

Nghiên cứu khả năng xử lý chất 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa

Phạm Việt Đức^{1*}, Lê Đức², Đinh Ngọc Tấn¹, Đặng Đức Khanh³, Phạm Quốc Việt¹

¹Viện Hóa học Môi trường Quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học, Bộ Quốc phòng

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Viện Pháp y Quân đội

Ngày nhận bài 7/8/2019; ngày chuyển phản biện 12/8/2019; ngày nhận phản biện 12/9/2019; ngày chấp nhận đăng 20/9/2019

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát khả năng xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm chất da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa. Khi sử dụng Fe⁰ nano (khoảng 95% số hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm, trong đó 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm) để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa, hiệu quả xử lý đạt từ 87,86 đến 91,03% đối với 2,4-D và từ 80,2 đến 87,5% đối với 2,4,5-T sau thời gian 12 tuần, tùy từng loại đất có thành phần cấp hạt khác nhau.

Từ khóa: chất da cam, Fe⁰ nano, 2,4-D, 2,4,5-T.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Từ năm 1961 đến năm 1972, trong cuộc chiến tranh ở miền Nam Việt Nam, Mỹ đã sử dụng gần 30 triệu lít chất độc hoá học, bao gồm chất da cam và nhiều chất khác [1]. Do vậy, mặc dù đã trải qua hơn 40 năm nhưng cuộc chiến đã và đang để lại hậu quả rất nặng nề và lâu dài đối với sức khoẻ con người, thiên nhiên và môi trường Việt Nam. Hậu quả cho đến nay, hàm lượng chất da cam/dioxin tồn lưu trong đất với hàm lượng lên đến hàng trăm ngàn ppt-TEQ [2].

Đến nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu về khả năng của Fe⁰ nano trong việc xử lý ô nhiễm môi trường như: xử lý nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ POPs, xử lý kim loại nặng, xử lý hoá chất bảo vệ thực vật trong đất và nước, xử lý các hợp chất hữu cơ chứa clo [3-16]. Theo các tài liệu này, Fe⁰ nano hoàn toàn không độc và an toàn với môi trường, vì vậy việc sử dụng Fe⁰ nano trong xử lý ô nhiễm môi trường với hiệu suất rất cao và giá thành hợp lý là vấn đề hiện đang nhận được nhiều sự quan tâm. Trong nghiên cứu này, các tác giả tập trung đánh giá khả năng xử lý của Fe⁰ nano đối với 2,4-D; 2,4,5-T trong đất nhiễm chất da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

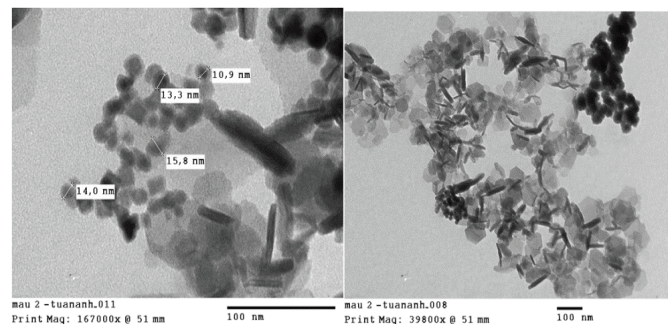
Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu khả năng xử lý 2,4-D; 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa.

Phương pháp nghiên cứu

Vật liệu: sử dụng vật liệu nghiên cứu là Fe⁰ nano điều chế trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp khử [11, 14], với 95% hạt có kích thước <100 nm (hình 1), trong đó khoảng 50% hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm.

Hóa chất: các loại hóa chất như 2,4-D và 2,4,5-T, NH₄OH,



Hình 1. Fe⁰ nano do các tác giả điều chế trong phòng thí nghiệm, ảnh chụp bằng phương pháp TEM, độ phân giải 100 nm.

CH₃COOH, acetonitrile... là những hóa chất tinh khiết phân tích do Hãng Merck (CHLB Đức) sản xuất.

Pha dung dịch hóa chất thí nghiệm:

Pha mẫu nhân tạo 2,4-D và 2,4,5-T có nồng độ 100 ppm. Pha dung dịch đệm axetat có pH=3: lấy 99,24 ml CH₃COOH 0,2N, thêm 0,76 ml NH₄OH 0,2N, được 100 ml dung dịch đệm axetat có pH=3.

Thí nghiệm khả năng xử lý 2,4-D; 2,4,5-T trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa: chuẩn bị 4 khay nhựa sạch có ký hiệu MĐ04.B; MĐ04.A; MĐ05.B; MĐ05.A; cân 2,0 kg đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa (mẫu MĐ04 và MĐ05) đã được chuẩn bị, sau đó ngâm trong dung dịch đệm có pH=3 trong thời gian một tuần, tiếp theo bổ sung Fe⁰ nano (theo tỷ lệ Fe⁰ nano so với tổng 2,4-D và 2,4,5-T là 1:1) với khối lượng lần lượt là 0 và 236 mg vào các khay MĐ04.B và MĐ04.A; bổ sung Fe⁰ nano với khối lượng lần lượt là 0 và 117 mg vào các khay MĐ05.B và MĐ05.A, sau đó trộn đều trong 2 phút bằng thiết bị đồng nhất với tốc độ 200 vòng/phút. Để đảm bảo điều kiện kỵ khí, mẫu xử lý luôn được để ở tình trạng ngập

*Tác giả liên hệ: Email: duc.cnm@gmail.com

Research on the treatment ability of 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport by nano-Fe⁰

Viet Duc Pham^{1*}, Duc Le², Ngoc Tan Dinh¹,
Duc Khanh Dang³, Quoc Viet Pham¹

¹Institute of Army Chemical Environment, Chemical High Command,
Ministry of Defense

²University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Institute of Army Forensic Medicine

Received 7 August 2019; accepted 20 September 2019

Abstract:

This research investigated some factors that affect the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport by nano-Fe⁰. When nano-Fe⁰ (about 95% particles small than 100 nm, about 50% of which has the diameter from 11 to 20 nm) was used to treat 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport, the results exhibited that the effect of 2,4-D treatment reached from 87.86 to 91.03%, and the effect of 2,4,5-T treatment reached from 80.2 to 87.5% after 12 weeks, and according to the kind of soils that have the different particles contents.

Keywords: nano-Fe⁰, orange agent, 2,4-D, 2,4,5-T.

Classification number: 2.7

nước và đảm bảo cho điều kiện phân tán đều vật liệu Fe⁰ nano trong mẫu khuấy trộn đều 2 phút/lần/ngày. Thời gian theo dõi khảo sát sau 1, 4, 8 và 12 tuần.

Các mẫu phân tích trước xử lý và sau xử lý 1, 4, 8 và 12 tuần được ký hiệu như sau:

MĐ04.B: mẫu MD04 trước xử lý; MD05.B: mẫu MD05 trước xử lý; MD04.A1: mẫu MD04 sau xử lý 1 tuần; MD04.A4: mẫu MD04 sau xử lý 4 tuần; MD04.A8: mẫu MD04 sau xử lý 8 tuần; MD04.A12: mẫu MD04 sau xử lý 12 tuần; MD05.A1: mẫu MD05 sau xử lý 1 tuần; MD05.A4: mẫu MD05 sau xử lý 4 tuần; MD05.A8: mẫu MD05 sau xử lý 8 tuần; MD05.A12: mẫu MD05 sau xử lý 12 tuần.

Phương pháp phân tích 2,4-D; 2,4,5-T:

Thiết bị phân tích: thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao của Hãng Agilent Technology, model 1100. Cột C18, kích thước 4,6x200 mm, kích thước hạt 5 μ m. Pha động: 2% axit acetic trong H₂O:acetonitrile=60:40 (v/v). Bước sóng 280 nm.

Xử lý mẫu nước: lấy 30 ml dung dịch nước đã xử lý, dùng HCl đưa về pH=4, đem chiết với 25 ml dung môi n-hexan, quá trình chiết lặp lại 3 lần. Dịch chiết được lọc qua muối Na₂SO₄ khan. Làm bay hơi

dung môi đến chớm khô, định mức bằng 1 ml dung dịch pha động, dung dịch này lọc qua màng lọc 0,45 μ m và dùng để bơm trên HPLC.

Xử lý mẫu đất: cân chính xác 10 gram đất, chiết với 25 ml dung dịch 2% HCl trong acetonitrile. Chiết lặp lại 3 lần, dịch chiết thu được làm bay hơi dung môi đến chớm khô, hòa tan bằng 1 ml dung dịch pha động, lọc qua màng lọc 0,45 μ m và dùng để bơm trên HPLC.

Kết quả phân tích được xử lý bằng phần mềm Microsoft excel 2013.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Do tính chất thổ nhưỡng và hàm lượng ô nhiễm chất da cam không đồng đều ở các mẫu thu thập, nên chúng tôi chọn mẫu MD04 và MD05 để thử nghiệm xử lý nhằm đánh giá hiệu quả xử lý đối với các đối tượng đất khác nhau.

Bảng 1. Kết quả phân tích một số tính chất cơ bản của đất nhiễm chất da cam (MD04 và MD05) tại sân bay Biên Hòa [17].

| Mẫu | pH | Thành phần cơ giới, % | | | | A. humic+ A. fulvic % C | A. humic % C | 2,4-D (mg/kg) | 2,4,5-T (mg/kg) |
|------|-----|-----------------------|---------|-------|-------|-------------------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| | | Cát thô | Cát mịn | Limon | Sét | | | | |
| MD04 | 5,8 | 12,91 | 46,03 | 4,80 | 36,26 | 0,011 | 0,008 | 87,98 | 148,38 |
| MD05 | 5,6 | 37,73 | 29,35 | 7,20 | 25,72 | 0,027 | 0,065 | 39,36 | 67,85 |

Bảng 1 cho thấy, tỷ lệ thành phần cát thô của mẫu MD05 (37,73%) cao hơn nhiều so với mẫu MD04 (12,91%) và tỷ lệ thành phần sét của mẫu MD05 (25,72%) thấp hơn nhiều so với mẫu MD04 (36,26%). Thành phần 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu MD04 cao hơn 2 lần so với mẫu MD05.

Kết quả khảo sát hiệu quả xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano được thể hiện trong bảng 2 cho thấy:

- Hiệu quả xử lý 2,4-D đối với mẫu đất MD04 tăng từ 54,91% ở tuần đầu tiên lên 87,86% đến hết tuần thứ 12.

- Hiệu quả xử lý 2,4,5-T đối với mẫu đất MD04 tăng từ 51,09% ở tuần đầu tiên lên 80,2% đến hết tuần thứ 12.

- Hiệu quả xử lý 2,4-D đối với mẫu đất MD05 tăng từ 59,78% ở tuần đầu tiên lên 91,03% đến hết tuần thứ 12.

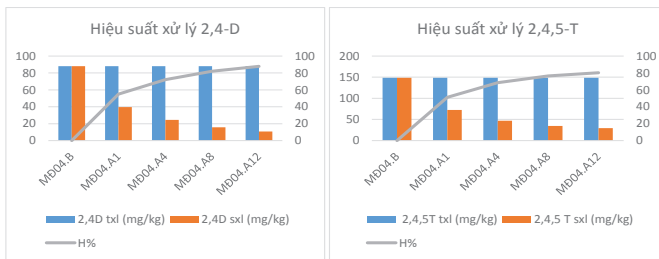
- Hiệu quả xử lý 2,4,5-T đối với mẫu đất MD05 tăng từ 53,61% ở tuần đầu tiên lên 87,5% đến hết tuần thứ 12.

Bảng 2. Hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa.

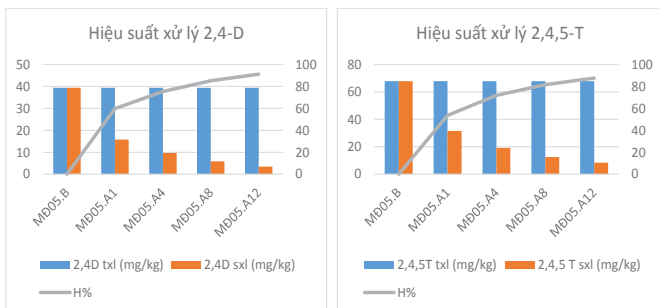
| STT | Ký hiệu mẫu | 2,4-D (mg/kg) | H% | 2,4,5-T (mg/kg) | H% |
|-----|-------------|---------------|-------|-----------------|-------|
| 1 | MD04.B | 87,98 | 0 | 148,38 | 0 |
| 2 | MD04.A1 | 39,67 | 54,91 | 72,56 | 51,09 |
| 3 | MD04.A4 | 24,53 | 72,11 | 46,82 | 68,44 |
| 4 | MD04.A8 | 15,82 | 82,01 | 34,79 | 76,55 |
| 5 | MD04.A12 | 10,68 | 87,86 | 29,37 | 80,20 |
| 6 | MD05.B | 39,36 | 0 | 67,85 | 0 |
| 7 | MD05.A1 | 15,83 | 59,78 | 31,47 | 53,61 |
| 8 | MD05.A4 | 9,72 | 75,30 | 19,15 | 71,77 |
| 9 | MD05.A8 | 5,88 | 85,06 | 12,54 | 81,51 |
| 10 | MD05.A12 | 3,53 | 91,03 | 8,48 | 87,50 |

So sánh hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong 2 mẫu đất MĐ04 và MĐ05 tại sân bay Biên Hòa (bảng 2) cho thấy, ở cùng điều kiện thí nghiệm tỷ lệ Fe⁰ nano/tổng hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T là 1:1, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu MĐ05 (tối đa từ 87,5 đến 91,03%) cao hơn mẫu MĐ04 (tối đa đạt từ 80,2 đến 87,86%), trong khi đó tỷ lệ thành phần cát thô của mẫu MĐ05 (37,73%) cao hơn nhiều so với mẫu MĐ04 (12,91%) và tỷ lệ thành phần sét của mẫu MĐ05 (25,72%) thấp hơn nhiều so với mẫu MĐ04 (36,26%). Như vậy, có thể giải thích rằng tỷ lệ thành phần cấp hạt trong mẫu đất có ảnh hưởng tương đối tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe⁰ nano, với đất có tỷ lệ hạt thô thấp và tỷ lệ sét cao sẽ cho hiệu quả xử lý thấp hơn so với đất có tỷ lệ hạt thô cao và tỷ lệ sét thấp.

Trong quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe⁰ nano, hiệu suất xử lý tăng liên tục từ tuần đầu tiên đến tuần 12, trong đó biên độ tăng mạnh nhất trong tuần đầu tiên và có xu hướng tăng chậm dần ở thời gian tiếp theo (hình 2 và 3).



Hình 2. Hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất MĐ04 tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano.



Hình 3. Hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất MĐ05 tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano.

So sánh kết quả nghiên cứu xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ trong dung dịch [12] với trong mẫu đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa cho thấy, cùng trong thời gian xử lý 1 tuần và tỷ lệ Fe⁰/2,4-D và 2,4,5-T là 1:1, hiệu suất xử lý trong dung dịch cao hơn nhiều so với trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa: trong dung dịch hiệu suất xử lý đạt 75,28% đối với 2,4-D và 71,7% đối với 2,4,5-T, trong khi đó đối với mẫu đất tại sân bay Biên Hòa, hiệu suất xử lý 2,4-D là 54,91% đối với mẫu đất MĐ04 và 59,78% đối với mẫu MĐ05, hiệu suất xử lý 2,4,5-T là 51,09% đối với mẫu đất MĐ04 và 53,61% đối với mẫu MĐ05. Điều này chứng tỏ các đặc điểm của môi trường đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa (bảng 1) ảnh hưởng đến sự phân bố hạt Fe⁰ không đồng đều trong quá trình phản ứng và hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano.

Kết luận

Khi sử dụng Fe⁰ nano điều chế trong phòng thí nghiệm với khoảng 95% số hạt <100 nm, trong đó có khoảng 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm để thử nghiệm xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm chất da cam/dioxin, với tùy từng loại đất có thành phần cấp hạt khác nhau, hiệu suất xử lý đạt được lần lượt là 87,86 đến 91,03% đối với 2,4-D và 80,2 đến 87,5% đối với 2,4,5-T sau thời gian 12 tuần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2013), *Tuyển tập báo cáo của Việt Nam - chất da cam/dioxin tại Việt Nam*.
- [2] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2012), *Tóm tắt các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của chất dioxin đối với môi trường và sức khỏe con người từ 1980 đến nay*.
- [3] ETC Group Report (2004), *Down on the farm: the impact of nano-scale technologies on food and agriculture*.
- [4] Jessica King (2012), *U.S. in first effort to clean up Agent Orange in Vietnam*.
- [5] Hanzhong Jia, Chuanyi Wang (2012), "Adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) on a multi-functional organo-smectite templated zero-valent iron composite", *Chemical Engineering Journal*, Doi: 10.1016/j.cej.2012.03.004.
- [6] Robert J. Barner, Olga Fiba, Murray N. Gardner, Thomas B. Scott, Simon A. Jackman, Ian P. Thompson (2009), "Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solution", *Chemosphere Journal*, **79**(4), pp.448-454.
- [7] Seam M. Cook (2009), *Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites*, US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington DC.
- [8] P.J. Shea, T.A. Machacek, S.D. Comfort (2004), "Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron", *Environmental Pollution*, **132**(2), pp.183-188.
- [9] Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott, and Wei-xian Zhang (2006), "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Journal*, Doi:10.1080/10408430601057611.
- [10] Young-Hun Kim, Won Sik Shin, Seok-Oh Ko and Myung-Chul Kim (2004), "Reduction of aromatic hydrocarbons by zero-valent iron and palladium catalyst", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **39**(5), pp.1177-1188.
- [11] Phạm Việt Đức (2008), *Nghiên cứu thử nghiệm áp dụng sắt nano xử lý DDT tồn lưu trong đất ở khu chứa hoá chất bảo vệ thực vật tại xã Định Trung, thành phố Vĩnh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc*, Luận văn Thạc sỹ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [12] Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đỗ Đăng Hưng, Phạm Quốc Việt (2018), "Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **60**(10), tr.58-62.
- [13] Duc Le, Duc Pham Viet (2009), "Testing of nano iron for removal of DDT in soil", *International workshop on advanced materials and nanotechnology 2009 (IWAMIN 2009, 24-25/11/2009)*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [14] Duc Le, Duc Pham Viet (2010), "Testing of nano iron for removal of DDT in soils collected in the vicinity of a DDT stockpile in north Vietnam", *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*, **26**(5S), tr.7-12.
- [15] Zhang, Wei-xian (2006), *Dispersed zero-valent iron colloids*, U.S. Patent No. 7,128,841.
- [16] Trung tâm Công nghệ xử lý môi trường - Bộ Tư lệnh Hóa học (2016), *Báo cáo kết quả dự án thử nghiệm: xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong đất bằng công nghệ Fe⁰ nano tại Hòn Trơ, xã Diên Yên, huyện Diên Châu, tỉnh Nghệ An*, Dự án thí điểm xử lý chất thải POP bằng một số công nghệ không đốt của Bộ Tài nguyên và Môi trường.
- [17] Viện Hóa học Môi trường quân sự - Bộ Tư lệnh Hóa học (2016), *Báo cáo kết quả thực hiện đề tài cấp nhà nước mã số KHCN-33.02/11-15: Nghiên cứu lựa chọn công nghệ xử lý triệt để dioxin trong đất nhiễm da cam/dioxin phù hợp điều kiện Việt Nam*.