

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG KHỬ ĐỘC CHO NƯỚC THẢI BỊ NHIỄM THUỐC NỔ TNT BẰNG CÂY THỦY TRÚC (*CYPERUS ALTERNIFOLIUS* LINN)

ĐỖ NGỌC KHUÊ, PHẠM KIẾN CƯỜNG, ĐỖ BÌNH MINH, TÔ VĂN THIỆP

1. MỞ ĐẦU

Sử dụng thực vật để làm sạch và phục hồi (phytoremediation) các vùng đất, nước bị ô nhiễm các hoá chất độc hại là giải pháp công nghệ mới đang được chú ý nghiên cứu, phát triển ở nhiều nước trên thế giới [1- 4]. Đặc biệt người ta đã phát hiện được số loại thực vật gốc Âu - Mỹ như cây dương lai (*Populus simonii*), cây *Saponaria officinalis* và một loại cây vùng đầm lầy ở Mỹ là *Myriophyllum aquaticum* có khả năng hấp thụ và chuyển hoá thuốc nổ TNT từ nước [4 - 7]. Tuy nhiên chưa có công bố nào đề cập đến quy trình công nghệ cụ thể sử dụng các loại thực vật kể trên để xử lý nước thải bị nhiễm TNT. Ở nước ta trong thời gian gần đây đã có một số tác giả nghiên cứu thử nghiệm khả năng sử dụng một số loại thực vật ưa nước để làm sạch nước thải có chứa các kim loại nặng và các nguyên tố có khả năng gây ô nhiễm phú dưỡng như N, P, PO₄ [8- 10]. Tuy nhiên hầu như chưa có công bố nào đề cập đến khả năng sử dụng thực vật để làm sạch nước thải bị nhiễm các chất hữu cơ, đặc biệt là các hoá chất độc hại có tính nổ như TNT, Nitroglycerin (NG), v.v... [3, 11].

* Các kết quả thử nghiệm của chúng tôi trong thời gian qua cho thấy một số loại thực vật ưa nước phổ biến ở nước ta đặc biệt là các loại bèo (bèo cái *Pistia stratiotes*, bèo lục bình *Eichhornia crassipes*, bèo hoa dâu *Azolla caroliniana* đều không có khả năng sử dụng làm tác nhân khử độc cho nước thải bị nhiễm thuốc nổ, thuốc phóng do chúng thường bị lụi và chết rất nhanh khi nguồn nước bị nhiễm các hoá chất độc hại đó. Khả năng làm sạch nước bị nhiễm TNT và một số hoá chất có tính nổ khác chỉ được phát hiện đối với một số loài thực vật ưa nước như một số loại cỏ thường mọc ở vùng đầm lầy (cỏ lác, cỏ lẩn...) và đặc biệt là cây họ cói (*Cyperaceae*) trong đó có cây thủy trúc *Cyperus alternifolius* Linn.

Trong bài báo này chúng tôi sẽ giới thiệu kết quả sử dụng phương pháp sắc kí lỏng cao áp (HPLC) và sắc kí khối phổ (GC- MS) để nghiên cứu khả năng khử độc cho nước bị nhiễm TNT của cây thủy trúc nhằm mục đích tạo cơ sở khoa học để đề xuất giải pháp công nghệ sinh học (CNSH) giá thành thấp có thể ứng dụng để xử lý nguồn nước thải công nghiệp, quốc phòng bị nhiễm các hoá chất có tính nổ.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Thiết bị nghiên cứu

Để nghiên cứu đã sử dụng thiết bị sắc kí lỏng cao áp Model HP 1100 (Mỹ) với detector chuỗi (DAD); thiết bị sắc kí khối phổ Model GC 6890/ MSD 5972 N (Mỹ); thiết bị nghiên cứu mẫu thực vật chuyên dụng của hãng Philip; cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,4$ mg, của hãng Tolido (Thụy Sĩ) và máy đo pH của hãng Hanna (Singapo).

2. Hoá chất

Để chiết tách chất ô nhiễm từ mẫu đất, thực vật và để phân tích HPLC, GC- MS đã sử dụng một số loại dung môi có độ sạch sắc kí như hexan, axetonitryl, etanol, methanol và nước cất 2 lần.

3. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là loại cây thủy trúc có mức phát triển trung bình, chưa ra hoa, với lượng sinh khối tính bằng gam nằm trong khoảng từ 70 đến 550 g. Cây thủy trúc được lấy từ nguồn là các nhà trồng vườn, cây cảnh ở khu vực Hà Tây.

Mẫu nước thải nhiễm TNT được lấy trực tiếp từ 1 cơ sở sản xuất vật liệu nổ thuộc Tổng cục công nghệ Quốc phòng.

4. Phương pháp nghiên cứu

a. Phương pháp chuẩn bị thí nghiệm

Bê thí nghiệm là các vại sành hình trụ có đường kính trung bình là 22 cm, chiều cao trung bình là 22 cm. Có 3 loại bê thí nghiệm được chuẩn bị:

Bê không chứa đất và cây (bê 1).

Bê có chứa 4 kg đất (bê 2).

Bê chứa 4 kg đất phù sa có trồng thủy trúc với lượng sinh khối trung bình (P) (tính cả phần rễ, gốc, thân, lá) từ 70 đến 515 g (bê 3).

Sau khi chuẩn bị xong cho vào mỗi bê thử nghiệm 1 lượng nước thải nhiễm TNT là 2 lít có nồng độ TNT ban đầu đã được xác định.

Tiếp đó định kì lấy mẫu nước hoặc đất trong các bê trên để xác định hàm lượng TNT bằng phương pháp HPLC.

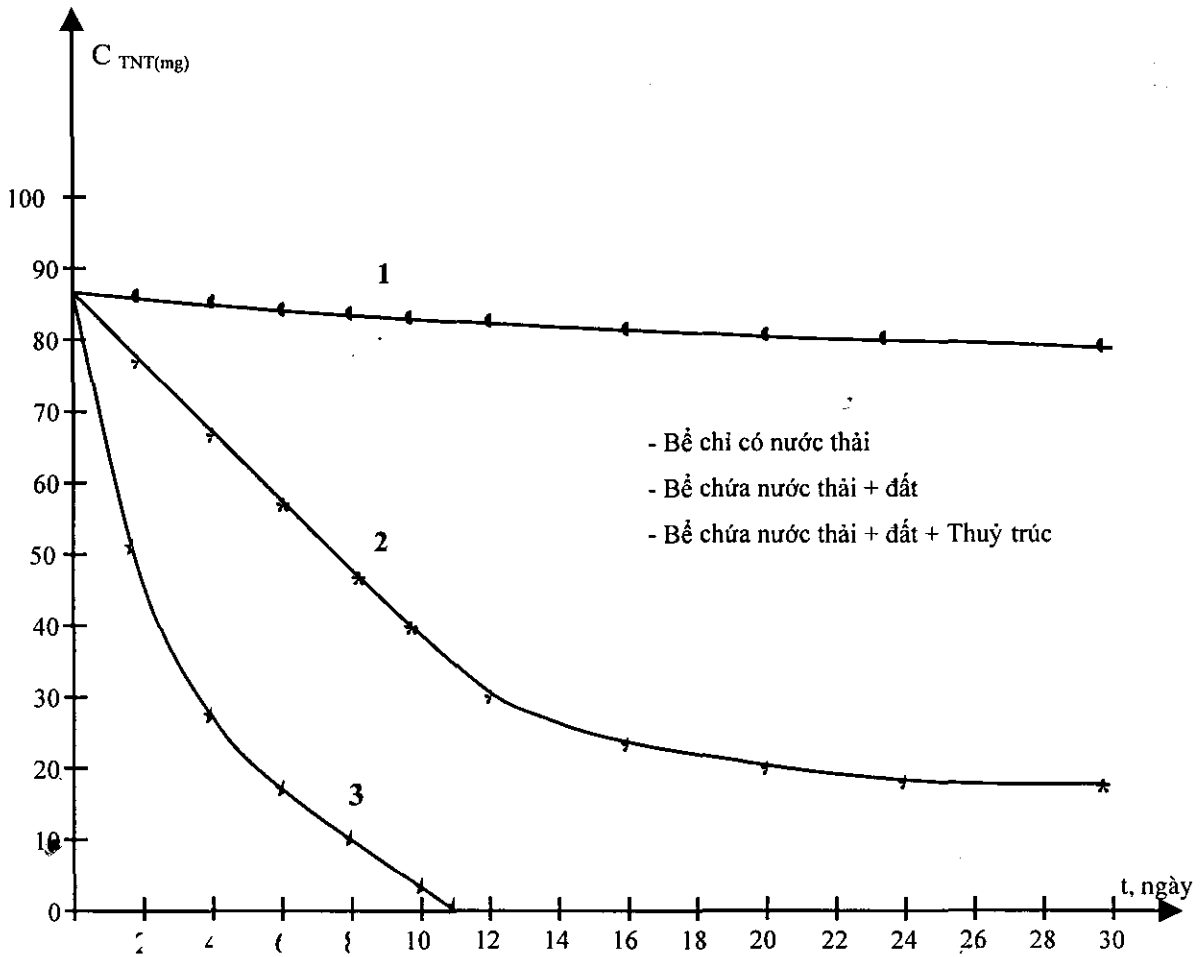
b. Phương pháp xác định TNT

Hàm lượng TNT trong mẫu đất, nước được xác định bằng phương pháp HPLC theo quy trình đã nêu trong tài liệu [12].

Các sản phẩm chuyển hoá của TNT trong mẫu thủy trúc (rễ, củ, thân, lá) được xác định bằng phương pháp GC/MS theo quy trình sau: nhỏ cả khóm thủy trúc đã sử dụng để xử lí nước thải nhiễm TNT và khóm thủy trúc đối chứng (trồng trên đất không nhiễm TNT); rửa sạch toàn bộ các phần của cây, phơi khô tự nhiên rồi tách riêng phần: rễ, củ, thân, lá; băm nhỏ các phần này rồi đem sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Sử dụng máy nghiền chuyên dụng nghiền nhỏ mẫu. Để phân tích cần lấy lượng mẫu khoảng 10 g sau đó chiết soxhlet với dung môi là axetonitryl trong thời gian 1 giờ. Dung môi chiết được định mức tới 50ml bằng axetonitryl rồi đưa đi phân tích GC/MS. Điều kiện phân tích GC/MS đã nêu trong tài liệu [12].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên hình 1 dẫn kết quả nghiên cứu sự biến đổi theo thời gian của hàm lượng TNT trong các mẫu nước thải chứa trong các bê thử nghiệm khác nhau. Đường 1 ứng với sự biến đổi TNT trong bê 1 (chứa 2 lít nước thải và tổng hàm lượng TNT ban đầu là 87,3 mg); đường 2 ứng với bê 2 (chứa 4 kg đất và 2 lít nước thải với tổng hàm lượng TNT ban đầu là 87,3 mg); đường 3 ứng với bê 3 (chứa 4 kg đất có trồng thủy trúc với P = 512,07 g và 2 lít nước thải với tổng hàm lượng TNT ban đầu là 87,3 mg).



Hình 1. Sự biến đổi theo thời gian hàm lượng TNT trong các mẫu xử lý ở điều kiện khác nhau

Từ hình 1 ta nhận thấy trong điều kiện không có đất và thủy trúc (đường 1) hàm lượng TNT hầu như không thấy đổi sau thời gian thử nghiệm là 30 ngày. Sự suy giảm đáng kể hàm lượng TNT theo thời gian chỉ nhận thấy đối với nước thải của bể có chứa đất (đường 2) hoặc bể vừa chứa đất vừa có trồng thủy trúc (đường 3). Sau 14 ngày thử nghiệm hàm lượng TNT trong bể 2 giảm gần 4 lần (chỉ còn 23,6mg so với hàm lượng ban đầu là 87,3 mg). Đặc biệt là trong bể có trồng thủy trúc (bể 3) chỉ sau 11 ngày hàm lượng TNT trong nước thải chỉ còn lại là 0,27 mg, tức là đã đạt tiêu chuẩn môi trường về chỉ tiêu TNT trong nước thải (<0,5 mg/l) [11].

Tuy nhiên kết quả phân tích các mẫu nước và đất lấy từ bể 2 và 3 cho thấy sau 30 ngày thử nghiệm trong nước của bể 2 vẫn còn lại 3,9 mg TNT, trong đất còn lại là 14,03 mg. Như vậy tổng hàm lượng TNT vẫn còn lại trong bể 2 là 17,93 mg. Trong khi đó tổng hàm lượng TNT còn lại trong cả đất và nước bể 3 chỉ là 1,6mg (trong đó 1,33 mg TNT tìm được trong đất). Điều này cho thấy sự có mặt của cây thủy trúc trong bể thử nghiệm đã có tác dụng làm giảm đáng kể hàm lượng TNT trong nước thải.

Sự giảm TNT trong nước thải bể 2 theo thời gian nhanh hơn so với bể 1 có thể giải thích trên cơ sở các tác động của vi sinh vật (VSV). Bằng việc thêm 4 kg đất vào bể 2 ta đã bổ sung và

tạo điều kiện phát triển thêm các VSV kỵ khí và các chủng VSV khác có khả năng phân huỷ TNT nhanh hơn các VSV hiếu khí vốn có trong nước thải [11].

Sự giảm nhanh hàm lượng TNT trong nước thải bể 3 so với bể 2 và bể 1 có thể liên hệ với sự tham gia trực tiếp của cây thủy trúc vào quá trình hấp thụ TNT từ nước thải.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của 1 số yếu tố như sinh khối thủy trúc, hàm lượng ban đầu của TNT,... tới hiệu suất khử TNT của thủy trúc (bảng 1) đã chứng tỏ tính hợp lí của nhận định trên.

Từ kết quả thử nghiệm ghi trong bảng 1 ta nhận thấy sinh khối cây, nồng độ ban đầu của TNT có ảnh hưởng đáng kể tới thời gian khử độc cho nước thải bằng thủy trúc.

Bảng 1. Ảnh hưởng của một số yếu tố tới thời gian khử TNT trong nước thải bằng thủy trúc

Kí hiệu mẫu	Sinh khối thủy trúc (g)	Sự biến đổi TNT (mg) theo thời gian					Tốc độ trung bình khử TNT, mg(TNT)/g(TT)/ngày
		0 ngày	5 ngày	8 ngày	12 ngày	15 ngày	
N1	511,89	150,9	26,4	6,24	1,87	0,24	0,0196
N2	269,25	75,5	25,6	16,68	3,60	0,32	0,0189
N3	286,90	44,0	20,02	0,40	-	-	0,0189

Sinh khối của cây càng lớn hay nồng độ TNT ban đầu càng nhỏ thì thời gian cần thiết để khử hết TNT trong nước càng ngắn và ngược lại. Tốc độ trung bình khử TNT (tính theo sinh khối thủy trúc) đối với cả 3 mẫu N1, N2, N3 về cơ bản là tương đồng (xấp xỉ 0,02 mg(TNT)/g(TT)/ngày). Đây là minh chứng cho thấy sự khử TNT trong nước thải có liên quan trực tiếp với sự tham gia của tác nhân sinh học là cây thủy trúc. Nguyên nhân sự giảm nồng độ TNT trong nước thải có trồng thủy trúc là do loại cây này có khả năng trực tiếp hấp thụ và chuyển hóa TNT và cơ chế tác động của thủy trúc về cơ bản tương đồng với cơ chế hấp thụ TNT từ nước của thực vật thủy sinh *Myriophyllum aquaticum* [7]. Các phân tích động học cho thấy trong hệ thống sinh học thủy trúc- TNT sự chuyển hoá TNT cũng tuân theo phương trình tổng hợp đã được thiết lập cho hệ *Myriophyllum aquaticum*- TNT [7].

Phương trình này có dạng:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K^{obs} t + b$$

ở đây: C_0 - hàm lượng ban đầu của TNT trong hệ, mg; C - hàm lượng TNT (mg) ở thời điểm t (ngày); b - tham số của phương trình; K^{obs} - hệ số tốc độ chuyển hoá của hệ sinh học: thủy trúc-TNT.

Hệ số này được xác định theo biểu thức $K^{obs} = \frac{k^{obs}}{P}$ (ở đây k^{obs} là hệ số tốc độ quá trình

chuyển hoá không sinh học của TNT được xác định theo đồ thị phụ thuộc $\ln \frac{C}{C_0} - t$)

P - sinh khối thủy trúc, g.

Kết quả xác định K^{obs} cho thấy đối với hệ thủy trúc- TNT hệ số này có giá trị tương ứng

$$K^{obs} = (1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \cdot g^{-1}(\text{ngày})^{-1}.$$

Như vậy kết quả phân tích động học chuyển hóa TNT trong hệ nghiên cứu đã một lần nữa chứng minh cho tính thuyết phục của giả thuyết về khả năng thủy trúc tham gia trực tiếp vào quá trình khử độc cho nước bị nhiễm TNT.

Để làm rõ thêm về khả năng hấp thụ TNT trực tiếp từ nước bằng cây thủy trúc đã sử dụng phương pháp GC/MS để phân tích thành phần hoá học của các bộ phận khác nhau của cây thủy trúc đã sử dụng để loại bỏ TNT trong nước thải và cây thủy trúc đối chứng. Kết quả phân tích GC/MS cho thấy đã có một số sự biến đổi rõ ràng về thành phần hoá học của rễ, thân thủy trúc sau khi sử dụng để khử TNT.

Trong thành phần của mẫu thân lá thủy trúc chỉ phát hiện được các hợp chất chính là 2-propenoic acid; 3-(2-hydroxyphen); Bicyclo [3.1.1] heptane, 2,4,6- trime; 2-Rentadecanone; 6,10,14- trimethyl; Rentanoic acid, q-decenyl ester; phytol; vitamin E; Hexadecanoic acid, 2-hydroxyl; campesterol; Stigmasterol; gamma- sitosterol. Trong khi đó trong thành phần mẫu thân, lá thủy trúc đã sử dụng để hấp thụ TNT đã phát hiện thêm một số hợp chất mới trong đó có nhiều axit hữu cơ như: 2- propenoic acid, 3-(2-hydroxyphen); n- Hexadecanoic acid; Hexadecanoic acid, ethyl ester; 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z); 9,12,15-Octadecatrienoic acid met; Linoleic acid ethyl ester.

Tương tự như vậy, trong thành phần mẫu rễ và củ của thủy trúc đối chứng chỉ phát hiện được các hợp chất chính như: Cyclotrisiloxan, hexamethyl; Isopropyl linoleate; Bis (2-ethylhexyl) phthalate; Squalene. Trong khi đó, trong thành phần mẫu rễ và củ của cây thủy trúc đã sử dụng để xử lí TNT ngoài các chất trên đã phát hiện thêm nhiều chất mới như: vitamin E, Cyclotetradecane; Campesterol; Stigmasterol; Gamma- sitosterol.

Nguyên nhân sự xuất hiện thêm nhiều chất mới trong thành phần cây thủy trúc đã sử dụng để xử lí TNT có thể liên hệ với kết quả của quá trình hấp thụ và chuyển hoá TNT bằng cây thủy trúc. Cơ chế hình thành các chất mới này là vấn đề rất phức tạp đòi hỏi phải có các nghiên cứu bổ sung. Tuy nhiên điều có ý nghĩa thực tiễn đã được khẳng định từ kết quả phân tích sắc kí đó là đã không xảy ra hiện tượng tích lũy các chất độc hại như TNT hoặc các dẫn xuất nitro của nó trong cây (điều thường xảy ra với đối tượng chất ô nhiễm là kim loại nặng) mặc dù đã sử dụng dài ngày để xử lí nước nhiễm TNT. Trong các bộ phận của thủy trúc chủ yếu chỉ phát hiện được các axit hoặc rượu hữu cơ có tính độc thấp hơn so với TNT hoặc các dẫn xuất nitro của nó.

IV. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu đã trình bày ở trên có thể rút ra 1 số kết luận sau:

Thủy trúc có khả năng hấp thụ trực tiếp TNT từ môi trường nước và chuyển hoá thành các chất ít độc hại hơn với môi trường. Quy luật tác động tới TNT trong môi trường nước của thủy trúc về cơ bản phù hợp với quy luật tác động của một số loại thực vật thủy sinh khác đã được các tác giả nước ngoài nghiên cứu.

Tốc độ khử TNT trong nước thải phụ thuộc vào sinh khối của thủy trúc. Sinh khối càng lớn thì thời gian khử độc càng ngắn. Chính vì vậy tạo lượng sinh khối thủy trúc lớn là việc làm cần lưu tâm đặc biệt khi triển khai quy trình xử lí nước thải bị nhiễm TNT có sử dụng loại cây này.

Việc thủy trúc không tích lũy TNT hoặc các dẫn xuất nitro có độc tính cao của nó trong quá trình xử lí là minh chứng cho thấy đây là loại cây có triển vọng sử dụng hiệu quả cho mục đích xử lí khử độc cho nước bị nhiễm thuốc nổ ở các cơ sở gia công sản xuất vật liệu nổ

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu Khoa học cơ bản trong khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Sơn Dương, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Thị Tâm Thu – Phytoremediation - giải pháp công nghệ mới để xử lý cải tạo và phục hồi các vùng đất, nước bị ô nhiễm, Tuyển tập báo cáo Hội nghị môi trường toàn quốc 4 (2005) 1033-1046.
2. Trần Hải Linh, Dương Đức Tiến, Nguyễn Minh Giảng - Hấp thu các chất gây ô nhiễm môi trường nước bằng thực vật- hướng phát triển của công nghệ sinh học trong việc xử lý nước thải, Tuyển tập báo cáo Hội nghị môi trường toàn quốc, Hà Nội, 4/2005, tr. 1186-1188.
3. Đỗ Ngọc Khuê, Tô Ngọc Tú, Phạm Kiên Cường - Hiện trạng công nghệ xử lý tiêu độc cho đất bị nhiễm các tác nhân hoá học độc hại, Tạp chí nghiên cứu KHKT- CNQS 15 (2006) 163-170.
4. S. D. Cunningham, J. R. Shann, D. E. Crowley, and T. N. Anderson - Phytoremediation of contaminated soil and water, Phytoremediation of soil and water contaminate, 1997.
5. Corapcioglu Corapcioglu, M.Yamz *et al* - Phytoremediation and modeling of land contaminated by hydrocarbon Int.In Situ On- site Biozem 6 (8) (2000) 9-14.
6. T. Vaner *et al* - Phytoremediation of selected Explosives, Institute of Organic chemistry and Biochemistry (3) (2003) 259-267.
7. Chuangne Wang *et al* - Role of Hydroxylamine Intermediates in the Phytotransformedia of 2,4,6-trinitrotoluen by *Miriophyllum aquaticum*, Environ. Sci. Technol. 37 (3) (2003) 595-3600.
8. Đào Văn Bảy - Nghiên cứu phân tích hàm lượng N,P trong nước sông Tô Lịch và đề xuất xử lý bằng phương pháp sinh học, Luận án tiến sĩ Hoá học, ĐHSP Hà Nội 1, 2006.
9. Nguyễn Quốc Thành, Đặng Đình Kim, Vũ Đức Lợi, Lê Lan Anh - Hấp thụ kim loại nặng Cr và Ni nước thải mạ điện của cây cải xoong (*Nasturtium officinale*), Tuyển tập báo cáo Hội nghị sinh học toàn quốc, Hà Nội, 2003, tr. 815- 819.
10. Nguyễn Việt Anh và cộng sự - Nghiên cứu xử lý nước thải bằng bãi lọc ngầm trồng cây dòng chảy thẳng đứng áp dụng trong điều kiện Việt Nam, Tuyển tập báo cáo Hội nghị môi trường toàn quốc, Hà Nội, 4/2005, tr. 877- 881.
11. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự - Nghiên cứu công nghệ sinh học xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng và sự ô nhiễm vi sinh vật độc hại, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Nhà nước, Mã số KC.04.10, Bộ KH-CN, 6- 2005.
12. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự - Ứng dụng các phương pháp sắc kí để đánh giá sự tồn lưu trong đất của một số chất ô nhiễm là thành phần thuốc nổ, Tuyển tập báo cáo Hội nghị KH phân tích Hoá Lí Sinh học lần II, Hà Nội, 12-2005, tr. 288-292.

SUMMARY

DETOXIFIED ABILITY FOR WASTE WATER CONTAMINATED WITH TNT
BY USING *CYPERUS ALTERNIFOLIUS LINN.*

This article introduces the result of using HPLC and GC-MS to investigate the neutralized ability for waste water contaminated with TNT by using *Cyperus Alternifolius Linn*. Practical practices show that TNT concentration reduces more significantly in the present of *Cyprus Alternifolius Linn*. The result also demonstrates that TNT detoxified rate depends on the time of process and plants' mass. The transformation of TNT in *Cyperus Alternifolius Linn* – TNT biosystem is the same as *Myriophyllum aquaticum*-TNT biosystem which is determined in former research. Practical and analytical results show that *Cyperus Alternifolius Linn* can absorb and convert TNT to less toxic products with environment. Consequently, *Cyperus Alternifolius Linn* can be used as a useful plant to neutralize waste water in military units.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 22 tháng 5 năm 2006

Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ môi trường.