

## XỬ LÝ DƯ LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT TRỒNG CÂY RAU MUỐNG BẰNG VẬT LIỆU NANO HYDROXYAPATITE KHUYẾT CANXI

NGUYEN THI LAN HUONG<sup>2</sup>, DOAN VAN DAT<sup>1</sup>, MAI BICH DUNG<sup>2</sup>, NGUYEN HOAI THUONG<sup>3</sup>,  
TRAN THI DIEU THUAN<sup>1</sup>, NGUYEN THI NGA<sup>1</sup>, LE MINH THUAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City;

<sup>2</sup> Institute of Biotechnology and Food Technology, Industrial University of Ho Chi Minh City;

<sup>3</sup> Faculty of Electrical Technology, Industrial University of Ho Chi Minh City;

doanvandat@iuh.edu.vn

**Tóm tắt.** Tinh thể hình que có kích thước nano của vật liệu hydroxyapatite khuyết canxi (d-HAp) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa trong dung dịch. Các mẫu được đặc trưng bởi phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM), hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ bột tia X (XRD), huỳnh quang tia X (XRF), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phân tích nguyên tố bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, vật liệu hydroxyapatite khuyết canxi tổng hợp được là đơn pha, các hạt có kích thước nano với chiều rộng trong khoảng 20-30nm và chiều dài trong khoảng 200-250nm. Theo kết quả phân tích bằng phương pháp XRD, hydroxyapatite khuyết canxi tổng hợp được có cấu trúc không gian hệ lục phương thuộc nhóm  $P6_3/m$  (số 176), hằng số mạng  $a=b=9.41\text{Å}$ ,  $c=6.88\text{Å}$ .

Vật liệu hydroxyapatite khuyết canxi được khảo sát khả năng xử lý dư lượng kim loại nặng trong đất trồng cây rau muống bị nhiễm Fe(II), Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) nhân tạo. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu hydroxyapatite khuyết canxi có khả năng xử lý rất tốt dư lượng Fe, Cu: xử lý được 69.7% lượng Cu; 52.2% lượng Fe;

**Từ khóa:** hydroxyapatite khuyết canxi, tinh thể hình que, xử lý kim loại nặng, rau muống

## REDUCTION OF HEAVY METALS RESIDUE IN SOIL FOR PLANTED IPOMOEA AQUATICA USING NANO-SIZED CALCIUM-DEFICIENT HYDROXYAPATITE

**Abstract.** This study is devoted to the synthesis of nano-sized calcium-deficient hydroxyapatite (d-HAp) and the modelling study of its removal efficiency of toxic heavy metals from *Ipomoea aquatica* on the example of Fe(II), Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) in soil. Calcium-deficient hydroxyapatite was obtained by precipitation method from aqueous solution. The powder samples were characterized by TEM, SEM, XRD, and FTIR method. According to the experimental results, it was found that all the hydroxyapatite particles in hydrogel are nano-sized rod-like crystals with a width of 20-30nm and a length of 200-250nm. The phase of synthesized powders was that of hydroxyapatite hexagonal structure, having the space group  $P6_3/m$ , lattice constants  $a = b \sim 9.41\text{Å}$ ,  $c \sim 6.88\text{Å}$ . In the white powder form, the samples have characterized groups for hydroxyapatite such as  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

The nano-sized calcium-deficient hydroxyapatite hydroxyapatite was then tested for the capacity of reducing heavy metals residue in *Ipomoea aquatica*, growing in Fe(II), Cu(II), Ni(II) and Cr(VI)-contaminated cultivated soil. Heavy metals residues in vegetables were determined by AAS method. According to the results, it was found that the synthesized d-HAp has a good removal capacity of Fe, Cu and it might be considered as a promising material for reducing those heavy metals residue in soil for planted *Ipomoea aquatica*.

**Keywords:** calcium-deficient hydroxyapatite, rod-like crystals, reduction of heavy metal ions, *Ipomoea aquatica*.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, thế giới đang rung hồi chuông báo động về thực trạng ô nhiễm môi trường toàn cầu [1,2]. Nằm trong bối cảnh chung của thế giới, môi trường Việt Nam cũng đang xuống cấp cục bộ. Nguyên nhân chính dẫn đến ô nhiễm môi trường là do nguồn nước thải, khí thải của các khu công nghiệp, khu chế xuất, cơ sở xi mạ, khói bụi từ các phương tiện giao thông... Trước khi đưa ra ngoài môi trường, nguồn nước, khí thải này chứa khá nhiều ion kim loại nặng chưa được xử lý triệt để, do vậy đã gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường đất, nước.

Cùng với vấn đề ô nhiễm môi trường, vấn đề an toàn thực phẩm hiện nay cũng đang là nỗi lo chung của tất cả mọi người. Tại Việt Nam, rau là thực phẩm được sử dụng hàng ngày ở tất cả các gia đình, quán ăn. Vì vậy, để đảm bảo sức khỏe người dân trong những năm gần đây nhà nước, địa phương, doanh nghiệp đã phát triển các mô hình trồng rau an toàn. Việt nam có điều kiện khí hậu rất thích hợp cho các loại rau có nguồn gốc nhiệt đới và ôn đới. Bên cạnh đó, sản xuất phụ thuộc nhiều vào phân bón, hóa chất bảo vệ thực vật và môi trường sản xuất bị ảnh hưởng khá lớn bởi chất thải công nghiệp, chất thải sinh hoạt đã làm cho sản phẩm rau xanh bị ô nhiễm kim loại nặng. Vấn đề ô nhiễm rau xảy ra ở hầu khắp các vùng trồng rau trong cả nước [3].

Theo quan điểm độc học: kim loại nặng là các kim loại có nguy cơ gây nên các vấn đề về môi trường, bao gồm: Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Mn, Ag, Sn, As, Se. Đồng là một kim loại quan trọng, và là nguyên tố vi lượng cần thiết cho cây trồng và động vật. Nhưng ở nồng độ cao, Đồng lại là chất độc. Các muối đồng gây tổn thương đường tiêu hóa, gan, thận và niêm mạc cho con người và động vật [4]. Cây trồng thừa Đồng cũng xảy ra những biểu hiện ngộ độc mà chúng có thể dẫn tới tình trạng cây chết. Sắt đóng vai trò quan trọng trong những protein tham gia vào việc chuyên chở oxy như hemoglobin và myoglobin [5], nhưng khi sắt tồn tại vượt mức cho phép trong cơ thể, Sắt ăn mòn ống tiêu hóa, ức chế cơ tim, làm giảm sức cản của thành mạch ngoại vi, phá vỡ các enzym trong quá trình trao đổi chất. Crom chủ yếu gây ra các bệnh ngoài da như lở loét da, viêm da, loét màng ngăn mũi, viêm gan, viêm thận, ung thư phổi [6]. Niken gây phôi độc và tác động gây độc cho thận, phản ứng dị ứng và viêm da tiếp xúc [7].

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm loại bỏ hoặc cố định các kim loại nặng trong môi trường đất như: phương pháp hóa lý (phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion,...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học,... Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi [8]. Hiện nay, các vật liệu thông dụng nhất dùng để hấp phụ kim loại nặng có thể kể đến là: than hoạt tính, khoáng bentonite, silicagel, polimer tổng hợp, các vật liệu có nguồn gốc thực vật như vỏ cà phê, bã mía... Mặc dù cho kết quả xử lý kim loại nặng được đánh giá khá khả quan, tuy nhiên các vật liệu này luôn tồn tại các khuyết điểm.

Trong nhiều thập kỷ, hydroxyapatite được biết đến như là một vật liệu tương thích sinh học, có cấu trúc và thành phần tương tự khoáng vô cơ trong xương người và động vật, do đó hydroxyapatite được ứng dụng nhiều trong hồi phục thương tổn của xương, trong chấn thương chỉnh hình và nha khoa [9]. Những năm gần đây, hydroxyapatite nói chung và hydroxyapatite khuyết canxi với tỉ lệ mol Ca/P < 1.67 được nghiên cứu nhiều làm chất xử lý ion kim loại nặng trong môi trường đất và nước bởi nó sở hữu khả năng tuyệt vời trong hấp thụ ion kim loại nặng. Độ hấp phụ cực đại của vật liệu nano-hydroxyapatite biến tính có thể lên đến 500 mg/g đối với ion  $Pb^{2+}$ , gần 200 mg/g đối với ion  $Cd^{2+}$  [10], cao hơn rất nhiều lần so với các vật liệu hấp phụ thông thường.

Mục đích của công trình nghiên cứu khoa học này là tổng hợp nano hydroxyapatite khuyết canxi và khảo sát khả năng xử lý dư lượng kim loại nặng Fe, Cu, Ni, Cr trong đất trồng cây rau muống.

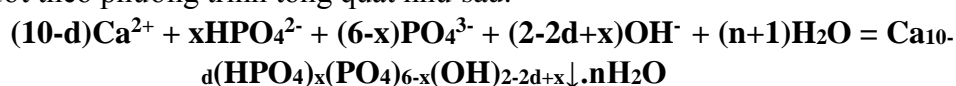
## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu

Hóa chất được dùng cho quá trình tổng hợp nano hydroxyapatite và nghiên cứu xử lý dư lượng kim loại nặng trên cây rau muống: Canxi oxit (CaO), dung dịch axit photphoric đậm đặc (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%), Natri hydroxit (NaOH), Kali dicromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), Đồng sunfat petahydrat (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O), Sắt sunfat heptahydrat (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), Niken clorua hexahydrat (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). Nước cất hai lần được sử dụng để pha chế tất cả các dung dịch cần thiết.

### 2.2. Phương pháp tổng hợp d-HAp

Để tổng hợp các mẫu d-HAp5, d-HAp10 và d-HAp15 thực hiện lấy mẫu cân CaO tương ứng là 102.4g, 204.8g, 306.12g cho vào bình phản ứng, hòa tan trong 15 lít nước cất hai lần và khuấy nửa tiếng để tạo dung dịch huyền phù Ca(OH)<sub>2</sub>. Rót vào bình chiết dung dịch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10% (d=1.0532g/ml) pha từ dung dịch đậm đặc 85% (d=1.689g/ml) đã được tính toán trước đó, sao cho tỉ lệ mol Ca/P=1.50. Chính tốc độ chảy phù hợp và mở van cho dung dịch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10% từ bình chiết xuống bình phản ứng, sao cho thời gian tổng hợp khoảng 30 phút. Máy khuấy cơ được khuấy liên tục với tốc độ 600 vòng/phút để phản ứng tạo kết tủa trắng có kích thước đồng đều. Trong quá trình tổng hợp, pH giảm dần do phản ứng trung hòa giữa axit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> và bazơ Ca(OH)<sub>2</sub>. Sau khi chảy hết dung dịch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> trên bình chiết, tiến hành kiểm tra pH dung dịch sau phản ứng và sử dụng dung dịch NaOH 2M để căn chỉnh pH lên giá trị pH=9. Tiếp tục khuấy với tốc độ 600 vòng/phút trong 6 giờ để cho quá trình phản ứng xảy ra hoàn toàn. Kết tủa già hóa ở nhiệt độ phòng trong 24h, sau đó sản phẩm được mang đi lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất 2 lần để loại bỏ tạp chất và được đem đi sấy khô ở 105<sup>0</sup>C trong 6h. Sản phẩm khô được đem đi nghiền mịn, sẵn sàng cho phân tích các đặc trưng hóa lý của vật liệu và tiến hành nghiên cứu khả năng xử lý kim loại nặng của vật liệu. Trong nghiên cứu này, các mẫu d-HAp đã được tổng hợp bằng phương pháp ướt theo phương trình tổng quát như sau:



Trong đó  $0 \leq x \leq 1$  đặc trưng cho tỉ lệ mol của nhóm HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và d đặc trưng cho độ khuyết Ca của vật liệu.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích XRD được thực hiện tại Chi cục kiểm định hải quan 3, trên máy D2 PHARSER của hãng Bruker với bức xạ Cu K $\alpha$  với  $\lambda = 1,5406$  70; tốc độ quét 0,03<sup>0</sup>/s.

Hình thái, kích thước hạt, phân tích thành phần các nguyên tố (EDX) của vật liệu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét FE-SEM S4800 HITACHI tại phòng nghiên cứu Khu công nghệ cao TP.HCM;

Sự hiện diện các nhóm chức đặc trưng của vật liệu được phân tích bằng phương pháp phổ hồng ngoại hấp thụ biến đổi Fourie trên máy Bruker Tensor 37 FTIR (Germany) tại trường Đại học Công nghiệp TP. HCM.

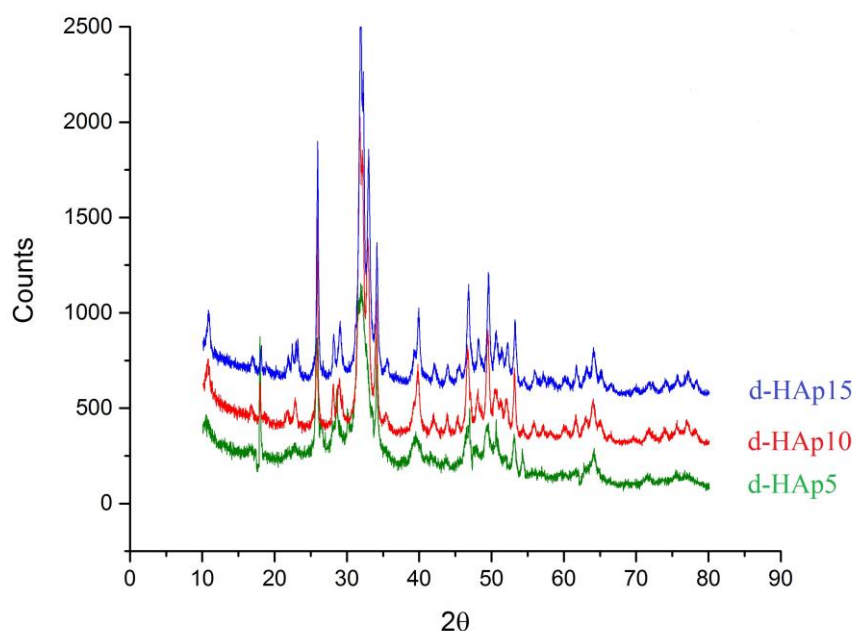
Hàm lượng các nguyên tố trong mẫu đất trồng được phân tích bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) trên máy ARL ADVANT<sup>X</sup> của hãng Thermo.

Dư lượng kim loại nặng trong các mẫu rau được phân tích bằng phương pháp AAS trên máy Savant AA Sigma.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu

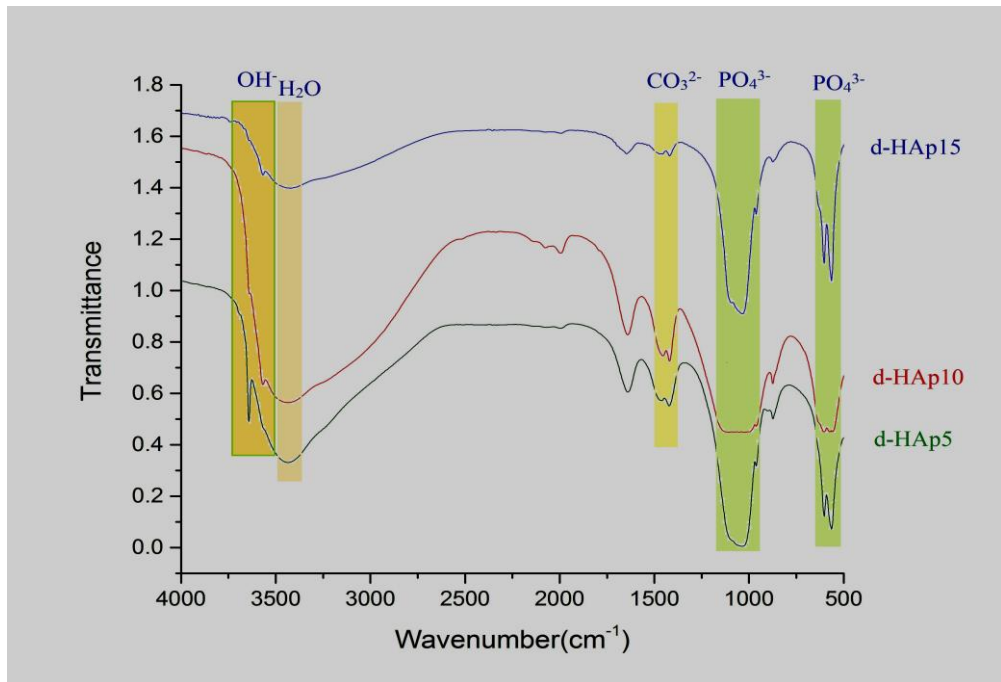
Các đỉnh xuất hiện trong giản đồ XRD của d-HAp ở các pic 2-theta là 10.73, 25.57, 25.882, 28.097, 29.069, 32.133, 32.986, 49.486, 52.169 và 53.136 (hình 1). Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu d-Hap cho thấy các vạch nhiễu xạ là các vạch đặc trưng cho hydroxyapatite đơn pha (theo cơ sở dữ liệu XRD PDF 00-024-0033) và không có pha tinh thể nào khác hydroxyapatite được phát hiện trong mẫu vật liệu nghiên cứu. Theo dữ liệu phân tích giản đồ XRD, tinh thể d-HAP có dạng lục phương; thuộc nhóm không gian  $P6_3/m$ ; có các hằng số ô mạng  $a = b = 9.418\text{\AA}$ ,  $c = 6.884\text{\AA}$ ; kích thước trung bình của tinh thể trong khoảng 60-70nm.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu bột d-HAp.

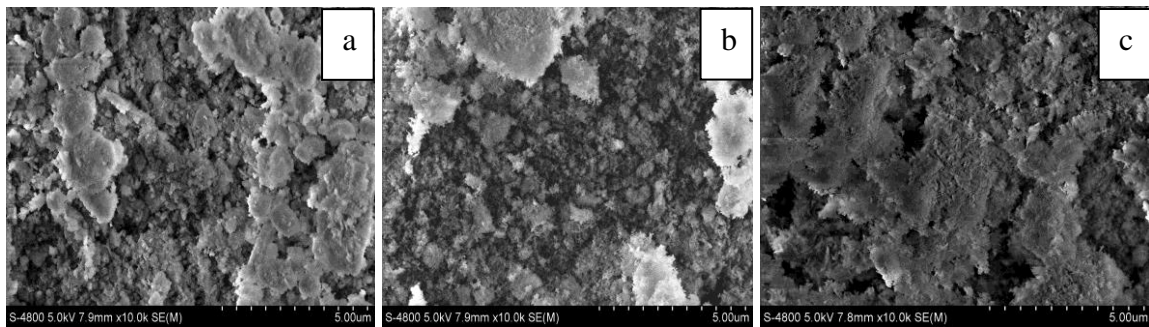
Phân tích mẫu vật liệu bằng phương pháp XRD cho phép khẳng định vật liệu tổng hợp được là một chất có cấu trúc tinh thể trong họ hydroapatite, tuy nhiên phương pháp này không thể xác định cụ thể nhóm chức nào hiện diện trong cấu trúc vật liệu.

Để xác định sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng, phương pháp phổ hồng ngoại hấp thụ biến đổi Fourier đã được sử dụng. Quang phổ FTIR của mẫu d-HAp được biểu diễn ở hình 2. Sự hiện diện của nhóm chức OH<sup>-</sup> trong cấu trúc hydroxyapatite được đặc trưng bởi dao động tại số sóng 3505 cm<sup>-1</sup>. Nhóm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> có dải phổ đặc trưng từ 900-1200cm<sup>-1</sup>, bao gồm các dao động co giãn đối xứng và bất đối xứng  $\nu_1=962\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=1041\text{ cm}^{-1}$  và 1091 cm<sup>-1</sup>. Nhóm HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> có thể được dò ở 826 cm<sup>-1</sup>. Ngoài trừ những nhóm đặc trưng, trong cấu trúc của hydroxyapatite khuyết canxi tổng hợp được cũng quan sát thấy sự xuất hiện của nhóm CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1400 cm<sup>-1</sup>). Sự hiện diện của nhóm chức CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> có thể được giải thích là kết quả của sự hấp phụ khí CO<sub>2</sub> trong không khí bởi dung dịch Ca(OH)<sub>2</sub>. Do hàm lượng CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> hấp thụ không cao, nhóm CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sau khi hấp phụ chỉ có thể thay thế một phần nhỏ nhóm OH<sup>-</sup> trên bề mặt của hydroxyapatite [11,12]. Như vậy, ở 826 cm<sup>-1</sup> xác xuất phần lớn là dao động của nhóm HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mà không phải của nhóm CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, vì tổng hợp diễn ra ở pH 8.5, tại đó có sự chuyển một phần PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> về HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [13].



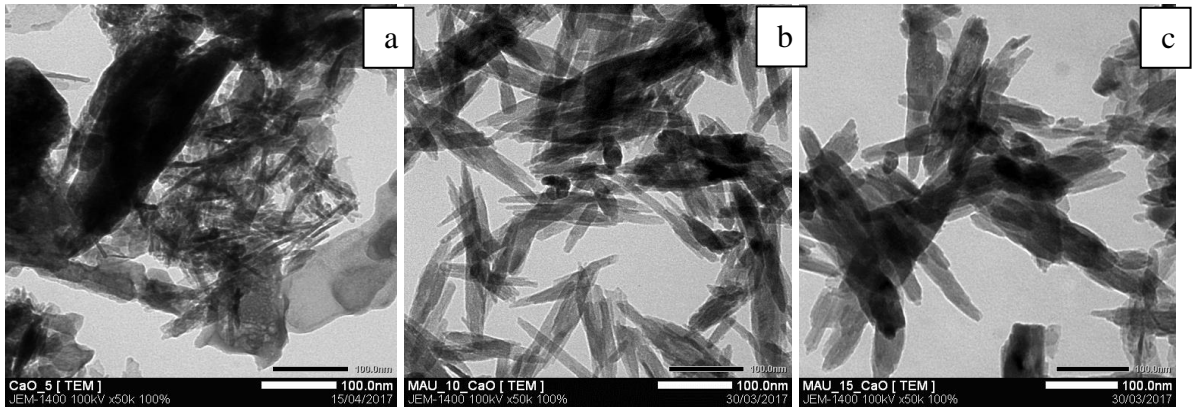
Hình 2. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu d-HAp.

Phân tích ảnh SEM của ba mẫu vật liệu d-HAp đã cho thấy vật liệu thu được là tập hợp các tinh thể hydroxyapatite có dạng hình que, kích thước từ 1 đến 10 micron. Các tinh thể có kích thước đều nhau nhất, thể hiện rõ nét trên ảnh SEM của mẫu d-HAp10. Mẫu d-HAp5 và d-HAp15 có bề mặt gồ ghề hơn, các tinh thể hydroxyapatite tuy cũng có dạng hình que nhưng không rõ nét, kích thước tinh thể đa dạng. Hình SEM của các mẫu vật liệu được biểu diễn trong hình 3.



Hình. 3. Hình SEM của mẫu vật liệu a) d-Hap5; b) d-Hap10; c) d-Hap15

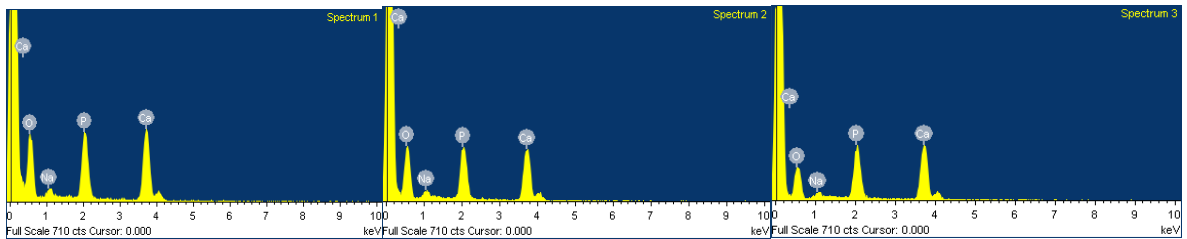
Để có kết luận chính xác hơn về hình thái bề mặt của vật liệu, các mẫu vật liệu trong dung dịch huyền phù sau tổng hợp được mang đi phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả phân tích ảnh TEM cho thấy các hạt d-HAp trong dung dịch huyền phù là những tinh thể dạng hình que với bề rộng trong khoảng 20-30nm; bề dài trong khoảng 200-250nm (Hình. 4). Trong đó, mẫu d-HAp10 cho các tinh thể với kích thước đồng đều nhất.



Hình. 4. Hình TEM của mẫu vật liệu a) d-Hap5; b) d-Hap10; c) d-Hap15.

Dựa trên kết quả phân tích hình thái bề mặt bằng phương pháp SEM, TEM ta thấy mẫu vật liệu d-Hap10 có hình thái bề mặt tối ưu nhất được chọn để phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX) và khảo sát khả năng xử lý dư lượng trên cây rau muống.

Theo phổ EDX của mẫu d-HAp10 (hình 5) tại các vị trí khác nhau trong cấu trúc HA chỉ ra rằng thành phần chính của mẫu d-HAp10 là nguyên tố canxi trong khoảng 23.81-28.36%, nguyên tố photpho 13.77%-16.28%; oxy chiếm 53.22-60.49%. Dựa trên thành phần nguyên tử, giá trị trung bình của tỷ số mol Ca/P là khoảng 1.34 thấp hơn so với tỷ lệ mol tính toán của Ca/P là 1.5, chứng tỏ sự khuyết canxi của vật liệu tổng hợp được. Theo kết quả bảng 1, ta thấy có sự xuất hiện một lượng nhỏ natri trong mẫu vật liệu. Sự hiện diện của natri có thể do sự cạnh tranh giữa natri và canxi trong quá trình hình thành cấu trúc hydroxyapatite. Ở một số vị trí trên bề mặt vật liệu, các ion  $Ca^{2+}$  được thay thế bằng ion  $Na^{+}$ . Trong cấu trúc tinh thể của vật liệu d-HAp, sự thay thế ion  $Ca^{2+}$  bằng ion  $Na^{+}$  có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng theo cơ chế trao đổi ion. Sự hiện diện của các vị trí này có thể sẽ làm tăng tốc độ hấp phụ các ion kim loại nặng lên vật liệu d-HAp, do tính linh động của ion natri cao hơn ion canxi.



Hình. 5. Phổ EDX của mẫu d-HAp10.

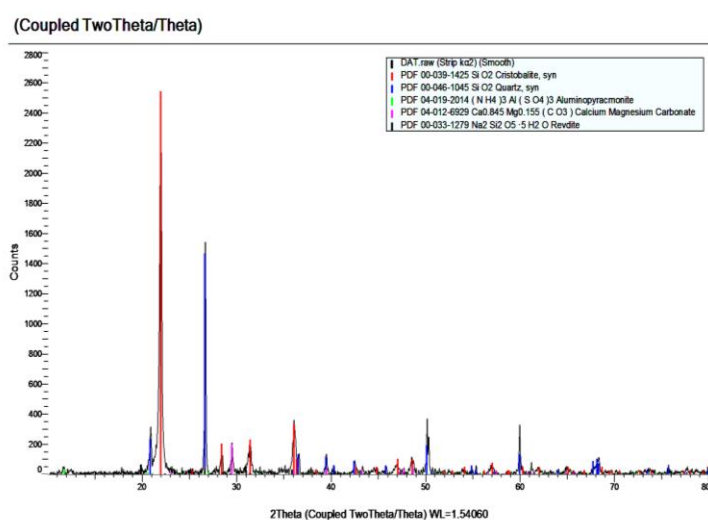
**Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong vật liệu bằng phương pháp EDX**

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
<b>O K</b>	59.97	76.60	60.49	76.86	53.22	71.50
<b>Na K</b>	2.45	<b>2.18</b>	2.63	<b>2.32</b>	2.13	<b>1.99</b>
<b>P K</b>	13.77	<b>9.08</b>	14.13	<b>9.27</b>	16.28	<b>11.30</b>
<b>Ca K</b>	23.81	<b>12.14</b>	22.75	<b>11.54</b>	28.36	<b>15.21</b>
<b>Totals</b>	100		100		100	
<b>Ca/P~1.53</b>						

Trong nghiên cứu khảo sát khả năng xử lý đồng thời dư lượng kim loại nặng Cu, Fe, Ni, Cr trong đất trồng cây rau muống, chúng tôi đã tiến hành trồng thử nghiệm cây rau muống trên mẫu đất dinh dưỡng cho nhiễm kim loại nặng nhân tạo. Hàm lượng kim loại nặng trộn vào trong đất vượt quá mức cho phép 3 lần (theo QCVN 03: 2008) [14]. Trước khi tiến hành trồng cây, mẫu đất được mang đi phân tích bằng phương pháp XRD và XRF để xác định pha tinh thể và hàm lượng các nguyên tố có sẵn trong mẫu (hình 6 và bảng 2).

**Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu đất trồng bằng phương pháp XRF**

Element	Net Int.	Calc. Conc.	Norm. Conc.	Unit
SiO <sub>2</sub>	162.1	33.1	77.6	[%]
Wax	---	---	8.45	[%]
K <sub>2</sub> O	23.9	2.44	5.71	[%]
CaO	17.5	1.79	4.19	[%]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.2	1.65	3.87	[%]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	1.51	3.55	[%]
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.4	0.501	1.18	[%]
SO <sub>3</sub>	3.2	0.436	1.02	[%]
MgO	4.5	0.361	0.847	[%]
Cl	3	0.282	0.661	[%]
MnO	3.8	0.177	0.416	[%]
TiO <sub>2</sub>	1.5	0.157	0.369	[%]
Na <sub>2</sub> O	0.4	706	0.166	[%]
ZnO	1.6	704	0.165	[%]
SrO	1.2	298	699	[ppm]
RbO <sub>2</sub>	1.1	283	664	[ppm]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	151	354	[ppm]
CuO	0.3	150	351	[ppm]
ZrO <sub>2</sub>	0.6	149	349	[ppm]
NiO	0.2	141	330	[ppm]



Hình 6. XRD patterns of soil sample.

Theo kết quả phân tích XRD của mẫu đất trồng, cho thấy các dạng tinh thể tồn tại trong mẫu đất chủ yếu là  $\text{SiO}_2$  – Cristobalite;  $\text{SiO}_2$  – Quartz;  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  – Aluminopyracmolite;  $\text{Ca}_{0.845}\text{Mg}_{0.155}(\text{CO}_3)$  – Calcium Magnesium Carbonate;  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – Redvdite. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong đất chỉ ra rằng trong mẫu đất sử dụng không có Ni, Cr; Cu tồn tại ở dạng vi lượng; Fe có hàm lượng khá lớn, nhưng Fe phần lớn có thể ở dạng oxit hay hydroxit bền nên cây khó có thể hấp thụ.

### 3.2. Khảo sát khả năng xử lý ion $\text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Ni}(\text{II})$ , $\text{Fe}(\text{II})$ và $\text{Cr}(\text{VI})$ của vật liệu d-HAp trong môi trường đất nhiễm kim loại nặng

Mẫu 1: 0.4g đồng thời  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$  lấy theo tỉ lệ vượt quá tiêu chuẩn cho phép ba lần, trộn đều trong 400g đất, sau đó trộn thêm 3g bột d-HAp, ủ qua ngày, gieo hạt rau muống và tưới nước sạch, sau đó quan sát cây rau muống sinh trưởng và phát triển cho đến khi thu hoạch.

Mẫu 2 (mẫu đối chứng): 0.4g đồng thời  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$  lấy theo tỉ lệ vượt quá tiêu chuẩn cho phép ba lần, trộn đều trong 400g đất. Đất nhiễm kim loại nặng không được xử lý bằng vật liệu d-HAp. Đất được ủ qua ngày, gieo hạt rau muống và tưới nước sạch, sau đó quan sát cây rau muống sinh trưởng và phát triển tương tự mẫu 1.

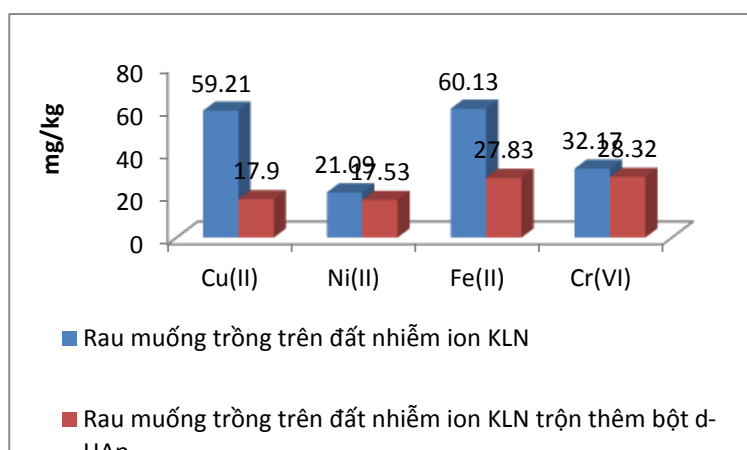
Sau khi gieo hạt, các mẫu được tiến hành tưới nước một lần/một ngày với thể tích nước như nhau. Rau muống được trồng 25 ngày, sau đó thu hoạch phần thân và lá, đem đi rửa sạch, cân, sấy khô ở  $105^\circ\text{C}$  trong 6 giờ rồi nghiền mịn và tiến hành phân tích xác định hàm lượng kim loại nặng có trong mẫu.

Nhìn chung, các cây rau muống được trồng trên mẫu đất nhiễm ion kim nặng đều phát triển chậm, lá vàng úa. Đối với cây rau muống trồng trong đất bị nhiễm ion kim loại nặng được xử lý bằng vật liệu d-HAp thì cây phát triển tốt hơn, lá xanh hơn, bề rộng lá to hơn, số lượng cây mọc nhiều hơn.



*Bảng 3.* Dư lượng ion kim loại nặng trong rau muống trồng trên đất nhiễm kim loại nặng và đất nhiễm được xử lý bằng vật liệu d-HAp

Mẫu rau muống	Mẫu rau tươi, g	Mẫu rau sau sấy, g	Hàm lượng nước (%)	Cu	Ni	Fe	Cr
Đất nhiễm kim loại nặng (KLN)	15.5963	1.2491	91.991	59.21	21.09	60.13	32.17
Đất nhiễm KLN được xử lý bằng vật liệu d-HAp	24.374	1.9521	91.991	17.9	17.53	27.83	28.32



*Hình 7.* Biểu đồ biểu diễn dư lượng ion kim loại nặng trong rau muống trồng trên đất nhiễm kim loại nặng và đất nhiễm được xử lý bằng vật liệu d-HAp

Theo kết quả phân tích dư lượng ion kim loại nặng trong rau muống trồng trên đất nhiễm kim loại nặng và đất nhiễm được xử lý bằng vật liệu d-HAp trên hình 7, nhận thấy rằng, dư lượng kim loại nặng có ở trong mẫu đất trộn bột d-HAp luôn thấp hơn so với dư lượng kim loại nặng có trong mẫu không được xử lý. Điều đó cho thấy vật liệu d-HAp đã hấp phụ được một lượng lớn các ion kim loại nặng có trong đất, đặc biệt là Cu và Fe. Cụ thể, vật liệu d-HAp xử lý được 69.7% lượng Cu; 52.2% lượng Fe; 19.9% lượng Ni và 11.96% Cr. Từ đó cho thấy, vật liệu hydroxyapatite tổng hợp được hấp phụ khá tốt các kim loại nặng trong đất, đã làm giảm đáng kể dư lượng các kim loại này trong đất trồng cây rau muống.

#### 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Trong công trình nghiên cứu này, đã tổng hợp thành công vật liệu hydroxyapatite khuyết canxi đơn pha. Vật liệu hydroxyapatite khuyết canxi tổng hợp được có kích thước nano, chiều rộng từ 20-30nm, chiều dài từ 200-250nm.

Vật liệu nano hydroxyapatite khuyết canxi có thể được ứng dụng một cách hiệu quả làm vật liệu xử lý dư lượng Fe, Cu và giúp điều hòa hàm lượng kim loại nặng khác là các nguyên tố vi lượng có trong cây rau muống.

Tuy nhiên, cần thực hiện thêm các nghiên cứu chi tiết khảo sát sự ảnh hưởng của các kim loại nặng đến sự sinh trưởng và phát triển của rau muống, cũng như mở rộng qui mô nghiên cứu trên diện tích đất lớn hơn.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Harris P, Viliani F. Strategic health assessment for large scale industry development activities: An introduction. *Environ Impact Assess Rev.* 2018; 68:59-65.
- [2] Allison AL. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis.* New York: Nova Science Publishers, Inc.;2017.
- [3] Vũ Đình Tuấn, Phạm Quang Hà, 2004. Kim loại nặng trong đất và cây rau ở một số vùng ngoại thành Hà Nội. *Tạp chí khoa học đất Việt nam.* Vol. 20. trang 141-147.
- [4] Jing M, Liu R, Yan W, et al. Investigations on the effects of  $Cu^{2+}$  on the structure and function of human serum albumin. *Luminescence.* 2016;31(2):557-564.
- [5] Murphy N. *Critical Care Medicine.* 3rd ed. Philadelphia: Mosby; 2008. Chapter 76, Diagnosis and Management of Liver Failure in the Adult; p. 1577-1604.
- [6] Barceloux DG, Barceloux D. Chromium. *J Toxicol Clin Toxicol.* 1999;37(2):173-194.
- [7] Murphy N. *Critical Care Medicine.* 3rd ed. Philadelphia: Mosby; 2008. Chapter 76, Diagnosis and Management of Liver Failure in the Adult; p. 1577-1604.
- [8] Ajay KM. *Smart Materials for Waste Water Applications.* John Wiley & Sons; 2016.
- [9] Dorozhkin SV, Epple M. Biological and medical significance of calcium phosphates. *Angew Chem Int Ed.* 2002; 41:3130-3146.
- [10] Le VT, Doan VD, Phuc CN, Mixail AT. Synthesis of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite as Promising Sorbent for Removal of Lead Ions. *J Nano Res.* 2017; 45:124-133.
- [11] Jebri S, Khattech I, Jemal M. Standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy of formation of «A» type carbonate phosphocalcium hydroxyapatites. *J Chem Thermodyn.* 2017; 106:84-94.
- [12] Liou S-C, Chen S-Y, Lee H-Y, et al. Structural characterization of nano-sized calcium deficient apatite powders. *Biomaterials.* 2004;25(2):189-196.
- [13] Lei Y, Guan J-J, Chen W, et al. Fabrication of hydroxyapatite/chitosan porous materials for Pb(II) removal from aqueous solution. *RSC Adv.* 2015;5(32):25462-25470.
- [14] National technical regulation on the allowable limits of heavy metals in the soils. QCVN 03-MT:2015/BTNMT

*Ngày gửi bài: 03/09/2018*

*Ngày chấp nhận đăng: 10/05/2019*