

DIỄN BIẾN HÀM LƯỢNG PCDDs/PCDFs VÀ dl-PCBs TRONG KHÔNG KHÍ THEO MÙA Ở MỘT KHU VỰC NỘI THÀNH GIAI ĐOẠN 2012-2020

TRỊNH KHẮC SÁU⁽¹⁾, NGHIÊM XUÂN TRƯỜNG⁽²⁾,
TRẦN ĐÌNH PHIÊN⁽²⁾, NGUYỄN ĐỨC THẮNG⁽²⁾, NGUYỄN THỊ THU LÝ⁽²⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chất lượng không khí (AQI) bao gồm các chỉ số ô nhiễm: PM_{2.5}, PM₁₀, NO₂, CO, O₃, SO₂. Vật chất dạng hạt (particulate matter - PM) có nhiều kích cỡ, hình dạng và được tạo thành từ hàng trăm loại hợp chất khác nhau trong đó có các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy như các chất đồng loại polyclodibenzo-*p*-dioxin, polyclodibenzofuran (PCDDs/PCDFs) và polyclobiphenyl tương tự dioxin (dl-PCBs). PM₁₀ với đường kính $\leq 10 \mu\text{m}$ có chứa các chất rắn siêu nhỏ, giọt chất lỏng nhỏ có thể hít vào và đi sâu vào phổi, một số hạt có thể xâm nhập vào máu, gây ảnh hưởng sức khỏe đặc biệt là các hạt bụi mịn PM_{2.5} có nguy cơ lớn nhất [1].

Một trong những yếu tố làm gia tăng tình trạng ô nhiễm không khí theo mùa tại Hà Nội, đặc biệt là ở khu vực nội thành là do hiện tượng nghịch nhiệt [2]. Hiện tượng này xảy ra khi nhiệt độ của lớp khí quyển trên cao lớn hơn nhiệt độ của lớp khí quyển phía dưới, không phù hợp với quy luật phân nhiệt theo độ cao của tầng đối lưu. Lớp không khí bên dưới rất ổn định đã cản trở mọi chuyển động thẳng đứng của từng bộ phận khí, cản trở sự xáo trộn của khí quyển dẫn đến sự tích tụ, gia tăng nồng độ các chất ô nhiễm. Nghịch nhiệt thường xảy ra với cường độ rất mạnh vào các tháng mùa lạnh từ tháng 11 năm trước đến tháng 4 năm sau tương ứng với mùa đông và mùa xuân, làm cho khói bụi không khuếch tán được lên cao mà bị ứ đọng ở lớp không khí gần mặt đất, khói bụi trở nên đậm đặc và làm giảm tầm nhìn. Thời gian này cũng trùng với mùa gặt ở ngoại thành, khói đốt rơm rạ không bốc được lên cao sẽ bay vào nội thành gây thêm bụi và ô nhiễm đô thị.

Hoạt động sản xuất ở các nhà máy, xí nghiệp, các khu công nghiệp, các quá trình đốt cháy đặc biệt là ở các lò đốt rác sinh hoạt, chất thải công nghiệp, chất thải y tế và đốt sinh khối bị nhiễm các chất gốc clo hữu cơ là nguồn phát thải dioxin vào không khí. Dioxin có áp suất hơi trong khoảng từ $7,4 \cdot 10^{-10}$ đến $3,4 \cdot 10^{-5}$ mmHg nên có thể tồn tại cả trong pha hơi lẫn pha hạt. Những hạt có kích thước 0,1 μm đến 5 μm tạo thành sol khí là nguồn phát tán ô nhiễm dioxin trong không khí [3].

Lấy mẫu không khí thụ động (PAS) với phin lọc xốp polyuretan (PUF) đã được ứng dụng để quan trắc sự biến động hàm lượng, xu hướng thời gian và không gian của sự ô nhiễm PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí và đánh giá rủi ro sức khỏe qua đường hít thở [4, 5, 6, 7].

Phương pháp PAS sử dụng các chất chuẩn đồng vị đánh dấu ¹³C-PCDDs/PCDFs làm chất đồng hành trên phin lọc PUF để xác định hàm lượng PCDDs/PCDFs ngay trong quá trình thu thập mẫu đã được minh chứng phù hợp trong điều kiện thực tế của khí hậu nhiệt đới tại Việt Nam [8]. Bài báo này đánh giá diễn biến ô nhiễm theo mùa của PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí giai đoạn 2012 - 2020 tại một khu vực dân cư ở nội thành Hà Nội.

2. VẬT LIỆU, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Thiết bị PAS

Nghiên cứu này sử dụng thiết bị PAS ngoài trời TE-200 PAS của Tisch Environmental Inc, Mỹ. Phin lọc PUF hình tròn, đường kính 140 mm, dày 13 mm [8]. Nhờ có cấu trúc lỗ xốp mở, độ xốp đồng nhất và các nhóm chức (hydroxyl, ketone, carboxylic acid) có khả năng trung hòa năng lượng bề mặt, tăng cường liên kết hidro, tăng khả năng hấp phụ chọn lọc và các nhóm liên kết nên phin lọc PUF có khả năng lưu giữ, hấp phụ tốt PCDDs/PCDFs, dl-PCBs... trong pha khí.

2.2. Chất chuẩn PCDDs/PCDFs, dl-PCBs

Các chất chuẩn PCDDs/PCDFs, dl-PCBs tự nhiên và đánh dấu đồng vị ^{13}C -, ^{37}Cl - của Cambridge Isotope Laboratories (Massachusetts, Mỹ) được sử dụng như mô tả trong phương pháp US EPA 1613B [9] và US EPA 1668B [10]. Các chất đồng hành gồm 15 chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDDs/PCDFs có hàm lượng 2 và 4 ng mỗi chất pha từ dung dịch gốc EDF-8999 đã được thêm vào phin lọc PUF ngay trước mỗi chu kỳ PAS.

2.3. Thu thập mẫu PAS

Tham khảo hướng dẫn để lựa chọn vị trí lắp đặt thiết bị PAS đảm bảo độ thông thoáng khí, trên độ cao 3 m so với mặt đất, ở một khu vực dân cư nội thành Hà Nội tại 63 Nguyễn Văn Huyền (sau đây viết tắt là NVH) [8]. Thu thập mẫu PAS bắt đầu từ ngày 17/01/2012 liên tục theo mùa: mùa xuân (từ khoảng giữa tháng 2 đến giữa tháng 5), mùa hạ (tháng 5 - tháng 8), mùa thu (tháng 8 - tháng 11) và mùa đông (tháng 11 - tháng 2 năm sau). Chu kỳ mỗi mẫu PAS trung bình trong khoảng 93 ngày và số ngày thu thập mẫu được điều chỉnh dựa vào thực tế diễn biến thời tiết khi chuyển mùa của từng năm.

2.4. Phân tích PCDDs/PCDFs, dl-PCBs

Phân tích các chất đồng loại PCDDs/PCDFs, dl-PCBs bằng sắc ký khí phân giải cao (HRGC, Aligent 7890A) ghép nối phổ khối phân giải cao (HRMS, AutoSpec Premier, Water) [8] trên cơ sở tham khảo phương pháp US EPA 1613B [9] và US EPA 1668B [10]. Chương trình nhiệt độ: 150°C trong 2 phút, tăng từ 150°C lên 220°C với 20°C/phút, giữ ở 220°C trong 16 phút, tăng từ 220°C lên 320°C với 5°C/phút và duy trì ở 320°C cho đến khi kết thúc phân tích. Nhiệt độ buồng bơm: 280°C, buồng kết nối: 290°C. Khí mang Heli: 1,0 ml/phút. Cột phân tích DB-5MS: dài 60 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày màng phim 0,25 μm . Độ phân giải MS ≥ 10.000 xen phủ 10%, ion hóa electron dương.

2.5. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Thực hiện QA/QC trước, trong, sau khi PAS và phân tích phòng thí nghiệm bao gồm làm sạch phin lọc PUF và thiết bị PAS, mẫu trắng hiện trường, mẫu trắng vận chuyển, mẫu trắng phương pháp, mẫu thêm của nền mẫu, mẫu lặp hiện trường và mẫu lặp trong phòng thí nghiệm [8]. Hàm lượng các chất PCDDs/PCDFs, dl-PCBs phát hiện trong mẫu PAS lớn hơn ít nhất ba lần so với giới hạn phát hiện (LOD). LOD đối với nền mẫu PAS của PCDDs/PCDFs tương đương từ 0,001 đến 0,025 pg/PUF/ngày; của dl-PCBs từ 0,002 đến 0,006 pg/PUF/ngày.

2.6. Độ độc tương đương (TEQ)

Tổng TEQ của PCDDs/PCDFs ($\sum \text{TEQ}_{D/F}$) và của dl-PCBs ($\sum \text{TEQ}_{DL}$) được tính toán bằng cách sử dụng các hệ số độc tính tương đương của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) năm 2005 [11]. Giá trị một nửa LOD được sử dụng để tính giá trị TEQ cho những chất có nồng độ thấp hơn LOD.

2.7. Xử lý số liệu

Xử lý số liệu bằng phần mềm Excel 2013 và phân tích thống kê bằng phương pháp so sánh One-way Anova trên phần mềm IBM SPSS Statistics 20. Sự khác biệt có ý nghĩa thống kê được xác định khi $p < 0,05$.

So sánh hàm lượng, đánh giá ô nhiễm các chất PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí ở từng mùa theo ngày (pg/PUF/ngày) và các chỉ số AQI, PM_{2.5} ngày ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{ngày}$) được tính toán theo số ngày thực tế đã thực hiện PAS.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

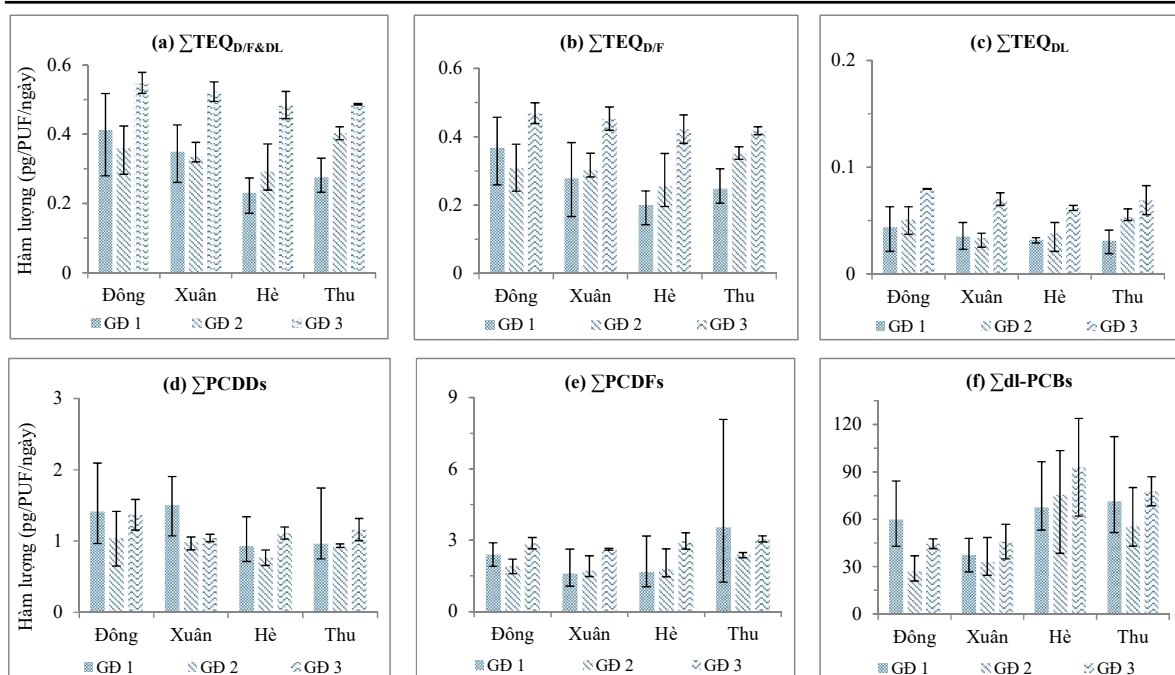
3.1. Diễn biến hàm lượng PCDDs/PCDFs, dl-PCBs giai đoạn 2012-2020

Theo diễn biến thời tiết từng năm từ 2012 đến 2020, biến động hàm lượng PCDDs/PCDFs và dl-PCBs trong không khí theo mùa tại NVH đã được chia thành ba giai đoạn thành phần: giai đoạn (GD) 1 từ Xuân 2012 đến Thu 2015, GD 2 từ Đông 2015 đến Thu 2018 và GD 3 từ Đông 2018 đến Thu 2020 (hình 1).

$\sum \text{TEQ}_{D/F\&DL}$ ở GD 1 biến động trong khoảng từ 0,172 đến 0,711 pg/PUF/ngày với giá trị trung bình 0,359 pg/PUF/ngày có biên độ rộng hơn (lớn hơn) so với ở 2 giai đoạn kế tiếp: 0,245 - 0,424 pg/PUF/ngày và trung bình 0,356 pg/PUF/ngày (GD 2); 0,445 - 0,579 pg/PUF/ngày và trung bình 0,511 pg/PUF/ngày (GD 3). Các chất PCDDs/PCDFs luôn luôn đóng góp chính vào $\sum \text{TEQ}_{D/F\&DL}$ từ 83,1% đến 95,1%.

Tương tự, hàm lượng $\sum \text{PCDDs}$ ở 3 giai đoạn biến động ở trong khoảng: 0,715-2,09 pg/PUF/ngày, trung bình 1,17 pg/PUF/ngày (GD 1); 0,696 - 1,416 pg/PUF/ngày, trung bình 0,952 pg/PUF/ngày (GD 2); 0,991 - 1,586 pg/PUF/ngày, trung bình 1,171 pg/PUF/ngày (GD 3). Dữ liệu quan trắc cho thấy các chất đồng loại PCDFs chiếm ưu thế hơn so với PCDDs. Hàm lượng $\sum \text{PCDFs}$ cao hơn từ xấp xỉ 1,0 đến 9,3 lần và trung bình là 2,4 lần so với $\sum \text{PCDDs}$. $\sum \text{PCDFs}$ biến động trong các khoảng: 1,04 - 8,08 pg/PUF/ngày, trung bình 2,32 pg/PUF/ngày ở GD 1; 1,48 - 2,64 pg/PUF/ngày, trung bình 2,03 pg/PUF/ngày ở GD 2; và 2,58 - 3,31 pg/PUF/ngày, trung bình 2,88 pg/PUF/ngày ở GD 3.

Biến động của hàm lượng $\sum \text{dl-PCBs}$ theo ba giai đoạn như sau: từ 31,3 đến 112 pg/PUF/ngày, trung bình 63,6 pg/PUF/ngày (GD 1); từ 20,9 đến 93,7 pg/PUF/ngày, trung bình 44,9 pg/PUF/ngày (GD 2), từ 34,9 đến 124 pg/PUF/ngày, trung bình 63,6 pg/PUF/ngày (GD 3).

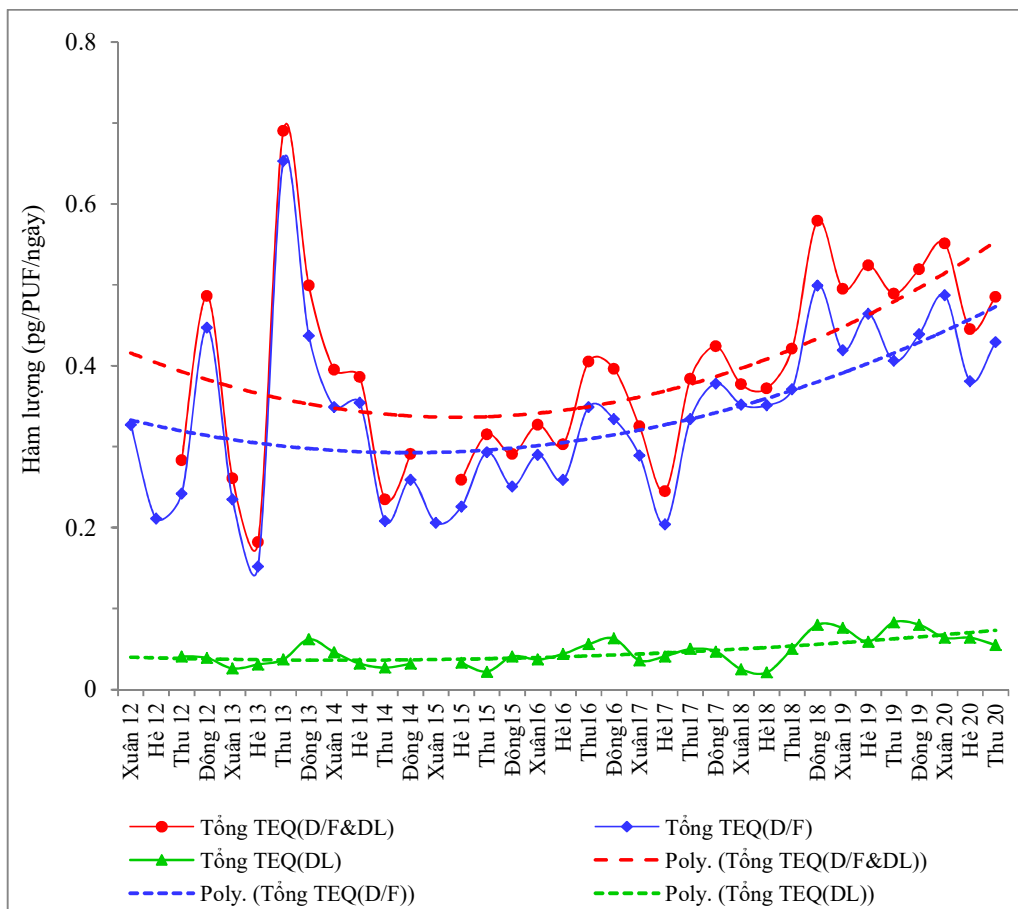


Hình 1. Biến động hàm lượng PCDDs/PCDFs, dl-PCBs theo thời gian (mùa) tại NVH từ 2012 đến 2020

Σ dl-PCBs trong không khí luôn ở mức cao hơn từ 5,8 đến 38 lần và trung bình là 17,1 lần so với Σ PCDDs/PCDFs nhưng do các chất dl-PCBs có hệ số độc tương đương chỉ từ 0,00003 đến 0,1 so với 2,3,7,8-TCDD [11] nghĩa là hệ số độc thấp hơn rất nhiều so với các chất 2,3,7,8-PCDDs/PCDFs, nên dl-PCBs chỉ đóng góp 4,9% đến 16,9% vào Σ TEQ_{D/F&DL}.

3.2. Xu hướng ô nhiễm theo thời gian

Diễn biến hàm lượng PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí tại vị trí NVH trong 9 năm (2012 - 2020) được thể hiện trên hình 2 cho thấy xu hướng biến động tăng của Σ TEQ_{D/F&DL}, Σ TEQ_{D/F} và Σ TEQ_{DL} phù hợp với đường xu hướng đa thức bậc 2 với R^2 trong khoảng 0,42 - 0,50 và bậc cao hơn với R^2 đạt 0,54-0,57. Ngoại trừ đỉnh cao nhất bất thường ghi nhận được trong mùa thu 2013 (0,711 pg TEQ_{D/F&DL}/PUF/ngày) có thể thấy sự biến động tăng với biên độ khá ổn định từ mùa xuân 2014 với đỉnh cao thứ hai 0,579 pg TEQ_{D/F&DL}/PUF/ngày vào mùa đông 2018 và đỉnh cao thứ ba là 0,551 pg/PUF/ngày vào mùa xuân 2020.



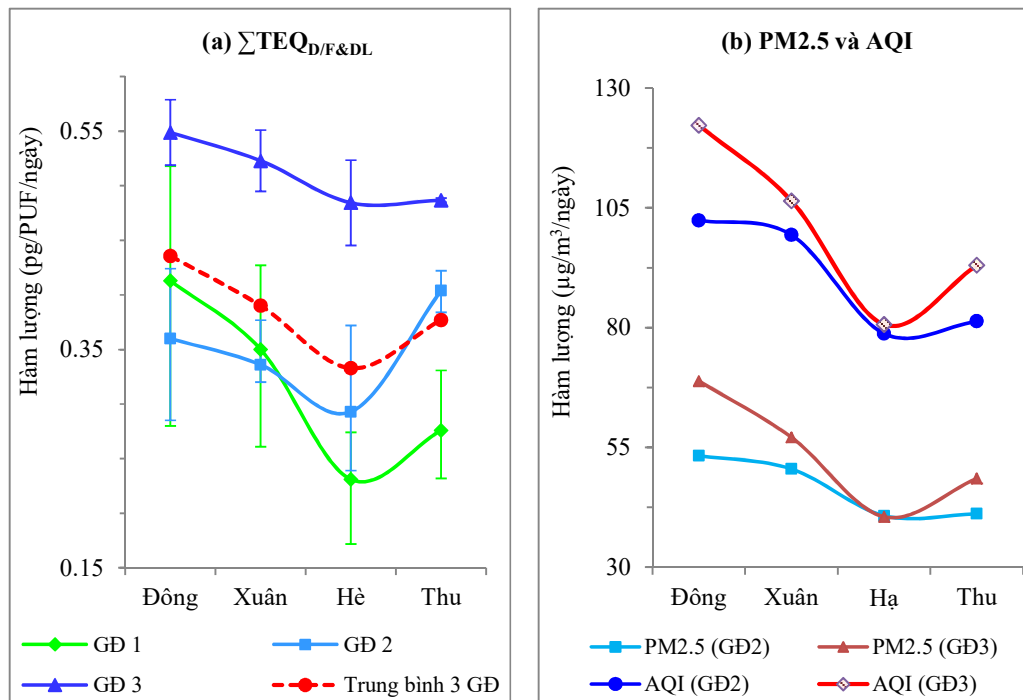
Hình 2. Xu hướng thời gian của sự ô nhiễm qua các chỉ số TEQ_{D/F&DL}, TEQ_{D/F} và TEQ_{DL} giai đoạn 2012 - 2020

Biến động tăng của hàm lượng Σ PCDFs so với Σ PCDDs thể hiện rõ hơn tác động của nguồn ô nhiễm từ khói bụi do đốt sinh khối, đốt rác, đốt chất thải ở các vùng lân cận nội thành. Xu hướng tăng của Σ PCDFs phù hợp với đường đa thức bậc cao với R^2 khá lớn 0,48 - 0,68. Trong khi đó Σ dl-PCBs thể hiện dao động hình sin với biên độ lớn và không thể hiện rõ xu hướng theo thời gian.

Phân tích thống kê bằng phương pháp OneWay Anova cho thấy: Hàm lượng Σ TEQ_{D/F&DL} có xu hướng tăng dần, sự khác biệt nhất là năm 2019 và các năm 2014 - 2017 ($p < 0,05$), ở các năm 2019 - 2020 có xu hướng tăng mạnh hơn so với những năm trước đó. Tỷ lệ hàm lượng của Σ PCDFs so với Σ PCDDs cũng có xu hướng tăng dần, thấp nhất vào năm 2012. Σ dl-PCBs có hàm lượng trung bình cao nhất vào năm 2020, sự khác biệt đạt ý nghĩa thống kê giữa năm 2017 và 2020.

3.3. Xu hướng ô nhiễm theo mùa

Biến động hàm lượng của Σ TEQ_{D/F&DL} (pg/PUF/ngày) ghi nhận trong bốn mùa: Xuân, Hạ, Thu, Đông ở GD 1, GD2, GD 3 và tổng thể từ năm 2012 đến 2020 tại vị trí NVH được minh họa trên hình 3(a). Biến động của hàm lượng bụi PM_{2.5} (μg/m³/ngày) và chỉ số AQI ngày ở GD 2, GD 3 tại vị trí đường Phạm Văn Đồng ở phía tây-tây bắc của vị trí NVH được thể hiện ở hình 3(b).



Hình 3. Diễn biến theo mùa của hàm lượng Σ TEQ_{D/F&DL} (a) và PM_{2.5}, AQI (b) [12] (điểm nối với nhau là hàm lượng trung bình mùa, trước năm 2017 không có dữ liệu PM_{2.5} và AQI)

$\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ giai đoạn 2012 - 2020 đạt đỉnh cao nhất trong mùa đông (từ tháng 11 năm trước đến tháng 2 năm sau) với hàm lượng trung bình 0,436 pg/PUF/ngày và biến động trong khoảng: 0,291 - 0,579 pg/PUF/ngày; tiếp theo là mùa xuân (các tháng 2 - 5): trung bình 0,390 pg/PUF/ngày, biến động từ 0,261 đến 0,551 pg/PUF/ngày; mức ô nhiễm xuống thấp nhất là trong mùa hè (các tháng 5 - 8): trung bình 0,333 pg/PUF/ngày với khoảng biến động: 0,182 - 0,524 pg/PUF/ngày; sau đó bắt đầu tăng trở lại vào mùa thu (các tháng 8 - 11) với hàm lượng trung bình 0,377 pg/PUF/ngày và khoảng biến động: 0,235 - 0,489 pg/PUF/ngày.

$\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ trong cả 4 mùa của GĐ 3 (hình 3.a) luôn luôn cao hơn so với mức trung bình của 9 năm (2012 - 2020) trong khi đó $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ của GĐ 1 lại luôn luôn thấp hơn. Ở GĐ 2 (trừ mùa thu) diễn biến của $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ cũng ở mức thấp hơn so với trung bình 9 năm. Phân tích thống kê bằng phương pháp OneWay Anova cũng cho thấy hàm lượng $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ biến động tăng theo 3 GĐ và GĐ3 có $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ cao nhất, đạt ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) so với hai giai đoạn GĐ 1 và GĐ2 và so với toàn bộ thời gian thực hiện quan trắc từ Xuân 2012 - Thu 2020.

$\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F}}$ đóng góp chính vào $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ từ 83,0% đến 94,4% và trung bình là 87,7%. Chính vì vậy diễn biến của $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F}}$ và $\Sigma\text{TEQ}_{\text{DL}}$ trong 9 năm và ở 3 GĐ trên hình 1 (b,c) cũng tương tự như diễn biến của $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ (hình 3.a) đều theo xu hướng hình chữ V với đáy luôn là mùa hè và đỉnh cao nhất cơ bản là vào mùa đông. Diễn biến của ΣPCDDs cơ bản cũng tương tự theo hình chữ V như của $\Sigma\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ (hình 1.d). Nhưng ΣPCDFs có đáy chữ V lại nghiêng về mùa xuân hơn là mùa hè và đỉnh cao nhất lại rơi vào mùa thu. Điều này là do có sự vượt trội của ΣPCDFs (hình 1.e) so với ΣPCDDs đặc trưng của sự ô nhiễm từ khói bụi do đốt sinh khối, đốt rác.

Diễn biến ô nhiễm theo mùa của PCDDs/PCDFs, dl-PCBs cũng cho thấy có sự tương đồng với diễn biến hàm lượng bụi $\text{PM}_{2.5}$ trong không khí tại Hà Nội [2]. Xu hướng ô nhiễm tăng thường tập trung trong các tháng thời tiết lạnh của mùa đông (tháng 11-1) và mùa xuân (tháng 2-4) khi số ngày nghịch nhiệt lớn. Việc đốt sinh khối sau thu hoạch ở khu vực ngoại thành và các tỉnh lân cận với thời tiết hanh khô cuối mùa Thu và trong mùa Đông sẽ không chỉ làm gia tăng các chỉ số ô nhiễm AQI mà đồng thời còn làm gia tăng một số chất độc hại như PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí khu vực nội thành.

Theo báo cáo của Bộ Tài nguyên và Môi trường Việt Nam, tình trạng ô nhiễm không khí tại các đô thị ngày càng gia tăng. Ô nhiễm không khí đặc biệt là ô nhiễm bụi tại Hà Nội giai đoạn 2012 - 2016 vẫn ở mức cao hơn từ 2 đến 3 lần so với ngưỡng giới hạn cho phép trong không khí trung bình năm quy định tại QCVN 05:2013/BTNMT và chưa có dấu hiệu suy giảm [13]. Trong năm 2017, ở nội thành Hà Nội đã xảy ra 232 ngày có hiện tượng nghịch nhiệt và tập trung vào mùa xuân, mùa đông trong các tháng: 1, 2, 3, 4, 11, 12. Hàm lượng bụi $\text{PM}_{2.5}$ trung bình tại Trạm Đại sứ quán Mỹ và Trạm Tổng cục Môi trường vào những ngày nghịch nhiệt là $47,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ và $32,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ đã tăng cao hơn 1,4 đến 1,5 lần so với những ngày không có nghịch nhiệt ($33,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ và $21,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tương ứng) [2].

Hình 1(a,b,c) và hình 3(a) cho thấy tình trạng ô nhiễm theo mùa của PCDDs/PCDFs, dl-PCBs thông qua chỉ số $\sum\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ trong không khí ở cả ba giai đoạn đều gắn với hiện tượng nghịch nhiệt đã tạo ra hình chữ V với đỉnh cao nhất luôn vào mùa Đông, giảm dần ở mùa Xuân để xuống mức ô nhiễm thấp nhất với đáy chữ V luôn rơi vào mùa hè và tăng trở lại để tạo đỉnh thứ hai vào mùa Thu. Vào mùa hè và đầu mùa Thu, nhiệt độ cao của lớp không khí bên dưới sẽ tăng cường chuyển động thẳng đứng của các bộ phận khí, thúc đẩy sự xáo trộn của khí quyển dẫn đến làm giảm sự tích tụ và do vậy làm giảm nồng độ bụi cũng như các chất ô nhiễm PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí môi trường.

So sánh diễn biến hàm lượng $\sum\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ (hình 3.a) cũng như $\sum\text{TEQ}_{\text{D/F}}$, $\sum\text{TEQ}_{\text{DL}}$, $\sum\text{PCDDs}$, $\sum\text{PCDFs}$ và $\sum\text{dl-PCBs}$ (hình 1) với diễn biến hàm lượng bụi $\text{PM}_{2.5}$ và chỉ số AQI (hình 3.b) [12] ở các giai đoạn có thể thấy có sự tương đồng rõ rệt. Diễn biến ô nhiễm bụi $\text{PM}_{2.5}$ và chỉ số AQI cũng tạo ra hình chữ V với đỉnh cao nhất vào mùa Đông với hàm lượng trung bình của $\text{PM}_{2.5}$ là $53,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ở GD2 và $68,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ở GD3; của chỉ số AQI là 102,4 ở GD2 và 122,2 ở GD3. Hàm lượng trung bình của các chỉ số này giảm dần vào mùa Xuân và xuống đáy theo hình chữ V vào mùa Hè để rồi bắt đầu tăng vào mùa Thu.

Những năm 2017-2020 khu vực nội thành Hà Nội đã xuất hiện hiện tượng nghịch nhiệt với tần suất và số ngày nhiều hơn không chỉ làm gia tăng các chỉ số ô nhiễm không khí $\text{PM}_{2.5}$ và AQI [12] mà còn tác động đến sự biến động của hàm lượng PCDDs, PCDFs, dl-PCBs trong không khí. Khoảng biến động và hàm lượng trung bình của $\sum\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ ở GD 3 là 0,445 - 0,579 pg/PUF/ngày và trung bình là 0,511 pg/PUF/ngày - có biên độ hẹp hơn nhưng mức ô nhiễm trung bình lại lớn so với GD 2 (0,245 - 0,424 pg/PUF/ngày, trung bình 0,356 pg/PUF/ngày) và GD 1 (0,172 - 0,711 pg/PUF/ngày, trung bình 0,359 pg/PUF/ngày). Tương đồng với biến động của $\sum\text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ đã ghi nhận khoảng biến động của hàm lượng trung bình $\text{PM}_{2.5}$ ở GD 3 từ $40,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ đến $68,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (trung bình: $53,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) là cao hơn so với ở GD 2 (từ $40,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ đến $53,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, trung bình: $46,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tương tự đối với chỉ số AQI ở GD 3 biến động từ 80,6 đến 122,2 (trung bình: 100,1) cũng cao hơn so với khoảng biến động ở GD 2 (từ 78,8 đến 102,4, trung bình: 89,7). Nghịch nhiệt đã làm cho lớp khí quyển phía dưới ổn định và cản trở mọi chuyển động thẳng đứng, cản trở sự xáo trộn thường xuyên của các lớp không khí, dẫn đến sự tích tụ bụi nhiều hơn, làm gia tăng nồng độ các chất ô nhiễm trong đó có PCDDs/PCDFs và dl-PCBs ở lớp bề mặt.

Diễn biến hàm lượng PCDDs/PCDFs, dl-PCBs trong không khí theo mùa cũng có sự tương đồng với diễn biến ô nhiễm không khí ở bốn thành phố phía đông bắc Trung Quốc - nơi ghi nhận chất lượng không khí kém nhất là vào mùa đông và mùa xuân, được cải thiện tốt hơn trong mùa hè và sau đó là mùa thu - thể hiện ở các chỉ số AQI theo xu hướng đường cong chữ V với đỉnh cao nhất vào mùa đông [14].

3.4. So sánh kết quả quan trắc PAS với công bố quốc tế

Để so sánh hàm lượng PCDDs/PCDFs trong không khí của nghiên cứu này với các nghiên cứu PAS quốc tế đã công bố, kết quả quan trắc PCDDs/PCDFs (pg/PUF/ngày) đã được chuyển đổi thành nồng độ trên một thể tích không khí (fg/m^3) với tốc độ lấy mẫu trung bình ước tính là $3,5 \text{ m}^3/\text{ngày}$ [15].

Trong 9 năm từ mùa Xuân 2012 đến mùa Thu 2020, tại vị trí NVH đã ghi nhận hàm lượng $\sum \text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ từ 49 đến 203 fg/m^3 và trung bình của ba giai đoạn ở trong khoảng: 102 - 146 fg/m^3 [15].

Hàm lượng $\sum \text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ như trên là tương đương với ở hai thành phố lớn của Trung Quốc là Bắc Kinh: 8,4 - 179 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ (quan trắc từ tháng 02/2011 đến 03/2012) [7] và Thượng Hải: 10,8 - 259 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ (06/2013 - 01/2014) [5]. Hàm lượng tại NVH có cao hơn so với một số thành phố khác: 8,04 - 43,42 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở Manizales, Bogotá của Columbia (06/2021 - 11/2014) [16]; 16,7 - 42,5 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở São Luis, São Paulo của Brazil (01/2011 - 03/2013) và LOD - 42,5 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở sáu nước Mỹ Latinh (01/2013 - 03/2014) [4].

Tuy nhiên, $\sum \text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$ ghi nhận tại NVH vẫn ở mức thấp hơn so với: 122 - 810 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở 10 thành phố vệ tinh của Seoul, Hàn Quốc (03/2011 - 02/2013) [17]; 0,71 - 296 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở Buenos Aires, Argentina (05/2012 - 04/2013) [18]; 6,11 - 469 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở Sao Paulo, Brazil (Xuân 2014 - Thu/Đông 2015) [6]; 9 - 678 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở mười hai nước Mỹ Latinh (2010 - 2011) [19]; 18 - 532 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở bảy nước Đông-Tây-Nam Phi (2010 - 2012) [19]; và 214 - 775 $\text{fg TEQ}/\text{m}^3$ ở Bắc Algeria (05/2009 - 11/2009) [20].

4. KẾT LUẬN

Đã đánh giá được sự biến động hàm lượng PCDDs/PCDFs và dl-PCBs trong không khí bằng phương pháp PAS theo mùa ở NVH khu vực nội thành Hà Nội giai đoạn 2012 - 2020.

Diễn biến ô nhiễm không khí theo mùa của PCDDs/PCDFs, dl-PCBs ở ba giai đoạn thành phần: 2012 - 2015, 2015 - 2018 và 2018 - 2020 theo hình chữ V với đỉnh cao nhất vào mùa Đông, giảm dần trong mùa Xuân, xuống đáy vào mùa hè và tăng trở lại vào mùa Thu.

Xu hướng biến động tăng của hàm lượng PCDDs/PCDFs, dl-PCBs, $\sum \text{TEQ}_{\text{D/F\&DL}}$, $\sum \text{TEQ}_{\text{D/F}}$ và $\sum \text{TEQ}_{\text{DL}}$ đã được xác nhận theo thời gian. Hiện tượng nghịch nhiệt không chỉ gây ra tình trạng ô nhiễm không khí theo mùa mà còn làm gia tăng hàm lượng PCDDs/PCDFs, dl-PCBs với biên độ biến động hẹp hơn nhưng mức ô nhiễm trung bình cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. US EPA, *Particulate Matter (PM) Pollution*, Retrieved August 01, 2020.
2. Trịnh Thị Thủy, Nguyễn Thế Đức Hạnh, Nguyễn Thị Anh Thư, Trịnh Thị Thắm, *Nghiên cứu ảnh hưởng của hiện tượng nghịch nhiệt đến hàm lượng bụi PM_{2.5} trong môi trường không khí tại Hà Nội*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường, 2018, Tập 34, Số 3:1-9.
3. US EPA, *Estimating exposure to dioxin-like compounds. Volume II: Properties, sources, occurrence and background exposure*, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1994.

4. Schuster Jasmin K., Tom Harner, Gilberto Fillmann, Ahrens L., Altamirano J. C., Aristizábal B., Bastos W., Castillo L. E., Cortés J., Fentanes O., *Assessing polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in air across Latin American countries using polyurethane foam disk passive air samplers*, Environ. Sci. Technol., 2015, **49**(6):3680-3686.
5. Tian Y., Nie Z., Tian S., Liu F., He J., Yang Y., Wang X., Die Q., Fang Y., & Huang Q., *Passive air sampling for determining the levels of ambient PCDD/Fs and their seasonal and spatial variations and inhalation risk in Shanghai, China*, Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(17):13243-13250.
6. Francisco A. P., Nardocci A. C., Tominaga M. Y., Da Silva C. R., & De Assunção J. V., *Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk assessment*, Atmospheric Pollution Research, 2017, **8**(5):979-987.
7. Hao Y., Li Y., Wang T., Hu Y., Sun H., Matsiko J., Zheng S., Wang P., & Zhang Q., *Distribution, seasonal variation and inhalation risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of Beijing, China*, Environmental Geochemistry and Health, 2017, **40**(5):1907-1918.
8. Trịnh Khắc Sáu, Nghiêm Xuân Trường, Lê Bảo Hưng, Nguyễn Thanh Tuấn, Nguyễn Đức Thắng, Trần Đình Phiên, *Phát triển phương pháp lấy mẫu không khí thụ động quan trắc PCDD/PCDF trong điều kiện khí hậu nhiệt đới*, Tạp chí KH&CN nhiệt đới, 2020, **21**:62-73.
9. US. EPA Method 1613B: *Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1994.
10. US. EPA Method 1668B: *Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS*, United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Engineering and Analysis Division, Washington D. C., 2008.
11. Van den Berg M., Birnbaum L. S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., & Peterson R. E., *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*, Toxicological Sciences, 2006, **93**(2):223-241.
12. Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Cổng thông tin quan trắc môi trường. Truy cập tháng 9 năm 2021 từ <http://enviinfo.cem.gov.vn/>
13. Bộ Tài nguyên Môi trường, *Báo cáo hiện trạng môi trường Quốc gia năm 2016, Chương 2: Môi trường không khí*, 2017, **2**:25-45.

14. Jiping Gong, Yuanman Hu, Miao Liu, Rencang Bu, Yu Chang, Chunlin Li, Wen Wu, *Characterization of air pollution index and its affecting factors in industrial urban areas in Northeastern China*, Pol. J. Environ. Stud., 2015, **24**(4):1579-1592.
15. Trịnh Khắc Sáu, Báo cáo tổng hợp kết quả nghiên cứu đề tài: *Đánh giá sự biến động về ô nhiễm dioxin, chất tương tự dioxin trong không khí tại Hà Nội, Đà Nẵng bằng phương pháp lấy mẫu thụ động*, Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, Hà Nội, tháng 07/2021.
16. Cortés J., Cobo M., González C. M., Gómez C. D., Abalos M., Aristizábal B. H., *Environmental variation of PCDD/Fs and dl-PCBs in two tropical Andean Colombian cities using passive samplers*, Science of the Total Environment, 2016, **568**:614-623.
17. Yoonki M., Jongwon H., Meehye L., *Determination of toxic congeners of 17 PCDDs/PCDFs and 12 dl-PCBs using polyurethane foam passive air samplers in ten cities around Seoul*, Sci. Total Environ., 2014, **491**:17-27.
18. Cappelletti N., Astoviza M., Migoya M. C., Colombo J. C., *Airborne PCDD/F profiles in rural and urban areas of Buenos Aires Province, Argentina*, Science of the Total Environment, 2016, **573**:1406-1412.
19. Bogdal C., Scheringer M., Abad E., Abalos M., Van Bavel B., Hagberg J., Fiedler H., *Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents*, TrAC - Trends Anal. Chem., 2013, **46**:150-161.
20. Yacine Moussaoui, Ludovic Tuduri, Yacine Kerchich, Meklati B.Y., Gauthier Eppe, *Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, dl-PCBs and some pesticides in northern Algeria using passive air sampling*, Chemosphere, 2012, **88**:270-277.

SUMMARY

SEASONAL AIR MONITORING OF PCDDs/PCDFs AND dl-PCBs IN A RESIDENTIAL URBAN AREA BETWEEN 2012-2020

The ambient air monitoring of PCDDs/PCDFs and dl-PCBs using passive air samplers in a residential urban area in Hanoi between 2012-2020 was determined. The seasonal variations of PCDD/PCDF and dl-PCB levels in ambient air in three periods: between Spring 2012 and Autumn 2015, from Winter 2015 to Autumn 2018, and between Winter 2018 and Autumn 2020 are similar to a V-shape with the highest peak in winter, then decreasing gradually in spring, bottoming in summer and rising again in autumn. The upward temporal trends of PCDD/PCDF and dl-PCB pollution, and total TEQ_{D/F&DL}, total TEQ_{D/F} and total TEQ_{DL} has been confirmed over time. The concentrations of total PCDFs were dominant and were approximately 1.0 to 9.3 times higher and 2.4 times higher on average than total PCDDs. Total dl-PCBs were 5.8 to 38 times higher and 17 times on average higher than the total toxic PCDDs/PCDFs. The PCDD/PCDF congeners contributed 83% to

95% of the total TEQ value. The phenomenon of temperature inversion not only causes seasonal air pollution but also increases the concentration of PCDDs/PCDFs and dl-PCBs with a narrower range but at a higher average levels.

Keywords: PCDDs/PCDFs, dl-PCBs, passive air sampling, air quality, seasonal variation, temporal trend, lấy mẫu không khí thụ động, chất lượng không khí, biến động theo mùa, xu hướng thời gian.

Nhận bài ngày 21 tháng 10 năm 2022

Phản biện xong ngày 14 tháng 11 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 11 năm 2022

⁽¹⁾ Viện Y sinh Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Liên hệ: *Trịnh Khắc Sáu*

Viện Y sinh Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga
Số 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội
Điện thoại: 0912206942; Email: sau_tk@yahoo.com