh hưởng

Dựa trên các kết quả thực nghiệm về ảnh hưởng của pH, độ cứng, DOC đến *Daphnia lumholtzi* và *Daphnia carinata*

trên mẫu nước sông Đồng Nai, ta lập và giải phương trình bậc 2 với 3 ẩn liên quan đến pH, DOC và độ cứng tổng ta có các hệ số liên quan như sau:

+ LC50 đối với *Daphnia carinata*

$$LC50 = 1,16 * pH^2 - 69,52 * pH * DOC - 2,24 * pH * Ca + 315,92 * pH - 2,16 * DOC^2 + 3,52 * DOC * Ca + 454 * DOC + 0,0066 * Ca^2 + 13,5 * Ca - 1.794,5$$

+ LC50 đối với *Daphnia lumholtzi*

$$LC50 = 20,55 * pH^2 - 211 * pH * DOC - 7,56 * pH * Ca + 1.158 * pH - 3,8 * DOC^2 + 7,46 * DOC * Ca + 1.457 * DOC - 0,005 * Ca^2 + 16,32 * Ca - 8.851$$

3. Kết luận

Mô hình BLM-VN xác định ngưỡng nồng độ gây chết 50 % của Niken đối với *Daphnia lumholzi* và *Daphnia carinata* trên mẫu nước sông Đồng Nai, được thiết lập dựa trên những thông số ảnh hưởng chính (pH, độ cứng, DOC) của môi trường nước sông Đồng Nai.

Mô hình BLM-VN có thể chạy trên Microsoft Excel, dựa trên thuật toán với các hằng số phụ thuộc vào pH, độ cứng, DOC, thuật toán này được tính toán dựa trên kết quả của hơn 600 mẫu thí nghiệm về ảnh hưởng của Niken đến *Daphnia lumholtzi* và *Daphnia carinata* trên mẫu nước sông Đồng Nai. Kết quả nghiên cứu rất có ý nghĩa trong việc đánh giá độc tính của Niken trong môi trường nước mặt ở Việt Nam.

Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng $27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ với nhiệt độ môi trường nước đo được trước và sau thí nghiệm là $23\text{ }^{\circ}\text{C} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tuy nhiên do thời gian và số lượng mẫu thí nghiệm có hạn, lên kết quả thu được mới dừng ở phương trình bậc hai, các tham số ảnh hưởng là pH, độ cứng, DOC. Nếu lượng số liệu lớn hơn nữa, thì ta có thể phát triển lên phương trình bậc ba hoặc cao hơn với độ chính xác cao hơn.

Việc nghiên cứu này sẽ là tiền đề để tiếp tục phát triển mô hình BLM đánh giá ngưỡng độc của Niken đối với các sinh vật bản địa khác, cũng như ảnh hưởng của các kim loại nặng khác như Đồng, Chì, Kẽm,... đến sinh vật bản địa ở Việt Nam. Đề từ đó giúp các nhà quản lý, nhà khoa học có căn cứ hoạch định những chính sách về kim loại nặng trong nước mặt ở từng vùng, từng khu vực, cho phù hợp với điều kiện thực tế của Việt Nam

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2018). *Nghiên cứu, ứng dụng mô hình phối tử sinh học, xác định ngưỡng độc của kim loại nặng trong môi trường nước mặt, thử nghiệm ở sông Đồng Nai*. Kết quả thực nghiệm đề tài số 2015.04.23.

[2]. Mai Quang Tuấn (2016). *Ứng dụng mô hình phối tử sinh học trong đánh giá độc tính kim loại nặng*. Tạp chí Tài nguyên và Môi trường, 16, 21 - 23.

[3]. Mai Quang Tuấn (2017). *Ảnh hưởng của chất lượng nước đến độc tính của Niken lên sinh vật thủy sinh*. Tạp chí Tài nguyên và Môi trường, 15, 35 - 37.

[4]. Mai Quang Tuấn (2018). *Ảnh hưởng của pH đến độc tính của Niken lên cá sọc ngựa trên mẫu nước sông Đồng Nai*. Tạp chí Môi trường, Chuyên đề I, tr. 31 - 33.

[5]. Mai Quang Tuấn (2019). *Ảnh hưởng của pH trong nước sông Đồng Nai đến độc tính của Niken lên Daphnia carinata và Daphnia lumholtzi*. Tạp chí Tài nguyên và Môi trường. ISSN 1859 -1477 Số 16 (318).

[6]. Mai Quang Tuấn (2020). *Ảnh hưởng của DOC trong nước sông Đồng Nai đến độc tính của Niken lên Daphnia carinata và Daphnia lumholtzi*.

[7]. Christopher A. Mebane (2013). *Some history of water quality criteria for metals in the USA and Canada: From color books to the Biotic Ligand Model (BLM)*.

[8]. The European Commission (2016). *Advances in freshwater risk assessment: Experiences with Biotic Ligand Models*. Issue 441 of Science for Environment Policy in January 2016.

[9]. USEPA (2007). *Competing cations biotic ligand model Windows interface, Version 2.2.1*. User's Guide and Reference Manual.

[10]. OECD (2004). *OECD guideline for testing of chemicals, Daphnia sp., Acute immobilisation Test*.

BBT nhận bài: 30/9/2022; Phản biện xong: 24/10/2022; Chấp nhận đăng: 12/12/2022