

ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ MỘT SỐ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC CỦA 2,3-DIMERCAPTOSUCCINIC ACID (DMSA)

Đến tòa soạn ngày 21/02/2021

Nguyễn Văn Hoàng, Đỗ Ngọc Khuê, Vũ Ngọc Toán, Nguyễn Minh Trí
Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Quốc phòng

SUMMARY

EVALUATION OF TREATMENT EFFICIENCY OF SOME HEAVY METAL IONS FROM WATER USING 2,3-DIMERCAPTOSUCCINIC ACID (DMSA)

The environment and its compartments have been severely polluted by heavy metals. Heavy metals toxicity can result in damaging or reducing mental and central nervous function, lowering energy levels, and damaging to blood composition, lungs, kidneys, liver and other vital organs. 2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA) is a sulfhydryl-containing, water-soluble, non-toxic, orally-administered metal chelator which has been used as an antidote to heavy metal toxicity since the 1950s. This paper presents the results of the removal efficiency evaluation for heavy metal ions, including Pb(II), Hg(II), Cd(II) and As(V). The maximum removal efficiency of Pb(II) (at pH 7), Hg (II), Cd(II) (at pH 2.5) and As(V) (at pH 5) were of 99.98%, 99.87%, 82.40% and 83.39%, respectively.

Keywords: 2,3-dimercaptosuccinic acid, heavy metals, water pollution.

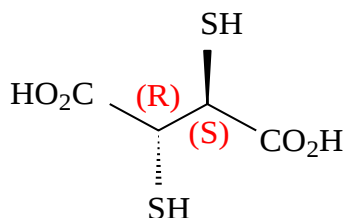
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chất lượng nguồn nước sinh hoạt đang là một thách thức lớn mà nhân loại phải đối mặt trong thế kỷ XXI [1]. Mỗi quan tâm hàng đầu trong xử lý nước ô nhiễm là các tác nhân hóa học, gồm các vi chất hữu cơ và vô cơ, kim loại nặng, chất hữu cơ tổng hợp, dầu, mỡ, dung môi,... [1, 2]. Hiện nay, ô nhiễm kim loại nặng trong các nguồn nước đang trở thành một vấn đề vô cùng cấp bách, nhất là các nguồn nước bị nhiễm kim loại nặng như Pb, Hg, Cd, Cr, Mn, As,... Độc tính của chúng phụ thuộc vào nhiều yếu tố như hàm lượng, con đường phơi nhiễm, độ tuổi, giới tính, di truyền và tình trạng dinh dưỡng của cá thể bị phơi nhiễm [3].

Do mức độ độc hại cao, As, Cd, Cr, Pb và Hg được xếp vào nhóm các kim loại nặng có tác động lớn đến sức khỏe của con người và các loài động thực vật, chúng gây tổn thương nhiều cơ quan trong cơ thể ngay cả ở liều lượng thấp. Các kim loại nặng này được phân loại là các

chất gây ung thư ở người (chắc chắn hoặc tiềm ẩn nguy cơ) do Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) ban hành [4].

2,3-Dimercaptosuccinic acid (DMSA) là hoạt chất dùng trong y học từ những năm 1950 để điều trị ngộ độc chì, thủy ngân và asen [5]. Về mặt cấu trúc, DMSA là dẫn xuất của dimercaprol, được dùng làm thuốc giải độc kim loại nặng đặc hiệu do độc tính thấp và ít hòa tan trong lipid nên hiệu quả khi dùng để uống [5].



Hình 1. Công thức cấu tạo của DMSA

DMSA đã được tổng hợp trong phòng thí nghiệm của chúng tôi với một số cải tiến so với

tài liệu cũ, hiệu suất đạt 45,8% [7]. Do đó, DMSA tạo thành cần thiết phải đánh giá lại tính chất và đặc biệt là hiệu quả xử lý kim loại nặng, làm cơ sở cho những nghiên cứu phát triển ở giai đoạn sau. Bài báo này trình bày kết quả thử nghiệm khả năng xử lý loại bỏ một số ion kim loại nặng trong nước sử dụng hợp chất DMSA.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng bao gồm: DMSA (99,35 %, Viện Công nghệ mới tổng hợp qua hai bước từ acetylenedicarboxylic acid phản ứng với thioacetic acid, sau đó cho phản ứng tiếp với HCl 0,5 M trong môi trường khí trơ ở 95 °C), muối $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (98 %, Trung Quốc), muối HgSO_4 (98 %, Trung Quốc), muối $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99 %, Anh), Na_2HAsO_4 (99 %, Ấn Độ), nước deion (Việt Nam), dung dịch acid HCl 0,1 N (pha từ acid HCl đặc, PA, Trung Quốc), dung dịch NaOH 0,1 N (pha từ NaOH, PA, Trung Quốc).

2.1.2. Thiết bị

Các thiết bị sử dụng bao gồm: Bể ổn nhiệt có lắc (JSS-30T, Mỹ), cân phân tích (Ohaus, Mỹ), máy ly tâm (Universal, Hettich, Đức), bể rửa siêu âm (Elma, Đức), máy lắc ống nghiệm (Velp Scientifica), pH meter (Toledo, Thụy Sĩ), hệ lọc hút chân không (Đức), thiết bị quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ (Agilent Technologies 7900 ICP-MS, Mỹ) và một số thiết bị thông dụng khác trong phòng thí nghiệm.

2.1.3. Dụng cụ

Các dụng cụ được sử dụng bao gồm: Ống falcol thể tích 50 mL, 15 mL; pipet với các thể tích 1, 2, 5, 10 mL; pipetman 25 μL , 50 μL và 100 μL .

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Chuẩn bị dung dịch DMSA với nồng độ 0,1 M và chuẩn bị các dung dịch muối Pb(II), Hg (II), Cd (II) và As(V) với nồng độ 400 ppm, thể tích 100 mL từ các muối tương ứng đã nêu ở trên. Pha loãng các dung dịch muối thành các dung dịch có nồng độ giảm dần theo dãy 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm và 25 ppm bằng nước deion. Dùng pipet 10 mL hút 7,5 mL dung dịch muối kim loại có nồng độ lần lượt là 400 ppm, 200

ppm, 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm và 7,5 mL dung dịch DMSA 0,1 M vào ống falcol 50 mL ký hiệu lần lượt là PbM_1 , PbM_2 , PbM_3 , PbM_4 , PbM_5 (tương ứng với muối Pb); HgM_1 , HgM_2 , HgM_3 , HgM_4 , HgM_5 (tương ứng với muối Hg); CdM_1 , CdM_2 , CdM_3 , CdM_4 , CdM_5 (tương ứng với muối Cd) và AsM_1 , AsM_2 , AsM_3 , AsM_4 , AsM_5 (tương ứng với muối As) để thu được 15 mL hỗn hợp các dung dịch có nồng độ tương ứng 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 12,5 ppm. Điều chỉnh pH dung dịch về môi trường pH = 2,5.

Lặp lại tương tự quy trình trên với các ống falcol ký hiệu PbM_6 , PbM_7 , PbM_8 , PbM_9 , PbM_{10} , HgM_6 , HgM_7 , HgM_8 , HgM_9 , HgM_{10} , CdM_6 , CdM_7 , CdM_8 , CdM_9 , CdM_{10} , AsM_6 , AsM_7 , AsM_8 , AsM_9 , AsM_{10} nhưng điều chỉnh về pH = 5.

Tiến hành tương tự với các ống falcol ký hiệu PbM_{11} , PbM_{12} , PbM_{13} , PbM_{14} , PbM_{15} , HgM_{11} , HgM_{12} , HgM_{13} , HgM_{14} , HgM_{15} , CdM_{11} , CdM_{12} , CdM_{13} , CdM_{14} , CdM_{15} , AsM_{11} , AsM_{12} , AsM_{13} , AsM_{14} , AsM_{15} nhưng điều chỉnh môi trường về pH = 7.

Chúng tôi thực nghiệm ở môi trường pH ≤ 7 vì các phức của DMSA với kim loại nặng bền ở điều kiện này hơn so với môi trường bazơ [5]. Sau đó đem lắc bằng bể ổn nhiệt có lắc JSS-30T trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Lấy ống falcol 50 mL ra, để yên ở điều kiện phòng thí nghiệm trong 24 h, sau đó đưa vào máy ly tâm. Tiến hành ly tâm ở tốc độ 2000 vòng/phút trong thời gian 60 phút, lọc qua giấy lọc, thu lấy phần dung dịch để phân tích xác định hàm lượng kim loại còn lại bằng máy ICP-MS theo phương pháp đã được công bố của EPA [6]. Tiến hành lặp 3 lần đối với mỗi thí nghiệm và lấy giá trị trung bình để thu được số liệu nghiên cứu.

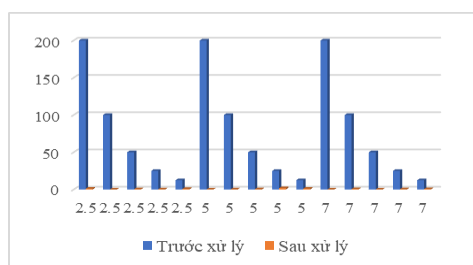
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá hiệu quả loại bỏ ion Pb(II) trong nước bởi DMSA

Tiến hành các thí nghiệm đánh giá hiệu quả loại bỏ ion Pb(II) theo quy trình đã nêu ở phần 2, chúng tôi thu được kết quả như trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu quả xử lý nước chứa ion Pb(II) của DMSA

STT	Tên mẫu	pH	Hàm lượng kim loại trước xử lý (ppm)	Hàm lượng kim loại sau xử lý (ppm)	Hiệu quả loại bỏ (%)
1	PbM ₀	-	400,0	-	-
2	PbM ₁	2,5	200,0	1,115 ± 0,054	99,44
3	PbM ₂	2,5	100,0	0,027 ± 0,003	99,97
4	PbM ₃	2,5	50,0	0,353 ± 0,012	99,29
5	PbM ₄	2,5	25,0	0,279 ± 0,023	98,88
6	PbM ₅	2,5	12,5	0,791 ± 0,031	93,67
7	PbM ₆	5,0	200,0	0,078 ± 0,007	99,96
8	PbM ₇	5,0	100,0	0,168 ± 0,013	99,83
9	PbM ₈	5,0	50,0	0,339 ± 0,009	99,32
10	PbM ₉	5,0	25,0	1,857 ± 0,023	92,57
11	PbM ₁₀	5,0	12,5	1,171 ± 0,017	90,63
12	PbM ₁₁	7,0	200,0	0,048 ± 0,004	99,98
13	PbM ₁₂	7,0	100,0	0,538 ± 0,018	99,46
14	PbM ₁₃	7,0	50,0	0,097 ± 0,008	99,80
15	PbM ₁₄	7,0	25,0	0,305 ± 0,007	98,78
16	PbM ₁₅	7,0	12,5	0,578 ± 0,026	95,38



Hình 2. Hiệu suất xử lý ion kim loại Pb(II) trong nước của DMSA

Từ dữ liệu thu được trong Bảng 1 và quan sát Hình 2 ta thấy, ở các pH=2,5; 5,0 và 7,0, hiệu quả xử lý ion kim loại Pb(II) đều rất cao (hầu hết đều trên 99 %). Trong đó, hiệu quả xử lý có xu hướng giảm dần khi nồng độ của ion kim loại trong mẫu ban đầu giảm dần. Vậy, DMSA thể hiện khả năng xử lý nước chứa ion kim loại Pb(II) tốt và ít ảnh hưởng bởi pH của môi trường cũng như nồng độ ion kim loại ban đầu.

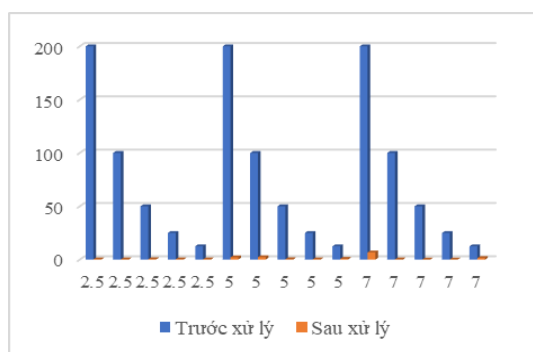
3.2. Đánh giá hiệu quả loại bỏ ion Hg(II) trong nước bởi DMSA

Hiệu quả xử lý ion kim loại Hg(II) trong nước của DMSA được thể hiện trong Bảng 2. Dữ liệu được biểu diễn trực quan dưới dạng hình như Hình 3. Quan sát Bảng 2 và trực quan hóa ở Hình 3, ta thấy hiệu quả xử lý ion kim loại Hg(II) trong nước của DMSA tương đối tốt, ở nồng độ ion kim loại ban đầu càng cao thì hiệu quả xử lý càng tốt. pH của dung dịch tăng dần thì hiệu quả xử lý có xu hướng giảm nhẹ, điều này có thể được lý giải là do phức hợp Hg-DMSA có độ tan tăng dần khi tăng độ pH dẫn đến hiệu quả xử lý bị giảm đi. Như vậy, DMSA cũng thể hiện khả năng xử lý nước chứa ion Hg(II) tốt, tuy nhiên hiệu quả kém hơn so với xử lý ion Pb(II).

Bảng 2. Hiệu quả xử lý nước chứa ion Hg(II) của DMSA

STT	Tên mẫu	pH	Hàm lượng kim loại trước xử lý (ppm)	Hàm lượng kim loại sau xử lý (ppm)	Hiệu quả loại bỏ (%)
1	HgM ₀	-	400,0	-	-
2	HgM ₁	2,5	200,0	0,251 ± 0,005	99,87
3	HgM ₂	2,5	100,0	0,195 ± 0,007	99,81
4	HgM ₃	2,5	50,0	0,377 ± 0,015	99,25

5	HgM ₄	2,5	25,0	0,251 ± 0,012	99,00
6	HgM ₅	2,5	12,5	0,256 ± 0,016	97,95
7	HgM ₆	5,0	200,0	2,142 ± 0,027	98,93
8	HgM ₇	5,0	100,0	2,255 ± 0,031	97,75
9	HgM ₈	5,0	50,0	0,331 ± 0,005	99,34
10	HgM ₉	5,0	25,0	0,284 ± 0,003	98,86
11	HgM ₁₀	5,0	12,5	0,748 ± 0,011	94,02
12	HgM ₁₁	7,0	200,0	6,764 ± 0,059	96,62
13	HgM ₁₂	7,0	100,0	0,190 ± 0,005	99,81
14	HgM ₁₃	7,0	50,0	0,110 ± 0,003	99,78
15	HgM ₁₄	7,0	25,0	0,126 ± 0,009	99,50
16	HgM ₁₅	7,0	12,5	1,523 ± 0,021	87,82



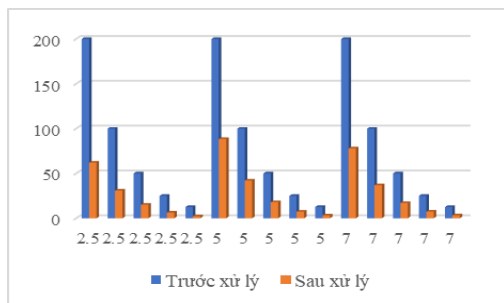
Hình 3. Hiệu suất xử lý ion kim loại Hg(II) trong nước của DMSA

3.3. Đánh giá hiệu quả loại bỏ ion Cd(II) trong nước bởi DMSA

Bảng 3. Hiệu quả xử lý nước chứa ion Cd(II) của DMSA

STT	Tên mẫu	pH	Hàm lượng kim loại trước xử lý (ppm)	Hàm lượng kim loại sau xử lý (ppm)	Hiệu quả loại bỏ (%)
1	CdM ₀	-	400,0	-	-
2	CdM ₁	2,5	200,0	62,049 ± 0,083	68,98
3	CdM ₂	2,5	100,0	30,851 ± 0,034	69,15
4	CdM ₃	2,5	50,0	15,080 ± 0,018	69,84
5	CdM ₄	2,5	25,0	6,280 ± 0,011	74,88
6	CdM ₅	2,5	12,5	2,200 ± 0,010	82,40
7	CdM ₆	5	200,0	88,427 ± 0,092	55,79
8	CdM ₇	5	100,0	42,054 ± 0,025	57,95
9	CdM ₈	5	50,0	17,875 ± 0,028	64,25
10	CdM ₉	5	25,0	7,338 ± 0,035	70,65
11	CdM ₁₀	5	12,5	3,152 ± 0,058	74,78
12	CdM ₁₁	7	200,0	77,899 ± 0,056	61,05
13	CdM ₁₂	7	100,0	36,843 ± 0,025	63,16
14	CdM ₁₃	7	50,0	16,970 ± 0,008	66,06
15	CdM ₁₄	7	25,0	7,406 ± 0,023	70,38
16	CdM ₁₅	7	12,5	3,263 ± 0,018	73,90

Hiệu quả xử lý ion kim loại Cd(II) trong nước của DMSA được thể hiện trong Bảng 3. Quan sát Bảng 3 cho thấy, hiệu quả xử lý ion kim loại nặng Cd(II) trong nước của DMSA thấp hơn đáng kể so với Pb(II) và Hg(II). Hơn nữa khi nồng độ của ion kim loại Cd(II) ban đầu giảm đi thì hiệu quả xử lý lại tăng lên. pH có ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý tuy nhiên không có quy luật rõ ràng. Từ kết quả trên, ta thấy DMSA có khả năng trong việc xử lý nước nhiễm ion Cd(II) song hiệu quả không cao.



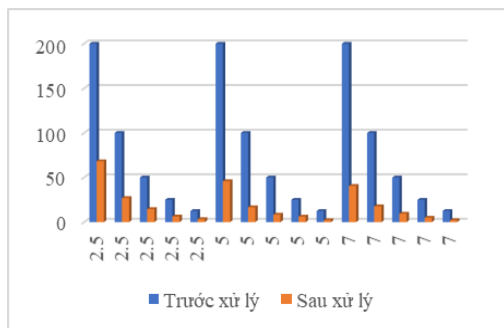
Hình 4. Hiệu suất xử lý ion kim loại Cd(II) trong nước của DMSA

3.4. Đánh giá hiệu quả loại bỏ ion As(V) trong nước bởi DMSA

Hiệu quả xử lý ion kim loại As(V) trong nước của DMSA được thể hiện trong Bảng 4 và Hình 5. Quan sát Bảng 4, Hình 5 cho thấy, hiệu quả xử lý ion kim loại nặng As(V) trong nước của DMSA thấp hơn so với Pb(II) và Hg(II) nhưng tốt hơn so với Cd(II). Tuy nhiên, hiệu quả xử lý ion As(V) ít bị ảnh hưởng bởi nồng độ ban đầu cũng như pH, nguyên nhân có thể do sự khác nhau về hóa trị và giá trị hằng số phức của As(V) với DMSA. Qua tham khảo chúng tôi cũng chưa có dữ liệu của nghiên cứu tương tự.

Bảng 4. Hiệu quả xử lý nước chứa ion As(V) của DMSA

STT	Tên mẫu	pH	Hàm lượng kim loại trước xử lý (ppm)	Hàm lượng kim loại sau xử lý (ppm)	Hiệu quả loại bỏ (%)
1	AsM ₀	-	400,0	-	-
2	AsM ₁	2,5	200,0	68,241 ± 0,052	65,88
3	AsM ₂	2,5	100,0	26,982 ± 0,037	73,02
4	AsM ₃	2,5	50,0	14,596 ± 0,031	70,83
5	AsM ₄	2,5	25,0	6,293 ± 0,022	74,86
6	AsM ₅	2,5	12,5	3,317 ± 0,035	73,54
7	AsM ₆	5	200,0	45,904 ± 0,069	77,05
8	AsM ₇	5	100,0	16,617 ± 0,026	83,39
9	AsM ₈	5	50,0	8,405 ± 0,025	83,21
10	AsM ₉	5	25,0	6,212 ± 0,023	75,17
11	AsM ₁₀	5	12,5	2,184 ± 0,017	82,56
12	AsM ₁₁	7	200,0	40,588 ± 0,095	79,71
13	AsM ₁₂	7	100,0	17,717 ± 0,067	82,29
14	AsM ₁₃	7	50,0	9,403 ± 0,048	81,21
15	AsM ₁₄	7	25,0	4,896 ± 0,024	80,46
16	AsM ₁₅	7	12,5	2,109 ± 0,015	83,17



Hình 5. Hiệu suất xử lý ion kim loại As(V) trong nước của DMSA

4. KẾT LUẬN

DMSA sau tổng hợp được đánh giá hiệu quả xử lý một số ion kim loại nặng trong nước, kết quả cho thấy, hiệu quả xử lý ion Pb(II) cao nhất đạt 99,98 % tại pH=7, nồng độ mẫu ban đầu là 200 ppm; hiệu quả xử lý ion Hg(II) cao nhất đạt 99,87 % tại pH=2,5, nồng độ mẫu ban đầu là 200 ppm; hiệu quả xử lý ion Cd(II) cao nhất đạt 82,40 % tại pH=2,5, nồng độ ban đầu 12,5 ppm và hiệu quả xử lý ion As(V) cao nhất đạt 83,39 % tại pH=5, nồng độ ban đầu 100 ppm. Kết quả nghiên cứu này tương tự những

nghiên cứu đã công bố của nước ngoài, làm cơ sở để chúng tôi tiến hành tối ưu điều kiện thí nghiệm nhằm đưa ra được giải pháp xử lý triệt để một số kim loại nặng nêu trên nhiễm trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. P. Schwarzenbach, T. Egli, T. B. Hofstetter, U-von Gunten, B. Wehrli, Global Water Pollution and Human Health, *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 2010, 35, pp. 109-136.
2. L. A. Thompson, W. S. Darwish, Environmental chemical contaminants in food: Review of a global problems, *J. Toxicol.*, 2019, 2019, pp. 1-14.
3. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, Heavy metals toxicity and the environment, 2012, 101, pp. 133-164.
4. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, 2014, 7(2), pp. 60-72.
5. H.V. Aposhian, Meso-2,3-dimercaptosuccinic acid: Chemical, pharmacological and toxicological properties of an orally effective metal chelating agent, *Allnu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1990, 30, pp. 279-306.
6. T. D. Martin et. al., Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Environmental monitoring systems laboratory office of research and development*, U.S. Environmental protection agency, Cincinnati, Ohio 45268, 1994.
7. Vũ Ngọc Toán, Nguyễn Minh Trí, Tổng hợp và xác định cấu trúc của 2,3-dimercaptosuccinic acid, *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự*, 2020, đã phản biện và đang chờ đăng.