

# NGHIÊN CỨU MỘT SỐ DUNG MÔI TÁCH TỐN DƯ HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT TỪ VỎ BAO BÌ VÀ XỬ LÝ BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG FENTON Ở QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

Nguyễn Ngọc Tú<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thu Hà<sup>1</sup>,  
Võ Hữu Công<sup>1</sup>, Trịnh Quang Huy<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

Nghiên cứu này nhằm tách tồn dư hóa chất bảo vệ thực vật (BTVV) trong các bao, gói sau qua trình sử dụng bằng các dung môi và chất tẩy rửa, sau đó xử lý bằng công nghệ quang fenton ở quy mô phòng thí nghiệm. Quá trình tách tồn dư BTVV được thực hiện đối với nhóm thuốc trừ nấm, bệnh, sâu hại và cỏ dại bằng các dung môi  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và chất tẩy rửa. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng tách hóa chất BTVV từ vỏ bao bì bằng dung dịch  $\text{NaHCO}_3$  1% đạt hiệu quả cao với hàm lượng COD thu hồi được khoảng 300 mg/l và đạt giá trị bão hòa sau 15 phút tiếp xúc. Hiệu quả thu hồi hóa chất BTVV sắp xếp theo thứ tự  $\text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COOH} >$  dung dịch tẩy rửa. Chế độ đảo trộn hoàn toàn nhờ bơm tuần hoàn và sự khuấy làm tăng khả năng thu hồi hóa chất BTVV trong bao bì. Quá trình quang fenton đạt hiệu quả cao khi áp dụng xử lý hóa chất BTVV sau khi thu hồi. Khi tăng tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  từ 1:5 đến 1:15 hiệu quả tăng lên từ khoảng 64% đến 92% đối với chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Nghiên cứu đưa ra được quy trình thu hồi và xử lý tồn dư hóa chất BTVV từ vỏ bao bì sau sử dụng bằng biện pháp quang fenton nhằm mục tiêu giảm tác động tiêu cực đến môi trường và hệ sinh thái.

**Từ khóa:** Bao bì thuốc bảo vệ thực vật, quang fenton, xử lý hóa chất bảo vệ thực vật.

## 1. GIỚI THIỆU

Sản xuất nông nghiệp ở nước ta hiện nay gắn liền với việc sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật (BTVV) để phòng chống dịch hại, đảm bảo năng suất mùa màng. Hàm lượng tồn dư trong vỏ bao bì khác nhau tùy thuộc vào đặc tính hóa học của loại thuốc, trạng thái (dịch lỏng hay nhũ tương) và loại hình bao gói (dạng chai hay dạng túi nhựa). Lượng tồn dư này cũng là một nguồn gây ô nhiễm nếu không được thu gom và xử lý.

Thông thường lượng bao bì chiếm khoảng 10-14,5% tổng số thuốc tiêu thụ. Chi tính riêng lượng phân bón hóa học sử dụng bình quân từ 80 kg đến 90 kg/ha, riêng cho lúa từ 150 kg đến 180 kg/ha, đã làm phát sinh đáng kể khối lượng bao bì, túi đựng. Bình quân tổng lượng phân bón vô cơ các loại sử dụng là vào khoảng 2,4 triệu tấn/năm, mỗi năm thải ra môi trường khoảng 240 tấn rác thải rắn nguy hại là bao bì, vỏ hộp thuốc các loại (Sở Tài nguyên và Môi trường Nghệ An, 2016). Patarasirwong và cộng sự (2012) đã chỉ ra rằng trong các chai chứa hóa chất BTVV sau sử dụng vẫn còn chứa một lượng hóa chất đáng kể như dicofol, chlorpyrifos, cypermethrin, 2,4-

D và abamectin lần lượt dao động trong khoảng 0,53 - 20,38; 1,56 - 31,38; 0,04 - 11,02; 109,23 - 2.236,32 và 1,06 - 53,76 mg/l sau khi ngâm rửa chai hóa chất BTVV sau sử dụng trong dung môi nước (Patarasirwong *et al.*, 2012).

Có nhiều phương pháp xử lý hóa chất BTVV khác nhau nhưng quá trình quang Fenton được thực hiện dựa trên cơ sở sự kết hợp của  $\text{H}_2\text{O}_2$  với quá trình bức xạ tia UV với các ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sẽ hình thành nên các gốc hydroxyl tự do  $\cdot\text{OH}$  (Ruppert *et al.*, 1993); (Yunfu Sun *et al.*, 1993) đã được chứng minh có hiệu quả cao. Phản ứng Fenton thường làm tích lũy  $\text{Fe}^{3+}$  trong hệ thống xử lý và phản ứng sẽ không được tiếp diễn khi toàn bộ ion  $\text{Fe}^{2+}$  đã bị phản ứng hết và chuyển hóa thành  $\text{Fe}^{3+}$ . Tuy nhiên, trong phản ứng quang fenton thì  $\text{Fe}^{3+}$  sẽ được tái sinh nhờ quá trình quang hóa và chuỗi phản ứng lại được tiếp tục khi có quá trình chuyển hóa từ  $\text{Fe}^{3+}$  thành  $\text{Fe}^{2+}$  (Faust *et al.*, 1990). Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự kết hợp giữa phản ứng fenton với các bước xạ ở giai đoạn sống nhìn thấy và cực tím đều cho hiệu quả xử lý chất ô nhiễm dạng hữu cơ tốt hơn (Kim *et al.*, 1998); (Bautitz *et al.*, 2007). Đối với các phản ứng fenton thì toàn bộ chất hữu cơ đều được xử lý sau khoảng vài phút, trong khi đó, hệ thống  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  phải mất đến

<sup>1</sup> Khoa Môi trường - Học viện Nông nghiệp Việt Nam

gần 2 giờ mới phân hủy được 95% lượng TOC ban đầu giúp nâng cao hiệu quả xử lý đồng thời giảm chi phí xử lý (Bauer *et al.*, 1997). Hệ phản ứng  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  có thể giúp phân hủy, chuyển hóa khoảng 40% hydro cacbon mạch vòng và carboxyate 2,4-D thành  $CO_2$ , chủ yếu là do các phản ứng của gốc hydroxyl ( $\cdot OH$ ). Hệ Fenton tạo ra gốc  $\cdot OH$  hoạt động được bổ sung bằng các phản ứng quang hóa bổ sung gốc  $\cdot OH$  trực tiếp và/hoặc cung cấp tại chỗ  $Fe^{2+}$  cho phản ứng. Khoảng 60% hữu cơ phân hủy chuyển hóa bởi quá trình quang phân, gốc  $\cdot OH$  không có vai trò quan trọng trong giai đoạn này (Yunfu Sun *et al.*, 1993). Trong nghiên cứu xử lý ethyleneglycol, tốc độ suy giảm nồng độ của ethyleneglycol trong hệ thống quang fenton là  $1,0 \pm 0,40$ /giờ khi nồng độ ethyleneglycol ban đầu là 1.000 mg/l. Ethyleneglycol được chuyển hóa thành acid formic. Hệ thống xử lý bị ức chế bởi sự có mặt của sulfate và dung dịch đệm photphat. Giá trị pH tối ưu cho quá trình phản ứng diễn ra là 3. Hiệu quả quá trình xử lý giảm đáng kể khi giảm pH xuống dưới 2,8 và cao hơn 3,2 (McGinnis *et al.*, 2000). Nghiên cứu này áp dụng phản ứng quang Fenton  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  để xử lý tồn dư từ hóa chất BVTV trong vỏ bao bì sau sử dụng. Đây là nghiên cứu mới nhằm giải quyết vấn đề xử lý tồn dư, đảm bảo môi trường sinh thái, bảo vệ môi trường.

**2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

**2.1. Vật liệu nghiên cứu**

Bao gói hóa chất BVTV sau sử dụng được thu gom từ đồng ruộng thuốc xā Dương Xá, huyện Gia Lâm, thành phố Hà Nội (phục vụ sản xuất rau, lúa). Bao bì sau khi thu gom được cắt đóng nhất kích thước 4 cm và bảo quản trong túi nilon tối màu để phục vụ cho quá trình tách tồn dư.

**2.2. Phương pháp nghiên cứu**

**2.2.1. Thí nghiệm đánh giá khả năng tách tồn dư hóa chất BVTV từ bao bì**

Vật liệu nghiên cứu: sử dụng 3 dung dịch khác nhau để thu hồi hóa chất BVTV từ vỏ bao bì: dung dịch  $NaHCO_3$  (1%, 2% và 5%); dung dịch tẩy rửa (0,05%, 0,15% và 0,25%); dung dịch  $CH_3COOH$  (0,5%, 1% và 2%) với đối chứng là nước cất (pH = 7). Dung dịch sử dụng yêu cầu sẵn có, không có tính độc và chi phí thấp (Klinhom *et al.*, 2008).

Công thức thí nghiệm: 3 dung môi x 3 nồng độ + đối chứng = 10 công thức, mỗi công thức lặp lại 3 lần.

Dung tích mô hình thí nghiệm là 2 lít, khối lượng vỏ bao bì trong mỗi thí nghiệm là 100 g. Tất cả các

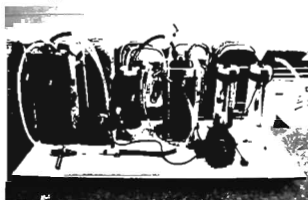
thí nghiệm đều được sục khí (60 lít/phút) và bơm tuần hoàn dung dịch (25 lít/phút) nhằm mục đích đảo trộn tăng hiệu quả thu hồi hóa chất BVTV. Thí nghiệm được lấy mẫu định kỳ 15, 30, 45 và 60 phút. Hiệu quả quá trình thu hồi hóa chất BVTV được đánh giá thông qua nhu cầu oxy hóa học (COD) thu được trong dung dịch theo thời gian.

**2.2.2. Thí nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý bằng phương pháp quang Fenton**

Vật liệu nghiên cứu: sử dụng  $FeSO_4$  và  $H_2O_2$  và các hóa chất tinh khiết điều chỉnh pH.

Công thức thí nghiệm: các phản ứng quang fenton được duy trì với các tỷ lệ dung dịch  $FeSO_4$ :  $H_2O_2$  lần lượt là 1:5 (50 ml  $FeSO_4$ , 0,01 M: 250 ml  $H_2O_2$  30%); 1:10 (50 ml  $FeSO_4$ , 0,01 M: 500 ml  $H_2O_2$  30%) và 1:15 (50 ml  $FeSO_4$ , 0,01 M: 750 ml  $H_2O_2$  30%).

Qua trình quang fenton được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ phòng, pH=3,  $\lambda = 254$  nm để tối ưu hóa khả năng tạo gốc  $\cdot OH$  (McGinnis *et al.*, 2000; Đoàn Song Quảng *et al.*, 2015). Hệ phản ứng bao gồm một bình tuần hoàn (5) có dung tích 5 lít chứa nước thải từ bao bì thuốc BVTV, ống cấp hóa chất (7) cấp dung dịch  $FeSO_4$  và  $H_2O_2$ . Nhiệt độ và pH được kiểm soát trong quá trình phản ứng ở mức 25°C và pH = 3. Dung dịch thí nghiệm từ bình chứa (2) được cấp vào hệ thống bằng bơm cấp (3) và qua bộ lọc sơ bộ (4). Bơm tuần hoàn 25 lít/phút đặt chìm trong bình (5) bơm nước tuần hoàn qua bình UV (6) và khuấy trộn dung dịch. Buồng phản ứng (6) có chứa đèn UV chiếu sáng, công suất 14 W, bước sóng 254 nm (McGinnis *et al.*, 2000), nằm trong ống phản ứng (Hình 1). Hiệu quả quá trình xử lý được đánh giá bằng phương pháp sắc ký xác định tồn dư hóa chất BVTV trong dung dịch sau quá trình oxy hóa.



Hình 1. Mô hình nghiên cứu xử lý hóa chất BVTV bằng phương pháp quang fenton

**2.2.3. Phương pháp phân tích và đánh giá kết quả thí nghiệm**

Phương pháp phân tích COD: Phương pháp chuẩn độ với hóa chất oxy hóa là  $K_2Cr_2O_7$ .

Phương pháp sắc ký khí: Dựa trên các nhóm hoạt chất được thu hồi, tiến hành định danh và định lượng một số hoạt chất của BVTV trước và sau quá trình quang fenton bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS 2014 Shimadzu).

Hiệu quả xử lý được đánh giá thông qua hiệu suất (%) và nồng độ hóa chất sau xử lý.

### 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Hiệu quả thu hồi hóa chất bảo vệ thực vật từ bao bì

Thu hồi từ canh đồng sau đợt phun thuốc vụ xuân năm 2019 thu được 100% đều là tu PE, nắp chai nhựa HDPE (phần chai nhựa và thủy tinh đã được thu gom triệt để) với khoảng 16 loại thuốc trừ sâu, bệnh khác nhau thuộc về 9 nhóm hoạt chất BVTV (Bảng 1). 4 nhóm hóa chất trừ sâu trên rau, màu, 3 nhóm hóa chất trừ sâu trên lúa, màu, 2 nhóm thuốc phòng/trừ cỏ trên lúa. Trong đó chủ yếu là nhóm carbamate, các nhóm còn lại như carbaryl, alanine, sunphit, thuốc BVTV có nguồn gốc sinh học và gốc kim loại chiếm tỷ lệ nhỏ. Nhìn chung đa số là chất độc loại III và IV, có khả năng phân hủy trong điều kiện tự nhiên và bị phân hủy nhanh trong điều kiện nhân tạo có xúc tác.

**Bảng 1. Danh mục các hoạt chất thuốc bảo vệ thực vật trong bao bì thu hồi được**

STT	Hoạt chất	Dịch hại	Trạng thái tồn tại	Nhóm
1	Mancozed	Nấm	Bột hòa nước	Dithiocarbamate
2	Cymoxanil	Nấm	Bột hòa nước	Carbaryl
3	Metaxyl	Nấm	Dung dịch	Alanine
4	Copper oxychloride	Nấm	Bột hòa nước	Gốc đồng
5	Cartap	Côn trùng	Bột hòa nước	Carbamate
6	Zneb	Côn trùng	Bột hòa nước	Dithiocarbamate
7	Emamectin benzoate	Côn trùng	Nhũ dầu	Sinh học
8	Pyrazosulfuron ethyl	Cỏ	Bột hòa nước	Sulfonyleurea
9	Quinclorac	Cỏ	Bột hòa nước	Quinoline carboxylic acid

Quá trình thu hồi hóa chất BVTV trong bao bì thuốc được thí nghiệm thông qua chuyển pha hóa chất vào 3 loại dung môi:  $NaHCO_3$  (có tính kiềm), dung môi tẩy rửa trung tính và dung môi  $CH_3COOH$

(có tính axit). Kết quả nghiên cứu sử dụng các dung môi để thu hồi hóa chất tồn lưu trong bao gói thuốc BVTV được trình bày trong bảng 2.

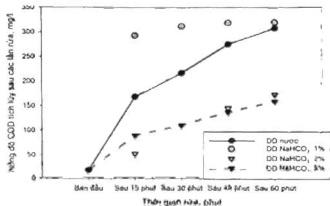
**Bảng 2. Khả năng thu hồi hóa chất BVTV từ bao bì bằng dung môi**

TT	Dung dịch	pH	COD sau rửa (mg/l)			
			15 phút	30 phút	45 phút	60 phút
CT1	Đối chứng	7,5	166,67 ± 1,89	216,00 ± 3,27	274,67 ± 4,99	308,00 ± 5,66
	$NaHCO_3$ 1%	8,09	293,33 ± 1,89	312,00 ± 3,27	318,67 ± 1,89	320,00 ± 3,27
	$NaHCO_3$ 2%	8,92	49,33 ± 1,89	108,00 ± 0	142,67 ± 1,89	170,67 ± 1,89
	$NaHCO_3$ 5%	9,75	86,67 ± 1,89	108,00 ± 3,27	134,67 ± 4,99	157,33 ± 4,99
CT2	Đối chứng	7,5	185,33 ± 1,89	254,67 ± 3,77	320,00 ± 3,27	369,33 ± 1,89
	$CH_3COOH$ 0,5%	3,95	160,00 ± 3,27	313,33 ± 3,77	444,00 ± 3,27	490,67 ± 4,99
	$CH_3COOH$ 1%	3,73	118,67 ± 1,89	230,67 ± 3,77	324,00 ± 6,53	360,00 ± 8,64
	$CH_3COOH$ 2%	3,34	78,67 ± 1,89	137,33 ± 3,77	200,00 ± 5,66	233,33 ± 6,80
CT3	Đối chứng	7,52	221,33 ± 3,37	325,33 ± 3,77	418,67 ± 7,54	453,33 ± 9,43
	Tẩy rửa 0,05%	7,21	274,67 ± 3,37	437,33 ± 7,54	482,67 ± 9,98	498,67 ± 9,43
	Tẩy rửa 0,15%	7,07	557,33 ± 7,54	1.098,67 ± 7,54	1.168,00 ± 6,53	1.233,33 ± 6,80
	Tẩy rửa 0,25%	6,82	506,67 ± 7,54	629,33 ± 3,77	698,67 ± 7,54	702,67 ± 4,99

Kết quả cho thấy có sự khác biệt đáng kể về hiệu quả thu hồi giữa các công thức thí nghiệm với

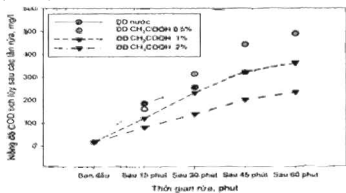
đối chứng nhưng hiệu quả thu hồi ở tất cả các công thức đều tăng lên theo thời gian. Sau 15 phút tiếp

xúc, hóa chất BVTV bị đẩy kha nhanh ra khỏi bao bì sau đó chậm lại ở các thời điểm lấy mẫu tiếp theo khi sử dụng dung môi là nước.



Hình 2. Nồng độ COD tích lũy trong dung dịch sau các lần rửa

Tương tự như với đối chứng, dung dịch NaHCO<sub>3</sub> 1% cho giá trị tối ưu khi nồng độ COD là 293,33 mg/l khi so sánh với nồng độ COD ban đầu (của nước máy) là 16 mg/l. Ở các khoảng thời gian tiếp theo, nồng độ COD trong dung dịch hầu như tăng lên không đáng kể. Quá trình thu hồi ổn định trong khoảng 320 mg/l. Tuy nhiên, khi nồng độ NaHCO<sub>3</sub> tăng lên, hiệu quả thu hồi chất hữu cơ giảm đáng kể thậm chí thấp hơn so với mẫu đối chứng (Hình 2).

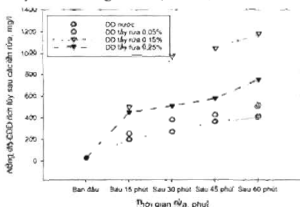


Hình 3. Nồng độ COD tích lũy trong dung dịch sau các lần rửa

Trong khi đó, khi sử dụng CH<sub>3</sub>COOH làm dung môi chuyển pha hóa chất BVTV, nồng độ hóa chất tăng lên trong dung dịch theo thời gian thể hiện thông qua giá trị COD. ở các công thức 1-2% của CH<sub>3</sub>COOH giá trị COD tăng lên trong dung môi không cao hơn so với đối chứng. Chỉ có CH<sub>3</sub>COOH 0,5% giúp tăng giá trị COD lên 313 mg/l bắt đầu cao hơn đối chứng sau 30 phút. Ở cả 3 công thức thí nghiệm, hiệu quả rửa hóa chất chưa thấy có xu hướng tăng chậm lại theo thời gian trong khoảng thời gian dưới 60 phút đã nghiên cứu (Hình 3). Như

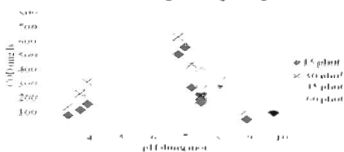
vậy, với dung dịch sử dụng là NaHCO<sub>3</sub> và CH<sub>3</sub>COOH, khi nồng độ của dung dịch tăng lên, khả năng rửa hóa chất BVTV giảm xuống.

Ngược lại, khi sử dụng chất tẩy rửa, nồng độ dung môi tỷ lệ thuận với hiệu quả rửa. Nồng độ hóa chất theo thời gian tăng nhanh hơn ở các công thức có nồng độ chất tẩy rửa cao, tất cả các công thức thí nghiệm sử dụng dung môi đều có giá trị cao hơn so với đối chứng. Giá trị COD đạt khoảng trên 500 mg/l khi nồng độ chất tẩy rửa trên 0,15% sau 15 phút, đạt giá trị cao trên 1.000 mg/l sau 30 phút ở các công thức này sau đó tăng chậm (Hình 4).



Hình 4. Nồng độ COD tích lũy trong dung dịch sau các lần rửa, mg/l

Mối quan hệ giữa nồng độ và dung môi xử lý có thể là do ảnh hưởng của pH trong dung dịch. Cụ thể, dung dịch NaHCO<sub>3</sub> có tính kiềm, khi nồng độ tăng lần lượt là 1%, 2% và 5% thì giá trị pH tăng tương ứng là 8,09; 8,92 và 9,75; dung dịch CH<sub>3</sub>COOH có pH tương ứng với 3 nồng độ thí nghiệm là 3,95; 3,73 và 3,34; dung môi tẩy rửa có pH trung tính. Hình 5 thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ hóa chất thu hồi với pH dung môi cho thấy khoảng pH thích hợp để rửa hóa chất BVTV nằm trong khoảng trung tính.



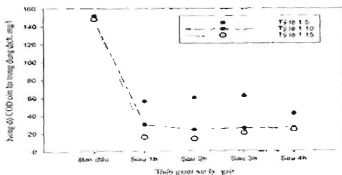
Hình 5. Tương quan giữa lượng hóa chất giải phóng và pH dung môi

Như vậy, dung môi NaHCO<sub>3</sub> 1% cho hiệu quả thu hồi tốt nhất sau thời gian rửa là 15 phút; dung môi chất tẩy rửa 0,15% cho hiệu quả thu hồi hóa chất BVTV tốt nhất sau thời gian rửa là 30 phút; dung môi

axit acetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,5% cho hiệu quả thu hồi tốt nhất sau thời gian rửa là 45 phút. Theo đó, thứ tự hiệu quả thu hồi (khả năng triệt để, thời gian thu hồi) được sắp xếp theo thứ tự giảm dần:  $\text{NaHCO}_3 >$  Dung môi tẩy rửa  $>$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

3.2. Hiệu quả xử lý tồn lưu hóa chất bảo vệ thực vật

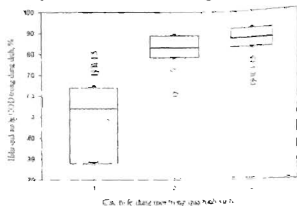
Dung dịch sau quá trình thu hồi hóa chất BVTV từ các vỏ bao bì được xử lý bằng biện pháp quang fenton. Yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý quang fenton khi cường độ ánh sáng và nồng độ ban đầu không đổi là tỷ lệ và nồng độ của hai hóa chất ban đầu là  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Nồng độ hóa chất BVTV trong dung dịch giảm mạnh ở tất cả các công thức thí nghiệm sau 1 giờ tiếp xúc, có sự khác biệt đáng kể giữa công thức có tỷ lệ 1:5 (giá trị COD giảm từ 150 xuống còn 54,7 mg/l) so với hai công thức còn lại (từ 150 mg/l giảm xuống còn 16,7-28,0 mg/l). Trong các thời điểm lấy mẫu tiếp theo, không có sự khác biệt đáng kể về nồng độ hóa chất còn lại (tính theo COD) giữa công thức có tỷ lệ hóa chất  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  là 1:10 và 1:15 (Hình 6). Ở dải nồng độ thí nghiệm từ 1:5 đến 1:15, nồng độ hóa chất BVTV sau xử lý không ổn định theo thời gian tuy nhiên mức độ biến động không lớn, nhìn chung, tốc độ xử lý đạt ở mức cao ngay trong thời gian đầu tiếp xúc.



Hình 6. Hư cơ còn lại sau xử lý bằng phương pháp quang fenton (n=3)

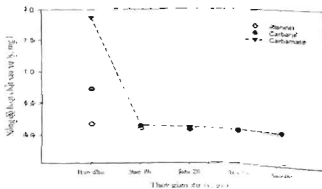
Kết quả xử lý (đánh giá thông qua giá trị COD) cho thấy quá trình quang fenton cho hiệu quả xử lý cao đối với cả 3 tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  là 1:5; 1:10 và 1:15 khi hiệu quả xử lý trong ứng lần lượt là 74,3% đến 82,5% 84,3% sau 4 giờ xử lý. Xu hướng chung đối với quá trình này là hiệu quả xử lý tăng khi giảm tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (tăng thể tích dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Hiện tượng hiệu quả xử lý hóa chất BVTV giảm khi tăng hàm lượng  $\text{Fe}^{2+}$  trong dung dịch (tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  lớn) có thể được giải thích là do trong phản ứng fenton, phản ứng giữa  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  tạo ra gốc  $\cdot\text{OH}$  là chất o-

xy hóa đóng vai trò chính trong phản ứng fenton (Özdemir *et al.*, 2011). (Li *et al.*, 2010). Tuy nhiên, những nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng việc bổ sung hàm lượng  $\text{Fe}^{2+}$  qua nhiều sẽ dẫn đến hiện tượng các  $\text{Fe}^{2+}$  dư này sẽ tham gia phản ứng với gốc  $\cdot\text{OH}$  để tạo thành  $\text{Fe}^{3+}$  và làm giảm hiệu quả xử lý do giảm số lượng gốc  $\cdot\text{OH}$ . Việc xác định được điều kiện tối ưu để hình thành và duy trì được gốc  $\cdot\text{OH}$  là yếu tố cơ bản của quá trình fenton nói chung.



Hình 7. So sánh hiệu quả xử lý quang fenton của 3 tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  đối với hóa chất BVTV

Do nồng độ chất hữu cơ còn lại cao ở công thức 1:5 nên hiệu quả xử lý chỉ đạt khoảng 54% thấp hơn nhiều so với hai công thức còn lại với giá trị trung bình đạt khoảng 83-87%. Đồng thời ở tỷ lệ thấp của  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , mức độ ổn định của hiệu quả xử lý cũng thấp hơn đáng kể với khoảng biến động lớn (dao động trong khoảng 28-64%) so với khoảng 78-89% và 83-92% lần lượt ở hai công thức còn lại (Hình 7). Như vậy trong các công thức xem xét khi tăng tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , với xúc tác UV, hiệu quả xử lý tăng đáng kể ở các thời điểm đầu 1-2 giờ tiếp xúc tuy nhiên đến tỷ lệ 1:10, mức độ gia tăng hiệu quả không tương xứng với mức độ tăng hóa chất.



Hình 8. Hiệu quả xử lý theo các hoạt chất

Bên cạnh thông số COD, nghiên cứu đã đánh giá hiệu quả xử lý của quá trình fenton thông qua sự biến đổi nồng độ của 3 hoạt chất có trong dung dịch

sau xử lý (Hình 8). Kết quả phân tích cho thấy xu hướng diễn biến nồng độ của 3 hoạt chất này tương tự như diễn biến của nồng độ COD khi hiệu quả xử lý chủ yếu diễn ra ở giờ đầu tiên. Hiệu quả xử lý của các giờ tiếp theo (từ 2 đến 4 giờ) không có nhiều thay đổi.

Có thể đánh giá hiệu quả đạt được của hệ quang fenton ứng dụng trong xử lý hóa chất BVTV thu hồi từ vỏ bao bì sau sử dụng là tương đối cao, 83-87%. Tuy nhiên, bên cạnh những ưu điểm xử lý nhanh và triệt để thì hạn chế của phương pháp xử lý này là dung dịch sau xử lý có giá trị pH tương đối thấp (pH=3) cần phải có quá trình trung hòa và một số hóa chất sử dụng trong quá trình xử lý như  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (khoảng 28 mg/l) có thể ảnh hưởng đến môi trường nếu được thải bỏ mà không qua quá trình xử lý bổ sung. Trung hòa pH của dung dịch có thể dẫn đến quá trình chuyển hóa  $Fe^{2+}$  thành  $Fe^{3+}$  và được loại bỏ sau quá trình kết tủa tạo bông. Tuy nhiên, quá trình xử lý bổ sung này có thể làm gia tăng thêm chi phí xử lý nên phương pháp xử lý này phù hợp hơn đối với các hóa chất BVTV khó phân hủy (POP) mà yêu cầu chi phí cao trong quá trình xử lý ví dụ như DDT hay Lindan.

#### 4. KẾT LUẬN

Quá trình tách tồn dư BVTV với thành phần chủ yếu là các nhóm thuốc hóa học trừ nấm bệnh, sâu hại và cỏ dại đạt hiệu quả cao hơn với các dung môi  $NaHCO_3$ ,  $CH_3COOH$  và chất tẩy rửa so với nước sạch.  $NaHCO_3$  là dung dịch có hiệu quả cao trong quá trình thu hồi tồn dư hóa chất BVTV trong vỏ bao bì khi giá trị hàm lượng chất hữu cơ thể hiện thông qua thông số COD thu được vào khoảng 300 mg/l và tốc độ quá trình thu hồi diễn ra đạt giá trị bão hòa sau 15 phút tiếp xúc. Hiệu quả thu hồi cao ở pH trung tính, chế độ xáo trộn hoàn toàn nhờ bơm tuần hoàn và sức khuấy đối với hỗn hợp các loại bao bì được thu hồi. Quá trình quang fenton cho thấy có hiệu quả cao khi xử lý hóa chất BVTV. Khi tăng tỷ lệ  $Fe^{2+}/H_2O_2$  từ 1:5 đến 1:15 hiệu quả xử lý hóa chất bảo vệ thực vật bằng biện pháp quang Fenton tăng lên từ khoảng 64% đến 92%, trong đó hiệu quả kỹ thuật và kinh tế cao nhất ở tỷ lệ 1:10. Một số hạn chế của phương pháp như dung dịch sau xử lý có pH thấp và chứa Fe yêu cầu biện pháp xử lý bổ sung và làm tăng chi phí. Do vậy, quá trình quang fenton thích hợp hơn khi xử lý các hóa chất BVTV khó phân hủy.

#### LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả cảm ơn Học viện Nông nghiệp Việt Nam đã tài trợ một phần kinh phí từ đề tài nghiên cứu cấp Học viện (MS: T2019-04-17).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bauer, Rupert, Hubert Falzmann (1997). The photo-Fenton oxidation—a cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on chemical intermediates* 23: 341-54.
2. Bauntz, Ivonete Rossi, Raquel F Pupo Nogueira (2007). Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 187: 33-39.
3. Đoàn Song Quảng, Đỗ Ngọc Khuê, Đào Duy Hưng, Đinh Ngọc Tấn (2015). Nghiên cứu đặc điểm phản ứng phân hủy 2, 4-dinitrotoluen, nitro glycerin trong môi trường nước bằng tác nhân fenton. *Vietnam Journal of Chemistry*, 53: 348-51.
4. Faust, Bruce C, Jürg Hoigné (1990). Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24: 79-89.
5. Kim, Soo-Myung, Alfons Vogelpohl (1998). Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 21: 187-91.
6. Klinhom, P., A. Halee and S. Methawiwat (2008). The effectiveness of household chemicals in residue removal of methomyl and carbaryl pesticides on chinese kale. *Kasesart J. (Nat. J.)* 42: 136-143.
7. Li, Ji-Tai, Ya-Li Song (2010). Degradation of AR 97 aqueous solution by combination of ultrasound and Fenton reagent. *Environmental progress & sustainable energy*, 29: 101-06.
8. McGinnis, B Dietrick, V Dean Adams, E Joe Middlebrooks (2000). Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems. *Water Research*, 34: 2346-54.
9. Özdemir, Celalettin, Muhammed K Öden, Serkan Şahinkaya, Donyarun Güçlü (2011). The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127. *Coloration Technology*, 127: 268-73.

10. Patarasiriwong, Vanvimol, Panomporn Wongpan, Roongnapa Korpraditskul, Tanyaporn Kerdnoi, Aran Ngampongsai, C Boonthai Iwai (2012). Pesticide distribution in pesticide packaging waste chain of Thailand. In *International conference on chemical, environmental science and engineering*. 28-29.
11. Ruppert, G, R Bauer, G Heisler (1993). The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 73: 75-78.
12. Sở Tài nguyên và Môi trường Nghệ An (2016). Điều tra hiện trạng thu gom, xử lý bao bì thuốc bảo vệ thực vật trong sản xuất nông nghiệp và đề xuất biện pháp quản lý. *Báo cáo tổng kết đề án*.
13. Yunfu Sun, Joseph J Pignatello (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by  $Fe^{2+}$ /hydrogen peroxide/UV. *Environmental science & technology*. 27: 304-10.

## STUDY ON SELECTION OF SOLUTIONS FOR EXTRACTION AND REMOVAL OF PESTICIDE RESIDUE FROM PACKAGINGS BY PHOTO-FENTON AT LAB SCALE

Nguyen Ngoc Tu<sup>1</sup>, Nguyen Thi Thu Ha<sup>1</sup>, Vo Huu Cong<sup>1</sup>, Trinh Quang Huy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Environmental Department, Faculty of Environment, Viet Nam National University of Agriculture*

Email: nguyenngoctu@vnuia.edu.vn

### Summary

This study aims to extract pesticide residues from field waste bags using baking soda, acetic acid and cleaning solvents and remove them with photo-Fenton technology at laboratory scale. The extraction process was conducted with fungicide, pesticides and weed killer using detergent solvents, CH<sub>3</sub>COOH and NaHCO<sub>3</sub>. Results show that NaHCO<sub>3</sub> (1%) solution shows the best extraction performance obtained high rate of COD (ca. 300 mg/L) after 15 minutes of exposure followed by CH<sub>3</sub>COOH and cleaning solvent. This process could be enhanced by circulation and aeration pump. The removal efficiency increased from 64% to 92% for non-biodegradable organics when increasing the ratio of  $Fe^{2+}/H_2O_2$  from 1:5 to 1:15. This study shows a potential for pesticides treatment from field waste bags by photo-Fenton reactions to reduce negative impacts on environment and ecosystem.

**Keywords:** Pesticide residue, photo-Fenton, pesticide removal.

Người phân biện: PGS.TS. Phạm Quang Hà

Ngày nhận bài: 20/8/2019

Ngày thông qua phân biện: 20/9/2019

Ngày duyệt đăng: 27/9/2019