

ỨNG DỤNG PHẦN MỀM AIQS-DB PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI CHĂN NUÔI LỢN TẠI TỈNH BẮC GIANG

Đến tòa soạn 20 - 08 - 2016

Nguyễn Thanh Thảo, Dương Thị Hạnh, Lê Trung Việt
Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam

Nguyễn Quang Trung
*Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao Công nghệ,
Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam*

SUMMARY

APPLICATION OF AIQS-DB SOFTWARE FOR ANALYSING MULTI - ORGANIC COMPOUNDS IN PIG FARM WASTEWATERS IN BAC GIANG PROVINCE

This paper present the results of micro-organic compounds in 5 pig farm wastewater samples in Viet Yen Distrit, Bac Giang province by AIQS-DB software (Automated Identification and Quantification System with a database) using gas chromatograph-mass spectrometry (GC/MS) for the analysis of 943 organic compounds. The results show that: 45/943 compounds were detected, including steroid compounds (2,6 - 1986 $\mu\text{g/L}$) , organochloride pesticide compounds (0,7 - 694,7 $\mu\text{g/L}$) and PAH₅ (0,04 – 12,2 $\mu\text{g/L}$) which were found in almost of the samples analyzed. The four sterols such as cholesterol, beta-sitosterol, coprostanol, coprostanone appeared in almost of samples. AIQS-DB software was also calibrated by using surrogate standard from Kanto Chemical Co (18 compounds). Mixed- n-alkanes solution (C9-C33) was used to estimate real retention time of analysis compounds compare to retention time in database. AIQS-DB software perfectly suited to determine the qualitative and quantitative and over 943 organic compounds in livestock wastewater without the use of standards.

Key words: Software AIQS-DB, livestock wasterwater, organic compounds, pollution.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, ngành chăn nuôi nước ta đang có những dịch chuyển nhanh chóng từ chăn nuôi nông hộ sang chăn nuôi trang trại, công nghiệp. Tuy nhiên, kéo theo đó là tình trạng ô nhiễm môi trường nước. Nước thải chăn nuôi heo là loại nước gây ô nhiễm nặng nhất vì nó có chứa các chất vô cơ, hữu cơ, khoáng chất... Hàm lượng chất hữu cơ

trong nước thải chăn nuôi heo chiếm từ 70- 80 %, bao gồm: protein, lipid, hydrocacbon và các dẫn xuất như cellulose, acid amin. Hàm lượng các chất vô cơ chiếm từ 20 -30%, bao gồm: đất, cát, bụi muối phosphate, muối nitrat, ion Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , vi khuẩn... [8]. Một phương pháp phân tích đồng thời 943 hợp chất hữu cơ trong mẫu nước, trầm tích đã được phát triển từ năm 2009 do giáo sư Kadokami, trường đại học Kytakiushu, Nhật Bản và đã được ứng dụng trong nhiều nghiên cứu về ô nhiễm các chất hữu cơ trong môi trường tại nhiều nước như Nhật, Trung Quốc, Austria, Việt Nam [3;4;5;7]. Nghiên cứu này đã ứng dụng phương pháp phân tích này để phân tích các mẫu nước thải chăn nuôi lợn.

2. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ, PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

2.1. Hóa chất

- Các hoá chất: *n*-hexan, aceton, diclometan của hãng JT. Baker, USA và muối NaCl, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 (nung 700°C , 4h) của hãng Merck; Dung dịch nội chuẩn (Internal Standard mixtrue) bao gồm 08 chất (4-Chlorotoluene; 1,4-Dichlorobenzen-d4; Naphthalene; Acenaphthanene-d10; Phenanthrene- d10; Fluoranthene- d10; Chrysene- d12; Perylene- d12); Dung dịch chuẩn kiểm soát: *n*-alkanes ($\text{C}_9 - \text{C}_{33}$) dùng để xác định thời gian lưu (1ppm); Dung dịch chuẩn đồng hành (surrogate compound): dung dịch 18 chất (1ppm) có trong cơ sở dữ liệu phân mềm AIQS-DB .

2.2. Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm

Cân phân tích độ chính xác đến 10^{-4}g , máy siêu âm ultrasonic. Hệ chiết mẫu lỏng tự động Shaker A - 300. Hệ thống cất quay chân không Buchi R - 200 với hệ điều khiển V-800. Bộ thổi khí N_2 . Thiết bị sắc ký khí GC/MS-QP 2010, Shimadzu, một số dụng cụ thủy tinh khác.

2.3. Quy trình xử lý mẫu [1;6]

Mẫu nước được để đến nhiệt độ phòng trước khi phân tích. Lấy 500mL mẫu nước cho vào phễu chiết dung tích 1L, thêm 30 g muối NaCl vào để tăng khả năng phân tách giữa pha nước và pha dung môi. Thêm 1 ml dung dịch đệm photphat (nồng độ 1M, pH 7) và 100 μl dung dịch chuẩn đồng hành có nồng độ 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ vào bình chiết. Tiến hành chiết mẫu 3 lần bằng dung môi dichloromethane với thể tích dung môi lần lượt là 100ml, 50ml, 50ml. Sau khi chiết, dịch chiết được loại nước bằng cách cho chảy qua phễu thủy tinh chứa muối Na_2SO_4 khan (10g). Sau loại nước, dịch chiết được cô đặc về 2-3ml bằng máy cất quay chân không. Chuyển dung môi bằng cách thêm 10 ml *n* hexan vào dịch chiết, sau đó cô về 5ml. Quy trình này được lặp lại 2 lần. Dịch chiết cuối cùng được làm giàu chính xác về 1ml sử dụng dòng khí N_2 . Sau đó thêm 100 μl dung dịch nội chuẩn có nồng độ 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Tiến hành đo mẫu trên thiết bị GC/MS và xử lý kết quả phân tích trên phần mềm AIQS-DB.

2.4. Điều kiện phân tích tối ưu trên GCMS

Cột mao quản DB5–MS, Agilent Chương trình lò: Nhiệt độ ban đầu 40°C giữ trong 2 phút. Tăng đến 310°C với tốc độ 8°C/phút giữ trong 4 phút. Tổng thời gian phân tích là 39.75 phút. Áp suất cột là: 71,4kPa; Nhiệt độ cổng bơm: 250°C; Nhiệt độ cột : 40°C, Thể tích mẫu bơm vào: 1 uL; dung môi hexan Chế độ bơm : không chia dòng (splitless);	Tốc độ khí mang: 1,2mL/phút Nhiệt độ ion source: 200°C; Nhiệt độ Interface: 300°C; Khí mang: He; Solvent cut time :6 phút Ionization method: EI Tuning method: EPA method 625; Scan range: 33 amu to 600 amu; Scan rate: 0.35 s/scan
---	---

2.5. Kiểm soát chất lượng

Độ chính xác của mỗi mẫu phân tích được kiểm tra bằng độ thu hồi của 38 chất chuẩn đồng hành, là các chất được chọn để đại diện cho những nhóm chất chính trong tổng số 940 chất trong phần mềm. Độ thu hồi 38 chất đạt từ 68-130% với độ lệch chuẩn tương đối <22% cho hầu hết các chất, ngoài trừ một số các chất không phân cực cao như phenol và amine là những chất khó chiết với dicloromethane. Mẫu trắng được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn của mẫu.

2.6. Địa điểm và số lượng mẫu

05 mẫu nước thải sau hệ thống xử lý được lấy từ 05 cơ sở chăn nuôi lợn trên địa bàn huyện Việt Yên, tỉnh Bắc Giang. Các mẫu được lấy vào tháng 11/2015. Mẫu sau khi lấy được bảo quản lạnh theo TCVN 6663-1:201 và được chuyển về phòng phân tích trong vòng 5 ngày. Gồm các cơ sở : N1: Cơ sở chăn nuôi lợn của ông Hà Chuẩn Chinh; N2: Cơ sở chăn nuôi lợn của ông Nguyễn Văn Nguyệt; N3: Cơ sở chăn nuôi lợn của ông Chu Bá Thợ; N4: Cơ sở chăn nuôi lợn của Bà Vũ Thị Oanh; N5: Cơ sở chăn nuôi lợn của ông Nguyễn Trung Kiên.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đã phát hiện và định lượng 45 các hợp chất hữu cơ trong 5 mẫu trên tổng số 943 hợp chất trong phần mềm AIQS-DB. Các nhóm chất chính phát hiện gồm có: PAHs, sterols, thuốc trừ sâu. Trong 3 nhóm chất chính được phát hiện, thì Sterols là nhóm chất có tần suất xuất hiện nhiều và với nồng độ lớn ở trong các mẫu. Tiếp theo đó là PAHs và một số thuốc bảo vệ thực vật.

Các Sterols thường được tìm thấy trong môi trường gồm có cholesterol, cholestanol, coprostanol, epicoprostanol và phytosterol. Các chất này chủ yếu được tìm thấy trong các sinh vật phù du vùng cửa sông, thực vật cạn và trong nước thải. Sterols có nguồn gốc từ phân của động vật máu nóng như người, bò, gà, lợn, mèo, chim [2]. Ô nhiễm sterols đang là một vấn đề đáng lo ngại của các nước tại khu vực nhiệt đới Châu Á, khi mà dân số tăng nhanh mà không thiết lập được hệ thống quản lý nước thải phù hợp. Trong các mẫu nghiên cứu phát hiện thấy cholesterol, Coprostanol là 2 chất xuất

hiện với tần suất 100% trong các mẫu với nồng độ dao động từ 12,4-1986 $\mu\text{g/L}$ và 5,43-1572 $\mu\text{g/L}$. Các sterols khác được tìm thấy gồm: Epicoprostanol, Cholestanol, Campesterol, Stigmasterol, beta-Sitosterol với nồng độ dao động từ 2,61 -499 $\mu\text{g/L}$. Nồng độ các sterols cao trong các mẫu nghiên cứu chứng tỏ nước thải sinh hoạt không được xử lý mà đổ thẳng trực tiếp ra ngoài môi trường. Nồng độ các chất sterols trong các mẫu được thể hiện chi tiết trong bảng 1.

Các hợp chất PAHs phát hiện được gồm có: Naphthalene, 2-Methylnaphthalene, 1-Methylnaphthalene, Phenanthrene, 2,6-Dimethylnaphthalene, 1,3-Dimethylnaphthalene, Anthracene, Pyrene. Nồng độ chi tiết các chất PAHs được thể hiện trong bảng 2. Nồng độ PAHs cao nhất tại mẫu N3 (32,2 $\mu\text{g/L}$). 2-Methylnaphthalene là nguyên liệu để tổng hợp vitamin K3. Do đó nó có thể có trong thuốc thú y mà các trang trại chăn nuôi sử dụng để chữa bệnh cho gia cầm.

Ngoài ra, một số mẫu có sự xuất hiện của hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo (DDT, DDE, DDD), thuốc diệt côn trùng, chống mọt (pyrethrin) và carbamate. Nồng độ cao của nhóm hóa chất bảo vệ thực vật này được phát hiện tại mẫu N5 với nồng độ của pyrethrin lên đến 450 $\mu\text{g/L}$. Sự có mặt của pyrethrin với nồng độ cao tại mẫu nước thải này có thể do hóa chất này được sử dụng với mục đích bảo quản, chống nấm mốc, mối mọt trong thức ăn gia súc. 04 mẫu còn lại không thấy sự xuất hiện pyrethrin trong mẫu. Các hóa chất bảo vệ thực vật nhóm cơ clo cũng được phát hiện 4/5 mẫu nghiên cứu. Đồng phân của DDT được phát hiện tại mẫu với tần suất 4/5 mẫu. Đặc biệt nồng độ cao được phát hiện ở mẫu N4 với nồng độ lên đến 695 $\mu\text{g/L}$. DDT và đồng phân của chúng đã bị cấm sử dụng tại Việt Nam hơn 20 năm trước nhưng vẫn được phát hiện tại trầm tích sông tại Hà Nội và Hồ Chí Minh [9] và trong mẫu nước thải chăn nuôi tại nghiên cứu này. Điều này có thể do DDT đã được sử dụng từ nguồn cung cấp DDT không hợp pháp cho mục đích diệt muỗi tại các trại chăn nuôi. Tuy nhiên yêu cầu về nước thải trong chăn nuôi QCVN 01-99:2012/BNNPTNT cũng chỉ quy định các chỉ tiêu vô cơ mà chưa quan tâm đến sự phát thải của các chất hữu cơ trong nguồn thải. Một số các hợp chất khác phát hiện được trong các mẫu như: Bis(2-ethylhexyl)phthalate, Dicyclohexyl phthalate có nguồn gốc từ nhựa; cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid methyl ester hay một số các chất hữu cơ khác như Bis(2-ethylhexyl) sebacate, Spirodiclofen, Di(2-ethylhexyl)adipate, Methyl palmitate, Anthracene...

Bảng 1: Nồng độ các sterols trong các mẫu nước ($\mu\text{g/L}$)

	N1	N2	N3	N4	N5
Coprostanol	27,0	5,43	1572	1217	17,6
Epicoprostanol	19,7	7,78	-	-	-
Cholesterol	12,4	21,1	1986	1858	12,7
Cholestanol	15,1	-	499	246	19,3
Campesterol	2,61	-	-	-	-
Stigmasterol	8,09	2,91	154	-	-
beta-Sitosterol	-	18,8	1582	-	-

Bảng 2: Nồng độ các chất PAHs phát hiện trong các mẫu (µg/L)

	N1	N2	N3	N4	N5
Naphthalene	0,43	0,43	7,13	4,57	-
2-Methylnaphthalene	-	0,19	-	-	-
1-Methylnaphthalene	-	0,09	-	-	-
Phenanthrene	-	0,04	0,86	1,63	0,17
2,6-Dimethylnaphthalene	-	-	10,9	-	-
1,3-Dimethylnaphthalene	-	-	12,1	-	-
Anthracene	-	-	0,89	-	0,17
Pyrene	-	-	0,33	-	-

Bảng 3: Nồng độ thuốc trừ sâu có trong nước thải chăn nuôi lợn (µg/L)

	N1	N2	N3	N4	N5
Aldoxycarb (deg)	-	-	-	-	5,10
Propamocarb	-	-	-	-	0,88
p,p'-DDE	-	-	-	-	1,31
o,p'-DDD	-	-	-	8,21	-
Pyrethrin 2	-	-	-	-	88,4
Pyrethrin 3	-	-	-	-	450
p,p'-DDT	-	0,77	30,9	694,7	1,48
o,p'-DDT	-	-	-	159	-
Pyrethrin 4	-	-	-	-	324
Pyridaben	-	-	-	-	1,11

Bảng 4: Tổng nồng độ các nhóm hợp chất khác phát hiện trong các mẫu nước (µg/L)

	N3	N4	N5
2,6-Di-tert-butyl-4-benzoquinone	15,10	33.24	
Di(2-ethylhexyl)adipate	13.25		
Bis(2-ethylhexyl) sebacate	32.7	14.0	2.05
2(3H)-Benzothiazolone	31.564		
Methyl myristate		3.08	0.37
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde		8.43	1.28
Oleic acid methyl ester		6.99	
Linoleic acid methyl ester		2.52	
Bis(2-ethylhexyl) sebacate			
1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane		11.37	
Spiroxamine 1			1.78
Methyl palmitate			5.23
Dimethametryn			43.31
Flamprop-methyl			0.59
cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester			22.48
cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid methyl ester			26.75
cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid methyl ester			77.81
Di(2-ethylhexyl)adipate			1.74
Dicyclohexyl phthalate			57.88
Bis(2-ethylhexyl)phthalate			81.63
Spirodiclofen			3.43

4. KẾT LUẬN

Với kết quả nghiên cứu bước đầu cho 05 mẫu nước thải chăn nuôi thu được tại địa bàn huyện Việt Yên, tỉnh Bắc Giang cho thấy tất cả các mẫu đều bị ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là nhóm chất sterols, PAHs và thuốc bảo vệ thực vật. Tuy nhiên việc điều tra, khảo sát và đánh giá sự hiện diện và mức độ ô nhiễm các hợp chất này còn rất hạn chế, điều đó thể hiện rất nhiều hợp chất hữu cơ không được qui định trong các qui chuẩn nước thải chăn nuôi Việt Nam. Phần mềm cơ sở dữ liệu AIQS-DB ứng dụng cho phân tích 943 hợp chất hữu cơ là thành công lớn, giúp cho có thể phát hiện đồng thời, hầu hết các hợp chất hữu cơ có mặt trong mẫu nước mà không cần các chất chuẩn đi kèm, thời gian phân tích ngắn, độ nhạy và độ chính xác cao, hỗ trợ cho việc xác định nguyên nhân của sự cố ô nhiễm môi trường trong trường hợp khẩn cấp. Với các ưu điểm trên, phần mềm cơ sở dữ liệu AIQS-DB dùng phân tích các hợp chất hữu cơ có mặt trong môi trường nước, trầm tích và chất thải rắn cần được giới thiệu và áp dụng rộng rãi ở Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1- Lingxiao Kong, Kiwao Kadokami , Shaopo Wang , Hanh Thi Duong , Hong Thi Cam Chau (2015) *Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China*; Chemosphere 122 (2015) 125–130
- 2- Leeming,R., Ball,A., Ashbolt, N., Nichols. P.(1996). *Using faecal sterol from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving water*. Water Research., 30,2893-2900.
- 3- Kiwao Kadokami, Xuehua Li, Shuangye Pan, Naoko Ueda, Kenichiro Hamada, Daisuke Jinya, Tomomi Iwamura (2013); *Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan*; Chemosphere, Volume 90, Issue 2, Pages 721-728
- 4- Hanh Thi Duong, Kiwao Kadokami, Shuangye Pan, Naoki Matsuura, Trung Quang Nguyen(2014) *Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC–MS*; Chemosphere, Volume 107, July 2014, Pages 462-472.
- 5- Kiwao Kadokami, Xuehua Li, Shuangye Pan, Naoko Ueda, Kenichiro Hamada, Daisuke Jinya, Tomomi Iwamura (2013); *Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan*; Chemosphere, Volume 90, Issue 2, Pages 721-728
- 6- D.T.Hanh, N. Matsuura and N.Q.Trung(2013). *Screening analysis of a thousand micro-pollutant in Vietnamese rivers*, Southeast Asian Water Environment 5, 195-202.
- 7- Santos, E.S. Careira, R.S and Knopper, BA...(2008). *Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in southeastern Guanabara bay, Brazil*. Brazilian Journal of Oceanography. 56(2), 97-113.
- 8- Từ Thị Hạnh(2013), *Xử lý chất thải trong chăn nuôi heo*; Cổng thông tin điện tử, Khoa học và Công nghệ Bình Phước, ngày 15/11/2013.
- 9- Viện công nghệ môi trường (2015), *hồ sơ nghiệm thu nhiệm vụ “ Phát triển phương pháp đánh giá toàn diện rủi ro hóa chất trong môi trường tại Việt Nam”*; VAST-HTQT.NHAT.01/2012-2014.