

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP
PHÂN TÍCH HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ ĐÁNH GIÁ
SỰ LẮNG ĐỘNG NGUYÊN TỐ HÓA HỌC TRONG
KHÔNG KHÍ SỬ DỤNG RÊU *BABULAR INDICA*
TĂNG SINH BỞI CHIẾU XẠ TIA X

Chuyên ngành: Vật lý kỹ thuật
Mã số: 9 52 04 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH VẬT LÝ KỸ THUẬT

Lâm Đồng, 02/2024

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Ô nhiễm không khí là hiện tượng ô nhiễm môi trường bên trong nhà hoặc ngoài trời bởi bất kỳ tác nhân hóa học, vật lý hoặc sinh học nào làm thay đổi các đặc tính tự nhiên của khí quyển. Ô nhiễm không khí trong nhà và ngoài trời đều có thể gây ra các bệnh về đường hô hấp và các bệnh khác, đồng thời là tác nhân gây nên ung thư phổi và tử vong cao.

Vì thế, để kiểm soát ô nhiễm không khí, thì việc giám sát chất lượng không khí là cần thiết ở bất kỳ nơi nào trên Trái đất. Nhiều quốc gia đã xây dựng các chương trình nghiên cứu và đánh giá chất lượng không khí bằng nhiều phương pháp khác nhau, trong đó trạm quan trắc môi trường được chọn lựa cho các thành phố lớn và các nước phát triển.

Tại Việt Nam, từ năm 2010, phương pháp nghiên cứu sử dụng rêu làm chỉ thị sinh học trong quan trắc môi trường tại một số khu vực phía Bắc (Nguyen và cộng sự, 2010). Đến năm 2015, Việt Nam đã chính thức tham gia vào Chương trình điều tra ô nhiễm không khí chung sử dụng cây rêu bản địa. Từ đó, phương pháp nghiên cứu quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học cây rêu được thực hiện có hệ thống, liên tục.

Để sử dụng rêu làm quan trắc môi trường, NCS thực hiện đề tài *“Nghiên cứu áp dụng một số phương pháp phân tích hạt nhân nguyên tử đánh giá sự lắng đọng nguyên tố hóa học trong không khí sử dụng rêu *Babular indica* tăng sinh bởi chiếu xạ tia X”* đề nghiên cứu luận án tiến sĩ của mình.

2. Mục đích nghiên cứu của luận án

Nội dung của luận án được xây dựng trên những mục tiêu chính sau:

- Nghiên cứu khả năng sử dụng chùm tia X năng lượng thấp để kích thích khả năng phát triển của rêu trong túi rêu, ứng dụng trong kỹ thuật túi rêu.
- Nghiên cứu kết hợp các phương pháp đo hạt nhân để tăng khả năng phát hiện các nguyên tố lắng đọng trong không khí qua

chỉ thị sinh học trên cây rêu.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Rêu *Babular indica* sống tự nhiên tại vùng khảo sát; và rêu *Babular indica* thu hái từ vùng không ảnh hưởng ô nhiễm.
- Phương pháp kích thích phát triển rêu bằng chiếu xạ tia X năng lượng thấp.
- Phương pháp đo bằng kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron dụng cụ (INAA).
- Phương pháp đo bằng kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF).
- Phương pháp phổ huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (ED-XRF).

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học

- Phương pháp kích thích sinh trưởng bằng bức xạ sẽ làm cho cây rêu phát triển hơn so với rêu không chiếu xạ, từ đó làm tăng khả năng hấp thu các nguyên tố lắng đọng trong không khí trên chỉ thị sinh học là cây rêu.
- Sự kết hợp các phương pháp đo hạt nhân sẽ góp phần nâng cao khả năng phân tích định tính và định lượng của các nguyên tố trong mẫu, làm cho kết quả chính xác hơn, góp phần đánh giá đúng hơn các thông số ô nhiễm trong không khí.

Ý nghĩa thực tiễn

- Sử dụng tia X năng lượng thấp giúp kích thích sinh trưởng của rêu, góp phần tăng phạm vi quan trắc tại những nơi đô thị hoá, khu công nghiệp - nơi mà hầu như bị ô nhiễm hoá nên rêu mất môi trường sống, hoặc những nơi điều kiện khí hậu nắng khô nên rêu tự nhiên khó phát triển. Phương pháp này rất phù hợp để quan trắc trên diện rộng ở Việt Nam hiện nay.
- Khi kết hợp nhiều phương pháp đo, kết quả sẽ thu được một số nguyên tố rất quan trọng trong lắng đọng ở không khí để đánh giá mức độ ảnh hưởng đến sinh vật sống, chẳng hạn nguyên tố Pb, Cd, Br, ...
- Đã phân tích, đánh giá hàm lượng các nguyên tố lắng đọng trong không khí bằng quan trắc sử dụng rêu *Babular indica* tại

05 vùng của tỉnh Lâm Đồng, và vùng sân bay quốc tế Long Thành (tỉnh Đồng Nai).

5. Tính mới của luận án

- Lần đầu tiên sử dụng tia X năng lượng thấp kích thích sinh trưởng của rêu trong túi rêu, ứng dụng trong quan trắc môi trường.
- Luận án đã kết hợp 03 phương pháp phân tích hạt nhân giúp làm tăng số lượng nguyên tố có thể phân tích, và tăng độ độ chính xác của các kết quả phân tích các nguyên tố trong mẫu.

6. Một số kết quả của luận án

Sau thời gian dài thực hiện nghiên cứu, kết quả đã đáp ứng với những yêu cầu ban đầu đặt ra. Ngoài các kết quả đã được trình bày trong nội dung luận án và bốn chuyên đề đã được báo cáo, NCS cùng nhóm nghiên cứu đã đăng tải hơn 09 công trình công bố liên quan trực tiếp đến nội dung luận án, trong đó có 01 công bố quốc tế xếp hạng Q2, 03 bài báo đăng tải trong nước, 02 bài tham gia Hội nghị quốc tế tại Hàn Quốc do Hiệp hội hạt nhân Hàn Quốc tổ chức, 03 bài tham gia Hội nghị Vật lý hạt nhân toàn quốc; đồng thời còn có 04 công trình công bố liên quan đến phương pháp nghiên cứu của luận án.

Chương 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VÀ CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1. Ô nhiễm không khí và ảnh hưởng của nó đến sức khỏe con người

1.1.3. Ảnh hưởng của các nguyên tố hóa học đến sức khỏe con người

Những tác động bất lợi do hít thở không khí có các kim loại độc nặng sẽ rất nguy hiểm đến sức khỏe.

1.2. Sử dụng rêu làm chỉ thị sinh học

1.2.1. Sử dụng rêu làm chỉ thị sinh học trên Thế giới

Công trình nghiên cứu đầu tiên về sử dụng rêu trong quan trắc môi trường được thực hiện từ thập niên 70 của thế kỷ XX (Rühling, Å và cộng sự, 1968, 1970). Nghiên cứu này cho thấy khả năng ứng dụng rêu để làm chỉ thị trong quan trắc môi trường, ghi nhận một số kim loại lắng đọng trong không khí qua rêu. Bước đầu, nhóm tác giả này đã nghiên cứu sự hấp thu các kim loại qua chỉ thị sinh học trên cây rêu.

1.2.2. Sử dụng rêu làm chỉ thị sinh học tại Việt Nam

Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam đã dùng các máy bơm có công suất lớn, hút bụi khí qua phin lọc để đánh giá ô nhiễm bụi khí tại Tp. Hồ Chí Minh từ năm 1992. Tiếp theo trong giai đoạn 1998-2020 nhóm nghiên cứu của GS. Phạm Duy Hiền đã có những đóng góp quan trọng trong nghiên cứu ô nhiễm môi trường (Phạm Duy Hiền, 2020).

Nhận thức được tầm quan trọng của ảnh hưởng ô nhiễm môi trường lên sức khỏe con người, Việt Nam đã chính thức tham gia vào chương trình điều tra ô nhiễm không khí chung sử dụng cây rêu bản địa từ năm 2015. Từ đó đến nay, sự hợp tác và nghiên cứu về ứng dụng rêu *Babular indica* làm chỉ thị sinh học tại Việt Nam phải kể đến là nhóm nghiên cứu của GS. Lê Hồng Khiêm.

1.3. Kỹ thuật lấy mẫu rêu và kích thích sinh trưởng

1.3.1. Phương chọn lựa vị trí lấy mẫu rêu và xử lý mẫu rêu

Phương pháp thu chọn mẫu rêu là cực kỳ quan trọng trong phân tích môi trường, vị trí lấy mẫu rêu sẽ ảnh hưởng đến hàm

lượng phân tích thành phần các nguyên tố hoá học có trong mẫu rêu. Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích hàm lượng trong việc lấy mẫu rêu như: độ cao của mẫu so với mặt đất (Zechmeister, 1995; Winfried Schröder và cộng sự, 2013), cách lấy mẫu rêu và phương pháp đo (Markert và Weckert, 1993).

Trong nghiên cứu này, NCS lấy mẫu rêu thụ động (rêu mọc tự nhiên) theo quy chuẩn của Chương trình ICP - Vegetation (Frontasyeva và Harmens, 2015).

1.3.2. Kỹ thuật tạo túi rêu trong quan trắc chủ động

Mặc dù rêu bản địa phù hợp hơn cho nghiên cứu ở những khu vực rộng lớn tự nhiên, nhưng kỹ thuật túi rêu rất hữu ích để thực hiện các khảo sát chi tiết về tình trạng ô nhiễm ở các khu đô thị và khu công nghiệp, nơi rất khó thu thập được rêu (Ares và cộng sự, 2012).

****- Chọn lựa vật liệu làm túi rêu và các dạng túi rêu***

Chuẩn bị cây ghép rêu thường liên quan đến việc đặt rêu trong một số loại vật liệu hỗ trợ giữ rêu để treo, chẳng hạn túi lưới. Rêu cây ghép có thể được đặt trong một khung, chẳng hạn khung làm bằng gỗ (Nasrudi và cộng sự, 2004), hoặc trong tấm polyetylen (Boquete và cộng sự, 2011), hoặc có thể được đặt giữa thảm thực vật bản địa mà không cần bất kỳ loại khung nào (Huttunen và cộng sự, 1981).

1.3.3. Kỹ thuật lấy mẫu rêu và kích thích sinh trưởng

Những thành công trong vật lý hạt nhân thực nghiệm và vật lý ứng dụng đã cho phép sử dụng các nguồn bức xạ khác nhau và các hóa chất phản ứng cao tạo sự thay đổi cấu trúc DNA trong thực vật nói chung và rêu nói riêng.

1.3.4. Phương pháp kích thích rêu phát triển bằng bức xạ

Chiếu xạ với liều thấp có thể nâng cao tỷ lệ nảy mầm của hạt (Beyaz và cộng sự, 2017; Jaipo và cộng sự, 2019), giảm thời gian nảy mầm (Beyaz và cộng sự, 2016; Hussain và cộng sự, 2017), và kích thích sự nảy mầm của hạt được bảo quản trong thời gian dài (Mousseau, T. A., và Møller, A. P, 2020). Rêu thuộc một trong ba nhóm thực vật trên cạn không có mạch (*Bryophytes*) và về nguyên tắc, chúng có thể bị ảnh hưởng bởi bức xạ như các loại thực vật

khác.

1.4. Các phương pháp phân tích hạt nhân

1.4.1. Phân tích kích hoạt neutron (NAA)

1.4.1.1. Một số kỹ thuật phân tích NAA

Có nhiều cách để phân loại phân tích kích hoạt neutron. Một trong số đó dựa trên cách các tạo mẫu trước khi chiếu xạ, phân biệt như: Phân tích kích hoạt có xử lý hóa học (RNAA - Radiochemical neutron activation analysis); Phân tích kích hoạt neutron dụng cụ (INAA - Instrumental neutron activation analysis); Phân tích kích hoạt lặp vòng (CNAA- Cyclic neutron activation analysis); Phân tích kích hoạt đo gamma tức thời (PGNAA - Prompt gamma neutron activation analysis); Phân tích kích hoạt đo gamma trễ (DGNAA).

Để tính hàm lượng nguyên tố có trong mẫu phân tích cần xác định hoạt độ phóng xạ của đồng vị trong khoảng thời gian từ khi kích hoạt mẫu đến khi kết thúc thời gian đo mẫu. Hoạt độ phóng xạ của nguyên tố có trong mẫu cần phân tích được tính theo công thức sau:

$$A = (G_{th}\Phi_{th}\sigma_0 + G_{epi}\Phi_{epi} \cdot I_0) \left(\frac{m}{M}\right) \cdot N_A \cdot \theta \cdot S \cdot C \cdot D \cdot \gamma \cdot \varepsilon \quad (1.11)$$

1.4.1.3. Độ nhạy và sai số của phương pháp NAA

Giới hạn phát hiện trong phương pháp NAA được xác định (Kruger, 1971):

$$C_{min} = \frac{A_e A_m(t) e^{\lambda t_d}}{60 f N t \phi_{\sigma} (1 - e^{-\lambda t_i}) w_s} \frac{UF}{\quad} \quad (1.12)$$

Sai số toàn phần cho quá trình phân tích bằng INAA được tính theo công thức truyền sai số, ta có:

$$u_c(c_m) = c_m \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad (1.13)$$

với $u_c(c_m)$ là sai số tương đối của hàm lượng c_m ; Sai số u_1 trong quá trình chuẩn bị mẫu; Sai số u_2 trong quá trình chiếu mẫu; Sai số u_3 trong quá trình đo và xử lý phổ gamma; Sai số u_4 hiệu suất ghi của đầu dò.

1.4.2. Kỹ thuật phân tích huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF)

1.4.2.1. Tổng quan về phương pháp TXRF

Tia X, lần đầu tiên phát hiện bởi Wilhelm Conrad Rontgen (Rontgen, W. C., 1898), là bức xạ điện từ với bước sóng khoảng 80 nm ($E \sim 15$ eV) đến 0,01 nm ($E \sim 1,2$ MeV). Đến năm 1971, những miêu tả đầu tiên về một hệ thực nghiệm huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) mới được Yoneda công bố (Yoneda và Horiuchi, 1971).

1.4.2.3. Độ nhạy và sai số của phương pháp TXRF

Phương trình đặc trưng thể hiện mối quan hệ giữa cường độ tia X đặc trưng và hàm lượng nguyên tố (Bruker AXS Micro analysis, 2007):

$$I_i = S_i \times C_i \times A_i \quad (1.16)$$

trong đó: I_i : cường độ phát huỳnh quang tia X của nguyên tố i ; C_i : hàm lượng nguyên tố i trong mẫu phân tích; S_i : độ nhạy của hệ thống đối với nguyên tố i ; A_i : hệ số hiệu chỉnh sự suy giảm của bức xạ kích thích và tia X huỳnh quang bên trong mẫu.

Giới hạn phát hiện được xác định dựa trên số đếm thống kê tại đỉnh và phong tiêu chuẩn 3-sigma:

$$LLD_i = \frac{3 \cdot C_i \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad (1.18)$$

trong đó: LLD_i : giới hạn phát hiện thấp nhất của nguyên tố i ; C_i : hàm lượng của nguyên tố i ; N_i : số đếm đỉnh của nguyên tố i ; N_{BG} : số đếm phong dưới đỉnh.

Sai số của phương pháp TXRF được tính như sau:

$$u_c(c_m) = c_m \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (1.19)$$

với $u_c(c_m)$ là sai số tương đối của hàm lượng c_m ; Sai số u_1 trong quá trình chuẩn bị mẫu; Sai số u_2 là sai số trong quá trình thêm chuẩn nội; Sai số u_3 trong quá trình đo và xử lý phổ tia X theo thống kê số đếm.

1.4.3. Kỹ thuật phân tích huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (ED-XRF)

1.4.3.1. Tổng quan về phương pháp ED-XRF

Mãi cho đến tận những năm 1960s và đầu những năm 1970s, các hệ thiết bị điện tử phát triển, đặc biệt là công nghệ chế tạo detector có độ phân giải cao, như detector Lithium Silic – Si (Li), thì kỹ thuật đo ED-XRF bắt đầu phát triển và ứng dụng rộng rãi

trong phân tích các nguyên tố trong mẫu.

Độ nhạy của phương pháp ED-XRF giống như phương pháp TXRF, được xác định bởi Công thức 1.16; giới hạn phát hiện của phương pháp này cũng theo tiêu chuẩn 3-sigma, và áp dụng Công thức 1.18. Ngưỡng phát hiện của phương pháp ED-XRF kém hơn so với TXRF, thường khoảng lớn hơn 0,5 ppm.

Sai số của phương pháp ED-XRF được tính như sau:

$$u_c(c_m) = c_m \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad (1.20)$$

với $u_c(c_m)$ là sai số tương đối của hàm lượng c_m ; Sai số u_1 trong quá trình chuẩn bị mẫu; Sai số u_2 trong quá trình đo và xử lý phổ tia X theo thống kê số đếm: Tùy theo thống kê định, sai số này đóng góp đáng kể với định với số đếm thống kê thường nhỏ hơn 15%.

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP, DỤNG CỤ VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Cách lấy rêu theo phương pháp thụ động

NCS sử dụng rêu *Babular indica* làm chỉ thị sinh học thụ động trong nghiên cứu của mình. Lý do chọn loại rêu này làm chỉ thị sinh học vì chúng phân bố rộng trên các tỉnh thành của Việt Nam.








Hình 2.1. Một số hình ảnh rêu *Babular indica* mọc tại Việt Nam

Việc lấy mẫu rêu được thực hiện theo quy trình được hướng dẫn trong tài liệu của UNECE ICP 2015 (Frontasyeva và Harmens, 2015). Hình 2.2 là một số hình ảnh lấy mẫu rêu.



Hình 2.2. Một số hình ảnh lấy mẫu rêu phục vụ nghiên cứu
Bảng 2.1. Quy trình xử lý mẫu rêu trước khi dùng tạo mẫu trong các phân tích hạt nhân

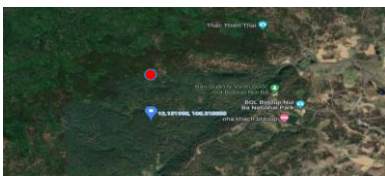
tt	Mô tả	Hình ảnh
1	<ul style="list-style-type: none"> - Xác định loại rêu trước khi lấy, tránh nhầm lẫn các loại rêu khác nhau - Xác định tọa độ, vị trí lấy mẫu - Mô tả cụ thể hiện trạng xung quanh 	
2	<p>Một số dụng cụ để xử lý mẫu:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cốc thủy tinh để rửa mẫu, đĩa thủy tinh để đựng mẫu, ... 	
3	Cắt rêu, chỉ lấy phần thân và lá xanh.	
4	Mẫu sau khi loại bỏ phần rễ, chỉ còn phần xanh	

tt	Mô tả	Hình ảnh
5	<ul style="list-style-type: none"> - Rửa mẫu bằng nước thường. - Khi cho mẫu vào cốc để rửa khuấy lên cho đất cát lắng xuống dưới đáy, sau đó vớt mẫu rêu nổi ở trên ra đĩa thủy tinh hoặc cốc thủy tinh khác. 	
6	<ul style="list-style-type: none"> - Sau khi rửa 2 ÷ 3 lần nước thường thì chuyển qua ngâm mẫu bằng nước cất. - Trong cốc thủy tinh nước đã loại bỏ được 1 phần đất đá nên nước trong hơn. - Tiếp tục vớt rêu ở trên để thu được mẫu sạch nhất. - Rửa nước cất 4 lần cho mẫu sạch. 	
7	<ul style="list-style-type: none"> - Mẫu sau khi ngâm nước cất vớt ra giấy lọc để khô nước. 	
8	<ul style="list-style-type: none"> - Cho tất cả các mẫu đã khô vào lò sấy ở nhiệt độ 40 °C. - Sấy trong thời gian khoảng 40 giờ. 	
9	<ul style="list-style-type: none"> - Mẫu sau khi đã được sấy khô cho vào túi zip cân khối lượng để cho vào lưu trữ nhằm tạo các loại mẫu khác nhau trong các phân tích hạt nhân. 	

2.2. Chọn lựa rêu dùng trong kỹ thuật túi rêu

Trong nghiên cứu này, rêu *Babular indica* được lựa chọn làm chỉ thị sinh học trong túi rêu. Cách làm túi rêu như sau: Trước tiên, chọn lựa rêu *Babular indica* ở một vùng nhất định, ít tác động bởi ô nhiễm. NCS chọn lấy rêu ở vùng núi Đung K'Nớ, nơi đây có rất nhiều rêu, nằm sâu trong rừng nguyên sinh Bidoup Núi Bà (Lâm

Đồng, Việt Nam). Vị trí lấy mẫu rêu có kinh độ 12,188447, vĩ độ 108,463527 (Hình 2.4). Sau khi lấy rêu về, rêu được xử lý theo các bước ở Bảng 2.2 để tạo túi rêu.







a) Vùng lấy rêu *Babular indica* dùng trong túi rêu

b) Vị trí lấy rêu theo bản đồ

Hình 2.4. Vị trí lấy mẫu rêu tại Đưng K'Nớ, rừng Bidoup Núi Bà (Lâm Đồng)

Bảng 2.2. Các bước tiến hành tạo túi rêu

STT	Mô tả	Hình ảnh
1	Cắt, chọn lựa rêu, chỉ lấy phần thân và lá xanh, dài từ 2 cm trở lên.	
2	- Rửa rêu 3 lần bằng nước thường, tiếp tục rửa rêu 3 lần bằng nước cất.	

STT	Mô tả	Hình ảnh
3	Mẫu sau khi rửa nước cất vớt ra giấy lọc để ráo nước.	
4	Sắp xếp rêu vào túi, dàn đều rêu để tạo túi rêu có kích thước 7cm × 7cm.	

2.3. Kích thích sinh trưởng rêu bằng tia X năng lượng thấp

2.3.1. Máy phát tia X dùng kích thích sinh trưởng rêu

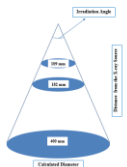
Máy phát tia X dùng để chiếu xạ rêu là máy MBR-1618R-BE do hãng Hitachi sản xuất. Hình 2.5 là máy phát tia X và vùng thể tích chiếu xạ.



a) Máy phát tia X



b) Vùng chiếu xạ mẫu



c) Góc chiếu xạ

Hình 2.5. Hình máy phát tia X và vùng thể tích chiếu xạ

2.3.2. Chiếu xạ rêu kích thích sinh trưởng

Các túi rêu được chiếu xạ với các liều khác nhau, dải liều từ 1 ÷ 20 Gy, mỗi bước thay đổi 1 Gy, tốc độ liều 0,52 Gy/phút. Quan sát, đánh giá sự sinh trưởng qua từng ngày để đánh giá sự thay đổi các đặc điểm hình thái. Sau 30 ngày, rêu được đem đi quan sát bằng kính hiển vi có scale 500 μm để theo dõi sự phát triển của rêu.

2.4. Cách treo túi rêu và quan trắc

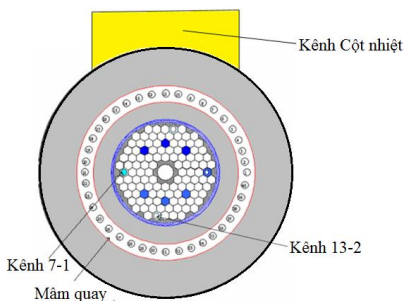
Sau khi chọn lựa liều chiếu xạ tối ưu để kích thích phát triển rêu trong túi rêu, thì tiến hành chiếu xạ túi rêu với số lượng lớn, đủ để làm chỉ thị sinh học trong quan trắc môi trường. NCS thực hiện treo túi rêu tại 3 địa điểm, cụ thể như sau:

- *Địa điểm thứ nhất:* khảo sát liều chiếu tối ưu để kích thích sinh trưởng của rêu. NCS chọn vị trí treo rêu tại Phòng A205, khu nhà A11, Trường Đại học Đà Lạt, có kinh độ: 11,955461, vĩ độ: 108,447509.
- *Địa điểm thứ hai và thứ ba:* ứng dụng túi rêu trong quan trắc môi trường. NCS chọn 40 vị trí tại Lâm Đồng và 10 vị trí sân bay Long Thành.

2.5. Phương pháp INAA

2.5.1. Hệ thực nghiệm INAA

Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt là loại lò TRIGA MAXK II, công suất cải tiến lên đến 500 kW, thông lượng neutron khoảng 10^{13} n/cm²/s. Ba vị trí thường được sử dụng để chiếu mẫu trong phân tích NAA tại Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt là các kênh khô ở ô 7-1, 13-2 và kênh chiếu ướt là mâm quay (Hình 2.9).

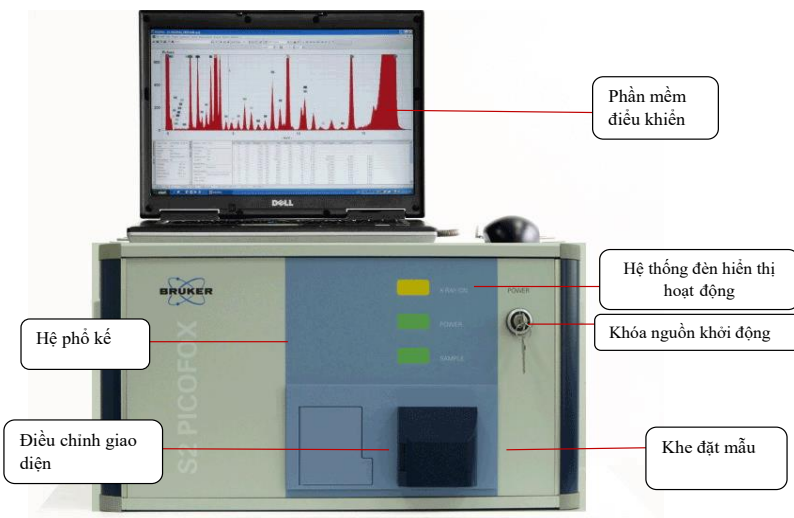


Hình 2.9. Mô tả vị chiếu mẫu tại kênh 7-1 và Mâm quay

2.6. Phương pháp TXRF

2.6.1. Hệ đo TXRF S2 PICOFOXTM

Hệ đo TXRF loại S2 PICOFOXTM do Brucker (Đức) sản xuất, loại đặt mẫu tự động (Hình 2.11) được trang bị tại Trường Đại học Đà Lạt, phân tích định tính và định lượng nhiều nguyên tố, ngưỡng phát hiện đến ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$), phân tích dải từ Al đến U.



Hình 2.11. Hệ phổ kế TXRF PICOFOX S2™

2.7. Phương pháp ED-XRF

2.7.1. Hệ đo ED-XRF SPECTRO XEPOS

Hệ ED-XRF trong phân tích là loại SPECTRO XEPOS do hãng Ametek (Đức) sản xuất, là hệ đo bán tự động với số mẫu tối đa cho một lần đo là 12 mẫu (Hình 2.18).



a) Hình dạng hệ ED-XRF



b) Hệ ED-XRF và kết nối máy tính



c) Bên trong hệ ED-XRF ở các vị trí đặt mẫu

Hình 2.18. Hệ đo ED-XRF sử dụng trong nghiên cứu
Chương 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.2. Kết quả kích thích sinh trưởng rêu bằng tia X năng lượng thấp

Trong nghiên cứu này, rêu được chiếu xạ trong dải liều từ 1,0 Gy đến 20,0 Gy. Hình 3.2 trình bày kết quả của rêu sau 30 ngày

chiếu xạ và không chiếu xạ.



Hình 3.2. Hình thái rêu được chiếu xạ với các liều chiếu khác

Kết quả cho thấy chiếu tia X ở liều 14 Gy và 15 Gy có tác dụng kích thích tốt cho sự phát triển của rêu. Qua khảo sát này, NCS đã dùng liều 14,0 Gy để chiếu xạ cho tất các túi rêu trong khảo sát quan trắc môi trường.

3.3. Kết quả phân tích rêu tại Lâm Đồng

Tại Lâm Đồng, NCS đã chọn lựa 40 địa điểm, gồm: Tp. Đà

Lạt: 13 điểm, thị trấn Lạc Dương: 05 điểm, thị trấn Liên Nghĩa: 06 điểm, thị trấn Đinh Văn: 05 điểm, và Tp. Bảo Lộc: 11 điểm.

3.3.1. Kết quả phân tích bằng kỹ thuật NAA

Kết quả phân tích lắng đọng các nguyên tố tại 05 vùng của tỉnh Lâm Đồng gồm: Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, thị trấn Đinh Văn, và Tp. Bảo Lộc bằng kỹ thuật phân tích NAA, đã ghi nhận được 29 nguyên tố hoá học lắng đọng trong không khí ở rêu tự nhiên, gồm (sắp theo thứ tự tăng dần của số Z): Na, Mg, Cl, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sb, I, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, Th và U. Trong khi đó, với kỹ thuật túi rêu, thì một số nguyên tố không phân tích được do khả năng hấp thu thấp nên hàm lượng dưới ngưỡng phát hiện, có thể kể đến là những nguyên tố như: Se, Eu, Tb, Hf, Ta.

3.3.2. Kết quả phân tích bằng kỹ thuật TXRF và ED-XRF

Để tăng khả năng phân tích sự lắng đọng các nguyên tố hoá học trong không khí qua chỉ thị trên cây rêu nhằm đánh giá bao quát hơn trong phân tích ô nhiễm không khí, trong nghiên cứu này đã sử dụng thêm 02 phương pháp trong phân tích số liệu, đó là phương pháp TXRF và ED-XRF cho các mẫu rêu tại Lâm Đồng. Bằng kỹ thuật phân tích TXRF và ED-XRF, kết quả xác định các nguyên tố lắng đọng trong không khí tại 05 vùng của tỉnh Lâm Đồng cho thấy, đã phát hiện thêm 16 nguyên tố mà phương pháp NAA không phát hiện được, gồm 16 nguyên tố là: Al, Si, P, S, Ca, Ti, V, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Ag, Sn, Ba và Pb. Đây được xem là sự kết hợp hiệu quả trong phân tích ô nhiễm không khí. Với sự kết hợp này, kết quả đã phân tích thêm một số nguyên tố, đặc biệt là các nguyên tố độc như Cu, Ag, Pb,...

3.4. Kết quả phân tích rêu tại sân bay Long Thành

Long Thành (Đồng Nai) là địa điểm đang xây dựng sân bay quốc tế. Trong nghiên cứu này, NCS chọn Long Thành là vì rêu được xem là chỉ thị sinh học dùng quan trắc biến động môi trường trước và sau khi xây dựng, vận hành các nhà máy, xí nghiệp. Do vậy, việc lựa chọn Long Thành làm nơi khảo sát có ý nghĩa thực tiễn và thiết thực.

Tiến hành quan trắc tại 10 địa điểm, là những địa điểm xung

quang vị trí xây dựng sân bay quốc tế Long Thành; đồng thời sau khi quan trắc, tiến hành đo đạc bằng 02 phương pháp là NAA và TXRF. Lý do chỉ thực hiện đo đạc 02 phương pháp NAA và TXRF là do trong thời gian làm nghiên cứu bị dịch covid-19 bùng phát, sau đó phía Hàn Quốc kết thúc hợp tác về kỹ thuật hạt nhân với Khoa Vật lý và Kỹ thuật hạt nhân, nên NCS không có điều kiện phân tích bằng phương pháp ED-XRF tại Viện nghiên cứu năng lượng nguyên tử Hàn Quốc (KEARI - Korea Atomic Energy Research Institute). Từ kết quả phân tích hàm lượng cho thấy, các vị trí quan trắc ở Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, và thị trấn Đình Văn có hàm lượng các nguyên tố khá tương đồng nhau, không có sự thay đổi lớn. Tuy nhiên, khi so sánh hàm lượng các nguyên tố phân tích được ở Tp. Bảo lộc thì một số nguyên tố có hàm lượng khác biệt lớn. Chẳng hạn (xét tỉ số tương ứng giữa hàm lượng các nguyên tố phân tích được ở Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, và thị trấn Đình Văn trên hàm lượng ở Tp. Bảo Lộc) các nguyên tố: K: 5,75; 5,69; 4,81 và 6,34 lần; Rb: 5,51; 2,87; 5,21 và 5,06 lần; Tuy nhiên, một số nguyên tố khác thì ở Tp. Bảo lộc cao hơn 04 khu vực ở Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, và thị trấn Đình Văn. Cụ thể: Ti: 2,12; 4,77; 2,29 và 2,56 lần; Mg: 3,18; 2,69; 3,48 và 3,91 lần; Co: 2,29; 1,57; 2,20 và 3,55 lần; các nguyên tố: Yb, Hf, Ta, Th và U nồng độ tăng từ 1,44 đến 4,66 lần.

Cũng tương tự, khi so sánh hàm lượng các nguyên tố lắng đọng trong không khí qua mẫu rêu cho thấy, có sự tương đồng hàm lượng của các nguyên tố ở sân bay Long Thành với Tp. Bảo Lộc, tuy nhiên có sự khác biệt lớn ở một số nguyên tố giữa sân bay Long Thành và 04 vùng là Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, và thị trấn Đình Văn. Chẳng hạn các nguyên tố (xét tỉ số tương ứng giữa hàm lượng các nguyên tố phân tích được ở Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, thị trấn Đình Văn, và Tp. Bảo Lộc trên hàm lượng ở sân bay Long Thành) K: 7,46; 7,39; 6,24; 8,22 và 1,30 lần; Rb: 7,24; 3,77; 6,84; 6,64 và 1,31 lần. Và tương tự với phân tích trên, nồng độ một số nguyên tố phân tích ở sân bay Long Thành có hàm lượng cao hơn nhiều

so với Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương, và thị trấn Đinh Văn. Cụ thể các nguyên tố: Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta và Th tăng từ 1,8 đến 14 lần. Từ kết quả phân tích hàm lượng và các nguyên tố này đều là những nguyên tố trong lớp vỏ Trái đất, chúng ta có thể dự đoán về thành phần khoáng chất ở Tp. Bảo Lộc có thể tương đồng với sân bay Long Thành, và tương tự như vậy là khoáng chất tại các vùng đất ở Tp. Đà Lạt, thị trấn Liên Nghĩa, thị trấn Lạc Dương là gần giống nhau.

Kết quả phân tích nguyên tố và hàm lượng nguyên tố tại các vùng quan trắc sử dụng rêu cho cả 03 trường hợp: rêu tự nhiên, túi rêu chiếu xạ và túi rêu không chiếu xạ cho thấy:

- Về khả năng hấp thu các nguyên tố: Hầu hết các nguyên tố trong phân tích bằng phương pháp TXRF có thể tìm trong cả 3 loại rêu: tự nhiên, chiếu xạ và không chiếu xạ. Tuy nhiên, ở phương pháp NAA, một số nguyên tố có hàm lượng thấp thì không được ghi nhận trong túi rêu không chiếu xạ, chẳng hạn các nguyên tố Se, Eu, Tb, Ta.

- Về khả năng hấp thu hàm lượng phân tích các nguyên tố trong mẫu: kết quả cho thấy, rêu trong túi rêu có khả năng hấp thu thấp hơn nhiều so với rêu tự nhiên và rêu trong túi rêu được chiếu xạ. Đồng thời, hiệu suất hấp thu còn phụ thuộc vào vùng trên rêu. Ở những vùng khí hậu mát mẻ, độ ẩm cao, thì hiệu suất hấp thu của túi rêu ở cả 2 trường hợp chiếu xạ và không chiếu xạ cao. Cụ thể hiệu suất hấp thu trung bình các nguyên tố với trường hợp rêu chiếu xạ so với rêu không chiếu xạ được trình bày ở Bảng 3.11.

Bảng 3.11. Hiệu suất hấp thu trung bình tương đối ở các vùng quan trắc của rêu chiếu xạ, rêu không chiếu xạ so với rêu tự nhiên

Tp. Đà Lạt		Thị trấn Liên Nghĩa		Thị trấn Lạc Dương		Thị trấn Đinh Văn		Tp. Bảo Lộc		Sân bay Long Thành	
Chiếu xạ	Không chiếu xạ	Chiếu xạ	Không chiếu xạ	Chiếu xạ	Không chiếu xạ	Chiếu xạ	Không chiếu xạ	Chiếu xạ	Không chiếu xạ	Chiếu xạ	Không chiếu xạ
84,2%	28,5%	81,8%	28,7%	90,1%	34,0%	72,2%	27,7%	68,0%	19,5%	63,5%	16,9%

Từ số liệu Bảng 3.11 cho thấy, hiệu suất hấp thu các nguyên tố lắng đọng trong không khí ở rêu chiếu xạ và không chiếu xạ so với rêu tự nhiên giảm dần theo vùng quan trắc theo các vùng sau: Thị trấn Lạc Dương > Tp. Đà Lạt > Thị trấn Đinh Văn > Tp. Bảo Lộc >

Sân bay Long Thành. Đáng chú ý là sân bay Long Thành trong trường hợp rêu không chiếu xạ chỉ có hiệu suất hấp thu khoảng 17% so với rêu tự nhiên.

Qua Bảng 3.11 cũng cho thấy rêu chiếu xạ có khả năng hấp thu các nguyên tố lắng đọng trong không khí khá tốt, đây được xem là triển vọng để khắc phục sự hấp thu kém khi sử dụng túi rêu trong quan trắc môi trường, nơi mà rêu tự nhiên thường không phát triển được do điều kiện khí hậu không thuận lợi hoặc do bị bê tông hoá làm mất đi môi trường sống của rêu.

3.6. Đánh giá khả năng phân tích định tính và định lượng của ba phương pháp: NAA, TXRF và ED-XRF

3.6.1. Khả năng phân tích định tính

Cả 3 phương pháp có sự đan xen về kết quả xác định các nguyên tố trong mẫu, một số nguyên tố không thể phát hiện ở phương pháp này thì được phát hiện ở phương pháp khác. Điều này làm tăng khả năng đánh giá chính xác hơn về ô nhiễm không khí qua chỉ thị sinh học trên cây rêu thông qua việc kết hợp các phương pháp phân tích. Bảng 3.12 và sơ đồ ở Hình 3.12 chỉ ra những nguyên tố phân tích được và phương pháp xác định các nguyên tố đó.

Bảng 3.12. Khả năng xác định các nguyên tố trong mẫu rêu của phương pháp NAA, TXRF, và ED-XRF

Stt	Nguyên tố	Phương pháp có khả năng phân tích			tt	Nguyên tố	Phương pháp có khả năng phân tích		
		NAA	TXRF	ED-XRF			NAA	TXRF	ED-XRF
1	Na	NAA		ED-XRF	10	Sc	NAA		
2	Mg	NAA		ED-XRF	11	Ti		TXRF	ED-XRF
3	Al		TXRF	ED-XRF	12	V	NAA	TXRF	ED-XRF
4	Si		TXRF	ED-XRF	13	Cr	NAA	TXRF	ED-XRF
5	P		TXRF	ED-XRF	14	Mn	NAA	TXRF	ED-XRF
6	S		TXRF	ED-XRF	15	Fe	NAA	TXRF	ED-XRF
7	Cl	NAA	TXRF	ED-XRF	16	Co	NAA	TXRF	ED-XRF
8	K	NAA	TXRF	ED-XRF	17	Ni		TXRF	ED-XRF
9	Ca		TXRF	ED-XRF	18	Cu		TXRF	ED-XRF
19	Zn	NAA	TXRF	ED-XRF	33	La	NAA		ED-XRF
20	As	NAA			34	Ce	NAA		
21	Se	NAA			35	Sm	NAA		
22	Br	NAA	TXRF		36	Eu	NAA		
23	Rb	NAA	TXRF		37	Tb	NAA		
24	Sr		TXRF	ED-XRF	38	Dy	NAA		

<i>Stt</i>	Nguyên tố	Phương pháp có khả năng phân tích		<i>tt</i>	Nguyên tố	Phương pháp có khả năng phân tích		
25	Y		TXRF	39	Yb	NAA		
26	Zr			ED-XRF	40	Hf	NAA	
27	Ag		TXRF	41	Ta	NAA		
28	Sn		TXRF	42	Pb		TXRF	ED-XRF
29	Sb	NAA	TXRF	43	Th	NAA		ED-XRF
30	I	NAA		44	U	NAA		ED-XRF
32	Ba		TXRF	ED-XRF				

NAA phân tích được 29 nguyên tố: Na, Mg, Cl, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sb, I, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, Th và U.

NAA và TXRF cùng phân tích được 10 nguyên tố: Cl, K, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Rb

TXRF phân tích được 25 nguyên tố: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Ag, Sn, Sb, Ba và Pb

a) 43 nguyên tố phân tích được bằng phương pháp NAA kết hợp với TXRF

NAA phân tích được 29 Nguyên tố: Na, Mg, Cl, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sb, I, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, Th và U.

NNA và ED-XRF cùng phân tích được 14 nguyên tố: Na, Mg, Cl, K, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Rb, Cs, Th và U.

ED-XRF phân tích được 26 nguyên tố: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cs, Ba, La, Pb, Th và U.

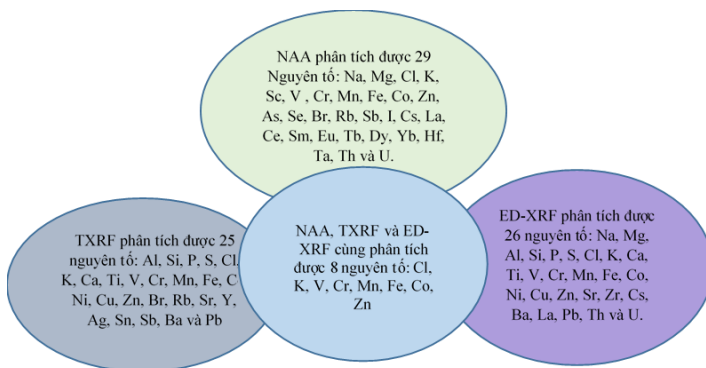
b) 41 nguyên tố phân tích được bằng phương pháp NAA kết hợp với ED-XRF

TXRF phân tích được 25 nguyên tố: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, C Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Ag, Sn, Sb, Ba và Pb

TXRF và ED-XRF cùng phân tích được 19 nguyên tố: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Pb

ED-XRF phân tích được 26 nguyên tố: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cs, Ba, La, Pb, Th và U.

c) 32 nguyên tố phân tích được bằng phương pháp TXRF kết hợp với ED-XRF



d) 44 nguyên tố có thể phân tích khi sử dụng kết hợp 03 phương pháp: NAA, TXRF và ED-XRF

Hình 3.10. Sự đan xen trong xác định các nguyên tố của 03 phương pháp phân tích: NAA, TXRF và ED-XRF

3.6.2. Khả năng phân tích định lượng

Ở mức độ phân tích định lượng, thì phương pháp TXRF có ngưỡng phát hiện thấp hơn hai phương pháp NAA và ED-XRF. Chẳng hạn, khi so sánh hàm lượng của các nguyên tố trong túi rêu không chiếu xạ, một số nguyên tố có hàm lượng thấp không thể phát hiện bằng phương pháp NAA và ED-XRF, như: Sc, Se, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, Th và U. Một vài nguyên tố phân tích bằng phương pháp TXRF có thể phân tích đến hàm lượng ppb. Như vậy TXRF có ưu điểm hơn trong việc phân tích các nguyên tố vết.

Còn phương pháp NAA và ED-XRF thì khả năng phát hiện các nguyên tố trong mẫu rêu thường ở ngưỡng phát hiện ppm. ED-XRF thì phân tích nhanh hơn NAA, nhưng một số kim loại không thể phát hiện được.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Nội dung nghiên cứu của luận án thực hiện trên 03 công việc chính là:

- Sử dụng tia X năng lượng thấp để kích thích sinh trưởng rễ *Babular indica*, ứng dụng trong kỹ thuật túi rễ.
- Kết hợp 03 phương pháp phân tích: NAA, TXRF và ED-XRF nhằm tăng khả năng phân tích.
- Ứng dụng phân tích tại 05 vùng huyện, thành phố của tỉnh Lâm Đồng, và vùng sân bay Long Thành (tỉnh Đồng Nai).

Kết quả nghiên cứu cho thấy, kích thích sinh trưởng bằng bức xạ tia X năng lượng thấp trên cây rễ *Babular indica* là khả quan, và có thể ứng dụng trong việc kích thích sinh trưởng rễ trong kỹ thuật túi rễ, dùng làm chỉ thị sinh học ở những khu công nghiệp, nơi thành thị với điều kiện khí hậu và bê tông hoá khó có thể sinh trưởng rễ tự nhiên – đây được xem là điểm mới của luận án. Điều này mở ra hướng ứng dụng dùng rễ làm chỉ thị sinh học trong quan trắc môi trường ở những nơi rễ tự nhiên khó phát triển.

Ngoài ra, việc chiếu xạ để kích thích sự sinh trưởng của rễ, thì việc ứng dụng chiếu xạ cũng có tiềm năng trong việc nghiên cứu sự thích nghi của các loài chỉ thị khác với điều kiện môi trường tự nhiên khắc nghiệt, làm mở rộng đối tượng thực vật sử dụng trong quan trắc.

Bằng việc kết hợp 03 phương pháp phân tích thì khả năng phân tích nhiều nguyên tố hơn, độ chính xác cao hơn. Đặc biệt, với sự hỗ trợ của phương pháp TXRF và ED-XRF đã phát hiện một số nguyên tố độc hại lắng đọng trong môi trường như: Ni, Cu, Zn, Pb mà phương pháp INAA không thể ghi nhận được trong mẫu rễ.

Có thể nói, việc ứng dụng thực vật, đặc biệt là những cây bản địa làm chỉ thị sinh học trong quan trắc môi trường rất khả quan và tiện lợi, đặc biệt dành cho những nước đang phát triển như Việt Nam. Việc ứng dụng rễ làm chỉ thị trong quan trắc môi trường có thể triển khai trên diện rộng, ít tốn kém, và dễ thực hiện.

Tuy nhiên, quá trình kích thích sinh trưởng của rêu cũng cho thấy, ngoài sự ảnh hưởng tăng trưởng bởi bức xạ tia X năng lượng thấp, thì yếu tố khí hậu tại vùng treo rêu cũng tác động rất mạnh lên sự sinh trưởng của rêu trong túi rêu. Điển hình là qua kết quả nghiên cứu ở 05 vùng tại Lâm Đồng và vùng sân bay Long Thành thì những vùng khí hậu mát như Đà Lạt và Lạc Dương rêu trong túi rêu phát triển mạnh hơn so với những vùng khác, điều này làm cho việc xác định sự lắng đọng các nguyên tố trong không khí chưa được đầy đủ với kỹ thuật túi rêu. Như vậy, các nghiên cứu tiếp theo có thể thực hiện quá trình phun sương hoặc tạo ẩm để kích thích phát triển rêu, nhằm khắc phục sự khắc nghiệt của khí hậu tại những khu vực cần quan trắc.

Ở nghiên cứu này, khi phân tích bằng kỹ thuật TXRF và ED-XRF cho thấy sự tương đồng trong việc xác định các nguyên tố trong mẫu rêu, nhưng phương pháp TXRF có độ nhạy và độ chính xác cao hơn. Do vậy, chỉ cần kết hợp phương pháp NAA và TXRF là đủ, và có thể không cần dùng phương pháp ED-XRD.

Đồng thời, có thể triển khai kích thích sinh trưởng ở các loài thực vật giả rêu, dùng làm quan trắc môi trường, chẳng hạn như địa y, nấm. Như vậy sẽ làm tăng đối tượng quan trắc để đáp ứng thích nghi cho từng vùng miền khí hậu.