

QUAN TRẮC dl-PCB THEO MÙA BẰNG THIẾT BỊ LẤY MẪU KHÔNG KHÍ THỤ ĐỘNG VỚI PHIN LỌC PUF

TRỊNH KHẮC SÁU, NGUYỄN THỊ THU, NGUYỄN THỊ DUNG

1. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu sử dụng thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc xốp polyurethane (PUF) để quan trắc dioxin và furan theo mùa đã được chúng tôi thực hiện tại Hà Nội từ tháng 4 năm 2012 đến tháng 4 năm 2013 [1]. Với mục đích mở rộng khả năng ứng dụng của thiết bị này cho quan trắc các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, đã tiếp tục thử nghiệm thiết bị với các chất polyclobiphenyl tương tự dioxin (dl-PCB). dl-PCB gồm 12 chất đồng loại của PCB có ký hiệu theo IUPAC là: PCB#77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 và 189. Đây là những chất được Tổ chức y tế thế giới đánh giá có độc tính tương tự dioxin [2]. Để đánh giá khả năng lưu giữ dl-PCB trên phin lọc PUF và độ lặp lại của phương pháp lấy mẫu trong quá trình quan trắc, đã sử dụng các chất chuẩn đồng hành đồng vị đánh dấu ^{13}C -dl-PCB thêm lên phin lọc từ khi bắt đầu lấy mẫu. Trên cơ sở các số liệu quan trắc của nghiên cứu này đã xác định đặc trưng ô nhiễm các chất dl-PCB trong không khí và sự biến động của chúng trong các mùa khác nhau.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Thiết bị lấy mẫu không khí thụ động

Sử dụng thiết bị lấy mẫu không khí thụ động ngoài trời TE-200 PAS của Tisch Environmental Inc (Mỹ). Thiết bị có cấu tạo là một buồng chứa phin lọc do hai nắp hình vòm bằng thép không gỉ úp vào nhau. Phin lọc PUF hình tròn, đường kính 14 cm, dày 1,3 cm. Làm sạch phin lọc bằng cách chiết soxlet 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.

2.2. Các chất chuẩn PCB tự nhiên và đồng vị đánh dấu ^{13}C -PCB

Chuẩn bị dung dịch gồm 12 chất chuẩn đồng vị đánh dấu ^{13}C -dl-PCB có ký hiệu C_{LB} để thêm lên các phin lọc PUF bằng cách pha từ dung dịch chuẩn gốc EC-4937 của hãng Cambridge Isotope Laboratories. Nồng độ mỗi chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB trong dung dịch C_{LB} là 2000 pg/mL trong axeton. Các chất chuẩn dl-PCB tự nhiên và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu ^{13}C -PCB khác dùng trong thực nghiệm được nhập từ các hãng Cambridge Isotope Laboratories và Wellington Laboratories.

2.3. Phương pháp thực nghiệm

Các thực nghiệm được tiến hành trong thành phố Hà Nội là khu vực đại diện cho miền bắc Việt Nam với đặc trưng của khí hậu nhiệt đới 4 mùa rõ rệt: xuân, hạ, thu và đông. Trong mỗi mùa, chúng tôi sử dụng hai thiết bị lấy mẫu không khí thụ

động với các phin lọc PUF sạch. Ở một số thiết bị lấy mẫu các chất chuẩn đồng hành đồng vị đánh dấu ^{13}C -dl-PCB (dung dịch C_{LB}) được đưa thêm vào phin lọc ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu. Mục đích của thí nghiệm này là đánh giá sự ổn định của các chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB và khả năng lưu giữ chúng trên phin lọc. Ở các thiết bị lấy mẫu còn lại không cho thêm dung dịch C_{LB} , chủ yếu là để nhằm xác định hàm lượng các chất đồng loại dl-PCB tự nhiên trong môi trường không khí đã được hấp phụ trên phin lọc. Việc so sánh hàm lượng dl-PCB tự nhiên trên các phin lọc trong cùng một mùa cho phép đánh giá độ lặp lại của phương pháp lấy mẫu.

Các thiết bị lấy mẫu được treo ngoài trời ở độ cao 2,5 m, cách nhau 10 m. Thu lấy các phin lọc PUF sau khoảng 12 tuần thử nghiệm trong mỗi mùa. Ký hiệu mẫu và thời gian thực hiện như sau: PAS07 và PAS08 vào mùa thu từ ngày 22 tháng 8 năm 2012; PAS09 và PAS10 vào mùa đông từ ngày 14 tháng 11 năm 2012; PAS11 và PAS12 vào mùa xuân từ ngày 04 tháng 02 năm 2013; PAS13 và PAS14 vào mùa hè từ ngày 03 tháng 5 năm 2013; PAS15 và PAS16 vào mùa thu từ ngày 26 tháng 7 năm 2013; PAS17 và PAS18 vào mùa đông từ ngày 17 tháng 10 năm 2013; PAS19 và PAS20 vào mùa xuân từ ngày 09 tháng giêng năm 2014.

2.4. Phương pháp phân tích PCB

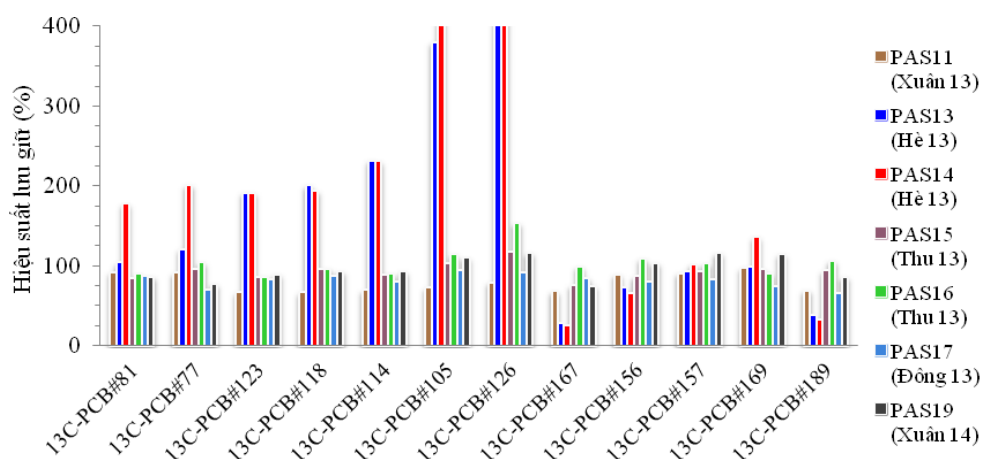
Các phin lọc PUF không thêm dung dịch C_{LB} , sẽ được thêm các chất chuẩn chiết đồng vị đánh dấu ^{13}C -dl-PCB, sau đó là các chất chuẩn làm sạch, chất chuẩn tiêm mẫu. Với các phin lọc PUF thêm dung dịch C_{LB} , không cần thêm các chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB nhưng phải thêm ngay các chất chuẩn tiêm mẫu ^{13}C -PCB để xác định hiệu suất lưu giữ các chất đồng loại ^{13}C -dl-PCB trên phin lọc PUF, sau đó là các chất chuẩn làm sạch. Tiến hành chuẩn bị mẫu và phân tích dl-PCB theo phương pháp US.EPA1668B [3].

Phân tích các chất đồng loại PCB bằng máy sắc ký khí phân giải cao HRGC Agilent 7890A ghép nối khối phổ phân giải cao HRMS AutoSpec Premier, Waters. Độ phân giải của MS ≥ 10.000 .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn đồng hành đồng vị đánh dấu ^{13}C -dl-PCB trên các phin lọc PUF trong các mùa khác nhau được minh họa ở hình 1.

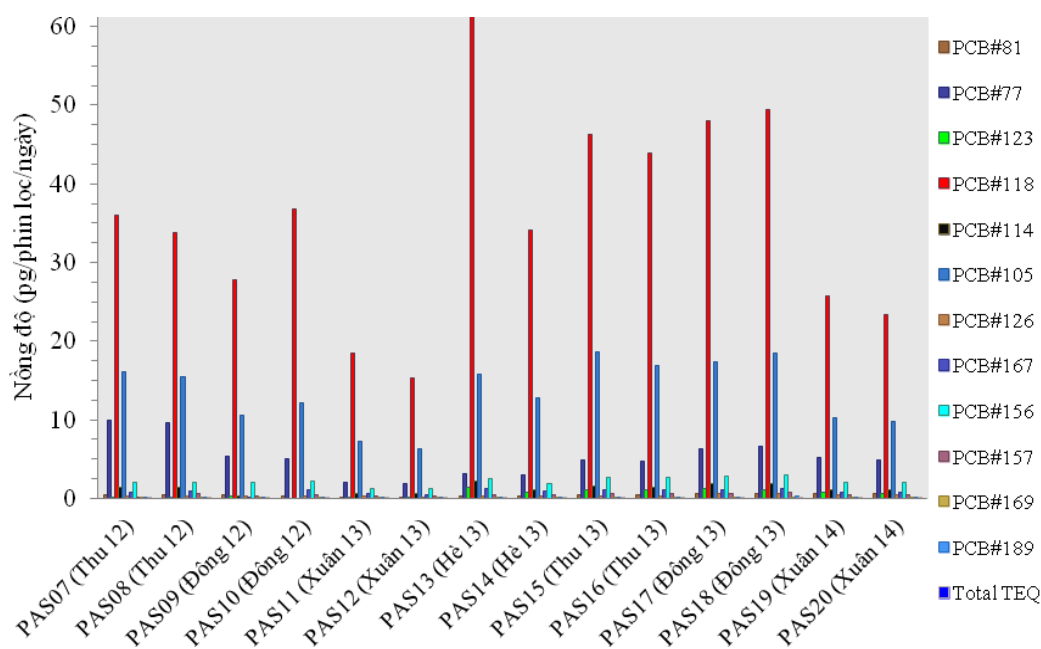
Hình 1 cho thấy hầu hết các chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB đều bền vững và ổn định trên các phin lọc PUF trong quá trình lấy mẫu ở tất cả các mùa đã thử nghiệm. Về cơ bản hiệu suất lưu giữ chúng trên các phin lọc đạt từ 27,2% đến 190%. Tuy nhiên, trong mùa hè năm 2013, hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn ^{13}C -PCB#114, #105 và #126 là tương đối cao và lớn hơn 200%.



Hình 1. Hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB trên phin lọc PUF theo mùa

Nồng độ các chất dl-PCB tự nhiên tìm thấy trên các phin lọc PUF được trình bày ở bảng 1 và minh họa trên hình 2.

Bảng 1 cho thấy thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc PUF khi quan trắc dl-PCB theo mùa có thể phát hiện được phần lớn các chất quan tâm. Tổng độ độc tương tự dioxin $\text{TEQ}_{\text{dl-PCB}}$ cao nhất là 0,063 pg/phin lọc/ngày đo được vào mùa đông năm 2013 và thấp nhất là 0,023 pg/phin lọc/ngày vào mùa xuân năm 2013.



Hình 2. Nồng độ dl-PCB tự nhiên trên các phin lọc PUF trong các mùa khác nhau

So sánh hàm lượng dl-PCB tìm thấy ở bảng 1 trên các phin lọc PUF có thêm và không thêm các chất chuẩn đồng hành ^{13}C -dl-PCB (dung dịch C_{LB}) từ khi bắt đầu lấy mẫu ở các mùa khác nhau ta thấy: Đa số (96,4%) các kết quả nhận được có sự khác biệt không vượt quá 33,7%. Như vậy, phương pháp lấy mẫu có độ lặp lại tốt. Trong số 5 chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB (#123, #118, #114, #105, #126) có hiệu suất lưu giữ trên phin lọc PUF lớn hơn 190% vào mùa hè thì chỉ có 3 chất dl-PCB tự nhiên là PCB#123, #118 và #114 có sự khác biệt về hàm lượng vượt quá 35%. Hệ số khác biệt cụ thể: 51,3%; 58,5% và 66,6% là hoàn toàn chấp nhận được.

Bảng 1. Hàm lượng (pg/phin lọc/ngày) của dl-PCB trên các phin lọc PUF

Ký hiệu mẫu	PAS07	PAS08	PAS09	PAS10	PAS11	PAS12	PAS13
Loại mẫu					Thêm C_{LB}		Thêm C_{LB}
Thời gian thử nghiệm	Mùa thu 2012	Mùa thu 2012	Mùa đông 2012	Mùa đông 2012	Mùa xuân 2013	Mùa xuân 2013	Mùa hè 2013
PCB#81	0,518	0,530	0,455	0,378	0,213	0,184	0,255
PCB#77	9,956	9,703	5,381	5,114	2,085	1,867	3,109
PCB#123	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,414
PCB#118	36,07	33,87	27,78	36,77	18,55	15,31	62,36
PCB#114	1,347	1,435	ND	ND	0,565	0,576	2,238
PCB#105	16,18	15,53	10,53	12,18	7,318	6,344	15,79
PCB#126	0,365	0,342	0,350	0,332	0,239	0,207	0,294
PCB#167	0,836	0,870	ND	1,085	0,556	0,517	1,214
PCB#156	2,034	2,001	1,980	2,260	1,196	1,193	2,558
PCB#157	ND	0,679	0,331	0,417	0,324	0,291	0,520
PCB#169	0,070	0,081	0,069	0,043	0,044	0,039	ND
PCB#189	0,185	0,166	ND	ND	0,143	0,120	0,185
Tổng TEQ	0,041	0,039	0,039	0,037	0,026	0,023	0,032

Ký hiệu mẫu	PAS14	PAS15	PAS16	PAS17	PAS18	PAS19	PAS20
Loại mẫu	Thêm C _{LB}	Thêm C _{LB}	Thêm C _{LB}	Thêm C _{LB}		Thêm C _{LB}	
Thời gian thử nghiệm	Mùa hè 2013	Mùa thu 2013	Mùa thu 2013	Mùa đông 2013	Mùa đông 2013	Mùa xuân 2014	Mùa xuân 2014
PCB#81	0,293	0,417	0,393	0,623	0,644	0,648	0,554
PCB#77	2,983	4,862	4,685	6,303	6,600	5,160	4,871
PCB#123	0,836	1,092	1,059	1,279	1,151	0,736	0,668
PCB#118	34,12	46,25	43,97	47,96	49,47	25,78	23,35
PCB#114	1,120	1,498	1,459	1,837	1,962	1,134	1,023
PCB#105	12,76	18,67	16,87	17,30	18,51	10,24	9,715
PCB#126	0,262	0,316	0,336	0,548	0,587	0,431	0,402
PCB#167	0,864	1,099	1,060	1,151	1,213	0,820	0,790
PCB#156	1,939	2,714	2,597	2,863	3,068	2,119	2,010
PCB#157	0,430	0,609	0,552	0,698	0,775	0,494	0,484
PCB#169	# 0,047	# 0,044	0,049	0,100	# 0,059	0,086	0,069
PCB#189	0,149	0,117	0,162	0,189	0,229	0,221	0,200
Tổng TEQ	0,029	0,035	0,038	0,061	0,063	0,048	0,044

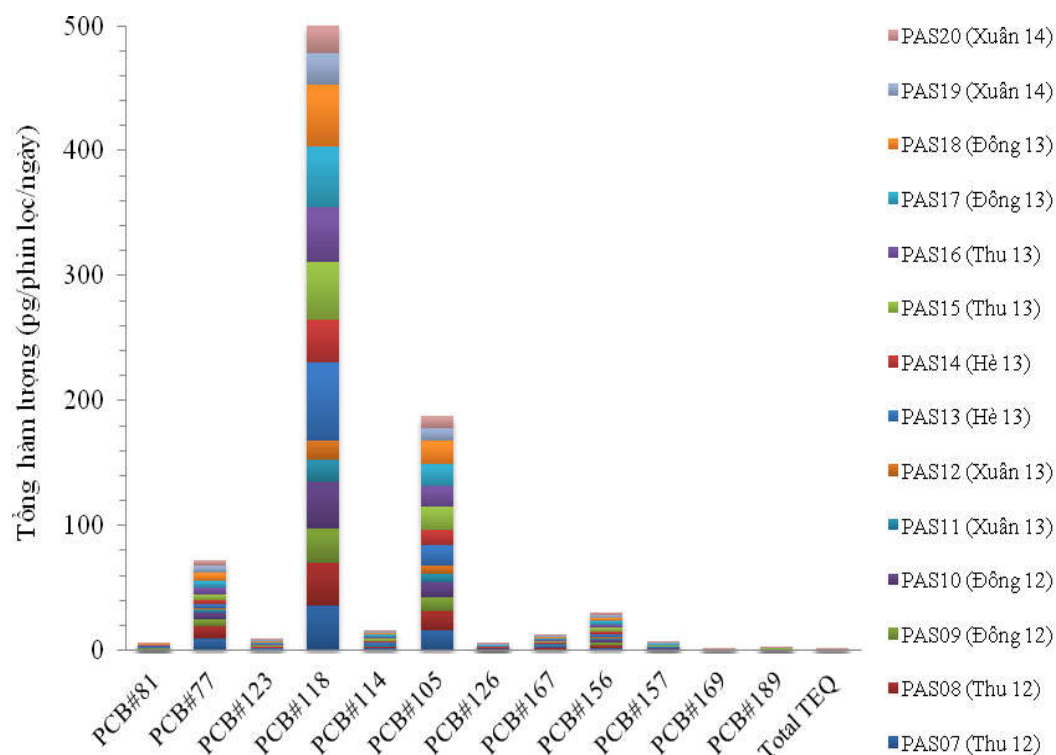
ND: Không phát hiện thấy chất này;

Dấu #: Phát hiện được nhưng không phù hợp tiêu chí định lượng

Những kết quả này cho thấy: Các chất chuẩn ^{13}C -dl-PCB khá bền và ổn định trong suốt thời gian lấy mẫu theo mùa. Vì vậy, có thể sử dụng chúng làm chất chuẩn đồng hành trong quá trình quan trắc.

Nhìn chung, hàm lượng các chất dl-PCB tìm thấy trên các phin lọc thêm các chất chuẩn đồng hành ^{13}C -dl-PCB có cao hơn so với các phin lọc không thêm ^{13}C -dl-PCB. Điều này hoàn toàn hợp lý vì khi thêm các chất đồng hành ^{13}C -dl-PCB đã loại trừ được sự mất mát các chất dl-PCB tự nhiên trên phin lọc trong quá trình lấy mẫu do hàm lượng của các chất dl-PCB tự nhiên được tính toán trên cơ sở so sánh với hàm lượng của các chất chuẩn đồng hành ^{13}C -dl-PCB. Như vậy, số liệu quan trắc nhận được sẽ có độ tin cậy cao hơn.

Đặc trưng ô nhiễm các chất dl-PCB trong không khí môi trường ở khu vực nghiên cứu được minh họa ở hình 3. Trong tất cả các mùa nghiên cứu, PCB#118 có nồng độ cao nhất, từ 15,3 đến 62,4 pg/phin lọc/ngày. Tiếp theo là PCB#105 (6,3 - 18,7 pg/phin lọc/ngày), PCB#77 (1,9 - 10,0 pg/phin lọc/ngày) và PCB#156 (1,2 - 3,1 pg/phin lọc/ngày). Các chất có nồng độ thấp là PCB#169 (0,04 - 0,10 pg/phin lọc/ngày) và PCB#189 (0,12 - 0,23 pg/phin lọc/ngày).



Hình 3. Đặc trưng ô nhiễm các chất dl-PCB trong không khí môi trường

Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng 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 các chất đồng loại dl-PCB trong quá trình chuẩn bị mẫu của phòng thí nghiệm. Nồng độ dl-PCB tìm thấy trong các mẫu không khí thụ động đều cao hơn vài lần so với giới hạn phát hiện trong các mẫu trắng. Mẫu lặp 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.

4. KẾT LUẬN

- Tại Hà Nội, trong cả 4 mùa thử nghiệm, về cơ bản các chất chuẩn đồng hành đồng vị đánh dấu ^{13}C -dl-PCB có hiệu suất lưu giữ ^{13}C -dl-PCB cơ bản đạt từ 27,2% đến 190%, đều bền vững và ổn định trên phin lọc PUF. Hàm lượng dl-PCB tìm thấy trên các phin lọc có thêm và không thêm các chất chuẩn đồng hành ^{13}C -dl-PCB có hệ số khác biệt không vượt quá 35%. Phương pháp quan trắc có độ lặp lại tốt, và có thể sử dụng ^{13}C -dl-PCB làm chất chuẩn đồng hành trong quá trình quan trắc.

- Đã xác định được đặc trưng ô nhiễm dl-PCB trong không khí ở khu vực nghiên cứu. PCB#118 luôn luôn có nồng độ cao nhất từ 15,3 đến 62,4 pg/phin lọc/ngày. Tổng TEQ_{dl-PCB} cao nhất ghi nhận được vào mùa đông năm 2013 là 0,063 pg/phin lọc/ngày.

- Việc sử dụng thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc PUF để quan trắc dl-PCB theo mùa trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ở miền bắc Việt Nam là hoàn toàn phù hợp, đảm bảo độ tin cậy và đáp ứng được yêu cầu của các phương pháp quan trắc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trịnh Khắc Sáu, Nguyễn Thị Thu Lý, *Nghiên cứu sử dụng thiết bị lấy mẫu không khí thụ động với phin lọc xốp polyurethane để quan trắc PCDD/PCDF theo mùa*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ nhiệt đới, 2013, 4, tr.36-43.
2. Martin VB, Linda SB, Michael D, Mike DV, William F, Mark F, Heidelore F, Helen H, Annika H, Laurie H, Martin R, Stephen S, Dieter S, Chiharu T, Angelika T, Jouko T, Mats T, Nigel W, Richard EP, *Review 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.
3. U.S. Environmental Protection Agency, *Method 1668B: Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS*, Washington DC, 2008.

SUMMARY

SEASONAL MONITORING OF dl-PCBs BY USING THE PASSIVE AIR SAMPLER WITH PUF FILTER

We have carried out seasonal monitoring of twelve congeners of dioxin like-PCB (dl-PCB) in urban ambient air in Hanoi using passive air sampler with polyurethane foam (PUF) filter. ^{13}C -labeled dl-PCB surrogate standards have been added on the PUF filters at the beginning of sampling to evaluate the efficiency of dl-PCB retention during the monitoring period. Most of ^{13}C -labeled dl-PCBs are stable and well maintained on the PUF filters in all seasons. In general, the efficiency of their retention ranged from 27.2% to 190%. The concentration of native dl-PCB congeners, which found on PUF filters with or without ^{13}C -labeled dl-PCBs in different seasons have a coefficient of variance $\leq 35\%$. It means that this sampling method has good replication. Profile of dl-PCBs in ambient air in the study area has been determined. PCB#118 always has the highest concentration from 15.3 to 62.4 pg/filter/day. Total TEQ_{dl-PCBs} highest is 0.063 pg/filter/day in winter of 2013. The results indicated that seasonal monitoring of dl-PCBs may be carried out by using passive air sampler with PUF filter in the tropical climate in Northern Vietnam.

Từ khóa: dl-PCB, quan trắc không khí thụ động theo mùa, phin lọc PUF.

Nhận bài ngày 03 tháng 6 năm 2014

Hoàn thiện ngày 28 tháng 9 năm 2014

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