

NGHIÊN CỨU THIẾT LẬP QUY TRÌNH PHÂN TÍCH PCBs TRONG MẪU TRẦM TÍCH BIỂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ DETECTOR CỘNG KẾT ĐIỆN TỬ (GC-ECD)

Đến tòa soạn 29-11-2023

Nguyễn Thị Hằng¹, Nguyễn Nho Luân¹, Ngô Thị Thu Thủy², Lưu Thị Thu Hoà³,
Nguyễn Thị Kim Dung^{3*}

¹Viện Công nghệ xạ hiếm, ²Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội, ³Trung tâm Đào tạo hạt nhân
*Email: nguyentkdz91@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON ESTABLISHING A PROCEDURE FOR ANALYSIS OF PCBs IN MARINE SEDIMENT SAMPLES USING GAS CHROMATOGRAPHY WITH ELECTRON CAPTURE DETECTOR (GC-ECD)

Polychlorinated Biphenyls (PCB) is one of 12 groups of Persistent Organic Pollutants (POPs) that the Stockholm Convention regulates for safe management, emission reduction and progress towards complete disposal since 2004. The use of PCBs in industry (e.g., capacitors and transformers, heat transfer and anti-hydraulic agents, explosion-proof additives, in paint resins, long-lasting pesticides, etc.) can lead to their significant residues in environments such as soil, water and sediment. In this study, PCBs in the marine sediment samples collected from the coastal area beside Dinh An, Tran De estuaries (Hau River) in Soc Trang province was determined using gas chromatography with ECD detector. The study on selection of sediment samples preparation was implemented for getting better recovery efficiency. The established procedure for PCBs analysis showed that the detection limit of method (MDL) and the quantification limit of method (MQL) of seven congeners were in the range of 0.051-0.060 $\mu\text{g/kg}$ and 0.168-0.196 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The recovery was achieved from 70 to 120% with a relative standard deviation (RSD) lower than 15%, and the relative error was about 10.3% with the analysis of a certified reference material (CRM). The procedure for analysis of PCBs is thus sufficiently accurate, reliable and applicable to evaluate PCBs in marine sediment samples. The content of PCBs in the above - mentioned samples ranged from 0.21 ± 0.02 to $57.22 \pm 6.40 \mu\text{g/kg}$.

Keywords: Polychlorinated Biphenyls (PCB), marine sediment, GC-ECD.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Polychlorinated Biphenyls (PCB) là một trong 12 nhóm chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (persistent organic pollutants - POPs) [1] được Công ước Stockholm quy định quản lý an toàn, giảm phát thải và tiêu hủy hoàn toàn từ năm 2004. Việc sử dụng PCBs trong công nghiệp (trong tu điện và máy biến áp, truyền nhiệt và các chất lỏng thủy lực, chất phụ gia chống cháy nổ, nhựa, sơn, thuốc trừ sâu, ...) [2] dẫn đến dư lượng đáng kể PCBs trong môi trường. Do tính bền vững và kỵ nước, PCBs dễ dàng liên kết với các chất béo trong nước sông, hồ, theo dòng chảy ra biển, cùng với quá trình bốc hơi tự nhiên làm tăng khả năng

di chuyển, phát tán trong môi trường. Thông qua quá trình bồi lắng, các hóa chất này được giữ lại ở trầm tích, và tích lũy trong các loài sinh vật đáy, các loài sinh vật bậc cao hơn trong chuỗi thức ăn [3]. PCBs có thể thâm nhập vào cơ thể con người qua các con đường tiêu hóa, tiếp xúc qua da và hô hấp [4], nhiễm độc mãn tính với nồng độ PCBs dù nhỏ cũng có thể dẫn đến phá hủy gan, rối loạn sinh sản và đặc biệt là biến đổi gen, gây ung thư [5]. Do đó, cần thiết có nhiều nghiên cứu đánh giá cụ thể hiện trạng ô nhiễm của PCBs trong những đối tượng (quyền) môi trường để đưa ra các giải pháp xử lý phù hợp, hạn chế ảnh hưởng bất lợi [6]. Theo đó, biển ven bờ là nơi tiếp nhận cuối cùng các chất ô nhiễm, trong đó PCBs từ các lưu vực

sông theo dòng nước đổ vào biển và có sự phân bố lại trong các hợp phần nước, trầm tích, và trong sinh vật biển [7]. Trong số hơn 209 đồng loại PCBs [8], 101 đồng loại đã được phát hiện từ 83 pic phổ khối [9] của trầm tích biển ven bờ, nhưng 7 đồng loại (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) bắt buộc đánh giá tại chương trình quan trắc môi trường OSPAR [8], cũng như tại QCVN 43:2017 về chất lượng trầm tích của Việt Nam.

Phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi hiện nay trên thế giới và ở Việt Nam để kiểm soát tồn dư PCBs trong mẫu môi trường, mẫu sinh phẩm là sắc ký khí khối phổ (GC-MS), khối phổ Tandem (GC-MS/MS) hoặc ít nhất dùng detector cộng kết điện tử (ECD) [10]. Trong đó, đầu dò ECD chọn lọc và có độ nhạy cao với tất cả các hợp chất chứa các nguyên tử nhóm halogen [11]. Trong nghiên cứu này, một số điều kiện xử lý mẫu và điều kiện định lượng 7 đồng loại nêu trên đã được khảo sát trên thiết bị GC-ECD, đồng thời tiến hành đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích và sử dụng quy trình đã khảo sát để định lượng PCBs trong một số mẫu trầm tích được lấy tại khu vực ven biển cửa Trần Đề, Định An (sông Hậu) thuộc tỉnh Sóc Trăng. Đây là khu vực có rừng ngập mặn phía trong kè chắn sóng thấp, môi trường nhìn chung còn tương đối nguyên khai, ít bị ảnh hưởng bởi tác động của con người và xã hội [12]. Mặc dù đã có nhiều nghiên cứu đánh giá về trầm tích vùng ven biển đồng bằng sông Cửu Long [13, 14], nhưng số liệu về PCBs của khu vực này thiếu trong các công bố. Do đó, kết quả của nghiên cứu sẽ là cơ sở để tiếp tục khảo sát về PCBs và các chất ô nhiễm hữu cơ khác (nếu có) trong môi trường biển ven bờ tỉnh Sóc Trăng, đóng góp vào chương trình hợp tác với phòng thí nghiệm nghiên cứu biển thuộc cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) của Liên hiệp quốc.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Thiết bị, dụng cụ

Hệ thống thiết bị sắc ký Agilent 8890 GC System với dữ liệu sắc ký Agilent Open LAB CDS Chem-Station; Các thiết bị khác: Cân phân tích có độ chính xác đến 10^{-5} g; Bể siêu âm (Stuart SB300); Máy lắc ngang HS260 basic package-30666A0-

IKA; Máy rung Vortex mixer (Labnet International, USA); Máy ly tâm điện từ tốc độ max 17000 vòng/phút (Z323-HERMLE); Dụng cụ thủy tinh thông thường và các dụng cụ, vật liệu phụ trợ khác của phòng thí nghiệm phân tích.

2.1.2. Hóa chất

Hỗn hợp dung dịch chuẩn PCBs Mix 3 10mg/L, (CASRN 020030300, Dr. Ehrenstorfer - CHLB Đức) gồm PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180; Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều là loại tinh khiết phân tích sử dụng cho sắc ký (Merck-CHLB Đức): n-Hexane, Acetone, Acid sulfuric 95-97%; PCB 209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decalchlorbiphenyl (Dr. Ehrenstorfer - CHLB Đức), Nội chuẩn (IS): 1,11-DibromoUndecan 98%, p.a, Fluka; Na_2SO_4 ; Florisil™ 60-100mesh (Merck-CHLB Đức); Nước cất khử ion 18,2 MΩ.cm⁻¹.

Mẫu chuẩn CRM - PCB Congeners in Harbour Sediment (lọ 50g), chứng nhận thành phần PCB28: 15 ± 8 µg/kg, PCB52: 337 ± 57 µg/kg, PCB101: 810 ± 193 µg/kg, PCB118: 688 ± 200 µg/kg, PCB138: 649 ± 164 µg/kg, PCB153: 537 ± 127 µg/kg, PCB180: 119 ± 22 µg/kg).

Dung dịch chuẩn thứ cấp 2mg/L pha trong iso-octan. Các dung dịch chuẩn gốc và dung dịch chuẩn làm việc được bảo quản trong bình tối màu và lưu trữ trong tủ lạnh ở nhiệt độ $5^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Chuẩn đồng hành SR-209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decalchlorbiphenyl, Dr. Ehrenstorfer) 2mg/L;

2.2. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Mẫu trầm tích mặt được lấy từ bề mặt đến độ sâu 15cm (bằng gầu múc, khối lượng mỗi mẫu khoảng 1kg). Vị trí lấy mẫu (Hình 1) nằm trong vùng biển ven bờ của tỉnh Sóc Trăng, gần cửa Trần Đề-Định An (sông Hậu đổ ra biển Đông) với tọa độ ghi ở Bảng 1. Thời gian thu mẫu tháng 3/2021.



Hình 1. Bản đồ vùng lấy mẫu trầm tích

Bảng 1. Tọa độ mẫu trầm tích ven biển

STT	Tên mẫu	Tọa độ (Kinh độ, vĩ độ)	
1	S3	106°05'51,65"E	9°19'58,53" N
2	S4	106°11'12,32"E	9°24'17,90" N
3	S7	106°12'22,19"E	9°30'57,41" N
4	S112	106°11'28,67"E	9°25'59,13" N
5	S124	106°04'19,2"E	9°18'30,2"N
6	S139	106°17'17,1"E	9°30'31,0"N
7	TĐ1	106° 13' 22,70"E	9° 29' 42,45" N
8	TĐ2	106° 13' 55,29"E	9° 28' 24,52" N

Các mẫu trầm tích sau khi đưa về phòng thí nghiệm được loại bỏ các vật thể lạ (rác, sỏi, mảnh gỗ, ...). Nếu mẫu quá ướt, cần ly tâm để loại bỏ nước. Mẫu được phơi khô tự nhiên trong không khí, chia mẫu theo phương pháp $\frac{1}{4}$ hình nón và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm để được mẫu dùng cho phân tích. Mẫu khô đựng trong túi nilon, đánh số và bảo quản lạnh ở nhiệt độ $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

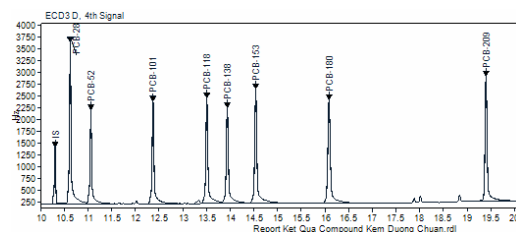
2.3. Xác lập các thông số kỹ thuật của thiết bị GC-ECD và điều kiện phân tích áp dụng

Các thông số thiết bị và điều kiện đo được lựa chọn tối ưu như trong Bảng 2.

Bảng 2. Thông số thiết bị và điều kiện vận hành GC-ECD phân tích PCBs

Thiết bị GC-ECD	Agilent 8890
Cột phân tích	HP5 (0,25 μm x 0,32mm x 30m)
Chương trình nhiệt độ	40°C tăng đến 230°C (20°C/phút), tăng tiếp đến 260°C (5°C/phút), tăng nhiệt độ lên 300°C (40°C/ phút), giữ 5 phút
Tổng thời gian phân tích	23 phút
Thể tích bơm	2 μL
Chế độ bơm	Không chia dòng
Điều kiện vận hành detector cộng kết điện tử (ECD)	
Khí mang	N ₂ , tinh khiết 99,999%
Tốc độ dòng khí mang	1,2 mL/phút
Nhiệt độ injector	280°C
Nhiệt độ detector	320°C

Sắc đồ mẫu chuẩn ở các mức nồng độ đều cho thấy điều kiện vận hành thiết bị phù hợp, các pic PCBs được tách ra và có tính đối xứng khá tốt như mẫu chuẩn từng PCB nồng độ 50ppb (Hình 2).



Hình 2. Sắc đồ mẫu chuẩn từng PCB nồng độ 50 ppb

2.4. Chiết tách PCBs từ mẫu trầm tích biển

Quy trình chuẩn bị mẫu để phân tích PCBs bằng thiết bị GC-ECD được phát triển từ tài liệu [15-17]. Theo đó, cân khoảng 10g mẫu trầm tích khô vào bình nón 100mL, thêm 5g Na₂SO₄, thêm 25 μL chuẩn đồng hành PCB 209 2mg/L và chiết bằng 50mL hỗn hợp dung môi hexane/acetone (1/1). Chiết siêu âm 5 phút, sau đó mẫu được lắc trong 2 giờ và sau đó ly tâm để lắng trầm tích. Dịch chiết được lấy đem cô bằng khí N₂ đến thể tích 1mL, sau đó được rửa bằng acid để loại bỏ một phần chất màu, chất béo. Cho đồng miếng đã hoạt hoá để loại một phần lưu huỳnh. Dịch chiết sau xử lý được cho qua cột Florisil (1g/6mL) để loại bỏ phần còn lại các chất màu, chất béo, các hydrocarbon phân tử lớn và một số hợp chất Cross-Linked Polyethylene (CLPE). Các hợp chất PCBs được rửa giải bằng 15mL n-hexane, cô dịch rửa giải bằng khí N₂ về dưới 1mL, thêm chất nội chuẩn (IS) 1,11-DibromUndecan (có chứa nguyên tử nhóm halogen tương tự chất cần phân tích, thường được thêm vào dung dịch chuẩn và mẫu trước khi đo trên máy sắc ký để kiểm soát độ lặp lại của quá trình tiêm mẫu) [18] và định mức đến 1,00mL bằng n-hexane, sau đó tiến hành phân tích trên GC-ECD với các thông số như Bảng 2.

Mẫu CRM (PCB Congeners in Harbour Sediment) được chuẩn bị như quy trình chuẩn bị mẫu. Khối lượng mẫu CRM được cân khoảng 0,5 gam.

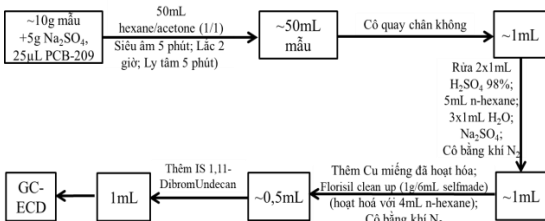
Các mẫu trắng quy trình được tiến hành song song để hiệu chuẩn tín hiệu đo.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chiết tách PCBs

Đã có nhiều công bố về quy trình xử lý mẫu trầm tích biển [15, 19-21] để tách PCBs ra khỏi nền mẫu rắn chứa nhiều chất hữu cơ bằng phương pháp chiết rắn lỏng sử dụng hỗn hợp dung môi

hexane-acetone (1:1) [15] hoặc acetonitrile/benzene [19], hoặc methylene chloride-acetone (1:1) [20], hoặc acetone/hexane [21] với các kỹ thuật chiết Soxhlet [22], chiết Soxhlet tự động [23], chiết vi sóng [24], chiết siêu âm [25], chiết lỏng rắn.... Trong nghiên cứu này, mẫu trầm tích biển được chiết bằng hỗn hợp dung môi axeton/hexan (1/1, v/v) sử dụng kỹ thuật lắc chiết siêu âm và chiết lỏng - rắn. Đây là kỹ thuật chiết giúp rút ngắn thời gian so với kỹ thuật chiết Soxhlet, và tiêu tốn ít dung môi [3]. Các thông số tối ưu đã được chọn bằng phương pháp đơn biến, trong đó hỗn hợp dung môi sử dụng, loại bỏ yếu tố cản trở, nội chuẩn sử dụng được tham khảo theo tài liệu, các biến cần khảo sát là thể tích dung môi chiết, thời gian chiết, khảo sát các bước làm sạch, làm giàu. Quy trình xử lý mẫu trầm tích biển để phân tích PCBs được tóm tắt như sơ đồ Hình 3.



Hình 3. Sơ đồ xử lý và chiết tách PCBs từ mẫu trầm tích

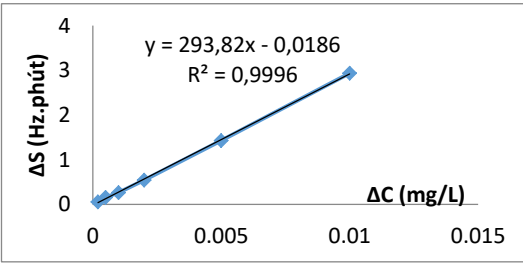
3.2. Đánh giá phương pháp phân tích

Độ thu hồi, độ lặp lại, độ tái lập của phương pháp được thực hiện với 7 lần phân tích độc lập trên cùng một mẫu CRM (PCB Congeners in Harbour Sediment). Độ lặp lại và độ tái lập được đánh giá thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD %) của mẫu CRM. Giới hạn phát hiện của phương pháp được thiết lập trên cơ sở độ lệch chuẩn của 7 lần thí nghiệm lặp lại của mẫu thêm chuẩn, được đánh giá dựa vào giá trị R ($4 < R < 10$), đồng thời, nồng độ thêm chuẩn 5 $\mu\text{g/L}$ thỏa mãn yêu cầu với $\text{LOD} < \text{C}_{\text{spike}} < 10\text{LOD}$ [26].

Nồng độ các chất (C) có trong dịch chiết, đơn vị đo là ng/mL. Lượng mẫu sử dụng là 10g, thể tích dịch chiết cuối là 1 mL. Hàm lượng X được tính = $(C(\text{ng/mL}) \times 1\text{mL}/10\text{g}) / H (\%)$.

Kết quả trong Bảng 3 cho thấy phương pháp có độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lập khá tốt khi so sánh với giá trị RSD tính theo hàm Horwitz. Khoảng tuyến tính được đánh giá từ 2 – 100 $\mu\text{g/L}$ PCBs.

Trong khoảng tuyến tính này hệ số tương quan thu được $>0,99$, đáp ứng yêu cầu định lượng. Theo các nghiên cứu đã công bố [27], PCB-153 thường được phát hiện trong các mẫu môi trường, là chất điển hình trong trầm tích biển. Do đó, hình đường chuẩn của PCB-153 được lựa chọn làm đại diện cho nhóm các PCBs trong bài viết này (Hình 4). Phương trình hồi qui của từng chất phân tích được thể hiện trong Bảng 3, trong đó giá trị a (điểm cắt trục tung của đường chuẩn) đã được so sánh với giá trị 0. Sự khác nhau không có ý nghĩa thống kê giữa a và 0 cho thấy phương pháp phân tích không mắc sai số hệ thống. Độ ổn định của đường chuẩn PCBs được kiểm tra bằng cách đo đồng thời các dung dịch QC (PCB 209) ở các mức nồng độ 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ (Số liệu ghi trong Bảng 3).



Hình 4. Đường chuẩn của PCB-153

ΔC: tỷ lệ nồng độ của PCB và nội chuẩn ($\mu\text{g/L}$)

ΔS: tỷ lệ diện tích pic của PCB và nội chuẩn (Hz.phút)

Bảng 3. Phương trình hồi qui của đường chuẩn

TT	Đồng loại	Phương trình $y = a + bx$ (y: diện tích pic, x: nồng độ)		R^2	QC 5 ($\mu\text{g/L}$)	QC 10 ($\mu\text{g/L}$)	QC 20 ($\mu\text{g/L}$)
		a	b				
1	PCB28	0,02	247,56	0,9997	5,12	10,09	20,99
2	PCB52	0,003	177,44	0,9988	5,10	10,12	20,14
3	PCB101	-0,012	229,39	0,9980	5,11	10,12	20,14
4	PCB118	0,0085	246,99	0,9982	5,09	10,05	20,13
5	PCB138	-0,02	256,17	0,9991	5,09	10,08	21,00
6	PCB153	-0,019	293,82	0,9996	5,11	10,11	21,00
7	PCB180	-0,02	303,40	0,9981	5,10	10,11	20,01

Tính tổng hàm lượng PCBs trong mẫu:

Hàm lượng PCBs trong mẫu được tính theo công thức: $\Sigma \text{PCB} = A \times (\text{PCB28} + \text{PCB52} + \text{PCB101} + \text{PCB138} + \text{PCB153} + \text{PCB180})$. Trong đó A là hệ số của hỗn hợp kỹ thuật Aroclor, có giá trị từ 3 -

8,5 tùy thuộc vào tỷ lệ thành phần của các cấu tử trong mẫu môi trường [28-30]. Trong nghiên cứu này, hệ số A được lựa chọn là 5 [28, 29].

Giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL) và giới hạn định lượng của thiết bị (IQL) được xác định bằng cách đo 7 lần dung dịch spike chất chuẩn có $C_{spike} = 5 \mu\text{g/L}$. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) và giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) đối với lượng mẫu khoảng 10g, thể tích dung dịch cô đặc trước khi phân tích trên thiết bị là 1,00 mL được tính theo công thức [31] sau:

$$MDL = \frac{IDL(IQL) \times V_c}{m \times V_t}$$

trong đó: V_c , V_t : thể tích cuối và thể tích tiêm (mL); m: khối lượng mẫu (g).

Kết quả xác định IDL, IQL, MDL, MQL được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Bảng giá trị IDL, IQL, MDL, MQL của các PCBs

Đồng loại	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/kg}$)	MQL ($\mu\text{g/kg}$)
PCB-28	1,190	3,928	0,060	0,196
PCB-52	1,074	3,543	0,054	0,177
PCB-101	1,195	3,943	0,060	0,197
PCB-118	1,019	3,361	0,051	0,168
PCB-138	1,185	3,909	0,059	0,195
PCB-153	1,079	3,562	0,054	0,178
PCB-180	1,087	3,588	0,054	0,179
ΣPCB	39,14	129,17	1,96	6,46

Bảng 5. Kết quả đánh giá phương pháp xác định PCBs, n=7

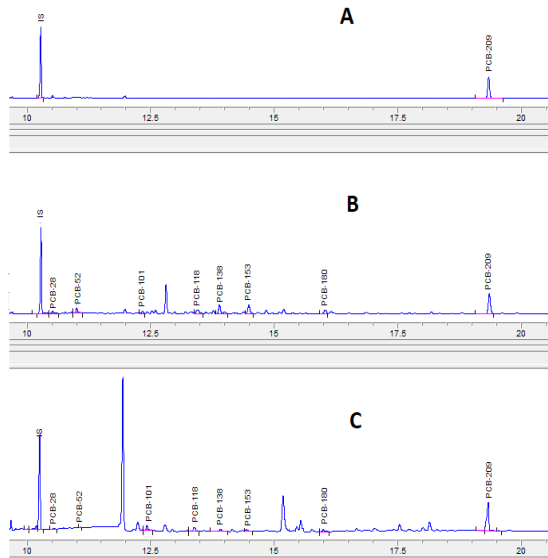
Đồng loại PCB	Kết quả xác định được ($\mu\text{g/kg}$)	H%	RSD%	Giá trị được chứng nhận ($\mu\text{g/kg}$)
PCB-28	13,2	87,9	3,3	15 ± 8
PCB-52	293,0	86,9	2,9	337 ± 57
PCB-101	652,7	80,6	2,2	810 ± 193
PCB-118	590,2	85,8	2,3	688 ± 200
PCB-138	527,9	81,3	2,1	649 ± 164
PCB-153	472,3	88,0	2,1	537 ± 127
PCB-180	102,5	86,1	4,3	119 ± 22

Đánh giá độ lặp lại của phương pháp (thông qua độ lệch chuẩn RSD%), bằng cách tiến hành thí nghiệm trên mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM), mỗi nền mẫu được khảo sát độ tái lập của các lần thí nghiệm. Độ thu hồi (H%) của quy trình được đánh giá thông qua chuẩn PCB-209 có nồng độ $50\mu\text{g/L}$. Kết quả đánh giá được thể hiện ở Bảng 5.

Độ thu hồi của cả 7 đồng loại PCBs đạt được ở mức khá tốt, phù hợp với các tiêu chí đưa ra về việc thẩm định phương pháp (đối với cấp nồng độ $\mu\text{g/kg}$ hay ng/g) khi nằm trong dải độ thu hồi 70 – 120% [26].

3.3. Phân tích một số mẫu trầm tích biển

Kết quả phân tích các mẫu trầm tích thu tại khu vực biển ven bờ thuộc tỉnh Sóc Trăng được ghi ở Bảng 6. Sắc ký đồ của mẫu trắng và mẫu CRM, mẫu trầm tích biển được chỉ ra trong Hình 5.



Hình 5. Sắc ký đồ của mẫu trắng và mẫu chuẩn CRM

- A – Sắc ký đồ của mẫu trắng;
- B – Sắc ký đồ của mẫu CRM,
- C – Mẫu trầm tích biển.

Độ không đảm bảo đo của số liệu phân tích trong Bảng 6 biểu diễn dưới dạng độ không đảm bảo đo mở rộng U với hệ số phủ $k=2$, độ tin cậy $p=95,5\%$, được tính theo lan truyền u của độ chụm và độ đúng, độ thu hồi và độ không đảm bảo đo của CRM (U_{CRM}) từ kết quả thực nghiệm và các giá trị ghi trong Bảng 5. Độ không đảm bảo đo tổng hợp $u = \text{SQRT}[u^2(s_r) + u^2(s_R)]$ trong đó $u(s_r)$ là độ không đảm bảo đo tính toán từ phép xác định độ

lắp lại, độ tái lắp, độ thu hồi và $u(s_R)$ là độ không đảm bảo đo từ giá trị xác nhận của chuẩn CRM ($=U_{CRM}/2$).

Từ số liệu của Bảng 6 có thể thấy rằng tất cả 7 đồng loại PCB xuất hiện trong các mẫu S7, S112, và TĐ1, trong khi các mẫu còn lại chỉ phát hiện một số đồng loại và hàm lượng tổng PCB khá thấp. Tuy nhiên, tổng hàm lượng PCB trong 8 mẫu trầm tích thu được tại nghiên cứu này có khoảng dao động khá rộng từ 0,21 đến 57,22 $\mu\text{g/kg}$ (khô), dường như không phụ thuộc vào vị trí phân bố của mẫu lấy gần phía bờ kè chắn sóng, được phân loại là những mẫu bùn sét theo kết quả phân tích kích thước hạt [12] như S3, S4, S7, TĐ1 trong khi đó các mẫu còn lại lấy ở bãi biển liên tục bị ngập trong nước biển khi triều lên (2 lần một ngày), được phân loại là mẫu cát mịn [12]. Hàm lượng tổng PCB của các mẫu trầm tích biển ven bờ xác

định được trong nghiên cứu này nằm ở cùng cấp hàm lượng với số liệu đã công bố tại vùng biển đông bắc: từ 8,01 đến 11,64 $\mu\text{g/kg}$ khô [7], từ 0,47 đến 28,1 $\mu\text{g/kg}$ khô [32], thấp hơn hàm lượng PCB tại vùng biển cửa Đại (tỉnh Quảng Nam) (từ 24,7 đến 329,7 $\mu\text{g/kg}$ khô) [33], nhưng cao hơn các mẫu ven biển cửa Ba Lai thuộc sông Tiền (huyện Ba Tri, tỉnh Bến Tre) là 0,11 $\mu\text{g/kg}$ khô [13]. Tuy vậy, số liệu phân tích thu được trong nghiên cứu này còn hạn chế về số lượng mẫu, mới là kết quả ban đầu về hàm lượng từng đồng loại PCB và tổng PCB trong mẫu trầm tích khu vực ven biển cửa Trần Đề-Định An (sông Hậu) thuộc tỉnh Sóc Trăng. Việc nghiên cứu mở rộng với các vị trí khác trong vùng khảo sát sẽ được thực hiện trong thời gian tới theo chương trình hợp tác nghiên cứu về biển với phòng thí nghiệm nghiên cứu môi trường biển quốc tế.

Bảng 6. Hàm lượng các PCBs trong mẫu trầm tích biển (giá trị trung bình $\pm 2u$)

Đồng loại PCB	Hàm lượng PCBs trong mẫu trầm tích biển ($\mu\text{g/kg}$)							
	S3	S4	S7	S112	S124	S139	TĐ1	TĐ2
PCB28	KPH	<MQL	0,21 $\pm$ 0,03	0,31 $\pm$ 0,03	KPH	KPH	<MQL	KPH
PCB52	KPH	<MQL	<MQL	0,21 $\pm$ 0,01	KPH	0,20 $\pm$ 0,02	<MQL	0,21 $\pm$ 0,02
PCB 101	<MQL	<MQL	1,22 $\pm$ 0,13	2,11 $\pm$ 0,18	KPH	0,23 $\pm$ 0,02	1,01 $\pm$ 0,03	KPH
PCB 118	<MQL	0,81 $\pm$ 0,06	1,31 $\pm$ 0,11	2,21 $\pm$ 0,21	KPH	<MQL	1,12 $\pm$ 0,21	<MQL
PCB138	0,50 $\pm$ 0,01	0,41 $\pm$ 0,03	1,01 $\pm$ 0,12	3,11 $\pm$ 0,42	0,21 $\pm$ 0,02	0,51 $\pm$ 0,04	0,42 $\pm$ 0,03	<MQL
PCB153	0,30 $\pm$ 0,02	0,52 $\pm$ 0,06	1,51 $\pm$ 0,11	3,01 $\pm$ 0,31	<MQL	0,41 $\pm$ 0,05	4,51 $\pm$ 0,52	1,21 $\pm$ 0,21
PCB180	0,31 $\pm$ 0,01	<MQL	0,92 $\pm$ 0,13	1,00 $\pm$ 0,12	KPH	0,32 $\pm$ 0,02	1,13 $\pm$ 0,21	1,12 $\pm$ 0,11
ΣPCBs	5,55 $\pm$ 0,22	8,70 $\pm$ 0,75	29,87 $\pm$ 2,72	57,22 $\pm$ 6,40	0,21 $\pm$ 0,02	7,94 $\pm$ 0,89	40,95 $\pm$ 5,03	12,70 $\pm$ 1,75

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã khảo sát chọn lựa điều kiện chiết tách mẫu trầm tích biển bằng kỹ thuật lắc chiết siêu âm và xác định PCBs bằng phương pháp GC-ECD. Kết quả đánh giá phương pháp thu được giá trị giới hạn phát hiện MDL cho từng đồng loại và giới hạn định lượng của phương pháp MQL tương ứng, độ thu hồi nằm trong khoảng từ 70% đến 120%, thỏa mãn yêu cầu của AOAC cho mức nồng độ $\mu\text{g/kg}$ (ng/g), đồng thời các giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD%) đều nhỏ hơn 15%, độ chụm và độ đúng khá tốt, phương pháp đủ tin cậy để áp dụng trong phân tích mẫu trầm tích biển. Hàm lượng tổng PCBs trong một số mẫu trầm tích ven biển cửa Trần Đề-Định An (sông Hậu) thuộc tỉnh Sóc Trăng khá thấp so với ngưỡng cho phép

về chất lượng trầm tích (nước mặn) tại Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 43:2017/BTNMT với hàm lượng tổng PCBs là 189 $\mu\text{g/kg}$.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn nhiệm vụ cấp cơ sở mã số CS/23/03-04 của Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Cục Kiểm soát ô nhiễm, Tổng cục Môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường, (2015). Báo cáo tổng quan 10 năm thực hiện công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam 2005 – 2015;
- [2] Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thanh, Trần Văn Quy, (2013). Phân bố và tích tụ chất ô nhiễm

hữu cơ bền OCPs và PCBs trong vùng biển ven bờ phía Bắc Việt Nam. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*, **13(1)**, 66-73;

[3] Tian L., Huang D., Shi Y., Han F., Wang Y., Ye H., Tang Y., and Yu H, (2019). Method for the Analysis of 7 Indicator Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and 13 Organochlorine Pesticide Residues in Sediment by Gas Chromatography (GC). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **237**, 022053;

[4] Trịnh Thị Thắm, Bùi Thị Phương, Lê Thị Trinh, (2019). Nghiên cứu mức độ phân bố và tích lũy chlorinated biphenyl trong trầm tích mặt khu vực hạ lưu sông Đáy. *Tạp chí Khoa học và công nghệ Việt Nam*, **61(8)**, 18-21;

[5] Hoàng Văn Bình, (2007). Độc chất học công nghiệp và dự phòng nhiễm độc. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật;

[6] Castells P., Parera J., Santos F.J., Galceran M.T., (2008). Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere*, **70(9)**, 1552-1562;

[7] Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thanh, (2014). Đánh giá hiện trạng chất ô nhiễm polychlorinated biphenyl (PCBs) trong môi trường và mô sinh vật ven bờ Đông-Bắc và châu thổ sông Hồng. *Tạp chí KH và CN Biển*, **14(1)**, 68-74;

[8] Webster L., Roose P., Bersuder P., Kotterman M., Haarich M., Vorkamp K., (2013). Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota. *ICES No.53*, ISSN 0903-2606;

[9] Giuliani S., Piazza R., Bellucci L. G., Nguyen H. C., Vecchiato M., Romano S., Mugnai C., Dang H. N., Frignani M., (2011). PCBs in Central Vietnam coastal lagoons: Levels and trends in dynamic environments. *Marine Pollution Bulletin*, **62**, 1013–1024;

[10] Pedersen-Bjergaard S., Semb S.I., Vedde J., Brevik E.M., Greibrokk T., (1996). Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments. *Chromatographia*, **43(1-2)**, 44-52;

[11] Shellie R.A., Heng W.S., (2023). Gas chromatography, Electron capture detector.

Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition, **3**, 1-9;

[12] Phan Quang Trung và cộng sự, (2023). Báo cáo tổng kết đề tài khoa học – công nghệ cấp Bộ (mã số ĐTCB.07/20/VNCHN). Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ;

[13] Carvalho F. P., Villeneuve J.P., Cattini C., Tolosa I., Dao D.T., Dang D.N., (2008). Agrochemical and polychlorobiphenyl (PCB) residues in the Mekong River delta, Vietnam. *Marine Pollution Bull*, **56(8)**, 1476–1485;

[14] Minh TB, Iwata H, Agusa T, Minh NH, Inoue S, Kubota R, Tu NPC, Kajiwarra N, Kunisue T, Subramanian A, Viet PH, Tuyen BC, Chamnan C, Tana TS, Tanabe S, (2005). Contamination by arsenic and persistent organic pollutants in Mekong River: Geographical distribution, patterns of accumulation and implications for environmental quality and human health. Proceedings of the 2nd Int. Sym. on the Development of Water Resource Management System in Mekong Watershed. Bangkok, Thailand, 15-23;

[15] Bawana K., Yanes Q. M. and Rasheed M., (2019). Gas Chromatography Determination of the Levels of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Seawater and Sediment in the Gulf of Aqaba. *Acta Chromatographica*, **32(2020)2**, 117–121;

[16] U.S. Environmental Protection Agency, (2021). Florisil Cleanup - EPA METHOD 3620B, SOP 1-004 Rev.5;

[17] U.S. Environmental Protection Agency, (2007). EPA METHOD 8082A Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography. Rev.1 February 2007;

[18] Nguyễn Thị Hoa Mai và cs., (2022). So sánh quá trình xử lý mẫu bằng kiềm và acid sulfuric trong định lượng pcbs trong dầu biển thể sử dụng thiết bị sắc kí khí detector ECD. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **27(2)**, 243;

[19] Filipkowska A., (2013). Determining PCBs in Fish and Sediment Samples related to intercomparison studies. *Pol. J. Environ. Stud.*, **22(5)**, 1341-1347;

[20] Fouial-Djebbar D., Ahmed Badjah-Hadj. A. Y., Budzinski H., (2010). Determination of organochlorine compounds in coastal marine sediments from the southern west of the

Mediterranean Sea. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **7(2)**, 271-280;

[21] Trần Thị Duyên, (2013). Nghiên cứu sự phân bố và xu hướng ô nhiễm của các hợp chất thuốc trừ sâu cơ clo và các hợp chất polyclobiphenyl (PCBs) trong trầm tích tại vùng ven biển từ Thanh Hóa đến Bình Thuận, Việt Nam, Luận văn thạc sĩ khoa học-Trường ĐHKHTN-Đại học Quốc gia Hà Nội;

[22] U.S. Environmental Protection Agency, (1996). Standard method 3540c Soxhlet Extraction. *Revision 3* December 1996;

[23] U.S. Environmental Protection Agency, (1994). Standard method 3541 Automated Soxhlet Extraction. *Revision 0* September 1994;

[24] U.S. Environmental Protection Agency, (2007). Standard method 3546 Microwave Extraction. *Revision 0* February 2007;

[25] U.S. Environmental Protection Agency, (2007). Standard method 3550c Ultrasonic Extraction. *Revision 3* February 2007;

[26] Trần Cao Sơn, (2010). Thảm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội;

[27] Pham Manh Hoai, Nguyen Thuy Ngoc, Nguyen Hung Minh, Pham Hung Viet, Berg M., Alder A.C., Gige W., (2010). Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam. *Environmental Pollution*, **158**, 913-920;

[28] Dương Hồng Anh, (2011). Tính tổng PCBs trong mẫu dầu biển thể, mẫu đất. *Hội thảo tập huấn "Phân tích PCB trong mẫu trầm tích và mẫu sinh học bằng phương pháp sắc ký khí"*. Tháng 12, Dự án quản lý PCB tại Việt Nam;

[29] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), (2005). Appendix a to part 136 - Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater - Method 608 - organochlorine pesticides and PCBs;

[30] Fieldler H., (2001). Regulations and Management of PCB in Germany: German Regulations for PCB-Containing Waste, PCB Case studies, Bavarian Institute for Waste Research - BIfA GmbH;

[31] Luque-García J.L. and Luque de Castro M.D., (2003). Extraction of polychlorinated biphenyls from soils by automated focused microwave-assisted Soxhlet extraction, *J. Chromatogr. A*, **998(1-2)**, 21-29;

[32] Dang Duc Nhan, Nguyen Manh Am, Carvalho F.P., Villeneuve J. P., Cattini C., (1999). Organo-chlorine pesticides and PCBs along the coast of north Vietnam. *Science of The Total Environment*, **237-238**, 363-371;

[33] Nguyen Tong Xuan, Nguyen Binh Thanh, Tran Huong Thu Thi, Le Trinh Thi, Trinh Tham Thi, Trinh Thuy Thi, Tu Minh Binh, Cao Ngoc-Dan-Thanh, Vo Hien Dieu Thi, (2019). The interactive effect of the season and estuary position on the concentration of persistent organic pollutants in water and sediment from the Cua Dai estuary in Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, **26(11)**, 10756-10766;