

**ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ TÍCH LŨY CỦA CÁC CHẤT POLYCLO BIPHENYL
TRONG NƯỚC VÀ TRẦM TÍCH TẠI CỬA ĐẠI,
THÀNH PHỐ HỘI AN, TỈNH QUẢNG NAM**

Đến tòa soạn 10 - 5 - 2015

Lê Thị Trinh, Trịnh Thị Thắm

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Từ Bình Minh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

**OCCURRENCE OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN WATER AND
SEDIMENT COLLECTED FROM CUA DAI, HOI AN CITY,
COASTAL AREA OF QUANG NAM PROVINCE**

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are chemicals listed in the Stockholm Convention as a group of persistent organic pollutants (POPs) due to their persistent and long - range transport nature as well as toxic biological effects. This study presents a survey data on the residue concentrations of PCBs in water and sediment samples collected at 4 locations in Cua Dai, a coastal area in Quang Nam province, middle of Vietnam during 2013 - 2014. Total PCB concentrations ranged from 0,2 - 5,2 µg/l in water samples and 192 - 1750 µg/kg dry weight in sediment samples. Concentrations of PCBs in water collected during rainy season tend to be higher than those collected in dry season, while residue levels in sediment showed less seasonal variation.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Polychlor biphenyl (PCB) là một trong 22 chất nhóm chất hữu cơ khó phân hủy (POPs) được quy định trong công ước Stockholm. PCBs là một nhóm chất gồm 209 đồng loại với từ 1 đến 10 nguyên tử clo thay thế cho nguyên tử Hidro liên kết với 2 vòng phenyl. PCBs được tìm thấy trong trầm tích, đất, nước, không khí, cũng

như trong chuỗi thức ăn, thậm chí tại nơi không có các hoạt động công nghiệp. PCBs là nhóm chất hóa học tồn lưu lâu dài trong môi trường, có khả năng tích lũy sinh học thông qua chuỗi thức ăn. PCBs có thể thâm nhập vào cơ thể con người qua các con đường tiêu hóa, tiếp xúc qua da và hô hấp. Nhiễm độc mãn tính với nồng độ PCBs dù nhỏ cũng có khả năng dẫn đến phá hủy gan,

rối loạn sinh sản và đặc biệt là biến đổi gen, gây ung thư [1].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về hàm lượng của PCBs trong môi trường nước và trầm tích tại khu vực Cửa Đại, tỉnh Quảng Nam trong thời gian từ năm 2013 đến năm 2014. Sự biến thiên của hàm lượng PCB theo mùa trong cả hai môi trường nước và trầm tích đã được khảo sát nhằm đánh giá số phận và sự vận chuyển của các chất PCB tại khu vực vùng ven biển miền Trung Việt nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Mẫu và địa điểm lấy mẫu

a) Thông tin về mẫu nước và trầm tích

- Mẫu môi trường nước: 10 mẫu lấy tại khu vực cửa sông với độ dài 3 km tính từ điểm cửa biển sâu vào sông Thu Bồn

- Mẫu trầm tích: 10 mẫu khu vực cửa sông cùng vị trí mẫu nước.

Mẫu được lấy 4 đợt từ tháng 9/2013 – 11/2014, 2 đợt vào mùa mưa (tháng 9/2013 và tháng 7/2014); 2 đợt vào mùa khô (tháng 4/2014 và tháng 11/2014)

b) Vị trí lấy mẫu

Đặc điểm của vị trí lấy mẫu được mô tả ở bảng 1. Các vị trí lấy mẫu được lựa chọn trên cơ sở khảo sát thực tế và bản đồ địa giới khu vực tiếp giáp giữa các cửa sông với biển (tính theo tọa độ). Mẫu nước và mẫu trầm tích được lấy tại cùng một vị trí trên đoạn sông dài 3 km tính từ cửa biển vào sâu trong lục địa. Đây là khu vực có nhiều dòng nhánh nhỏ của sông Thu Bồn trước khi đổ ra biển.

Bảng 1: Đặc điểm của các khu vực lấy mẫu nước và trầm tích

STT	Ký hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
1	CD1	15.52.403N 108.24.900E	Điểm thất, nơi cửa sông nối với biển, gần bãi bồi
2	CD2	15.51.969N 108.23.048	Vào sông cách bờ về phía Nam 100m
3	CD3	15.51.611N 108.22.516E	Vào sông, cách bờ về phía Bắc 100m
4	CD4	15.51.380N 108.21.630E	Vào sông, cách bờ về phía Nam 150m
5	CD5	15.51.753N 108.20.702E	Nhánh sông giữa hai xã Duy Vinh và Duy Thành
6	CD6	15.52.082N 108.22.072E	Ngay gần cầu đang làm, khu dừa nước
7	CD7	15.52.565N 108.22.934E	Nhánh sông Thu Bồn bên phải, có nhiều lưới cá

STT	Ký hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
8	CD8	15.52.998N 108.22.765E	Trong vịnh Cửa Đại, cách bờ về phía Đông 100m
9	CD9	15.52.18.31N 108.23.10.72E	Trong vịnh Cửa Đại, cách cửa biển 2km
10	CD10	15.52.18.64N 108.24.14.76E	Cửa biển, cách bờ về phía Nam 200m



Hình 1: Sơ đồ lấy mẫu tại Cửa Đại, Hội An

c) Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu nước được lấy bằng thiết bị lấy mẫu nước ngang ở tầng mặt với độ sâu 0,5 - 1,0m. Mẫu được chuyển ngay vào bình thủy tinh tối màu, dung tích 5 lít, bảo quản và vận chuyển về phòng thí nghiệm theo

quy trình chuẩn của tiêu chuẩn Việt nam (TCVN 6663-3:2008 - ISO 5667 – 3:2003) Mẫu trầm tích mặt được lấy bằng cuốc bùn Peterson ở lớp bề mặt khoảng 0 - 10 cm, trộn đều, chuyển vào bình tối màu, vận chuyển và bảo quản theo quy trình của tiêu

chuẩn Việt nam (TCVN 6663-15:2004 - ISO 5667-15:1999)

2.2 Kỹ thuật xử lý mẫu

Các hóa chất sử dụng cho quá trình xử lý mẫu gồm dung môi diclometan (DCM), hexan, axeton; muối NaCl, Na₂SO₄ tinh khiết phân tích của hãng Merck – Đức; Chất hấp phụ để làm sạch mẫu là Florisil (Merck) đã hoạt hóa ở 130°C trong 12 giờ; Nước cất để ion được chiết lại với diclometan để loại bỏ các chất hữu cơ gây ảnh hưởng.

Mẫu nước được xử lý bằng kỹ thuật chiết lỏng – lỏng, với thể tích mẫu sử dụng là 1 lít mẫu và lượng dung môi chiết là 60 ml DCM. Toàn bộ dịch chiết được thu vào bình cầu qua phễu lọc chứa muối Na₂SO₄ nhằm loại bỏ hoàn toàn nước trong pha hữu cơ. Dịch chiết được cô về 5 ml bằng thiết bị quay cát chân không, sau đó mẫu được làm sạch bằng cột chiết pha rắn (SPE) với chất nhồi cột là florisil đã hoạt hóa. Dung dịch rửa giải được cô đặc về 1 ml bằng cách sử dụng dòng khí Nitơ. Mẫu phân tích được định lượng trên thiết bị sắc ký khí sử dụng detector cộng kết điện tử (GC/ECD) của hãng Varian đã được khảo sát và đánh giá mức độ tin cậy của phép phân tích [2].

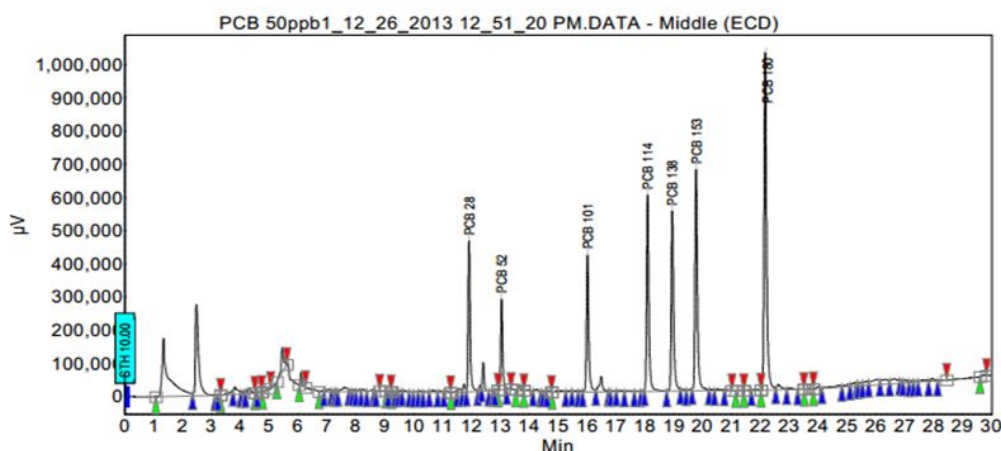
Mẫu trầm tích đã được phơi khô không khí, nghiền được chiết bằng hỗn hợp dung môi hexan và axeton sử dụng kỹ thuật chiết siêu âm và chiết lỏng - rắn. Dịch chiết sau đó được làm sạch, làm giàu bằng các kỹ thuật

rửa axit, loại lưu huỳnh bằng đồng hoạt hóa và qua cột florisil. Dung dịch rửa giải sau khi làm sạch được cô về 1 ml và định lượng PCBs trên thiết bị GC/ECD [3].

2.3 Định lượng PCBs

Dung dịch mẫu sau khi làm sạch và làm giàu được bơm trên thiết bị sắc ký khí Varian GC - 450, Detector cộng kết điện tử (ECD) để xác định hàm lượng PCBs. Các PCBs được định lượng bằng phương pháp ngoại chuẩn với hỗn hợp chuẩn sử dụng là PCB-Mix 3 (CASRN 020030300) của Đức (Dr.Ehrenstorfer gồm PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-114, PCB-138, PCB-153 và PCB-180). Đường chuẩn của các PCB được xây dựng từ các dung dịch chuẩn có nồng độ 10 ppb, 20 ppb, 50 ppb và 100 ppb. Sau khi tiến hành khảo sát trên thiết bị sắc ký khí GC/ECD, chúng tôi thu được điều kiện tối ưu của thiết bị GC-ECD như sau;

- Nhiệt độ injector: 250°C
 - Nhiệt độ detector: 300°C
 - Khí mang He₂ tinh khiết 99,999%, tốc độ dòng khí mang 1,2 ml/phút
 - Nhiệt độ cột: Nhiệt độ đầu 100⁰C, giữ trong thời gian 0 phút, tăng tới 160⁰C với tốc độ 15⁰C/phút, giữ ở nhiệt độ này 0 phút, cuối cùng tăng lên đến 290⁰C với tốc độ 5⁰C/phút và giữ đẳng nhiệt 4 phút. Tổng thời gian chạy mẫu là: 34 phút.
- Sắc đồ mẫu chuẩn cho thấy sự tách các PCBs và tính đối xứng của các pic là khá tốt (hình 2).



Hình 2: Sắc đồ mẫu chuẩn PCB 50 ppb

Tổng hàm lượng PCBs được tính theo công thức $\sum \text{PCB} = A \times (\text{PCB}28 + \text{PCB}52 + \text{PCB}101 + \text{PCB}138 + \text{PCB}153 + \text{PCB}180)$. Trong đó A là hệ số của hỗn hợp kỹ thuật Aroclor. Hệ số này có giá trị từ 3 - 8,5 tùy thuộc vào tỷ lệ thành phần của các cấu tử trong mẫu môi trường [4, 5, 6].

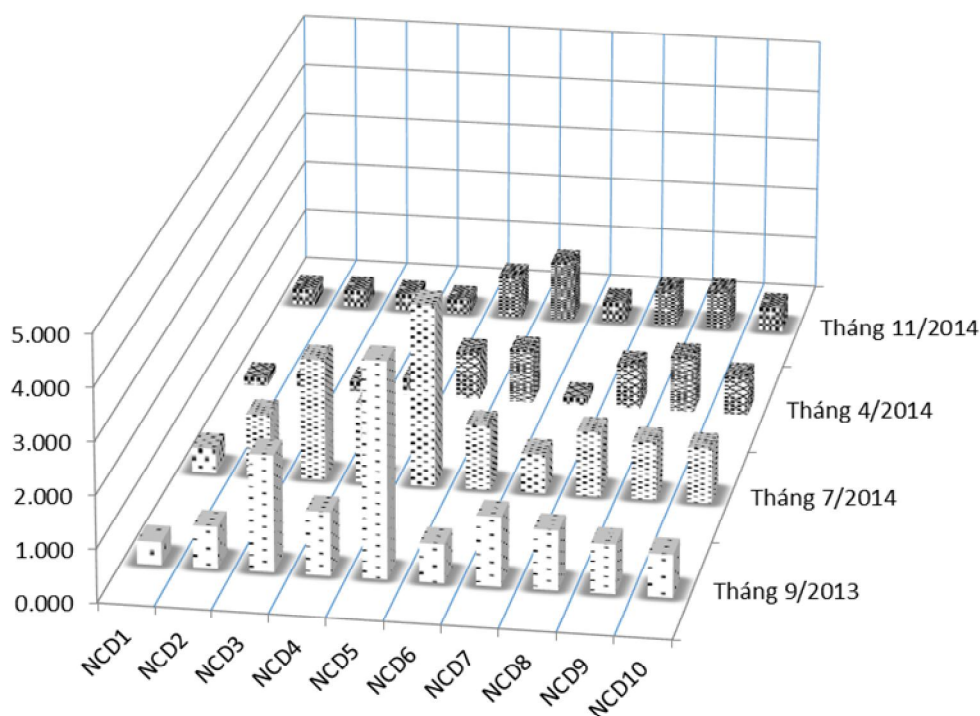
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 PCBs trong môi trường nước

Kết quả xác định hàm lượng tổng PCBs trong môi trường nước của các đợt lấy mẫu (4 đợt gồm 2 đợt vào mùa mưa và 2 đợt vào mùa khô) được thể hiện ở Bảng 2 và biểu diễn ở Hình 3.

Bảng 2: Nồng độ tổng PCBs trong mẫu nước tại cửa Đại, Hội An ($\mu\text{g/l}$)

STT	Ký hiệu mẫu	Thời gian lấy mẫu			
		Mùa mưa		Mùa khô	
		Tháng 9/2013	Tháng 7/2014	Tháng 4/2014	Tháng 11/2014
1	NCD1	0.430	0.470	0.171	0.320
2	NCD2	0.784	1.18	0.285	0.350
3	NCD3	2.20	2.31	0.200	0.335
4	NCD4	1.19	1.51	0.330	0.285
5	NCD5	4.08	3.48	0.910	0.800
6	NCD6	0.725	1.22	1.01	1.14
7	NCD7	1.30	0.742	0.146	0.410
8	NCD8	1.12	1.23	0.842	0.680
9	NCD9	0.925	1.09	1.06	0.735
10	NCD10	0.801	1.05	0.730	0.495



Hình 3: Đồ thị biểu diễn hàm lượng PCBs trong mẫu nước tại cửa Đại, Hội An

Kết quả phân tích mẫu nước mặt cho thấy, các PCBs được phát hiện trong hầu hết các mẫu với hàm lượng tương đối cao, hàm lượng tổng PCBs dao động trong khoảng từ 0,2 µg/l đến 5,2 µg/l. Các PCB-28, PCB-52 và PCB-180 được tìm thấy với hàm lượng cao hơn trong hầu hết các mẫu nước. Hàm lượng các PCBs biến thiên trong khoảng giá trị từ 0,002 µg/l đến 0,116 µg/l (giá trị cao nhất là hàm lượng PCB-52 trong mẫu CD7).

Hàm lượng tổng PCBs trong 02 đợt lấy mẫu của từng mùa khá tương đồng nhưng có sự thay đổi theo mùa. Hàm lượng tổng PCBs trong mẫu nước lấy ở mùa mưa có xu

hướng cao hơn mùa khô, điều này có thể lý giải do vào mùa mưa do có sự xáo trộn mạnh của dòng chảy tự thượng nguồn của sông Thu Bồn.

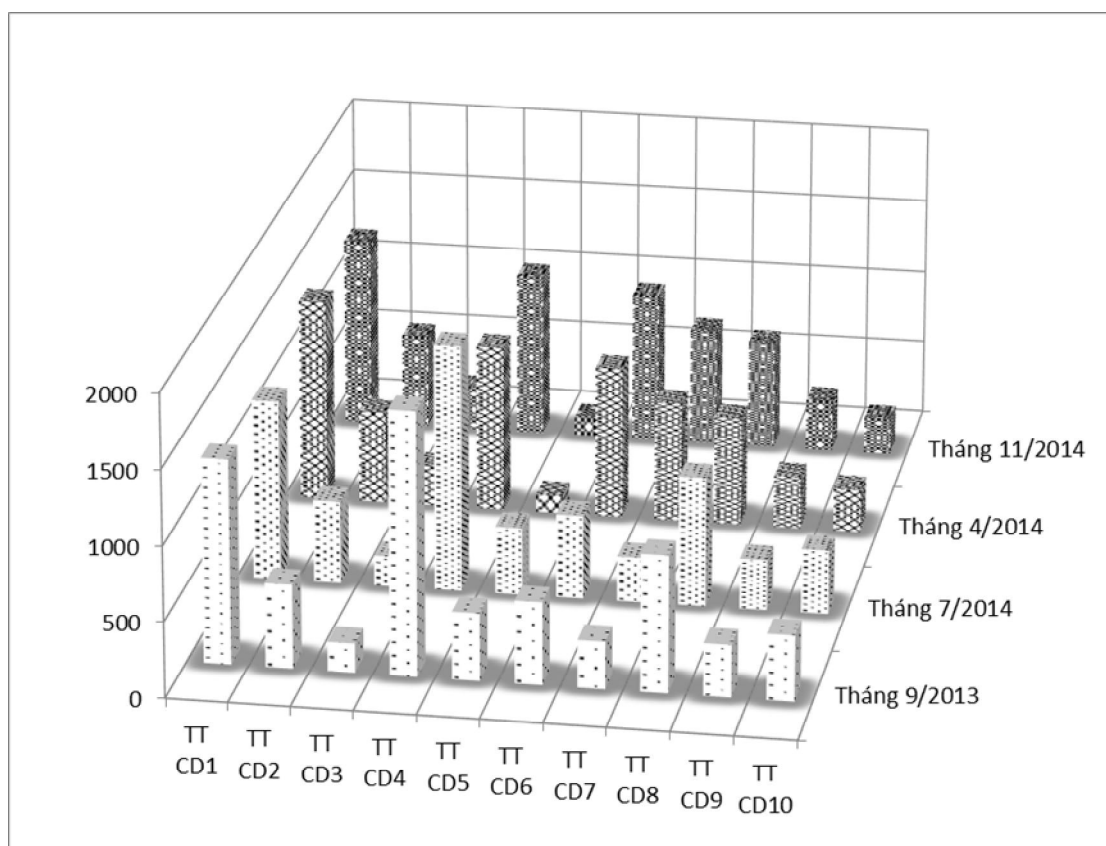
Trong thực tế ở khu vực nghiên cứu, hoạt động thương mại du lịch biển khá phát triển với nhiều tàu du lịch và cano chở khách đi Cù Lao Chàm. Đây chính là một nguồn có khả năng gây ô nhiễm PCBs trong nước và tích tụ trong trầm tích.

3.2 PCBs trong mẫu trầm tích mặt

Kết quả xác định hàm lượng tổng PCBs ở các đợt lấy mẫu theo mùa trong mẫu trầm tích được thể hiện ở Bảng 3 và biểu diễn ở Hình 4.

Bảng 3: Nồng độ tổng PCBs trong mẫu trầm tích tại cửa Đại, Hội An ($\mu\text{g/kg}$ khô)

STT	Ký hiệu mẫu	Thời gian lấy mẫu			
		Mùa mưa		Mùa khô	
		Tháng 9/2013	Tháng 7/2014	Tháng 4/2014	Tháng 11/2014
1	TT CD1	1358	1209	1364	1285
2	TT CD2	557	551	620	633
3	TT CD3	192	203	268	283
4	TT CD4	1750	1648	1120	1109
5	TT CD5	446	452	116	129
6	TT CD6	546	559	1021	1017
7	TT CD7	312	301	809	791
8	TT CD8	909	865	730	728
9	TT CD9	346	339	349	348
10	TT CD10	434	430	283	244



Hình 4: Đồ thị biểu diễn hàm lượng PCBs trong mẫu trầm tích tại Cửa Đại, Hội An

Hàm lượng tổng PCBs trong trầm tích mặt khu vực cửa Đại dao động trong khoảng từ

192 $\mu\text{g/kg}$ khô – 1750 $\mu\text{g/kg}$ t.l. khô. So sánh kết quả lấy mẫu của cả 4 đợt này và

trong 2 mùa có thể nhận thấy hàm lượng tổng PCBs ở các đợt lấy mẫu khá tương đồng nhau. Tại một số điểm, hàm lượng tổng PCBs trong mùa khô cao hơn mùa mưa nhưng giá trị khác nhau không nhiều. Phần lớn các mẫu đều có hàm lượng tổng PCBs vượt QCVN 43:2012/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích (đối với nước ngọt), thậm chí có điểm (CD1, CD4, CD6) vượt từ 2 - 6 lần so với giới hạn quy định. Điều này có thể chứng minh cho sự phát tán và tích lũy các PCBs trong nước và trầm tích từ hoạt động của tàu thuyền trên sông có sử dụng dầu bôi trơn làm mát máy. Nguồn ô nhiễm PCB còn có thể từ các hoạt động công nghiệp và dân sinh khác tại thành phố Đà Nẵng và Hội An.

Sự chênh lệch hàm lượng tổng PCBs trong các mẫu giữa mùa mưa và mùa khô tập trung chủ yếu trong các mẫu lấy ở các điểm thắt, giao các nhánh sông (CD1, CD5), khu vực cửa biển (CD10), khu vực đang xây dựng cầu (CD6) do ở các điểm này vào mùa mưa lớp trầm tích mặt sẽ có nhiều xáo trộn.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xác định được sự có mặt của các PCBs trong mẫu nước và trầm tích tại khu vực cửa Đại, thành phố Hội An, tỉnh Quảng Nam, trong đó hàm lượng tổng PCBs trong mẫu trầm tích ở hầu hết các điểm cao hơn mức cho phép đối với trầm tích nước ngọt theo QCVN 43:2012/BTNMT. Phát hiện này cho thấy nguy cơ tiềm ẩn của sự tích lũy ô nhiễm nhóm hợp chất này trong môi trường ở khu vực nghiên cứu cũng như ảnh hưởng đến môi trường biển và hệ sinh thái. Theo

một số nghiên cứu của các tác giả khác thời gian gần đây, cũng đã xác định được sự có mặt của PCBs trong mẫu nước biển ven bờ và trầm tích tại các khu vực Hải Phòng, Hạ Long và các tỉnh Thanh Hóa, Nghệ An [7, 8, 9]. Hiện nay, trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt (QCVN08:2008) chưa có quy định về giá trị giới hạn của PCBs trong mẫu nước và theo các báo cáo môi trường quốc gia trình chính phủ hàng năm cho thấy vấn đề ô nhiễm môi trường biển Việt Nam vẫn tiếp tục diễn ra. Do đó, cần phải tiếp tục nghiên cứu sâu rộng hơn về vấn đề ô nhiễm PCB cũng như các hợp chất POPs công nghiệp khác để hoàn thiện hệ thống văn bản quản lý và phục vụ công tác bảo vệ môi trường và sức khỏe con người.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Văn Bính (2007), *Độc chất học công nghiệp và dự phòng nhiễm độc*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
2. Báo cáo chuyên đề (2013), *Khảo sát thực nghiệm, xây dựng quy trình xử lý mẫu để phân tích các hợp chất PeCB, PBDE và PCBs trong nước*, Đề tài cấp Bộ Tài nguyên và Môi trường mã số TNMT.04.06.
3. Báo cáo chuyên đề (2013), *Khảo sát thực nghiệm, xây dựng quy trình xử lý mẫu để phân tích các hợp chất PeCB, PBDE và PCBs trong trầm tích*, Đề tài cấp Bộ Tài nguyên và Môi trường mã số TNMT.04.06.
4. Dương Hồng Anh, *Tính tổng PCBs trong mẫu dầu biển thối, mẫu đất*, Hội thảo tập huấn "Phân tích PCB trong mẫu trầm tích và mẫu sinh học bằng phương pháp sắc ký khí" - Tháng 12/2011, Dự án quản lý PCB tại Việt Nam

5. 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*.
6. Heidelore Fieldler, Regulations and Management of PCB in Germany: German Regulations for PCB- Containing Waste, PCB Case studies, Bavarian Institute for Waste Research - BIfA GmbH
7. Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thạnh, Trần Văn Quy, Đỗ Quang Huy (2011), *Đánh giá khả năng tích tụ sinh học chất ô nhiễm hữu cơ bền PCBs và PAHs vùng vịnh*

Hạ Long, Tuyển tập báo cáo Hội nghị Khoa học và Công nghệ Biển toàn quốc lần thứ V, 77-84.

8. Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thạnh, Trần Văn Quy (2011) Đánh giá khả năng tích tụ PCBs trong vùng biển ven bờ Hải Phòng, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học Việt Nam, 16, 4, 27-31.

<http://pops.org.vn/> - Dự án quản lý PCB tại Việt Nam

ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG CỦA MỘT SỐ THUỐC.....(tiếp theo tr. 134)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Văn Bính (2007), *Độc chất học công nghiệp và dự phòng nhiễm độc*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
2. Minh T.B., Kunisue T., Yen N.T.H., Watanabe M., Tanabe S., Hue N.D. and Qui V. (2002). Persistent organochlorine residues and their bioaccumulation profiles in resident and migratory birds from North Vietnam. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 2108-2118.
3. 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*.
4. Anonymous (2003) *Manual for Sample Collection and analysis. Environmental*

Monitoring and governance, UNU Project, The United Nations University.

5. Trần Thị Vân Thi và cộng sự (2007), *Đánh giá sự tồn dư và tích lũy của các hợp chất ô nhiễm cơ clo khó phân hủy tại các khu vực cửa sông và đầm phá Thừa Thiên Huế, miền Trung Việt Nam*, Báo cáo tổng kết đề tài, Đại học Quốc gia Hà Nội.

6. *Workshop on the Management of Persistent Organic pollutants (POPs)*, United Nations Environment Program, Hanoi, Vietnam, pp. 385-306.

Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Nishimura A. and Tatsukawa R. (1994). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implication for global redistribution from lower latitudes. *Environ. Pollut.*, **85**, 15-33.