

Đánh giá mức độ tồn lưu Polyclo Biphenyl trong nước và trầm tích tại cửa Sông Hàn, Thành phố Đà Nẵng

Trịnh Thị Thắm¹, Lê Thị Trinh^{1,*}, Từ Bình Minh²,
Nguyễn Đức Huệ², Nguyễn Thị Thùy³

¹Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Hóa học Công nghiệp

Nhận ngày 10 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 27 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Nghiên cứu về các chất hữu cơ bền vững tồn dư trong môi trường tại các khu vực cửa sông, ven biển đã và đang được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học và quản lý môi trường. Polychlorinated bisphenyls (PCBs) là một trong những nhóm chất hữu cơ bền vững theo Công ước Stockholm và có tính độc hại cao đối với sức khỏe con người. Nghiên cứu này xác định hàm lượng PCBs trong mẫu nước và trầm tích tại 10 điểm lấy mẫu thuộc cửa sông Hàn, thành phố Đà Nẵng giữa mùa mưa và mùa khô. Trong mẫu nước, hàm lượng tổng PCBs trong mùa khô thấp hơn mùa mưa với dao động từ 0,223 - 1,688 $\mu\text{g/L}$. Đối với mẫu trầm tích mặt, hàm lượng tổng PCBs không có sự khác nhau rõ rệt và dao động trong khoảng cao từ 49,294 - 178,285 $\mu\text{g/kg}$ trọng lượng khô (DW).

Từ khoá: Polyclo Biphenyl, trầm tích, Sông Hàn - Đà Nẵng.

1. Đặt vấn đề

Polychlorinated bisphenyls (PCBs) là một trong các nhóm chất hoá học khó phân hủy trong môi trường, có khả năng tích lũy sinh học thông qua chuỗi thức ăn, và có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người như ngộ độc, ung thư và gây đột biến gen [1]. Nghiên cứu về sự tồn dư cũng như tích lũy các hợp chất này là cơ sở khoa học để đưa ra các giải pháp bảo vệ môi trường nước nói chung và môi trường biển nói riêng. Sông Hàn chảy qua địa phận thành phố Đà Nẵng, là nguồn tiếp nhận nhiều nguồn thải từ các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp và dân sinh của thành phố.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu hàm lượng PCBs có mặt trong môi trường nước, trầm tích cửa sông Hàn, thành phố Đà Nẵng trong thời gian từ năm 2013 - 2014. Kết quả xác định hàm lượng PCBs tại khu vực nghiên cứu sẽ góp phần đánh giá mức độ tích tụ, sự vận chuyển PCBs khu vực sông Hàn và khu vực ven biển miền Trung.

2. Thực nghiệm

2.1. Lấy mẫu

Mẫu nước được lấy trong phạm vi khoảng 3km từ cầu Sông Hàn đến bên ngoài cầu Thuận Phước, Mẫu trầm tích được lấy cùng vị trí mẫu nước.

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-989203581
Email: lntrinh05@yahoo.com

Mẫu được lấy 4 đợt từ tháng 9/2013 - 11/2014, 2 đợt vào mùa mưa và 2 đợt vào mùa khô.

Mẫu nước được lấy bằng thiết bị lấy mẫu nước ngang ở tầng mặt, độ sâu 0,5 - 1,0 m, chuyển ngay vào bình thủy tinh tối màu, dung tích 5 lít, bảo quản và vận chuyển về phòng thí nghiệm theo TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667 -

3:2003). Các mẫu nước được ký hiệu là NSH và số thứ tự từ 2 đến 11.

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 TCVN 6663-15:2004 (ISO 5667-15:1999). Các mẫu trầm tích được ký hiệu mẫu là TTSH và số thứ tự từ 2 đến 11. Các vị trí lấy mẫu được thể hiện trong bản đồ hình 1.



Hình 1. Bản đồ vị trí lấy mẫu.

2.2. Xử lý mẫu

PCBs trong mẫu nước được tách chiết bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng, thể tích mẫu nước là 1 lít, dung môi chiết là n-Hexan. Toàn bộ dịch chiết được thu vào bình cầu qua phễu lọc chứa muối Na_2SO_4 nhằm loại bỏ hoàn toàn nước trong pha hữu cơ. Dịch chiết được cô về 5 ml bằng thiết bị quay cất 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 1ml bằng cách sử dụng dòng khí Nitơ. Mẫu phân tích được định lượng trên thiết bị sắc ký khí GC/ECD của hãng Varian [2].

PCBs trong mẫu trầm tích được chiết bằng kỹ thuật chiết siêu âm và chiết lỏng - rắn sử dụng hỗn hợp dung môi n-hexan/axeton. Cô quay chân không dịch chiết đến khoảng 5ml,

làm sạch dịch chiết bằng cột chiết pha rắn Florisil, loại lưu huỳnh bằng đồng hoạt hóa. 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 PCBs 28, PCB 52, PCB 101, PCB114, PCB 138, PCB 153, PCB 180).

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] và trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn hệ số này là 5 [5].

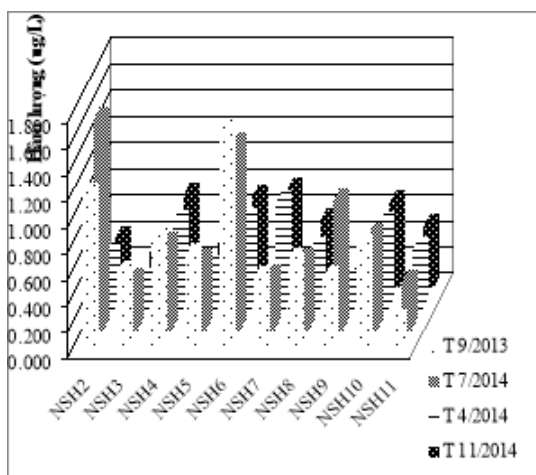
3. Kết quả và thảo luận

3.1. PCBs trong môi trường nước

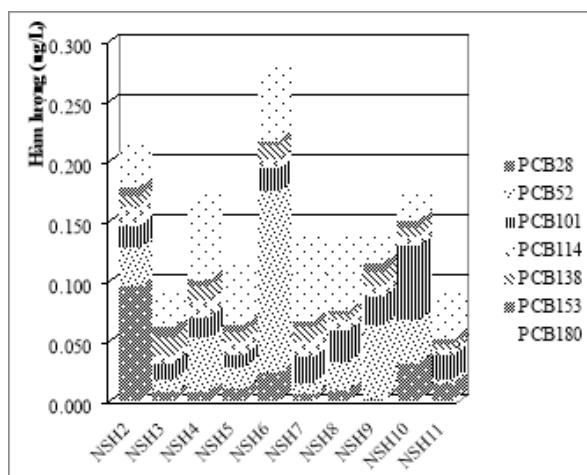
Kết quả xác định hàm lượng tổng PCBs trong môi trường nước của các đợt lấy mẫu (4 đợt gồm 2 đợt vào mùa mưa và 2 đợt vào mùa khô) được thể hiện ở bảng 1 và biểu diễn ở hình 2, trong đó hình 2a biểu diễn tổng hàm lượng PCBs trung bình tại các vị trí lấy mẫu và hình 2b biểu diễn hàm lượng trung bình của các PCBs tại vị trí nghiên cứu.

Bảng 1. Hàm lượng tổng PCBs trong mẫu nước ($\mu\text{g/l}$)

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng tổng PCBs ($\mu\text{g/l}$)			
		Mùa mưa		Mùa khô	
		Tháng 9/2013	Tháng 7/2014	Tháng 4/2014	Tháng 11/2014
1	NSH2	1,198	1,620	0,410	0,375
2	NSH3	0,598	0,377	0,225	0,270
3	NSH4	0,890	0,655	0,660	0,710
4	NSH5	0,740	0,530	0,315	0,340
5	NSH6	1,688	1,415	0,673	0,690
6	NSH7	0,565	0,405	0,810	0,740
7	NSH8	0,702	0,535	0,460	0,515
8	NSH9	0,555	0,995	0,205	0,145
9	NSH10	0,805	0,722	0,645	0,645
10	NSH11	0,223	0,375	0,460	0,465



Hình 2a. Đồ thị hàm lượng tổng PCBs trong mẫu nước.



Hình 2b. Đồ thị hàm lượng các PCB trong mẫu nước.

Kết quả phân tích cho thấy, phát hiện được hầu hết các PCB trong các mẫu nước lấy vào mùa mưa cũng như mùa khô, các PCBs có hàm lượng cao là PCB52, PCB28 và PCB180. PCB được phát hiện có hàm lượng thấp nhất là PCB153 (0,03µg/l trong mẫu NSH2) và cao nhất là PCB52 (trong mẫu NSH6).

Hàm lượng tổng PCBs trong hầu hết các mẫu được lấy vào mùa mưa cao hơn các mẫu lấy vào mùa khô. Hàm lượng tổng PCBs trong nước vào mùa mưa dao động từ 0,233 - 1,688 µg/l ; trong khi giá trị này vào mùa khô là 0,225 - 0,810 µg/l. Nguyên nhân có thể do sự xáo trộn dòng nước cũng như các chất ô nhiễm từ thượng nguồn đổ ra cửa biển. Tại một số mẫu lấy ở điểm gần neo đậu các con tàu đánh cá nhỏ

của ngư dân (NSH6 và NSH2), hàm lượng tổng PCBs xác định được khá cao.

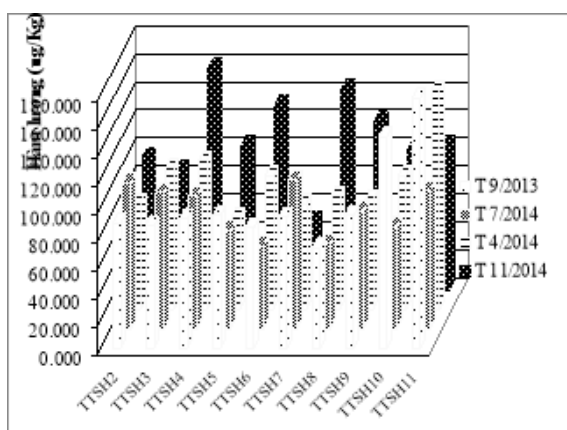
Như vậy, bước đầu có thể đánh giá, các hoạt động dân sinh và đặc biệt là các hoạt động vận tải sông, biển là các nguồn có nguy cơ gây ô nhiễm PCBs trong nước sông Hàn.

3.2. PCBs trong môi trường trầm tích mặt

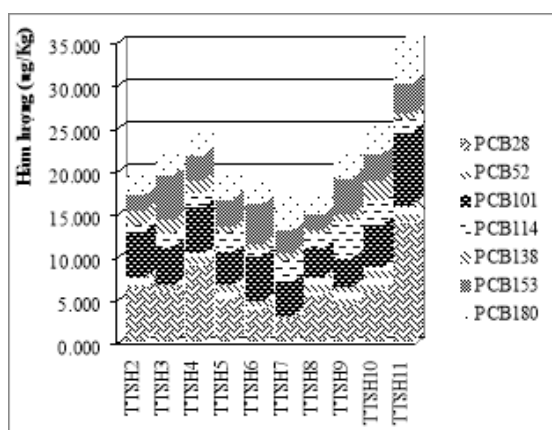
Kết quả xác định tổng hàm lượng PCBs ở các đợt lấy mẫu theo mùa trong trầm tích được thể hiện ở bảng 2 và biểu diễn ở đồ thị hình 3, trong đó hình 3a biểu diễn tổng hàm lượng PCBs trung bình trong trầm tích các vị trí lấy mẫu và hình 3b biểu diễn hàm lượng trung bình của các PCBs tại vị trí nghiên cứu.

Bảng 2. Hàm lượng tổng PCBs trong mẫu trầm tích (µg/kg t.l khô)

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng tổng PCBs (µg/kg)			
		Mùa mưa		Mùa khô	
		Tháng 9/2013	Tháng 7/2014	Tháng 4/2014	Tháng 11/2014
1	TTSH2	89,070	103,962	76,280	94,195
2	TTSH3	87,340	97,061	101,320	85,286
3	TTSH4	92,140	94,693	105,997	158,384
4	TTSH5	94,435	70,085	66,245	103,295
5	TTSH6	86,200	59,015	95,480	132,194
6	TTSH7	93,575	106,347	75,515	49,294
7	TTSH8	71,255	60,932	81,300	143,383
8	TTSH9	94,595	84,254	78,292	120,586
9	TTSH10	150,511	72,604	95,300	100,586
10	TTSH11	178,285	98,438	156,680	103,198



Hình 3a. Đồ thị hàm lượng tổng PCBs trong mẫu trầm tích.



Hình 3b. Đồ thị hàm lượng các PCB trong mẫu trầm tích.

Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng tổng PCBs trong trầm tích mặt khu vực cửa sông Hàn dao động trong khoảng từ 49,294 – 178,285 $\mu\text{g}/\text{kg}$ t.1 khô và không có sự chênh lệch rõ ràng giữa mùa mưa và mùa khô. So sánh kết quả hàm lượng tổng PCBs trong các mẫu thấy rằng không có sự khác nhau nhiều giữa các điểm lấy mẫu.

Trong hầu hết các mẫu, hàm lượng các PCB28, PCB 101 và PCB153 được phát hiện cao hơn so với các PCBs khác, đây là những đồng loại thường được sử dụng nhiều trong thương mại.

Trong cả 4 đợt lấy mẫu trong giai đoạn từ năm 2013 - 2014, hàm lượng tổng PCBs tại khu vực nghiên cứu chưa vượt giới hạn cho phép quy định tại QCVN 43:2012/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích. Tuy nhiên, có một vài mẫu gần các khu vực neo đậu của tàu, thuyền và bãi bồi có tổng hàm lượng PCBs cao, gần bằng giới hạn quy định trong QCVN như TTSH11 (178,285 $\mu\text{g}/\text{kg}$), TTSH8 (132,194 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xác định được sự có mặt các PCBs thường có trong các sản phẩm thương mại trong mẫu nước và trầm tích tại khu vực cửa sông Hàn, thành phố Đà Nẵng. Đối với mẫu nước mặt, hiện nay chưa có quy định về giới hạn sự có mặt và hàm lượng PCBs, còn trong mẫu trầm tích, hàm lượng tổng PCBs chưa cao hơn giới hạn cho phép quy định trong QCVN 43:2012/BTNMT. Tuy nhiên, sự có mặt của PCB trong tất cả các mẫu nước và hàm lượng tổng PCBs trong một số mẫu trầm tích khá cao, gần với giới hạn quy định của QCVN cho thấy đã có 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 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,

Thanh Hóa [6] [7] [8] và kết quả khảo sát cùng với nghiên cứu này của các tác giả tại cửa Đại, thành phố Hội An, tỉnh Quảng Nam [9]. Do đó, cần phải tiếp tục nghiên cứu về vấn đề này để có căn cứ khoa học bảo vệ môi trường sông Hàn nói riêng và môi trường biển nói chung.

Tài liệu tham khảo

- [1] Hoàng Văn Bính, Độc chất học công nghiệp và dự phòng nhiễm độc, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2007.
- [2] Báo cáo chuyên đề, 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, 2013.
- [3] Báo cáo chuyên đề, 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, 2013.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Appendix a to part 136 - Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater - Method 608-organochlorine pesticides and PCBs, 2005.
- [5] Dương Hồng Anh, 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 12/2011, Dự án quản lý PCB tại Việt Nam.
- [6] Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thạnh, Trần Văn Quy, Đỗ Quang Huy, 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, (2011) 77.
- [7] Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thạnh, Trần Văn Quy, Đánh giá khả năng tích tụ PCBs trong vùng biển ven bờ Hải Phòng, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 16, 4 (2011) 27.
- [8] <http://pops.org.vn/> - Dự án quản lý PCB tại Việt Nam
- [9] Trịnh Thị Thẩm, Lê Thị Trinh, Từ Bình Minh, 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, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 20 (2015) 128.

Occurrence of Polychlorinated Biphenyls in Water and Sediment Collected from Han River Estuary, Da Nang City

Trinh Thị Tham¹, Le Thi Trinh¹, Tu Binh Minh²,
Nguyen Duc Hue², Nguyen Thi Thuy³

¹*Hanoi University of Natural Resources and Environment*

²*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

³*Vietnam Institute of Industrial Chemistry*

Abstract: Polychlorinated bisphenyls (PCBs) are a group of persistent organic substances under the Stockholm Convention and highly toxic for human health. This study investigates PCB levels in water and sediment samples at 10 sampling sites from Han River estuary, Danang city, middle of Vietnam in rainy and dry season. In water samples, concentrations of total PCBs in the dry season were lower than those in the wet season with range from 0,223 - 1,688 g/L. For surface sediment samples, concentrations of total PCBs do not significantly differ and ranged from 49,294 - 178,285 µg/kg dry weight (DW).

Keywords: Polychlorinated biphenyl, sediment, Han River estuary.