

# XÁC ĐỊNH CÁC CHẤT CƠ CLO BỀN TRONG TRÂM TÍCH BIỂN CÓ CHỨA POLYCLOBIPHENYL BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ

**Đỗ Quang Huy, Dương Thanh Nghị**

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG, Hà Nội*

## 1. Đặt vấn đề

Ngày nay do nền sản xuất công nghiệp và nông nghiệp trên thế giới phát triển mạnh mẽ đã đưa vào môi trường nhiều loại hoá chất độc hại. Trong số các chất này đáng chú ý nhất là các chất cơ clo như DDT, DDE, DDD, Dieldrin, Endrin, Aldrin, Lindan, PCBs .. Các hoá chất trên tích tụ lâu dài và lưu truyền qua các mắt xích của chuỗi thức ăn, gây ra những ảnh hưởng nguy hại cho con người, động vật và thực vật. Con người nếu bị nhiễm các loại chất độc trên sẽ bị rối loạn hoạt động của gan, giảm khả năng miễn dịch, bị ung thư hoặc bị ảnh hưởng đến hệ thần kinh, chức năng sinh sản...

Các chất cơ clo bền có mặt trong môi trường thông qua nhiều nguồn phát thải khác nhau. Từ lâu người ta đã biết các chất cơ clo bền và độc nên đã cấm sử dụng chúng làm thuốc bảo vệ thực vật (TBVTV), nhưng do giá rẻ và phổ diệt sâu rộng nên chúng còn được sử dụng bất hợp pháp. Các ngành công nghiệp sản xuất giấy, hoá chất, nhựa....cũng làm phát sinh ra các hợp chất cơ clo bền. Ở Việt Nam, phần lớn nước thải công nghiệp đều được thải vào các hệ thống kênh mương rồi sau đó chúng ra tới biển. Nguồn nước thải này mang theo các hợp chất cơ clo bền, hấp phụ lên các hạt lơ lửng, lắng đọng và tồn lưu trong trầm tích trên dọc đường di chuyển của chúng. Việc xác định các thuốc trừ sâu (TTS) cơ clo bền (DDT, DDE, DDD, Dieldrin, Endrin, Aldrin, Lindan) trong các mẫu trầm tích lấy tại hoặc gần các cửa sông là cần thiết. Trong nghiên cứu này chúng tôi phân tích các chất cơ clo trong trầm tích ở các khu vực: Cửa Lục, cửa Văn Úc, Đồ Sơn, cửa Ba Lạt, cửa Thái Bình, Sầm Sơn, Cửa Lò.

Các TTS trên trong mẫu trầm tích biển khi xác định thường bị ảnh hưởng bởi 209 đồng phân của PCBs, do vậy tách được PCBs ra khỏi TTS sẽ giúp định lượng các TTS này một cách chính xác và dễ dàng.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hoá chất, dụng cụ

Hỗn hợp chuẩn 7 chất gồm Lindan, Endrin, Dieldrin, DDT, DDE, DDD, Aldrin, nồng độ mỗi chất trong hỗn hợp là 2 $\mu$ g/ml. Sắc đồ 7 chất chuẩn nêu ở hình 1. Các hỗn hợp chuẩn PCBs gồm Aroclor 1221, 1242, 1254, 1260 có nồng độ 2 $\mu$ g/ml.

Các hoá chất dùng trong nghiên cứu có độ tinh khiết sắc ký, gồm n-hexan, diclometan, axeton, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khan, celit 545, nhôm oxit, silicagel.

Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu là máy sắc ký khí HP 5890 detector ECD, cột sắc ký khí mao quản DB-5, 30m x 0,32 mm, độ dày lớp phim 0,25µm, khí mang N<sub>2</sub> tinh khiết 99,999%.

Điều kiện làm việc của máy sắc ký là: tốc độ khí mang 1,2 ml/phút, nhiệt độ injectơ 250 °C, detector 300°C, chương trình nhiệt độ là 70°C (1phút), 20°C/phút, 250°C (1phút), 5°C/phút 290°C (10phút).

Mẫu trầm tích biển được lấy bằng gầu lấy mẫu đại dương, ở độ sâu 5-10 cm so với bề mặt lớp trầm tích và mẫu được đựng trong lọ mẫu sẫm. Mẫu trầm tích sau khi lấy về, làm khô trong không khí, nghiền nhỏ, rây qua rây cỡ < 0,5mm. Trộn mẫu với Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khan đến khi mẫu tồn tại ở dạng hạt nhỏ.

## **2. 2. Phương pháp**

### *a. Làm sạch mẫu và tách hỗn hợp TTS ra khỏi PCBs*

#### *\* Cột celit 545*

Nhồi cột bằng 10g celit 545 tẩm axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc. Cho 10µl hỗn hợp chuẩn 7 chất và 10µl hỗn hợp chuẩn PCBs vào cột sau đó rửa giải các chất bằng 20 ml n-hexan.

#### *\* Cột nhôm oxit*

Nhôm oxit sau khi hoạt hoá ở 130°C trong 8 giờ được nhồi vào cột. Sau đó rửa cột bằng 20ml n-hexan, cho 10µl hỗn hợp chuẩn 7 chất và 10µl hỗn hợp chuẩn PCBs vào cột. Cho qua cột theo thứ tự: 60ml n-hexan, 50 ml hỗn hợp n-hexan: diclometan (2:1), 20ml n-hexan:diclometan (1:1). Các phân đoạn thu được thổi khô bằng khí N<sub>2</sub> tinh khiết, hoà tan phần còn lại và định mức đến 200µl bằng n-hexan.

#### *\* Cột silicagel*

Silicagel hoạt hoá ở 130°C trong 10 giờ, nhồi cột với 4g silicagel. Rửa cột bằng 30 ml n-hexan. Chuyển toàn bộ dung dịch của phân đoạn 2 vào cột silicagel và rửa giải các chất bằng 50ml n-hexan với tốc độ 2-5 ml/phút. Cô đặc dung dịch thu được, định mức đến 200µl bằng n-hexan. Dung dịch được bảo quản ở 5°C đến khi phân tích.

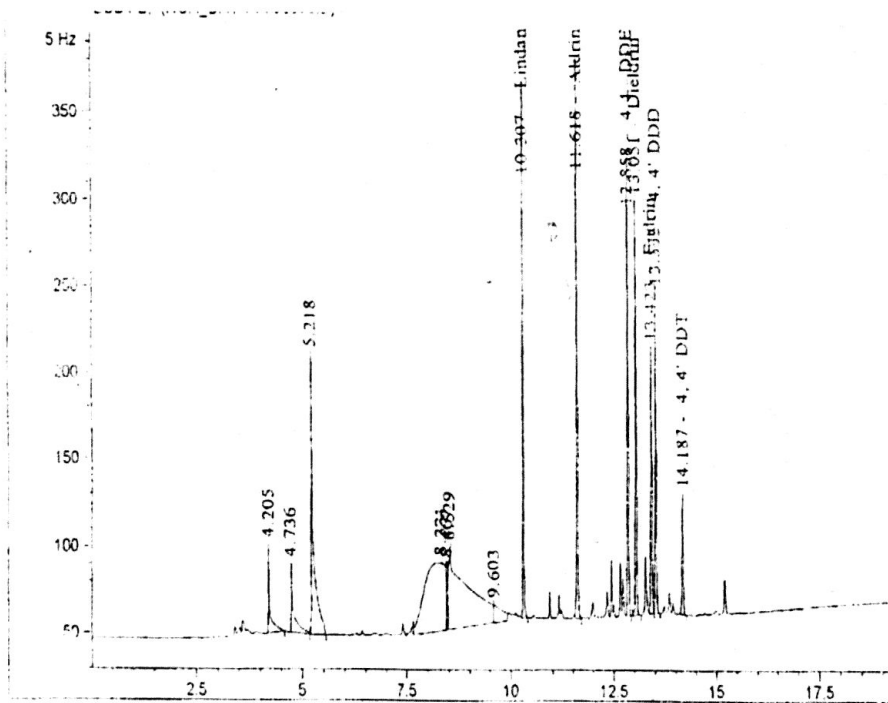
### *b. Xác định các thuốc trừ sâu cơ clo bền trong mẫu trầm tích biển*

Cho 25g mẫu trầm tích vào phễu chiết, thêm 100 ml n-hexan, lắc 2 giờ và thu lấy dịch chiết n-hexan (lặp lại 2 lần), cho dịch chiết qua cột celit, lắc dịch thu được với 20 ml KOH 20% trong 30 phút, loại bỏ lớp KOH. Rửa lớp n-hexan với 100 ml nước cất (lặp lại 2 lần). Làm khô dịch chiết bằng Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khan, cất quay cất chân không đến còn 2 ml, cho qua cột nhôm oxit, rửa giải theo các phân đoạn, cô đặc phân đoạn 2 xuống còn 2 ml và tiếp theo cho qua cột silicagel, rửa giải bằng 50 ml n-

hexan. Thổi khô dịch rửa giải bằng khí N<sub>2</sub> tinh khiết, định mức đến 200 $\mu$ l bằng n-Hexan, bơm 1 $\mu$ l vào máy sắc ký khí detector ECD theo chương trình đã nêu trên.

### 3. Kết quả và thảo luận

Dựa vào điều kiện phân tích trên, đã xây dựng được 7 đường chuẩn từ hỗn hợp 7 chất. Các đường chuẩn này dùng để định lượng các chất trong mẫu thực tế.



Hình 1. Sắc đồ phân tích hỗn hợp 7 chất chuẩn.

Trên cơ sở khảo sát cột sắc ký hấp phụ đã tách được PCBs ra khỏi hỗn hợp 7 thuốc trừ sâu cơ clo. Độ thu hồi của phương pháp được tính dựa vào kết quả phân tích lần lượt các mẫu có thêm chất chuẩn có nồng độ khác nhau là 0,1 $\mu$ g/ml, 0,5 $\mu$ g/ml, 1 $\mu$ g/ml, 2 $\mu$ g/ml. Độ thu hồi càng lớn thì độ chính xác của phương pháp càng cao. Kết quả độ thu hồi 7 chất theo phương pháp chuẩn bị mẫu được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Độ thu hồi (R%) trung bình của phương pháp chuẩn bị mẫu

Chất	R% trung bình
Lindan	74,5
Aldrin	72,8
4,4- DDE	80,7
Dieldrin	70,0
Endrin	71,0
4,4- DDD	79,8
4,4- DDT	82,5

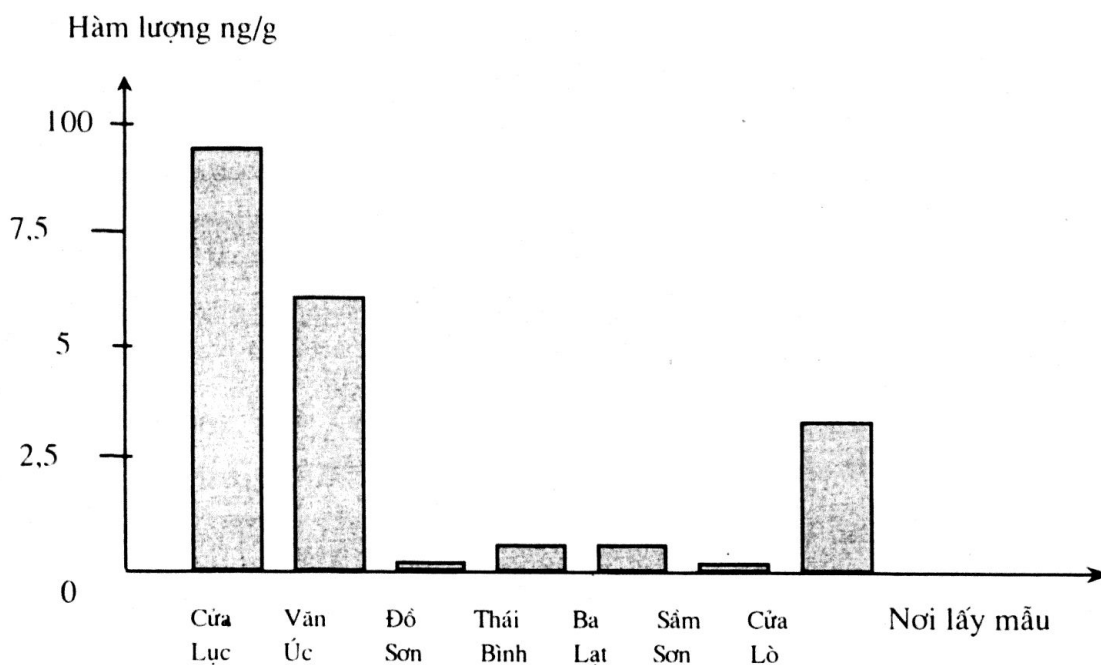
Từ bảng 1 cho thấy độ thu hồi của phương pháp chuẩn bị mẫu cao và cho phép áp dụng nó để tách chiết các chất này ra khỏi mẫu trầm tích biển.

Dựa vào quy trình chuẩn bị mẫu được thiết lập đã tiến hành xác định TTS này trong mẫu trầm tích biển lấy tại các cửa sông đã nêu, kết quả nêu ở bảng 2.

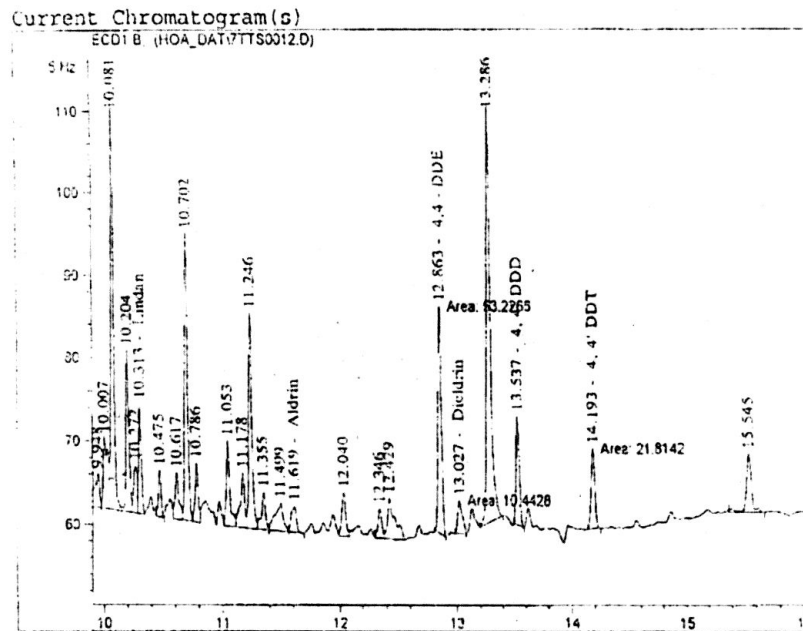
**Bảng 2.** Kết quả phân tích TTS trong mẫu trầm tích biển

Chất \ Mẫu	Hàm lượng(ng/g)						
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>	M <sub>6</sub>	M <sub>7</sub>
Lindan	-	-	-	-	-	-	-
Aldrin	-	-	-	-	-	-	-
4,4DDE	2,99	0,69	-	0,66	0,26	-	0,93
Dieldrin	1,25	-	-	-	-	-	0,21
Endrin	-	-	-	-	-	-	-
4,4DDD	5,09	0,74	-	0,26	0,16	-	2,13
4,4DDT	-	4,92	-	0,06 6	0,56	-	-
Tổng	9,33	6,35	-	0,98 6	0,98	-	3,27

Tổng lượng TTS cơ clo ở các cửa sông được chỉ ra ở hình 2. Qua biểu đồ này có thể nói 3 trong 7 địa điểm lấy mẫu phân tích có hàm lượng TTS cao là Cửa Lục, Văn Úc, Cửa Lò. Điều này phù hợp với thực tế sử dụng TTS của người dân ở các lưu vực thuộc 3 cửa sông nói trên. Các mẫu lấy ở Đồ Sơn và Sầm Sơn không xác định thấy có các loại TTS này.



**Hình 2.** Biểu đồ tổng lượng 7 loại thuốc trừ sâu tại các điểm lấy mẫu khác nhau.



Hình 3. Sắc đồ phân tích mẫu trầm tích biển

#### 4. Kết luận

Đã xây dựng được quy trình xác định các chất thuốc trừ sâu cơ clo bền (Endrin, Lindan, Andrin, Diendrin, 4,4' - DDE, 4,4' - DDD, 4,4' - DDT) trong mẫu trầm tích biển khi có mặt PCBs. PCBs có 209 đồng phân, do vậy nó là chất có ảnh hưởng đến quá trình chiết, tách, làm giàu, định tính và định lượng hỗn hợp thuốc trừ sâu cơ clo bền. Việc loại bỏ PCBs có ý nghĩa to lớn trong việc xác định một lượng nhỏ chất cơ clo bền trong mẫu trầm tích, đặc biệt là trầm tích biển.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H.J. Stan, Gustav, Meyer, Alle, *Analysis of pesticides in ground and surface water*, Berlin, 1995.
2. B.G. Loganathan, S. Tanabe, Y. Hidaka. Temporal trends of persistent organochlorine residue in human adipose tissue from Japan, *Environmental Pollution*, Vol 81. 1993.
3. Jace Ryoung Oh, *POPs in the Marine Environment - Analysis, Bioaccumulation, and Toxicity*, November, 2000, p 10-27.

## **DETERMINATION OF PERSISTENT ORGANOCHLORINES IN MARINE SEDIMENTS CONTAMINATED PCBs BY GAS CHROMATOGRAPHY**

**Đo Quang Huy, Duong Thanh Nghi**

*College of Science - VNU*

The process for persistent organochlorine determination in marine sediments contaminated polychlorobiphenyl (PCBs) was obtained. The influence of the PCBs on determination of persistent organochlorines was eliminated.

The residues of persistent organochlorines in marine sediments at Cua Luc, Do Son, Sam Son,... have been determined. The concentration of DDT, DDD and DDE in the samples is much higher than the other compound. The total persistent organochlorines in the marine sediments at Cua Luc, Van Uc, Cua Lo are higher than at Do Son, Thai Binh, Ba Lat, Sam Son.