

# NGHIÊN CỨU XỬ LÝ SINH VẬT NGOẠI LẠI XÂM LẤN TRONG NƯỚC DẪN TÀU BẰNG VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC TiO<sub>2</sub>/ BÔNG THẠCH ANH

## TREATMENT OF INVASIVE ALIEN ORGANISMS IN SHIP BALLAST WATER USING TiO<sub>2</sub>/QUARTZ WOOL PHOTOCATALYTIC MATERIAL

BÙI ANH THUẬN<sup>1</sup>, ĐẶNG THANH THUÝ<sup>1</sup>,  
NGUYỄN TƯỜNG VI<sup>1</sup>, ĐINH THỊ THUÝ HẰNG<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Sinh viên Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

\*Email liên hệ: dinhthuyhanghp@vamaru.edu.vn

DOI: <https://doi.org/10.65154/jmst.1129>

### Tóm tắt

Nước dẫn tàu biển là nguồn phát tán sinh vật ngoại lai xâm lấn toàn cầu, gây nguy cơ nghiêm trọng cho hệ sinh thái biển. Nghiên cứu này đánh giá bước đầu hiệu quả xử lý vi sinh vật chỉ thị *Escherichia coli* trong nước dẫn tàu mô phỏng bằng vật liệu quang xúc tác TiO<sub>2</sub> phủ trên bông Thạch Anh dưới chiếu xạ UV-C. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt và đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả XRD xác nhận sự hiện diện của pha anatase TiO<sub>2</sub> trên nền Thạch Anh, trong khi ảnh SEM cho thấy lớp phủ TiO<sub>2</sub> phân bố tương đối đồng đều ở nồng độ 3-5% và có xu hướng kết tụ ở nồng độ 10%. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ (60-120 phút) và độ mặn (0-30‰) đến hiệu quả xử lý. Với mẫu HP5, mật độ *E. coli* giảm từ 10.000 CFU/100 mL xuống 5.000 CFU/100 mL sau 120 phút chiếu xạ, tương ứng hiệu suất 50% và mức giảm khoảng 0,30 log<sub>10</sub>. Hiệu quả xử lý giảm khi độ mặn tăng, với mức giảm chỉ khoảng 0,05 log<sub>10</sub> ở độ mặn 30‰, phù hợp với cơ chế ion chloride cạnh tranh/quét gốc hydroxyl. Kết quả cho thấy hệ UV/TiO<sub>2</sub>/bông Thạch Anh có tiềm năng nghiên cứu tiếp trong xử lý nước dẫn tàu, nhưng hiệu quả hiện tại còn thấp so với yêu cầu D-2 của Công ước BWM và cần được tối ưu hóa về liều UV, cấu hình phản ứng, tải lượng xúc tác, kiểm soát độ mặn và đánh giá thống kê.

**Từ khóa:** Nước dẫn tàu, sinh vật ngoại lai xâm lấn, quang xúc tác, TiO<sub>2</sub>, bông Thạch Anh, *Escherichia coli*, độ mặn.

### Abstract

Ship ballast water is a major vector for the global spread of invasive alien species, posing serious threats to marine ecosystems. This study provides a preliminary evaluation of the inactivation of the indicator microorganism *Escherichia coli* in simulated ballast water using TiO<sub>2</sub>-coated quartz wool photocatalytic material under UV-C irradiation. The material was synthesized by wet impregnation and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD results confirmed the presence of anatase TiO<sub>2</sub> on the quartz substrate, while SEM images showed relatively uniform TiO<sub>2</sub> coating at 3-5% loading and particle agglomeration at 10%. Experiments investigated the effects of irradiation time (60-120 min) and salinity (0-30‰) on treatment efficiency. Using HP5, *E. coli* density decreased from 10,000 CFU/100 mL to 5,000 CFU/100 mL after 120 min, corresponding to 50% removal and approximately 0.30 log<sub>10</sub> reduction. Treatment efficiency declined with increasing salinity, with only about 0.05 log<sub>10</sub> reduction at 30‰, consistent with chloride competition and hydroxyl-radical scavenging. The results indicate that the UV/TiO<sub>2</sub>/quartz wool system is a potential subject for further ballast-water-treatment research; however, the present efficacy remains below the BWM Convention D-2 requirement and requires optimization of UV dose, reactor configuration, catalyst loading, salinity control, and statistical validation.

**Keywords:** Ballast water, invasive alien species, photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, quartz wool, *Escherichia coli*, salinity.

## 1. Mở đầu

Nước dẫn tàu biển là một trong những con đường chính phát tán sinh vật ngoại lai xâm lấn trên toàn cầu. Nước dẫn được lấy từ các khu vực khác nhau có thể chứa vi khuẩn, tảo, ấu trùng và sinh vật phù du; khi xả ra môi trường mới, các loài này có thể thiết lập quần thể và gây tác động tiêu cực đến hệ sinh thái biển và vùng cửa sông, kinh tế và sức khỏe cộng đồng.

Theo Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO), mỗi năm có khoảng 3-5 tỷ tấn nước dẫn được vận chuyển, mang theo hàng nghìn loài sinh vật. Công ước Quản lý Nước dẫn tàu biển (BWM Convention, có hiệu lực từ năm 2017) yêu cầu nước dẫn sau xử lý phải đạt tiêu chuẩn D-2; đối với vi sinh vật chỉ thị, mật độ *Escherichia coli* không được vượt quá 250 CFU/100mL. Trên thực tế, các công nghệ đã được phê duyệt hoặc áp dụng trong xử lý nước dẫn thường bao gồm UV, lọc kết hợp UV, điện clo hóa, ozone hoặc các tác nhân oxy hóa khác. Trong bối cảnh đó,  $\text{TiO}_2$  cố định trên giá mang cần được đánh giá không chỉ theo hiệu suất loại bỏ, mà còn theo khả năng đáp ứng chuẩn D-2, thời gian lưu, năng lượng, độ bền vật liệu và nguy cơ sản phẩm phụ trong môi trường mặn. Đồng thời, việc đánh giá vật liệu ở quy mô phòng thí nghiệm cần được đặt trong bối cảnh vận hành hệ thống xử lý nước dẫn thực tế. Các hệ thống quản lý nước dẫn được phê duyệt phải xét đến điều kiện vận hành cụ thể như lưu lượng, độ mặn, nhiệt độ và các giới hạn sử dụng của thiết bị [18], [19].

Quang xúc tác  $\text{TiO}_2$  dưới chiếu xạ UV là một hướng tiếp cận tiềm năng nhờ khả năng tạo ra các loài oxy phản ứng (ROS) như  $\cdot\text{OH}$  và  $\cdot\text{O}_2^-$  có thể phá hủy cấu trúc tế bào vi sinh vật mà không tạo sản phẩm phụ độc hại [1], [2]. Cơ chế dựa trên quá trình kích thích electron tạo cặp electron-lỗ trống, từ đó hình thành các gốc oxy hóa mạnh có khả năng bất hoạt vi sinh vật [3], [4]. Hiệu quả của quá trình phụ thuộc vào pha tinh thể, diện tích bề mặt, cường độ UV và điều kiện môi trường, trong đó  $\text{TiO}_2$  pha anatase thường cho hoạt tính cao hơn [1].

Về nguyên tắc, khi  $\text{TiO}_2$  hấp thụ photon có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm, electron được kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và tạo lỗ trống quang sinh. Lỗ trống có thể oxy hóa  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  tạo  $\cdot\text{OH}$ , trong khi electron vùng dẫn có thể khử  $\text{O}_2$  tạo  $\cdot\text{O}_2^-$ . Các ROS này có thể làm tổn thương màng tế bào, protein, lipid và DNA của *E. coli*, dẫn đến bất hoạt tế bào. Tuy nhiên, mức độ đóng góp tương đối của từng ROS trong hệ  $\text{TiO}_2$ /bông Thạch Anh cụ thể chưa được định lượng trong nghiên cứu này.

Tuy nhiên,  $\text{TiO}_2$  dạng huyền phù gặp khó khăn trong thu hồi và tái sử dụng. Do đó, việc cố định  $\text{TiO}_2$  trên các vật liệu mang như bông Thạch Anh được xem là giải pháp khả thi nhờ diện tích bề mặt lớn, độ bền cao và khả năng truyền tia UV tốt [5], [6]. Các hệ  $\text{TiO}_2$  cố định đã được chứng minh có thể đạt hiệu quả khử trùng cao, giảm đáng kể mật độ *E. coli* trong điều kiện thí nghiệm [7], [15], đồng thời thuận lợi cho vận hành thực tế.

Một thách thức quan trọng là ảnh hưởng của độ mặn. Ion chloride trong nước biển có thể làm giảm hiệu quả quang xúc tác thông qua cơ chế quét gốc hydroxyl và tạo các gốc oxy hóa kém hoạt tính hơn [8], [9]. Nhiều nghiên cứu ghi nhận hiệu suất xử lý giảm mạnh trong môi trường mặn so với nước ngọt [10], đồng thời xảy ra cạnh tranh hấp phụ và hình thành lớp muối trên bề mặt xúc tác [11], [13], [14]. Ảnh hưởng này có thể thay đổi tùy theo pha tinh thể của  $\text{TiO}_2$  [12]. Trong ứng dụng xử lý nước dẫn, các hệ UV/ $\text{TiO}_2$  cho thấy khả năng nâng cao hiệu quả khử trùng và giảm nhu cầu liều UV [12]. Các vật liệu biển tính hoặc cấu hình cải tiến có thể tăng tốc độ bất hoạt và duy trì hiệu quả qua nhiều chu kỳ [2], [16], với động học phản ứng thường tuân theo mô hình đa pha [2], [17].

Trên cơ sở đó, nghiên cứu này đánh giá bước đầu hiệu quả xử lý *E. coli* trong nước dẫn tàu mô phỏng bằng vật liệu  $\text{TiO}_2$ /bông Thạch Anh dưới chiếu xạ UV, đồng thời phân tích ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ và độ mặn. Phạm vi nghiên cứu được xác định là khảo sát định hướng ở quy mô mẻ; các kết quả chưa nhằm khẳng định khả năng đáp ứng trực tiếp tiêu chuẩn D-2 trong điều kiện vận hành thực tế trên tàu.

## 2. Thử nghiệm

### 2.1. Hoá chất và vật liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:  $\text{TiO}_2$  dạng bột (Degussa P25, Đức), bông Thạch Anh (quartz wool, độ tinh khiết >99%), ethanol tuyệt đối ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,9%), nước cất khử ion.

Bột  $\text{TiO}_2$  P25 được phân tán trong ethanol với các nồng độ khác nhau (1%, 3%, 5%, 10% khối lượng) dưới khuấy từ và siêu âm trong 30 phút để đảm bảo phân tán đồng đều.

Bông Thạch Anh được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở  $105^\circ\text{C}$  trong 2 giờ rồi ngâm trong dung dịch  $\text{TiO}_2$ /ethanol trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng, để ráo và sấy khô ở  $80^\circ\text{C}$  trong 4 giờ rồi nung ở  $450^\circ\text{C}$  trong 2 giờ trong lò nung để loại bỏ dung môi và tăng cường độ bám dính của  $\text{TiO}_2$  lên bề mặt sợi Thạch Anh. Vật liệu sau khi tổng hợp được ký hiệu là HP1, HP3, HP5,

HP10 tương ứng với nồng độ  $\text{TiO}_2$  1%, 3%, 5%, 10%. Do nghiên cứu này chưa thực hiện xác định khối lượng  $\text{TiO}_2$  bám thực tế bằng phương pháp tăng khối lượng, TGA hoặc ICP, các ký hiệu HP1-HP10 được hiểu là nồng độ dung dịch tiền xử lý dùng trong quá trình tắm, không phải tải lượng  $\text{TiO}_2$  thực tế trên giá mang.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng nhiễu xạ tia X trên máy XRD-8 Advance của Bruker (Đức) với bức xạ Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), góc quét  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$ , tốc độ quét  $0,02^\circ/\text{s}$ . Phân tích XRD được thực hiện để xác định pha tinh thể của  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutile) và cấu trúc của bông Thạch Anh.

Hình thái bề mặt và sự phân bố của  $\text{TiO}_2$  trên bông Thạch Anh được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phần mô tả thiết bị đã được hiệu chỉnh theo nhãn thiết bị thể hiện trên ảnh vi mô gốc: SEM Hitachi S-4800 được sử dụng để ghi nhận hình thái bề mặt, với điều kiện vận hành, độ phóng đại và thước tỷ lệ thể hiện trực tiếp trên từng ảnh. Mẫu được phủ dẫn điện trước khi chụp nhằm hạn chế tích điện bề mặt.

Mẫu nước dẫn tàu mô phỏng được chuẩn bị bằng cách nuôi cấy *E. coli* trong môi trường Nutrient Broth ở  $37^\circ\text{C}$  trong 18-24 giờ đến pha log. Dịch nuôi cấy được ly tâm ở 5.000 vòng/phút trong 10 phút, thu sinh khối vi khuẩn và rửa 2 lần bằng dung dịch NaCl 0,9% vô trùng. Sinh khối được hòa tan trong nước biển nhân tạo hoặc dung dịch NaCl với các độ mặn khác nhau (0‰, 10‰, 20‰, 30‰) để đạt mật độ ban đầu khoảng  $10^4$ - $10^5$  CFU/100 mL.

Nước biển nhân tạo được chuẩn bị theo công thức chuẩn với các thành phần chính: NaCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , KCl,  $\text{NaHCO}_3$  và NaBr, điều chỉnh pH về 8,0-8,2.

## 2.2. Hệ thống thí nghiệm và điều kiện vận hành

Hệ thống thí nghiệm bao gồm bình phản ứng thủy tinh dung tích 500mL, đèn UV-C ( $\lambda = 254\text{nm}$ , công suất danh định 15W) đặt cách mặt nước 10cm, và hệ thống khuấy từ để đảm bảo trộn đều. Vật liệu  $\text{TiO}_2$ /bông Thạch Anh (5g) được đặt trong bình phản ứng chứa 400mL mẫu nước dẫn tàu mô phỏng. Kết quả thí nghiệm về 400mL trong nghiên cứu này chỉ có ý nghĩa sàng lọc vật liệu; việc chuyển sang ứng dụng thực tế cần đánh giá thêm thời gian lưu thủy lực, liều UV, tổn thất áp, khả năng bám bẩn, độ bền lớp phủ và hiệu quả ở lưu lượng bơm ballast lớn. Việc sử dụng UV-C trong nghiên cứu này nhằm khảo sát theo hướng khử trùng cường bức, phù hợp với nhiều cấu hình xử lý nước dẫn dựa trên năng lượng của tia UV. UV-A hoặc UV-B có thể gần hơn với điều kiện chiếu

sáng tự nhiên, nhưng thường cần vật liệu biến tính hoặc thời gian chiếu dài hơn để đạt hiệu quả bất hoạt vi sinh vật.

Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) với khuấy từ tốc độ 200 vòng/phút. Mẫu được lấy tại các thời điểm 0, 60 và 120 phút để định lượng *E. coli*. Các điều kiện đối chứng được bố trí gồm: (1) không có  $\text{TiO}_2$ , không có UV; (2) chỉ có UV, không có  $\text{TiO}_2$ ; (3) chỉ có  $\text{TiO}_2$ , không có UV. Tuy nhiên, do dữ liệu đối chứng và số lần lặp chưa đủ đồng nhất để trình bày định lượng trong phạm vi bài báo này, phần kết quả tập trung vào hệ UV/ $\text{TiO}_2$ /bông Thạch Anh và diễn giải theo hướng khảo sát định hướng. Các nghiên cứu tiếp theo cần trình bày đầy đủ đối chứng, số lần lặp tối thiểu  $n \geq 3$ , độ lệch chuẩn và giới hạn phát hiện của phương pháp đếm khuẩn lạc. Vì vậy, bài báo không quy toàn bộ mức giảm *E. coli* cho cơ chế quang xúc tác riêng rẽ, mà chỉ báo cáo hiệu quả quan sát được của hệ UV/ $\text{TiO}_2$ /bông Thạch Anh trong điều kiện khảo sát.

Mật độ *E. coli* được xác định bằng phương pháp đếm khuẩn lạc trên môi trường Endo Agar theo tiêu chuẩn TCVN 6187-2:2009.

Hiệu suất xử lý *E. coli* và mức giảm  $\log_{10}$  được tính theo các công thức:

$$H (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$$

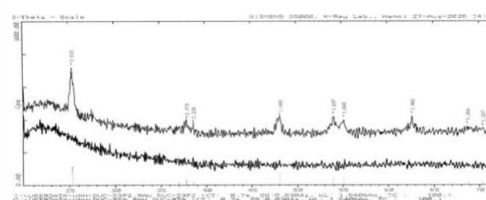
$$\text{LRV} = \log_{10}(C_0/C_t)$$

Trong đó: H là hiệu suất xử lý (%);  $C_0$  là mật độ *E. coli* ban đầu (CFU/100mL);  $C_t$  là mật độ *E. coli* tại thời điểm t (CFU/100mL); LRV là mức giảm  $\log_{10}$ . Việc bổ sung chỉ số LRV giúp so sánh kết quả với các nghiên cứu khử trùng và tiêu chuẩn vận hành phổ biến hơn so với chỉ sử dụng tỷ lệ phần trăm.

## 3. Kết quả và thảo luận

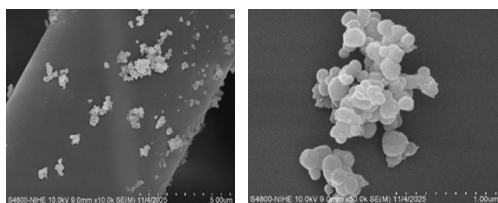
### 3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{TiO}_2$ /bông Thạch Anh (Hình 1) cho thấy sự xuất hiện của các peak đặc trưng của cả pha Thạch Anh và pha anatase của  $\text{TiO}_2$ . Các peak của  $\text{TiO}_2$  anatase được quan sát tại  $2\theta = 25,3^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,9^\circ$ ,  $55,1^\circ$  và  $62,7^\circ$ , tương ứng với các mặt phẳng (101), (004), (200), (105), (211) và (204).

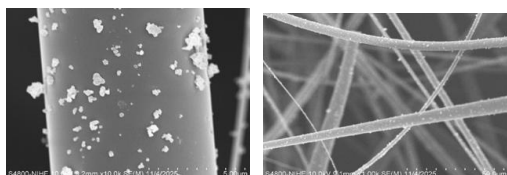


Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{TiO}_2$ /BTA

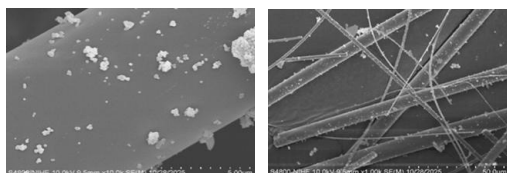
Peak mạnh nhất tại  $25,3^\circ$  (101) là đặc trưng của pha anatase. Không quan sát thấy peak rõ rệt của pha rutile ( $2\theta \approx 27,4^\circ$ ), cho thấy pha anatase chiếm ưu thế trong mẫu sau nung ở  $450^\circ\text{C}$ .



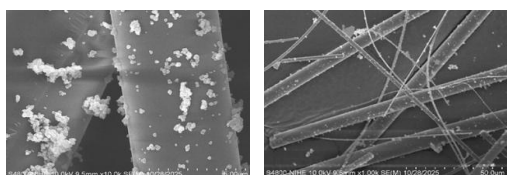
**Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu 1%  $\text{TiO}_2/\text{BTA}$**



**Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu 3%  $\text{TiO}_2/\text{BTA}$**



**Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu 5%  $\text{TiO}_2/\text{BTA}$**



**Hình 5. Ảnh SEM của vật liệu 10%  $\text{TiO}_2/\text{BTA}$**

Sự hiện diện đồng thời của các peak Thạch Anh và  $\text{TiO}_2$  anatase xác nhận rằng  $\text{TiO}_2$  đã được phủ thành công lên bề mặt bông Thạch Anh mà không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của cả hai pha. Pha anatase được biết đến với hoạt tính quang xúc tác cao hơn pha rutile do có năng lượng vùng cấm phù hợp và khả năng tạo ra các gốc hydroxyl hiệu quả [1], [3].

Ảnh SEM của các mẫu vật liệu với nồng độ  $\text{TiO}_2$  khác nhau (1%, 3%, 5%, 10%) cho thấy, ở nồng độ 1%  $\text{TiO}_2$  (Hình 2), bề mặt sợi Thạch Anh tương đối trơn với một số hạt  $\text{TiO}_2$  phân tán rời rạc. Khi tăng nồng độ  $\text{TiO}_2$  lên 3% (Hình 3), mật độ phủ tăng lên đáng kể với lớp  $\text{TiO}_2$  phân bố đều hơn trên bề mặt sợi. Ở nồng độ 5% (Hình 4), lớp phủ  $\text{TiO}_2$  trở nên liên tục và đồng đều, bao phủ gần như toàn bộ bề mặt sợi Thạch Anh. Tuy nhiên, ở nồng độ 10% (Hình 5), quan sát thấy hiện tượng kết tụ của các hạt  $\text{TiO}_2$  thành các cụm lớn hơn, làm giảm diện tích bề mặt hoạt động và

có thể ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả quang xúc tác.

Kết quả SEM cho thấy nồng độ  $\text{TiO}_2$  3-5% phù hợp hơn để tạo lớp phủ đồng đều với diện tích bề mặt tiếp xúc lớn, thuận lợi cho quá trình quang xúc tác. Trong phạm vi nghiên cứu này, HP5 được chọn cho thí nghiệm bất hoạt *E. coli* vì lớp phủ quan sát được tương đối liên tục, trong khi mẫu 10% có dấu hiệu kết tụ có thể gây che chắn ánh sáng và giảm diện tích hoạt động. Tuy nhiên, kết luận về mức tải tối ưu vẫn cần được kiểm chứng bằng thí nghiệm xử lý trực tiếp cho từng mẫu HP1, HP3, HP5 và HP10, kèm theo định lượng tải lượng  $\text{TiO}_2$  thực tế và độ bền bám dính/rò rỉ  $\text{TiO}_2$  sau vận hành. Kết quả đo XRD và SEM hiện tại đã chỉ ra pha tinh thể và hình thái lớp phủ. Các nghiên cứu tiếp theo cần bổ sung UV-Vis DRS để xác định vùng hấp thụ/năng lượng vùng cấm, PL hoặc phép đo quang dòng để đánh giá tải kết hợp điện tử-lỗ trống, và thí nghiệm bẫy gốc hoặc định lượng ROS để kiểm chứng cơ chế.

### 3.2. Ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ UV đến hiệu quả xử lý *E. coli* được trình bày trong Bảng 1. Mật độ *E. coli* ban đầu là 10.000 CFU/100 mL, sau 60 phút chiếu xạ giảm xuống còn 6.000 CFU/100 mL (hiệu suất 40%, tương đương 0,22  $\log_{10}$ ), và sau 120 phút giảm xuống 5.000 CFU/100 mL (hiệu suất 50%, tương đương 0,30  $\log_{10}$ ).

Kết quả cho thấy hiệu quả xử lý tăng theo thời gian chiếu xạ, phù hợp với cơ chế tích lũy các gốc oxy hóa mạnh ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ) trên bề mặt xúc tác theo thời gian [1], [2]. Trong giai đoạn đầu (0-60 phút), tốc độ bất hoạt vi khuẩn tương đối nhanh với hiệu suất đạt 40%. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian chiếu xạ từ 60 đến 120 phút, tốc độ gia tăng hiệu quả chậm lại, chỉ tăng thêm 10%.

**Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ đến hiệu quả xử lý *E. coli***

| Stt | Thời gian chiếu xạ | Mật độ <i>E. coli</i> (CFU/100mL) | Hiệu suất (%) | Mức giảm $\log_{10}$ |
|-----|--------------------|-----------------------------------|---------------|----------------------|
|     | 0 phút             |                                   |               |                      |
| 1   | (Trước xử lý)      | 10.000                            | 0             | 0                    |
| 2   | 60 phút            | 6.000                             | 40            | 0,22                 |
| 3   | 120 phút           | 5.000                             | 50            | 0,30                 |

Sự chậm lại này có thể được giải thích bởi một số yếu tố. Thứ nhất, khi nồng độ vi khuẩn giảm dần, xác suất va chạm giữa vi khuẩn và bề mặt xúc tác cũng

giảm theo, dẫn đến giảm tốc độ phản ứng. Thứ hai, hiện tượng tái kết hợp electron-lỗ trống có thể xảy ra khi kéo dài thời gian chiếu xạ, làm hạn chế khả năng sinh gốc tự do [3], [4]. Thứ ba, một phần quần thể *E. coli* có thể có khả năng kháng cao hơn với stress oxy hóa, dẫn đến động học bất hoạt hai pha như đã được báo cáo trong một số nghiên cứu trước [2].

So với nhiều nghiên cứu khử trùng bằng UV hoặc AOP báo cáo mức bất hoạt nhiều log trong điều kiện tối ưu, mức giảm khoảng 0,30 log<sub>10</sub> sau 120 phút trong nghiên cứu này còn thấp. Kết quả này cho thấy hệ phản ứng hiện tại chưa đáp ứng yêu cầu D-2 đối với *E. coli* (<250 CFU/100mL) và cần được xem là kết quả khảo sát định hướng. Các nguyên nhân có thể bao gồm cường độ UV thấp, che chắn quang học bởi lớp bông Thạch Anh, tiếp xúc chưa đủ giữa vi khuẩn và bề mặt xúc tác, tải lượng TiO<sub>2</sub> chưa tối ưu hoặc sai số do chưa có lặp thí nghiệm. Trong phạm vi nghiên cứu hiện tại, chưa thể so sánh định lượng trực tiếp với các nghiên cứu khác theo đơn vị liều bức xạ.

### 3.3. Ảnh hưởng của độ mặn

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của độ mặn đến hiệu quả xử lý *E. coli* sau 120 phút chiếu xạ được trình bày trong Bảng 2. Để thống nhất với kết quả thí nghiệm theo thời gian ở điều kiện nước ngọt, giá trị tại 0‰ được hiệu chỉnh trình bày là 5.000 CFU/100 mL sau xử lý, tương ứng với hiệu suất 50% và mức giảm 0,30 log<sub>10</sub>. Kết quả cho thấy hai xu hướng cần lưu ý: (1) mật độ *E. coli* ban đầu có xu hướng giảm ở độ mặn cao, và (2) mức giảm log<sub>10</sub> do xử lý quang xúc tác giảm rõ rệt khi độ mặn tăng.

**Bảng 2. Ảnh hưởng của độ mặn đến hiệu quả xử lý *E. coli* (thời gian chiếu xạ 120 phút)**

| Stt | Độ mặn (‰) | Mật độ ban đầu (CFU/100mL) | Mật độ sau xử lý (CFU/100mL) | Hiệu suất (%) | Mức giảm log <sub>10</sub> |
|-----|------------|----------------------------|------------------------------|---------------|----------------------------|
| 1   | 0          | 10.000                     | 5.000                        | 50            | 0,30                       |
| 2   | 10         | 10.000                     | 5.000                        | 50            | 0,30                       |
| 3   | 20         | 6.000                      | 5.000                        | 17            | 0,08                       |
| 4   | 30         | 1.000                      | 900                          | 10            | 0,05                       |

Ở độ mặn 0-10‰, hiệu suất xử lý đạt khoảng 50%, tương ứng mức giảm khoảng 0,30 log<sub>10</sub> sau 120 phút. Ở độ mặn 20‰, hiệu suất giảm xuống 17% (khoảng 0,08 log<sub>10</sub>), và ở độ mặn 30‰, hiệu suất chỉ còn 10% (khoảng 0,05 log<sub>10</sub>). Mặc dù mức giảm tuyệt đối còn thấp, xu hướng suy giảm hiệu quả theo độ mặn là rõ ràng.

Sự giảm mật độ *E. coli* ban đầu theo độ mặn (từ 10.000 CFU/100 mL ở 0-10‰ xuống 1.000 CFU/100 mL ở 30‰) phản ánh ảnh hưởng của áp lực thẩm thấu lên khả năng sống sót của vi khuẩn trong môi trường mặn. *E. coli* là vi khuẩn đường ruột/nước ngọt và không thích nghi tốt với môi trường mặn cao, dẫn đến giảm mật độ tự nhiên khi độ mặn tăng. Đây là yếu tố gây nhiễu quan trọng vì làm khó tách biệt tác động của độ mặn lên khả năng sống sót tự nhiên với tác động của độ mặn lên hiệu quả quang xúc tác.

Tuy nhiên, khi đánh giá hiệu suất xử lý quang xúc tác (tỷ lệ loại bỏ), kết quả cho thấy sự suy giảm rõ rệt theo độ mặn. Điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về ảnh hưởng ức chế của ion chloride đối với quá trình quang xúc tác TiO<sub>2</sub> [8], [9], [10].

Cơ chế ức chế có thể bao gồm:

- Quét gốc hydroxyl và chuyển hóa gốc oxy hóa: Ion Cl<sup>-</sup> có thể phản ứng với •OH tạo các dạng gốc chứa chlorine như ClOH•-, Cl• hoặc Cl<sub>2</sub>•-. Các gốc này có tính chọn lọc khác với •OH và có thể làm giảm hiệu quả bất hoạt vi khuẩn trong điều kiện thí nghiệm [8], [9], [10].

- Cạnh tranh hấp phụ: Ion chloride có thể cạnh tranh với vi khuẩn và các phân tử nước để hấp phụ lên bề mặt TiO<sub>2</sub>, làm giảm số lượng tâm hoạt động có sẵn cho quá trình quang xúc tác [11], [13].

- Hình thành lớp muối: Ở nồng độ muối cao, có thể hình thành lớp muối vô cơ trên bề mặt TiO<sub>2</sub>, cản trở sự tiếp cận của vi khuẩn và giảm khả năng truyền qua ánh sáng UV [13], [14].

Vì nghiên cứu này chưa định lượng trực tiếp nồng độ các gốc phản ứng, phân tích cơ chế nêu trên được hiểu là cách diễn giải phù hợp với lý thuyết và các nghiên cứu trước về TiO<sub>2</sub>/quang xúc tác trong nền nước chứa chloride. Trong nghiên cứu này, do mật độ *E. coli* ban đầu không được duy trì đồng nhất giữa các mẫu có độ mặn khác nhau, khả năng tách biệt hoàn toàn ảnh hưởng riêng của độ mặn đối với hiệu quả quang xúc tác còn hạn chế, nên các kết quả được xem là kết quả định hướng. Các nghiên cứu tiếp theo cần kiểm soát chặt chẽ mật độ vi khuẩn ban đầu, có thể thông qua tiền thích nghi mẫu cấy với từng độ mặn hoặc chuẩn hóa nồng độ ban đầu trước xử lý, đồng thời báo cáo LRV, sai số chuẩn/độ lệch chuẩn và kiểm định thống kê.

Để cải thiện hiệu quả xử lý trong môi trường mặn cao, có thể xem xét một số cách thức sau:

- Biến tính TiO<sub>2</sub>: Pha tạp kim loại quý (Ag, Pt) hoặc phi kim (N, C) có thể tăng cường hoạt tính quang xúc tác và giảm ảnh hưởng ức chế của chloride [2], [5].

- Kết hợp với các quá trình oxy hóa nâng cao khác: Bổ sung  $H_2O_2$  hoặc  $O_3$  có thể tăng cường tạo gốc oxy hóa và bù đắp cho sự mất mát do quét chloride [5], [17].

Tối ưu hóa cấu hình lò phản ứng: Cải thiện thiết kế để tăng cường tiếp xúc giữa vi khuẩn và bề mặt xúc tác, tăng cường độ UV và thời gian lưu [15], [16].

### 3.4. Giới hạn nghiên cứu và định hướng tối ưu hóa

Các kết quả hiện tại cho thấy hệ UV/ $TiO_2$ /bông Thạch Anh mới đạt mức giảm *E. coli* thấp (khoảng 0,30 log<sub>10</sub> trong điều kiện nước ngọt sau 120 phút) và chưa đáp ứng tiêu chuẩn D-2 của Công ước BWM. Do đó, đóng góp chính của nghiên cứu nằm ở việc chứng minh khả năng chế tạo vật liệu cố định và chỉ ra ảnh hưởng bất lợi của độ mặn, hơn là khẳng định hiệu quả xử lý ở quy mô ứng dụng thực tế.

Một số giới hạn cần được khắc phục trong các nghiên cứu tiếp theo gồm: Đo cường độ UV và fluence tích lũy bằng radiometer hoặc actinometry; trình bày đầy đủ kết quả đối chứng UV-only, catalyst-only và dark control; thực hiện lặp thí nghiệm tối thiểu  $n \geq 3$ ; báo cáo sai số, giới hạn phát hiện và quy trình QA/QC khi đếm khuẩn lạc; chuẩn hóa mật độ *E. coli* ban đầu giữa các nền độ mặn; đánh giá trực tiếp ảnh hưởng của từng mẫu HP1, HP3, HP5 và HP10 đến bất hoạt vi sinh vật; định lượng tải lượng  $TiO_2$  thực tế, độ bám dính, khả năng tái sử dụng và rò rỉ Ti sau nhiều chu kỳ.

Về định hướng công nghệ, cần tối ưu hóa cấu hình phản ứng để tăng tiếp xúc giữa vi khuẩn và bề mặt xúc tác, giảm che chắn ánh sáng trong lớp bông Thạch Anh, tăng cường độ hoặc tối ưu bước sóng chiếu xạ, và xem xét kết hợp  $H_2O_2/O_3$ , vật liệu  $TiO_2$  biến tính hoặc nguồn UVA-LED trong các điều kiện phù hợp. Đồng thời, cần đánh giá thêm các chỉ tiêu liên quan đến nước dằn tàu như Enterococci, *Vibrio cholerae*, các nhóm kích thích sinh vật theo D-2, trạng thái VBNC, gen kháng kháng sinh và nguy cơ sản phẩm phụ halogen hóa trong nền nước mặn.

Ở bước phát triển ứng dụng, hệ  $TiO_2$ /bông Thạch Anh cần được so sánh với các hệ xử lý nước dằn đã thương mại hóa hoặc được phê duyệt, bao gồm các cấu hình lọc-UV, UV, điện clo hóa, ozone và hệ lai. Các tiêu chí so sánh không chỉ gồm mật độ *E. coli* sau xử lý mà còn gồm lưu lượng xử lý, mức tiêu thụ năng lượng, yêu cầu bảo trì, sản phẩm phụ, an toàn vận hành, khả năng đáp ứng D-2 của hệ pilot trên cơ sở so sánh với các nhà cung cấp/hệ thống thương mại.

## 4. Kết luận

Nghiên cứu đã đánh giá bước đầu khả năng ứng

dụng của vật liệu  $TiO_2$ /bông Thạch Anh trong bất hoạt vi sinh vật chỉ thị *E. coli* trong nước dằn tàu mô phỏng bằng phương pháp quang xúc tác dưới chiếu xạ UV-C. Các kết luận chính bao gồm:

- Vật liệu  $TiO_2$ /bông Thạch Anh đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tẩm ướt. Phân tích XRD xác nhận sự hiện diện của pha anatase  $TiO_2$  trên nền Thạch Anh, trong khi ảnh SEM cho thấy lớp phủ  $TiO_2$  phân bố đồng đều trên bề mặt sợi ở nồng độ 3-5%.

- Hiệu quả xử lý *E. coli* tăng theo thời gian chiếu xạ UV, đạt 40% sau 60 phút và 50% sau 120 phút ở điều kiện nước ngọt, tương ứng mức giảm khoảng 0,22 và 0,30 log<sub>10</sub>. Mức giảm này còn thấp so với yêu cầu D-2, do đó cần tối ưu hóa đáng kể trước khi xem xét ứng dụng thực tế.

- Độ mặn có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý quang xúc tác. Mức giảm log<sub>10</sub> suy giảm từ khoảng 0,30 ở độ mặn 0-10‰ xuống khoảng 0,05 ở độ mặn 30‰, có thể liên quan đến sự cạnh tranh hấp phụ và phản ứng quét gốc hydroxyl của ion chloride, đồng thời chịu ảnh hưởng của biến động mật độ *E. coli* ban đầu theo độ mặn.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ thống UV/ $TiO_2$ /bông Thạch Anh có tiềm năng tiếp tục được phát triển như một cấu hình quang xúc tác cố định cho xử lý nước dằn tàu, đặc biệt trong điều kiện nước lợ hoặc nước có độ mặn thấp. Tuy nhiên, kết quả hiện tại mang tính định hướng và chưa đủ để khẳng định khả năng đáp ứng tiêu chuẩn vận hành. Các nghiên cứu tiếp theo cần đo liều UV, bổ sung đối chứng và lặp thí nghiệm, chuẩn hóa mật độ vi khuẩn ban đầu, đánh giá tải lượng/rò rỉ/tái sử dụng vật liệu, mở rộng chỉ tiêu vi sinh vật theo D-2 và phân tích nguy cơ sản phẩm phụ trong môi trường mặn. Khi xem xét ứng dụng trên tàu, cần chuyển từ thí nghiệm mẻ sang cấu hình dòng chảy liên tục và kiểm chứng hiệu quả ở dải lưu lượng, độ mặn, nhiệt độ và chất lượng nước tương ứng với điều kiện vận hành ballast thực tế.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: SV25-26-171.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008), *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports, Vol.63(12), pp.515-582.  
Doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [2] Lu, Z., Wang, X., Li, Q., Shi, Y., Shi, H., Zhou, J., & Mao, Y. (2026), *Study on the inactivation effect*

- of photocatalytic treatment with synergistic modification of Ag<sub>2</sub>O doping and morphology control on microorganisms in ballast water*, Journal of Water Process Engineering, Vol.86, pp.109977.  
 Doi: 10.1016/j.jwpe.2026.109977
- [3] Sunada, K., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2003), *Bactericidal activity of copper-deposited TiO<sub>2</sub> thin film under weak UV light illumination*, Environmental Science & Technology, Vol.37(20), pp.4785-4789.  
 Doi: 10.1021/es034106g
- [4] Hou, J., Wang, L., Wang, C., Zhang, S., Liu, H., Li, S., & Wang, X. (2019), *Toxicity and mechanisms of action of titanium dioxide nanoparticles in living organisms*, Journal of Environmental Sciences, Vol.75, pp.40-53.  
 Doi: 10.1016/j.jes.2018.06.010
- [5] Cho, M., Chung, H., Choi, W., & Yoon, J. (2004), *Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection*, Water Research, Vol.38(4), pp.1069-1077.  
 Doi: 10.1016/j.watres.2003.10.029
- [6] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009), *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catalysis Today, Vol.147(1), pp.1-59.  
 Doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018
- [7] Aragon, A. G., Cárdenas Sánchez, J. A., Zimeri, C., Shim, E., Fang, X., & Young, K. R. L. (2024), *TiO<sub>2</sub>-Coated Meltblown Nonwoven Fabrics Prepared via Atomic Layer Deposition for the Inactivation of E. coli as a Model Photocatalytic Drinking Water Treatment System*, Environments, Vol.11(5), p.92.  
 Doi: 10.3390/environments11050092
- [8] Choi, W. (2006), *Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications*, Catalysis Surveys from Asia, Vol.10(1), pp.16-28.  
 Doi: 10.1007/s10563-006-9002-5
- [9] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988), *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol.17(2), pp.513-886.  
 Doi: 10.1063/1.555805
- [10] Hou, X., Huang, X., Jia, F., Ai, Z., Zhao, J., & Zhang, L. (2017), *Hydroxylamine promoted goethite surface Fenton degradation of organic pollutants*, Environmental Science & Technology, Vol.51(9), pp.5118-5126.  
 Doi: 10.1021/acs.est.6b05906
- [11] Choi, W., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994), *The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics*, The Journal of Physical Chemistry, Vol.98(51), pp.13669-13679.  
 Doi: 10.1021/j100102a038
- [12] Chatzitzakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., & Poulis, I. (2008), *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol*, Water Research, Vol.42(1-2), pp.386-394.  
 Doi: 10.1016/j.watres.2007.07.030
- [13] Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990), *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*, Journal of Catalysis, Vol.122(1), pp.178-192.  
 Doi: 10.1016/0021-9517(90)90269-P
- [14] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995), *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chemical Reviews, Vol.95(1), pp.69-96.  
 Doi: 10.1021/cr00033a004
- [15] Rodríguez-Chueca, J., Polo-López, M. I., Mosteo, R., Ormad, M. P., & Fernández-Ibáñez, P. (2014), *Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol.150-151, pp.619-629.  
 Doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.027
- [16] Wang, Y., Liu, Y., Liu, K., Song, S., Tsiakaras, P., & Liu, H. (2012), *Preparation and characterization of a novel KNbO<sub>3</sub> photocatalyst with high activity in the degradation of organic pollutants*, Applied Surface Science, Vol.258(24), pp.9989-9996.

Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.055

- [17] Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R., & Serrano, E. (2013), *Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, Water Research, Vol.47(3), pp.1237-1245.

Doi: 10.1016/j.watres.2012.11.041

- [18] International Maritime Organization (2026), *International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments (BWM)*, IMO, Retrieved from <https://www.imo.org/en/about/conventions/pages/international-convention-for-the-control-and-management-of-ships%27-ballast-water-and-sediments-%28bwm%29.aspx>.

- [19] International Maritime Organization (2026), *BWM Convention and Guidelines, including the BWMS Code adopted by resolution MEPC.300(72)*, IMO, Retrieved from <https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages/bwmconventionandguidelines.aspx>.

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Ngày nhận bài:     | 11/05/2026 |
| Ngày nhận bản sửa: | 22/05/2026 |
| Ngày duyệt đăng:   | 27/05/2026 |