

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG THIẾT BỊ LẤY MẪU KHÔNG KHÍ THỤ ĐỘNG VỚI PHIN LỌC XÓP POLYURETHANE ĐỂ QUAN TRẮC PCDD/PCDF THEO MÙA

TRỊNH KHẮC SÁU, NGUYỄN THỊ THU LÝ

I. MỞ ĐẦU

Lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc xốp polyurethane (PUF) đã được sử dụng ở một số khu vực trên thế giới để quan trắc, đánh giá ô nhiễm theo mùa và phân bố không gian của một số chất ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ [1-8] nhưng còn chưa được nghiên cứu ứng dụng đối với PCDD/PCDF. Ưu điểm của thiết bị lấy mẫu thụ động là rẻ tiền, dễ sử dụng, không phải dùng điện. Thời gian lấy mẫu có thể kéo dài liên tục theo tháng hoặc theo mùa. Phương pháp lấy mẫu cho phép quan trắc các chất ô nhiễm trong không khí, trung bình hoá số liệu theo thời gian và không gian lấy mẫu. Tiếp theo nghiên cứu trước đây [9], chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc PUF để quan trắc PCDD/PCDF theo mùa trong điều kiện tự nhiên vùng khí hậu nhiệt đới ở Việt Nam.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

2.1.1. Thiết bị lấy mẫu không khí thụ động

Sử dụng thiết bị lấy mẫu không khí thụ động ngoài trời TE-200 PAS của hãng Tisch Environmental Inc (Mỹ). Treo cách mặt đất 2,5 m.

2.1.2. Phin lọc PUF

Phin lọc PUF hình tròn, đường kính 14 cm, dày 1,27 cm của Tisch Environmental Inc. Làm sạch phin lọc bằng cách chiết soxhlet với axeton, sau đó với hexan trong 24 h để loại bỏ hết các chất nhiễm bẩn. Làm khô phin lọc trong tủ sấy chân không ở 50°C trong 5 h và bảo quản kín trước khi sử dụng.

2.1.3. Các chất chuẩn đồng vị đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF

Dung dịch gồm 15 chất chuẩn chiết đồng vị đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF của hãng Cambridge Isotope Laboratories (Mỹ) dùng để thêm vào mẫu trước khi chiết như mô tả trong phương pháp US.EPA1613B [10] đã được sử dụng làm dung dịch thí nghiệm thêm lên các phin lọc ngay từ khi bắt đầu quan trắc. Dung dịch này có kí hiệu C_L với nồng độ của ^{13}C -PCDD/PCDF là 2.000 pg/ml, của ^{13}C -OCDD là 4.000 pg/mL trong axeton.

2.1.4. Các chất đồng loại PCDD/PCDF tự nhiên

Các chất đồng loại PCDD/PCDF tự nhiên được chiết, làm sạch, tách từ đất nhiễm dioxin [11] theo các thủ tục như mô tả trong phương pháp US.EPA1613B. Dung dịch thí nghiệm là mẫu có kí hiệu C_N pha trong hexan. Nồng độ PCDD/PCDF và tổng độ độc $\text{TEQ}_{\text{PCDD/PCDF}}$ của 50 μL dung dịch C_N được ghi ở bảng 1.

2.2. Phương pháp tiến hành

2.2.1. Đánh giá khả năng lưu giữ PCDD/PCDF trên phin lọc PUF

Để đánh giá khả năng lưu giữ PCDD/PCDF trên phin lọc PUF, chúng tôi sử dụng phương pháp thêm các chất PCDD/PCDF tự nhiên (dung dịch C_N) và các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF (dung dịch C_L). Sau 8 đến 12 tuần thử nghiệm, tiến hành thu mẫu để xác định hiệu suất lưu giữ các chất PCDD/PCDF tự nhiên và hiệu suất thu hồi các chất chuẩn ^{13}C -PCDD/PCDF đã thêm vào phin lọc.

Đặt phin lọc PUF sạch vào thiết bị. Ở thiết bị lấy mẫu thụ động thứ nhất, chỉ thêm PCDD/PCDF tự nhiên bằng cách dùng xilanh hút 50 μl dung dịch C_N rồi nhỏ đều từng giọt lên bề mặt phin lọc. Ở thiết bị lấy mẫu thụ động thứ hai, chỉ thêm các chất chuẩn đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF bằng cách dùng pipet hút 1 ml dung dịch C_L rồi nhỏ đều lên phin lọc. Treo cả hai thiết bị ở cùng một nơi tại Hà Nội. Thời gian thử nghiệm như nhau: 8 tuần mùa hè từ ngày 11/4/2012, 12 tuần mùa thu từ ngày 22/8/2012, 12 tuần mùa đông từ ngày 14/11/2012 và 12 tuần mùa xuân từ ngày 04/02/2013.

2.2.2. Đánh giá hoạt động của thiết bị lấy mẫu không khí thụ động

Kiểm tra hoạt động của thiết bị lấy mẫu thụ động thông qua đánh giá khả năng hấp phụ PCDD/PCDF từ không khí trên phin lọc chỉ thêm các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF.

2.2.3. Phân tích PCDD/PCDF

Các phin lọc thử nghiệm với dung dịch C_N được thêm 15 chất chuẩn chiết ^{13}C -PCDD/PCDF, chất chuẩn làm sạch $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD và 2 chất chuẩn xác định hiệu suất thu hồi $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD. Các phin lọc thử nghiệm với dung dịch C_L không cần thêm 15 chất chuẩn chiết ^{13}C -PCDD/PCDF nhưng phải thêm 2 chất chuẩn xác định hiệu suất thu hồi $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD và chất chuẩn làm sạch $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD. Tiến hành chiết, tách, làm sạch mẫu, làm giàu các chất phân tích theo phương pháp US.EPA1613B.

Phân tích PCDD/PCDF bằng máy sắc ký khí Agilent 7890A ghép nối khối phổ phân giải cao AutoSpec Premier (Waters). Độ phân giải của MS > 10.000.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Nồng độ các chất đồng loại độc, tổng độ độc $\text{TEQ}_{\text{PCDD/PCDF}}$ trong dung dịch C_N và các mẫu thử nghiệm, hiệu suất lưu giữ PCDD/PCDF và các chất chuẩn đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF trên các phin lọc PUF được ghi ở bảng 1.

Bảng 1. Nồng độ PCDD/PCDF và hiệu suất lưu giữ trong các mẫu thử nghiệm

Kí hiệu mẫu	C _N	KTĐ 06	KTĐ 08	KTĐ 10	KTĐ 12	KTĐ 05	KTĐ 07	KTĐ 09	KTĐ 11
Loại mẫu thử nghiệm	Dung dịch C _N	Mẫu thêm C _N	Mẫu thêm C _N	Mẫu thêm C _N	Mẫu thêm C _N	Mẫu thêm C _L	Mẫu thêm C _L	Mẫu thêm C _L	Mẫu thêm C _L
Thời gian lấy mẫu	t = 0	8 tuần mùa hè	12 tuần mùa thu	12 tuần mùa đông	12 tuần mùa xuân	8 tuần mùa hè	12 tuần mùa thu	12 tuần mùa đông	12 tuần mùa xuân
Nhiệt độ (°C): - Max		28-39	28-35	25-33	26-34	28-39	28-35	25-33	26-34
- Trung bình		25-32	24-31	16-21	20-26	25-32	24-31	16-21	20-26
- Min		22-25	16-24	9-11	12-16	22-25	16-24	9-11	12-16
Chất phân tích	Lượng PCDD/PCDF tìm thấy (pg/mẫu)					Hiệu suất lưu giữ ¹³ C-PCDD/PCDF (%)			
2,3,7,8-TCDD	4930	4294	4376	4394	4357	105,4	111,5	116,3	108
1,2,3,7,8-PeCDD	4,09	3,44	5,66	8,59	6,13	117,3	124,4	127,5	124,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,44	0,86	1,58	2,76	2,06	114,8	110,7	115,2	102,9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,89	3,95	5,49	8,03	8,10	94,4	98,3	94,3	88,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,86	2,09	3,29	4,93	4,13	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,68	10,9	17,5	31,8	28,4	98,1	83,1	110,8	116,2
OCDD	121	133	163	229	272	82,3	76,9	108,8	82,8
2,3,7,8-TCDF	6,37	12,4	21,8	22,7	21,6	98,0	109,2	111,1	83,4
1,2,3,7,8-PeCDF	0,53	4,64	12,1	17,1	10,9	114,3	110,3	146,3	116,9
2,3,4,7,8-PeCDF	0,59	5,61	13,8	19,9	12,6	107,3	112,9	118,5	104,7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,50	4,88	11,2	16,7	11,0	85,9	91,8	95,8	92,4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,38	3,97	9,82	15,3	9,66	93,6	95,7	110,7	102,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,68	4,79	8,60	13,1	10,7	86,3	99,2	97,6	92,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,37	1,21	2,99	5,55	3,40	60,8	89,5	69,3	65,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,14	10,2	18,5	35,3	26,5	69,9	80,9	80,8	96,7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,34	1,12	1,41	9,68	3,57	56,5	75,6	77,4	76,7
OCDF	0,93	2,71	4,30	17,1	13,7	-	-	-	-
Tổng TEQ _{PCDD/PCDF}	4936	4304	4396	4423	4377	-	-	-	-
Hiệu suất lưu giữ (%)	-	87,2	89,1	89,6	88,7	-	-	-	-

Hiệu suất lưu giữ PCDD/PCDF của phin lọc PUF được đánh giá thông qua tỷ lệ phần trăm tổng độ độc TEQ_{PCDD/PCDF} so với mẫu kiểm soát C_N đối với các mẫu đã được thêm PCDD/PCDF tự nhiên. Bảng 1 cho thấy hiệu suất lưu giữ các chất PCDD/PCDF của phin lọc PUF sau thời gian thử nghiệm 8 tuần mùa hè ở mẫu KTĐ06 là 87,2%. Các mẫu nghiên cứu trong mùa thu KTĐ08, mùa đông KTĐ10 và mùa xuân KTĐ12 với nhiệt độ thấp hơn so với mùa hè đã được chúng tôi kéo dài thời

gian thử nghiệm thành 12 tuần. Nhưng hiệu suất lưu giữ PCDD/PCDF ở các mẫu này không hề giảm mà vẫn rất cao, từ 88,7% đến 89,6% và cao hơn từ 1,5% đến 2,4% so với mùa hè. Khả năng lưu giữ tốt nhất là vào mùa đông ở mẫu KTĐ10 đạt đến 89,6%.

Như vậy, khả năng lưu giữ PCDD/PCDF của phin lọc PUF có sự phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường và độ ẩm không khí. Ở nhiệt độ cao như mùa hè, phin lọc PUF lưu giữ PCDD/PCDF kém hơn một chút so với các mùa còn lại vì nhiệt độ tăng đã làm giảm khả năng hấp phụ của phin lọc. Mùa xuân có nhiệt độ thấp hơn mùa thu nhưng do độ ẩm không khí cao hơn nên cũng làm giảm khả năng hấp phụ của phin lọc. Do vậy, khả năng lưu giữ PCDD/PCDF trong mùa xuân (88,7%) thấp hơn một chút so với mùa thu (89,1%). Điều này hoàn toàn phù hợp với giá trị tổng $TEQ_{PCDD/PCDF}$ theo các mùa như đã ghi ở bảng 1.

Khả năng lưu giữ PCDD/PCDF của phin lọc PUF còn được đánh giá thông qua hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF đối với các mẫu được thêm dung dịch C_L (bảng 1). Hiệu suất thu hồi của ^{13}C -PCDD/PCDF trong mẫu KTĐ05 thử nghiệm vào mùa hè đạt từ 56,5% đến 117,3%; mẫu KTĐ07 vào mùa thu: 75,6% đến 124,4%; mẫu KTĐ09 vào mùa đông: 69,3% đến 146,3%; mẫu KTĐ11 vào mùa xuân: 65,2% đến 124,2%. Hiệu suất thu hồi cao nhất là vào mùa đông và thấp nhất là vào mùa hè. Điều này cũng phù hợp với hiệu suất lưu giữ PCDD/PCDF đã đề cập ở phần trên.

Hiệu suất thu hồi tất cả các chất ^{13}C -PCDD/PCDF ở 4 mùa khác nhau đạt từ 56,5% đến 146,3% hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu bắt buộc nêu trong phương pháp US.EPA1613B (từ 17% đến 185%) [10] và hướng dẫn quan trắc các chất POP của chương trình Môi trường Liên hợp quốc (40 - 150%) [12]. Như vậy, các chất chuẩn đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF cũng được lưu giữ rất tốt trên phin lọc PUF. Chúng rất ổn định và bền vững trong thời gian dài đến 12 tuần ở các mùa khác nhau. Vì vậy, chúng có thể được thêm trực tiếp vào phin lọc PUF ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu và dùng để định lượng các chất PCDD/PCDF đã được hấp phụ trên phin lọc. Đây là ưu điểm có thể so sánh được với các phương pháp lấy mẫu không khí chủ động khác.

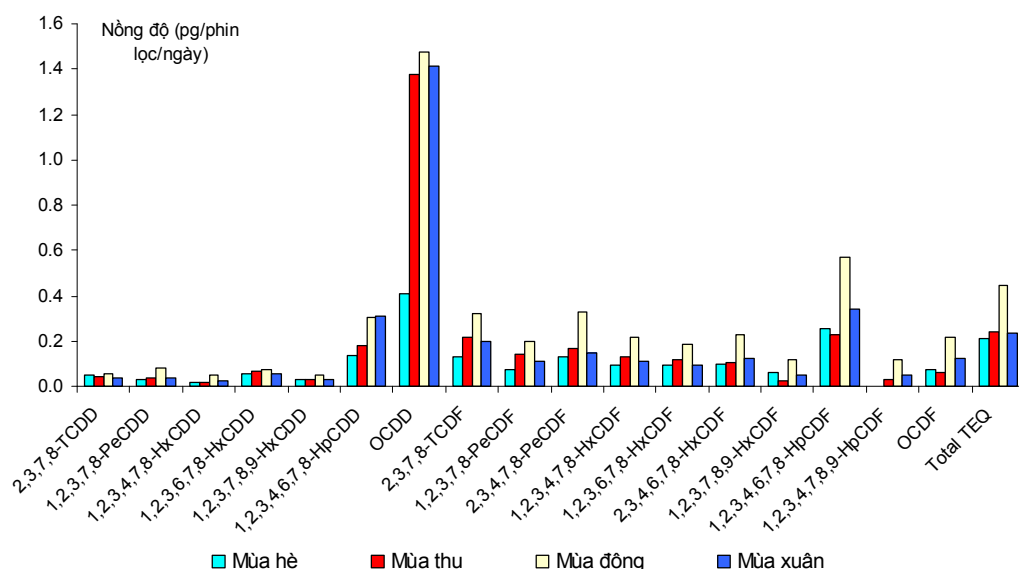
Do 2, 3, 7, 8 - TCDD thêm vào phin lọc PUF có nồng độ cao nên lượng tìm thấy của chất này sau khi kết thúc lấy mẫu có giảm so với mẫu kiểm soát C_N (bảng 1). Các chất đồng loại khác có nồng độ thấp hơn so với lượng PCDD/PCDF hấp phụ được từ không khí nên lượng tìm thấy của chúng trên phin lọc PUF đều cao hơn so với mẫu kiểm soát C_N , nghĩa là phin lọc PUF đã hấp phụ thêm cả PCDD/PCDF từ không khí môi trường xung quanh. Điều này hoàn toàn phù hợp với nồng độ PCDD/PCDF tìm thấy trên các phin lọc KTĐ05, KTĐ07, KTĐ09 và KTĐ11 được trình bày ở bảng 2. Đây là các mẫu thử nghiệm được thêm các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF lên phin lọc ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu.

Bảng 2. Lượng PCDD/PCDF (pg/phin lọc/ngày) đã được hấp phụ trên các phin lọc

Kí hiệu mẫu	KTĐ05	KTĐ07	KTĐ09	KTĐ11
Thời gian lấy mẫu	Mùa hè	Mùa thu	Mùa đông	Mùa xuân
2,3,7,8-TCDD	0,050	0,041	0,058	0,039
1,2,3,7,8-PeCDD	0,029	0,035	0,079	0,038
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,019	0,018	0,047	0,023
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,054	0,068	0,077	0,055
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,032	0,028	0,050	0,030
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,139	0,181	0,303	0,308
OCDD	0,408	1,374	1,479	1,412
2,3,7,8-TCDF	0,133	0,218	0,321	0,201
1,2,3,7,8-PeCDF	0,077	0,141	0,200	0,110
2,3,4,7,8-PeCDF	0,131	0,168	0,328	0,151
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,092	0,130	0,220	0,110
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,090	0,117	0,188	0,091
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,102	0,108	0,232	0,126
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,059	0,026	0,119	0,049
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,252	0,232	0,569	0,340
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,033	0,031	0,115	0,047
OCDF	0,075	0,064	0,216	0,126
Tổng TEQ_{PCDD/PCDF}	0,211	0,242	0,447	0,235

Bảng 2 là lượng PCDD/PCDF đã được các phin lọc hấp phụ từ không khí trong 4 mùa thử nghiệm. Để dễ dàng so sánh, chúng tôi đã quy đổi đơn vị nồng độ tính theo mùa (pg/phin lọc/mùa) thành nồng độ tính theo ngày (pg/phin lọc/ngày). Lượng PCDD/PCDF được phin lọc hấp phụ trong 1 ngày mùa hè là 0,211 pg-TEQ/phin lọc/ngày, mùa thu: 0,242; mùa đông: 0,447 và mùa xuân: 0,235. Như vậy, ta có thể thấy mức ô nhiễm trong không khí thấp nhất là vào mùa hè và cao nhất là vào mùa đông theo thứ tự: Mùa hè < Mùa xuân < Mùa thu < Mùa đông.

Hình 1 minh họa đặc trưng ô nhiễm các chất đồng loại độc của PCDD/PCDF trong không khí ở khu vực đặt thiết bị lấy mẫu thụ động. Ta thấy đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF ở các mùa là khá giống nhau. Điều này có nghĩa là thiết bị lấy mẫu không khí thụ động hoạt động ổn định.



Hình 1. Đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF trong không khí ở khu vực nghiên cứu

Việc đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng cũng đã được thực hiện. Kết quả phân tích các mẫu trắng phương pháp với phin lọc PUF sạch cho thấy không có bất cứ sự lây nhiễm nào của PCDD/PCDF trong quá trình chuẩn bị mẫu. Nồng độ PCDD/PCDF tìm thấy trong các mẫu thử nghiệm đều cao hơn nhiều lần so với giới hạn phát hiện trong các mẫu trắng. Mẫu lặp (mẫu duplicate) với hệ số khác biệt < 35% cho thấy thiết bị lấy mẫu hoạt động ổn định và kết quả phân tích là chấp nhận được.

IV. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu ứng dụng thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc PUF để quan trắc PCDD/PCDF theo mùa tại Hà Nội. Hiệu suất lưu giữ các chất đồng loại PCDD/PCDF trên phin lọc trong mùa hè, mùa thu, mùa đông và mùa xuân đều đạt rất cao, từ 87,2% đến 89,6%. Các chất chuẩn đồng vị đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF bền vững, ổn định khi được thêm vào phin lọc từ lúc bắt đầu lấy mẫu. Hiệu suất lưu giữ ^{13}C -PCDD/PCDF đạt từ 56,5% đến 146,3% đáp ứng được yêu cầu của phương pháp lấy mẫu và phương pháp phân tích. Các đặc trưng và mức ô nhiễm theo mùa của các chất đồng loại độc của PCDD/PCDF trong không khí ở khu vực nghiên cứu khá giống nhau. Như vậy, thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc PUF có thể sử dụng để quan trắc PCDD/PCDF theo mùa trong điều kiện tự nhiên của khí hậu nhiệt đới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. UNEP, *Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants*, Geneva, Switzerland, May 2007, p.47-62.
2. Gouin T., Harner T., Blanchard P., Mackay D., *Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin*, Environ. Sci. Technol., 2005, 39:9115-9122.
3. Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Barrie L.A., Jones K.C., *Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Study*, Organohalogen Compounds, 2005, 67:1323-1326.
4. Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K.C., Barrie L.A., *Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the global atmospheric passive sampling study*, Environ. Sci. Technol., 2006, 40:4867- 4873.
5. Lee S.C., Harner T., Pozo K., Shoeib M., Wania F., Muir D.C.G., Barrie L.A., Jones K.C., *Polychlorinated naphthalenes in the global atmospheric passive sampling study*, Environ. Sci. Technol., 2007, 41:2680-2687.
6. Estellano V.H., Pozo K., Harner T., Franken M., Zaballa M., *Altitudinal and seasonal variations of persistent organic pollutants in the Bolivian Andes mountains*, Environ. Sci. Technol., 2008, 42:2528-2534.
7. Pozo K., Harner T., Lee S.C., Wania F., Muir D.C.G., Jones K.C., *Seasonally Resolved Concentrations of Persistent Organic Pollutants in the Global Atmosphere from the First Year of the GAPS Study*, Environ. Sci. Technol., 2009, 43:796-803.
8. Pozo K., Harner T., Shoeib M., Urrutia R., Barra R., Parra O., Focardi S., *Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile*, Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 6529-6537.
9. Trịnh Khắc Sáu, Nghiêm Xuân Trường, Lê Bảo Hưng, Nguyễn Thanh Tuấn, *Đánh giá khả năng sử dụng phin lọc xốp polyurethane lấy mẫu không khí thụ động phân tích PCDD/PCDF*, Tạp chí Hoá học, 2012, 50 (4A):391-394.
10. US. Environmental Protection Agency, *Method 1613B Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*, Washington, DC, 1994, p.1-86.
11. Sau T.K., Truong N.X., Hung L.B., Khue D.N., Net N.X., Son L.K., Tuan N.T., Dung N.T., *The characteristics of dioxin pollution in hotspot area and the adsorption isotherms on the activated carbons*, Organohalogen Compounds, 2008, 70:554-557.
12. UNEP, *Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants*, Geneva, Switzerland, May 2007, p.132-133.

SUMMARY

A STUDY ON USING PASSIVE AIR SAMPLER WITH POLYURETHANE FOAM FILTER FOR SEASONAL MONITORING PCDDs/PCDFs

In the article the application of passive air sampler with PUF filter for seasonal monitoring PCDDs/PCDFs in Hanoi is studied. The efficiency of native PCDDs/PCDFs retention on PUF filters in summer, autumn, winter and spring is very high ranging from 87.2% to 89.6%. The ^{13}C -labeled PCDDs/PCDFs standards added to the PUF filters from the beginning of the sampling are stable. Their recovery is found from 56,5% to 146,3%, which satisfies the requirements of sampling and analytical methods. The seasonal properties and pollution level of PCDDs/PCDFs congeners in the air at the study spot are quite similar. It is shown that the passive air sampler with PUF filter is feasible and suitable for seasonal monitoring PCDDs/PCDFs in air in tropical climate.

Từ khoá: Phin lọc PUF, lấy mẫu không khí thụ động, hiệu suất lưu giữ, PCDD/PCDF.

Nhận bài ngày 18 tháng 8 năm 2013

Hoàn thiện ngày 22 tháng 9 năm 2013

Phân viện Hoá - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga