



Original Article

Simultaneous Determination and Preliminary Source Estimation of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Road Dust from Northern Vietnam

Hoang Quoc Anh^{1,2}, Shin Takahashi², Thai Thu Thuy³,
Pham Thi Ngoc Mai¹, Nguyen Thi Anh Huong^{1,*}

¹University of Science, Vietnam National University, Hanoi, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

²Center of Advanced Technology for the Environment (CATE), Ehime University,
3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, Japan

³Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
A13, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam

Received 22 January 2020

Revised 21 July 2020; Accepted 28 July 2020

Abstract: Concentrations of seven indicator polychlorinated biphenyls ($\Sigma 7$ PCBs) and eight predominant polybrominated diphenyl ethers ($\Sigma 8$ PBDEs) were examined in outdoor dust samples collected from some representative areas in northern Vietnam, including a core urban area of Hanoi City, an industrial park in Thai Nguyen Province, and a rural area in Bac Giang Province. Levels (median and range) of $\Sigma 7$ PCBs and $\Sigma 8$ PBDEs in our dust samples were 2.8 (0.028–22) and 11 (0.55–52) ng/g, respectively. Concentrations of PCBs and PBDEs in the urban and industrial dust samples were significantly higher than those measured in the rural ones, suggesting the role of urbanization-industrialization processes on the emission of these pollutants. PCBs exhibited specific profiles in the industrial dusts with significant proportions of low-chlorinated congeners such as CB-28 and CB-52, while the remaining samples were more contaminated by heavier compounds such as CB-118, CB-138, and CB-153. For PBDEs, BDE-209 was the most predominant congener in all the samples. Emission sources of PCBs and PBDEs in our dust samples were estimated to be household, traffic, and industrial activities. Human exposure to PCBs and PBDEs in outdoor dusts was estimated, implying relatively low health risk.

Keywords: PCBs, PBDEs, outdoor dust, urbanization, industrialization.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenthianhhuong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuces.4541>

Phân tích đồng thời và sơ bộ ước đoán nguồn phát thải của các polyclo biphenyl và polybrom diphenyl ete trong mẫu bụi được lấy trên mặt đường tại một số khu vực ở miền Bắc Việt Nam

Hoàng Quốc Anh^{1,2}, Shin Takahashi², Thái Thu Thủy³,
Phạm Thị Ngọc Mai¹, Nguyễn Thị Ánh Hương^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Công nghệ Tiên tiến cho Môi trường (CATE), Đại học Ehime,
3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, Nhật Bản

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
A13, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 22 tháng 01 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 21 tháng 7 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 7 năm 2020

Tóm tắt: Hàm lượng của 7 chất polyclo biphenyl (Σ 7PCBs) và 8 chất polybrom diphenyl ete (Σ 8PBDEs) được phân tích đồng thời trong các mẫu bụi được lấy trên mặt đường tại một số khu vực đại diện ở miền Bắc Việt Nam, bao gồm khu vực đô thị trung tâm tại Hà Nội, một khu công nghiệp tại Thái Nguyên và một khu vực nông thôn tại Bắc Giang. Nồng độ (trung vị và khoảng) của Σ 7PCBs và Σ 8PBDEs trong các mẫu bụi lần lượt là 2,8 (0,028–23) và 11 (0,55–52) ng/g. Hàm lượng của PCBs và PBDEs trong mẫu bụi tại Hà Nội và Thái Nguyên cao hơn đáng kể so với các mẫu ở Bắc Giang, phản ánh tác động của quá trình đô thị hóa và công nghiệp hóa đến sự phát thải các chất ô nhiễm hữu cơ này ra môi trường xung quanh. Đặc trưng tích lũy của PCBs trong các mẫu bụi ở khu công nghiệp có tỉ lệ cao của một số cấu tử có phân tử khối thấp như CB-28 và CB-52, khác biệt so với các mẫu còn lại với các chất chính là CB-118, CB-138 và CB-153. Trong khi đó, BDE-209 là đồng loại có nồng độ cao nhất so với các PBDEs khác trong tất cả các mẫu. Sự tồn tại của PCBs và PBDEs trong các mẫu bụi được ước đoán có liên quan đến nguồn phát thải hỗn hợp từ các hoạt động dân sinh, giao thông và sản xuất công nghiệp. Sự phơi nhiễm PCBs và PBDEs trong bụi được đánh giá cho người dân sống tại khu vực nghiên cứu với mức độ rủi ro về sức khỏe tương đối thấp.

Từ khóa: PCBs, PBDEs, bụi trên mặt đường, đô thị hóa, công nghiệp hóa.

1. Mở đầu

Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) được ký năm 2001 và chính thức có hiệu lực từ năm 2004. Đây là

một hiệp ước quốc tế về môi trường nhằm quản lý an toàn, hạn chế và hướng đến loại bỏ các chất POPs. Danh sách các chất POPs cần quản lý đầu tiên bao gồm 12 chất/nhóm chất clo hữu cơ, chủ yếu là hóa chất bảo vệ thực vật, polyclo dibenzo-

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenthianhhuong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4541>

p-dioxin/furan và polyclo biphenyl (PCBs). Đến năm 2019 đã có khoảng 30 chất/nhóm chất được liệt kê vào danh sách này, bao gồm các chất hữu cơ chứa clo, brom và flo được tổng hợp và ứng dụng trong nhiều ngành sản xuất nông nghiệp, công nghiệp hoặc được hình thành một cách không chủ định. Trong đó, PCBs và polybrom diphenyl ete (PBDEs) là những nhóm chất đã từng được sản xuất rộng rãi tại nhiều quốc gia trên thế giới (trên 1 triệu tấn) nhưng đến nay đã bị liệt kê vào danh sách cần phải loại bỏ của Công ước Stockholm. Rất nhiều các nghiên cứu về mức độ ô nhiễm, đặc trưng phân bố trong môi trường, nguồn phát thải và tác động độc hại của PCBs và PBDEs đã được thực hiện trên thế giới trong vòng hơn nửa thế kỷ qua [1-4].

Tại Việt Nam, các nghiên cứu đầu tiên về PCBs trong môi trường và mẫu sinh học, mẫu thực phẩm được thực hiện từ những năm 1990 [5-7], trong khi những số liệu đầu tiên về sự tồn tại của PBDEs trong mẫu cá da trơn tại lưu vực sông Mê Kông đã được báo cáo bởi Minh và cs. (2006) [8]. Việt Nam gia nhập Công ước Stockholm năm 2002 và trở thành thành viên thứ 14 của công ước này. Việc thực hiện các nghiên cứu về mức độ ô nhiễm và tác động tiêu cực đến sức khỏe môi trường và con người của các chất POPs “cũ” như PCBs hay các chất POPs “mới” như PBDEs không chỉ có ý nghĩa quan trọng về mặt học thuật mà còn nhằm hoàn thành nghĩa vụ của một quốc gia thành viên của Công ước Stockholm. Các nghiên cứu được thực hiện trong vòng một thập kỷ trở lại đây đã chỉ ra một số nguồn phát thải đặc trưng của PCBs và PBDEs ở Việt Nam như tái chế rác thải điện tử, tháo dỡ phương tiện giao thông hết hạn sử dụng hay chôn lấp rác thải [9-11].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã lựa chọn đối tượng phân tích là mẫu bụi trên mặt đường để xác định đồng thời hàm lượng của 2 nhóm chất POPs điển hình là PCBs và PBDEs. Mẫu bụi trên mặt đường được cho là yếu tố chỉ thị để đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường của các kim loại nặng và chất ô nhiễm hữu cơ với các ưu điểm như dễ dàng thu thập, bảo quản và khả năng phản ánh nhiều nguồn phát thải khác nhau. Nồng độ và đặc trưng tích lũy của 7 chất PCBs và 8 chất

PBDEs trong các mẫu bụi được khai thác để ước đoán nguồn phát thải và rủi ro phơi nhiễm cho người dân sống tại khu vực nghiên cứu.

2. Đối tượng và phương pháp

2.1. Đối tượng

Các khu vực nghiên cứu được lựa chọn bao gồm: một số trục đường chính với lưu lượng giao thông cao tại khu vực đô thị trung tâm ở Hà Nội (HN-U); trục đường chính Cách Mạng Tháng 10 đi qua khu công nghiệp Sông Công I, thành phố Sông Công, tỉnh Thái Nguyên (TN-I); và đường làng hoặc đường dẫn ra các ruộng lúa tại Mai Đình, một xã thuần nông thuộc huyện Hiệp Hòa, tỉnh Bắc Giang (BG-R). Các khu vực nghiên cứu này được đặc trưng bởi sự khác biệt về mật độ dân số, mật độ giao thông, mức độ đô thị hóa và các hoạt động kinh tế-xã hội. Khu vực đô thị trung tâm ở Hà Nội có mật độ dân số năm 2017 là 11.220 người/km², cao hơn hẳn so với mật độ chung của toàn thành phố (2182 người/km²) cũng như một số địa phương khác là Thái Nguyên (348 người/km²) hay Bắc Giang (426 người/km²). Ngoài ra tình trạng giao thông đông đúc, phức tạp với số lượng lớn các công trình xây dựng dân dụng và cơ sở hạ tầng cũng là đặc trưng của khu vực này [11,12]. Khu công nghiệp Sông Công I ở Thái Nguyên được thành lập năm 1999, có diện tích sản xuất khoảng 2,2 km² với các ngành công nghiệp chính như luyện kim, tuyển quặng, cơ khí, điện tử và dệt may. Khu vực nông thôn ở Bắc Giang có vai trò là khu vực so sánh với các hoạt động chủ yếu là dân sinh và sản xuất nông nghiệp, với mật độ giao thông và mức độ đô thị hóa-công nghiệp hóa thấp hơn rõ rệt so với các khu vực HN-U và TN-I.

Tổng số 20 mẫu gộp đã được thu thập từ tháng 8 đến tháng 9 năm 2016 tại Hà Nội ($n = 10$), Thái Nguyên ($n = 5$) và Bắc Giang ($n = 5$). Các mẫu bụi được lấy bằng phương pháp quét thủ công bằng dụng cụ làm từ vật liệu tự nhiên hoặc không chứa các thành phần nhựa. Mỗi mẫu bụi của nghiên cứu này là một mẫu gộp bao gồm 5 mẫu đơn theo phân bố không gian. Trên mỗi trục đường, các mẫu đơn được lấy theo cả 2

chiều di chuyển của các phương tiện giao thông tại 5 vị trí với phạm vi 0,5 m × 1 m tính từ lề đường. Mỗi mẫu gộp có khối lượng khoảng 500 g được chuyển vào túi giấy và vận chuyển về phòng thí nghiệm cùng ngày. Tại phòng thí nghiệm, các mẫu bụi được xử lý sơ bộ để loại bỏ các dị vật có kích thước lớn, sàng qua rây có khẩu độ 100 μm và trộn đều để đồng nhất. Mẫu bụi sau đó được bảo quản trong lọ thủy tinh tối màu tại nhiệt độ -20 °C đến khi phân tích.

2.2. Phương pháp

Mẫu bụi (khoảng 1 g) được thêm chuẩn hỗn hợp chất đồng hành PCBs (¹³C₁₂-CB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180; 1 ng mỗi chất) và PBDEs (monofluoro FBDE-99, FBDE-183 và ¹³C₁₂-BDE-209; 1 đến 10 ng mỗi chất) trước khi chiết. Mẫu được chiết bằng kỹ thuật chiết hỗ trợ siêu âm trực tiếp với đầu dò phát siêu âm VCX 130 (130 W, 20 kHz; Sonic & Materials, Inc.) lần lượt bằng 10 mL axeton và 10 mL hỗn hợp axeton/hexan (1:1, v/v). Các phần dịch chiết sau đó được gộp lại, cô đặc và chuyển vào dung môi hexan. Dịch chiết được làm sạch bằng cách xử lý với axit sulfuric 98% và cột hấp phụ chứa 3 g silica gel hoạt hóa (130 °C trong 3 h). PCBs và PBDEs được rửa giải từ cột silica gel bởi 80 mL hỗn hợp diclometan/hexan (5:95, v/v). Dịch rửa giải được cô đặc, thêm chuẩn chất nội chuẩn PCBs (¹³C₁₂-CB-206, 1 ng) và PBDEs (FBDE-154, 2 ng) rồi chuyển vào 100 μL decan trước khi phân tích trên sắc ký khí-khối phổ (GC-MS). Các chất chuẩn sắc ký được cung cấp bởi Wellington Laboratories và AccuStandard. Hóa chất và dung môi tinh khiết phân tích được cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Các PCBs (CB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180) được tách và phân tích trên hệ thống GC 6890 N (Agilent Technologies) ghép nối khối phổ kế JMS-800D (JEOL) sử dụng cột mao quản HT8-PCB (60 m × 0,25 mm × 0,25 μm; Kanto Chemical). Khí mang heli có tốc độ dòng 1 mL/min. Nhiệt độ cổng bơm mẫu là 280 °C. Thể tích mẫu là 1 μL được đưa vào hệ thống GC-MS ở chế độ không chia dòng. Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 120 °C tăng đến 180 °C (20 °C/min), đến 260 °C (2

°C/min) và đến 300 °C (5 °C/min, giữ 4 min). Khối phổ kế được vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron (EI) với năng lượng ion hóa 38 eV. Nhiệt độ của interface và nguồn ion là 280 °C. Dữ liệu phổ được thu thập ở chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM) với 2 ion phân tử cho mỗi chất PCBs.

Các PBDEs (BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183, -209) được định lượng trên hệ thống GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu) sử dụng cột mao quản DB-5ht (15 m × 0,25 mm × 0,10 μm; Agilent Technologies). Khí mang heli có tốc độ dòng 1,2 mL/min. Nhiệt độ cổng bơm mẫu là 260 °C. Thể tích mẫu là 2 μL được đưa vào hệ thống GC-MS ở chế độ không chia dòng. Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 135 °C (giữ 1 min), tăng đến 215 °C (10 °C/min), đến 275 °C (5 °C/min), đến 295 °C (20 °C/min, giữ 0,5 min) và đến 310 °C (20 °C/min, giữ 4 min). Khối phổ kế được vận hành ở chế độ ion hóa hóa học âm (NCI) với khí phản ứng là metan. Nhiệt độ của interface và nguồn ion lần lượt là 310 °C và 250 °C. Dữ liệu phổ được thu thập ở chế độ SIM với các ion Br⁻, HBr₂⁻ cho tất cả các PBDEs, thêm các ion C₆HBr₄O⁻, C₆Br₅O⁻ cho BDE-183, BDE-209 và ¹³C₁₂-BDE-209.

Hàm lượng của PCBs và PBDEs được tính toán bằng phương pháp nội chuẩn và hiệu chỉnh với tín hiệu của mẫu trắng. Độ chính xác của phương pháp phân tích được đảm bảo bởi kết quả phân tích mẫu thêm chuẩn và mẫu chuẩn (Standard Reference Material® 2585; NIST, USA) với tỉ lệ nồng độ đo được và nồng độ thêm chuẩn hoặc giá trị chứng nhận nằm trong khoảng 70–115% và RSD < 15% (n = 3). Độ thu hồi của các chất đồng hành dao động trong khoảng 65–120%. Giới hạn định lượng của các PCBs nằm trong khoảng 0,010 đến 0,030 ng/g, của BDE-209 là 0,50 ng/g và của các PBDEs còn lại nằm trong khoảng 0,020 đến 0,040 ng/g.

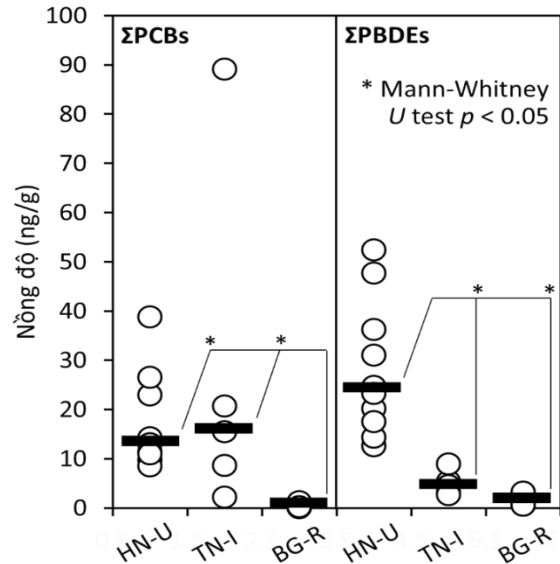
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng và đặc trưng tích lũy của PCBs

Hàm lượng của 7 chất PCBs chỉ thị trong các mẫu bụi dao động trong khoảng 0,028 đến 23 ng/g với giá trị trung vị (t.v.) là 2,8 ng/g. Hàm

lượng $\Sigma 7\text{PCBs}$ trong các mẫu HN-U (3,4; 2,1–9,8 ng/g) và TN-I (3,9; 0,54–23 ng/g) cao hơn đáng kể so với các mẫu BG-R (0,045; 0,028–0,30 ng/g) (Mann-Whitney U test, $p < 0,05$). PCBs có tất cả 209 công thức hợp thức và thường tồn tại trong các thành phần môi trường ở dạng hỗn hợp phức tạp của rất nhiều cấu tử. Tuy nhiên, việc phân tích tất cả 209 cấu tử PCBs là rất khó khăn, đòi hỏi những yêu cầu khắt khe về thiết bị, chất chuẩn, kinh phí và thời gian phân tích. Do đó, các nghiên cứu về PCBs thường lựa chọn một số cấu tử chỉ thị và ngoại suy hàm lượng tổng PCBs từ hàm lượng của các chất chỉ thị đó với một hệ số tỉ lệ. Hàm lượng tổng PCBs có thể ngoại suy từ $\Sigma 7\text{PCBs}$ với hệ số bằng 4 cho mẫu cá [12] và mẫu trầm tích [13]. Hệ số bằng 5 cũng được dùng để tính hàm lượng tổng PCBs từ $\Sigma 6\text{PCBs}$ (CB-28, -52, -101, -138, -153, -180) trong mẫu bụi [14,15]. Trong nghiên cứu này, hàm lượng tổng PCBs trong mẫu bụi được ước tính bằng $4 \times \Sigma 7\text{PCBs}$ và có giá trị từ 0,11 đến 90 (t.v. 11) ng/g. Hàm lượng tổng PCBs trong mẫu TN-I (16; 2,2–90 ng/g) > HN-U (13; 8,6–40 ng/g) > BG-R (0,18; 0,11–1,2 ng/g) (Hình 1). Hàm lượng tổng PCBs trong các mẫu bụi của nghiên cứu này thấp hơn đáng kể so với các mẫu bụi trên mặt đường tại khu vực tháo dỡ rác thải điện tử (6300; 760–16.000 ng/g), khu công nghiệp (10.000; 3600–63.000 ng/g), khu vực đô thị (350; 140–800 ng/g) và khu vực nông thôn (150; 100–190 ng/g) tại North-Rhine Westphalia, Đức [14,15]. Hàm lượng tổng PCBs trong mẫu bụi đường của chúng tôi (thu thập năm 2016) cũng thấp hơn so với hàm lượng đo được trong mẫu trầm tích tại các sông hồ ở Hà Nội thời điểm năm 2006 (60; 1,3–384 ng/g) [13]. Sự so sánh này có thể phản ánh hai thực tế: một là mẫu bụi trên mặt đường có khả năng chỉ thị cho mức độ ô nhiễm hiện tại hơn là sự tích lũy lâu dài như mẫu trầm tích, và hai là hàm lượng PCBs (đặc biệt là các chất chỉ thị cho hỗn hợp PCBs thương mại) trong môi trường ở nước ta có xu hướng giảm dần theo thời gian. Tuy nhiên, các nghiên cứu chuyên sâu về sự phân bố của PCBs trong không gian cũng như chiều hướng biến đổi của chúng theo thời gian trên cùng một loại đối

tượng môi trường là rất cần thiết và nên được thực hiện trong thời gian tới.



Hình 1. Hàm lượng PCBs và PBDEs (trung vị và khoảng, ng/g) trong mẫu bụi lấy trên mặt đường tại một số khu vực ở miền Bắc Việt Nam ($\Sigma\text{PCBs} = 4 \times \Sigma 7\text{PCBs}$; $\Sigma\text{PBDEs} = \Sigma 8\text{PBDEs}$).

Đặc trưng tích lũy của 7 chất PCBs chỉ thị trong mẫu bụi đường được thể hiện trong Hình 2a. Trong mẫu bụi HN-U, tỉ lệ % trung bình của các PCBs giảm theo thứ tự: CB-118 > -138 > -153 > -101 > -180 > -52 > -28; và không có sự khác biệt đáng kể so với mẫu BG-R: CB-138 > -153 > -118 > -180 > -101 > -52 > -28. Tỉ lệ cao của các PCBs với 5 (CB-101, -118) hoặc 6 (CB-138, -153) nguyên tử clo trong các mẫu này phản ánh sự áp dụng trong quá khứ của các hỗn hợp PCBs thương mại như Aroclor 1254 hay Sovol trong thiết bị điện như máy biến thế, tụ điện [10]. Tỉ lệ của các PCBs phân tử khối lớn và có độ bền cao như CB-138, -153, -180 trong mẫu bụi BG-R cao hơn so với các mẫu còn lại, cho thấy nguồn ô nhiễm ở khoảng cách xa và lâu dài, hơn là những nguồn ô nhiễm gần ở hiện tại [14,15]. Trong khi đó, mẫu bụi TN-I lại thể hiện đặc trưng tích lũy khác biệt với tỉ lệ cao của các PCBs phân tử khối thấp: CB-28 > -52 > -118 > -138 > -153 > -101 > -180. So với các PCBs phân tử khối cao (trên 5 nguyên tử clo) thì các PCBs ít hơn hoặc bằng 4 nguyên tử clo kém bền hơn

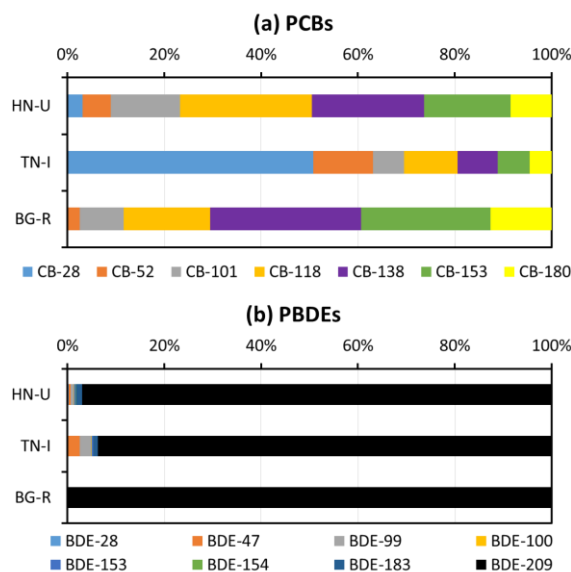
và có khả năng bay hơi cao hơn, nên chúng có xu hướng phân bố trong pha khí tốt hơn tích lũy trên pha hạt. Phổ tích lũy đặc biệt này của PCBs trong các mẫu TN-I khá tương đồng với các phát hiện tại khu vực công nghiệp ở North-Rhine Westphalia, Đức, cho thấy sự hiện diện của các nguồn phát thải gần và đang tiếp diễn [14,15]. Sự sản xuất và sử dụng PCBs đã bị cấm ở hầu hết các quốc gia phát triển từ những năm 1990 cùng với những kế hoạch thu hồi và tiêu hủy PCBs. Tuy nhiên sự quản lý các hóa chất độc hại này ở các nước đang phát triển như Việt Nam còn rất nhiều khó khăn. Nhằm hướng đến mục tiêu dừng sử dụng PCBs vào năm 2020 và tiêu hủy an toàn chúng vào năm 2028, việc thực hiện các nghiên cứu để đánh giá mức độ ô nhiễm và tìm ra nguồn phát thải tiềm năng của PCBs ở Việt Nam là rất cần thiết.

3.2. Hàm lượng và đặc trưng tích lũy của PBDEs

So với PCBs, cơ sở dữ liệu về PBDEs trong môi trường tại nước ta còn tương đối hạn chế. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát hiện được hàm lượng $\Sigma 8$ PBDEs trong mẫu bụi đường có giá trị trong khoảng 0,55 đến 52 (t.v. 11) ng/g, tương đương với mức hàm lượng tổng PCBs. Hàm lượng PBDEs trong mẫu bụi HN-U (24; 13–52 ng/g) cao hơn đáng kể so với TN-I (4,6; 2,7–9,0 ng/g) và BG-R (0,81; 0,56–3,2 ng/g) ($p < 0,05$; Hình 1). Qua đó, sự phát thải PBDEs có liên quan mật thiết đến mức độ đô thị hóa tại các khu vực nghiên cứu. Nồng độ PBDEs trong các mẫu bụi của chúng tôi nhìn chung thấp hơn so với giá trị đo được trong nền mẫu tương tự tại một số nước châu Á khác như Trung Quốc (112; 59,1–217 ng/g) [16] hay Pakistan (258; 1,02–1791 ng/g) [17].

Đặc trưng tích lũy của 8 PBDEs trong các mẫu bụi được trình bày trong Hình 2b. Do các chất PBDEs có số nguyên tử brom từ 3 đến 7 không phát hiện được trong các mẫu BG-R, BDE-209 chiếm tỉ lệ 100% trong các mẫu này. Tuy nhiên, ngay cả ở các mẫu HN-U và TN-I thì BDE-209 cũng chiếm tỉ lệ áp đảo so với các chất còn lại (84–99%, trung bình 96%). Tỉ lệ gần như tuyệt đối của BDE-209 cũng được phát hiện trong mẫu bụi đường tại các nước khác trên thế

giới [16,17]. Phổ tích lũy này cũng phù hợp với các phát hiện trong một nghiên cứu trước đây của chúng tôi về sự hiện diện của PBDEs trong một số nguồn phát thải của chúng như bộ phận nhựa của thiết bị điện tử hay vật liệu nội thất của phương tiện giao thông [18]. Các kết quả này góp phần khẳng định sự ứng dụng rộng rãi của hỗn hợp deca-BDE thương mại (với thành phần chính là BDE-209) trong sản phẩm tiêu dùng, vật liệu xây dựng và phương tiện giao thông [9,10,18].



Hình 2. Tỉ lệ % của các đồng loại PCBs (a) và PBDEs (b) trong mẫu bụi lấy trên mặt đường tại một số khu vực ở miền Bắc Việt Nam.

3.3. Ước đoán nguồn phát thải của PCBs và PBDEs

Dựa trên tập số liệu phân tích hàm lượng PCBs và PBDEs trong mẫu bụi trên mặt đường, một số phương pháp thống kê đã được áp dụng để đánh giá mối liên hệ giữa các hợp chất này và nguồn gốc của chúng. Cụ thể, các công cụ thống kê đã được sử dụng bao gồm: phân tích tương quan Pearson, phân tích thành phần chính (PCA) và phân tích tỉ lệ cấu tử đặc trưng. Do nồng độ của PCBs và PBDEs trong các mẫu so sánh tại khu vực nông thôn BG-R tương đối thấp với nhiều cấu tử không phát hiện được, các phép

phân tích thống kê chỉ được áp dụng cho mẫu lấy tại khu vực đô thị và khu công nghiệp. Các phần mềm được sử dụng bao gồm Minitab 16 (Minitab Inc.) và Excel 2010 (Microsoft Office). Độ tin cậy thống kê được đặt ở mức $p < 0,05$.

Kết quả phân tích PCA đã đưa ra một số nhóm chất như: (CB-101, -118, -138, -153; BDE-28); (BDE-99, -153, -154, -183, -209); và (CB-28, -52; BDE-47, -99). Hệ số tương quan Pearson cao ($R > 0,7$; $p < 0,05$) cũng được tìm thấy giữa các nhóm chất trên. Sự tương đồng giữa các PCBs hoặc PBDEs có số lượng nguyên tử halogen thế xấp xỉ nhau, ví dụ như CB-28/52, BDE-47/99 hay BDE-153/154 có thể giải thích được dựa trên sự tương tự về các tính chất hóa lý (như nhiệt độ bay hơi, áp suất hơi, hằng số định luật Henry và các hệ số cân bằng pha), cùng với sự tồn tại đồng thời của chúng trong các hỗn hợp PCBs hoặc PBDEs thương mại. Tuy nhiên, mối liên hệ giữa các PCBs với PBDEs cũng được phát hiện, góp phần phản ánh những nét tương đồng về tính chất hoặc phạm vi ứng dụng của các hợp chất này. PBDEs là một phụ gia trong nhiều vật liệu polyme để làm giảm khả năng bắt cháy của vật liệu, trước khi chúng được sử dụng để chế tạo nhiều sản phẩm công nghiệp và tiêu dùng khác [3,4]. Trong khi đó ứng dụng của PCBs là tương đối phong phú, từ các hệ thống kín (chất lỏng cách điện, chất truyền nhiệt, chất lỏng thủy lực) cho đến các ứng dụng mở như chất kết dính, chất bôi trơn, mực in và một lượng nhất định làm chất chống cháy [1,2]. Như vậy, việc đánh giá nguồn gốc của PCBs và PBDEs là một nhiệm vụ tương đối phức tạp và cần có những số liệu cụ thể về mức nồng độ và đặc trưng tích lũy của chúng trong nguồn phát thải.

Một số tỉ lệ cấu tử đặc trưng của PCBs và PBDEs trong mẫu bụi đã được tính toán và so sánh với các hỗn hợp PCBs và PBDEs thương mại [19,20]. Tỉ lệ của (CB-28 + 52) / (CB-101 + 118 + 138 + 153 + 180) trong các hỗn hợp PCBs thương mại như Aroclor 1016, 1242, 1248, 1254 và 1260 lần lượt là 330; 6,9; 2,0; 0,22 và 0,01. Tỉ lệ này trong mẫu bụi HN-U và TN-I có giá trị trung bình và khoảng lần lượt là 0,10 (0,062–0,16) và 1,1 (0,33–3,4). Một cách tương đối, có thể nhận thấy PCBs trong các mẫu HN-U có liên

quan chủ yếu đến hỗn hợp Aroclor 1254, trong khi PCBs của các mẫu TN-I có nguồn gốc từ các hỗn hợp Aroclor 1242, 1248 và 1254. Tỉ lệ CB-28/52 của các mẫu TN-I (2,3 đến 4,4) cũng khá gần với tỉ lệ này trong Aroclor 1242 (1,9). Tỉ lệ của CB-118/153 trong tất cả các mẫu HN-U và TN-I có giá trị trung bình là 1,5; phản ánh sự có mặt của Aroclor 1254 (tỉ lệ 1,9) và các hỗn hợp có mức độ clo hóa tương đương. Loại trừ 1 vị trí lấy mẫu tại TN-I có nồng độ BDE-99 thấp hơn giới hạn phát hiện, các mẫu HN-U và TN-I còn lại có tỉ lệ BDE-47/99 từ 0,64 đến 1,0 (trung bình 0,83), phù hợp với tỉ lệ này trong hỗn hợp penta-BDE thương mại như DE-71 (0,79) hay Bromkal 70-5DE (0,96). Tỉ lệ cao tuyệt đối của BDE-209 trong các mẫu bụi tương ứng với thành phần của các hỗn hợp deca-BDE thương mại như Saytex 102E (96,8%) hay Bromkal 82-0DE (91,6%). Các nghiên cứu chuyên sâu về PCBs và PBDEs với số lượng cấu tử lớn hơn từ các nguồn phát thải chủ định cũng như không chủ định, với những xem xét đặc biệt về các quá trình vận chuyển, chuyển hóa trong môi trường (ví dụ như sự phân hủy quang hóa của PBDEs) là rất cần thiết để có được những đánh giá toàn diện và chính xác hơn về nguồn gốc và phương thức tồn tại của các chất POPs điển hình này.

3.3. Rủi ro phơi nhiễm PCBs và PBDEs trong bụi

Liều lượng hấp thụ hàng ngày (ID, ng/kg/ngày) và hệ số độc hại (HI) của tổng PCBs (4 lần giá trị $\Sigma 7$ PCBs) và một số PBDEs điển hình được ước tính cho người lớn, trẻ em và người làm việc ngoài đường (ví dụ như cảnh sát giao thông, nhân viên vệ sinh đô thị, người bán hàng trên đường phố) dựa trên các công thức sau [21]:

$$ID = (C \times IR \times F) / BW$$

$$HI = ID / RfD$$

Trong đó: C là nồng độ chất ô nhiễm trong bụi (ng/g); IR là tốc độ hấp thụ bụi do nuốt phải, lần lượt là 0,05, 0,2 và 0,5 g/ngày đối với người lớn, trẻ em và người làm việc ngoài đường; F là phần thời gian sử dụng ngoài đường, đối với người lớn và trẻ em là 2/24 (ứng với thời gian di chuyển khi tham gia giao thông) và đối với người làm việc là 8/24; BW là trọng lượng cơ thể, có

giá trị trung bình 60 kg cho người lớn và 15 kg cho trẻ em. RfD là liều lượng tham chiếu được đề xuất bởi Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA), có giá trị cho tổng PCBs, BDE-47, BDE-99, BDE-153 và BDE-209 lần lượt là 20, 100, 100, 200 và 7000 ng/kg/ngày. Giá trị $ID < RfD$ tương ứng với $HI < 1$ sẽ phản ánh rủi ro liên quan đến sức khỏe ở mức chấp nhận được.

Dựa trên mức nồng độ đo được của chất ô nhiễm trong mẫu bụi và kịch bản phơi nhiễm đưa ra ở trên, người dân sống tại khu vực đô thị và khu công nghiệp có khả năng phơi nhiễm PCBs và PBDEs trong bụi đường cao hơn 1 đến 2 bậc lũy thừa so với người dân tại khu vực nông thôn. Trẻ em và đối tượng phơi nhiễm nghề nghiệp với bụi đường có nguy cơ tiếp nhận PCBs và PBDEs trong bụi cao hơn đáng kể so với mức trung bình của đại bộ phận dân cư. Tuy nhiên, hệ số độc hại cho tổng PCBs ($3,8 \times 10^{-7} - 5,6 \times 10^{-3}$); BDE-47 ($6,9 \times 10^{-9} - 5,3 \times 10^{-6}$); BDE-99 ($6,9 \times 10^{-9} - 7,8 \times 10^{-6}$); BDE-153 ($3,5 \times 10^{-9} - 2,1 \times 10^{-6}$); và BDE-209 ($5,6 \times 10^{-9} - 2,1 \times 10^{-5}$) đều nhỏ hơn rất nhiều so với giá trị ngưỡng $HI = 1$. Như vậy có thể sơ bộ kết luận rủi ro sức khỏe liên quan đến PCBs và một số chất PBDEs trong bụi đường là không đáng kể đối với người dân sống tại các khu vực nghiên cứu của chúng tôi.

4. Kết luận

Nghiên cứu này cung cấp số liệu khảo sát đồng thời hai nhóm chất POPs điển hình là PCBs và PBDEs trong mẫu bụi lắng trên mặt đường thu thập tại một số tỉnh, thành phố ở miền Bắc Việt Nam. Nồng độ của PCBs và PBDEs trong mẫu bụi tại khu vực đô thị và khu công nghiệp cao hơn đáng kể so với khu vực so sánh ở nông thôn, phản ánh tác động của quá trình đô thị hóa và công nghiệp hóa đến sự phát thải chất ô nhiễm hữu cơ vào môi trường. Đặc trưng tích lũy của 7 chất PCBs và 8 chất PBDEs đã được phân tích, cung cấp những thông tin khảo sát bước đầu về nguồn gốc của chúng trong mẫu bụi đường. Tại Hà Nội, sự có mặt của PCBs có khả năng là lượng tồn lưu từ các ứng dụng của thiết bị điện như tụ điện, máy biến thế có chứa dầu bị nhiễm PCBs (chủ yếu là hỗn hợp Aroclor 1254 và các

công thức tương đương); trong khi đó sự ứng dụng của các hỗn hợp PCBs nhẹ hơn như Aroclor 1242 và 1248 có thể được tìm thấy ở khu vực công nghiệp. Đối với PBDEs, BDE-209 là đồng loại quan trọng nhất, chứng tỏ sự áp dụng rộng rãi của hỗn hợp deca-BDE thương mại. Liều lượng hấp thụ hàng ngày của PCBs và một số PBDEs trong bụi được ước tính và có giá trị thấp hơn đáng kể so với liều lượng tham chiếu. Tuy nhiên, các nghiên cứu tổng thể hơn để đánh giá rủi ro liên quan đến phơi nhiễm chất hữu cơ cần phải tiếp tục được thực hiện, bao gồm nhiều nguồn phơi nhiễm khác nhau như không khí, bụi trong nhà và thực phẩm.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Erickson, R.G. Kaley II, Applications of polychlorinated biphenyls, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (2011) 135-151. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1>.
- [2] R. Weber, C. Herold, H. Hollert, J. Kamphues, L. Ungemach, M. Blepp, K. Ballschmiter, Life cycle of PCBs and contamination of the environment and of food products from animal origin, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 16325-16343. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1811-y>.
- [3] M. Alaei, P. Arias, A. Sjobin, A. Bergman, An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release, *Environ. Int.* 29 (2003) 683-689. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1).
- [4] J. Li, Y. Chen, W. Xiao, Polybrominated diphenyl ethers in articles: a review of its applications and legislation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 4312-4321. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4515-6>.
- [5] A. Schecter, P. Furst, W. Groebel, J.D. Constable, S. Kolesnikov, A. Beim, A. Boldonov, E. Trubitsun, B. Vlasov, H.D. Cau, L.C. Dai, H.T. Quynh, Levels of chlorinated dioxins, dibenzofurans and other chlorinated xenobiotics in food from the Soviet Union and the south of Vietnam, *Chemosphere* 20 (1990) 799-806. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90185-V](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90185-V).
- [6] K. Kannan, S. Tanabe, H.T. Quynh, N.D. Hue, R. Tatsukawa, Residue pattern and dietary intake of persistent organochlorine compounds in food stuffs from Vietnam. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22 (1992) 367-374. <https://doi.org/10.1007/BF00212555>.

- [7] V.D. Thao, M. Kawano, R. Tatsukawa, Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical Asian countries. *Environ. Pollut.* 81 (1993) 61-71. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(93\)90029-N](https://doi.org/10.1016/0269-7491(93)90029-N).
- [8] N.H. Minh, T.B. Minh, N. Kajiwara, T. Kunisue, H. Iwata, P.H. Viet, N.P.C. Tu, B.C. Tuyen, S. Tanabe, Contamination by polybrominated ethers and persistent organochlorines in catfish and feed from Mekong River Delta, Vietnam. *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (2006) 2700-2709. <https://doi.org/10.1897/05-600R.1>.
- [9] N.M. Tue, S. Takahashi, G. Suzuki, T. Isobe, P.H. Viet, Y. Kobara, N. Seike, G. Zhang, A. Sudaryanto, S. Tanabe, Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites, *Environ. Int.* 51 (2013) 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.11.006>.
- [10] S. Takahashi, N.M. Tue, C. Takayanagi, L.H. Tuyen, G. Suzuki, H. Matsukami, P.H. Viet, T. Kunisue, S. Tanabe, PCBs, PBDEs and dioxin-related compounds in floor dust from an informal end-of-life vehicle recycling site in northern Vietnam: contamination levels and implications for human exposure, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 19 (2017) 1333-1341. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0571-3>.
- [11] A. Eguchi, T. Isobe, K. Ramu, N.M. Tue, A. Sudaryanto, G. Devanathan, P.H. Viet, R.S. Tana, S. Takahashi, A. Subramanian, S. Tanabe, Soil contamination by brominated flame retardants in open waste dumping sites in Asian developing countries, *Chemosphere* 90 (2013) 2365- 2371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.027>.
- [12] P.M. Hoai, N.T. Ngoc, N.H. Minh, P.H. Viet, M. Berg, A.C. Alder, W. Giger, Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 913-920. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.09.018>.
- [13] M. Klees, E. Hiester, P. Bruckmann, T.C. Schmidt, Polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North-Rhine Westphalia, Germany, *Sci. Total Environ.* 511 (2015) 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.018>.
- [14] M. Klees, K. Hombrecher, D. Gladtko, Polychlorinated biphenyls in the surrounding of an e-waste recycling facility in North-Rhine Westphalia: levels in plants and dusts, spatial distribution, homologue pattern and source identification using the combination of plants and wind direction data, *Sci. Total Environ.* 603-604 (2017) 606-615. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.079>.
- [15] O. Froescheis, R. Looser, G.M. Cailliet, W.M. Jarman, K. Ballschmiter, The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwellingfish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California), *Chemosphere* 40 (2000) 651-660. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00461-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00461-0).
- [16] Z. Cao, L. Zhao, J. Kuang, Q. Chen, G. Zhu, K. Zhang, S. Wang, P. Wu, X. Zhang, X. Wang, S. Harrad, J. Sun, Vehicles as outdoor BFR sources: Evidence from an investigation of BFR occurrence in road dust, *Chemosphere* 179 (2017) 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.095>.
- [17] M.U. Khan, J. Li, G. Zhang, R.N. Malik, New insight into the levels, distribution and health risk diagnostic of indoor and outdoor dust-bound FRs in colder, rural and industrial zones of Pakistan, *Environ. Pollut.* 216 (2016) 662-674. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.030>.
- [18] H.Q. Anh, V.D. Nam, T.M. Tri, N.M. Ha, N.T. Ngoc, P.T.N. Mai, D.H. Anh, N.H. Minh, N.A. Tuan, T.B. Minh, Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: a comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure, *Environ. Geochem. Health* 39 (2017) 935-954. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9865-6>.
- [19] G.M. Frame, J.W. Cochran, S.S. Bowadt, Complete PCB congener distributions for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.* 19 (1996) 657-668. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240191202>.
- [20] M.J. La Guardia, R.C. Hale, E. Harvey, Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa- and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6247-6254. <https://doi.org/10.1021/es060630m>.
- [21] US EPA, Exposure Factors Handbook 2011 Edition (Final Report). <http://cfpub.epa.gov/ncea/risk>, 2011 (accessed 2 September 2018).