

NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA THUỐC DIỆT CỎ GLYPHOSATE BẰNG QUÁ TRÌNH FENTON ĐIỆN HÓA KẾT HỢP BỂ LỌC SINH HỌC- MÀNG (MBR)

Lưu Tuấn Dương^{1,2*}, Lê Thanh Sơn³

¹Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên,

²Học viện khoa học và công nghệ Việt Nam - Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam,

³Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam

TÓM TẮT

Xử lý nước thải sản xuất hóa chất bảo vệ thực vật bằng công nghệ fenton điện hóa kết hợp màng lọc-sinh học (MBR) đã được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Hệ thống tiền xử lý bằng fenton điện hóa sử dụng vải cacbon làm catot (diện tích 300 cm²), lưới Pt làm anot (diện tích 240cm²), pH của hệ = 3; nồng độ xúc tác Fe²⁺ = 0,1 mM; nồng độ chất điện ly Na₂SO₄ = 0,05M; I = 2,5A. Hệ thống xử lý thứ cấp bằng hệ MBR sử dụng màng vi lọc sợi rỗng kích thước 0,3 μm (diện tích màng lọc 0,2 m²), MLSS = 7.900 – 8.900 mg.L⁻¹, chế độ sục khí/ngưng sục: 60/60 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy sau 40 phút tiền xử lý bằng fenton điện hóa, tiếp tục cho nước thải qua hệ MBR, thì sau 24h, nồng độ thuốc diệt cỏ glyphosate giảm từ 29,5 mg.L⁻¹ xuống còn 0,3 mg.L⁻¹, COD từ 1430 mg.L⁻¹ xuống còn 32,6 mg.L⁻¹, BOD₅ từ 317,6 mg.L⁻¹ xuống còn 10,8 mg.L⁻¹ và amoni từ 16,3 mg.L⁻¹ xuống còn 0,76 mg.L⁻¹, nước thải sau xử lý đạt QCVN 40:2011/BTNMT.

Từ khóa: Xử lý nước thải, hóa chất bảo vệ thực vật, thuốc diệt cỏ Glyphosate; fenton điện hóa; MBR.

Ngày nhận bài: 27/6/2019; Ngày hoàn thiện: 25/8/2019; Ngày đăng: 26/8/2019

PERFORMANCE EVALUATION OF COMBINED ELECTRO-FENTON PROCESS AND MEMBRANE BIOREACTOR (MBR) FOR TREATING WASTEWATER CONTAINING GLYPHOSATE HERBICIDE

Luu Tuan Duong^{1,2*}, Le Thanh Son³

¹Thai Nguyen University of Science – TNU,

²Graduate University of Science and Technology - VAST,

³Institute of Environmental Technology - VAST

ABSTRACT

Treatment of a wastewater from a pesticide manufacture has been investigated by electro-Fenton process coupled with a membrane bioreactor (MBR). The electro-fenton pretreatment system used the carbon felt (300 cm²) as cathode and Pt gauze (240 cm²) as anode, pH = 3, [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0,05M; I = 2,5A. The MBR for secondary treatment used the hollow fiber membranes (Microfiltration) with the 0,3 μm pore size (total surface area= 0,2 m²), MLSS = 7.900 – 8.900 mg.L⁻¹, aeration/ non-aeration mode : 60 min/60 min. The result proved that after 40 minutes of pre-treatment by electro-fenton system and 24 hours of secondary treatment by MBR, the concentration of glyphosate herbicide decreased from 29,5 mg.L⁻¹ to 0.3 mg.L⁻¹, COD from 1430 mg.L⁻¹ to 32.6 mg.L⁻¹, BOD₅ from 317.6 mg.L⁻¹ to 10.8 mg.L⁻¹ and ammonium from 16.3 mg.L⁻¹ to 0.76 mg.L⁻¹, the quality of treated wastewater reached QCVN 40: 2011 / BTNMT.

Keywords: Wastewater treatment; pesticide; Glyphosate herbicide; electro-fenton; MBR

Received: 27/6/2019; Revised: 25/8/2019; Published: 26/8/2019

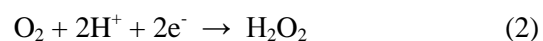
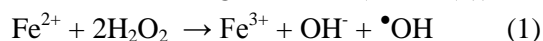
* Corresponding author. Email: tuandungkhtn@gmail.com

1. Mở đầu

Với đóng góp khoảng 25% GDP, 30% giá trị hàng hóa xuất khẩu và thu hút tới 70% dân số trong độ tuổi lao động, có thể nói sản xuất nông nghiệp là một trong những hoạt động kinh tế lớn và quan trọng của nước ta [1]. Để nâng cao năng suất mùa màng, việc phải sử dụng nhiều các hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV) là không thể tránh khỏi. Theo báo cáo của Ngân hàng thế giới (World Bank), trong khoảng hơn mười năm trở lại đây, từ năm 2005 đến 2015, lượng hóa chất BVTV được sử dụng ở nước ta đã tăng lên đáng kể, từ 15.000 tấn lên 105.000 tấn [2]. Tuy nhiên, do ý thức của người dân không cao, bao bì đựng hóa chất BVTV thường vứt bừa bãi trên cánh đồng sau khi phun nên sau khi mưa xuống, các hóa chất BVTV bị rửa trôi gây ô nhiễm nước mặt. Mặt khác, nhiều kho bãi lưu trữ hóa chất BVTV đã bị xuống cấp, hệ thống thoát nước mưa bị hỏng nên các hóa chất BVTV có thể bị rửa trôi gây ô nhiễm các nguồn nước xung quanh. Ngoài ra, nước thải của các nhà máy sản xuất hoặc của các cơ sở sang chiết hóa chất BVTV nếu không được xử lý hiệu quả cũng là nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường. Trong khi đó, hầu hết các hóa chất BVTV được sử dụng là các chất ô nhiễm độc hại, với thời gian phân hủy rất dài, vì vậy chúng tồn tại dai dẳng trong môi trường, làm thoái hóa đất trồng, gây ảnh hưởng xấu đối với động, thực vật và sức khỏe con người. Một khi cơ thể người bị nhiễm độc, tùy từng loại hóa chất BVTV mà chúng có thể tác động lên hệ tim mạch, hệ thần kinh, hệ tiêu hóa, hệ bài tiết, hệ hô hấp, hệ nội tiết hay tuyến giáp và tùy theo liều lượng nhiễm độc mà mức độ tác động từ nhẹ đến nặng, thậm chí có thể gây tàn phế hoặc tử vong [3], [4].

Gốc tự do hydroxyl $\bullet\text{OH}$ có thể oxy hóa khử gần như là lớn nhất trong số các chất oxy hóa đã được biết đến ($E_0 = 2,7 \text{ V/ESH}$), nên có thể phân hủy được các chất hữu cơ bền như các hóa chất BVTV tạo thành các hợp chất hữu cơ mạch ngắn kém bền hơn, thuận lợi cho quá trình phân hủy sinh học phía sau [5].

Vì vậy phương pháp oxy hoá tiên tiến (AOP) được các nhà khoa học nghiên cứu nhiều trong thời gian qua để tiền xử lý các hóa chất BVTV. Cũng thuộc nhóm các phương pháp AOP, nhưng khác với quá trình Fenton hóa học, Fenton điện hóa (e-fenton) là phương pháp chỉ sử dụng dòng điện và một lượng rất nhỏ hóa chất là muối Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} ($\sim 10^{-4} \text{ M}$) đóng vai trò làm chất xúc tác là đủ để sinh ra gốc tự do $\bullet\text{OH}$ (PTPU (1)) cho quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ bởi vì H_2O_2 được nội sinh trên catot (PTPU (2)), còn ion Fe^{2+} liên tục được tái sinh bởi quá trình khử Fe^{3+} cũng trên catot (PTPU (3)) [6].



Trong số các phương pháp xử lý sinh học, công nghệ lọc màng –sinh học (Membrane bioreactor – MBR) gần đây đã gây được sự chú ý bởi kết hợp được quá trình phân hủy bằng vi sinh vật sinh trưởng dạng lơ lửng với quá trình lọc màng (lọc tách nước sạch sau xử lý và giữ lại bùn hoạt tính trong bể), do đó nồng độ sinh khối và tuổi bùn trong bể MBR cao hơn nhiều so với các bể aerotank truyền thống, dẫn đến phân được hủy hoàn toàn các chất hữu cơ hòa tan [7- 9]. Tuy nhiên, các hóa chất BVTV hầu hết là các hợp chất bền, khó bị phân hủy sinh học nên hầu như không bị loại bỏ trong quá trình MBR, thậm chí một số hóa chất BVTV còn gây độc cho hệ vi sinh vật của hệ MBR. Vì vậy, việc kết hợp e-fenton với MBR, trong đó e-fenton đóng vai trò tiền xử lý, phân hủy các hóa chất BVTV thành các hợp chất hữu cơ đơn giản, dễ phân hủy sinh học, còn quá trình MBR phía sau sẽ phân hủy các hợp chất hữu cơ đơn giản thành CO_2 , H_2O và sinh khối, hứa hẹn sẽ là giải pháp hiệu quả để xử lý hóa chất BVTV.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu đánh giá khả năng xử lý nước thải chứa thuốc diệt cỏ Glyphosate của một cơ sở sản xuất hóa chất BVTV bằng hệ thống kết hợp quá trình e-fenton và MBR, trong đó quá trình tiền xử lý bằng e-fenton giúp phân hủy các chất hữu cơ, đặc biệt là thuốc diệt cỏ

Glyphosate, tạo thành các chất hữu cơ mạch ngắn dễ phân hủy sinh học và quá trình MBR sau đó sẽ phân hủy các chất hữu cơ này thành CO_2 , H_2O và sinh khối.

2. Phương pháp nghiên cứu

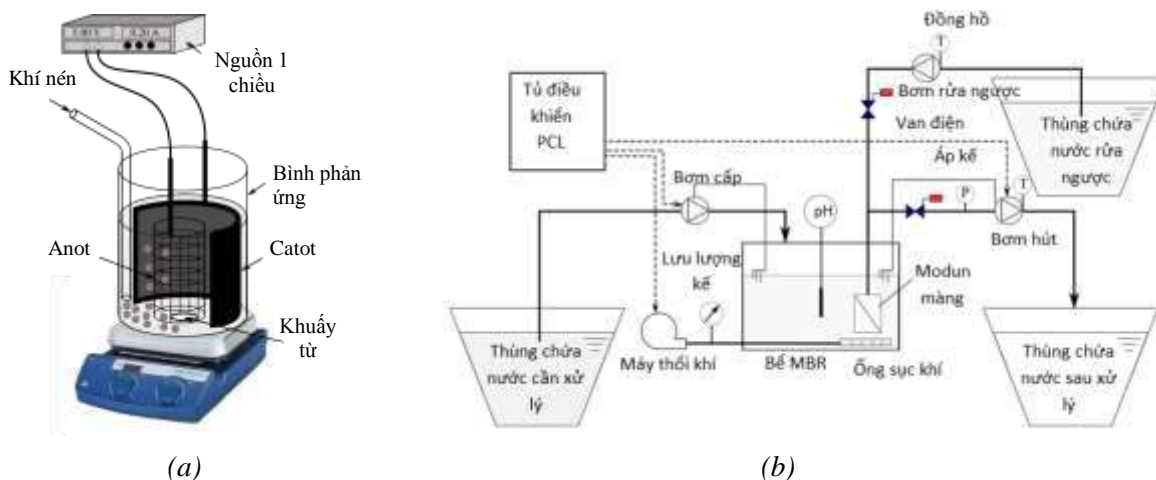
2.1. Hệ thí nghiệm fenton điện hóa

Sơ đồ hệ thí nghiệm e-fenton sử dụng trong nghiên cứu này được minh họa trên Hình 1a. Bình phản ứng bằng thủy tinh hình trụ tròn, thể tích 2,2 L, bên trong chứa hệ điện cực: catot làm bằng vải cacbon (Johnson Matthey Co., Germany) kích thước 12 cm x 25 cm; anot là tấm lưới platin kích thước 12 cm x 20 cm. 2 điện cực được xếp lồng vào nhau, catot bên ngoài, anot bên trong. Dung dịch được đổ đầy, ngập điện cực, và được đảo trộn đều nhờ khuấy từ, thể tích dung dịch phản ứng 2L. Để cung cấp oxy cho phản ứng tạo H_2O_2 (PTPU (2)), không khí được sục liên tục vào dung dịch bằng máy nén khí. Quá trình điện phân được thực hiện nhờ nguồn 1 chiều VSP4030 (B&K Precision, CA, US).

2.1. Hệ thí nghiệm MBR

Hệ thí nghiệm MBR được minh họa trên Hình 1b, gồm 3 bộ phận chính là bể phản ứng MBR, bùn hoạt tính và modul màng. Bể MBR làm bằng vật liệu thủy tinh hữu cơ, hình hộp chữ nhật kích thước 35cm x 20cm x 45cm có thể tích hiệu dụng là 18L. Bể chứa nước thải cần xử lý và bùn hoạt tính. Bùn hoạt tính sử dụng trong hệ MBR được lấy từ hệ thống xử lý nước thải của nhà máy bia Hà

Nội. Bùn thải được nuôi trong phòng thí nghiệm trong khoảng tháng 6 để nồng độ bùn hoạt tính (MLSS) đạt mức 7.900 – 8.900 mg/L. Dưới tác dụng của hệ vi sinh vật (VSV) có sẵn trong bùn hoạt tính và không khí được sục liên tục bởi máy thổi khí, theo thời gian, các chất ô nhiễm hữu cơ bị phân hủy thành CO_2 , H_2O và sinh khối mới. Modul màng nhúng ngập trong dung dịch cần xử lý, có tổng diện tích bề mặt màng là 0,2 m^2 , là tập hợp nhiều sợi màng vi lọc bằng vật liệu polyetylen, đường kính lỗ màng là 0,3 μm . Các sợi màng này chịu được áp lực 10-30 kpa, lực kéo dãn: 120,000 kpa nên đảm bảo chịu được áp lực của bơm hút. Khi bơm hút khởi động sẽ hút dung dịch trong bể phản ứng, nước sạch đi qua màng ra ngoài, bùn hoạt tính, các vi sinh vật và toàn bộ sinh khối sẽ bị giữ lại trong bể phản ứng do có kích thước lớn hơn kích thước lỗ màng. Khi áp suất vượt quá giới hạn thì hai bơm hút tự động ngắt, để bơm rửa ngược bơm dung dịch làm sạch màng quay ngược trở lại modul màng để rửa màng. Máy thổi khí ngoài việc cung cấp không khí cho vi sinh hoạt động còn làm nhiệm vụ thổi bung các phần tử bám trên bề mặt màng nhằm hạn chế hiện tượng bít tắc màng. Lưu lượng dòng vào, ra bể MBR được kiểm soát bởi các lưu lượng kế. Áp suất trong các đường ống được kiểm soát bởi van áp. Toàn bộ các van, bơm chất lỏng, máy thổi khí,... của hệ thí nghiệm MBR đều được điều khiển tự động thông qua tủ điều khiển PCL.



Hình 1. Sơ đồ hệ thí nghiệm e-fenton (a) và MBR (b)

Do thí nghiệm e-fenton và MBR đều thực hiện theo mẻ, nên để ghép nối hệ e-fenton (Hình 1a) với hệ MBR (Hình 1b), cần thực hiện liên tiếp 6 mẻ thí nghiệm e-fenton để cho đủ thể tích đầu vào của hệ MBR (khoảng 12L).

2.2. Nguyên vật liệu, hoá chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao: Chất chuẩn Glyphosate 96% ($C_3H_8NO_3P$) của Sigma Aldrich NY, USA được sử dụng để xây dựng đường chuẩn để phân tích Glyphosate trong nước thải trước và sau xử lý; Để tăng độ dẫn điện cho dung dịch phản ứng để thuận lợi cho quá trình e-fenton, muối Na_2SO_4 (99%, Merck) được thêm vào đến nồng độ 0,5M. Muối $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99,5%, Merck) cung cấp chất xúc tác Fe^{2+} cho phản ứng fenton. pH của nước thải trong hệ e-fenton được điều chỉnh về môi trường axit bằng H_2SO_4 (98%, Merck). Ninhydrin ($C_9H_6O_4$, Merck); Natri Molybdat (Na_2MoO_4 , Merck) sử dụng trong các phân tích hàm lượng glyphosate.

2.3. Thiết bị và quy trình phân tích

Glyphosate được phân tích bằng phương pháp trắc quang dựa trên phản ứng của nó với Ninhydrin ở $100^\circ C$, có mặt xúc tác Na_2MoO_4 , sau 10 phút phản ứng tạo thành sản phẩm là hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 570 nm. Thiết bị quang phổ được sử dụng là thiết bị quang phổ khả kiến Genesys 10S VIS (Mỹ).

Các chỉ tiêu COD, BOD_5 và amoni được phân tích lần lượt bằng các phương pháp theo TCVN 6491:1999, TCVN 6001:2008 và TCVN 6179-1:1996.

3. Kết quả và bàn luận

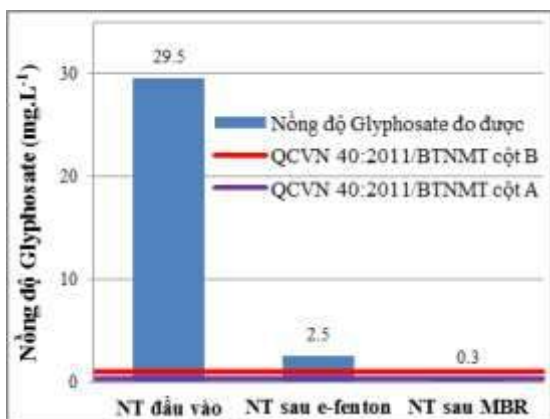
3.1. Đánh giá khả năng xử lý Glyphosate

Nước thải của Công ty TNHH Việt Thắng (Bắc Giang) chuyên sản xuất hóa chất BVTV có hàm lượng thuốc diệt cỏ Glyphosate khoảng 29,5 mg/L. Giá trị này vượt QCVN 40:2011/BTNMT cột B gần 30 lần. Để tiền xử lý Glyphosate trong nước thải bằng quá

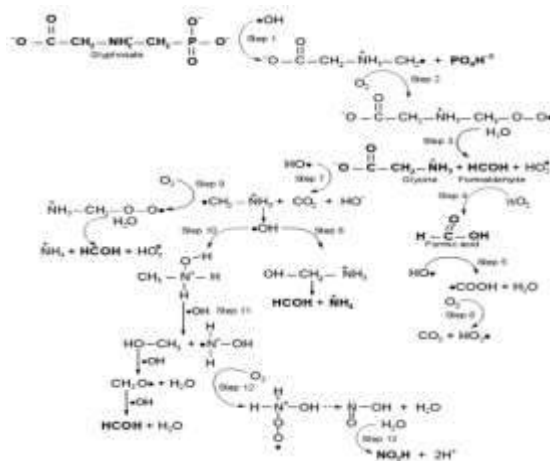
trình e-fenton, chúng tôi áp dụng các điều kiện tối ưu thu được từ các nghiên cứu trước đó của cùng nhóm nghiên cứu [10]: pH = 3, Na_2SO_4 0,05M, $Fe^{2+} = 0,1$ mM. Sục khí nén vào hệ trong 30 phút rồi tiến hành điện phân với cường độ dòng điện 2,5A (tức mật độ dòng điện $8,33 \text{ mA.cm}^{-2}$) trong thời gian 40 phút. Bùn hoạt tính trong bể MBR có thể tích 3L và MLSS = 7.900 – 8.900 mg.L^{-1} . Hệ MBR chạy liên tục trong 24h, chu kỳ sục khí/ngưng sục khí là 60/60 phút. Trong bể MBR sẽ diễn ra quá trình phân hủy hiếu khí các chất hữu cơ là sản phẩm của quá trình tiền xử lý bằng e-fenton và một phần Glyphosate còn lại chưa được xử lý trước đó, tạo thành sinh khối, CO_2 và nước. Nồng độ Glyphosate ban đầu trong nước thải, trong nước thải sau tiền xử lý và trong nước đầu ra sau hệ MBR lần lượt được phân tích và kết quả thu được thể hiện trên đồ thị Hình 2. Kết quả thu được cho thấy quá trình tiền xử lý bằng e-fenton đã phân hủy đáng kể Glyphosate, từ 29,5 mg.L^{-1} xuống còn 2,5 mg.L^{-1} , tức hiệu suất xử lý Glyphosate đạt 91,5%. Hiệu suất xử lý này cao hơn một chút so với kết quả nghiên cứu trước đó của Lê Thanh Sơn và cộng sự [10, 11]. Nguyên nhân có thể do hiệu suất xử lý Glyphosate bằng e-fenton tăng khi nồng độ ban đầu của Glyphosate tăng [10] và nồng độ Glyphosate trong nước thải của nghiên cứu này cao hơn nồng độ Glyphosate trong mẫu nghiên cứu của Lê Thanh Sơn và cộng sự (29,5 so với 16,9 mg.L^{-1}). Trong quá trình e-fenton, dưới tác dụng của gốc tự do $\bullet OH$, Glyphosate bị phân hủy thành tạo thành sản phẩm phụ là những hợp chất hữu cơ mạch C ngắn hơn. Theo các kết quả nghiên cứu trước đó của Lan và cộng sự [12], Manassero và cộng sự [13], sản phẩm hữu cơ trung gian chủ yếu của quá trình e-fenton khi phân hủy Glyphosate là Glycine (Hình 3).

Cũng trên Hình 2 cho thấy, sau quá trình xử lý thứ cấp bằng MBR, nồng độ Glyphosate tiếp tục giảm xuống chỉ còn 0,3 mg.L^{-1} , hiệu suất xử lý của hệ MBR đạt 88%, nếu tính

tổng hợp của cả quá trình, hệ thống kết hợp e-fenton và MBR đã xử lý Glyphosate với hiệu suất 98,98%. Giá trị nồng độ Glyphosate sau xử lý thấp hơn QCVN 40:2011/BTNMT cả cột B và cột A. Kết quả này cho thấy việc kết hợp các quá trình e-fenton (đóng vai trò tiền xử lý) và MBR (xử lý thứ cấp) có thể loại bỏ thuốc diệt cỏ Glyphosate trong nước thải nói riêng, trong nước nói chung, nước sau xử lý đạt quy chuẩn cho phép QCVN 40:2011/BTNMT.



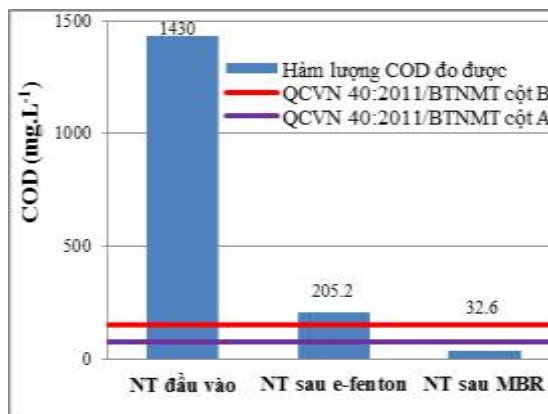
Hình 2. Nồng độ Glyphosate còn lại trong mẫu nước thải sau các quá trình xử lý



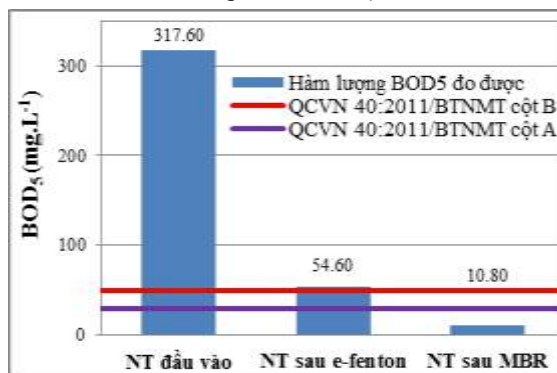
Hình 3. Các sản phẩm khi oxy hoá Glyphosate [12]

3.2. Đánh giá khả năng xử lý các thông số ô nhiễm khác

Bên cạnh việc đánh giá khả năng xử lý hóa chất BTVV Glyphosate, các thông số khác của nước thải như COD, BOD₅, amoni cũng được nghiên cứu đánh giá. Kết quả được thể hiện trên các đồ thị hình 4, 5, 6.



Hình 4. Hàm lượng COD của mẫu nước thải sau các quá trình xử lý

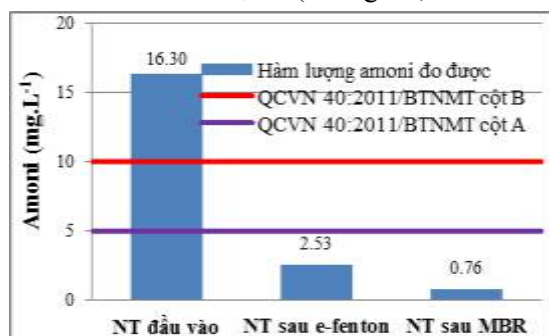


Hình 5. Hàm lượng BOD₅ của mẫu nước thải sau các quá trình xử lý

Kết quả thu được cho thấy COD của nước thải được xử lý 85,65% sau công đoạn tiền xử lý bằng e-fenton và qua hệ MBR, 84,11% COD đã được xử lý, tổng cộng 97,72% COD đã được xử lý qua hệ thống kết hợp e-fenton và MBR (Hình 4). Giá trị COD sau xử lý đều đạt QCVN 40:2011/BTNMT cả cột B và cột A. Nếu xét riêng quá trình e-fenton, có thể thấy rằng hiệu suất xử lý Glyphosate cao hơn hiệu suất xử lý COD (91,5% so với 85,65%), chứng tỏ quá trình e-fenton không phân hủy hoàn toàn 91,5% Glyphosate thành các sản phẩm cuối cùng như CO₂, H₂O và H₃PO₄ (khoáng hóa) mà vẫn tạo ra một lượng nhỏ sản phẩm trung gian là các chất hữu cơ mạch ngắn hơn (ví dụ Glycine, axit formic,... [12]). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của Lê Thanh Sơn và cộng sự [11].

Tương tự với BOD₅, Hình 5 cho thấy sau quá trình e-fenton, 82,81% BOD₅ đã bị xử lý và

sau khi qua hệ MBR 82,22% BOD₅ đã bị xử lý, tổng cả hai quá trình đã xử lý được 96,6%. Giá trị BOD₅ của mẫu nước thải sau xử lý (10,83 mg.L⁻¹) thấp hơn nhiều so với QCVN 40:2011/BTNMT cột A (30 mg.L⁻¹).



Hình 6. Hàm lượng amoni của mẫu nước thải sau các quá trình xử lý

Với amoni, kết quả (Hình 6) cho thấy nồng độ amoni trong nước thải ban đầu vượt quy chuẩn (cột B) 1,5 lần, sau quá trình e-fenton, lượng amoni đã giảm đáng kể, 84,48%, nồng độ amoni chỉ còn 2,53 mg.L⁻¹, thấp hơn quy chuẩn cột A 2 lần và sau MBR, amoni hầu như không còn (0,76 mg.L⁻¹).

4. Kết luận

Sự kết hợp một quá trình tiền xử lý bằng phương pháp e-fenton ở điều kiện: pH = 3; [Fe²⁺] = 0,1 mM; [Na₂SO₄] = 0,05M; I = 2,5A, t₁ = 40 phút và xử lý thứ cấp bằng hệ MBR ở điều kiện: MLSS = 7.900 – 8.900 mg/L; chế độ sục khí/ngưng sục: 60/60 phút, t₂ = 24h có thể xử lý hiệu quả một số thông số ô nhiễm của nước thải sản xuất hóa chất BTVT của Công ty TNHH Việt Thắng đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột A. Cụ thể là nồng độ Glyphosate giảm từ 29,5 mg.L⁻¹ xuống còn 0,3 mg.L⁻¹, COD giảm từ 1430 mg.L⁻¹ xuống còn 32,6 mg.L⁻¹, BOD₅ giảm từ 317,6 mg.L⁻¹ xuống còn 10,8 mg.L⁻¹ và amoni giảm từ 16,3 mg.L⁻¹ xuống còn 0,76 mg.L⁻¹. Hiệu suất xử lý các đối tượng trên đều đạt trên 95%. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra một khả năng ứng dụng kết hợp công nghệ e-fenton và lọc sinh học-màng để xử lý nước ô nhiễm các hóa chất BTVT trong thực tế.

Lời cảm ơn

Công trình này được ủng hộ bởi đề tài thuộc 7 hướng ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ‘Nghiên cứu xử lý nước ô nhiễm hóa chất bảo vệ thực vật bằng quá trình oxy hóa điện hóa kết hợp với thiết bị phản ứng sinh học- màng MBR’ (VAST 07.03/15-16).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nhóm ngân hàng thế giới, *Báo cáo Phát triển Việt Nam 2016 Chuyển đổi Nông nghiệp Việt Nam: tăng giá trị, giảm đầu vào*, Nxb Hồng Đức, 2016.
- [2]. Nguyen Tin Hong, *An Overview of Agricultural Pollution in Vietnam: The Crops Sector*, Prepared for the World Bank, Washington, DC, 2017.
- [3]. J. Álvarez-Rogel, F. J. Jiménez-Cárceles & C. E. Nicolás, “Phosphorus and Nitrogen Content in the Water of a Coastal Wetland in the Mar Menor Lagoon (Se Spain): Relationships With Effluents From Urban and Agricultural Areas”, *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 173, pp. 21-38, 2006.
- [4]. G. Healy, M. Rodgers and J. Mulqueen, “Treatment of dairy wastewater using constructed wetlands and intermittent sand filters”, *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp. 2268-2281, 2007.
- [5]. J. Hoigne, “Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters”, *Water Science and Technology*, Vol. 35, No. 4, pp. 1-8, 1997.
- [6]. B. Boye, M. M. Diang, E. Brillas, “Degradation of herbicide 4- chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation method”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, pp. 3030-3036, 2002.
- [7]. M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, H. Kroiss, “The solids retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants”, *Water Research*, Vol. 39, pp. 97-106, 2005.
- [8]. H. De Wever, S. Weiss, T. Reemtsma, J. Vereecken, J. Müller, T. Knepper, O. Röden, S. Gonzalez, D. Barcelo, M. D. Hernando, “Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment”, *Water research*, Vol. 41, pp. 935-945, 2007.

- [9]. M. Clara M., B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, H. Kroiss, "Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants", *Water Research*, Vol. 39, pp. 4797-4807, 2005.
- [10]. Thanh Sơn Lê, Tuan Duong Luu, Tuan Linh Doan, Manh Hai Tran, "Study of some parameters responsible for glyphosate herbicide mineralization by electro-fenton process", *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 55, No4C, pp. 238-244, 2017.
- [11]. Lê Thanh Sơn, Đoàn Tuấn Linh, Dương Chí Công, "Nghiên cứu, đánh giá hiệu quả khoáng hóa thuốc diệt cỏ Glyphosate bằng quá trình fenton điện hóa", *Tạp chí Phân tích hóa lý và sinh học*, T. 22, S. 3, tr. 58-63, 2017.
- [12]. H. Lan, Z. Jiao, X. Zhao, W. He, A. Wang, H. Liu, R. Liu, J. Qu, "Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 117, pp. 30 -34, 2013.
- [13]. A. Manassero, C. Passalia, A.C. Negro, A.E. Cassano, C.S. Zalazae, "Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process", *Water Research*, Vol. 44, pp. 3875-3882, 2010.

