

Ảnh hưởng đồng thời của cacbon hữu cơ hòa tan, chất hoạt động bề mặt và natri oxalat đến sự giải hấp thuốc trừ sâu

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

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

²Trường Đại học Copenhagen, Đan Mạch

³Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ VN

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

Đến Tòa soạn 22-12-2015; Chấp nhận đăng 6-02-2107

Abstract

This study investigated the effect of dissolved organic carbon (DOC), sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium oxalate (OXa) on desorption of endosulfan and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) from soil in to water. The individual and interaction effects of three control parameters (DOC, SDS and OXa) on concentration of pesticides desorption was estimated by central composite rotatable design. Quadratic regression equations of response function (pesticides desorption) and variables were estimated. Statistical significant of models were confirm by square regression coefficient R^2 which are 0.976 and 0.984 for endosulfan and DDT, respectively, adjusted square regression coefficient (R^2_{adj}) are 0.952 và 0.972 for endosulfan and DDT, respectively, it indicated that model fit to experiment data. Effects of independent variables DOC, SDS and Oxa on regression desorption concentrations pesticides were linear throughout regression coefficients at linear.

Keywords. Response surface methodology, modeling, fenobucarb, dissolve organic carbon, surfactant.

1. GIỚI THIỆU

Thuốc trừ sâu được sử dụng trong nông nghiệp để bảo vệ mùa màng đảm bảo năng suất cây trồng, nhưng nó cũng gây ra một số vấn đề về môi trường cũng như sức khỏe con người. Một số các thuốc trừ sâu độc hại cho môi trường sinh thái đã bị cấm sử dụng nhưng nó vẫn còn tồn tại và đi vào môi trường như dichlorodiphenyltrichloroethan (DDT) và endosulfan. Chúng là những chất ô nhiễm hữu cơ bền vững và cấm sử dụng do thời gian bán hủy dài, tích lũy sinh học cao và nguy hiểm đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái cũng như hệ thủy sinh [1]. Đầu vào gần đây của DDT trong môi trường đất vẫn được tìm thấy bởi sử dụng các thuốc trừ sâu không tinh khiết như dicofol là một trong các nguyên nhân gây ô nhiễm DDT trong thời gian gần đây [2-4], và việc sử dụng trái phép một số thuốc trừ sâu đã bị cấm ở một số nước [5, 6], cũng như là việc sử dụng các thuốc trừ sâu này để không chế dịch sốt xuất huyết tại một số các vùng dân cư [7]. Endosulfan là thuốc trừ sâu mới được cấm sử dụng từ năm 2012, nó vẫn được tìm thấy với nồng độ cao trong đất.

Tăng cường giải hấp thụ của các thuốc trừ sâu sẽ

làm tăng cường sự vận chuyển đến nguồn nước ngầm và nước mặt. Có rất nhiều các yếu tố ảnh hưởng đến sự giải hấp phụ của thuốc trừ sâu như các chất hữu cơ hòa tan, oxalat, chất hoạt động bề mặt.... Trong nghiên cứu của White [8] đã cho thấy các axit hữu cơ làm tăng cường giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu kỵ nước trong đất. Nồng độ axit oxalate với nồng độ từ 0,001 M đến 0,1 M làm tăng cường khả năng giải hấp phụ của DDT trong đất [9]. Sự hòa tan của các hợp chất hữu cơ được tăng cường bởi mixen của các chất hoạt động bề mặt non-ionic và anionnic [10, 11], và nó phụ thuộc nồng độ chất hoạt động bề mặt và thuốc trừ sâu. Dung dịch chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulfate (SDS) ở nồng độ từ 2 đến 10 cmc (critical micellar concentration) đã được nghiên cứu là làm tăng cường giải hấp của các thuốc trừ sâu kỵ nước từ đất [12]. Cacbon hữu cơ hòa tan (DOC) có nguồn gốc từ axit humic với nồng độ từ 30 đến 90 mg/l cũng làm tăng lên giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu [11, 12].

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến sự giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu từ môi trường đất vào nước chủ yếu tập trung trên từng đối tượng riêng biệt, trong khi đó vẫn còn nhiều nguồn nước chất

lượng thấp sử dụng trong nông nghiệp, cũng như là khi các đất nông nghiệp bị ngập lụt, các nguồn nước này chứa rất nhiều các thành phần trong đó có DOC, chất hoạt động bề mặt từ nước thải sinh hoạt, các axit hữu cơ có nguồn gốc từ thực vật... Vì vậy sự ảnh hưởng đồng thời của các yếu tố này nên sự giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu vào môi trường nước cần được nghiên cứu.

Mô hình hóa thực nghiệm bậc hai tâm xoay là một kỹ thuật thống kê toán học hiệu quả để mô hình hóa và tối ưu hóa ảnh hưởng đồng thời của các biến độc lập đến hàm mục tiêu, cũng như là đánh giá đồng thời nhiều thông số và tương tác của chúng lên phương trình hồi quy. Kỹ thuật thống kê này đã được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hóa thực phẩm, công nghệ hóa học, nông nghiệp... Trong nghiên cứu này phương pháp mô hình hóa thực nghiệm bậc hai tâm xoay được sử dụng để nghiên cứu sự ảnh hưởng đồng thời của nồng độ các bon hữu cơ hòa tan ([DOC]), chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulfat ([SDS]), natri oxalat ([Oxa]) đến nồng độ giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu endosulfan và DDT từ đất vào nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ thiết bị

Các dung dịch chuẩn endosulfan và DDT với nồng độ tương ứng 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.

Natri oxalate (Oxa) của Merck, dung dịch được chuẩn bị ở nồng độ 0,2 M, natri dodecyl sunphat (SDS) của Merck, dung dịch chất hoạt động bề mặt được chuẩn bị ở nồng độ 50 cmc (trong đó 1 cmc của SDS là 2,4 g/l [13].)

Dung dịch DOC nồng độ 765 mg/l được chuẩn bị từ dung dịch DOC đã phân lập từ nền đất rừng ở Tisted Nørskov, Na Uy theo Strobel [14]. 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.

Thiết bị sắc ký khí kết nối khối phổ (GC/MS) (QP-2100 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japan), máy lắc đứng, bộ cát quay chân không, và hệ thổi khí nitơ. Máy phân tích tổng cacbon TOC-Vcpn (Shimadzu), hệ chiết pha rắn.

2.2. Hệ thí nghiệm

2.2.1. Chuẩn bị mẫu đất

Mẫu đất được lấy ở lớp đất mặt với độ sâu từ 0-1 cm trên ruộng lúa ở xã Hương Toàn, ngoại ô thành phố Huế. Mẫu đất được sấy khô, nghiền mịn qua rây 2 mm, bảo quản ở $-4\text{ }^\circ\text{C}$ cho đến khi thí nghiệm.

Một số tính chất hóa lý chính của mẫu đất: pH 5,08; khả năng trao đổi cation (CEC) 11,5 meq/100g, hàm lượng các bon 1,83 %, tổng nitơ 0,22 %, hàm lượng cát: 7 %, hàm lượng bùn: 64,5 %, hàm lượng sét: 28,5 %, đất có cấu trúc bùn sét.

Bơm thuốc trừ sâu vào trong đất: 5 ml axeton hỗn hợp dung dịch endosulfan và DDT với mỗi nồng độ là 100 mg/l, được trộn đều với 5 g đất ở dạng dung dịch đất với 20 ml axeton, để bay hơi axeton sau 24 giờ trong tủ hút. Sau đó mẫu đất đã bơm thuốc trừ sâu này được trộn đều với mẫu đất và định lượng đến 100 g để đạt được nồng độ ban đầu của mỗi thuốc trừ sâu trong mẫu đất này là 5 $\mu\text{g/g}$ (khối lượng khô) [12].

2.2.2. Thiết kế thực nghiệm

Phần mềm thống kê Modde 8.2 (Umetric, Sweden) được sử dụng để thiết kế ma trận thực nghiệm, phân tích thống kê và mô hình hóa hàm mục tiêu. Phương pháp mặt mục tiêu (RMS) dựa trên mô hình hóa thực nghiệm bậc hai tâm xoay (CCC) đầy đủ với các thực nghiệm ở tâm và những thực nghiệm ở điểm sao (*) đã được sử dụng để nghiên cứu sự ảnh hưởng đồng thời của nồng độ DOC (mg/l), SDS (cmc) và Oxa (M) trong dung dịch đến nồng độ giải hấp phụ của endosulfan và DDT từ đất vào trong dung dịch.

Mỗi biến độc lập có 5 mức thực nghiệm (bảng 1) và có 14 thí nghiệm là sự kết hợp giữa các mức này và 3 thí nghiệm lặp lại ở tâm. Tổng cộng 17 thí nghiệm được thực hiện, mỗi thí nghiệm được làm kép 2 mẫu và tiến hành một cách ngẫu nhiên theo tính toán của Box - Behnken [15] để tránh sai số hệ thống. Các thí nghiệm cùng với các biến đã mã hóa và giá trị thực được chỉ ra ở bảng 2.

Các biến độc lập DOC, SDS, Oxa được mã hóa thành x_1 , x_2 và x_3 , giữa biến độc lập và biến mã hóa liên hệ với nhau bởi công thức:

$$x = \frac{X - X_0}{\Delta X_0} \quad (1) \text{ trong đó } X_0 \text{ là giá trị thực ở}$$

mức tâm, ΔX_0 là bước thay đổi.

$$x_1 = \frac{DOC - 50}{25} \quad (2); \quad x_2 = \frac{SDS - 3}{2} \quad (3)$$

$$x_3 = \frac{Oxa - 0,05}{0,049} \quad (4)$$

Y_1 , Y_2 tương ứng là nồng độ giải hấp phụ của endosulfan, DDT trong dung dịch. Hàm mục tiêu và biến mã hóa liên hệ với nhau bởi đa thức bậc 2:

$$Y = \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \sum b_{ii} x_i^2 + \dots$$

(5)

Trong đó: Y: hàm mục tiêu, x_i, x_j là các biến độc lập, β_0 là hằng số, $\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ là các hệ số bậc nhất, bậc hai và hệ số tương tác giữa 2 biến.

Bảng 1: Các hệ số và các mức sử dụng trong thiết kế thực nghiệm

| Các biến | Mã hóa | Mức mã hóa | | | | | Bước thay đổi (λ) |
|-------------|--------|-------------|----------|---------|---------|-------------|-----------------------------|
| | | Mức sao (-) | Mức thấp | Mức tâm | Mức cao | Mức sao (+) | |
| | | -1,682 | -1 | 0 | 1 | +1,682 | |
| DOC (mg/l) | x_1 | 8 | 25 | 50 | 75 | 92 | 25 |
| SDS (cmc) | x_2 | 0 | 1 | 3 | 5 | 6,4 | 2 |
| Oxalate (M) | x_3 | 0 | 0,001 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,049 |

2.2.3. Thí nghiệm nhả hấp phụ

Thí nghiệm giải hấp phụ được tiến hành cùng một loạt với mỗi ống thí nghiệm gồm 4 g đất đã bơm thuốc trừ sâu và 40 ml dung dịch giải hấp phụ gồm có DOC, SDS và Oxa với mỗi nồng độ theo ma trận thực nghiệm ở bảng 2.

Hỗn hợp của đất và dung dịch giải hấp phụ được lắc với tốc độ 150 vòng/phút, ở 25 °C. Sau đó dung dịch được ly tâm ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 15

phút. Dịch chiết ly tâm được chiết pha rắn với cột C18 (sau khi hoạt hóa lần lượt với 3 ml dichlorometan:3 ml metanol:3 ml H₂O) với tốc độ dòng 8 ml/phút. Sau đó cột C18 được thổi khô 30 phút, và rửa giải với 3x2 ml diclorometan, 3x2 ml hỗn hợp diclorometan:hexan (1:1) và 3x2 ml hexan. Dung dịch rửa giải được đông khô ở -80 °C, sau đó pha hữu cơ còn lại được cất quay chân không, phần cặn được hòa tan trong 1 ml hexan [12], và phân tích trên thiết bị GC/MS.

Bảng 2: Ma trận thiết kế thực nghiệm và các kết quả thực nghiệm

| Thí nghiệm | Các biến đã mã hóa | | | Các biến độc lập | | | Nồng độ giải hấp phụ của thuốc trừ sâu ($\mu\text{g/l}$) | |
|------------|--------------------|--------|--------|------------------|-----------|---------|--|---------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | DOC (mg/l) | SDS (cmc) | Oxa (M) | Endosulfan (Y_1) | DDT (Y_2) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 25 | 1 | 0,001 | 7,85 | 5,96 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 75 | 1 | 0,001 | 33,65 | 16,91 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 25 | 5 | 0,001 | 54,90 | 38,79 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 75 | 5 | 0,001 | 59,01 | 41,28 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 25 | 1 | 0,10 | 44,08 | 30,97 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 75 | 1 | 0,10 | 59,22 | 45,83 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 25 | 5 | 0,10 | 94,96 | 78,45 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 75 | 5 | 0,10 | 63,75 | 65,17 |
| 9 | -1,682 | 0 | 0 | 8 | 3 | 0,05 | 26,40 | 32,93 |
| 10 | +1,682 | 0 | 0 | 92 | 3 | 0,05 | 77,23 | 70,23 |
| 11 | 0 | -1,682 | 0 | 50 | 0 | 0,05 | 11,49 | 7,35 |
| 12 | 0 | +1,682 | 0 | 50 | 6,4 | 0,05 | 21,50 | 20,72 |
| 13 | 0 | 0 | -1,682 | 50 | 3 | 0,00 | 56,00 | 57,29 |
| 14 | 0 | 0 | +1,682 | 50 | 3 | 0,15 | 97,00 | 75,22 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 50 | 3 | 0,05 | 56,50 | 56,12 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 50 | 3 | 0,05 | 52,38 | 57,74 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 50 | 3 | 0,05 | 59,69 | 58,48 |

Điều kiện đo trên thiết bị GC/MS: 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 $^{\circ}\text{C}$ (2 phút), tăng đến 300 $^{\circ}\text{C}$ (8 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$) và giữ ở 300 $^{\circ}\text{C}$ (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 cổng bơm mẫu, nguồn ion và interface tương ứng là 250, 200 và 300 $^{\circ}\text{C}$ [16].

Bảng 3: Giá trị các hệ số hồi quy (biến mã hóa) của phương trình hồi quy giải hấp thụ của các thuốc trừ sâu

| | Giải hấp phụ của endosulfan | | | Giải hấp phụ của DDT | | |
|----------|-----------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------|---------------------|
| | Hệ số hồi quy | Chuẩn t | p | Hệ số hồi quy | Chuẩn t | p |
| b_0 | 56,72 | 37,91 | 0,0000 | 59,76 | 130,21 | 0,0000 |
| b_1 | 7,27 | 7,34 | 0,0701 ^b | 5,69 | 18,73 | 0,0768 ^b |
| b_2 | 12,14 | 12,25 | 0,0103 ^a | 12,49 | 41,10 | 0,0030 ^a |
| b_3 | 11,86 | 11,97 | 0,0178 ^a | 12,21 | 40,17 | 0,0057 ^a |
| b_{11} | -0,75 | 3,42 ^c | 0,8430 | -2,47 | 11,35 | 0,4260 |
| b_{22} | -15,39 | 70,66 | 0,0056 ^a | -18,13 | 83,25 | 0,0007 ^a |
| b_{33} | 9,62 | 44,17 | 0,0750 ^b | 0,41 | 1,88 | 0,9150 |
| b_{12} | -8,51 | 29,12 | 0,0970 ^b | -4,58 | 15,67 | 0,2420 |
| b_{13} | -5,75 | 19,68 | 0,2370 | -1,48 | 5,08 | 0,6910 |
| b_{23} | -2,13 | 7,28 | 0,6470 | 1,20 | 4,12 | 0,7470 |

^aĐộ tin cậy $p < 0,05$, ^bĐộ tin cậy $p < 0,1$, ^c $t(0,975;2) = 4,30$.

2.2.5. 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 endosulfan và DDT tương ứng là 98 và 97%. Giới hạn phát hiện (LOD) của endosulfan và DDT tương ứng là 4 và 4 $\mu\text{g/l}$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Mô hình hóa thực nghiệm

Kết quả các thí nghiệm xác định nồng độ các

$$[\text{endosulfan}] = -50,54 + 1,04[\text{DOC}] + 38,75[\text{SDS}] + 81,75[\text{Oxa}] - 3,85[\text{SDS}]^2 + 3925[\text{Oxa}]^2 - 0,17[\text{DOC}]x[\text{SDS}] - 4,65[\text{DOC}]x[\text{Oxa}] - 1,47[\text{SDS}]x[\text{Oxa}] \quad (6)$$

$$[\text{DDT}] = -51,35 + 0,93[\text{DOC}] + 38,09[\text{SDS}] + 324[\text{Oxa}] - 0,004[\text{DOC}]^2 - 4,55[\text{SDS}]^2 - 0,092[\text{DOC}]x[\text{SDS}] - 1,19[\text{DOC}]x[\text{Oxa}] \quad (7)$$

Với khoảng giá trị: $25 \leq [\text{DOC}] \leq 90 \text{ mg/l}$; $0 \leq [\text{SDS}] \leq 6,4 \text{ cmc}$; $0 \leq [\text{Oxa}] \leq 0,133 \text{ M}$.

Kết quả phân tích phương sai (ANOVA) cho các phương trình hồi quy bậc hai và phân tuyến tính với các biến [DOC], [SDS] và [Oxa]. Độ tin cậy thống kê của mô hình được khẳng định thông qua hệ số hồi quy bình phương (R^2) và hệ số hồi quy bình phương

thuốc trừ sâu endosulfan, DDT trong dung dịch giải hấp phụ với các nồng độ khác nhau của DOC, SDS, Oxa theo ma trận thực nghiệm được chỉ ra ở bảng 2. Kết quả này được sử dụng để phân tích thống kê và dự đoán phương trình hồi quy thông qua phần mềm Modde 8.2.

Giá trị các hệ số hồi quy cho các biến đã mã hóa của phương trình hồi quy được chỉ ra ở bảng 3. Chuẩn thống kê student (chuẩn t) được sử dụng để đánh giá độ tin cậy của các hệ số này. Sau khi loại bỏ các hệ số hồi quy không có nghĩa và thay thế các biến đã mã hóa bởi các giá trị thực (các biểu thức 2, 3, 4). Phương trình hồi quy của các hàm mục tiêu thu được như sau:

hiệu chỉnh (R_{adj}^2) và chuẩn Fisher (F-test) [17].

Giá trị R^2 của endosulfan và DDT tương ứng là 0,976 và 0,984 gần với 1 và kết quả này cũng được nhìn thấy với giá trị của R_{adj}^2 ($R_{\text{adj}}^2 = 0,952$ cho endosulfan, $R_{\text{adj}}^2 = 0,972$ cho DDT). Giá trị của

chuẩn F cho phương trình hồi quy bậc hai đầy đủ của endosulfan và DDT tương ứng là 40,54 ($> 3,44$), và 80,26 ($> 3,29$). Chúng cho thấy mô hình này phù hợp với dữ liệu thực nghiệm [18].

Giá trị chuẩn Fisher cho sự thiếu phù hợp của endosulfan và DDT tương ứng là 0,41 ($< 5,14$), và 4,41 ($< 4,47$), nó loại trừ sự thiếu phù hợp của các mô hình này [17].

Kết quả phân tích ANOVA chỉ ra rằng mô hình phương trình hồi quy bậc hai (nồng độ nhà hấp phụ của endosulfan, DDT) cho các biến độc lập ([DOC], [SDS] và [Oxa]) được chỉ ra ở phương trình (6), (7) chúng có giá trị thống kê tốt để dự đoán thực nghiệm trong vùng giá trị mà thí nghiệm nghiên cứu.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ DOC, SDS và Oxa

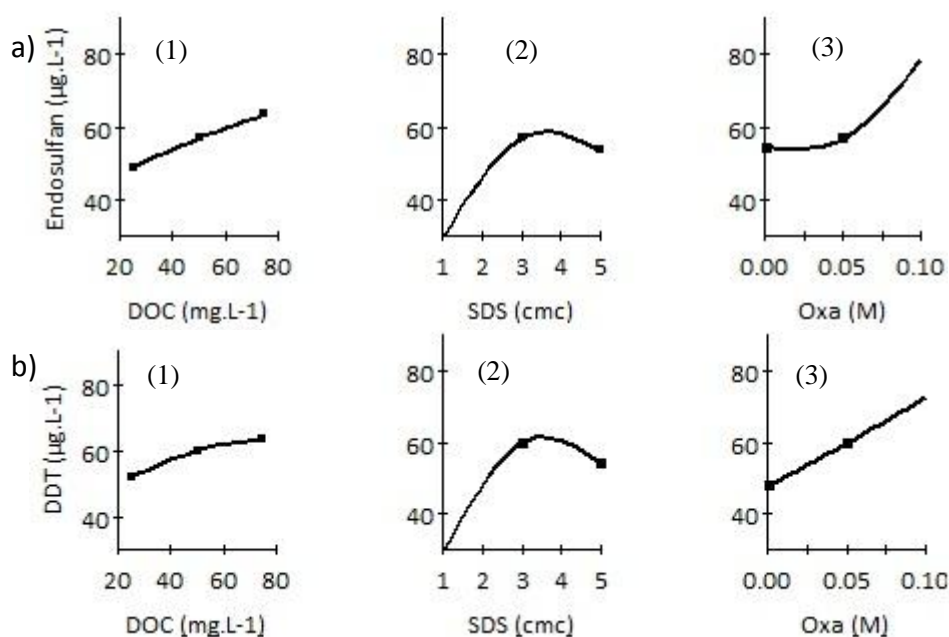
Ảnh hưởng của các biến độc lập ([DOC], [SDS] và [Oxa]) lên các hàm mục tiêu (giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu) được thể hiện thông qua các hệ số hồi quy bậc nhất, hệ số hồi quy bậc hai, và hệ số hồi quy tương tác giữa các biến ở bảng 3.

Phân tích ANOVA cho các hệ số hồi quy bậc nhất cho thấy rằng sự tuyến tính là đáng tin cậy với giá trị chuẩn F cho endosulfan và DDT tương ứng là 4,92 ($> 3,44$), và 5,96 ($> 3,29$). Các hệ số bậc nhất của [DOC] và [Oxa] có độ tin cậy ở mức $p < 0,05$ và $p < 0,1$ (bảng 3). Nó cho thấy khi giá trị các biến nồng độ tăng lên: DOC từ 8 đến 92 mg/l, và Oxa từ 0 đến 0,15 M thì dẫn đến tăng cường giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu endosulfan, DDT trong dung dịch.

DOC làm tăng cường giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu bởi vì nó cộng kết với các chất có độ kỵ nước cao thông qua cộng kết với các cặn lơ lửng [19, 20] làm tăng giải hấp phụ của chúng vào trong nước. Giải hấp phụ của endosulfan và DDT từ đất vào nước được tăng lên khi nồng độ của DOC (từ axit humic) tăng lên trong dung dịch cũng đã được nhìn thấy trong nghiên cứu của Gonzalez [12].

Nồng độ giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu cũng tăng lên khi nồng độ Oxa trong dung dịch tăng lên bởi Oxa tạo phức càng với các ion kim loại, nó phá vỡ liên kết cơ-kim (hữu cơ - kim loại), và làm tăng độ linh động của các chất hữu cơ đất trong pha lỏng dẫn đến tăng hàm lượng cacbon hữu cơ. Các thuốc trừ sâu sẽ tạo phức với cacbon hữu cơ này và nhà hấp phụ vào trong pha nước [12, 21]. Hình 1a (1, 3), b(1, 3), c (1, 3) cũng cho thấy ảnh hưởng của DOC và Oxa đến nồng độ giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu endosulfan và DDT gần như tuyến tính. Ảnh hưởng của [SDS] đến nồng độ giải hấp phụ của endosulfan, và DDT là tuyến tính bậc hai, kết quả này cũng được nhìn thấy ở hình 1a(2) và b(2), và ở tất cả các hệ số hồi quy bậc hai của [SDS] đều có độ tin cậy với $p < 0,05$.

SDS tăng cường giải hấp phụ của endosulfan, DDT thông qua các mixen của SDS có mặt trong dung dịch, và các phần phân tử thuốc trừ sâu hấp phụ vào các trung tâm kỵ nước của các mixen này, dẫn đến nồng độ của thuốc trừ sâu tăng lên trong pha lỏng [10, 22].



Hình 1: (a) và (b) tương ứng là nồng độ giải hấp phụ của endosulfan và DDT trong dung dịch dưới sự ảnh hưởng của DOC, SDS và Oxa

4. KẾT LUẬN

Ảnh hưởng đồng thời của nồng độ DOC, SDS, OXa trong dung dịch lên nồng độ giải hấp phụ của thuốc trừ sâu endosulfan, DDT đã được thể hiện qua các phương trình hồi quy bậc hai với độ tin cậy thống kê trong vùng thực nghiệm bởi phương pháp mặt mục tiêu. Bằng việc sử dụng các phương trình hồi quy này có thể dự đoán được nồng độ giải hấp phụ của các thuốc trừ sâu endosulfan và DDT trong nước khi có mặt của các yếu tố DOC, SDS và OXa trong điều kiện áp dụng của nghiên cứu này. Trong điều kiện sử dụng nước cho tưới tiêu với thành phần có chất lượng thấp hoặc nước lụt bị ảnh hưởng từ các nguồn sinh hoạt chúng sẽ làm gia tăng lượng giải hấp phụ của các thuốc trừ từ môi trường đất vào nước.

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

1. UNEP-chemicals. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, United Nation Environment Programme, <http://www.pops.int/>. (2004).
2. S. Tao, L. Q. Guo, X. J. Wang, W. X. Liu, T. Z. Ju, R. Dawson. *Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents*, *Sci. Total Environ.*, **320(1)**, 1-9 (2004).
3. X. Wang, D. Wang, X. Qin, X. Xu. *Residues of organochlorine pesticides in surface soils from college school yards in Beijing, China*, *Journal of Environmental Sciences*, **20(9)**, 1090-6 (2008).
4. H. Nakata, Y. Hirakawa, M. Kawazoe, T. Nakabo, K. Arizono, S. I. Abe. *Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China*, *Environmental Pollution*, **133(3)**, 415-29 (2005).
5. A. O. Barakat. *Assessment of persistent toxic substances in the environment of Egypt*, *Environment International*, **30(3)**, 309-22 (2004).
6. 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).
7. A. O. Barakat, A. Mostafa, T. L. Wade, S. T. Sweet, N. B. Sayed. *Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt*, *Mar. Pollut. Bull.*, **64(8)**, 1713-20 (2012).
8. J. C. White, M. I. Mattina, W. Y. Lee, B. D. Eitzer, W. Iannucci-Berger. *Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p,p'-DDE by Cucurbita pepo*, *Environmental Pollution*, **124(1)**, 71-80 (2003).
9. L. Luo, S. Zhang, X. Q. Shan, Y. G. Zhu. *Oxalate and root exudates enhance the desorption of p,p'-DDT from soils*, *Chemosphere*, **63(8)**, 1273-9 (2006).
10. P. Wang, A. A. Keller. *Particle-Size Dependent Sorption and Desorption of Pesticides within a Water-Soil-Nonionic Surfactant System*, *Environmental Science & Technology*, **42(9)**, 3381-7 (2008).
11. 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).
12. 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).
13. P. Mukerjee, K. J. Mysels. *Critical Micelle. Concentration of Aqueous Surfactant Systems*, NSRDS-NBS 36 US Government Printing Office, Washington, DC (1971).
14. 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).
15. B. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns. *Chapter 6 Exploring the response surface*. In: R.E. Bruns ISS, Neto BdB, editors, *Data Handling in Science and Technology*, **25**, 245-312 (2005).
16. 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).
17. Neto BB, Scarminio IS, Bruns RE. *Chapter 5 Empirical Model-building*. In: R. E. Bruns ISS, Neto BdB, editors, *Data Handling in Science and Technology*, **25**, 199-244 (2005).
18. D. G. Jones. *Piperonyl Butoxide*. London: Academic Press, 317-23 (1999).
19. 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*, Journal of Soils and Sediments, **9(3)**, 180-7 (2009).
20. E. Maillard, S. Payraudeau, E. Faivre, C. Gregoire, S. Gangloff, G. Imfeld. *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).
21. L. Luo, S. Zhang, X. Q. Shan, Y. G. Zhu. *Oxalate and root exudates enhance the desorption of p,p'-DDT from soils*, Chemosphere, **63(8)**, 1273-9 (2006).
22. D. E. Kile, C. T. Chiou. *Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration*, Environmental Science & Technology, **23(7)**, 832-8 (1989).

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.