

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PeCB TRONG CHẤT THẢI CỦA LÒ ĐỐT CÔNG NGHIỆP

Đến tòa soạn 26 – 8 – 2014

Nguyễn Thị Huệ, Hoàng Nam, Phạm Hải Long, Vũ Văn Tú, Nguyễn Thị Hà Giang
Viện Công nghệ Môi trường, Viện HL KH&CNVN

SUMMARY

DETERMINATION OF PeCB IN THE WASTE FROM INDUSTRIAL INCINERATOR

PeCB is a highly toxic organic substance, very harmful to human health, even when existed in a small amount in the environment. In this study, waste ash of four industrial incinerators, including Nam Son medical and domestic waste incinerator (Soc Son, Ha Noi); Nam Son industrial waste incinerator with capacity of 2000 kg/h at Nam Son solid waste processing complex; domestic waste incinerator of Hung Hung MTX Co., Ltd, Bac Ninh and domestic waste incinerator of Hai Duong MTX 2 Co., Ltd. was collected and analyzed for determination of PeCB content. The PeCB sample are extracted by Soxhlet method (EPA - 3540C), with mixed acetone/n-hexane solvent in 16 hours at 6 rpm. The extracted fluid was led through the column made of silicagel-activated carbon and then eluted with mixed DCM/n-hexane solvent to eliminate the influence of organic and colored compounds. The influence of precipitated sulfur (in the extracted fluid after being concentrated) was removed by employing the copper powder. PeCB was analyzed by GC-2010 (Shimadzu) with the ECD and capillary column SPB-608TM of 30m×0,25mm×0,25μm. The quantification and detection limits of the method are 1,5 μg/kg and 0,5 μg/kg, respectively. The analysis results show that the PeCB contents in the ash of the four incinerators vary from 0,02 mg/kg to 0,22 mg/kg. This indicates that the emission of PeCB (in various types and at different levels) to the environment depends not only on feedstock, but also on the burning procedure. Therefore, it is essential to appropriately manage the equipment and technology during the waste burning process.

Keywords: PeCB, dichlometane (DCM), acetone, incinerator, waste

1. GIỚI THIỆU

Pentachlobenzene (PeCB) thuộc nhóm hợp chất clobenzen. Có độc tính cao nên PeCB bị cấm hoặc hạn chế sử dụng. Mặc dù nồng độ PeCB phát thải vào môi trường đã giảm đáng kể trong nhiều năm qua nhưng PeCB vẫn tồn tại trong môi trường từ nhiều nguồn khác nhau như từ hóa chất bảo vệ thực vật, đốt rác thải sinh hoạt, rác thải công nghiệp, v.v. [1]. Đốt các hợp chất hữu cơ có mặt clo có thể tạo ra PeCB. Quá trình đốt chất thải rắn là nguồn phát thải tiềm ẩn các hợp chất chứa clobenzen. Lượng PeCB tạo thành phụ thuộc vào điều kiện đốt cháy và sự có mặt của chất xúc tác. PeCB dễ được tạo thành ở nhiệt độ thấp. Chất thải của quá trình đốt sản phẩm gia dụng cũng tạo ra một lượng lớn hợp chất clobenzen và đây là nguồn phát thải rất lớn. Theo thống kê, ở Canada năm 2001, PeCB thải ra từ nguồn này chiếm đến 52% tổng sản phẩm đốt [2,3].

Việc kiểm soát, đánh giá về nguồn gây ô nhiễm và những nguy cơ rủi ro môi trường cũng như sức khỏe con người do các chất POP mới (new -POPs) nói chung và PeCB nói riêng đã và đang được thực hiện tại nhiều nước trên thế giới như Mỹ, Thụy Sĩ, Nhật Bản và một số nước châu Á. Tuy nhiên, ở Việt Nam cho đến nay vẫn chưa có quy trình chính thức nào được đưa ra về kiểm soát, đánh giá cũng như phân tích hợp chất PeCB tại nguồn do quá trình đốt chất thải. Khảo sát, đánh giá mức độ phát thải PeCB từ nhóm quá trình đốt cháy không

kiểm soát để xây dựng cơ sở dữ liệu, thông tin về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy là rất cần thiết. Đặc biệt sự phát thải PeCB từ các chất thải của lò đốt rác, lò đốt chất thải công nghiệp, chất thải y tế chưa thực sự được kiểm soát [4].

Chính vì vậy, mục tiêu bài báo nhằm đưa ra một số kết quả đánh giá sơ bộ về dư lượng PeCB có trong tro thải, tro bay và tro xỉ của một số lò đốt ở một số tỉnh thuộc phía Bắc Việt Nam và đưa ra một số điều kiện tối ưu trong quá trình xác định PeCB bằng thiết bị GC/ECD.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Chất chuẩn Pentachlorobenzene nồng độ 100 µg/ml, nội chuẩn Pentachloronitrobenzene nồng độ 1000 µg/ml và Chất chuẩn đồng hành Decachlorobiphenyl nồng độ 100 µg/ml đều được mua từ hãng AccuStandard, Mỹ. Dung môi như acetone, n-hexane, dichlometane và methanol của được mua từ hãng Merck, Đức.

Một số hóa chất khác như , hạt silicagel, than hoạt tính được mua từ hãng Merck, Đức. Natri sunfat là chất làm khan được hoạt hóa ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ.. Silicagel làm chất hấp phụ có kích thước hạt từ 70÷230 mesh (tương đương 63-200µm), diện tích bề mặt 500 m²/g. Silicagel được hoạt hóa ở 130°C trong 16 giờ. ể tăng khả năng làm sạch m Sử dụng hỗn hợp silicagel/than hoạt tính có tỉ lệ theo khối lượng là 90/ silicagel với tương ứng 10% (w/w) tăng khả năng

làm sạch.. Bột đồng dùng để loại hợp chất sunfua trong mẫu được làm sạch trước khi sử dụng bằng dung dịch axit nitric loãng và hỗn hợp dung môi acetone/n-h1:1.hỗn hợp dung môi acetone/n-hexane có tỉ lệ về thể tích là 1/1(v/v). Khí mang N₂ 5.0 của Messer, Đức.

Trong quá trình xử lý mẫu có dùng mẫu nền là cát được làm sạch ở nhiệt độ 450°C trong 4 giờ. Nước cất Deion từ hệ thống lọc nước tinh khiết Milipore

2.2. Thiết bị

Hệ thống sắc kí khí GC-2010, Shimadzu, Nhật Bản có hệ bơm mẫu tự động được kết nối với detector cộng kết điện tử (ECD), cột mao quản SPB-608TM kích thước 30m × 0,25mm × 0,25µm của hãng Supelco được sử dụng trong nghiên cứu. Một số thiết bị khác

như máy lắc KS501, IKA-Werke, Đức. Máy khuấy trộn MSI Minishaker, Ika-Werke, Đức, máy cắt quay chân không Buchi, Đức, v.v. cũng được sử dụng trong tách chiết mẫu.

2.3. Phương pháp lấy mẫu

Vị trí, địa điểm và loại hình chất thải được liệt kê trong bảng 1. Các loại mẫu được lấy gồm mẫu tro xỉ, tro bụi và tro thải của 4 lò đốt như lò đốt chất thải công nghiệp và chất thải y tế Nam Sơn (có 2 loại lò đốt là lò đốt thông thường và lò đốt công nghiệp 2000 thuộc khu liên hiệp xử lý chất thải rắn Nam Sơn, huyện Sóc Sơn, Hà Nội). Lò đốt rác thải sinh hoạt của Công ty TNHH MTX Hùng Hưng, Bắc Ninh và mẫu chất thải của lò đốt rác thải sinh hoạt thuộc Công ty TNHH MTX 2 Hải Dương.

Bảng 1: Loại mẫu và địa điểm lấy mẫu

Vị trí lấy mẫu	Loại mẫu	Thời gian lấy mẫu
Lò đốt chất thải y tế và công nghiệp Nam Sơn, Sóc Sơn, Hà Nội	Tro bụi 1	4/10//2012
	Tro bụi 2	1/09/2013
	Tro bụi 3	15/06/2014
Lò đốt chất thải công nghiệp 2000, Nam Sơn, Hà Nội, Sóc Sơn, Hà Nội.	Tro xỉ 1	4/10/2012
	Tro xỉ 2	1/9/2013
	Tro xỉ 3	15/06/2014
Lò đốt chất thải Công ty Môi trường xanh Hùng Hưng, Bắc Ninh	Tro xỉ 4	4/10/2013
Lò đốt rác thải sinh hoạt Công ty TNHH MTX 2 Hải Dương	Tro thải 1	5/6/2012
	Tro thải 2	1/03/2013
	Tro thải 3	27/05/2014

2.4. Khảo sát các điều kiện tối ưu trong quá trình tách chiết mẫu

2.4.1. Chuẩn bị chiết mẫu

Phương pháp chiết Soxhlet (EPA - 3540C) được sử dụng để chiết PeCB có trong mẫu tro thải. Mẫu tro được lấy chính xác 10g cho vào ống chiết (thimble) của hệ Soxhlet, thêm 10g Na₂SO₄ và 100μL chuẩn đồng hành có nồng độ 1 μg/mL để đánh giá độ thu hồi của phương pháp chiết. Thêm 450mL hỗn hợp dung môi acetone/n-hexane có tỉ lệ 1/1(v/v). Tiến hành chiết tách mẫu ở thời gian 16 giờ với tốc độ 6 vòng/giờ. Toàn bộ dịch chiết sau đó được cô cất quay đến thể tích khoảng 5mL.

2.4.2. Làm sạch mẫu

Dịch chiết được làm sạch bằng cách cho đi qua cột nhồi hỗn hợp silicagel + than hoạt tính (khoảng 3-5g), dùng hỗn hợp 60mL diclometan/n-hexan có tỉ lệ 1/3 (v/v) để rửa giải. Toàn bộ dung dịch rửa giải được gộp vào bình quả lê và tiến hành cô cất quay đến thể tích 5mL.

Nếu trong quá trình cô cất quay thấy xuất hiện kết tủa lưu huỳnh, thì tiến hành quay ly tâm để tách phần kết tủa, chuyển toàn bộ dịch chiết sang vial khác, thêm vào dịch chiết 2g bột đồng, lắc dung dịch trong vài phút bằng thiết bị vortex. Tiến hành lấy toàn bộ dịch chiết, cô dịch chiết đến thể tích 1mL bằng dòng khí nitơ, thêm 10μl chất nội chuẩn có nồng độ 10 μg/ml và chuyển mẫu vào thiết bị GC/ECD để định lượng

PeCB. Nồng độ PeCB được tính toán theo biểu thức 1.

$$C_{mg/kg} = \frac{C_d \times F \times V_t}{1000 \times m_s \times \%crk} \quad (1)$$

Trong đó: C_d: Nồng độ chất phân tích đo được trên thiết bị GC/ECD (μg/L); V_t: thể tích mẫu định mức cuối (L); F: Hệ số pha loãng; m_s: khối lượng mẫu (kg); % crk: phần trăm chất rắn khô;

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các điều kiện tối ưu trong phân tích PeCB trên thiết bị GC/ECD

Chương trình nhiệt độ, điều kiện phân tích trên cột tối ưu để phân tích PeCB như sau:

Chương trình nhiệt độ của lò cột SPB-608TM : 150°C (giữ 5 phút), tăng (8°C/phút) đến 290°C (giữ 8 phút). Điều kiện cổng bơm: 220°C, áp suất 100.00 kPa, tốc độ dòng 11,7 mL/phút, chế độ dòng chia: 9.0. Điều kiện nhiệt độ Detector ECD là 300°C với tốc độ dòng 30.0 ml/phút.

3.2. Xây dựng đường chuẩn PeCB

Từ dung dịch chuẩn PeCB nồng độ 100 μg/ml tiến hành pha thành 8 dung dịch chuẩn với nồng độ lần lượt là 5 μg/L, 10 μg/L, 25 μg/L, 50 μg/L, 100 μg/L, 200 μg/L, 400 μg/L và 800 μg/L. Thêm đồng thời vào 8 dung dịch này chất nội chuẩn và chuẩn đồng hành có nồng độ là 100 μg/L. Tiến hành xây dựng đường chuẩn trên thiết bị GC/ECD 2010, Shimadzu, Nhật Bản.

Đường chuẩn được dựng với dải nồng độ PeCB từ 5 µg/L đến 800 µg/L với phương trình hồi quy tuyến tính dạng:

$$y = ax + b \quad (2) \quad y = \frac{A_s}{A_{is}} \quad (3) ;$$

$$x = \frac{C_s}{C_{is}} \quad (4)$$

Trong đó:

A_s : diện tích peak của chất chuẩn

A_{is} : diện tích peak và nồng độ chất nội chuẩn

C_s : nồng độ chất chuẩn (µg/L)

C_{is} : nồng độ chất nội chuẩn (µg/L)

Kết quả dựng đường chuẩn (hình 1) cho thấy độ tuyến tính $R^2 > 0,9976$ và độ

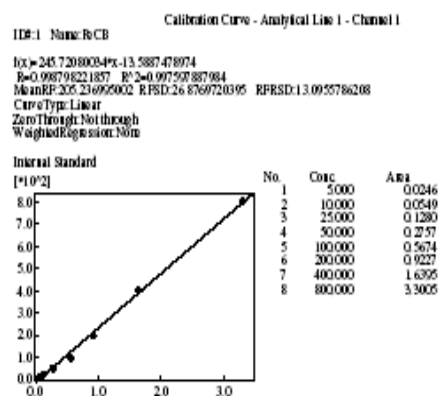
3.3. Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp

Giới hạn phát hiện của phương pháp được xác định khi tiến hành phân tích 5 mẫu thử có nồng độ 0,5 µg/kg trên 10g mẫu cát nền. Kết quả cho thấy, phương pháp phân tích PeCB có giới hạn định lượng LOQ = 1,5 µg/kg và giới hạn phát hiện LOD = 0,5 µg/kg.

3.4. Xác định độ thu hồi, độ lặp lại, khoảng làm việc và độ tuyến tính

Để tính toán độ thu hồi, thí nghiệm được tiến hành như sau: thêm chất chuẩn ở 2 nồng độ khác nhau là 40 µg/L và 100 µg/L vào mẫu nền. Tiến hành phân tích lặp lại 5 lần. Độ thu hồi và độ lặp lại của phương pháp phân tích PeCB như sau:

lệch nhỏ hơn 20% trên toàn khoảng nồng độ của đường chuẩn.



Hình 1. Đường chuẩn của PeCB trong khoảng nồng độ 5 µg/L - 800 µg/L

Nồng độ 40 µg/L có độ thu hồi và độ lặp lại là 91,2% và 10%.; Nồng độ 100µg/L có độ thu hồi và độ lặp lại là 104,7% và 5%.

3.5. Kết quả xác định hàm lượng PeCB trong một số mẫu tro của lò đốt c

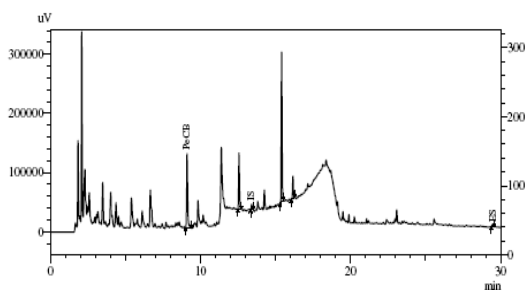
Một số lò đốt chất thải y tế, chất thải công nghiệp, rác thải sinh hoạt được chọn để lấy mẫu tro bụi, tro xỉ và tro thải. Vị trí lấy mẫu, loại mẫu, thời gian lấy mẫu và nồng độ PeCB tương ứng được ghi trong bảng 2. Nhìn vào bảng 2 cho thấy, tro bụi của lò đốt chất thải y tế Nam Sơn có hàm lượng PeCB khá lớn (0,22 mg/kg), hàm lượng PeCB trong các lò đốt chất thải còn lại qua các thời gian lấy mẫu khác nhau dao động trong khoảng từ 0,02 mg/kg - 0,09 mg/kg.

Bảng 2: Hàm lượng PeCB trong mẫu

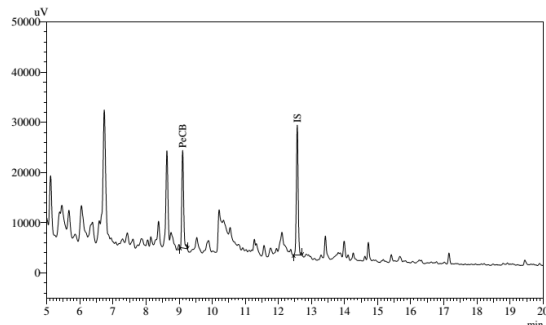
Loại mẫu	Hàm lượng PeCB (mg/Kg)	Loại mẫu	Hàm lượng PeCB (mg/Kg)	Loại mẫu	Hàm lượng PeCB (mg/Kg)
Tro bụi 1	0,19	Tro xỉ 1	0,032	Tro thải 1	0,039
Tro bụi 2	0,2	Tro xỉ 2	0,047	Tro thải 2	0,032
Tro bụi 3	0,22	Tro xỉ 3	0,05	Tro thải 3	0,09
-	-	Tro xỉ 4	0,024	-	-

Trong khoảng thời gian khác nhau với tần suất 1 lần/năm, nồng độ PeCB dao động không đáng kể. Đối với từng khu vực khác nhau, do sử dụng các loại lò đốt khác nhau, khối lượng chất thải khác nhau nên khó có thể so sánh về khả năng thải PeCB ra môi trường. Tuy nhiên, có thể khẳng định, tro thải của các loại chất

thải sinh hoạt, chất thải y tế, chất thải công nghiệp đều có PeCB, trong đó nhiều nhất là trong tro xỉ, tro thải rồi đến tro bay, bụi. Hình 2(a-b) là sắc đồ của PeCB trong mẫu tro bụi của lò đốt chất thải y tế Nam Sơn (2a) và tro thải của Công ty Môi trường xanh Hùng Hưng, Bắc Ninh (2b).



Hình 2a. Sắc đồ của PeCB của mẫu tro thải lò đốt chất thải y tế Nam Sơn (0,22 mg/kg)



Hình 2b. Sắc đồ của PeCB của mẫu tro xỉ Công ty Môi trường xanh Hùng Hưng (0,024 mg/kg)

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được đường chuẩn PeCB trên thiết bị GC/ECD để định lượng chất phân tích có trong mẫu với phương trình hồi quy tuyến tính có hệ số tương quan $R^2 \geq 0,99$. Độ lệch chuẩn tương đối %RSD của đường chuẩn $\leq 20\%$. Giới hạn định lượng và giới hạn phát hiện của phương pháp thu được tương ứng là 1,5 $\mu\text{g/kg}$ và 0,5 $\mu\text{g/kg}$. Đã phân tích được

hàm lượng PeCB có trong các mẫu tro thải lấy từ 04 khu vực lò đốt chất thải. Hàm lượng PeCB dao động trong khoảng từ 0,02 mg/kg - 0,22 mg/kg. Điều này cho thấy, tồn tại khả năng phát thải PeCB ra môi trường ở các dạng khác nhau với mức độ khác nhau; nguyên liệu đầu vào không có PeCB nhưng trong quá trình đốt đã hình thành PeCB. Vì vậy, cần có các biện pháp

quản lý về kỹ thuật, trang thiết bị trong quá trình đốt chất thải.

LỜI CẢM ƠN:

Bài báo này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí từ đề tài VAST.CTV.01/13-14. Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn ban lãnh đạo Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Belfroid, A., van der Aa, E. and Balk (2005), *Addendum to the risk profile of Pentachlorobenzene*. Royal Haskoning report 9R5744.01/R0005/ABE/CKV/Nijm.

[2]. Denis J. Reen (1994), *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA)*, *Methods in Molecular Biology*, 32, 461-466,.

[3].Environment Canada, *Risk management strategy for Pentachlorobenzene (QCB) and tetrachlorobenzenes (TeCBs)* (2005)

[4]. Extracted from Bailey, *Pentachlorobenzene - Sources, environmental fate and risk characterisation*, Euro Chlor Science Dossier (2007).

NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH LŨY Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}(tiếp theo tr.73)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Goyer, R.A., (1996). Toxic and essential metal interaction. *Annual Review of Nutrition* 17: 37 – 50.

2. Akinola, M.O., Njoku, K.L., Ekeifo, B.E., (2008). Determination of lead, cadmium and chromium in the tissue of an economically important plant grown around a textile industry at Ibeshe, Ikorodu area of Lagos State, Nigeria. *Advances in Environmental Biology* 2 (1): 25 – 30.

3. ICRCL, (1987). Inter departmental Committee for the Redevelopment of Contaminated land: Guidance on the Assessment and Redevelopment of Contaminated Land. Department of the Environment, London. Guidance Note 59 – 83.

4. Quy trình kỹ thuật trồng cây bó xôi, Ban hành kèm theo quyết định số 1251/QĐ-SNN, ngày 13/12/2012 của Sở Nông nghiệp và PTNT Lâm Đồng V/v Ban hành tạm thời quy trình canh tác một số cây trồng trên địa bàn tỉnh Lâm Đồng.

5. Tiêu chuẩn Việt Nam 7209:2000, Giới hạn hàm lượng tổng số của một số kim loại nặng trong đất nông nghiệp.

6. Bộ Y tế, (1998), Quyết định số 867/QĐ-BYT, Ngưỡng kim loại nặng trong rau quả tươi.