

KẾT QUẢ KIỂM ĐỊNH ĐỘC TÍNH DUNG DỊCH KHOAN ĐỐI VỚI SINH VẬT BIỂN

òa

**Nguyễn Tác An, Nguyễn Hữu Huân,
Hoàng Trung Du, Nguyễn Phi Phát**
Viện Hải Dương Học
Nguyễn Đức Huỳnh
Trung tâm An Toàn và Môi Trường Dầu Khí

TÓM TẮT

Đã thực hiện kiểm định 5 loại dung dịch khoan ở hai pha : Hòa tan và không hòa tan trên 7 loài sinh vật biển: Nauplii Artemia, Nauplii Tôm Sú (*Penaeus monodon*), Chân Mái Chèo (Copepoda), Tôm Sú giống (P20 - P22), Trai Ngọc macten (*Pinctada martensii*), Sò Huyết (*Anadara granosa*) và Cầu Gai Đen (*Diadema setosum*) :

Pha hòa tan : 5 loài sinh vật (24 kiểm định)

Pha không hòa tan : 2 loài (6 kiểm định) .

Tổng số gồm 30 kiểm định, trong đó: xác định liều chết LC_{50} là 21 và xác định mức độ ảnh hưởng của dung dịch khoan đối với quá trình thụ tinh của Cầu Gai (EC_{50}) là 9 .

Kết quả kiểm định cho thấy: Các loại dung dịch khoan đều có gây những hiệu ứng độc hại nhất định ở những mức độ khác nhau đối với sinh vật biển.

Độc tính của dung dịch khoan kiểm định có độ độc thấp, khoảng 622 – 31 944 lần so với độ độc chuẩn dicromat kali.

Đã sử dụng các kết quả kiểm định độc tính để đề xuất một số tiêu chuẩn an toàn môi trường sinh thái trong quá trình sử dụng dung dịch khoan :

ABSTRACT

THE LABORATORY TOXICITY TESTS OF DRILLING FLUIDS ON MARINE ORGANISMS

**Nguyen Tac An, Nguyen Huu Huan,
Hoang Trung Du and Nguyen Phi Phat**
Institute of Oceanography
Nguyen Duc Huynh
*Research and Development Centre
for Petroleum Safety and Environment*

Tests were carried out with 5 sorts of the drilling fluid (included: dissolved form and non-dissolved form) on 7 species of marine organisms: Nauplii of Artemia,

Nauplii of Penaeus monodon, Copepoda, Juveniles of Penaeus monodon, Pinctada martensii, Anadara granosa and embryo of Diadema setosum.

- Dissolved form: 24 tests on 5 species of marine organisms.

- Non-dissolved form: 6 tests on 2 species of marine organisms.

*All of tests included: 24 tests determined LC_{50} (Lethal concentration) on 6 species of marine organisms and 9 tests determined EC_{50} (Effective concentration) on embryo of *Diadema setosum*.*

The results of experiment showed that marine organisms were effected at limited level by different concentrations of toxicity of drilling fluids.

Toxicity of drilling fluids tested is low level. It is less about 622 – 31 944 than the standard toxicity level of potassium dicromate ($K_2Cr_2O_7$).

The results of toxicity tests have been used to put forward some standars for safety of ecological environment during the process of used drilling fluids.

1. MỞ ĐẦU

Dung dịch khoan là một trong những yếu tố quan trọng có khả năng gây nhiễm bẩn biển trong nền công nghiệp dầu khí, nhất là trong các hoạt động khoan thăm dò, khai thác.

Vì vậy, việc nghiên cứu độc tính của dung dịch khoan đối với đời sống sinh vật trong biển là nhiệm vụ quan trọng, đặc biệt đối với nước ta, khi công nghiệp khai thác dầu khí ở thềm lục địa đang phát triển mạnh, có nhiều triển vọng.

Bài báo này trình bày kết quả kiểm định độc tính của một số dung dịch khoan đang được sử dụng rộng rãi ở vùng thềm lục địa Việt Nam đối với các sinh vật biển.

2. PHƯƠNG PHÁP VÀ TÀI LIỆU

2.1 Kiểm định được tiến hành theo quy phạm hướng dẫn của Viện Hải Dương Học, có tham khảo quy phạm của Mỹ [13, 14] và của Na Uy [15].

2.2 Dung dịch được kiểm định ở 2 pha: Pha hòa tan và pha không hòa tan (pha lơ lửng) trong nền nước biển tự nhiên.

Nước biển tự nhiên có chất lượng phù hợp đã được xử lý cơ học: Lọc qua hệ thống làm sạch nước bằng cát, than hoạt tính và lưu giữ ở phòng thí nghiệm 14 - 20 ngày. Trước khi đem sử dụng, nước được lọc lại qua màng siêu lọc kích thước lỗ 20μ . Nước biển sử dụng có các chỉ tiêu hóa lý như sau: Oxy hòa tan 4,5 - 5,0 mlO₂/l, nhiệt độ nước từ 25 - 29°C, độ mặn từ 30 đến 35 ‰.

Mẫu dung dịch kiểm định được pha theo tỷ lệ 1:9 (1 phần thể tích dung dịch khoan và 9 phần thể tích nước biển đã được chuẩn bị như trên).

Dung dịch pha xong, để lắng 1 giờ, siphon lớp trong ở bên trên và ly tâm ta có pha hòa tan. Phần còn lại là pha không hòa tan. Dung dịch ở mỗi pha (hòa tan và không hòa tan) được coi là dung dịch “mẹ” có nồng độ 100% (10⁶ ppm).

Hàm lượng dung dịch kiểm định được pha theo quy phạm đối với từng pha: 1 000 000 ppm, 750 000 ppm, 500 000 ppm, 250 000 ppm, 100 000 ppm, 50 000 ppm, 10 000 ppm, 5 000 ppm.

Kết quả kiểm định có thứ nguyên một phần triệu của từng pha (hòa tan hoặc không hòa tan) (ppm) hoặc một phần triệu của toàn bộ dung dịch khoan (ppm toàn dung dịch). Lưu ý khi chuyển thứ nguyên : ppm toàn bộ dung dịch khoan = 0.1 x ppm của từng pha khi dung dịch kiểm định được pha theo tỷ lệ: 1 thể tích dung dịch khoan : 9 thể tích nước biển.

Kết quả kiểm định sẽ được đối chứng với mẫu trống (nước biển đã xử lý) và mẫu chuẩn độc tố đối chứng: Potassium dicromat ($K_2Cr_2O_7$) với nồng độ 5, 10, 15, 25, 50 và 100 ppm.

2.3. Các sinh vật sử dụng kiểm định được chuẩn bị như sau:

* *Nauplii Artemia (Artemia sp.)*:

Sử dụng trứng *Artemia* (Cyst) sản xuất ở Vĩnh Châu - Sóc Trăng của trường Đại học Cần Thơ. Trứng được ấp ở điều kiện nhiệt độ phòng ($27^{\circ}C - 29^{\circ}C$) trong nước biển lọc. Trứng nở sau 16 - 18 h. M u đưa vào kiểm định lúc đã nở từ 2 đến 4h - Nauplii I.

* *Nauplii Tôm Sú (Penaeus monodon)* :

Nauplii tôm Sú được thu ở trại nuôi tôm Sú ấu trùng khu vực ven biển Nha Trang, từ nguồn tôm mẹ phát dục bằng phương pháp cắt mắt. Các cá thể này được thử nghiệm lúc đạt giai đoạn $N_3 - N_4$, tức là sau khi nở 16 - 22 h, chỉ thu những cá thể bơi nổi trên bề mặt và ưa sáng, vì chúng thường khoẻ trội hơn trong đàn.

* *Chân Mái Chèo (Copepoda)*:

Kiểm định đối với động vật nổi (nhóm chân mái chèo), nhằm đánh giá hiệu ứng độc tố của các dung dịch lên toàn bộ quần xã động vật nổi. Đại diện chủ yếu là các loài sau đây: *Paracalanus sp.* (0.6 - 1.3 mm), *Acartia sp.* (0.9 - 1.5 mm), *Acrocalanus sp.*, *Orthona sp.* (0.5 - 0.9 mm).

Mẫu thu ở cửa cống khu vực Bình Tân, Nha Trang khi triều xuống bằng lưới Zoo.

* *Trai Ngọc Macten (Pinctada martensii)* :

Mẫu được thu về, rửa sạch nhiều lần bằng nước biển, rồi để nằm yên, dàn đều trên giá nhựa lớn. Lựa những cá thể có khả năng phản xạ nhạy khi đụng vào. Kích thước tương đối đồng đều (Trọng lượng trung bình 30g/con, có chiều dài vỏ : 5,7cm, rộng - 5,6cm, cao - 1,9 cm). Không bị sứt mẻ vỏ hoặc xây xát phần cơ. Thực hiện thuần hóa theo điều kiện kiểm định. Cần ghi nhận Sò Giấy đang thời kỳ thành thực, có trứng nên có khả năng nhạy cảm hơn với độc tính của các dung dịch kiểm định. Các kết quả kiểm định nhằm phục vụ cho việc tham khảo khi phân tích

hiệu ứng độc tố của các dung dịch khoan đối với đặc điểm di truyền của sinh vật biển và việc tính toán xác định các tiêu chuẩn an toàn sinh thái của các chất thải.

*** Sò Huyết (*Anadara granosa*) :**

Cũng như Sò Giấy, mẫu được thu về và được xử lý sơ bộ cho sạch như đối với Sò Giấy. Kích thước mẫu đưa vào kiểm định là : (Trọng lượng TB : 10g/con, có chiều dài vỏ : 2,8cm, rộng - 2,2cm, cao - 1,9 cm). Thực hiện thuần hóa trước khi kiểm định.

*** Tôm Sú giống (*Penaeus monodon*) :**

Giai đoạn tuổi Postlarva là 25 - 30 ngày. Mẫu được thu ở nguồn tôm ương ở khu vực Bình Tân - Nha Trang, tại trại thực nghiệm 3/2 của Viện Hải Dương Học. Các cá thể được lựa chọn có kích thước dài 1,5 - 2,0cm, có khả năng bơi lội nhanh, phản xạ búng nhanh, không có tổn thương trên vỏ.

*** Cầu gai đen (*Diadema setosum*) :**

Mẫu thu ở vùng vịnh Bình Cang - Nha Trang, đem về nuôi thuần hóa trong bể xi măng có mái che. Sau 3 ngày đem vào phòng kiểm định. Cá thể kiểm định có kích thước đường kính vỏ là ϕ 5 - 7 cm. Trứng và tinh trùng thu được đem rửa sạch riêng rẽ nhiều lần bằng nước biển lọc rồi cho thụ tinh thử. Nếu màng thụ tinh được tạo sau 3 - 5 phút là được. Ở mỗi nồng độ dung dịch kiểm định với dung tích 25 ml ta cho một lượng khoảng 100 đến 120 trứng và một lượng tinh trùng tương ứng để kiểm định khả năng thụ tinh.

2.4. Kiểm định và xử lý kết quả :

- Đặc trưng quá trình kiểm định được trình bày ở bảng 1.
- Xác định liều chết (Lethal concentration) - LC_{50} - Xác định nồng độ độc tính gây chết 50% sinh vật kiểm định trong các khoảng thời gian 24, 48, 72 và 96 giờ đối với 6 loài sinh vật được tiến hành lặp lại 3 - 10 lần đối với mỗi pha của từng chất và từng đối tượng sinh vật.
- Xác định liều lượng gây ảnh hưởng (Effective concentration) - EC_{50} - Xác định nồng độ độc tính gây ảnh hưởng, làm cho 50% số trứng không thụ tinh và biến dạng các quá trình phát triển phôi, quá trình phân cắt tế bào trứng thụ tinh.
- Một số kiểm định có lượng sinh vật trong mẫu trống chết hơn 10% là hủy bỏ kết quả và làm lại. Tuy vậy, các kết quả trên vẫn được lưu lại trong các báo cáo để tiện việc tham khảo khi phân tích hiệu ứng độc tính. - Các giá trị kiểm định được xác định theo phương pháp giải đồ và phương pháp Litchfield, Wilcoxon [16, 17].

+ Tiêu chuẩn của Navy [20].

* 95% C.L. EC_{50} > 1000 mg/kg: Có độc tính vừa phải

* 95% C.L. EC_{50} $\leq$ 1000 mg/kg: Có độc tính cao

+ Tiêu chuẩn của Mỹ [22].

* 96 giờ $LC_{50} > 30.000$ ppm (>3% thể tích dung dịch khoan ở pha không hòa tan).

Bảng 1 : Đặc trưng (thời gian TEST) trong quá trình kiểm định

Table 1: Charatertistic of test process

STT	Chất kiểm định Sinh vật kiểm định Test organism	Yếu tố xác định Determination of parameters	HDF 200		ISO TEQ		HDF 200		QUADRILL		VNCLEAN		$K_2Cr_2O_7$
			HT Disolved phase	KHT Solid phase	HT	KHT	HT	KHT	HT	KHT	HT	KHT	
1	Nauplii Artemia	LC_{50} LC_{50} LC_{50}	24 giờ 48 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ		24 giờ 48 giờ		24 giờ 48 giờ		24 giờ 48 giờ		24 giờ 48 giờ
2	Nauplii Tôm sú P. Monodon	LC_{50} LC_{50}	24 giờ		24 giờ		24 giờ		24 giờ		24 giờ		24 giờ
3	Chân Mái Chèo Copepoda	LC_{50} LC_{50}							24 giờ		24 giờ		24 giờ
4	Trai Ngọc Pinctada martensii	LC_{50}	96 giờ		96 giờ								
5	Sò Huyết Anadara granosa	LC_{50} LC_{50} LC_{50} LC_{50}		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ	24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ
6	Tôm Sú giống (P20) P. Monodon	LC_{50} LC_{50} LC_{50} LC_{50}		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ		24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ	24 giờ 48 giờ 72 giờ 96 giờ
7	Phôi Cầu Gai đen Embryo Diadema setosum	EC_{50}					1h		1h		1h		1h

3. KẾT QUẢ VÀ NHẬN XÉT

Nghiên cứu độc tính của dung dịch khoan đối với môi trường biển đã được tổng hợp và phân tích kỹ [4, 6]. Kết quả tổng quan đã tập trung phân tích và giải quyết một số nội dung quan trọng sau đây:

- Đặc trưng của các loại dung dịch khoan.
- Đặc điểm quá trình phân tán các dung dịch khoan.
- Những hiệu ứng sinh thái của dung dịch khoan đối với môi trường và các loài sinh vật biển. Đặc biệt, các tác giả đã tập trung tìm hiểu đặc điểm quá trình bổ sung các hợp chất hữu cơ, các kim loại nặng...

Đã tập trung phân tích các hiệu ứng độc tính của dung dịch khoan đến sinh vật đáy, đến các loài giáp xác, đến cá biển, đến quá trình phát triển phôi và sinh sản của sinh vật, đến các hệ sinh thái đặc thù như hệ vi sinh, các rạn san hô... [2, 3, 4, 5, 8, 9, 13, 14, ...].

Kết quả phân tích hóa học, đặc biệt là kim loại nặng trong 5 loại dung dịch khoan sử dụng kiểm định (bảng 2) cho thấy, đáng lưu ý là hàm lượng chì (Pb) ở

dung dịch khoan ISOTEQ 100 (cỡ 1.1370 ppm), hàm lượng đồng (Cu) ở HDF 2000 (cỡ 1.8744 ppm), hàm lượng kẽm (Zn) ở VN - CLEAN I (khoảng 0.8799 ppm) và hàm lượng Cadmi (Cd) ở dung dịch khoan QUADRILL, khoảng 0.0831 ppm, (bảng 2).

Bảng 2: Hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu dung dịch kiểm định
Table 2: Heavy metal concentrations in tested drilling fluids

TT	Mẫu	Nồng độ (ppm)			
		Zn	Cd	Pb	Cu
1	Nước biển	0,1071	0,0133	0,0030	0,0166
2	VN-CLEAN 200	0,8799		0,2270	0,5534
3	ISOTEQ 100	0,1889	0,0089	1,1370	0,9474
4	QUADRILL 2000	0,3979	0,0148	0,0842	0,0382
5	HDF 200	0,0079	0,0148	0,0842	0,0382
6	HDF 2000	0,0769	0,0487	0,1210	1,8744

Các kết quả xác định liều chết (LC_{50}) và liều ảnh hưởng đến quá trình thụ tinh của 5 loại dung dịch khoan đối với 7 loài sinh vật biển được trình bày tổng quát ở bảng 3.

Qua bảng 3, ta thấy liều lượng độc tính của các dung dịch khoan thay đổi phụ thuộc vào bản chất của từng loại dung dịch, phụ thuộc vào đặc điểm sinh học sinh thái và sinh lý của sinh vật kiểm định.

Đi sâu phân tích đặc điểm độc tính của từng loại dung dịch khoan, ta phải xem xét hiệu ứng của chất độc chuẩn - Dicromat kali.

Qua các đợt kiểm định, ảnh hưởng của dicromat kali lên Nauplii *Artemia* thu ở Cần Thơ, hiệu ứng chết 24 giờ LC_{50} là 34.2 - 35 ppm, có nhạy hơn so với chủng *Artemia* thu ở Phan Thiết mà Viện Hải Dương Học tiến hành kiểm định trước đây (1992) LC_{50} là 42.875 ppm, nhạy hơn kết quả kiểm định của nhóm *Artemia* ở châu Mỹ (LC_{50} là 42.39 ppm), tương đương nhóm *Artemia* ở châu Âu (LC_{50} là 38.87 ppm) và nhạy hơn rất nhiều so với nhóm *Artemia* thu ở vịnh Shark (Tây Úc) (LC_{50} là 64 ppm) và Margheri disavoa (Ý) (LC_{50} là 58 ppm). (Nguyễn Tác An, et al., 1992).

Các kết quả kiểm định cho thấy, đối với Nauplii *Artemia*, độc tính của dung dịch khoan không cao (bảng 3). Liều chết LC_{50} của dung dịch QUADRILL là 4.4×10^4 ppm, thấp hơn độc tính của chất độc chuẩn dicromat kali đến 1257 lần (4.4×10^4 so với 35 ppm) (bảng 3, hình 1). Các dung dịch khoan kiểm định có độ độc rất thấp so với các dung dịch phân tán và chống ăn mòn đã được kiểm định trước đây (bảng 4a,b) [2].

Xác định liều chết sau 48 giờ, ta thấy độc tính của dung dịch khoan QUADRILL nhỏ hơn độc tính của dicromat kali đến 65 nghìn lần, còn dung dịch khoan HDF 200 thấp hơn đến 4333 lần, của dung dịch HDF 2000 thấp hơn 1333 lần và của dung dịch VN-CLEAN I cũng thấp hơn đến 800 lần (hình 1).

Kiểm định độc tính đối với ấu thể của giáp xác (Nauplii Tôm Sú), ta thấy dung dịch khoan QUADRILL có liều chết sau 24 giờ kiểm định là 26 000 ppm, thấp hơn độc chất chuẩn đến 765 lần, còn độc tính dung dịch ISOTEQ thấp hơn 1 235 lần, của dung dịch VN-CLEAN thấp hơn 3 455 lần và dung dịch HDF 200 thấp hơn dung dịch độc chuẩn đến 4 882 lần.

Đối với động vật mới trưởng thành, dung dịch QUADRILL cũng có độc tính thấp hơn độc tính của dicromat đến 714 lần và của dung dịch VN-CLEAN thấp hơn đến 3 571 lần.

Đối với sinh vật đáy như: Sò Huyết, liều chết sau 96 giờ dao động trong khoảng 119 000 ppm đến 575 000 ppm, nằm trong giới hạn đã được nhiều tác giả nghiên cứu, công bố (bảng 4b). Cụ thể độc tính của dung dịch VN-CLEAN thấp hơn độc tính của dung dịch dicromat kali là 31 944 lần, của dung dịch HDF 2000 thấp hơn 20 611 lần, của dung dịch khoan HDF 200 thấp hơn 10 833 lần và của dung dịch ISO-TEQ thấp hơn đến 6 611 lần (hình 1).

Đối với Tôm Sú, độc tính của dung dịch khoan VN-CLEAN thấp hơn độc tính chuẩn là 7 894 lần, còn của dung dịch HDF 2000 thấp hơn đến 10 526 lần (hình 1).

Ngoài việc xác định liều chết (LC) cấp tính (24, 48, 72, 96 giờ) của các dung dịch khoan, vấn đề đánh giá ảnh hưởng của chúng đối với các quá trình sinh lý, sinh hóa của sinh vật biển cũng được chú ý, xem xét. Các hiệu ứng gây ảnh hưởng dưới mức gây chết trực tiếp (sublethal effect) như thay đổi cường độ hô hấp, thay đổi thành phần sinh hóa, thay đổi tốc độ tăng trưởng... đã được trình bày tổng quan kỹ [14].

Ở đây ta xem xét đến hiệu ứng độc đó đối với quá trình sinh sản, phát triển phôi, quá trình thụ tinh ... của sinh vật biển. Đó là những thông số hết sức quan trọng để xem xét về mặt di truyền đối với sinh vật biển. Khảo sát độc tính của dung dịch khoan, ta thường xác định hàm lượng độc chất ngăn cản quá trình thụ tinh (EC_{50}) và đặc biệt là các hàm lượng làm thay đổi đặc điểm trạng thái thụ tinh.

Các kết quả nghiên cứu về liều lượng hạn chế quá trình thụ tinh của Cầu Gai được trình bày ở bảng 5, hình 2.

Đối với quá trình thụ tinh của cầu gai, các dung dịch khoan có những tác động nhất định. Liều hạn chế đến quá trình thụ tinh của dung dịch khoan HDF 2000 (EC_{50}) là 135 000 ppm, thấp hơn liều độc chuẩn là 3 000 lần, còn của dung dịch VN-CLEAN là 90 000 ppm, thấp hơn dung dịch độc chuẩn là 2 000 lần và của dung dịch QUADRILL là 28 000 ppm, thấp hơn độ độc chuẩn là 622 lần (hình 1).

So sánh hiệu ứng độc tố của các dung dịch khoan với một số dung dịch khác như: chất phân tán dầu, hỗn hợp dầu... (bảng 4a,b), ta thấy độc tố của dung dịch khoan thấp hơn 2 - 14 lần (bảng 4a,b).

Đi sâu nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch khoan đến quá trình tạo màng và phân cắt các trứng 2, 4 đã thụ tinh, ta thấy các dung dịch khoan có ảnh hưởng đến quá trình phân cắt tế bào trứng đã thụ tinh. Tỷ lệ phân cắt 2, 4 tế bào giảm dần theo nồng độ dung dịch khoan có trong m u. Qua hình 3 ta thấy, ở hàm lượng $(8 - 10) \times 10^4$ ppm (80 - 100 g/l) dung dịch VN - CLEAN, trứng thụ tinh không có khả năng tiếp tục chia cắt 2, 4. Rõ ràng, quá trình phát triển phôi không thể tiếp tục,

còn đối với dung dịch QUADRILL, hàm lượng lớn hơn 1.6×10^4 ppm (16g/l), khả năng chia cắt 2, 4 giảm xuống khoảng 40 - 10% (hình 4). Đối với dung dịch HDF 2000, khi hàm lượng lớn hơn 10×10^4 ppm (100 g/l), tỷ lệ trứng thụ tinh chia cắt giảm xuống còn 30 - 18% .

Những kết quả kiểm định độc tính của dung dịch khoan đối với đặc điểm sinh sản và di truyền của sinh vật biển cho thấy, tuy độ độc tính không cao, nhưng không phải không có hiệu ứng, do đó phải tiếp tục nghiên cứu khi xác định các chỉ tiêu giới hạn an toàn sinh thái.

Bảng 3: Kết quả xác định LC_{50} và EC_{50}
Table 3 : The results of LC_{50} and EC_{50} determinations

Sinh vật Kiểm định	Thời gian (giờ)	Yếu tố xác định	HDF 200		ISOTEQ		HDF 2000		QUADRILL		VNCLEAN		$K_2Cr_2O_7$ (ppm)
			HT 10^4 (ppm)	KHT 10^4 (ppm)	HT 10^4 (ppm)	KHT 10^4 (ppm)	HT 10^4 (ppm)	KHT 10^4 (ppm)	HT 10^4 (ppm)	KHT	HT 10^4 (ppm)	KHT 10^4 (ppm)	
Nauplii	24	LC_{50}	$>10^6$		$>10^6$		$>10^6$		$4,4 \pm 0,18$		$>10^6$		$34,8 \pm 4,38$
Artemia	48	LC_{50}	$2,6 \pm 0,38$		$12,5 \pm 4,8$		$0,8 \pm 0,8$		$3,9 \pm 1,13$		$0,48 \pm 0,16$		$5,9 \pm 0,09$
	72	LC_{50}	C		$6,1 \pm 0,48$		C		C		C		C
Nauplii	24	LC_{50}	$16,6 \pm 1,7$ 2		$4,2 \pm 0,13$		$13,8 \pm 0,2$ 1		$12,6 \pm 0,0$ 3		$11,75 \pm 0,05$		$34,2 \pm 1,62$
Chân Mái Chèo	24	LC_{50}							$2,5 \pm 0,09$		$12,50 \pm 0,01$		$35,0 \pm 3,7$
Sò Giấy	96	LC_{50}	$2,3 \pm 0,30$		$1,4 \pm 0,35$								
Sò Huyết	96	LC_{50}		$19,5 \pm 1,4$ 3		$11,9 \pm 1,3$		$37,1 \pm 4,1$		$3,3 \pm 0,43$		$57,5 \pm 9,6$	$18,0 \pm 1,54$
Tôm Sú giống	96	LC_{50}		$19,8 \pm 2,1$ 2		$13,9 \pm 0,13$		$20,4 \pm 5,9$		$5 \pm 0,93$		$15 \pm 8,6$	$18,0 \pm 2,4$
Phôi Cầu Gai	1h	EC_{50}					$13,5 \pm 3,6$ 4		$2,8 \pm 0,09$			$9,0 \pm 0,15$	$45,0 \pm 0,02$

* HT : Pha hòa tan (Dissolved Phase)

* KHT : Pha không hòa tan (Solid Phase)

* $>10^6$ ppm : Sinh vật kiểm định không bị ngộ độc ở nồng độ 100% pha hòa tan sau 24 giờ (10^6 ppm)

The test organism is not efficient at 100% concentration of solution after 24h.

* C : Sinh vật chết toàn bộ ở dung dịch kiểm định sau 72 giờ
(Almost test organisms dead after 72h)

Bảng 4a: So sánh độc tính các hoá chất đồng hành với công nghiệp dầu khí với nauplii Artemia

Table 4a : Comparison of toxicity of Parallel-Gas is Petroleum industries on Nauplii Artemia

Hóa chất Test - organism	Kiểm định Parame- ters	Dispe- rsant (ppm)	Drilling Fluids Dung dịch khoan (ppm)		Korro- guard (ppm)	Quadrill (10 ⁴ ppm)	HDF 200 (10 ⁴ ppm)	HDF 2000 (10 ⁴ ppm)	ISOTEQ (10 ⁴ ppm)	VN - CLEAN (10 ⁴ ppm)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (ppm)	Ghi Chú
Sinh vật			Tầng mặt	Lơ lửng								
Nauplii	24h LC ₅₀	840	+	+	-						42	Báo cáo 1992
Artemia	48h LC ₅₀	3605	4196	2692	116						42	Báo cáo 1993
Chủng Phan Thiết	72h LC ₅₀	<50	783	321	64							Báo cáo 1993 (The report in 1993)
Nauplii	24h LC ₅₀	1463	2036	4240	91						55	Báo cáo 1993
Artemia	48h LC ₅₀	80	534	2285	53						17	Báo cáo 1993
Chủng Phan Thiết												
Nauplii	24h LC ₅₀					4,4	2	0,8	6.1x10 ⁴	0,48	34,8	Báo cáo 1996
Artemia	48h LC ₅₀					3,9	2,6				5,9	
Chủng Phan Thiết	72h LC ₅₀											

Bảng 4b: Tổng quan kết quả kiểm định liều chết (LC₅₀) của dung dịch khoan đối với sinh vật biển

Table 4b : The comprehensive results of lethal concentration LC₅₀ on marine organisms by drilling fluids

Loài (Species)	Giai đoạn sống Life stage	Hệ thống kiểm định Test system	96h LC ₅₀ (g/l)	Tác giả (Author)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Dung dịch khoan : (Drilling fluids)				
<i>Carcinus maenus</i>	Trưởng thành	Thống kê	>15	Gerber et al (1980)
<i>Crangon septemspinosa</i>	Trưởng thành	Thống kê	>15	Gerber et al (1980)
<i>Eogammarus confervicolus</i>	Trưởng thành	Thống kê	>70	Houghton et al (1980)
<i>Gnorimosphaeroma oregonensis</i>	Trưởng thành	Thống kê	>70	Houghton et al (1980)
<i>Homarus americanus</i>	Larval (giai đoạn 1)	Dòng kín	0.074 tới >0,5	Derby and Capuzz (1984)
<i>Mysdopsis bahia</i>	Juveninle	Dòng kín	0.16	Conklin et al (1980)
<i>Mysdopsis bahia</i>	Juvenile	Dòng kín	0.05	Conklin et al (1980)
<i>Mysis sp.</i>	Trưởng thành	Thống kê	60 - 220	Tornber et al (1980)
<i>Neomysis interger</i>	Trưởng thành	Thống kê	Giữa 10 tới <125	Houghton et al (1980)
<i>Onisiums sp</i>	Trưởng thành	Thống kê	220 - 380	Tornber et al (1980)
<i>Plaemonetes puigo</i>	Trưởng thành	Thống kê	0.36 - 0.74	Conklin et al (1980)
	D ₂ - D ₄			
<i>Pandalus hypsinotus</i>	Trưởng thành	Thống kê	32	Houghton et al (1980)
<i>Saduria entomon</i>	Trưởng thành	Thống kê	Giữa 310 tới <500	Tornber et al (1980)

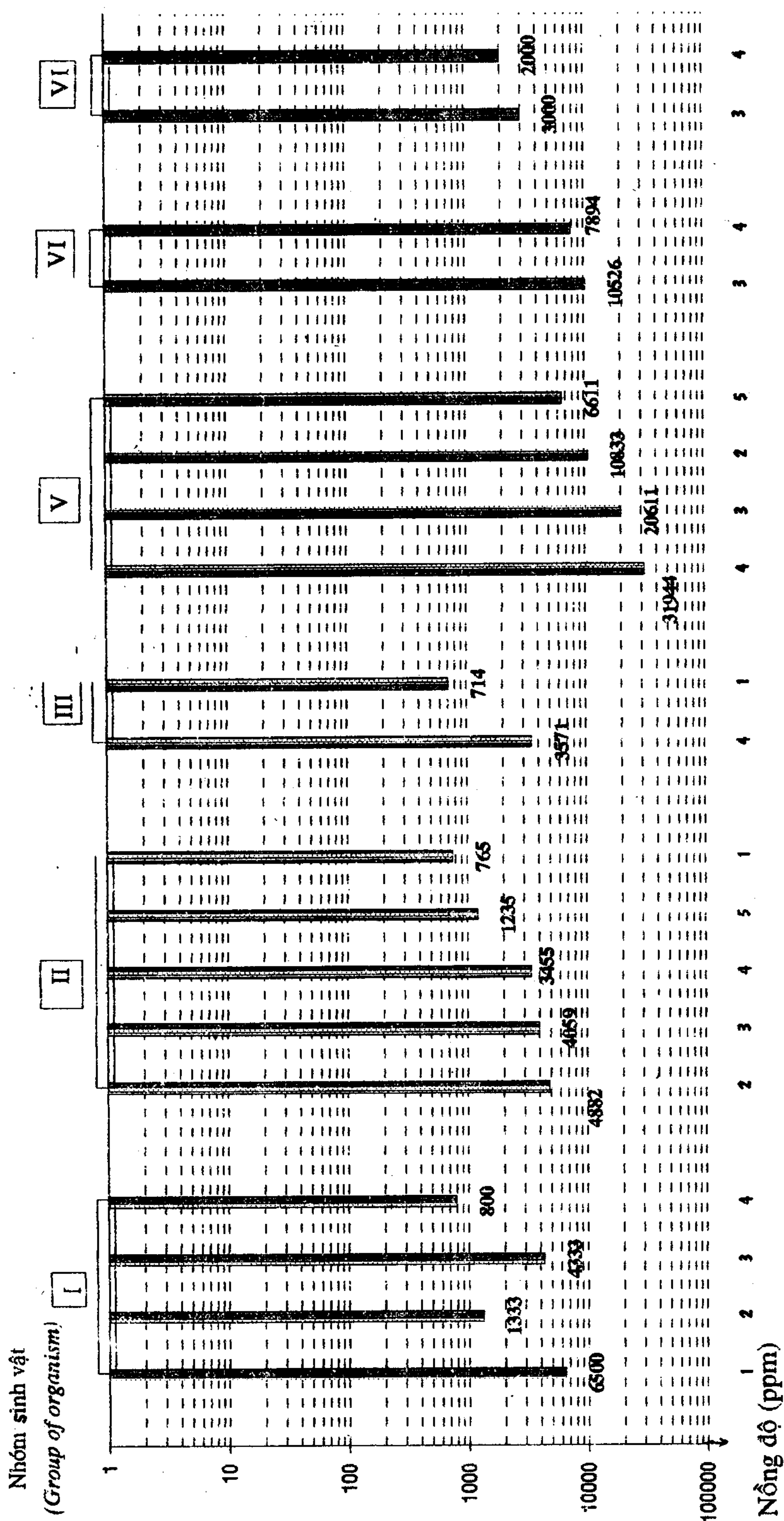
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pha hòa tan của dung dịch khoan : (Dissolved drilling fluids phase)				
<i>Acartia tonsa</i>	Trưởng thành	Thống kê	0,44 tới >10	Gerber et al (1981)
<i>Carcinus maenus</i>	Trưởng thành	Thống kê	>100	Gerber et al (1980)
<i>Centropages typicus</i>	Trưởng thành	Thống kê	0,49 - 0,62	Gerber et al (1980)
<i>Crangon septemspinosa</i>	Trưởng thành	Thống kê	98 tới >100	Gerber et al (1980)
<i>Gammarus americanus</i>	Trưởng thành	Thống kê	100	Gerber et al (1980)
<i>Homarus americanus</i>	Juvenile (giai đoạn V)	Hệ tuần hoàn	5	Gerber et al (1980)
<i>Eomarus americanus</i>	Trưởng thành	Thống kê	>100	Gerber et al (1980)
<i>Mysidopsis almyra</i>	Juvenile	Thống kê	27 - 42	Carr et al (1980)
<i>Mysidopsis almyra</i>	Juvenile	Thống kê	13 - 40	Neff et al (1980-1981)
<i>Mysidopsis almyra</i>	Trưởng thành	Thống kê	96	Neff et al (1980)
<i>Plaemonetes pugio</i>	Larva	Thống kê	34	Neff et al (1980)
<i>Plaemonetes pugio</i>	Post - larva	Thống kê	67	Neff et al (1980)
<i>Plaemonetes pugio</i>	Trưởng thành	Thống kê	90	Neff et al (1980)
<i>Pandalus borealis</i>	Larva (giai đoạn I)	Hệ tuần hoàn	17 - 65	Gerber et al (1980)
<i>Penaeus aztecus</i>	Juvenile	Thống kê	16 - 41.5	Neff et al (1980)
<i>Penaeus duorarum</i>	Post - larva	Thống kê	86	Neff et al (1980)
Pha hòa tan của dung dịch khoan: (Dissolved drilling fluids phase)				
Nauplii <i>Artemia</i>	Ấu trùng	Hệ tuần hoàn	24h LC ₅₀ (G/L) : QUADRILL : 44	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)
Nauplii <i>Artemia</i>	Ấu trùng	Hệ tuần hoàn	48h LC ₅₀ (g/l) : VN-CLEAN 1:4.8 HDF 2000 : 8 HDF 200 : 26 QUADRILL : 39 ISOTEQ : 125	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)
<i>Penaeus monodon</i>	Ấu trùng	Hệ tuần hoàn	24h LC ₅₀ (g/l) : QUADRILL : 26 VN-CLEAN : 42 HDF 2000 : 117 HDF 200 : 138	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)
<i>Copepoda</i>	Trưởng thành	Hệ tuần hoàn	24h LC ₅₀ (g/l) : QUADRILL : 25 VN-CLEAN : 125	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)
<i>Diadema setosum</i>	Trứng	Hệ tuần hoàn	24h EC ₅₀ (g/l) : QUADRILL : 28 VN-CLEAN : 90 HDF 2000 : 135	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pha không hòa tan của dung dịch khoan: (Solid drilling fluids phase) <i>Anadara granosa</i>	Trưởng thành	Hệ tuần hoàn	96h LC ₅₀ (g/l) QUADRILL : 33 ISO-TEQ : 119 HDF 200 HDF 2000 VN-CLEAN : 573	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)
<i>Penaeus monodon</i>	Trưởng thành	Hệ tuần hoàn	96h LC ₅₀ (g/l) QUADRILL : 50 ISO-TEQ : 139 HDF 200 : 198 HDF 2000 : 204 VN-CLEAN : 150	Nguyễn Tác An Nguyễn Đức Huỳnh (1996)

Bảng 5: Hàm lượng gây độc đối với quá trình phát triển trứng của các loại Cầu Gai (*Diadema setosum*)

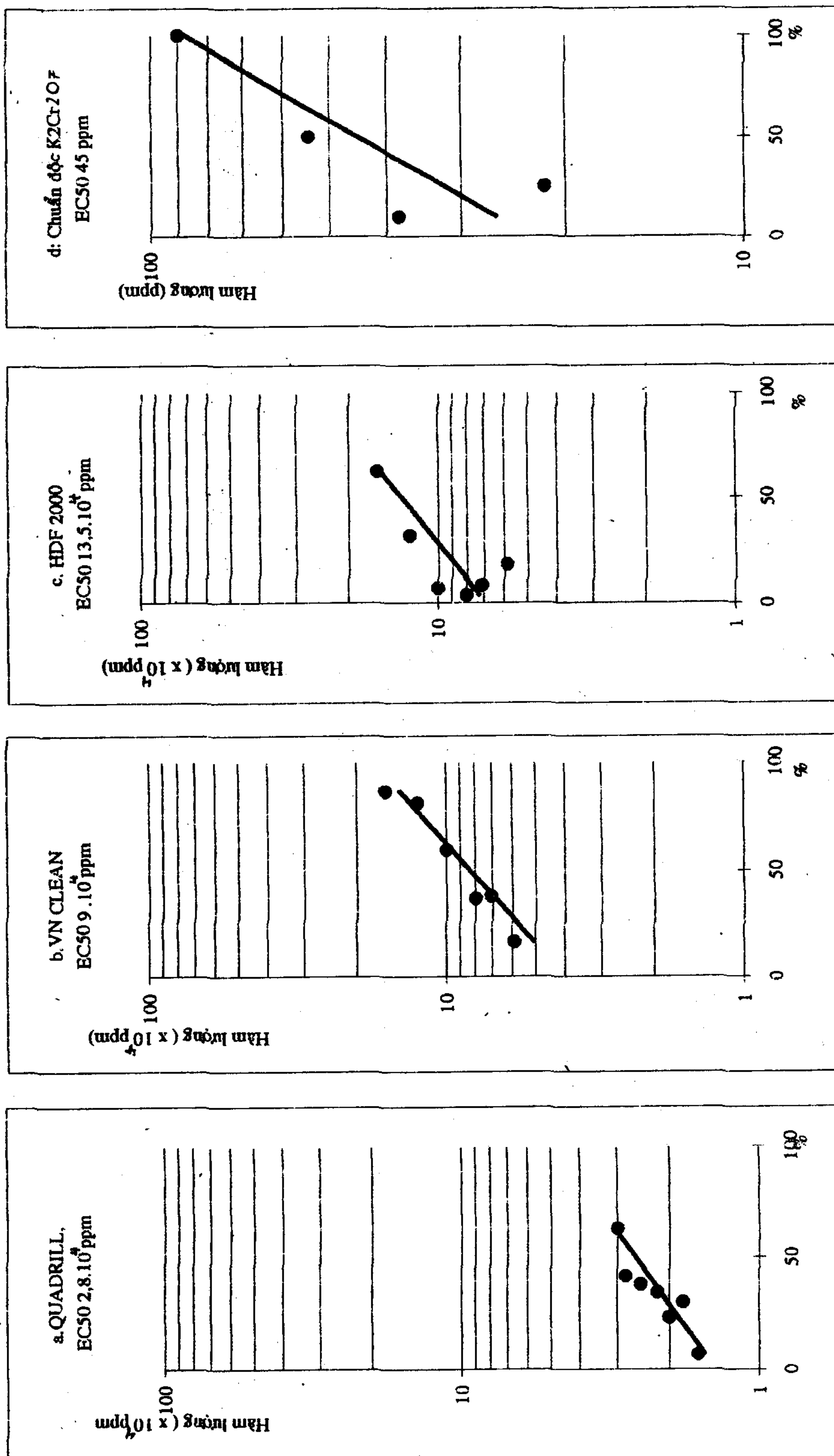
Table 5 : The toxic concentration on development process of Diadema setosum eggs

Các chất Loài cầu gai	Dầu chứa kho C Oil in storage (ppm)	Chất phân tán BP1100N Dispersant (ppm)	Hỗn hợp dầu kho C+ Mixture BP1100N	Dung dịch khoan ở Việt Nam Drilling fluids in Vietnam				Tác giả
				QUADRILL	VN-CLEAN	HDF2000	Dicromat Kali	
<i>Strongylo-centrotus drobachiensis</i>	5	20 000	2,0 - 10,000	-	-	-	-	Kobayashi , 1981
<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	5	20 000	-	-	-	-	-	
<i>Anthocardaris</i>	10	20 000	5,0 - 10,000	-	-	-	-	
<i>Diadema setosum</i>	-	-	-	(1,8-2,8).10 ⁴	(5,9-9,0).10 ⁴	(5,9-13,5).10 ⁴	2,5 - 4,5	Báo cáo 1996



Hình 1: So sánh độc tính của một số dung dịch khoan với chất độc chuẩn dicromat kali

Figure 1: Compararision of toxicity of drilling fluids that of toxicated standard $K_2Cr_2O_7$



% Số trứng không thụ tinh
(% Number of egg unfertilization)

**Hình 2: Ảnh hưởng của dung dịch khoan đến quá trình thụ tinh của trứng
câu gai (*Diadema setosum*)**
**Figure 2: The effect of drilling fluids on fertilization process of *Diadema
setosum* eggs**

4. ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG DỊCH KHOAN, BÙN KHOAN Ở VÙNG THÊM LỤC ĐỊA VÀ VẤN ĐỀ XÁC ĐỊNH TIÊU CHUẨN GIỚI HẠN AN TOÀN HÀM LƯỢNG THẢI.

Hiện nay đã thống kê được khoảng hơn 41164 mỏ dầu đang khai thác trên thế giới (Klupov C.V., Vostokov E.H., 1994 [1]). Cùng với sự phát triển các quốc gia khác, ngành công nghiệp dầu khí ở Việt nam đã hình thành và phát triển với tốc độ lớn. Do vậy, vấn đề xem xét, đánh giá hậu quả sinh thái của dầu thải, của các loại dung dịch và hóa chất sử dụng trong công nghiệp khai thác và chế biến dầu khí là công việc hết sức có ý nghĩa và cần thiết.

Kết quả nghiên cứu (V.H.Groenewoud, 1991; Adema, 1991) cho thấy, ở các vùng thêm lục địa khai thác dầu khí, chất thải độc hại đối với đời sống sinh vật biển, dao động trong khoảng 28 đến 935 mg/kg trong trầm tích khô và gây ảnh hưởng trong phạm vi hơn 5000 m cách dàn khoan. Cần lưu ý là hàm lượng gây hiệu ứng độc hại đối với Giáp Xác, Thân Mềm, Giun nhiều tơ, Cầu Gai... chỉ khoảng 20 mg/kg trầm tích khô (Adema, 1991), (Bảng 4b)

Độ tập trung cao các giá trị kiểm định độc tố các dung dịch vừa thu được cho phép xem xét các khả năng kiến nghị tiêu chuẩn hàm lượng tối đa an toàn khi thải các dung dịch khoan vào môi trường biển.

Tiêu chuẩn hàm lượng tối đa an toàn sinh thái khi thải các dung dịch khoan vào môi trường biển đã được xác định dựa vào các nguyên tắc đã được công bố rộng rãi [1]. Cụ thể:

- Đánh giá khả năng làm thay đổi chất lượng môi trường của từng loại dung dịch kiểm định. Đặc biệt phải chú ý đến hàm lượng các kim loại nặng (bảng 2) và khả năng hoà tan của các loại dung dịch trong nước biển.

- Trạng thái của các loài sinh vật do tác động của các dung dịch kiểm định. Đặc biệt phải lưu ý đến các đặc điểm về sinh học, sinh sản và sinh thái học.

- Giới hạn sinh thái phải thỏa mãn các điều kiện như sau:

- +Đối với các quần xã m bắt đầu từ m_0 :

$$\left(\int C_i(R) n_{m \geq m_0}(R) dR \right) / K_{mi}(LC_K)_m \leq 1$$

- + Đối với từng nhóm sinh vật của quần xã:

$$C_i(R)/(LC_K)_m \geq 1$$

Ở đây:

C_i là hàm lượng của chất i kiểm định

$n_m(R)$ là phân bố chuẩn của sinh vật quần xã m trong không gian

$(LC_K)_m$ là hàm lượng gây hiệu ứng tới hạn đối với quần xã m .

Kết quả tính toán ban đầu cho chúng ta những giá trị tham khảo sau đây:

*Dung dịch QUADRILL	: 0,3 g/l
*Dung dịch ISOTEQ	: 1,2 g/l
*Dung dịch HDF 200	: 2,0 g/l
*Dung dịch HDF 2000	: 4,0 g/l
*Dung dịch VN-CLEAN	: 6,0 g/l.

Đây chỉ là ý kiến gợi ý, mang tính chất tham khảo. Trong điều kiện có thể, ta phải tiếp tục nghiên cứu để có những giá trị tiêu chuẩn an toàn môi trường chính xác và khả thi.

Thêm vào đó, các dung dịch khoan khi thải ra môi trường còn bị giới hạn bởi nhiều yếu tố và đặc trưng khác.

Ví dụ: Theo công ước Paris (1974), hàm lượng độc chất (dầu thô) chứa trong mẫu nước khoan tối đa không vượt quá 1g/l (100 g/kg) [21].

5.KẾT LUẬN

1. Các loại dung dịch khoan đều gây những hiệu ứng độc hại nhất định đối với đời sống của sinh vật biển. Mức độ độc hại được kiểm định như sau:

(liều chết LC được sắp xếp theo thứ tự tăng dần so với độc chất chuẩn, như vậy độc tính của các chất sẽ theo thứ tự giảm dần)

- Đối với *Nauplii Artemia*:

* Liều chết sau 24 giờ, pha hòa tan :

+ Dicromat kali < QUADRILL

($34.80 \text{ ppm} < 4.4 \times 10^4 \text{ ppm}$)

* Liều chết sau 48 giờ, pha hòa tan :

+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ < VN-CLEAN I < HDF 2000 < HDF 200 < QUADRILL < ISOTEQ

($5,9 \text{ ppm} < 0,48 \times 10^4 \text{ ppm} < 0,8 \times 10^4 \text{ ppm} < 2,6 \times 10^4 \text{ ppm} < 3,9 \times 10^4 \text{ ppm} < 12,5 \times 10^4 \text{ ppm}$)

- *Nauplii tôm sú (Penaeus monodon)* :

* Liều chết sau 24 giờ, pha hòa tan :

+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ < QUADRILL < ISOTEQ < VN-CLEAN < HDF 2000 < HDF 200

($34,2 \text{ ppm} < 2,6 \times 10^4 \text{ ppm} < 4,2 \times 10^4 \text{ ppm} < 11,75 \times 10^4 \text{ ppm} < 13,8 \times 10^4 \text{ ppm} < 16,6 \times 10^4 \text{ ppm}$)

- Chân mái chèo (Copepoda) :

* Liều chết sau 24 giờ, pha hòa tan :

+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ < QUADRILL < VN-CLEAN

($35 \text{ ppm} < 2,5 \times 10^4 \text{ ppm} < 12,5 \times 10^4 \text{ ppm}$)

- Sò huyết (Tegillarca granosa) :

* Liều chết sau 96 giờ, pha không hòa tan :

+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ < QUADRILL < ISOTEQ < HDF 200 < HDF 2000 < VN-CLEAN I

($18 \text{ ppm} < 3,3 \times 10^4 \text{ ppm} < 11,30 \times 10^4 \text{ ppm} < 19,5 \times 10^4 \text{ ppm} < 37 \times 10^4 \text{ ppm} < 57,5 \times 10^4 \text{ ppm}$)

- Tôm sú (Penaeus monodon) :

* Liều chết sau 96 giờ, pha không hòa tan:

+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ < QUADRILL < ISOTEQ < VN-CLEAN I < HDF 200 < HDF 2000

($18 \text{ ppm} < 5 \times 10^4 \text{ ppm} < 13,9 \times 10^4 \text{ ppm} < 15 \times 10^4 \text{ ppm} < 19,8 \times 10^4 \text{ ppm} < 20,4 \times 10^4 \text{ ppm}$)

- Quá trình thụ tinh cầu gai (Diama setosum) :

(EC được sắp xếp theo thứ tự tăng dần so với độc chất chuẩn, như vậy độc tính của các chất sẽ theo thứ tự giảm dần)

* Sau 1 giờ, pha hòa tan:

+ $K_2Cr_2O_7$ < QUADRILL < VN-CLEAN I < HDF 2000
($45ppm < 2,8 \times 10^4 ppm < 9 \times 10^4 ppm < 13,5 \times 10^4 ppm$

2. Độ tính của dung dịch khoan được kiểm định có độ độc thấp. So với chất độc chuẩn Dicromat Kali độ tính của dung dịch khoan thấp hơn từ 622 đến 31 944 lần.

3. Có thể sử dụng các kết quả kiểm định để xác định tiêu chuẩn hàm lượng tối đa các dung dịch khoan được thải ra môi trường bảo đảm an toàn sinh thái với các giá trị sau:

*Dung dịch QUADRILL	: 0,3 g/l
*Dung dịch ISO-TEQ	: 1,2 g/l
*Dung dịch HDF 200	: 2,0 g/l
*Dung dịch HDF 2000	: 4,0 g/l
*Dung dịch VN-CLEAN	: 6,0 g/l.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đối với CN. Lê Lan Hương, CN. Hồ Hải Sâm, CN. Võ Duy Sơn, CN. Lê Trọng Dũng, CN. Lê Trần Dũng và cán bộ nghiên cứu của Phòng Sinh thái và Môi trường biển, Viện Hải Dương Học đã cung cấp số liệu thí nghiệm và góp ý khi công bố kết quả này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tác An, 1995. *Ảnh hưởng của dầu thải và các hóa chất đồng hành của Công nghiệp dầu khí ở vùng biển Việt nam*. Viện Hải Dương Học, 50tr.
2. Nguyễn Tác An, Nguyễn Đức Huỳnh, Nguyễn Thành Trung, 1992. *Báo cáo kết quả kiểm định độc tính dung dịch*. Viện Hải Dương Học, 4tr.
3. Nguyễn Tác An, Nguyễn Đức Huỳnh, Nguyễn Thành Trung, 1993. *Báo cáo kết quả kiểm định độc tính dung dịch*. Viện Hải Dương Học, 3tr.
4. 4.R.Daan, W.E.Lewis, M.Mulder, 1989. *Biological Effects of Washed OBM drill cuttings Discharged on the Dutch continental Shelf*. p. Netherlands Institute voor Onderzoek der Zee.1989, p 153.
5. R.E.Dodge and Szmant-Froelich,1985, p 153. *Effects of Drilling Fluids on Reef Corals A Review*. New york, 1985, p 341 - 365.
6. Duedall I.W., Kester D.R., Park P.K., Ketchum B, 1985. *Waster in the Ocean*. New york, 1985 , p 818.
7. T.R.Gilbert, B.A.Penney, R.G.Liss and D.A.Wayne, 1985. *Availability of trace Metals in Drilling Fluids*. New york, 1985, p 243 - 271.
8. R.B.Gillmore, C.A.Menzie, G.M.Mariani, D.R.Levin, R.C.Ayers and T.C.Saver, 1985. *Effects of Exploratory - Drilling Discharges on the Benthos*. New york, 1985, p 243 - 271.

9. Kobayashi N, 1981. *Comparative Toxicity of various Chemical, Oil Extracts and Oil Dispersant extracts to Canadian and Japanese sea Urchin eggs*. Contribution from the seto biological laboratory, N 671, 1981 p 123 - 133.
10. R.H.Pierce, D.C.Anne', f.I.Saksa and B.A.Weichert, 1985. *Fate of organic Compounds from Spent Drilling Fluid Discharged into the Sea*. New york, 1985 pp 223 - 243.
11. J.H.trefry, R.P.trocine, 1985. *Drilling - Fluid discharges into the North Western Gulf of Mexico*. New york, 1985, p 196 - 365.
12. G.Schatten, C.Simerly and H.Schatten, 1985. *Effects of Barium Sulfate on Sea Urchin Fertilization and Early Development*. New york, 1985, p 323 - 341.
13. J.R.Sharp, R.S.Carr and J.M.Neff, 1985. *Influence of Chronoe lignosulfonate Drilling Fluid on the Fish, Fundulus heteroclitus*. New york, 1985, p 307 - 323.
14. J.G.Smith Derby and J.M.Capuzzo, 1985. *Physiological and behavioral Effects of Drilling Fluid on Marine Crustaceans*. New york, 1985, p 289 - 307.
15. D.c.White, j.S.Nickel, M.J.Gehron, j.H.Parker, R.F.Martz and N.L.Richards, 1985. *Coral Metabolic activity, Nutritional Status and Microbial Infection with Exposure to Drilling Fluids*. New york, 1985, p 365 - 379.
16. *Quy phạm tạm thời kiểm định sinh học độc tố của môi trường biển*. Viện Hải Dương Học, 1991.
17. *Quy phạm kiểm định sinh học độc tính dung dịch khoan*. Viện Hải Dương Học - Trung tâm An toàn và Môi trường Dầu khí - 1993.
18. *Drilling Fluids Toxicity Test for the Ofshore Subcategory, Oil and Gas Extraction Industry*. 1983, US EPA, 31pp.
19. *American Petroleum Institute Standard Procedure for Drilling Fluid Bioassays*, 1980, 21 pp.
20. *The NORWEGIAN SPCA System for Toxicity Testing of Drilling Muds*. 1990, 3pp.
21. *Paris Convention for the prevention of marine pollution from land based sources* - 1974.
22. *U.S. Environmental Protection Agency Washington, D.C., Jun, 1995*.