

TỐI ƯU HÓA ĐIỀU KIỆN NHẢ HẤP THỤ CỦA FENOBUCARB TỪ ĐẤT VÀO NƯỚC DƯỚI ẢNH HƯỞNG ĐỒNG THỜI CỦA CÁC BON HỮU CƠ HÒA TAN, CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT VÀ NATRI OXALAT

Đến tòa soạn 14 - 12 - 2015

Trịnh Thu Hà, Đặng Thị Mai

Viện Hóa Học, Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam

Bjarne W. Strowble

Trường Đại học Copenhagen, Đan Mạch

Lê Trường Giang

Ban kế hoạch tài chính, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

**OPTIMIZING FENOBUCARB DESORPTION FROM SOIL TO WATER BY
SIMULTANEOUS EFFECT OF DISSOLVE ORGANIC CARBON,
SURFACTANT AND SODIUM OXALATE**

This study was built the quadratic regression equations for desorption concentration of fenobucarb with response variables (concentration of dissolve organic carbon, sodium dodecyl sulfate, sodium oxalate). The quadratic regression equation with square regression coefficient (R^2), adjusted square regression coefficient (R^2_{adj}) are 0.99 and 0.976, it has good statistic validate to predict experiment with concentration range studied.

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. Fenobucarb là thuốc trừ sâu thuộc nhóm carbamate được sử dụng rộng rãi trong các khu

vực trồng lúa. Nó gây độc cho các sinh vật sống trong nước, và cũng là nguồn gây ô nhiễm nước ngầm và nước mặt.

Tăng cường nhả hấp thụ của các thuốc trừ sâu làm tăng cường sự vận chuyển nó đến nước ngầm và nước mặt. Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự nhả hấp thụ thuốc trừ sâu từ đất vào nước như

các chất hữu cơ hòa tan, oxalat, chất hoạt động bề mặt... Trong nghiên cứu của White [1] đã cho thấy các axxit hữu cơ làm tăng cường nhả hấp phụ của của thuốc trừ sâu kỵ nước trong đất. Nồng độ axit Oxalat từ 0,001M đến 0,1M làm tăng cường nhả hấp phụ của DDT trong các loại đất [2]. Sự hòa tan của các hợp chất hữu cơ được tăng cường bởi mixen của các chất hoạt động bề mặt [3, 4], và nó phụ thuộc nồng độ chất hoạt động bề mặt và loại thuốc trừ sâu. Dung dịch chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulfat (SDS) ở nồng độ từ 2 đến 10 cmc (critical micellar concentration) đã làm tăng cường nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu kỵ nước từ đất [5]. Các bon hữu cơ hòa tan (DOC) có nguồn gốc từ axit humic với nồng độ từ 30 đến 90mg/l cũng làm tăng sự nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu [4, 5].

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến sự nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu từ môi trường đất vào nước chủ yếu tập trung riêng trên từng đối tượng, trong khi đó vẫn còn nhiều nguồn nước chất lượng thấp sử dụng trong nông nghiệp [6], cũng như 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 cần thiết nghiên cứu ảnh hưởng đồng thời các yếu tố này nên sự nhả hấp thụ của các thuốc trừ sâu vào môi trường nước. Phương pháp hàm mục tiêu mặt (RMS)

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 đánh giá đồng thời nhiều thông số và tương tác của chúng lên hàm mục tiêu. Kỹ thuật thống kê này đã được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hóa thực phẩm [7, 8], công nghệ hóa học, nông nghiệp [9]... Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp hàm mục tiêu mặt để nghiên cứu sự ảnh hưởng đồng thời của nồng độ các bon hữu cơ hòa tan ([DOC]), nồng độ chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulfat ([SDS]), nồng độ natri oxalat ([OXa]) đến sự nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu fenobucarb, và tìm điều kiện tối ưu cho nồng độ nhả hấp thụ của fenobucarb.

2. THÍ NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ thiết bị

* Thiết bị:

- 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), hệ chiết pha rắn, cân phân tích Precisa XB 2204 có độ chính xác 0,0001 g.

* Hóa chất:

- Dung dịch chuẩn fenobucarb có nồng độ 500µg/L của Sigma – Aldrich. Các hóa chất methanol, axeton, n-hexan và diclometan đều thuộc loại tinh khiết của Merk, NaCl và Na₂SO₄ với độ tinh khiết >99,5% của Sigma – Aldrich.

- Natri oxalat (Oxa) của Meck, dung dịch được chuẩn bị ở nồng độ 0,2M. Chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sunphat (SDS) của Meck, dung dịch chất hoạt động bề mặt được chuẩn bị ở nồng độ 50cmc (trong đó 1cmc của SDS là 2,4g/l [10].). Dung dịch DOC nồng độ 765mg/l theo Strobel [11].

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 - 1cm trên ruộng lúa ở xã Hương Toàn, ngoại ô thành phố Huế. Mẫu đất được sấy khô, nghiền mịn qua rây 2mm, bảo quản ở -4°C .

Bơm thuốc trừ sâu vào trong đất: 5ml acetone của dung dịch fenobucarb nồng độ 100mg/l, được trộn đều với 5g đất ở dạng dung dịch đất với 20ml acetone, để bay hơi acetone sau 24 giờ trong tủ hút. Sau đó mẫu đất đã bơm thuốc trừ sâu này được trộn đều với mẫu đất sạch thành 100g để được mẫu đất trong đó mỗi thuốc trừ sâu đạt 5 $\mu\text{g/g}$ (khối lượng khô) [5].

2.2.2. Thiết kế thí nghiệm

Dùng phần mềm thống kê Modde 8.2 (Umetric, Sweden) để thiết kế ma trận

thí nghiệm, phân tích thống kê và mô hình hóa để tìm phương trình hồi quy, điều kiện tối ưu. Hàm mục tiêu mặt (RMS) dựa trên mô hình hóa thí nghiệm bậc hai tâm xoay đầy đủ với các thí nghiệm ở tâm và những thí nghiệm ở điểm sao (*) được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng đồng thời của nồng độ các chất DOC (mg/l), chất hoạt động bề mặt SDS (cmc) và natri oxalat (OXa) (M) trong dung dịch đến sự nhả hấp phụ của fenobucarb từ đất vào trong dung dịch.

Mỗi biến độc lập có 5 mức thí 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 [12] 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.

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

Các biến	Mã hóa	Mức mã hóa					Bước thay đổi
		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

Các biến độc lập DOC, SDS, Oxa được mã hóa thành x_1, x_2, x_3 , giữa biến độc lập và biến mã hóa liên hệ với nhau bởi công thức: $x_1 = \frac{DOC - 50}{25}$ (1); $x_2 = \frac{SDS - 3}{2}$

$$(2) \quad x_3 = \frac{Oxa - 0,05}{0,049} \quad (3)$$

Hàm mục tiêu Y là nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb trong dung dịch.

$$Y = \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \sum b_{ii} x_i^2 + \dots \quad (4)$$

Trong đó: 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 2: Ma trận thiết kế thí nghiệm và các kết quả thí nghiệm

TN	Các biến đã mã hóa			Các biến độc lập			Nồng độ nhả hấp thụ của fenobucarb ($\mu\text{g/l}$)
	x_1	x_2	x_3	DOC (mg/l)	SDS (cmc)	Oxa (M)	
1	-1	-1	-1	25	1	0,001	17,11
2	+1	-1	-1	75	1	0,001	106,18
3	-1	+1	-1	25	5	0,001	74,76
4	+1	+1	-1	75	5	0,001	79,17
5	-1	-1	+1	25	1	0,1	92,67
6	+1	-1	+1	75	1	0,1	120,91
7	-1	+1	+1	25	5	0,1	125,52
8	+1	+1	+1	75	5	0,1	94,67
9	-1,682	0	0	8	3	0,05	38,96
10	+1,682	0	0	92	3	0,05	125,66
11	0	-1,682	0	50	0	0,05	78,26
12	0	+1,682	0	50	6,4	0,05	108,05
13	0	0	-1,682	50	3	0	59,11
14	0	0	+1,682	50	3	0,15	117,58
15	0	0	0	50	3	0,05	65,52
16	0	0	0	50	3	0,05	67,14
17	0	0	0	50	3	0,05	66,61

2.2. 3. Thí nghiệm nhả hấp phụ

Thí nghiệm nhả hấp phụ được tiến hành cùng một loạt với mỗi ống thí nghiệm gồm 4g đất đã bơm thuốc trừ sâu và

40ml dung dịch nhả hấp phụ gồm có DOC, SDS, Oxa với mỗi nồng độ theo ma trận thí nghiệm ở bảng 2. Hỗn hợp của đất và dung dịch nhả hấp phụ được

lắc với tốc độ 150 vòng/phút, ở 25⁰C. Sau đó dung dịch được ly tâm ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 15 phút. Dịch chiết tâm được chiết pha rắn với cột C18 (sau khi hoạt hóa lần lượt với 3ml dichlorometan : 3ml methanol : 3mlH₂O) với tốc độ dòng 8ml/phút. Sau đó cột C18 được thổi khô 30 phút, và rửa giải với 3x2ml dichlorometan, 3x2ml hỗn hợp dichlorometan : hexan (1 : 1) và 3x2ml hexan. Dung dịch rửa giải được đông khô ở -80⁰C, pha hữu cơ còn lại được cất quay chân không, phần cặn được hòa tan trong 1ml hexan, và phân tích trên thiết bị GC/MS [5]. bằng phương pháp Sim với điều kiện đo: Cột sắc ký DB-5MSi (30 m x 0.25 mmx 0.25 μm) . Chương trình nhiệt độ cột được cài đặt ở 40⁰C (2 phút), tăng đến 300⁰C (8⁰C/phút), giữ ở 300⁰C (4 phút). Bơm mẫu tự động với 1μL, chế độ

splitless mode, khí mang He với vận tốc 40cm/giây, tốc độ dòng không đổi. Nhiệt độ cổng bơm mẫu, nguồn ion và interfac là 250⁰C, 200⁰C và 300⁰C [13].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phương trình hồi quy

Kết quả các thí nghiệm xác định nồng độ fenobucarb trong dung dịch nhả hấp phụ với các nồng độ khác nhau của DOC, SDS, Oxa theo ma trận thí 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. Chuẩn thống kê student (chuẩn t) được sử dụng để đánh giá độ tin cậy của các hệ số hồi quy. 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, thu được phương trình hồi quy của các hàm mục tiêu sau:

$$[fenobucarb] = -27,92 + 1,42[SDS] + 7,51[SDS] + 693[Oxa] + 0,008[DOC]^2 + 2,45[SDS]^2 + 2809[Oxa]^2 - 0,35[DOC]x[SDS] - 9,81[DOC]x[Oxa] - 33,49[SDS]x[Oxa] \quad (5)$$

Với khoảng giá trị: $25 \leq [DOC] \leq 90 \text{mg/l}$, $0 \leq [SDS] \leq 6,4 \text{cmc}$, $0 \leq [Oxa] \leq 0,133 \text{M}$
Giá trị R² của phương trình hồi quy bậc hai đầy đủ của nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb là 0,990; R²_{adj} = 0,976 gần với 1, và giá trị của chuẩn F là 68,45 (>3,67) nó cho thấy mô hình này phù hợp với dữ liệu thí nghiệm [14]. Giá trị chuẩn F cho sự thiếu phù hợp của phương trình hồi quy bậc hai đầy đủ của nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb là 0,07 (<5,78) nó loại trừ sự thiếu phù hợp của các mô hình [14]. Từ các kết quả này cho thấy mô hình phương trình

hồi quy bậc hai (nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb) cho các biến tương quan ([DOC], [SDS], [Oxa]) được chỉ ra ở phương trình (5) có giá trị thống kê tốt để dự đoán thí nghiệm trong vùng giá trị mà thí nghiệm nghiên cứu.

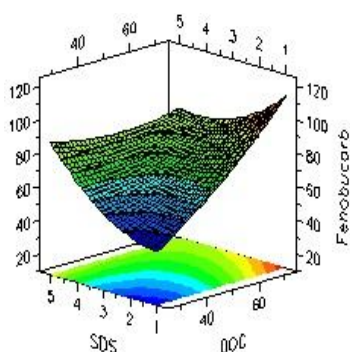
3.2. Tối ưu hóa nhả hấp thụ của thuốc trừ sâu với các điều kiện thí nghiệm

Kiểm tra lại phương trình hồi quy (5) với thí nghiệm được tiến hành bởi thí nghiệm nhả hấp phụ với 2 dung dịch

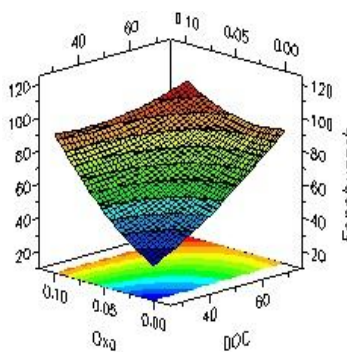
nhả hấp phụ khác nhau (bảng 3). Kết quả ở bảng 3, cho thấy sự sai khác giữa thí nghiệm và tính toán theo mô hình cho fenobucarb là ($106 \pm 16\%$). Kết quả này một lần nữa khẳng định lại phương trình hồi quy thu được là phù hợp với thí nghiệm.

Bảng 3. Kết quả thí nghiệm và dự đoán bởi các phương trình hồi quy

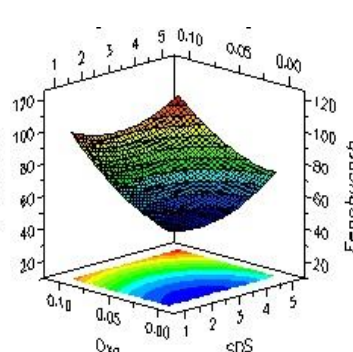
Dung dịch nhả hấp phụ	DOC:40mg/l SDS:1cmc Oxa: 0,0505M	DOC:70mg/l SDS:1,5cmc Oxa: 0,1M
Nồng độ nhả hấp phụ dự đoán bởi phương trình hồi quy (mg/l)	58,082	113,69
Nồng độ nhả hấp phụ thu được bởi thí nghiệm (mg/l)	$68,31 \pm 3,75$	$107,60 \pm 4,97$
Sự sai khác giữa thí nghiệm và phương trình hồi quy (%)	117,61	94,65



a) Oxa = 0.05 M



b) SDS = 3 cmc



c) DOC = 50 mg/L

Hình 1: Đồ thị mặt mục tiêu và đường đồng mức chỉ ra sự ảnh hưởng của DOC, SDS và Oxa lên nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb

Hình 1a,b, c là đồ thị mặt mục tiêu và đường đồng mức với nồng độ khác nhau của 2 biến độc lập, trong khi giữ cố định biến thứ 3 ở mức tâm được thực hiện bởi phần mềm Modde 8.2, nó chỉ ra vùng tối ưu cho nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb. Trong nghiên cứu này tìm điều kiện tối ưu cho nhả hấp phụ

Từ phương trình hồi quy tìm được cho phép chúng ta tìm thấy các điều kiện tối ưu cho nồng độ nhả hấp phụ của fenobucarb bởi ảnh hưởng đồng thời của nồng độ DOC, SDS và Oxa trong dung dịch.

của fenobucarb trong vùng thí nghiệm được thực hiện bằng phần mềm Modde 8.2 với phương pháp đường dốc nhất. Kết quả thu được với nồng độ DOC, SDS và Oxa tương ứng là 50mg/l; 3,75cmc; 0,1M thì nồng độ nhả hấp phụ tối ưu đạt được là 95,5 μ g/l.

4. KẾT LUẬN

Ảnh hưởng đồng thời của nồng độ các bon hữu cơ hòa tan, chất hoạt động bề mặt và natri oxalat trong dung dịch lên nồng độ nhả hấp phụ của thuốc trừ sâu fenobucarb đã được thể hiện qua phương trình hồi quy bậc hai với độ tin cậy thống kê trong vùng thí nghiệm bởi phương pháp mặt mục tiêu.

Bằng việc sử dụng các phương trình hồi quy này có thể dự đoán được nồng độ nhả hấp phụ của thuốc trừ sâu fenobucarb trong nước khi có mặt các yếu tố các bon hữu cơ hòa tan, chất hoạt động bề mặt và natri oxalate trong điều kiện áp dụng của nghiên cứu này. Từ điều kiện tối ưu cho nhả hấp phụ của fenobucarb có thể kiểm soát và khống chế các điều kiện của các bon hữu cơ hòa tan, chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sunphate và natri oxalate để hạn chế nhả hấp phụ của fenobucarb vào pha lỏng.

Mô hình này mới chỉ nghiên cứu ở mức độ của 3 yếu tố các bon hữu cơ hòa tan, chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sunphat và natri oxalat đến sự nhả hấp phụ của các thuốc trừ sâu, để mô hình này có thể sử dụng trong đánh giá thực tế cần phải có nghiên cứu thêm về ảnh hưởng của các yếu tố khác như nồng độ ban đầu của thuốc trừ sâu, tỷ lệ đất:nước, thời gian nhả hấp phụ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được thực hiện theo nhiệm vụ KH và CN cấp cơ sở 2016 của Viện Hóa học, Viện Hàn

**lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam.
Mã số VHH.2016.2.01.**

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. White JC, Mattina MI, Lee W-Y, Eitzer BD, Iannucci-Berger W (2003). *Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p,p'-DDE by Cucurbita pepo*. Environmental pollution, 124(1):71-80.
- [2]. Luo L, Zhang S, Shan XQ, Zhu YG (2006). *Oxalate and root exudates enhance the desorption of p,p'-DDT from soils*. Chemosphere, 63(8), 1273-1279.
- [3]. Wang P, Keller AA (2008). *Particle-Size Dependent Sorption and Desorption of Pesticides within a Water-Soil-Nonionic Surfactant System*. Environmental Science & Technology, 42(9):3381-3387.
- [4]. Cheng KY, Wong JWC (2006). *Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil-water system*. Chemosphere, 62(11):1907-1916.
- [5]. Gonzalez M, Miglioranza KS, Aizpun JE, Isla FI, Pena A (2010). *Assessing pesticide leaching and desorption in soils with different agricultural activities from Argentina (Pampa and Patagonia)*. Chemosphere, 81(3):351-358.
- [6]. Raschid-Sally L TD, Abayawardana S (2004). *National assessments on wastewater use in*

agriculture and an emerging typology: the Vietnam case study. In Wastewater Use in Irrigated Agriculture: Confronting the Livelihood and Environmental Realities. Scott C, Faruqui NI, Raschid-Sally L (eds) Commonwealth Agricultural Bureau International, Orient-Longman, and International Development Research Centre: Ottawa, Canada. 81–90.

[7]. Mehmood T (2015). *Optimization of the canola oil based vitamin E nanoemulsions stabilized by food grade mixed surfactants using response surface methodology.* Food Chemistry, 183:1-7.

[8]. Trindade ASN, Dantas AF, Lima DC, Ferreira SLC, Teixeira LSG (2015). *Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry.* Food Chemistry. 185:145-150.

[9]. Lee KY, Ng TW, Li G, An T, Kwan KK, Chan KM (2015). *Simultaneous nutrient removal, optimised CO₂ mitigation and biofuel feedstock production by Chlorogonium sp. grown in secondary treated non-sterile saline sewage effluent.* Journal of hazardous materials. 297:241-250.

[10]. Mukerjee P, Mysels, K.J. Critical Micelle (1971). *Concentration of Aqueous Surfactant Systems.* NSRDS-NBS 36 US Government Printing Office, Washington, DC.

[11]. Strobel BW, Hansen HCB, Borggaard OK, Andersen MK, Raulund-Rasmussen K (2001). *Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil.* Geochimica et Cosmochimica Acta. 65(8):1233-1242.

[12]. Neto BB, Scarminio IS, Bruns RE (2005). *Chapter 6 Exploring the response surface. In: Data Handling in Science and Technology.* Elsevier; 25. 245-312.

[13]. Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K (2005). *Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants.* Journal of Chromatography A. 1089(1-2):219-226.

[14]. Neto BB, Scarminio IS, Bruns RE (2005). *Chapter 5 Empirical Model-building. Data Handling in Science and Technology.* Elsevier, 25. 199-244.