

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ĐẾN SỰ PHÂN HỦY THUỐC TRỪ SÂU FENOBUCARB TRONG ĐẤT

Đến tòa soạn 15-03-2021

Trịnh Thu Hà, Đinh Thị Cúc, Lê Trường Giang

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

Phạm Hà Phương, Dương Thị Hạnh

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa Học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

STUDY ON EFFECT OF SURFACTANTS ON DEGRADATION OF FENOBUCARB IN SOIL

Surfactants effect on the action of insecticides in the soil. Due to their special properties, anionic and nonionic surfactants can enhance water solubility and soil biological activity. Domestic wastewater contains suspended particular, dissolved organic carbon (DOC), surfactants, organic acids which can affect decomposition of pesticides. Decomposition kinetics of fenobucarb in the water system under the influence of surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) at concentration of 1cmc has been studied. Surfactants enhance elution from soil. The desorption amount of fenobucarb in water increased rapidly in the first 2 hours with elution efficiency of 71%. Then the release efficiency of fenobucarb decreased rapidly to 32% in 96 hours and decreased gradually to 29% in 120 hours. The persistent disappearance of fenobucarb over the experimental period indicates that fenobucarb-adapted microorganisms are capable of degrading fenobucarb in the soil-water system. There is also the possibility that the SDS surfactant increases the rate of release and absorption and thus more substrates are continuously fed to them as they metabolize fenobucarb.

Keywords: fenobucarb, soil, effect.

1. MỞ ĐẦU

Các chất hoạt động bề mặt có ảnh hưởng phức hợp đến hoạt động của các thuốc trừ sâu trong đất. Do tính chất bề mặt đặc biệt mà chất hoạt động bề mặt anion và nonionic có thể tăng cường khả năng hòa tan trong nước, tăng cường hoạt tính sinh học trong đất [1], và đóng vai trò như chất xúc tác trong suốt quá trình phân hủy của các thuốc trừ sâu [2]. Trong khi đó nước tưới cho ruộng lúa thường không kiểm soát được chất lượng do nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp thường đổ vào các sông ngòi tưới tiêu [3]. Nước thải sinh hoạt và nước lứt chứa rất nhiều các cặn lơ lửng, các chất hữu cơ hòa tan như DOC, các chất hoạt động bề mặt,

các axit hữu cơ... [4] mà có thể ảnh hưởng đến sự phân hủy của thuốc trừ sâu. Bên cạnh đó những nghiên cứu về ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến sự phân hủy thuốc trừ sâu fenobucarb trong đất bị ngập đã chưa được nghiên cứu nhiều ở Việt Nam. Do đó để hiểu hơn về pha của thuốc trừ sâu carbamate trong đất bị ngập và tìm ra các sản phẩm chuyển hóa của chúng dưới ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt là rất cần thiết, là cơ sở cho việc đánh giá chính xác hơn tác động môi trường của chúng. Trong bài báo này thực hiện nghiên cứu sự phân hủy của thuốc trừ sâu fenobucarb trong đất bị ngập dưới sự ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các dung môi: Methanol, acetone, hexane, dichloromethane đều thuộc loại tinh khiết dùng cho GC/MS của Merck. NaCl, Na₂SO₄ với độ tinh khiết > 99,5% của Merck, nước cất 2 lần. Dung dịch fenobucarb chuẩn gốc 10 g/L (10.000 mg/L) (A) (Sigma-Aldrich); 0,25 g fenobucarb thêm acetonitril và định mức lên 25 mL.

Sodium dodecyl sulfate (SDS) 1 cmc (trong đó 1 cmc của SDS là 2,4 g/L [5]; cân 2,4 g SDS (của Merck) hòa tan trong 100 mL nước cất.

Hệ thống thiết bị sắc ký khí kết nối khối phổ GC/MS (TRACE GC 2000) với hệ lấy mẫu tự động, cột mao quản ZB5MSi (dài 30m, đường kính trong 0,25mm, lớp hấp phụ pha tĩnh dày 0,25μm) (Phenomenex). Khí mang Heli với độ tinh khiết 99,9999%. Máy lắc Vortex 4 basic/digital (IKA), máy li tâm MIKRO 22R, cân phân tích (có độ chính xác 0,1mg và 0,001mg), hệ cất quay chân không Buchi R - 200 với hệ điều khiển V-800.

2.2. Chuẩn bị mẫu thử nghiệm và chiết mẫu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu thử nghiệm

Mẫu đất được lấy ở lớp đất mặt trên diện tích 5 m² từ ruộng lúa ở khu vực nghiên cứu. Mẫu đất được sấy khô, nghiền mịn qua rây 2 mm. Sau đó trộn thuốc trừ sâu vào trong đất: Lấy 50 g đất trộn với 20 mL acetone để tạo thành dung dịch đất, sau đó bơm vào 10 mL dung dịch chuẩn fenobcarb (100 mg/L), để bay hơi acetone sau 48 giờ trong tủ hút. Tiếp theo mẫu đất đã bơm thuốc trừ sâu này được nghiền mịn và trộn đều với khoảng 150 g đất và định lượng đến 200 g để đạt được nồng độ ban đầu của thuốc trừ sâu fenobucarb trong mẫu đất này là 5 μg/g khối lượng khô. Bảo quản ở -4°C cho đến khi thí nghiệm.

Mẫu đất ban đầu được phân tích để xác định thành phần cơ giới, tính chất vật lý và hóa học. Mẫu đất cũng được phân tích để xác định xem có sự tồn tại của fenobucarb trong mẫu đất nghiên cứu hay không. Kết quả các phân tích này được trình bày trong phần Kết quả và thảo luận.

2.2.2. Thí nghiệm phân hủy fenobucarb từ đất dưới SDS trong nước

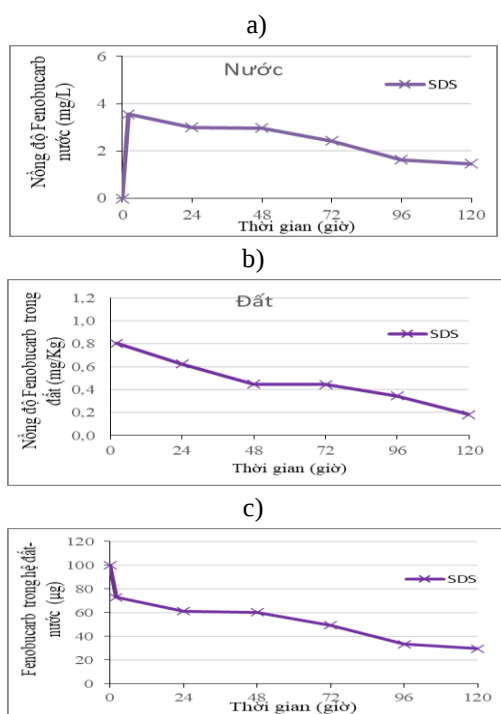
Cân 2 g đất cho vào lọ thủy tinh, thêm vào 20 mL dung dịch SDS 1 cmc, đậy nắp. Để vào máy lắc và lắc mẫu ở nhiệt độ phòng với tốc độ 150 rpm. Sau mỗi khoảng thời gian thí nghiệm, mẫu sẽ được lấy ra và tách riêng 2 phần đất và nước để chiết tách và xác định fenobucarb trong đất và nước.

2.3. Chiết tách và phân tích mẫu

Mẫu nước được đưa về nhiệt độ phòng trước khi phân tích. Lấy 1L mẫu nước cho vào phễu chiết dung tích 2L, thêm 30 g muối NaCl. pH của mẫu được điều chỉnh tới pH = 7 bằng 1 mL dung dịch đệm photphat. Tiến hành chiết mẫu 3 lần bằng dung môi dichloromethane với thể tích lần lượt là 50, 30, 10 mL. Sau khi chiết, dịch chiết được loại nước bằng 10 g Na₂SO₄ khan, sau đó dịch chiết được cô đặc về 2 - 3 mL bằng máy cất quay chân không. Chuyển dung môi bằng cách thêm 10 mL hexane vào dịch chiết, rồi cô còn 5 mL. Dịch chiết cuối cùng được làm giàu chính xác về 1 mL bởi sử dụng dòng khí N₂, đo mẫu trên thiết bị GC/MS. Định lượng fenobucarb trên GC/MS được xác định như sau: 1 μL mẫu được bơm ở chế độ không chia dòng. Chất phân tích được tách trên cột sắc ký ZB5MSi (dài 30m, đường kính trong 0,25mm, lớp hấp phụ pha tĩnh dày 0,25μm) (Phenomenex). Khí Heli được sử dụng làm khí mang với tốc độ 1,15 mL/phút ở chế độ tuyến tính. Chương trình nhiệt độ cột được cài đặt ở 90°C giữ trong 2 phút trước khi tăng đến 300°C với tốc độ 8°C/phút, giữ ở nhiệt độ cuối cùng này trong 4 phút. Chương trình nhiệt độ MS với nhiệt độ bơm mẫu, nhiệt độ nguồn ion, và nhiệt độ detector tương ứng là 250, 230 và 300°C. Áp suất đầu cột là 72 kPa.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nồng độ của fenobucarb trong pha đất, pha nước và lượng tồn dư còn lại trong hệ đất-nước với chất hoạt động bề mặt SDS sau các khoảng thời gian (24, 48, 72, 96 và 120 giờ) được chỉ ra ở hình 1. Lượng nhả hấp thu của fenobucarb trong nước tăng nhanh trong 2 giờ đầu tiên với hiệu suất rửa giải đạt 71%. Sau đó hiệu suất nhả hấp thu của fenobucarb giảm nhanh đến 32% trong 96 giờ và giảm chậm dần đến 29% trong 120 giờ.



Hình 1. Sự phân hủy của fenobucarb với sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt SDS trong hệ đất - nước (a: nồng độ fenobucarb trong pha nước; b: nồng độ fenobucarb trong pha đất; c: tổng lượng còn lại của fenobucarb).

Chất hoạt động bề mặt làm tăng cường sự rửa giải từ đất có thể là do hai các cơ chế riêng biệt: Một cơ chế xảy ra khi chất hoạt động bề mặt có nồng độ nhỏ hơn nồng độ tới hạn CMC và cơ chế thứ hai xảy ra với chất hoạt động bề mặt có nồng độ trên CMC. Các monome hoạt động bề mặt chịu trách nhiệm về cơ chế thứ nhất. Các monome hoạt động bề mặt tích tụ trong giao diện đất - chất gây ô nhiễm, đất - nước làm tăng góc tiếp xúc giữa đất và chất gây ô nhiễm (tức là thay đổi khả năng thấm ướt). Các phân tử chất hoạt động bề mặt được hấp phụ trên bề mặt của chất gây ô nhiễm gây ra một lực đẩy giữa đầu nhóm phân tử chất hoạt động bề mặt và các hạt đất, do đó thúc đẩy quá trình tách chất gây ô nhiễm ra khỏi các hạt đất. Cơ chế thứ hai cho tăng cường rửa giải từ đất là sự hòa tan. Chất hoạt động bề mặt tăng cường sự hòa tan là kết quả từ phần vùng chất ô nhiễm vào lõi kỵ nước của các mixen hoạt động bề mặt. Số lượng micelle trong dung dịch tăng thì tăng khả năng hòa tan. Do đó, nồng độ cao hơn CMC là cần thiết cho việc

tăng cường rửa giải này. Cơ chế này đã được nghiên cứu rộng rãi trong chất hoạt động bề mặt tăng cường rửa giải từ đất. Trong nghiên cứu SDS có nồng độ là 1CMC nên nó đã tăng cường sự nhả hấp thụ của fenobucarb từ đất vào nước như các kết quả đã chỉ ra ở trên.

Lượng tồn dư còn lại của fenobucarb trong cả 2 pha đất và nước của hệ đất-nước giảm mạnh và 1/3 lượng fenobucarb đã mất đi sau 120 giờ, lượng tồn dư fenobucarb sau 120 giờ là 29,6 μg. Sự biến mất liên tục của fenobucarb trong khoảng thời gian thí nghiệm chỉ ra rằng các vi sinh vật thích nghi với fenobucarb có khả năng phân hủy fenobucarb trong hệ thống đất-nước.

Việc giải hấp tương tự cho thấy rằng bổ sung chất hoạt động bề mặt làm tăng tốc độ phân hủy sinh học của fenobucarb. Nguyên nhân là do việc bổ sung chất hoạt động bề mặt làm giảm bề mặt và sức căng bề mặt và sau đó tăng sự tiếp xúc giữa vi sinh vật và fenobucarb. Khi mà fenobucarb trong pha nước giảm liên tục do phân hủy sinh học, fenobucarb tiếp tục bị nhả hấp phụ khỏi đất. Quá trình phân hủy sinh học bị ức chế với sự gia tăng nồng độ SDS, bởi vì SDS có thể được ưu tiên sử dụng bởi vi sinh vật [6], phenanthrene sẽ có tác dụng cạnh tranh với SDS. Cũng có thể chất hoạt động bề mặt SDS tăng tốc độ nhả hấp thụ và do đó vi sinh vật có nhiều cơ chất hơn liên tục cung cấp cho chúng khi chúng chuyển hóa fenobucarb [6]. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng nồng độ cân bằng của hóa chất trong pha nước khi có mặt chất hoạt động bề mặt không quan trọng mà là tốc độ loại bỏ cơ chất từ các chất rắn trong đất xác định tốc độ phân hủy của hydrocacbon thơm [7, 8]. Hơn nữa, cũng có thể là các chất hoạt động bề mặt đã thay đổi lực hấp thụ hoặc tạo phức chất nên theo một cách nào đó mà fenobucarb trở nên hoạt động hơn đối với vi sinh vật [9].

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu nhả hấp phụ và phân hủy sinh học của thuốc trừ sâu fenobucarb trong hệ đất - nước dưới sự có mặt của chất hoạt động bề mặt SDS. Tỷ lệ phần trăm giải hấp của fenobucarb từ đất bị ô nhiễm trong các dung dịch chất hoạt động bề mặt lớn hơn. Sự có mặt của chất hoạt

động bề mặt làm thúc đẩy quá trình phân hủy sinh học fenobucarb trong hệ đất nước.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện bởi sự hỗ trợ tài chính của Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia Nafosted Mã số 104.04-2017.319.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cheng, K.Y., K.M. Lai, and J.W. Wong, *Effects of pig manure compost and nonionic-surfactant Tween 80 on phenanthrene and pyrene removal from soil vegetated with Agropyron elongatum*. Chemosphere, 2008. 73(5): p. 791-7.
2. Haigh, S.D., *A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil*. Science of The Total Environment, 1996. 185(1): p. 161-170.
3. Rao, P., et al., *Removal of natural organic matter by cationic hydrogel with magnetic properties*. Journal of Environmental Management, 2011. 92(7): p. 1690-1695.
4. El Bakouri, H., et al., *Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination*. Journal of Hydrology, 2008. 353(3-4): p. 335-342.
5. Abu-Zreig, M., R.P. Rudra, and W.T. Dickinson, *Effect of Application of Surfactants on Hydraulic Properties of Soils*. Biosystems Engineering, 2003. 84(3): p. 363-372.
6. Yu, H., L. Zhu, and W. Zhou, *Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 142(1-2): p. 354-361.
7. Article, R.T.J., et al., *Exposure risk assessment and evaluation of the best management practice for controlling pesticide runoff from paddy fields. Part 2: model simulation for the herbicide pretilachlor* 2011: Oxford. p. 569-590.
8. Phong TK, V.S., Ishihara S, Hiramatsu K, Watanabe H, *Exposure risk assessment and evaluation of the best management practice for controlling pesticide runoff from paddy fields. Part 2: model simulation for the herbicide pretilachlor*. Pest Manag Sci, 2011. 67: p. 70-76.
9. Aronstein, B.N., Y.M. Calvillo, and M. Alexander, *Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil*. Environmental Science & Technology, 1991. 25(10): p. 1728-1731.