

PHÁT TRIỂN PHƯƠNG PHÁP LẤY MẪU KHÔNG KHÍ THỤ ĐỘNG QUAN TRẮC PCDD/PCDF TRONG ĐIỀU KIỆN KHÍ HẬU NHIỆT ĐỚI

TRỊNH KHẮC SÁU ⁽¹⁾, NGHIÊM XUÂN TRƯỜNG ⁽²⁾, LÊ BẢO HƯNG ⁽²⁾,
NGUYỄN THANH TUẤN ⁽²⁾, NGUYỄN ĐỨC THẮNG ⁽²⁾, TRẦN ĐÌNH PHIÊN ⁽²⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Kỹ thuật lấy mẫu không khí thụ động (PAS) với phin lọc xốp polyurethane (PUF) được sử dụng rộng rãi ở các nước có khí hậu ôn đới và tiếp tục phát triển để quan trắc các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POP) trong không khí xung quanh ở quy mô khu vực và định hướng toàn cầu nhằm đánh giá sự biến động về hàm lượng, xu hướng thời gian và không gian của sự ô nhiễm POP trong không khí [1-6]. Mạng lưới quan trắc không khí của Ca-na-đa [7-10] và chương trình quan trắc của Séc [2,11] đã sử dụng PAS để quan trắc POP ở một số nước châu Mỹ, châu Âu, Trung Á, Thái Bình Dương...

Ưu điểm của PAS là chi phí thấp, triển khai đơn giản, dễ thực hiện, không dùng điện, có thể thực hiện liên tục trong khoảng thời gian kéo dài từ một đến ba tháng, định kỳ ba tháng hoặc theo mùa [8, 12-15]. PAS phản ánh được hàm lượng trung bình của các chất POP trong không khí với khoảng thời gian lấy mẫu tùy chọn và do đó đạt hiệu quả cao hơn nhiều so với lấy mẫu không khí chủ động.

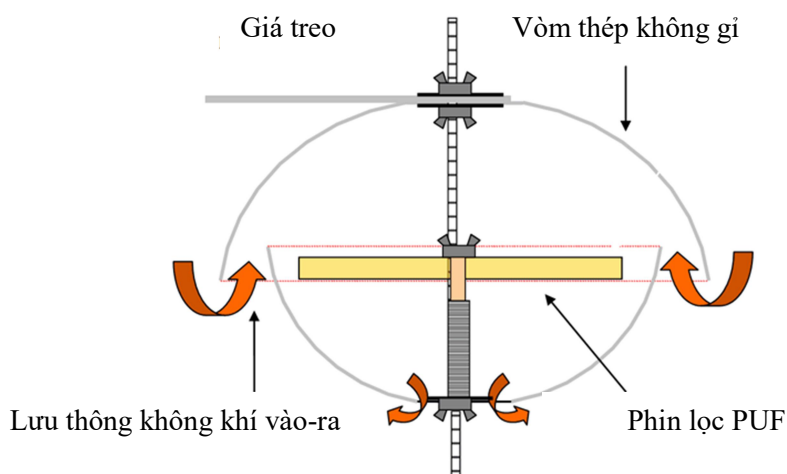
Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới gió mùa, nắng nóng, nhiệt độ cao, độ ẩm lớn. Miền Bắc có 4 mùa rõ rệt: xuân, hạ, thu và đông. Miền Trung và miền Nam nóng quanh năm với hai mùa: mùa khô, mùa mưa. Nghiên cứu ứng dụng PAS để quan trắc polyclodibenzo-p-dioxin/polyclodibenzofuran (PCDD/PCDF) trong điều kiện khí hậu tương tự như ở Việt Nam còn chưa được công bố nhiều. Nghiên cứu này nhằm phát triển phương pháp quan trắc PCDD/PCDF bằng kỹ thuật lấy mẫu không khí thụ động liên tục trong điều kiện khí hậu nhiệt đới, đã lựa chọn khu vực Hà Nội - đại diện cho khí hậu của miền Bắc và Đà Nẵng - đại diện cho khí hậu ở miền Trung. Điểm mới và khác biệt của nghiên cứu này so với các nghiên cứu quốc tế đã công bố là sử dụng các chất chuẩn đồng vị đánh dấu ¹³C-PCDD/PCDF làm chất đồng hành thêm lên phin lọc PUF ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Thiết bị lấy mẫu không khí thụ động

Bộ lấy mẫu TE-200 PAS của Tisch Environmental Inc. (Ohio, Mỹ) treo ngoài trời với phin lọc PUF đường kính 140 mm, dày 13 mm [16]. Do có cấu trúc xốp và các nhóm chức, nhóm liên kết nên PUF có khả năng lưu giữ, hấp phụ rất tốt các chất POP trong không khí. Hình 1 mô tả sơ đồ cấu tạo của bộ lấy mẫu PAS.

PUF được làm sạch bằng cách chiết Soxhlet với acetone, sau đó với toluen và sấy khô trong chân không, bảo quản kín trước khi sử dụng.



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo của bộ lấy mẫu PAS

2.2. Chất chuẩn PCDD/PCDF

Các chất đồng hành gồm 15 chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF có nồng độ 2-4 ng/mL pha loãng từ dung dịch gốc EDF-8999 của Cambridge Isotope Laboratories (Massachusetts, Mỹ). Các chất chuẩn PCDD/PCDF tự nhiên, chất chuẩn thu hồi đồng vị ^{13}C - và chất chuẩn làm sạch đồng vị ^{37}Cl - được sử dụng như mô tả trong phương pháp US EPA 1613B [17].

2.3. Thực nghiệm

Lựa chọn ba địa điểm tại Hà Nội: khu vực nội thành, khu vực ngoại thành chịu tác động của các hoạt động công nghiệp, khu vực nông thôn không hoặc chịu tác động không đáng kể của bất cứ hoạt động nào. Thu thập mẫu định kỳ theo mùa liên tục: 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).

Nghiên cứu tại Đà Nẵng ở ba vị trí lựa chọn có liên quan đến hoạt động xử lý ô nhiễm dioxin trong sân bay. Thu thập mẫu định kỳ theo thời gian 3 tháng liên tục một lần: Mùa khô từ tháng 2 đến tháng 8 hàng năm, thu mẫu 2 đợt trong khoảng tháng 2 - tháng 5 và tháng 5 - tháng 8. Mùa mưa từ cuối tháng 8 đến đầu tháng 2 năm sau, thu mẫu 2 đợt trong khoảng tháng 8 - tháng 11 và tháng 11 đến tháng 2.

Thời gian thực hiện nghiên cứu tại Hà Nội từ tháng 4 năm 2012 và tại Đà Nẵng từ tháng 3 năm 2013 đến tháng 5 năm 2020. Thời gian thực hiện các mẫu PAS lặp song song ngoài hiện trường (field duplicate) tại Hà Nội từ tháng 5 năm 2013 đến tháng 8 năm 2016 và tại Đà Nẵng từ tháng 6 năm 2013 đến tháng 8 năm 2014. Tùy theo sự thay đổi mùa trong năm, mỗi mẫu PAS lấy liên tục trong 93 ± 12 ngày.

Mẫu lặp trong phòng thí nghiệm (lab duplicate) là mẫu chia đôi dịch chiết của một mẫu PAS ngay sau khi chiết Soxhlet.

2.4. Phân tích PCDD/PCDF

Các chất chuẩn thu hồi ^{13}C -1234-TCDD và ^{13}C -123789-HxCDD được thêm vào mẫu PAS trước khi chiết để xác định hiệu suất lưu giữ các chất đồng hành trên phin lọc PUF. Chuẩn bị mẫu PAS như mô tả ở phương pháp US EPA 1613B [17].

Phân tích PCDD/PCDF bằng sắc ký khí phân giải cao (HRGC, Aligent 7890A) ghép nối phổ khối phân giải cao (HRMS, AutoSpec Premier, Water). Chương trình nhiệt độ: 150°C trong 2 phút, tăng từ 150°C lên 220°C với 20°C/phút, 220°C trong 16 phút, từ 220°C đến 320°C với 5°C/phút và ở 320°C cho đến khi kết thúc. 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 0,25µm. Độ phân giải MS ≥ 10000 xen phủ 10%, ion hóa electron dương.

Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp: 0,2 pg/mẫu đối với TetraCDD/CDF, 0,5 pg/mẫu đối với Pen- đến Hepta-CDD/CDF và 1,0 pg/mẫu đối với OCDD/OCDF.

2.5. Xử lý số liệu

Xử lý số liệu bằng phần mềm Excel 2013 và phân tích 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 $p < 0,05$.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

PAS đã được minh chứng và ứng dụng để quan trắc POP trong không khí ở các vùng khí hậu ôn đới [1-11]. Việc ứng dụng PAS ở các khu vực có khí hậu nhiệt đới, nhiệt độ cao, độ ẩm lớn tương tự như Việt Nam còn hạn chế và cần phải được kiểm chứng. Độ tin cậy, độ chính xác của phương pháp phát triển này được đánh giá thông qua hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn đồng hành đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF trên các phin lọc PUF trong quá trình lấy mẫu và sự khác biệt về hàm lượng PCDD/PCDF ở các mẫu PAS song song tại hiện trường (field duplicate).

3.1. Đánh giá sự lưu giữ các chất đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF trên PUF

Theo phương pháp phân tích truyền thống, các chất chuẩn định lượng ^{13}C -PCDD/PCDF được thêm vào nền mẫu môi trường, sinh học... chỉ ở công đoạn chuẩn bị mẫu và phân tích trong phòng thí nghiệm. Đối với phương pháp US EPA 1613B, yêu cầu về hiệu suất thu hồi ^{13}C -PCDD/PCDF trong quá trình chuẩn bị mẫu cần đạt từ 17% đến 185% [17]. Do các chất PCDD/PCDF tự nhiên và đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF có tính chất hóa-lý tương đồng nhau nên phương pháp phát triển đã sử dụng các chất chuẩn ^{13}C -PCDD/PCDF làm chất đồng hành thêm lên PUF ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu nhằm mục đích: (1) là chất chuẩn định lượng như các phương pháp phân tích truyền thống, (2) kiểm soát được đồng thời sự lưu giữ các chất đồng hành, các chất PCDD/PCDF tự nhiên trên PUF trong quá trình lấy mẫu và hiệu suất thu hồi trong quá trình chuẩn bị mẫu; (3) xác định được chính xác hàm lượng PCDD/PCDF trong không khí ngay trong quá trình lấy mẫu PAS.

Giai đoạn 2012-2020, nghiên cứu này đã thực hiện liên tục 70 mẫu PAS tại Hà Nội và 88 mẫu PAS tại Đà Nẵng. Hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF được tổng hợp trong bảng 1. Biến động hiệu suất lưu giữ các chất đồng hành theo mùa minh họa trên hình 2, 3.

Bảng 1. Hiệu suất lưu giữ (%) các chất chuẩn đồng hành trên phin lọc PUF

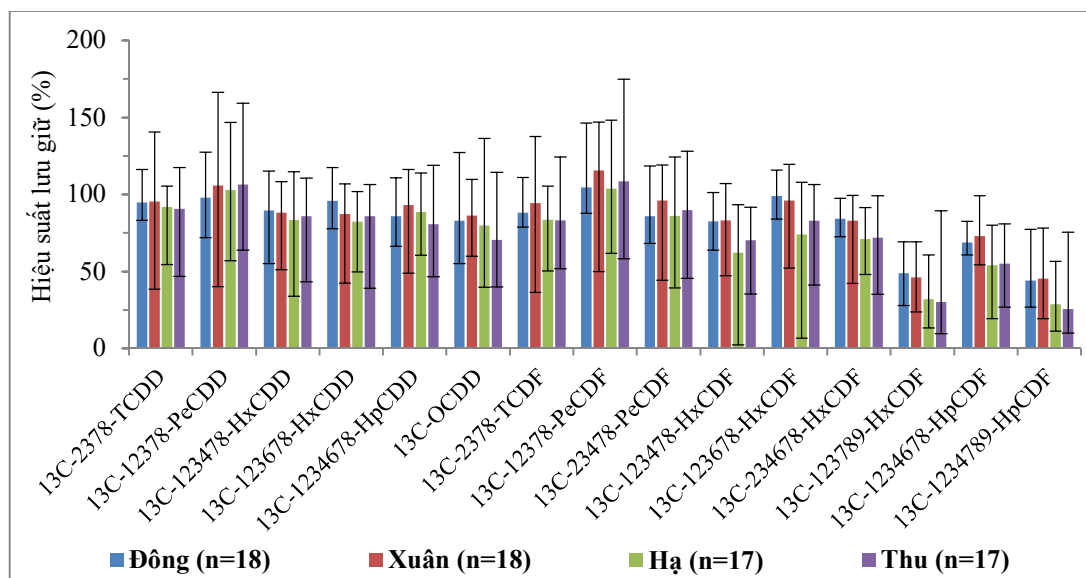
Chất đồng hành	Hà Nội (n = 70)				Đà Nẵng (n = 88)			
	Min	Ave	Max	%RSD	Min	Ave	Max	%RSD
^{13}C -2378-TCDD	38,4	93,3	140,6	18,2	55,7	91,5	139,7	14,1
^{13}C -12378-PeCDD	40,1	103,3	166,4	25,5	47,7	108,7	185	23,8
^{13}C -123478-HxCDD	33,9	86,8	115,2	21	21,6	87,9	127,9	21,1
^{13}C -123678-HxCDD	39,2	87,9	117,6	18	23,7	88	124,8	16,5
^{13}C -1234678-HpCDD	46,7	87,1	118,9	20,4	24,3	87,9	117,2	19,9
^{13}C -OCDD	39,7	80,1	136,4	28,3	23,8	79,8	142,5	30,4
^{13}C -2378-TCDF	36,5	87,6	137,7	21,4	37,9	86,1	145,4	18,7
^{13}C -12378-PeCDF	49,9	108,4	174,8	24,2	49,8	110,9	164,5	21,5
^{13}C -23478-PeCDF	39,4	89,7	128	24,6	32	94,2	175	24,7
^{13}C -123478-HxCDF	2,4	74,8	107	26,2	3,9	72,3	109,8	26
^{13}C -123678-HxCDF	6,6	88,3	119,5	23,8	20,6	85,4	118,6	20,6
^{13}C -234678-HxCDF	35,1	77,7	99,4	18,7	23	73,7	101,5	19,8
^{13}C -123789-HxCDF	9,7	39,5	89,5	39,2	2,3	31,2	99,9	53,3
^{13}C -1234678-HpCDF	19,4	63	99,1	24,3	12,5	59,3	106,2	28,6
^{13}C -1234789-HpCDF	10,1	36,2	78,3	45,1	1,7	28,4	123,3	67,6

Ave: Trung bình, RSD: Độ lệch chuẩn tương đối

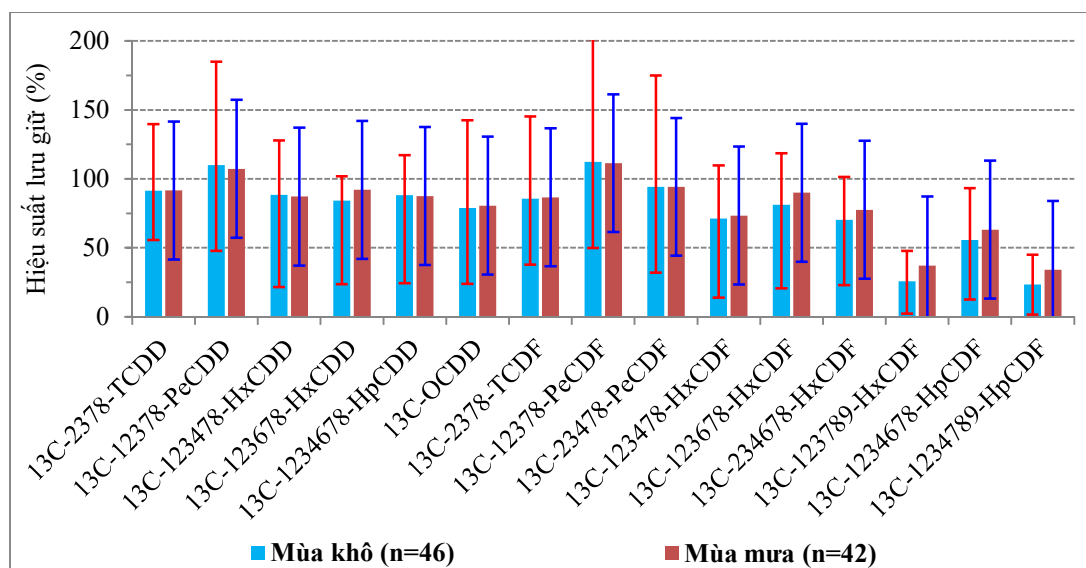
Kết quả tổng hợp ở Bảng 1 cho thấy hiệu suất lưu giữ của các chất đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF tại Hà Nội (n = 70) với khoảng thời gian thu mẫu PAS theo mùa (xuân, hạ, thu, đông) đạt từ 2,4% đến 174,8%, trong đó 97,5% tổng số chất đồng hành đạt trên 17% với RSD < 28,3%; tại Đà Nẵng (n = 88) với thời gian lấy mẫu định kỳ 3 tháng trong cả mùa khô và mùa mưa đạt trong khoảng 1,7% đến 185%, trong đó 96,3% tổng số chất đạt trên 17% với RSD < 30,4%. Phương pháp thống kê One-way Anova cho thấy không có sự khác biệt đạt ý nghĩa thống kê về hiệu suất lưu giữ của các chất đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF tại Hà Nội và Đà Nẵng.

Nếu tính chung cho cả hai khu vực, có 96,9% tổng số các chất đồng hành đạt hiệu suất lưu giữ từ 17% đến 185%, nghĩa là đáp ứng ngay được yêu cầu của phương pháp US EPA 1613B về hiệu suất thu hồi ở công đoạn chuẩn bị mẫu trong phòng thí nghiệm [17]. Khoảng 3,1% tổng số các chất đồng hành thuộc về ^{13}C -

^{13}C -123478-HxCDF, ^{13}C -123789-HxCDF, ^{13}C -1234789-HpCDF có hiệu suất lưu giữ dưới 17% là chấp nhận được do phương pháp phát triển đã tính toán cả hiệu suất lưu giữ trong quá trình lấy mẫu PAS kéo dài đến 3 tháng trong các điều kiện thời tiết khắc nghiệt ngoài hiện trường.



Hình 2. Hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn đồng hành theo mùa tại Hà Nội



Hình 3. Hiệu suất lưu giữ các chất chuẩn đồng hành theo mùa tại Đà Nẵng

Hình 2 và 3 cho thấy các chất đồng hành nhóm PCDD và PCDF có hiệu suất lưu giữ trung bình rất cao, tại Hà Nội từ 36,2% đến 108,4% với RSD trung bình 34,4%; tại Đà Nẵng từ 28,4% đến 110,9% với RSD trung bình 37,8%. Chỉ có hai chất có hiệu suất lưu giữ trung bình dưới 50% là ^{13}C -123789-HxCDF (31,2% - 39,5%) và ^{13}C -1234789-HpCDF (28,4% - 36,2%).

Do đặc điểm khí hậu nắng nóng, nhiệt độ không khí cao trong mùa hè và mùa thu ở Hà Nội cũng như mùa khô (mùa nóng) ở Đà Nẵng nên hiệu suất lưu giữ ^{13}C -PCDD/PCDF trên PUF thấp hơn so với các mùa còn lại. Mùa đông và mùa xuân ở Hà Nội đã ghi nhận sự hấp phụ rất tốt và sự ổn định của tất cả các chất đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF. Mùa đông ($n=18$) với hiệu suất lưu giữ ^{13}C -PCDD/PCDF trong khoảng 26,9%-146,3%, trung bình 83,6%; Mùa xuân ($n=18$) là 19,3%-166,4%, trung bình 85,9% đáp ứng hoàn toàn yêu cầu của phương pháp US EPA 1613B. Trong khi đó mùa hạ ($n=17$) từ 2,4%-148,2%, trung bình 75,0% và mùa thu ($n=17$) từ 9,7%-174,8%, trung bình 75,9% đều có hiệu suất lưu giữ trung bình thấp hơn. Tại Đà Nẵng đã ghi nhận trong mùa mưa ($n=42$) hiệu suất lưu giữ từ 3,9%-164,5%, trung bình 80,9% và mùa khô ($n=46$) là 1,7%-201,5%, trung bình 77,3%. Sự khác biệt đều đạt ý nghĩa thống kê ($p<0,05$) với hầu hết các chất đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF lớn hơn ở mùa xuân và mùa đông so với mùa hạ và mùa thu tại Hà Nội, cũng như lớn hơn ở mùa mưa so với mùa khô tại Đà Nẵng.

Như vậy, việc phát triển phương pháp quan trắc sử dụng kỹ thuật PAS với các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF là chất chuẩn định lượng PCDD/PCDF hoàn toàn phù hợp và đáp ứng được phương pháp US EPA 1613B. Đây là điểm mới chưa thấy các tác giả khác công bố. Ưu điểm của phương pháp phát triển là định lượng được các chất đồng loại PCDD/PCDF ngay từ khi lưu giữ trên PUF trong suốt quá trình quan trắc vì đã loại trừ được sự giải hấp phụ hoặc sự mất mát của chúng do các chất đồng hành và chất tự nhiên có tính chất hóa-lý tương tự nhau. Điều thú vị nhận được là các chất đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF cơ bản bền vững và hấp phụ tốt trên phin lọc PUF trong suốt quá trình quan trắc ở các điều kiện thời tiết khác nhau của Việt Nam.

3.2. Đánh giá sự khác biệt về hàm lượng PCDD/PCDF trên PUF

Nghiên cứu này đánh giá độ tin cậy, độ chính xác của phương pháp phát triển thông qua tỷ lệ phần trăm sự khác biệt tương đối (RPD) về hàm lượng của từng chất PCDD/PCDF trên hai phin lọc PUF lấy mẫu song song ngoài hiện trường (mẫu lặp hiện trường - field duplicate) theo hai cách: (1) Lấy mẫu lặp song song nhưng chỉ thêm chất chuẩn đồng hành trên một thiết bị PAS, (2) Lấy mẫu lặp song song và thêm chất chuẩn đồng hành trên cả hai thiết bị PAS. Để đảm bảo tính đại diện, đã lấy mẫu lặp tại Hà Nội và thêm các chất đồng hành trên cả hai PUF ($N=16$ cặp mẫu) liên tục qua 4 mùa (xuân, hạ, thu, đông) từ tháng 5 năm 2013 đến tháng 8 năm 2017 và tại Đà Nẵng chỉ thêm chất chuẩn đồng hành trên một PUF ($N=6$) liên tục qua 2 mùa (mùa khô nóng và mùa mưa) từ tháng 6 năm 2013 đến tháng 8 năm 2014.

RPD được vận dụng tính theo công thức của US EPA [18]:

$$\text{RPD}\% = [|C1 - C2| / (C1 + C2)/2] * 100\%$$

với $C1$, $C2$ là hàm lượng PCDD/PCDF trên hai phin lọc PUF.

Theo US EPA [18], RPD chỉ áp dụng cho các mẫu phân tích lặp lại trong phòng thí nghiệm (lab duplicate) và không bao gồm RPD của quá trình thu thập mẫu. RPD tùy thuộc vào ngưỡng nồng độ các chất. Theo Gouin, T. [9], các mẫu có

độ lặp lại rất tốt khi hệ số biến thiên (CV) < 35% cho cả quá trình lấy mẫu. Chỉ số này tương đương với RPD < 40% đối với policlobiphenyl (PCB), polibromdiphenyl ete (PBDE) và chất trừ sâu gốc clo hữu cơ (OC) có hàm lượng từ pg/PUF/ngày đến ng/PUF/ngày hoặc pg/m³ đến ng/m³ (10⁻¹² đến 10⁻⁹ g/m³). Với nền mẫu không khí, hàm lượng PCDD/PCDF thường thấp hơn khoảng 1000 lần, nghĩa là chỉ ở mức từ fg/m³ đến pg/m³ (10⁻¹⁵ đến 10⁻¹² g/m³) thì chấp nhận CV < 50% hoặc RPD < 67%.

Để đảm bảo sự khách quan khi đánh giá độ tin cậy, độ chính xác của phương pháp phát triển, nghiên cứu này đã tổng hợp dữ liệu về hàm lượng PCDD/PCDF của các mẫu PAS lập hiện trường nhằm tạo ra các khoảng biến động hàm lượng khác nhau với mức độ ô nhiễm trong không khí đúng như thực tế, trong các điều kiện thời tiết khác nhau với đủ các mùa và đặc biệt là xem xét đến cả đặc điểm của nguồn ô nhiễm từ chất da cam và từ các nguồn khác ở mỗi khu vực. Đặc điểm của các nguồn ô nhiễm được khẳng định thông qua 3 chỉ số: (1) T% là tỷ lệ phần trăm của hàm lượng TCDD so với tổng TEQ_{PCDD/F}, (2) P là tỷ lệ về hàm lượng của PeCDD so với TCDD, và (3) R là tỷ lệ của hàm lượng tổng PCDD so với tổng PCDF [19]. Khoảng biến động của hàm lượng PCDD/PCDF ở các mẫu PAS lập hiện trường và mẫu lập trong phòng thí nghiệm (PTN) được tổng hợp ở bảng 2, minh họa trên hình 4. RPD của hàm lượng PCDD/PCDF trong các mẫu PAS lập được tổng hợp trong bảng 3.

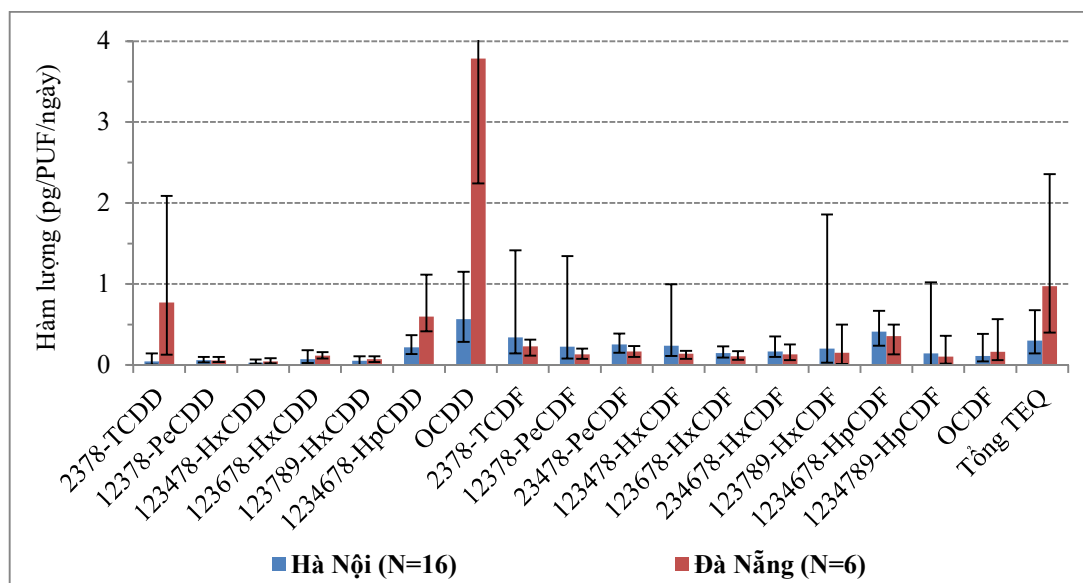
Hình 4 và bảng 2 cho thấy đặc điểm ô nhiễm PCDD/PCDF trong không khí tại Hà Nội chủ yếu là từ hoạt động công nghiệp và dân sinh bởi các chất PCDF luôn luôn chiếm ưu thế, hàm lượng tổng PCDF cao hơn so với tổng PCDD với R từ 0,093 đến 0,965 và trung bình chỉ là 0,529; T% rất thấp từ 1,4% đến 32,1%, trung bình 14,9%; P từ 0,46 đến 28,7 và trung bình: 2,45 (P cơ bản > 1).

Bảng 2. Hàm lượng PCDD/PCDF của các mẫu PAS lập song song

Hàm lượng (pg/PUF/ngày)	Hà Nội (n = 32)			Đà Nẵng (n = 12)			Mẫu lập PTN (n = 8)		
	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave
Từng đồng loại	0,003	1,860	0,193	0,013	10,65	0,418	0,015	1,453	0,156
Tổng TEQ	0,143	0,676	0,302	0,401	2,357	0,973	0,160	0,206	0,172
Tổng PCDD	0,648	1,845	1,029	3,228	12,70	5,412	1,490	1,895	1,729
Tổng PCDF	1,275	8,079	2,220	0,824	2,606	1,670	0,751	1,148	0,930

Tổng TEQ: Tổng độ độc của PCDD/PCDF, các chất không phát hiện được có hàm lượng bằng ½ giới hạn phát hiện.

Đặc điểm ô nhiễm PCDD/PCDF ở sân bay Đà Nẵng chủ yếu là từ nguồn chất da cam và có sự khác biệt khá rõ với các nguồn ô nhiễm khác: Các chất PCDD luôn luôn chiếm ưu thế với R từ 1,74 đến 7,42 và trung bình: 3,44 (R luôn > 1). Tỷ lệ T% từ khá cao 31,7% đến rất cao 92,4%, trung bình: 71,9%. P từ 0,02 đến 0,78, trung bình: 0,16 (P luôn < 1).



Hình 4. Hàm lượng PCDD/PCDF của các mẫu PAS lập song song tại hiện trường

Bảng 3 cho thấy RPD của các chất đồng loại PCDD/PCDF trong mẫu lập hiện trường tại Hà Nội (N = 16) từ 0% đến 68,4%, trong đó có 93,8% tổng số cặp chất có RPD không vượt quá 40% và RPD trung bình chỉ từ 7,4% đến 30,5%. RPD của các mẫu lập hiện trường tại Đà Nẵng (N = 6) trong khoảng 0 - 94,7%, trong đó có 85,8% tổng số cặp chất có RPD < 40% và RPD trung bình từ 13,1% đến 54,7%.

Bảng 3. RPD của hàm lượng PCDD/PCDF trong các mẫu PAS lập song song

RPD (%)	Hà Nội (PAS lập, N = 16)			Đà Nẵng (PAS lập, N = 6)			Mẫu lập PTN (N = 4)		
	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max
2378-TCDD	0	21,0	47,3	8,4	22,1	40,1	6,9	13,2	19,7
12378-PeCDD	0	16,3	44,3	1,9	22,0	44,4	6,5	14,6	30,6
123478-HxCDD	0	29,1	52,2	3,3	25,4	42,9	4,3	16,3	23,1
123678-HxCDD	0	17,3	68,4	0,9	13,1	30,7	0	5,0	10,5
123789-HxCDD	1,9	19,1	45,5	0	29,1	87,6	0	8,8	15,4
1234678-HpCDD	1,4	10,7	36,4	0,6	26,8	81,6	1,9	3,3	5,1
OCDD	0	14,5	42,0	0,3	23,2	33,1	1,5	3,4	5,7
2378-TCDF	0,6	9,7	32,4	3,6	24,2	48,8	1,7	3,0	4,3
12378-PeCDF	0,7	8,3	19,7	11,3	22,0	34,7	3,0	6,2	8,5
23478-PeCDF	1,8	10,9	24,3	3,5	19,7	45,0	2,6	7,7	21,1
123478-HxCDF	0,4	15,3	35,9	0	20,1	41,9	2,6	8,6	13,3
123678-HxCDF	0,7	7,5	31,7	14,7	23,3	46,5	1,7	8,5	18,4

RPD (%)	Hà Nội (PAS lặp, N = 16)			Đà Nẵng (PAS lặp, N = 6)			Mẫu lặp PTN (N = 4)		
	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max
234678-HxCDF	0,7	10,2	25,9	12,1	24,5	49,6	7,9	12,5	19,7
123789-HxCDF	1,3	27,3	52,5	19,6	48,4	81,0	5,5	27,2	51,0
1234678-HpCDF	2,1	11,0	25,9	0,5	27,1	42,6	0,8	5,3	11,2
1234789-HpCDF	6,4	30,5	67,3	18,7	54,7	94,7	12,1	30,4	48,9
OCDF	0	20,3	66,7	1,6	33,2	97,2	5,5	18,2	29,8
Tổng TEQ _(ND=1/2DL)	0	8,8	37,9	0	18,7	34,3	0	3,2	6,6
Tổng PCDD	0,7	10,2	29,8	1,7	20,2	27,6	1,4	3,1	4,4
Tổng PCDF	0,1	7,4	27,0	8,4	24,8	64,0	0,6	4,4	8,0

N: số cặp mẫu lặp, Ave: Trung bình, RPD%: phần trăm sự khác biệt tương đối

RPD của các mẫu PAS lặp hiện trường tại Hà Nội nêu trên là hoàn toàn chấp nhận được khi so sánh với các mẫu PAS tương tự nhưng chỉ được phân tích lặp lại trong phòng thí nghiệm (lab duplicate, N=4) ghi ở bảng 3 với RPD ở từ 0% đến 51% và trung bình từ 3,0% đến 30,4%; trong đó có 95% tổng số cặp chất có RPD dưới 40%. RPD của tổng TEQ, tổng PCDD và tổng PCDF tại Đà Nẵng là lớn hơn có ý nghĩa thống kê so với tại Hà Nội và trong phòng thí nghiệm với p lần lượt là: $p_{ĐN-HN} = 0,038$, $p_{ĐN-PTN} = 0,018$; $p_{ĐN-HN} = 0,031$, $p_{ĐN-PTN} = 0,006$; $p_{ĐN-HN} = 0,004$ và $p_{ĐN-PTN} = 0,012$. Điều này minh chứng độ tin cậy của PAS khi sử dụng các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C -PCDD/PCDF làm chất đồng hành trên PUF để định lượng PCDD/PCDF ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu.

Nếu tính chung cho cả hai khu vực lấy mẫu PAS lặp hiện trường tại Hà Nội và Đà Nẵng (N = 22) sẽ có 91,6% và 98,4% tổng số cặp chất của PCDD/PCDF đạt $RPD < 40\%$ và $RPD < 67\%$ tương ứng, hoặc 93,2% và 96,4% tổng số cặp chất có $CV < 35\%$ và $CV < 50\%$ tương ứng. Với 8,4% tổng số cặp chất PCDD/PCDF có $RPD > 40\%$ là chấp nhận được vì hàm lượng của chúng trong không khí rất thấp, chỉ từ 10^{-15} đến 10^{-12} g/PUF/ngày. RPD và CV của nghiên cứu này có sự tương đương và tốt hơn so với nghiên cứu của Gouin, T. ở khu vực Great Lakes Bắc Mỹ nơi có khí hậu ôn đới với 81% số mẫu lặp của PCB, PBDE và OC có $CV < 35\%$ và 91% số mẫu lặp của PCB và OC có $CV < 50\%$ [9].

RPD phụ thuộc vào mức độ ô nhiễm của các chất, sự khác biệt về hàm lượng sẽ giảm đi (RPD sẽ nhỏ hơn) khi mức độ ô nhiễm các chất tăng lên và ngược lại. Dữ liệu RPD ở bảng 3 nhìn chung phù hợp với đặc trưng của hai nguồn ô nhiễm. Hàm lượng tổng PCDD tại Đà Nẵng chiếm ưu thế hơn so với tổng PCDF nên RPD của nhóm PCDD thấp hơn. Tương tự, hàm lượng tổng PCDF tại Hà Nội chiếm ưu thế hơn so với tổng PCDD thì RPD của nhóm PCDF thấp hơn. Những kết quả thu được cũng cho thấy phương pháp phát triển đảm bảo độ tin cậy khi ứng dụng quan trắc ở các nguồn ô nhiễm khác nhau với mức độ ô nhiễm và khoảng biến động hàm lượng của các chất PCDD/PCDF rất khác nhau.

4. KẾT LUẬN

- Đã phát triển thành công phương pháp lấy mẫu không khí thụ động sử dụng các chất chuẩn đồng vị đánh dấu ^{13}C -PCDD/PCDF làm chất đồng hành trên PUF ngay từ khi bắt đầu lấy mẫu để quan trắc PCDD/PCDF từ các nguồn ô nhiễm khác nhau với mức độ ô nhiễm khác nhau trong điều kiện thực tế của khí hậu nhiệt đới nắng nóng, nhiệt độ cao, độ ẩm lớn tại Việt Nam.

- Các chất đồng hành ^{13}C -PCDD/PCDF đóng vai trò là chất định lượng ngay trong quá trình thu thập mẫu theo mùa (xuân, hạ, thu, đông ở miền bắc) hoặc định kỳ 3 tháng vào mùa khô và mùa mưa ở miền Trung. Đã ghi nhận 96,9% tổng số các chất đồng hành đạt hiệu suất lưu giữ từ 17% đến 185% tương đương với yêu cầu của phương pháp US EPA 1613B về hiệu suất thu hồi chỉ ở công đoạn chuẩn bị mẫu trong phòng thí nghiệm.

- Phương pháp phát triển đảm bảo độ tin cậy, độ chính xác với 91,6% tổng số các cặp chất PCDD/PCDF có RPD < 40% và RPD trung bình chỉ từ 7,4% đến 30,5% tính cho cả quá trình lấy mẫu PAS lắp ngoài hiện trường và phân tích trong phòng thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Harner T., K. Pozo, T. Gouin, A.M. Macdonald, H. Hung, J. Cainey and A. Peters, *Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers*, Environ. Pollut., 2006, **144**:445-452.
2. Holoubek I., J. Klánová, P. Čupr, P. Kukučka, J. Borůvková, J. Kohoutek, R. Prokeš and R. Kareš, *POPs in ambient air from MONET network-global and regional trends*, WIT Trans. Ecol. Environ., 2011, **147**:173-184.
3. Jaward F.M., N.J. Farrar, T. Harner, A.J. Sweetman and K.C. Jones, *Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe*, Environ. Sci. Technol., 2004, **38**:34-41.
4. Schuster J.K., T. Harner, G. Fillmann, L. Ahrens, J.C. Altamirano, B. Aristizábal, W. Bastos, L.E. Castillo, J. Cortés, and O. Fentanes, *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**:3680-3686.
5. Tominaga M., C. Silva, J. Melo, N. Niwa, D. Plascak, C. Souza, and M. Sato, *PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in São Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan*, Sci. Total Environ., 2016, **571**:323-331.
6. Bogdal C., M. Scheringer, E. Abad, M. Abalos, B. Van Bavel, J. Hagberg, and H. Fiedler, *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.

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**(3): 796-803.
8. 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**(7):2528-2534.
9. 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.
10. Jaward F.M., Farrar N.J., Harner T., Sweetman A.J., Jones K.C., *Passive air sampling of PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides across Europe*, Environ. Sci. Technol., 2004, **38**(1):34-41.
11. MONET network. <http://www.monet-ceec.eu>
12. Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J., Charland, J.-P., Narayan, J., *Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs)*, Atmos. Environ., 2013, **75**:123-128.
13. Cortes, J., Gonzalez, C.M., Morales, L., Abalos, M., Abad, E., Aristizabal, B.H., *PCDD/PCDF and dl-PCB in the ambient air of a tropical Andean city: passive and active sampling measurements near industrial and vehicular pollution sources*, Sci. Total. Environ., 2014, **491-492**:67-74.
14. Gao, L., Zhang, Q., Liu, L., Li, C., Wang, Y., *Spatial and seasonal distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polychlorinated biphenyls around a municipal solid waste incinerator, determined using polyurethane foam passive air samplers*, Chemosphere, 2014, **114**:317-326.
15. Vilavert, L., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., *Seasonal surveillance of airborne PCDD/Fs, PCBs and PCNs using passive samplers to assess human health risks*, Sci. Total Environ., 2014, **466**:733-740.
16. Harner T., PUF disk sampler (TE-200 PAS) standard operating procedure, Environment Canada, Toronto, Ontario M3H 5T4 Canada, 2006.
17. U.S. Environmental protection agency, Method 1613B: Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, Washington, D.C., 1994.
18. U.S. Environmental protection agency, Hazardous waste test methods SW-846, Chapter one: Project quality assurance and quality control, Revision 2, United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2014.
19. Truong N.X, Sau T.K., Net N.X, Hung L.B, Hue N.D, Huy D.Q, Hang N.M, *Study and differentiate dioxin from herbicide used in Vietnam war and that created from other wastes*, Organohalogen Compounds, 2010, **72**:896-901.

SUMMARY

DEVELOPING THE PASSIVE AIR SAMPLING METHOD FOR MONITORING PCDDs/PCDFs IN TROPICAL CLIMATE CONDITIONS

Passive air sampling (PAS) method has been successfully developed using isotope standards ^{13}C -labeled PCDDs/PCDFs as surrogates on the PUF disks from the beginning of sampling to monitor PCDDs/PCDFs from different sources of pollution, with very different levels of PCDDs/PCDFs in ambient air in the actual conditions of monsoon tropical climates with hot, wet weather and high temperatures in Vietnam.

The ^{13}C -labeled PCDD/PCDF surrogates acted as quantitative standards in the seasonal PAS process (spring, summer, autumn, winter) in the North and/or every 3 months in the dry and rainy seasons in the Central. At least 96.9% of all surrogates had the retention efficiencies of 17% to 185% on PUF disks, which were equivalent to that required by US EPA 1613B method for the recovery efficiencies only at sample preparation.

This development method was shown to be reliable with 91.6% of the total PCDD/PCDF congeners which their relative percent differences (RPDs) between PCDD/PCDF concentrations on the PUF disks of field duplicates were not exceed 40% and an average RPD of only 7.4% to 30.5% for both PAS process and laboratory analysis.

Keywords: PCDDs/PCDFs, passive air sampling, surrogates, retention efficiency, relative percent difference.

Nhận bài ngày 28 tháng 9 năm 2020

Phản biện xong ngày 22 tháng 10 năm 2020

Hoàn thiện ngày 26 tháng 10 năm 2020

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

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