

SỰ GIẢI HẤP THUỐC TRỪ SÂU TỪ ĐẤT RUỘNG BỊ NGẬP

Trịnh Thu Hà^{1*}, Bjarne W. Strowble², Nguyễn Quang Trung³, Lê Trường Giang⁴

¹*Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Trường Đại học Copenhagen, Đan Mạch*

³*Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CNVN*

⁴*Ban hợp tác Quốc tế, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đền Tòa soạn 17-12-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

The use of agriculture chemicals is one of the factors causing pollution of ground - and surface water by its dispersion into the environment. Desorption of fenobucarb, endosulfan, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) from insecticides spiked rice soil column to flooding water were studied under oxidized and reduced condition combining with factors like insecticides initial concentration, dissolve organic carbon (DOC) content in flooding water and flooding time. Desorptions of fenobucarb, endosulfan and DDT from soil to flooding water ratio with initial of pesticides in soil were studied. Added DOC in flooding under oxidized conditions enhanced more DDT, endosulfan and fenobucarb desorption than under reduced condition.

Keywords. Pesticides, rice soil, flooding water, dissolve organic carbon.

1. GIỚI THIỆU

Hóa chất bảo vệ thực vật được sử dụng rộng rãi để bảo vệ và đảm bảo năng suất mùa vụ, đặc biệt ngày càng có nhiều thuốc trừ sâu được sử dụng trong nông nghiệp. Tuy nhiên các hóa chất bảo vệ thực vật cũng là nguồn chính gây ô nhiễm cho môi trường nước [1-3]. Rất nhiều các nghiên cứu đã tập trung vào pha, sự phân bố và vận chuyển của thuốc trừ sâu ở trên ruộng lúa và kết quả cho thấy rằng các thuốc trừ sâu này là một trong các nhân tố gây ra ô nhiễm nguồn nước ngầm và nước mặt [4-9].

Lúa thường được canh tác ở các vùng đất thấp, và bị ngập gần như toàn bộ thời gian canh tác [10]. Trong các môi trường đất ngập, rửa giải của các loại chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau bị ảnh hưởng bởi một số các nhân tố như sự thay đổi điều kiện khử [11], hàm lượng các bon hữu cơ hòa tan (DOC) [12]. DOC đóng một vai trò quan trọng trong sự vận chuyển các thuốc trừ sâu kỵ nước trong đất ngập [13] và nó cũng tăng cường sự hòa tan trong nước của một số chất ô nhiễm hữu cơ và các thuốc trừ sâu [14-16], như nhà hấp phụ của DDT và endosulfan được tăng lên bởi DOC có nguồn gốc từ axit humic [17].

Việt nam là một nước nông nghiệp và lúa là cây lương thực chính được canh tác trên diện tích 3,8 triệu hecta chiếm 11,5 % diện tích đất tự nhiên.

Nghiên cứu thuốc trừ sâu trên ruộng lúa ở Việt Nam đã cho thấy nồng độ tương đối cao của thuốc trừ sâu ở trên đất và nước [18-24]. Đặc biệt là thuốc trừ sâu dichloro diphenyl trichloroethane (DDT), endosulfan (với đồng phân α/β -endosulfan với tỷ lệ 70:30) là những thuốc trừ sâu đã bị cấm sử dụng trong nông nghiệp bởi tính bền vững trong môi trường và tích lũy sinh học cao [25, 26]. Các thuốc trừ sâu này vẫn được tìm thấy đầu vào trong một số đất nông nghiệp [27, 28]. Fenobucarb là một trong các thuốc trừ sâu dùng cho lúa để diệt rầy nâu, sâu bệnh đạo ôn lúa [29]. Nó được sử dụng rộng rãi ở các vùng trồng lúa trên thế giới và cũng gây ra nguy cơ tiềm ẩn đối với các loại cá [30, 31] và nguồn nước [4]. Hơn nữa các nghiên cứu về thuốc trừ sâu trên ruộng lúa ở Việt Nam chủ yếu tập trung vào các ruộng lúa thông thường ở đồng bằng sông Hồng và sông Mêkong [24, 32-35]. Trong khi đó các ruộng lúa ở miền trung Việt Nam thường bị ngập lụt hàng năm [36] dẫn đến tăng nguy cơ ô nhiễm nguồn nước.

Do đó nhiệm vụ của nghiên cứu này là (i) nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của các thuốc trừ sâu đến sự rửa giải của chúng vào nước lụt, (ii) nghiên cứu ảnh hưởng của các bon hữu cơ hòa tan trong nước lụt đến quá trình dịch chuyển các thuốc trừ sâu trong đất lúa dưới điều kiện oxi hóa và điều kiện khử.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thu nhận mẫu

Các cột đất nguyên dạng được lấy từ ruộng lúa ở xã Hương Toàn, ngoại ô Thành phố Huế. Các cột đất được lấy vào trong các ống nhựa polyvinyl chlorua (PVC) có đường kính 10 cm, dài 25 cm, được đậy nắp và bảo quản trong thùng đá vận chuyển về phòng thí nghiệm. Sau đó chuyển đến trường đại học Copenhagen, Đan Mạch và được bảo quản ở -4°C cho đến khi thí nghiệm.

2.2. Hóa chất, dụng cụ thiết bị

Các dung dịch chuẩn fenobucarb, endosulfan và DDT với nồng độ tương ứng 500, 100 và 500 $\mu\text{g/L}$ của Sigma–Aldrich. Các hóa chất metanol, axeton, *n*-hexan và diclometan đều thuộc loại tinh khiết của Merck, NaCl và Na_2SO_4 với độ tinh khiết $> 99,5\%$ của Sigma–Aldrich.

Dung dịch DOC nồng độ 765mg/l được chuẩn bị từ dung dịch DOC đã phân lập từ nền đất rừng ở Tisted Nørskov, Na uy theo Strobel [37]. Dung dịch DOC được lọc qua giấy lọc nylon 0,45 μm (Millipore) và xác định lại nồng độ trên thiết bị đo TOC trước khi sử dụng.

Mẫu nước giả lự được chuẩn bị với tỷ lệ 1/4 tiêu chuẩn nước mặt theo khuyến cáo của OECD. Chuẩn bị dung dịch nước giả lự: Hòa tan 73,5 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 15 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 16,2 mg NaHCO_3 and 1,4 mg KCl trong 1 lít nước Milli Q, sau đó siêu âm trong 15 phút để đồng nhất mẫu.

Thiết bị sắc ký khí kết nối khối phổ (GC/MS) (QP-2100 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japan), máy lắc đứng, bộ cất quay chân không, và hệ thổi khí nitơ. Máy phân tích tổng các bon TOC-Vcpn (Shimadzu), máy đo pH điện cực thủy tinh (Metrohm, 6.0228.000). Thiết bị Glove box (COY Vinyl Anaerobic Chamber type B, TG-Instrument AB).

2.3. Hệ thí nghiệm

2.3.1. Bơm thuốc trừ sâu vào cột đất

Trước khi tiến hành thí nghiệm các cột đất được để ở nhiệt độ phòng trong 1 ngày, sau đó chèn 1 ống Teflon vào trong cột đất để tránh sự hấp thụ các thuốc trừ sâu vào ống nhựa, một đầu ống teflon ngập sâu 1 cm vào trong đất.

Cột đất được thêm vào 20 ml nước lự và bơm vào 1 ml metanol chứa hỗn hợp 3 thuốc trừ sâu fenobucarb, endosulfan và DDT với các nồng độ khác nhau phụ thuộc vào mỗi thí nghiệm. Sau đó cột đất được thổi khí nitơ để bay hơi nước qua 1 ngày

cho đến khi khối lượng cột đất bằng với khối lượng cột đất lúc ban đầu trước khi thêm nước lự vào.

Các thí nghiệm dưới điều kiện oxi hóa (có oxi) sử dụng các cột đất với 3 mức nồng độ của hỗn hợp thuốc trừ sâu (fenobucarb, endosulfan và DDT) là (2, 5, 10 mg/l), (5, 10, 25 mg/l) và (10, 20, 40 mg/l). Các thí nghiệm khi thêm DOC vào trong nước lự dưới điều kiện oxi hóa và khử (không có mặt oxi) được thực hiện với cột đất được bơm hỗn hợp thuốc trừ sâu (fenobucarb, endosulfan và DDT) với nồng độ tương ứng là (5, 10 và 25 mg/l). Tất cả các thí nghiệm đều được là kép với 2 cột đất.

2.3.2. Thí nghiệm dưới điều kiện oxi hóa

Các cột đất đã được bơm thuốc trừ sâu được cho vào 400 ml nước lự, và một thanh khuấy teflon được để cách bề mặt cột đất 5 cm, khuấy với tốc độ 2000 vòng/phút trong suốt quá trình thí nghiệm. Sau 24 giờ, mẫu nước được lấy 100 ml để xác định thuốc trừ sâu. Sau đó mẫu nước lự lại được thêm vào đến 400 ml, mẫu mới được lấy tương tự sau 48 giờ, và tiếp tục đến 72 giờ. Trong suốt quá trình thí nghiệm nhiệt độ của hệ thí nghiệm được giữ ở $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

2.3.3. Thí nghiệm dưới điều kiện khử

Thí nghiệm dưới điều kiện khử được cài đặt theo cách tương tự như dưới điều kiện oxi hóa, ngoại trừ hệ thí nghiệm được cài đặt trong Glove box có thiết bị kiểm soát oxi liên tục (COY model 10 gas analyser) với 95 % N_2 và 5 % H_2 . Nước lự và các dung dịch khác sử dụng trong những thí nghiệm này được xục khí N_2 trong 30 phút để loại hết khí oxi. Các cột đất đã bơm thuốc trừ sâu được đặt trong Glove box qua 1 đêm trước khi bắt đầu thí nghiệm. Mẫu nước được lấy để xác định các thuốc trừ sâu sau 24, 48 và 72 giờ như trong thí nghiệm dưới điều kiện oxi hóa.

2.3.4. Thí nghiệm với DOC trong nước lự

Ảnh hưởng khác nhau của nồng độ DOC đến sự nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu trong cột đất bị ngập được nghiên cứu dưới cả 2 điều kiện oxi hóa và điều kiện khử với 3 mức nồng độ DOC. Nước lự sẽ được bơm dung dịch DOC 765 mg/l với một thể tích tương ứng với nồng độ DOC cuối cùng là 0 (chỉ có DOC có mặt trong đất), 5 và 25 mg/l. Mẫu nước được lấy để phân tích thuốc trừ sâu như mô tả ở trên. Sau khi lấy mẫu lượng DOC 765 mg/l mới được thêm vào trong nước lự để giữ cho nồng độ DOC trong nước lự không đổi trong suốt quá trình tiến hành thí nghiệm.

2.3.5. Phân tích

Các mẫu nước được chiết lỏng – lỏng theo quy trình [38] tóm tắt: Một lít mẫu và 30 g NaCl được chiết ba lần với 100, 50 và 50 ml dichloromethane mỗi lần 10 phút trong phễu chiết và máy lắc đứng. Dịch chiết được loại nước bởi Na_2SO_4 (khan 700 °C trong 6 giờ). Sau đó cất quay chân không đến 5 ml, thêm vào 10 ml hexan cô đặc lại đến 5 ml (lặp lại 2 lần để loại bỏ hoàn toàn diclorometan). Cuối cùng dịch cô đặc này được cô đặc đến 1 ml bởi thổi khí nitơ và chuyển vào các vial.

Mẫu được đo trên thiết bị GC/MS bằng phương pháp Sim với điều kiện đo: Cột sắc ký ZB-5MSi (dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, bề dày lớp pha tĩnh 0,25 μm) (Phenomenex). Chương trình nhiệt độ cột được cài đặt ở 40 °C (2 phút), tăng đến 300 °C (8 °C/phút) và giữ ở 300 °C (4 phút). Bơm mẫu tự động với 1 μL , chế độ splitless mode, khí mang He với vận tốc 40 cm/giây và tốc độ dòng không đổi. Nhiệt độ công bơm mẫu, nguồn ion và interface tương ứng là 250, 200 và 300 °C [38].

2.3.6. Kiểm soát chất lượng

Mẫu trắng được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn của các mẫu. Nghiên cứu độ thu hồi của 100 $\mu\text{g/l}$ dung dịch chuẩn của mỗi thuốc trừ sâu, độ thu hồi của fenobucarb, endosulfan và DDT tương ứng là 119, 98 và 97 %. Giới hạn phát hiện (LOD) của fenobucarb, endosulfan và DDT tương ứng là 4; 4 và 4 $\mu\text{g/L}$.

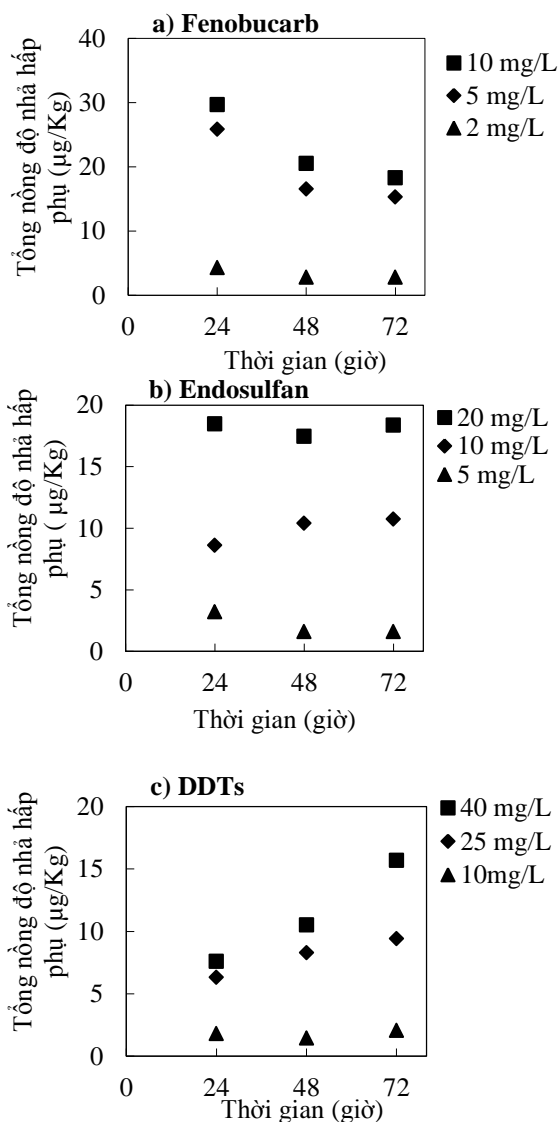
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu fenobucarb, endosulfan và DDT từ cột đất đến nước lự được tính toán là tổng nồng độ nhà hấp phụ ở 3 lần lấy mẫu sau 24, 48 và 72 giờ. Nồng độ nhà hấp phụ của các thuốc trừ sâu được tính toán dựa trên giả thiết các quá trình nhà hấp phụ này diễn ra ở 1cm lớp bề mặt của cột đất [39-41].

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu các thuốc trừ sâu

Hình 1a, b và c chỉ ra nồng độ nhà hấp phụ của fenobucarb, endosulfan và DDT từ đất vào nước lự sau các khoảng thời gian ngắn (24, 48 và 72 giờ) của các cột đất đã được bơm hỗn hợp thuốc trừ sâu (fenobucarb, endosulfan và DDT) với các nồng độ khác nhau. Nồng độ hỗn hợp thuốc trừ sâu (fenobucarb, endosulfan và DDT) tương ứng là (2, 5 và 10 mg/L) ở cột thứ nhất, (5, 10 và 20 mg/l) ở cột thứ 2, và (10, 25 và 40 mg/L) ở cột thứ 3.

Nhả hấp phụ của thuốc trừ sâu được nhìn thấy cao nhất ở lần lấy mẫu đầu tiên sau 24 giờ, nó cho thấy phân chiết được của thuốc trừ sâu giảm đi với việc tăng số lần chiết. Tuy nhiên sau 72 giờ phần thuốc trừ sâu chiết được là rất thấp chỉ tăng 12, 6 và 3 % tương ứng cho fenobucarb, endosulfan và DDT ở mức nồng độ ban đầu cao nhất.



Hình 1: (a), (b) và (c) là nồng độ nhà hấp phụ của fenobucarb, endosulfan và DDT sau 24, 48 và 72 giờ. Các kí hiệu khác nhau chỉ thị nồng độ ban đầu khác nhau của các thuốc trừ sâu

Do đó, sự thay đổi đáng tin cậy trong nồng độ thuốc trừ sâu được nhà hấp phụ không được nhìn thấy với việc tăng số lần chiết. Nhả hấp phụ của thuốc trừ sâu tăng lên với việc tăng nồng độ ban đầu của thuốc trừ sâu trong đất, điều này cũng được nhìn thấy trong nghiên cứu của Yu [42].

Trong mỗi bước nhà hấp phụ, lượng nhà hấp phụ của fenobucarb giảm đi theo thời gian, trong khi đó

endosulfan chỉ thay đổi nhỏ giữa mỗi bước, ngược lại lượng nhà hấp phụ của DDT tăng lên ở tất cả các nồng độ ban đầu. Như ở nồng độ ban đầu cao nhất của fenobucarb, endosulfan và DDT tương ứng là 10, 20 và 40 mg/l, lượng nhà hấp phụ sau 24, 48, và 72 giờ cho fenobucarb tương ứng là 20, 14 và 12 %, endosulfan tương ứng là 6, 5, và 6 %, DDT tương ứng là 1, 2 và 3 %.

Mức độ nhà hấp phụ khác nhau của 3 thuốc trừ sâu có thể được giải thích bởi sự khác nhau của hệ số octanol-nước ($\log K_{ow}$) và thời gian bán hủy của chúng. Fenobucarb có hệ số $\log K_{ow} = 2,8$ và thời gian bán hủy 17 ngày [43] nên nó nhà hấp phụ dễ hơn từ đất vào nước. Endosulfan có $\log K_{ow} = 4,7$ và thời gian bán hủy từ 28 đến 150 ngày [43], endosulfan là hỗn hợp của 2 đồng phân α , β -endosulfan, chúng dễ bị thủy phân thành endosulfan sunphat ở trong đất. Endosulfan sunphat là sản phẩm chuyển hóa bền vững nhất của endosulfan và nó hấp phụ mạnh vào các phân tử của đất [3, 44]. Nhà hấp phụ của DDT là thấp nhất bởi đặc tính kỵ nước cao của nó với $\log K_{ow} = 6,9$ và thời gian bán hủy 56 ngày [43] kết quả là nó hấp phụ mạnh vào trong đất.

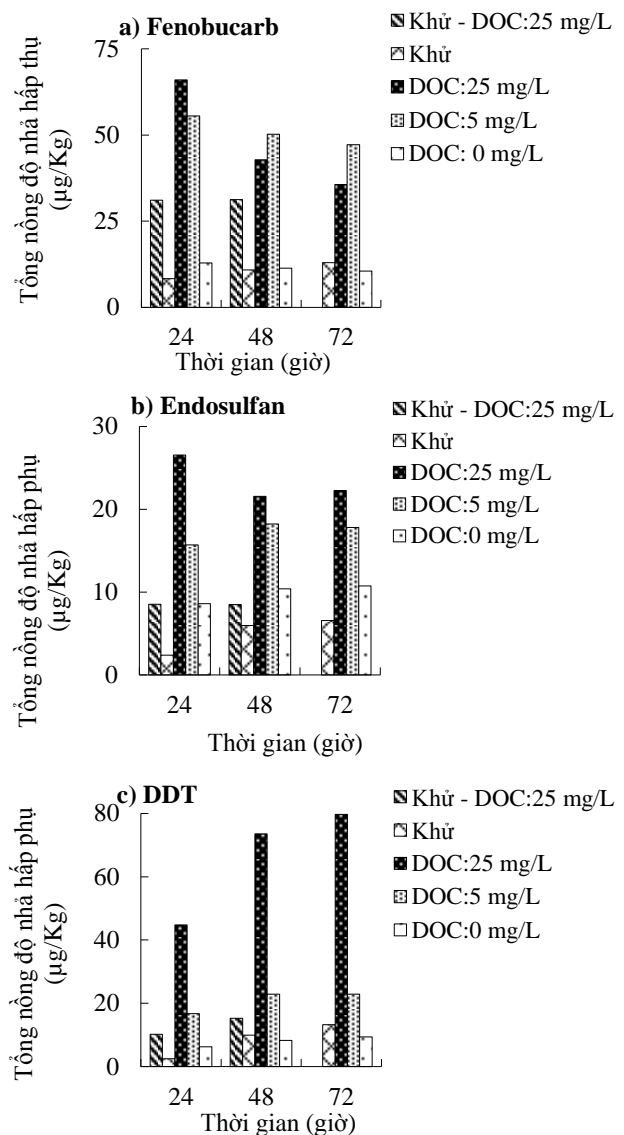
Liên quan đến sự hấp phụ thấp của các thuốc trừ sâu, nó đã được chú ý rằng các cột đất được bơm thuốc trừ sâu 1 ngày trước mỗi thí nghiệm bị ngập dẫn đến chưa đạt được cân bằng giữa hấp phụ và nhà hấp phụ trong đất [45]. Nếu như hấp phụ và nhà hấp phụ đã đạt được cân bằng sự hấp phụ tăng lên có thể được nhìn thấy đối với DDT [46].

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ DOC trong nước lự

Nhà hấp phụ trong hệ cột đất- nước lự với sự có mặt và không có mặt của DOC trong nước lự dưới điều kiện oxi hóa và điều kiện khử được chỉ ra ở hình 2a, b và c. Sự có mặt của DOC trong nước lự tăng cường nhà hấp phụ của tất cả các thuốc trừ sâu dưới điều kiện oxi hóa. Ở nồng độ thấp của DOC 5 mg/l tăng cường nhà hấp phụ của các thuốc trừ sâu theo thứ tự fenobucarb > endosulfan > DDT. Khi nồng độ DOC tăng nên từ 5 đến 25mg/l, lượng nhà hấp phụ sau 24, 48 và 72 giờ được tăng lên tương ứng cho fenobucarb là 1,2; 0,9 và 0,8 lần, cho endosulfan 1,5; 1,2 và 1,3 lần, cho DDT là 2,7; 3,2 và 3,5 lần. Tăng cường nhà hấp phụ của các thuốc trừ sâu kỵ nước như DDT và endosulfan trong sự có mặt của DOC có nguồn gốc từ phân xanh, phân ủ và axit humic đã được chỉ ra trong các nghiên cứu trước đây [17, 47].

Khi có mặt của DOC trong nước lự nhà hấp phụ của các thuốc trừ sâu dưới điều kiện khử giảm đi so với dưới điều kiện oxi hóa. Như ở nồng độ 25 mg/l của DOC dưới điều kiện khử nhà hấp phụ của fenobucarb, endosulfan và DDT giảm đi xấp xỉ 2, 3

và 4 lần tương ứng sau 24 giờ so với dưới điều kiện oxi hóa. Hơn nữa dưới điều kiện khử, sự khử của Fe(III) và Mn(III/IV) có thể được diễn ra và làm tăng sự hòa tan của Fe-hydroxit và Mn-hydroxit. Khi đó Fe(II) và Mn(II) có thể tạo phức với DOC sẽ làm giảm điện tích âm của DOC và sự hòa tan của nó, phần DOC này kết tủa và sẽ không làm tăng sự nhà hấp phụ của các thuốc trừ sâu fenobucarb, endosulfan và DDT.



Hình 2: (a), (b) và (c) là nhà hấp phụ của fenobucarb, endosulfan và DDT dưới điều kiện oxi hóa và điều kiện khử kết hợp với các nồng độ khác nhau của DOC trong nước lự

4. KẾT LUẬN

Sự có mặt của cacbon hữu cơ hòa tan trong nước lự làm tăng cường ở mức độ nhiều hoặc ít nhà hấp phụ của thuốc trừ sâu fenobucarb, endosulfan và DDT dưới cả 2 điều kiện oxi hóa và điều kiện khử.

Nhà hấp phụ của các thuốc trừ sâu kỵ nước cao hơn so với thuốc trừ sâu nhóm cacbamat trong nước lứt có mặt của các bon hữu cơ hòa tan. Kết quả này cho thấy, nước lứt với các thành phần khác nhau trong đó khi có mặt cacbon hữu cơ hòa tan sẽ gây sự phân tán các thuốc trừ sâu trong đất vào nước. Vì vậy cần phải có những nghiên cứu sâu hơn về thành phần, nguồn phân tán và các yếu tố khác ảnh hưởng đến sự phân tán của các chất gây ô nhiễm, các thuốc trừ sâu từ đất vào trong nước lứt.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi dự án ODA giữa Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Trường Đại học Copenhagen, Đan Mạch: Nghiên cứu công nghệ tiên tiến để xử lý nước uống cung cấp cho dân trong thời gian ngập lụt, mã số 10.PO4.VIE

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- H. El Bakouri, J. Morillo, J. Usero, A. Ouassini. *Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination*, Journal of Hydrology, **353(3-4)**, 335-42 (2008).
- K. W. Yu, F. Bohme, J. Rinklebe, H. U. Neue, R. D. DeLaune. *Major biogeochemical processes in soils - a microcosm incubation from reducing to oxidizing conditions*, Soil Sci. Soc Am. J., **71**, 1406-17 (2007).
- H. E. Bakouri, A. Ouassini, J. M. Aguado, J. U. García. *Endosulfan Sulfate Mobility in Soil Columns and Pesticide Pollution of Groundwater in Northwest Morocco*, Water Environment Research, **79(13)**, 2578-84 (2007).
- M. Lamers, M. Anyusheva, N. La, V. V. Nguyen, T. Streck. *Pesticide Pollution in Surface- and Groundwater by Paddy Rice Cultivation: A Case Study from Northern Vietnam*, CLEAN – Soil, Air, Water, **39(4)**, 356-61 (2011).
- M. Sudo, T. Okubo, R. Kaneki. *Paddy herbicide inputs in the entire river inflow reaching Lake Biwa, Japan*, Limnology, **6(2)**, 91-9 (2005).
- M. J. Cerejeira, P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M. J. Valério. *Pesticides in Portuguese surface and ground waters*, Water Research, **37(5)**, 1055-63 (2003).
- J. Buschmann, M. Berg, C. Stengel, L. Winkel, M. L. Sampson, P. T. K. Trang. *Contamination of drinking water resources in the Mekong delta floodplains: Arsenic and other trace metals pose serious health risks to population*, Environment International, **34(6)**, 756-64 (2008).
- H. Watanabe, M. H. T. Nguyen, K. Souphasay, S. H. Vu, T. K. Phong, J. Tournebize. *Effect of water management practice on pesticide behavior in paddy water*, Agricultural Water Management, **88(1-3)**, 132-40 (2007).
- L. M. Bornheim, M. A. Correia. *Effect of cannabidiol on cytochrome P-450 isozymes*, Biochemical Pharmacology, **38(17)**, 2789-94 (1989).
- Kögel, I. Knabner, W. Amelung, Z. Cao, S. Fiedler, P. Frenzel, R. Jahn. *Biogeochemistry of paddy soils*, Geoderma, **157(1-2)**, 1-14 (2010).
- T. Borch, R. Kretzschmar, A. Kappler, P. V. Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin. *Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics*, Environmental Science & Technology, **44(1)**, 15-23 (2010).
- J. Luo, M. Ma, C. Liu, J. Zha, Z. Wang. *Impacts of particulate organic carbon and dissolved organic carbon on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and nonylphenols in a wetland*, J. Soils Sediments, **9(3)**, 180-7 (2009).
- E. Maillard, S. Payraudeau, E. Faivre, C. Gregoire. *Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment*, The Science of the total environment, **409(11)**, 2317-24 (2011).
- C. T. Chiou, R. L. Malcolm, T. I. Brinton. *Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids*, Environmental science & technology, **20(5)**, 502-8 (1986).
- A. Zsolnay. *Dissolved Humus in Soil Waters*. In: Piccolo A, editor. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems, Amsterdam: Elsevier Science B.V. 171-223 (1996).
- K. Kalbitz, P. Popp, S. Knappe. *Mobilization of HCH's and PAH's from Polluted Wetland Soils Near Bitterfeld and the Role of Dissolved Organic Matter*. In: Van Den Brink WJ, Bosman R, Arendt F, editors, Contaminated Soil '95, Soil & Environment, 5, Springer Netherlands, 389-390 (1995).
- M. Gonzalez, K. S. Miglioranza, J. E. Aizpun, F. I. Isla, A. Pena. *Assessing pesticide leaching and desorption in soils with different agricultural activities from Argentina (Pampa and Patagonia)*, Chemosphere, **81(3)**, 351-8 (2010).
- N. H. Minh, T. B. Minh, N. Kajiwara, T. Kunisue, A. Subramanian, H. Iwata. *Contamination by Persistent Organic Pollutants in Dumping Sites of Asian Developing Countries: Implication of Emerging Pollution Sources*, Arch Environ Contam Toxicol, **50(4)**, 474-81 (2006).
- V. D. Toan, V. D. Thao, J. Walder, H. R. Schmutz, C. T. Ha. *Contamination by selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils in Hanoi, Vietnam*, Bull Environ Contam Toxicol, **78(3-4)**, 195-200 (2007).

20. P. M. Hoai, N. T. Ngoc, N. H. Minh, P. H. Viet, M. Berg, A. C. Alder. *Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam*, Environmental pollution, **158(3)**, 913-20 (2010).
21. P. N. Carvalho, P. N. R. Rodrigues, F. Alves, R. Evangelista, M. C. P. Basto. *An expeditious method for the determination of organochlorine pesticides residues in estuarine sediments using microwave assisted pre-extraction and automated headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry*, Talanta, **76(5)**, 1124-9 (2008).
22. M. Anyusheva, M. Lamers, N. La, V. V. Nguyen, T. Streck. *Fate of pesticides in combined paddy rice–fish pond farming systems in northern Vietnam*, J Environ Qual, **41(2)**, 515-25 (2012).
23. M. H. Pham, Z. Sebesvari, T. M. Tu, H.V. Pham, F. G. Renaud. *Pesticide pollution in agricultural areas of Northern Vietnam: case study in Hoang Liet and Minh Dai communes*, Environmental pollution, **159(12)**, 3344-50 (2011).
24. N. H. Minh, T. B. Minh, H. Iwata, N. Kajiwara, T. Kunisue, S. Takahashi. *Persistent organic pollutants in sediments from Sai Gon-Dong Nai River basin, Vietnam: levels and temporal trends*, Arch Environ Contam Toxicol, **52(4)**, 458-65 (2007).
25. UNEP-Chemicals. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. United Nation Environment Programme, <http://www.pops.int/>, (2011).
26. N. V. Cong, N. T. Phuong, M. Bayley. *Sensitivity of brain cholinesterase activity to diazinon (basudin 50 EC) and fenobucarb (bassa 50EC) insecticides in the air-breathing fish channa striata (Bloch, 1793)*, Environmental Toxicology and Chemistry, **(25-5)**, 1418-1425 (2006).
27. P. M. Hoai, Z. Sebesvari, T. B. Minh, P. H. Viet, F. G. Renaud. *Pesticide pollution in agricultural areas of Northern Vietnam: Case study in Hoang Liet and Minh Dai communes*, Environmental pollution, **159(12)**, 3344-50 (2011).
28. T. Nishina, C. N. Kien, N. V. Noi, H. M. Ngoc, C. S. Kim, S. Tanaka. *Pesticide residues in soils, sediments, and vegetables in the Red River Delta, northern Vietnam*, Environ Monit Assess, **169(1-4)**, 285-97 (2010).
29. S. Chapalamadugu, G. R. Chaudhry. *Microbiological and Biotechnological Aspects of Metabolism of Carbamates and Organophosphates*, Critical Reviews in Biotechnology, **12(5-6)**, 357-89 (1992).
30. N. Van Cong, M. Bayley. *Sensitivity of brain cholinesterase activity to diazinon (BASUDIN 50EC) and fenobucarb (BASSA 50EC) insecticides in the air-breathing fish Channa striata (Bloch, 1793)*, Environ Toxicol Chem, **25(5)**, 1418-25 (2006).
31. A. Unger. *Decontamination and “deconsolidation” of historical wood preservatives and wood consolidants in cultural heritage*, Journal of Cultural Heritage, **13(3, Supplement)**: S196-S202 (2012).
32. D. D. Nhan, N. M. Am, N. C. Hoi, L. Van Dieu, E. P. Carvalho, J. P. Villeneuve. *Organochlorine pesticides and PCBs in the Red River Delta, North Vietnam*, Marine Pollution Bulletin, **36(9)**, 742-9 (1998).
33. Thiemann. *Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam*, Chemosphere, **47**, 357-67 (2002).
34. N. H. Minh, T. B. Minh, N. Kajiwara, T. Kunisue, H. Iwata, P. H. Viet. *Pollution sources and occurrences of selected persistent organic pollutants (POPs) in sediments of the Mekong River delta, South Vietnam*, Chemosphere, **67(9)**, 1794-801 (2007).
35. V. D. Toan, V. D. Thao, J. Walder, C. T. Ha. *Residue, temporal trend and half-life time of selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils from Bacninh, Vietnam*, Bull Environ. Contam Toxicol, **82(4)**, 516-21 (2009).
36. ADPC. (Asian Disaster Preparedness Center) *The Role of Local Institutions in Reducing Vulnerability to Recurrent Natural Disasters and in Sustainable Livelihoods Development. Case Study: Vietnam, Kobe, Japan*, (2003).
37. B. W. Strobel, H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard, M. K. Andersen, K. Raulund-Rasmussen. *Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **65(8)**, 1233-42 (2001).
38. K. Kadokami, K. Tanada, K. Taneda, K. Nakagawa. *Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants*, Journal of Chromatography A, **1089(1-2)**, 219-26 (2005).
39. F. Ferdinand, K. T. Fajardo. *Pattern and rate of dissipation of pretilachlor and Mefenacet in plow layer and paddy water under lowland field conditions: A three year study*, J. Pesticide Sci., **25(2)**, 94-100 (2000).
40. K. F. F. Takagi, K. Inao, Y. Kitamura. *Predicting pesticide behavior in a lowland environment using computer simulation*, Rev Toxicol., **2**, 269-86 (1998).
41. H. Watanabe, K. Takagi. *A Simulation Model for Predicting Pesticide Concentrations in Paddy Water and Surface Soil. I, Model Development*, Environmental Technology, **21(12)**, 1379-91 (2000).
42. H. Yu, G. H. Huang, C. J. An, J. Wei. *Combined effects of DOM extracted from site soil/composite and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil–water system*, Journal of Hazardous Materials, **190(1-3)**, 883-90 (2011).
43. C. D. S. Tomlin. *The Pesticide Manual: A World Compendium*, British Crop-Protection Council, Hampshire (2003).

44. G. F. B. Antonious. *Fate and Movement of Endosulfan Under Field Conditions*, Environ Toxicol Chem., **16**, 644-9 (1997).
45. R. Jayashree, N. Vasudevan. *Persistence and distribution of endosulfan under field condition*, Environ Monit Assess, **131(1-3)**, 475-87 (2007).
46. W. Huang, H. Yu, J. R. Weber. *Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols*, Journal of Contaminant Hydrology, **31(1-2)**, 129-48 (1998).
47. K. Y. Cheng, J. W. C. Wong. *Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil-water system*, Chemosphere, **62(11)**, 1907-16 (2006).

Liên hệ: Trịnh Thu Hà

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: trinthuha80@gmail.com; Điện thoại: 0917896119.