

Phát triển phương pháp lấy mẫu thụ động POCIS nhằm phân tích các hợp chất bảo vệ thực vật phân cực trong nước bề mặt

- Trần Thị Như Trang
- Phạm Thị Ty
- Trương Lâm Sơn Hải

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

TÓM TẮT

Lần đầu tiên một phương pháp lấy mẫu thụ động trong nước áp dụng cho các chất bảo vệ thực vật (BVTV) phân cực đã được phát triển tại Việt Nam. Những khảo sát ban đầu cho 7 hợp chất BVTV phân cực simazine, thiodicarb, carbofuran, chlortoluron, atrazine, isoproturon, diuron với phương pháp lấy mẫu thụ động POCIS đã được thực hiện. Chúng tôi đã xác định được tốc độ lấy mẫu R_s cho các chất này là từ 0,369 – 0,962

L ngày⁻¹. Từ những dữ liệu R_s và k_u thu được cho thấy sự ảnh hưởng quan trọng của những yếu tố môi trường như tốc độ dòng chảy lên khả năng tích hợp của các chất BVTV phân cực trong quá trình lấy mẫu thụ động. Phương pháp này có thể áp dụng để xác định 7 hợp chất BVTV phân cực trong nước bề mặt tại nồng độ vết, đáp ứng được tiêu chuẩn Châu Âu về nồng độ dư lượng các chất BVTV trong nước ($< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Từ khóa: Lấy mẫu thụ động, POCIS, hợp chất bảo vệ thực vật.

MỞ ĐẦU

Lấy mẫu thụ động (passive sampling) trong nước là phương pháp trung gian giữa phương pháp lấy mẫu chủ động (active/grap sampling) và phương pháp lấy mẫu tự động (automatical sampling). Phương pháp lấy mẫu thụ động giúp khắc phục hạn chế của 2 phương pháp trên, cho phép phản ánh nồng độ các hợp chất bảo vệ thực vật (BVTV) gần đúng trong môi trường, biểu diễn bằng nồng độ trung bình các hợp chất trên đơn vị thời gian (TWA) vì các hợp chất được tích hợp trong thời gian dài [1]. Có nhiều loại thiết bị lấy mẫu thụ động được phát triển tùy thuộc vào giá trị $\log K_{ow}$ của từng chất. Do tính chất của các hợp chất BVTV mà chúng tôi nghiên cứu (simazine, thiodicarb, carbofuran, chlortoluron, atrazine,

isoproturon, diuron) có tính phân cực tương đối lớn (Bảng 1) nên bộ lấy mẫu thụ động tích hợp các hợp chất hữu cơ phân cực – POCIS (polar organic chemical integrative sampler) được nghiên cứu và xác định khả năng của thiết bị trong điều kiện thực tế sông ngòi ở nước ta. Đây là một nghiên cứu mở đầu cho lĩnh vực lấy mẫu thụ động tại Việt Nam vì hiện nay ở Việt Nam chưa có một loại thiết bị lấy mẫu thụ động nào để lấy mẫu cho các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước. Các POCIS được sử dụng để giám sát các chất ô nhiễm ưa nước như các chất BVTV, dược phẩm, steroid, hormon, kháng sinh và các sản phẩm chăm sóc cá nhân.

POCIS cho phép xác định nồng độ TWA trong nước trong thời gian dài (vài tuần). Các POCIS bao gồm một pha nhận làm bằng vật liệu rắn (hấp thụ) kẹp giữa hai màng khuếch tán polyethersulfone. Các loại hợp chất hấp thụ sử dụng có thể thay đổi tùy theo chất phân tích. Hai

cấu hình thường được sử dụng là pharm-POCIS (chứa hợp chất hấp thụ Oasis HLB) và pest-POCIS (chứa một hỗn hợp của ba hợp chất hấp thụ rắn gồm Isolute ENV, polystyrene divinylbenzene và Amborsorb 1500 carbon phân tán trên S-X3 Biobeads) [1].

Bảng 1. Tính chất của các chất BVTV khảo sát

Tên chất	Họ	CTPT, KLPT (g mol ⁻¹)	LogK _{ow} (25 °C)
Simazine	Triazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅ , M = 201,69	2,1
Atrazine		C ₈ H ₁₄ ClN ₅ , M = 215,68	2,7
Thiodicarb	Carbamate	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃ , M = 354,5	1,62
Carbofuran		C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ , M = 221,25	2,32
Chlorotoluron	Phenyl urea	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O, M = 212,68	2,50
Isoproturon		C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O, M = 206,32	2,50 (20°C)
Diuron		C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O, M = 233,1	2,85

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Hóa chất và dụng cụ

Các dung môi như sau acetonitril (ACN) (Merck), methanol (MeOH), ethyl acetate (EA), và acetone (A) (Labscan), acid formic loại tinh khiết (Merck), nước cất hai lần. Các chất chuẩn simazine (99,5 %), thiodicarb (99,8 %), carbofuran (99,9 %), chlortoluron (99,6 %), atrazine (100 %), isoproturon (99,6 %) và diuron (100 %) được mua từ TechLab (Pháp). Các dung dịch chuẩn được pha riêng ở nồng độ 1000 mg L⁻¹ và 100 mg L⁻¹ trong methanol (HPLC grade ≥ 99,9 %).

Hệ HPLC-UV của hãng SHIMADZU được trang bị với bơm LC-20AD, đầu dò SPD-20A (Shimadzu), cột sắc ký Kromasil 100-3,5, C18 (150 mm x 4,6 mm, 5 µm).

Vòng POCIS làm bằng thép không gỉ được chế tạo tại trường Đại học Limoges (Pháp). Hạt pha tĩnh Oasis HLB 60 µm được mua từ hãng Waters (Mỹ). Màng polyethylenesulfone (PES) có kích cỡ lỗ 0,1 µm được mua từ hãng Pall (Mỹ).

Phương pháp nghiên cứu

POCIS được sắp xếp theo cấu trúc một chiếc bánh sandwich (Hình 1) gồm màng PES – hợp chất hấp thụ (Oasis HLB) – màng PES. POCIS được chuẩn bị theo những bước như sau [2]:

(i) Màng PES đầu tiên được đặt trên vòng thép đầu tiên vòng thép được làm bằng thép không gỉ, có đường kính trong 5,1 cm và đường kính ngoài 8,9 cm.

(ii) Chất hấp thụ được đặt vào trung tâm của màng PES.

(ii) Đặt màng PES thứ hai trên chất hấp thụ và nén lại bằng vòng thép thứ 2. Tổng diện tích bề mặt của màng PES chứa hợp chất hấp thụ khoảng 41 cm² và tỷ số giữa diện tích bề mặt màng trên khối lượng chất hấp thụ khoảng 200 cm² g⁻¹.

(iv) Vặn chặt bằng 3 ốc vít để giữ và ngăn chặn sự mất chất hấp thụ.



Hình 1. Cấu tạo và hình dạng bộ lấy mẫu tích hợp chất hữu cơ phân cực trong nước

Sự tích hợp của các hợp chất ô nhiễm phân cực vào POCIS là kết quả của các quá trình liên tiếp xảy ra trên bề mặt của màng và bên trong POCIS [3]. Đầu tiên, hợp chất phân tích tan trong nước sẽ đi qua lớp biên giới nước – màng (WBL) bằng sự khuếch tán. Tiếp theo là vận chuyển hợp chất phân tích qua màng PES thông qua các lỗ xốp đầy nước của nó. Cuối cùng, các hợp chất di chuyển từ màng PES đến vật liệu hấp thụ - Oasis HLB. Sự hấp thụ của các hợp chất phân tích phụ thuộc vào nhiều yếu tố: (i) tính chất của hợp chất hấp thụ và màng; (ii) tính chất hóa lý của các hợp chất phân tích; (iii) điều kiện môi trường (nhiệt độ, ánh sáng, pH, độ mặn, lưu lượng dòng nước, biofouling...[1], [4].

Sự hấp thụ chất phân tích lên bề mặt màng PES của bộ lấy mẫu POCIS tuân theo định luật Langmuir [5] và hệ số nồng độ C_f được biểu diễn theo công thức:

$$C_f = \frac{C_{POCIS}}{C_{water}} = \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e \times t}) \quad (a)$$

Trong đó:

k_u : là hệ số tích lũy của hợp chất phân tích từ môi trường vào POCIS, $L \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$

k_e : là hệ số giải hấp của hợp chất phân tích từ POCIS ra ngoài môi trường, d^{-1}

t : là thời gian phơi nhiễm (ngày)

C_{POCIS} : là nồng độ hợp chất ô nhiễm trong POCIS sau thời gian phơi nhiễm, $\mu g \cdot g^{-1}$

C_{water} : là nồng độ trung bình của hợp chất ô nhiễm trong thời gian lấy mẫu, $\mu g \cdot L^{-1}$

C_f : là tỷ số nồng độ của hợp chất phân tích có trong POCIS và trong môi trường nước

Sự tích hợp các hợp chất hữu cơ phân cực vào POCIS diễn ra qua 3 giai đoạn (Hình 2).

Giai đoạn 1: trạng thái động học: là thời gian mà các hợp chất tích hợp một cách tuyến tính, lúc này hệ số nồng độ C_f sẽ phụ thuộc tuyến tính theo thời gian tích hợp.

$$C_f = \frac{C_{POCIS}}{C_{water}} = k_u \times t \quad (b)$$

Trong khoảng thời gian tích lũy tuyến tính, sẽ tính được tốc độ lấy mẫu (RS) đặc trưng cho từng hợp chất phân tích theo công thức:

$$R_S = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{C_{water} \times t} \quad (c)$$

Giai đoạn 2: sự tích lũy là đường cong do xuất hiện hiện tượng giải hấp (k_e) hợp chất phân tích ra khỏi POCIS.

Giai đoạn 3: trạng thái cân bằng, tốc độ hợp chất hấp thụ vào POCIS bằng tốc độ giải hấp của các hợp chất này từ POCIS ra môi trường nước.

$$C_f = \frac{k_u}{k_e} = K_{sw} \quad (d)$$

Thời gian của mỗi giai đoạn tùy thuộc vào hợp chất phân tích và điều kiện môi trường nơi lấy mẫu. Để đánh giá nồng độ trung bình theo thời gian của chất ô nhiễm, các POCIS sẽ được phơi nhiễm trong giai đoạn tích lũy tuyến tính (giai đoạn 1), nồng độ trung bình theo thời gian (time weighted average – TWA) được tính như sau:

$$TWA = C_{water} = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{R_s \times t} \quad (e)$$

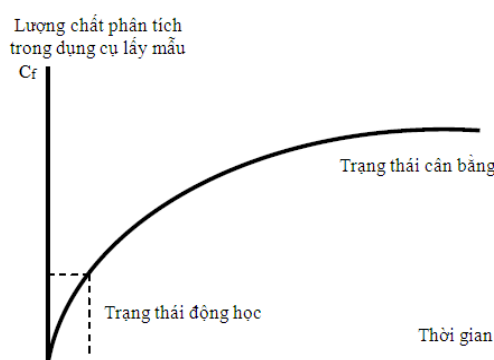
Trong đó:

M_{POCIS} : khối lượng hợp chất hấp thụ cho vào trong mỗi POCIS, g

R_s : tốc độ lấy mẫu, L ngày⁻¹

K_{sw} : hằng số phân bố của hợp chất phân tích giữa POCIS và môi trường nước

TWA: nồng độ trung bình theo thời gian, $\mu\text{g L}^{-1}$



Hình 2. Đường hấp thụ của hợp chất phân tích từ nước vào pha hấp thụ

Tốc độ lấy mẫu R_s được định nghĩa là thể tích nước chứa hợp chất phân tích đi qua dụng cụ lấy mẫu trên đơn vị thời gian cụ thể [6]. Để tính nồng độ chất gây ô nhiễm trong môi trường, cần phải hiệu chỉnh xác định tốc độ lấy mẫu của mỗi hợp chất phân tích dưới điều kiện phòng thí nghiệm (R_{s-lab}), sử dụng nước tinh khiết, nước máy hoặc nước giếng [7].

Thực tế trong quá trình phơi nhiễm tại hiện trường lấy mẫu luôn có sự hấp thụ các hợp chất BVTB vào POCIS và sự giải hấp chúng ra khỏi POCIS, được đặc trưng bởi hằng số hấp thụ k_u và hằng số giải hấp k_e . Có thể xác định k_u dựa vào thí nghiệm hiệu chuẩn, nhưng để xác định k_e còn gặp

phải nhiều khó khăn. Do vậy hiện nay có xu hướng nghiên cứu sử dụng các hợp chất tham chiếu hiệu năng (Performance Reference Compounds – PRCs) để xác định k_e và cũng để hiệu chỉnh lại (R_{s-corr}) cho các điều kiện khác nhau ở hiện trường lấy mẫu. Trong phạm vi của đề tài, chúng tôi chưa tìm được PRC thích hợp nên chỉ sử dụng cách tính R_{s-lab} xem như tương ứng với $R_{s-insitu}$.

Quy trình rửa giải các hợp chất BVTB từ bột Oasis HL trong POCIS như sau: chuyển toàn bộ bột Oasis HLB trên màng PES vào cốc sạch bằng nước siêu sạch; chuyển tất cả bột Oasis HLB từ cốc vào cột chiết pha rắn rỗng đã cân trước khối lượng cùng với 2 màng fit (polyethylene). Rút

chân không và thổi argon để bột Oasis HLB khô. Cân lại cột này để xác định lượng bột Oasis HLB còn lại trong POCIS sau khi phơi nhiễm. Rửa tạp bằng 10 mL hỗn hợp methanol/nước – 7/93(v/v) và rửa giải bằng (3 x 1 mL) methanol rồi bay hơi dung môi bằng khí argon đến < 0,5 mL và cuối cùng hòa tan lại trong 1 mL methanol trước khi tiêm vào hệ HPLC-UV.

Phương pháp phân tích HPLC-UV đã được chúng tôi phát triển [8] sử dụng cột sắc ký Kromasil 100-3,5, C18 (150 mm x 4,6 mm, 5 μ m), đầu dò UV ở bước sóng 220 nm và 254 nm và pha động gồm ACN/H₂O (35/65, v/v). 200 mL mẫu nước sau khi lọc (0,7 μ m) được đưa qua cột SPE Oasis HLB 200 mg đã được hoạt hóa trước đó bằng 3 mL MeOH và 3 mL nước siêu tinh khiết, tiếp theo được rửa tạp với 10 mL hỗn hợp MeOH/H₂O (5/95, v/v) và rửa giải bằng 1 mL MeOH. Dịch chiết được thổi khô bằng khí Ar xuống đến 0,5 mL rồi cho vào đến 1 mL bằng hỗn hợp MeOH/H₂O (20/80, v/v). Giới hạn phát hiện của phương pháp từ 0,012 đến 0,090 μ g L⁻¹ và giới hạn định lượng của phương pháp từ 0,042 đến 0,30 μ g L⁻¹.

Hiệu chuẩn POCIS trong phòng thí nghiệm

Trước khi phát triển POCIS lấy mẫu hiện trường cần có thí nghiệm hiệu chuẩn POCIS trong điều kiện phòng thí nghiệm để dự đoán nồng độ trung bình của các hợp chất BVTB tích lũy vào POCIS, đặc trưng bởi tốc độ lấy mẫu R_{S-lab} (L ngày⁻¹).

Thời gian hiệu chuẩn thường là 21 ngày và cứ sau 3 ngày các POCIS sẽ được xác định 1 lần [7], [9]; hoặc sau 5, 9, 15, 21 ngày [10]; 1, 3, 7, 14, 21, 31 ngày [3]. Và các kết quả nghiên cứu khác đều cho thấy thời gian để các hợp chất BVTB phân cực tích lũy tuyến tính vào POCIS là từ 7 – 21 ngày [10], [4]. Do điều kiện kinh phí còn hạn hẹp và bước đầu phát triển phương pháp nên chúng tôi chọn các khoảng thời gian khảo sát là 7, 14 và 21 ngày. Bể thí nghiệm được chuẩn bị như sau: trước tiên bể được rửa sạch với NaClO và nước rồi cho 80 lít nước máy vào bể (các thông số hóa lý của nước: nhiệt độ 28 °C, pH 5,86, độ dẫn 29,7 μ S cm⁻¹, tổng chất rắn hòa tan 20,2 mg L⁻¹); thêm các hợp chất BVTB ở nồng độ 1 μ g L⁻¹. Bể nước sẽ được bao kín để tránh ánh sáng chiếu vào.

Sử dụng một dây nylon để treo POCIS, và toàn bộ POCIS phải ngập trong nước. Thiết lập hệ thống tạo dòng chảy trong bể, sử dụng 3 bơm, tốc độ dòng chảy từ 24,38 – 36,58 cm giây⁻¹ (trung bình là 30,48 cm giây⁻¹). Đặt 9 POCIS vào bể theo một hàng ngang, hướng vuông góc với dòng chảy của nước. Cứ sau 7, 14, 21 ngày thì lấy 3 POCIS lên phân tích. Xác định hệ số nồng độ C_f theo công thức (a).

Vì chúng tôi chỉ thêm chuẩn 1 lần cho 7 hợp chất BVTB vào bể thí nghiệm hiệu chuẩn nên nồng độ các chất này trong bể sau 7, 14 ngày sẽ giảm đi và được xác định lại. Nồng độ trung bình theo thời gian từ thời điểm t_0 (0 ngày) đến t_{14} (14 ngày) được tính lại.

$$TWA = C_{water} = \frac{C_0 + C_7 + C_{14}}{3} \quad (f)$$

Và C_{f-7} , C_{f-14} được tính:

$$C_{f-7} = \frac{C_{POCIS-7}}{C_{water}} \quad (g)$$

$$C_{f-14} = \frac{C_{POCIS-14}}{C_{water}} \quad (h)$$

C_0 : là nồng độ hợp chất BVTB trong bể thí nghiệm tại thời điểm ban đầu - t_0 , μ g L⁻¹

C_7 : là nồng độ hợp chất BVTB trong bể thí nghiệm sau 7 ngày thí nghiệm - t_7 , μ g L⁻¹

C_{14} : là nồng độ hợp chất BVTB trong bể thí nghiệm sau 14 ngày thí nghiệm - t_{14} , μ g L⁻¹

$C_{\text{POCIS}-7}$: là nồng độ hợp chất BVTB trong POCIS sau 7 ngày thí nghiệm - t_7 , $\mu\text{g g}^{-1}$

$C_{\text{POCIS}-14}$: là nồng độ hợp chất BVTB trong POCIS sau 14 ngày thí nghiệm - t_{14} , $\mu\text{g g}^{-1}$

C_{f-7} : là tỷ số nồng độ hợp chất BVTB trong POCIS và trong bể nước sau 7 ngày, L g^{-1}

C_{f-14} : là tỷ số nồng độ hợp chất BVTB trong POCIS và trong bể nước sau 14 ngày, L g^{-1}

KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Mẫu nước trong bể khi để trong thời gian dài sẽ có vi sinh phát triển rất nhiều, gây khó khăn cho việc phát hiện và định lượng các hợp chất. Chúng tôi khảo sát thí nghiệm hiệu chuẩn đến 21 ngày để xem khả năng hấp thụ của các hợp chất BVTB vào POCIS nhưng trên sắc ký đồ ở 21 ngày cho thấy

nhiều nền rất nhiều nên không định lượng chính xác trên hệ HPLC – UV được. Do vậy kết quả hiệu chuẩn theo thời gian của chúng tôi sẽ dừng lại ở 14 ngày. Kết quả tính toán các nồng độ được biểu diễn ở Bảng 2.

Bảng 2. Nồng độ các chất BVTB trong bể nước và POCIS theo thời gian.

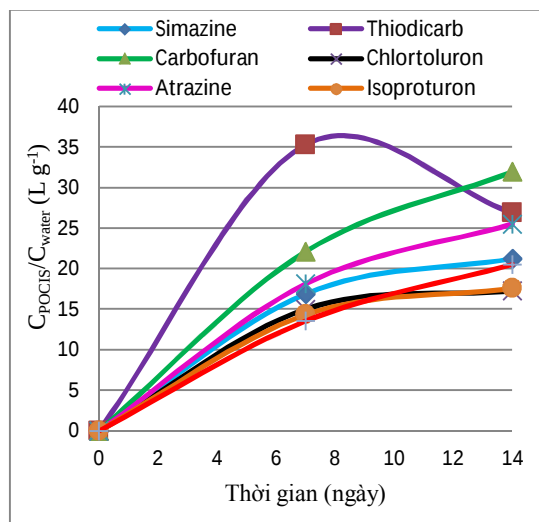
Chất	0 ngày	Sau 7 ngày		Sau 14 ngày		TWA	C_f	
	C_0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD, %, n = 3)	C_7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD, %, n = 3)	$C_{\text{POCIS}-7}$ $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %, n = 3)	C_{14} $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD, %, n = 3)	$C_{\text{POCIS}-14}$ $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %, n = 3)	C_{water} $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD, %, n = 3)	C_{f-7} L g^{-1} (RSD, %, n = 3)	C_{f-14} L g^{-1} (RSD, %, n = 3)
Simazine	1,03 (1,6)	0,66 (2,9)	13,21 (15)	0,65 (4,2)	16,60 (11)	0,78 (0,28)	16,90	21,24
Thiodicarb	1,03 (3,7)	KPH	12,10 (13)	KPH	9,22 (11)	0,34 (1,7)	35,32	26,92
Carbofuran	1,55 (4,6)	1,63 (2,4)	23,48 (15)	KPH	33,91(3,7)	1,06 (0,87)	22,14	31,97
Chlortoluron	1,15 (1,1)	0,65 (11)	12,40(8,2)	0,67 (18)	14,24(5,9)	0,82 (0,34)	15,03	17,27
Atrazine	1,19 (2,8)	0,76 (8,6)	16,45 (15)	0,77 (8,6)	23,16(8,2)	0,91 (0,27)	18,14	25,53
Isoproturon	1,28 (3,5)	0,55 (25)	11,77 (18)	0,64 (28)	14,41(1,5)	0,82 (0,48)	14,35	17,57
Diuron	1,91 (2,8)	1,00 (17)	20,60 (17)	1,64 (20)	31,21(65)	1,52 (0,31)	13,55	20,54

Chúng tôi thu được nồng độ 7 hợp chất BVTB hấp thụ vào POCIS từ 11,77 – 23,48 $\mu\text{g g}^{-1}$ (POCIS 7 ngày) và từ 9,22 – 33,91 $\mu\text{g g}^{-1}$ (POCIS 14 ngày) với độ lệch chuẩn tương đối của các C_{POCIS} xác định sau 7 ngày là < 20 %, sau 14 ngày là < 12%, cho thấy độ lặp lại của các hợp chất BVTB tích lũy vào POCIS rất cao, ổn định

và đồng nhất. Ngoại trừ diuron, sự hấp thụ vào 3 POCIS sau 14 ngày chênh lệch 65 %, kết quả thu được như vậy có thể do những tạp chất phát sinh trong bể thí nghiệm và chúng đi vào POCIS, cùng cho tín hiệu trùng lặp với diuron trên HPLC UV. Theo thời gian, nồng độ các hợp chất BVTB trong bể thí nghiệm hiệu chuẩn càng giảm. Mức độ giảm tùy thuộc vào khả năng tích lũy các chất vào POCIS, trừ thiodicarb kém bền dưới ánh sáng, nên đã phân hủy sau 7 ngày thí nghiệm. Mặt khác, khi

hết khoảng động học, sự giải hấp của các hợp chất bắt đầu xuất hiện nhiều, các hợp chất bị giải hấp từ POCIS ra khỏi môi trường nước, thí dụ diuron, nồng độ thu được trong bể sau 14 ngày cao hơn

sau 7 ngày, nhưng cũng có thể có tạp chất rửa giải trùng lấp với tín hiệu của diuron trên hệ HPLC-UV.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn hệ số nồng độ các chất BVTV theo thời gian phơi nhiễm (7 và 14 ngày)

Dựa vào số liệu tính toán trong Bảng 2, đồ thị biểu diễn C_f theo thời gian phơi nhiễm được trình bày trong Hình 2, cho thấy 7 chất BVTV hấp thụ tuyến tính vào POCIS trong 7 ngày đầu hiệu chuẩn.

Theo phương trình (b) thì k_u chính là hệ số góc của đường hấp thụ tuyến tính trong 7 ngày của 7 chất BVTV. Kết quả được trình bày trong Bảng 3. Tốc độ lấy mẫu R_s của 7 hợp chất BVTV sẽ

được tính từ hằng số hấp thụ k_u này theo công thức (c).

Vậy tốc độ lấy mẫu R_s được tính như sau:

$$R_s = k_u \times M_{POCIS} \quad (i)$$

k_u được xác định trong 7 ngày hấp thụ tuyến tính nên M_{POCIS} trong công thức (2.3.3.4) được tính là khối lượng trung bình của Oasis HLB còn lại trong POCIS sau 7 ngày thí nghiệm hiệu chuẩn.

Bảng 3. Tốc độ lấy mẫu R_s của các hợp chất BVTV sau 7 ngày hấp thụ

Hợp chất	$M_{POCIS}(g)$	$k_u(Lg^{-1}ngày^{-1})$	$R_s(L\ ngày^{-1})$	RSD (%)
Simazine	0,1906	2,415	0,460	15
Thiodicarb		5,046	0,962	13
Carbofuran		3,162	0,603	15
Chlortoluron		2,147	0,409	8,2

Atrazine		2,590	0,494	15
Isoproturon		2,049	0,391	18
Diuron		1,936	0,369	17

Kết quả nghiên cứu về k_u và R_s của chúng tôi sẽ được so sánh với các nghiên cứu động học tích hợp các hợp chất hữu cơ trong nước trên bộ lấy mẫu thụ động POCIS của các nhà khoa học ở Bảng 4 cho k_u và Bảng 5 và Bảng 6 cho R_s .

Chúng tôi cũng nhận thấy hằng số hấp thụ k_u của 7 hợp chất BVTV thể hiện trong Bảng 4 trong nghiên cứu của chúng tôi lớn hơn nhiều so với các giá trị thu được của nghiên cứu của Mazzella

(2007) [4] và Lissalde (2011) [11], đặc biệt là thiodicarb. Cũng như R_s , sự khác biệt này được giải thích do sự khác nhau quá nhiều của điều kiện môi trường thí nghiệm hiệu chuẩn ở mỗi quốc gia. Thiodicarb không bền dưới điều kiện ánh sáng nên đã phân hủy hết sau 7 ngày, nhưng vì nồng độ C_{water} được tính trung bình từ nồng độ ở các thời điểm 0, 7 và 14 ngày nên dẫn đến C_f của thiodicarb cao hơn giá trị thực nên k_u cũng tăng theo.

Bảng 4. So sánh hằng số hấp thụ k_u của các hợp chất BVTV với các nghiên cứu khác

Hợp chất	Nghiên cứu 80 L nước máy pH = 5,86; 28 °C Chuẩn 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Dòng 30,48 cm s^{-1} HPLC – UV		Mazzella, 2007 [4] 80 L nước máy pH = 7,3; 17 °C Chuẩn 1 – 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ Dòng 2 – 3 cm s^{-1} HPLC – DAD		Lissalde, 2011 [11] 80 L nước máy pH = 7,3; 17 °C Chuẩn 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Dòng 2 – 3 cm s^{-1} LC – MS/MS	
	k_u (7 ngày) ($\text{L g}^{-1}\text{ngày}^{-1}$)	RSD (%)	k_u (21 ngày) ($\text{L g}^{-1}\text{ngày}^{-1}$)	RSD (%)	k_u (21 ngày) ($\text{L g}^{-1}\text{ngày}^{-1}$)	RSD (%)
Simazine	2,415	15	1,051	0,6	0,994	19
Thiodicarb	5,046	13	-	-	0,840	11
Carbofuran	3,162	15	-	-	1,409	21
Chlortoluron	2,147	8,2	-	-	0,826	21
Atrazine	2,590	15	1,195	3,4	1,138	18
Isoproturon	2,049	18	1,088	4,7	0,837	20
Diuron	1,936	17	1,236	0,1	0,993	19

Bảng 5. So sánh tốc độ lấy mẫu R_s của các chất BVTV với các nghiên cứu khác.

Hợp chất	Nghiên cứu 80 L nước máy pH = 5,86; 28 °C Chuẩn 1 µg L ⁻¹ Dòng 30,48 cm s ⁻¹ HPLC – UV		Lissalde, 2011 [11] 80 L nước máy pH = 7,3; 17 °C Chuẩn 1 µg L ⁻¹ Dòng 2 – 3 cm s ⁻¹ LC – MS/MS		Ibrahim, 2012 [10] 100 L nước máy pH = 8,3; 21 °C Chuẩn 1,1 µg L ⁻¹ Dòng 7 mL phút ⁻¹ Flow-through UPLC – MS/MS		Mazzella, 2010 [12] 80 L nước máy pH = 7,3; 17 °C Chuẩn 1 – 2 µg L ⁻¹ Dòng 2 – 3 cm s ⁻¹ LC – MS/MS	
	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)
Simazine	0,460	10	0,199	19	0,2177	15	0,210 ± 0,001	-
Thiodicarb	0,962	10	0,168	11	-	-	-	-
Carbofuran	0,603	11	0,282	21	-	-	-	-
Chlortoluron	0,409	4,0	0,165	21	0,2515	12	-	-
Atrazine	0,494	11	0,228	18	0,2538	14	0,239 ± 0,008	-
Isoproturon	0,391	12	0,167	20	0,2365	14	0,218 ± 0,010	-
Diuron	0,369	12	0,199	19	0,2567	17	-	-

Bảng 6. So sánh tốc độ lấy mẫu Rs của các hợp chất BVTV với các nghiên cứu khác (tiếp theo)

Hợp chất	Nghiên cứu 80 L nước máy pH = 5,86; 28 °C Chuẩn 1 µg L ⁻¹ Dòng 30,48 cm s ⁻¹ HPLC – UV		Alvarez, 2004 [13] 1 L nước 27 °C Chuẩn 5 µg L ⁻¹ Khuấy HPLC – UV		Belles (2013) [14] 27 L nước máy, pH = 7,3; 19 °C Chuẩn 0,5 µg L ⁻¹ Khuấy 120 rpm (trái), yên tĩnh (phải) Flow-through (11,2 L ngày ⁻¹) UPLC-MS/MS (Chlortoluron, Isoproturon, Diuron), GC-MS (Atrazine, Simazine)			
	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)	Rs (L ngày ⁻¹)	RSD (%)
Simazine	0,460	10	-	-	0,47	-	0,21	-
Thiodicarb	0,962	10	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	0,603	11	-	-	-	-	-	-
Chlortoluron	0,409	4,0	-	-	0,45	-	0,16	-
Atrazine	0,494	11	-	-	0,31	-	0,16	-
Isoproturon	0,391	12	0,015	0,003	0,36	-	0,15	-
Diuron	0,369	12	0,005	0,002	0,30	-	0,11	-

Tốc độ lấy mẫu R_{S-lab} của simazine tìm thấy trong nghiên cứu của chúng tôi là $0,460 \text{ L ngày}^{-1}$, cao hơn giá trị của các nghiên cứu đưa ra trong Bảng 5 và Bảng 6 ngoại trừ kết quả của nghiên cứu mới đây của Angel Belles (2013) [14]. Tốc độ lấy mẫu của simazine, chlortoluron, atrazine, isoproturon, diuron khá tương đồng với nghiên cứu này. Có thể lý giải sự khác biệt của hệ số R_{S-lab} chúng tôi xác định được với R_{S-lab} của các nghiên cứu còn lại trên thế giới trong những năm về trước là do tốc độ lấy mẫu bị ảnh hưởng rất nhiều từ các yếu tố nhiệt độ, pH, biofouling, đặc biệt là tốc độ dòng chảy của nước. Trong nghiên cứu của Alvarez (2004) [13], diuron và isoproturon có R_{S-lab} khá thấp cho thấy sự hấp thụ của diuron vào POCIS bị ảnh hưởng rất nhiều khi biên nước dao động mạnh. Với mỗi nghiên cứu, khi không cùng kiện môi trường thì sự chênh lệch R_{S-lab} này là điều không thể tránh khỏi, tuy nhiên chúng tôi đã thu được giá trị tương đương với nghiên cứu gần đây nhất [14]. Độ lệch chuẩn tương đối của k_u và R_{S-lab} giữa các POCIS trong mỗi lần xác định đều $< 20 \%$ chứng tỏ điều kiện môi trường thí nghiệm hiệu chuẩn của chúng tôi ổn định và đồng nhất.

POCIS lấy mẫu ngoài hiện trường

Điểm 1: ở lưu vực kênh Xáng (Cầu An Hạ) là nơi giao nhau của 2 nhánh kênh Xáng và kênh An Hạ trong đó kênh Xáng chảy qua vùng nông nghiệp Hóc Môn và Củ Chi còn kênh An Hạ chảy

qua vùng nông trường Lê Anh Xuân, Phạm Văn Hai.

Điểm 2: là tại bến phà An Sơn - Nhị Bình trên sông Sài Gòn. Chúng tôi cũng đã đặt mẫu trên sông Đồng Nai tại khu vực cầu Hóa An tuy nhiên bộ lấy mẫu đã bị thất lạc nên không thể có số liệu.

Thời điểm lấy mẫu như sau:

Kênh Xáng (ấp Nhị Tân 2, xã Tân Thới Nhì, huyện Củ Chi)

Đợt 1 bắt đầu từ 12/7/2013 đến 26/7/2013

Đợt 2 bắt đầu từ 08/8/2013 đến 20/8/2013

Đợt 3 bắt đầu từ 09/12/2013 đến 21/12/2013

Phà An Sơn - Nhị Bình (xã Nhị Bình, huyện Hóc Môn).

Đợt 1 bắt đầu từ 08/8/2013 đến 20/8/2013

Đợt 2 bắt đầu từ 09/12/2013 đến 21/12/2013

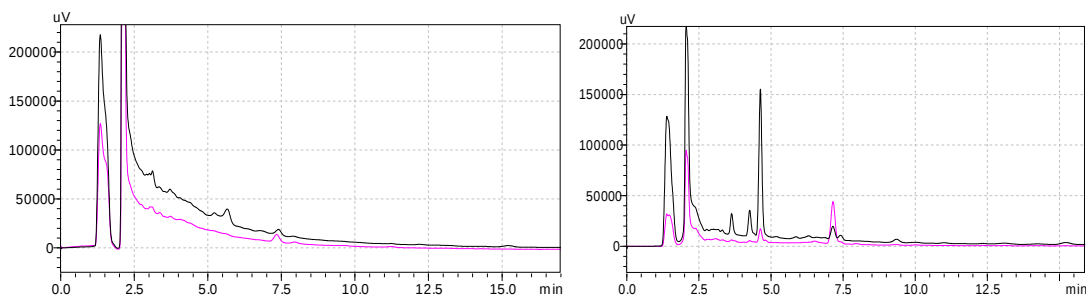
POCIS được đặt sâu cách bề mặt nước 0,5 mét tính từ nắp lồng thép dùng để bảo vệ POCIS. Lấy mẫu chủ động cũng được thực hiện cùng lúc khi POCIS đặt xuống và sau 14 ngày lấy về (Hình 3). Các mẫu được lấy trong bình nhựa đã rửa sạch với acid HCl và nước cất hai lần. Lặp lại 3 lần cho mỗi lần xác định. Các thông số hóa lý của nước sông tại từng nơi cũng được xác định.



Hình 3. POCIS được lấy lên sau 14 ngày phơi nhiễm ở hiện trường

Kết quả sắc ký đồ Hình 4 cho thấy tất cả các POCIS tại các vị trí và các thời điểm lấy mẫu đều không phát hiện các hợp chất BVTV nghiên cứu. Điều này được giải thích có thể là do nước sông không bị ô nhiễm bởi các hợp chất BVTV nghiên cứu, hoặc có hợp chất BVTV nhưng chúng ở nồng độ rất thấp nên không phát hiện được. Một đặc

điểm quan trọng của hệ thống sông Sài Gòn – Đồng Nai là theo chế độ bán nhật triều với hai lần triều lên và xuống trong ngày với tốc độ dòng chảy khá lớn nên có thể có tác dụng “làm sạch” dòng sông. Ngoài ra, bộ lấy mẫu POCIS đã được đặt vào giữa và cuối mùa mưa nên kết quả thu được cũng chưa phản ánh hết tình trạng ô nhiễm trong năm.



Hình 4. Sắc ký đồ các hợp chất BVTV trong POCIS lấy mẫu tại Kênh Xáng (A) và phà An Sơn - Nhì Bình (B)

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã xác định được tốc độ lấy mẫu R_S cho 7 chất BVTV từ 0,369 – 0,962 L ngày⁻¹. Thiodicarb cần có thí nghiệm hiệu chuẩn lại kèm theo kiểm soát yếu tố ánh sáng, nhiệt độ để có giá trị R_{S-lab} chuẩn xác hơn. Qua đề tài, chúng tôi nhận thấy được sự khác nhau khá lớn của R_{S-lab} với các nghiên cứu khác trên thế giới trong những năm gần đây.

Từ những dữ liệu R_S và k_u thu được cho thấy sự ảnh hưởng quan trọng của những yếu tố môi trường như tốc độ dòng chảy lên khả năng tích hợp của các hợp chất BVTV phân cực trong quá trình lấy mẫu thụ động. Những nghiên cứu của các tác giả trên đều thực hiện tại những nước ôn đới trong khi đó chưa có nghiên cứu nào thực hiện tại những nước nhiệt đới như Việt Nam nên sự so sánh theo chúng tôi cũng chỉ có ý nghĩa tương đối. Nghiên cứu này chỉ là bước khởi đầu cho những nghiên cứu sâu rộng và hệ thống tiếp theo sau. Tóm lại, chúng tôi đã bước đầu phát triển được phương

pháp đơn giản, ít tốn kém và hiệu quả để xác định dư lượng các hợp chất BVTV trong nước ở nồng độ thấp nhất có thể để góp phần kiểm soát dư lượng chất BVTV nguy hại trong môi trường. Tuy nhiên cần có những khảo sát tiếp theo để xác định nguyên nhân sự sai khác của tốc độ lấy mẫu R_S thu được như ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy của pH, nhiệt độ, biofouling (bằng cách so sánh nước sông và nước máy).

Sâu hơn, có thể phải sử dụng các hợp chất tham chiếu (PRCs) để hiệu chỉnh lại tốc độ lấy mẫu ở hiện trường do điều kiện môi trường lấy mẫu và điều kiện môi trường phòng thí nghiệm khác biệt rất nhiều. Tuy nhiên, việc tìm ra những PRC thích hợp hiện vẫn là vấn đề đang được nghiên cứu trên thế giới.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Tp.HCM trong đề tài mã số C2014-18-09 và Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH) trong đề tài NUCOWS.

Development of passive sampler POCIS for the analysis of polar pesticides in surface water

- Tran Thi Nhu Trang
- Pham Thi Ty
- Truong Lam Son Hai

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

The first time in Vietnam a passive sampling method has been developed to analyse the polar pesticides in surface water. The initial investigations of POCIS were performed for 7 polar pesticides as simazine, thiodicarb, carbofuran, chlortoluron, atrazine, isoproturon, and diuron. We determined the sampling rates R_s for these substances ranged from 0.369 to 0.962 L day

¹. The obtained values of k_u and R_s showed the important influence of environmental factors such as flow on the ability to integrate polar pesticides in passive sampling process. This method can be applied to determine these 7 polar pesticides in surface water at trace levels according to European standards for pesticide residues in water ($< 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Keywords: Passive sampling, POCIS, pesticides.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. Vrana, G.A. Mills, I.J. Allan, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, R. Greenwood, Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water, *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 10, 845-868 (2005).
- [2]. M.D. Hernando, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, M.J. Martinez Bueno, D. Gabrielides, A.R. Fernandez-Alba, T. Albanis, Passive sampling techniques for monitoring organic contaminants in aquaculture environment, *Proceeding of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology Kos island*, Greece (2007).
- [3]. C. Harman, I.J. Allan, E.L. Vermeirssen, Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler - A critical review, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 12, 2724-2738 (2012).
- [4]. N. Mazzella, J.F. Dubernet, F. Delmas, Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 1154, 1-2, 42-51 (2007).
- [5]. C. Miegé, H. Budzinski, R. Jacquet, C. Soulier, T. Peltec, M. Coquery, Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic

- micropollutants in waste water effluent and surface water. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 2, 626-635 (2012).
- [6]. Z. Zhang, A. Hibberd, J.L. Zhou, Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling, *Analytica Chimica Acta*, 607, 1, 37-44 (2008).
- [7]. L. Charlestra, A. Amirbahman, D.L. Courtemanch, D.A. Alvarez, H. Patterson, Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions, *Environmental Pollution*, 169, 98-104 (2012).
- [8]. P.T. Ty, T.T. N. Trang, L.T.H. Tan, D.L.H. Yen, T.L.S. Hai, Assessment of polar pesticide pollution in surface water by high performance liquid chromatography - UV detection, *Journal of Science and Technology*, 51, 5B, 319-323 (2013).
- [9]. A.T.K. Tran, R.V. Hyne, P. Doble, Calibration of a passive sampling device for time-integrated sampling of hydrophilic herbicides in aquatic environments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26, 3, 435-443 (2007).
- [10]. I. Ibrahim, A. Togola, C. Gonzalez, Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: Laboratory calibration, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 6, 3679-3687 (2012).
- [11]. S. Lissalde, N. Mazzella, V. Fauvelle, F. Delmas, P. Mazellier, B. Legube, Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches, *Journal of Chromatography A*, 1218, 11, 1492-1502 (2011).
- [12]. N. Mazzella, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, J.N. Huckins, Evaluation of the use of performance reference compounds in an oasis-hlb adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in fresh water, *Environmental Science & Technology*, 44, 5, 1713-1719 (2010).
- [13]. D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, T. Jones-Lepp, D.T. Getting, J.P. Goddard, S.E. Manahan, Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 7, 1640-1648 (2004).
- [14]. A. Belles, N.T. apie, P. Pardon, H. Budzinski, Development of the performance reference compound approach for the calibration of polar organic chemical integrative sampler (POCIS), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, DOI: 10.1007/s00216-013-7297-z (2013)