



Original Article

Contamination Status and Emission Sources of Polychlorinated Biphenyls in Settled Dust from End-of-life Vehicle Processing and Urban Areas, Northern Vietnam

Hoang Quoc Anh^{1,2}, Shin Takahashi², Tu Binh Minh¹, Tran Manh Tri^{1,*}

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

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

Received 15 May 2020

Revised 02 August 2020; Accepted 11 August 2020

Abstract: Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) including 43 congeners of 10 homologs were determined in settled dust samples collected from urban houses and end-of-life vehicle (ELV) processing workshops in northern Vietnam. Concentrations of total 43 PCBs (Σ PCBs), 7 indicator PCBs (IN-PCBs), and 12 dioxin-like PCBs (DL-PCBs) in the ELV workshop dusts were significantly higher than those measured in the urban house dusts, suggesting ELV processing activities as potential sources of PCBs. However, concentrations of PCB-11 (3,3'-dichlorobiphenyl) in the urban house dusts (mean 4.5; range 1.2–8.7 ng/g) were markedly higher than levels found in the ELV workshop dusts (1.6; 0.46–5.4 ng/g). PCB-11 is a novel congener because it is only a trace component of technical PCB mixtures but identified as a major impurity of many organic pigments, especially diarylide yellow pigments. PCB patterns of the ELV workshop dusts were dominated by penta- and hexa-PCBs with major congeners as PCB-118, -138, -153, -110, and -101, which were also principal components of technical formulations such as Aroclor 1254, Kanechlor 500, and Sovol. Meanwhile, PCB-11 served as the most predominant congener detected in the urban house dusts, implying current emissions from paints and pigmented products; however, this point should be confirmed by further studies on the occurrence of PCBs in Vietnamese commercial products. Apart from PCB-11, the urban house dusts also contained elevated proportions of penta- and hexa-PCBs, suggesting residues from electrical equipment application in the past. Our results indicate that even though PCBs are legacy and banned chemicals, their presence has been observed in indoor environments due to their persistent nature and novel emission sources. Further studies on the occurrence and emission behavior of these pollutants should be conducted, including not only congeners in technical mixtures but also unintentionally produced compounds.

Keywords: PCBs, PCB-11, settled dust, end-of-life vehicle, urban area, Vietnam.

* Corresponding author.

Email address: manhtri0908@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5077>

Đánh giá tình trạng ô nhiễm và nguồn phát thải của các polyclo biphenyl trong mẫu bụi lắng tại khu vực tháo dỡ phương tiện giao thông hết hạn sử dụng và khu vực đô thị ở miền Bắc Việt Nam

Hoàng Quốc Anh^{1,2}, Shin Takahashi², Từ Bình Minh¹, Trần Mạnh Trí^{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

Nhận ngày 12 tháng 5 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 02 tháng 8 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 11 tháng 8 năm 2020

Tóm tắt: Nồng độ của polyclo biphenyl (PCBs) bao gồm 43 cấu tử của 10 nhóm đồng phân được xác định trong các mẫu bụi lắng thu thập từ nhà ở tại khu vực đô thị và các xưởng tháo dỡ phương tiện giao thông hết hạn sử dụng (ELV) tại miền Bắc Việt Nam. Nồng độ tổng 43 PCBs (Σ PCBs), 7 chất PCBs chỉ thị (IN-PCBs) và 12 chất PCBs tương tự dioxin (DL-PCBs) trong mẫu bụi tại các xưởng ELV cao hơn đáng kể so với nồng độ đo được trong các mẫu bụi tại khu vực đô thị, phản ánh hoạt động tháo dỡ ELV là một nguồn phát thải PCBs. Tuy nhiên, nồng độ của PCB-11 (3,3'-diclobiphenyl) trong mẫu bụi tại khu vực đô thị (trung bình 4,5; khoảng 1,2–8,7 ng/g) lại cao hơn so với các giá trị ghi nhận được ở khu vực ELV (1,6; 0,46–5,4 ng/g). PCB-11 là một cấu tử đặc biệt vì nó chỉ tồn tại trong hỗn hợp PCB thương mại ở mức nồng độ vết hoặc thậm chí là không phát hiện được, nhưng lại được tìm thấy với mức nồng độ đáng kể trong nhiều sắc tố hữu cơ, đặc biệt là các sắc tố vàng nhóm diarylide. Trong các mẫu bụi tại khu vực ELV, penta- và hexa-PCBs chiếm tỉ lệ cao nhất với các cấu tử quan trọng nhất là PCB-118, -138, -153, -110 và -101, đây cũng là các thành phần chính trong một số hỗn hợp PCBs thương mại như Aroclor 1254, Kanechlor 500 hay Sovol. Trong khi đó, PCB-11 là cấu tử có tỉ lệ cao nhất trong các mẫu bụi tại khu vực đô thị, có khả năng liên quan đến sự phát thải từ sơn và các sản phẩm có chứa sắc tố; tuy nhiên nhận định này cần được kiểm chứng bởi các nghiên cứu tiếp theo về PCBs trong sản phẩm tiêu dùng tại Việt Nam. Ngoài PCB-11 thì mẫu bụi tại khu vực đô thị cũng chứa một lượng đáng kể penta- và hexa-PCBs, có thể liên quan đến các ứng dụng của thiết bị điện có chứa PCBs trong quá khứ. Các kết quả của nghiên cứu này cho thấy, mặc dù PCBs đã bị cấm từ nhiều năm nay, sự tồn tại của chúng trong môi trường vẫn được ghi nhận do bản chất bền vững của chúng cũng như những nguồn phát thải đang tiếp diễn. Các nghiên cứu tiếp theo về sự tồn tại và phương thức phát tán của PCBs là rất cần thiết và nên bao gồm không chỉ các cấu tử chính của hỗn hợp PCBs thương mại mà còn cả các cấu tử được hình thành không chủ định.

Từ khóa: PCBs, PCB-11, bụi, phương tiện giao thông hết hạn sử dụng, khu vực đô thị, Việt Nam.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: manhtri0908@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5077>

1. Mở đầu

Polyclo biphenyl (PCBs) là nhóm các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) điển hình với các tính chất cơ bản như bền vững trong môi trường, có khả năng phát tán xa, có khả năng tích lũy sinh học và có độc tính cao. PCBs được sản xuất rộng rãi tại nhiều nước phát triển trên thế giới trong những năm 1930 đến 1990 với tổng trữ lượng lên đến 1,3 triệu tấn [1]. Mặc dù ứng dụng chính của PCBs là làm chất lỏng cách điện trong tụ điện và máy biến thế, và chất lỏng truyền nhiệt trong các hệ thống máy công nghiệp, tức là những ứng dụng “đóng”, nhưng sự có mặt của các hợp chất này trong sinh vật hoang dã và thậm chí là sự phơi nhiễm trên cơ thể người lại được phát hiện và trở thành mối quan tâm lớn của các nhà khoa học môi trường và độc học từ những năm cuối thập niên 1960 [2,3]. Năm 2001, Công ước Stockholm về các chất POPs đã liệt kê PCBs vào Phụ lục A (các chất cần loại bỏ) và Phụ lục C (các chất hình thành không chủ định).

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra sự tồn tại của PCBs trong nhiều đối tượng môi trường tại Việt Nam như đất, trầm tích, không khí, bụi trong nhà, bụi trên mặt đường và thậm chí là trong cơ thể người [4-9]. PCBs không được sản xuất tại Việt Nam và sự có mặt của các hợp chất này trong môi trường ở nước ta có liên quan chủ yếu đến các thiết bị điện và máy móc công nghiệp có chứa dầu nhiễm PCBs được nhập khẩu và triển khai trong quá khứ. Nhìn chung, nồng độ PCBs trong các đối tượng môi trường tại Việt Nam đều ở mức thấp so với các quốc gia khác trên thế giới. Tuy nhiên, các khảo sát trước đây của chúng tôi đã phát hiện được một số nguồn phát thải đáng chú ý của PCBs có liên quan đến hoạt động tái chế rác thải tự phát ở một số địa phương ở miền Bắc, ví dụ rác thải điện tử hay phương tiện giao thông hết hạn sử dụng (ELV) [5-7,9,10]. Bên cạnh đó, sự có mặt của PCB-11, cấu tử đại diện cho sự hình thành không chủ định của PCBs trong quá trình sản xuất sắc tố, cũng đã được phát hiện trong mẫu đất, trầm tích, bụi trên mặt đường và không khí tại Việt Nam với tỉ lệ đáng kể, phản ánh những nguồn phát thải mới của PCBs [4,8,9].

Trong nghiên cứu này, các mẫu bụi lắng trong nhà và trong khu vực làm việc của các xưởng tháo dỡ ELV được thu thập để xác định hàm lượng của 43 cấu tử PCBs của 10 nhóm đồng phân, bao gồm cả các chất PCBs chỉ thị, PCBs tương tự dioxin và cấu tử đặc biệt PCB-11 đại diện cho nguồn phát thải đang tiếp diễn từ sắc tố hữu cơ. Mức nồng độ và đặc trưng tích lũy của PCBs trong mẫu bụi được phân tích nhằm cung cấp những thông tin cập nhật về sự tồn tại và nguồn phát thải của các chất ô nhiễm điển hình này tại Việt Nam.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thông tin về mẫu phân tích

Khu vực nghiên cứu bao gồm một số xưởng tháo dỡ ELV tại thôn Thuyền, xã Dĩnh Trì, thành phố Bắc Giang, tỉnh Bắc Giang và một số nhà dân tại Hà Nội. Các xưởng ELV thuộc khu vực nông thôn với khoảng 300 hộ gia đình, trong đó khoảng 40 hộ có hoạt động tháo dỡ ELV và số còn lại vẫn duy trì hoạt động sản xuất nông nghiệp. Tại đây, phương tiện giao thông (chủ yếu là ô tô) được thu thập từ nhiều tỉnh thành trong cả nước, sau đó sẽ được tháo dỡ thủ công bằng các dụng cụ thô sơ như ngọn lửa đèn khí, kéo cắt kim loại, búa tạ, v.v. Sau khi tháo dỡ, các bộ phận được phân loại để bán lại cho các đầu môi thu mua hoặc tái chế. Các bộ phận và vật liệu không có giá trị như nhựa thải, đệm mút, kính, v.v. bị thải bỏ hoặc thậm chí bị đốt ngay trong một góc của xưởng. Các xưởng được thiết kế thô sơ với cấu trúc chủ yếu là khung thép và lợp tôn, và thường không có sự ngăn cách với khu vực sinh hoạt của chủ cơ sở. Trong khi đó, mẫu bụi tại khu vực đô thị được lấy tại các nhà dân thuộc một số quận nội thành. Nhìn chung, khu vực đô thị có mức độ đô thị hóa, hiện đại hóa cao hơn rõ rệt so với khu vực ELV.

Các mẫu bụi được quét bằng phương pháp thủ công bằng chổi làm bằng sợi tự nhiên và xẻng hót bằng giấy. Các bộ dụng cụ lấy mẫu được thay mới tại các điểm khảo sát để tránh sự nhiễm chéo giữa các mẫu. Tại mỗi điểm khảo sát, mẫu bụi được thu thập trên sàn nhà, khung

cửa sổ, bề mặt của đồ nội thất, v.v. và trộn đều để tạo thành một mẫu đại diện. Mẫu bụi được chuyển vào túi chống tĩnh điện chuyên dụng và chuyển về phòng thí nghiệm ngay trong ngày thu thập. Tại phòng thí nghiệm, mẫu bụi được rây qua sàng có kích thước 100 μm , bảo quản trong lọ thủy tinh và giữ ở nhiệt độ $-20\text{ }^\circ\text{C}$ đến khi phân tích. Tổng cộng 10 mẫu đại diện đã được thu thập tại khu vực ELV (kí hiệu E-1 đến E-5) và khu vực đô thị (U-1 đến U-5) trong thời gian từ tháng 8 đến tháng 9 năm 2017. Điểm mới và khác biệt của nghiên cứu này so với nghiên cứu trước đây của chúng tôi [7] bao gồm: (1) thời điểm lấy mẫu; (2) việc báo cáo nồng độ của PCB-11; (3) bổ sung các mẫu so sánh tại khu vực đô thị ở Hà Nội.

2.2. Phương pháp xử lý mẫu

Khoảng 1 g mẫu bụi được chiết bằng kỹ thuật chiết siêu âm tập trung với đầu dò phát siêu âm VCX 130 (Sonic & Materials, Inc.). Sau khi thêm chất chuẩn đồng hành đánh dấu đồng vị bền $^{13}\text{C}_{12}$ (1 ng mỗi chất $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-1, -3, -8, -15, -28, -52, -70, -77, -81, -101, -105, -114, -118, -123, -126, -138, -153, -156, -157, -167, -169, -170, -180, -189, -208, -209), mẫu bụi được chiết lần lượt với 10 mL axeton và 10 mL axeton/hexan (1:1) với thời gian mỗi lần chiết là 10 phút. Dịch chiết sau đó được gộp lại, cô đặc và chuyển hoàn toàn vào hexan. Dịch chiết mẫu trong hexan được xử lý với axit sunfuric 98% và đưa qua cột làm sạch chứa 3 g silica gel hoạt hóa ($130\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 h). PCBs được rửa giải bằng 80 mL diclometan/hexan (5:95). Dịch rửa giải được cô đặc, thêm chất nội chuẩn ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-9, -37, -79, -111, -162, -194, -206) rồi chuyển hoàn toàn vào 100 μL decan trước khi phân tích trên hệ thống sắc ký khí ghép nối khối phổ kế phân giải cao (HRGC–HRMS). Các chất chuẩn PCBs được cung cấp bởi Wellington Laboratories. Các hóa chất và dung môi đều ở mức độ tinh khiết cho phân tích PCBs và được cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

2.3. Phương pháp phân tích PCBs

PCBs được phân tích bằng phương pháp HRGC–HRMS trên hệ thống GC 6890N (Agilent Technologies) và JMS-800D (JEOL)

với cột tách HT8-PCB (60 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm ; Kanto Chemical). Khí mang là heli với tốc độ dòng không đổi 1 mL/phút. Nhiệt độ của cổng bơm mẫu là $280\text{ }^\circ\text{C}$. Thể tích mẫu 1 μL được đưa vào hệ thống ở chế độ không chia dòng. Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: $120\text{ }^\circ\text{C}$, tăng đến $180\text{ }^\circ\text{C}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$), đến $260\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$) và đến $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ 4 phút). Khối phổ kế được vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron (EI) với độ phân giải ≥ 10.000 . Năng lượng ion hóa và thế gia tốc lần lượt là 38 eV và 10 kV. Nhiệt độ bộ phận ghép nối (interface) và nguồn ion là $280\text{ }^\circ\text{C}$. Dữ liệu phổ được thu thập ở chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM) và sắc đồ được xử lý bằng phần mềm chuyên dụng JEOL DioK V4.02. PCBs được định lượng bằng phương pháp nội chuẩn và pha loãng đồng vị. Trong nghiên cứu này, 43 cấu tử PCBs thuộc 10 nhóm đồng phân với số lượng nguyên tử clo trong phân tử từ 1 đến 10 được định lượng, bao gồm: mono- (PCB-1, -2, -3), di- (-8, -11, -15), tri- (-28, -31, -33, -37), tetra- (-52, -66, -70, -74, -77, -81), penta- (-99, -101, -105, -110, -114, -118, -123, -126), hexa- (-138, -149, -153, -156, -157, -167, -169), hepta- (-170, -180, -183, -187, -189), octa- (-194, -196, -199), nona- (-206, -207, -208) và deca-PCB (-209). Danh sách này bao gồm 7 chất PCBs chỉ thị (IN-PCBs: -28, -52, -101, -118, -138, -153, -180), 12 chất PCBs tương tự dioxin (DL-PCBs: -77, -81, -126, -169, -105, -114, -118, -123, -156, -157, -167, -189) và PCB-11, một cấu tử đặc biệt nhưng còn ít được quan tâm nghiên cứu tại Việt Nam.

2.4. QA/QC

Phương pháp chiết tách và làm sạch dịch chiết chứa PCBs được khảo sát và xác nhận giá trị sử dụng tại Trung tâm Công nghệ Tiên tiến cho Môi trường (CATE), Đại học Ehime, Nhật Bản. Độ chính xác và độ lặp lại của quy trình phân tích được xác nhận thông qua việc phân tích lặp lại ($n = 3$) của mẫu trắng thêm chuẩn PCBs (1 ng của tất cả các cấu tử nghiên cứu) và mẫu chuẩn SRM (Standard Reference Material[®] 2585 Organic Contaminants in House Dust; National Institute of Standard and Technology, USA). Tỷ lệ của giá trị đo được và giá trị thêm chuẩn/giá trị được chứng nhận nằm trong khoảng 70% đến

105%. Độ lặp lại của phương pháp phân tích đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối của thí nghiệm lặp đối với mẫu thêm chuẩn và mẫu SRM ($RSD < 15\%$ cho các cấu tử). Độ thu hồi của các chất đồng hành thêm chuẩn vào mẫu thực tế nằm trong khoảng 65% đến 110%. Các mẫu trắng được phân tích đồng thời cùng mẫu thực trong mỗi mẻ mẫu. Trong mẫu trắng chỉ phát hiện được lượng vết của một số cấu tử: PCB-8 (8.0 ± 3.0 pg), PCB-11 (20 ± 5.0 pg) và PCB-52 (10 ± 3.0 pg). Nồng độ của PCBs trong mẫu thực được hiệu chỉnh với nồng độ trung bình trong các mẫu trắng. Giới hạn phát hiện của các PCBs trong mẫu bụi nằm trong khoảng từ 0.020 đến 0.060 ng/g.

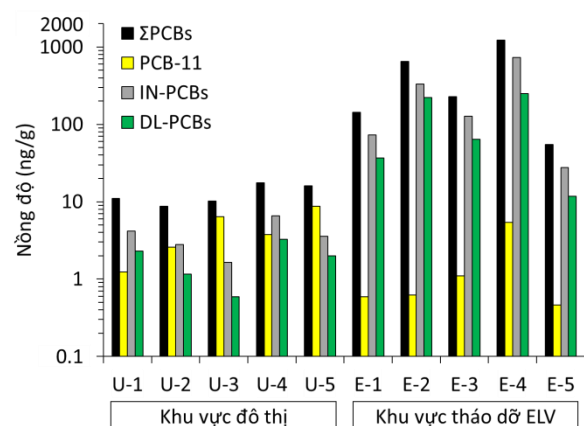
3. Kết quả nghiên cứu và bàn luận

3.1. Nồng độ tổng PCBs trong mẫu bụi

PCBs được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi của nghiên cứu này, phản ánh mức độ phổ biến của các hợp chất này trong môi trường mặc dù sự sử dụng của chúng đã bị cấm tại hầu hết các quốc gia, trong đó có Việt Nam, từ nhiều thập niên qua. Nồng độ tổng của 43 PCBs (Σ PCBs) và các nhóm cấu tử đặc biệt trong mẫu bụi được trình bày trong Hình 1. Nồng độ Σ PCBs trong các mẫu bụi ở khu vực ELV (trung bình 460; khoảng 55 – 1200 ng/g) cao hơn đáng kể so với giá trị đo được trong các mẫu ở khu vực đô thị (13; 8,8–17 ng/g) (Mann-Whitney U test; $p < 0,05$). Nồng độ của các chất IN-PCBs (260; 28 – 730 ng/g) và DL-PCBs (120; 12 – 250 ng/g) trong các mẫu bụi ở khu vực ELV cũng cao hơn hẳn so với khu vực đô thị (IN-PCBs: 3,7; 1,7 – 6,5 ng/g và DL-PCBs: 1,9; 0,59–2,3 ng/g). Như vậy, bước đầu có thể nhận định rằng hoạt động tháo dỡ ELV là một nguồn phát thải tiềm năng đối với PCBs, đặc biệt là các cấu tử có liên quan đến hỗn hợp PCBs thương mại (IN-PCBs) và các cấu tử được hình thành không chủ định trong các quá trình nhiệt độ cao và thiêu đốt (DL-PCBs). Các bàn luận cụ thể hơn về nguồn phát thải PCBs sẽ được đưa ra ở mục 3.4.

Các nghiên cứu về sự tồn tại của PCBs trong mẫu bụi tại Việt Nam còn rất hạn chế. Hàm

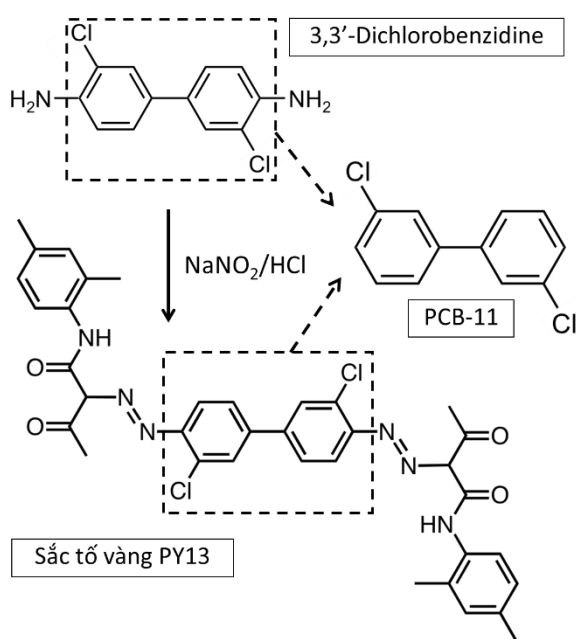
lượng PCBs đo được trong mẫu bụi tại khu vực ELV của nghiên cứu này (thời điểm lấy mẫu 2017) nhìn chung nằm trong khoảng giá trị được công bố trước đó năm 2013 (trung vị 190; khoảng 80 – 2200 ng/g), cho thấy tình trạng ô nhiễm PCBs trong mẫu bụi tại khu vực này không có nhiều thay đổi trong khoảng thời gian nói trên [7]. Trước đó, vào năm 2008, một số mẫu bụi trong nhà tại khu vực đô thị, ngoại ô và một số khu vực tái chế rác thải điện tử (e-waste) đã được thu thập để phân tích hàm lượng PCBs [6]. Theo đó, hàm lượng PCBs trong mẫu bụi tại khu vực tái chế e-waste (khoảng 4.8 – 320 ng/g) tuy lớn hơn so với khu vực đô thị (5.6 – 85 ng/g) và ngoại ô (3.6 – 20 ng/g), nhưng sự sai khác không có ý nghĩa thống kê [6]. Hàm lượng PCBs trong mẫu bụi trong nhà tại khu vực đô thị ở Hà Nội đo được trong nghiên cứu của chúng tôi tương đương với kết quả của Tue và cs. (2013) trên các mẫu thu thập năm 2008 [6]. Mẫu bụi trên mặt đường tại Hà Nội có chứa PCBs trong khoảng nồng độ từ 6.6 đến 32 ng/g [8], tương đương với nồng độ PCBs của mẫu bụi trong nhà. Qua đó cho thấy tại khu vực đô thị, sự ô nhiễm PCBs trong bụi có liên quan đến các nguồn phát thải bên ngoài cũng như trong nhà. Nồng độ tương đối cao của PCBs đo được trong mẫu bụi tại khu vực ELV, so với các mẫu bụi trong nhà ở các khu vực khác, đã cung cấp thêm thông tin để khẳng định đây là một nguồn phát thải PCBs đáng lưu ý ở nước ta.



Hình 1. Nồng độ PCBs trong các mẫu bụi tại khu vực đô thị và khu vực tháo dỡ ELV.

3.2. Sự có mặt của PCB-11 trong mẫu bụi

PCB-11 (3,3'-diclobiphenyl) là một cấu tử đặc biệt. Hợp chất này chỉ tồn tại ở lượng vết (nhỏ hơn 0,1%) hoặc không được tìm thấy trong các hỗn hợp PCBs thương mại. Tuy nhiên, PCB-11 lại được phát hiện trong nhiều loại sắc tố hữu cơ với nồng độ lên đến vài ppm cho đến xấp xỉ 0,1%, và chiếm tỉ lệ cao hơn hẳn so với các cấu tử PCBs khác trong nhiều trường hợp [11,12]. PCB-11 được tìm thấy nhiều nhất trong các loại sắc tố hữu cơ nhóm diarylide (chủ yếu là sắc tố vàng và da cam) được sản xuất từ phản ứng diazohóa của amin thơm, điển hình là 3,3'-dichlorobenzidine (Hình 2) [11]. PCB-11 hiện nay đã được nhìn nhận là một chất ô nhiễm phổ biến trên toàn cầu và sự có mặt của nó đã được ghi nhận trong tất cả các thành phần môi trường như không khí, nước, đất, trầm tích, bụi, cho đến các đối tượng sinh học và cơ thể con người [13].



Hình 2. Sự tương đồng về cấu trúc phân tử của PCB-11, 3,3'-dichlorobenzidine và sắc tố vàng PY13.

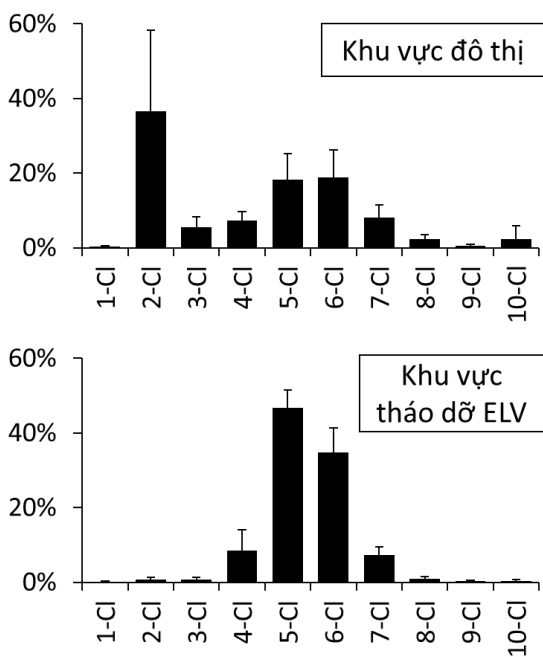
Ở nước ta, PCB-11 đã được phát hiện trong đất và trầm tích [4], bụi lắng trên mặt đường [8] và không khí [9]. Các nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, PCB-11 là một trong các cấu tử chính, thậm chí chiếm tỉ lệ cao nhất trong nhiều trường

hợp [4,8,9]. Tuy nhiên, sự tồn tại của PCB-11 trong đối tượng bụi lắng trong nhà hay tại nơi làm việc còn chưa được quan tâm nghiên cứu ở nước ta cũng như các nước khác trên thế giới. Nghiên cứu này cung cấp những thông tin cơ bản về mức nồng độ của PCB-11 trong mẫu bụi trong nhà tại Việt Nam cũng như tại khu vực Đông Nam Á nói chung. PCB-11 đã được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi, cho thấy sự phổ biến của hợp chất này. Điều thú vị là, mặc dù nồng độ tổng PCBs, IN-PCBs và DL-PCBs trong mẫu bụi tại khu vực đô thị đều thấp hơn đáng kể so với khu vực ELV, thì nồng độ PCB-11 lại cao hơn trong mẫu bụi tại khu vực đô thị (trung bình 4,5; khoảng 1,2 – 8,7 ng/g) so với khu vực ELV (1,6; 0,46 – 5,4 ng/g). Như vậy, bước đầu có thể đưa ra nhận xét rằng nguồn gốc và cách thức phát tán của PCB-11 là khác biệt so với các cấu tử PCBs còn lại như IN-PCBs hay DL-PCBs, và sự ô nhiễm của cấu tử này có liên quan đến mức độ đô thị hóa [4,9-11,13]. Thông tin về sự ô nhiễm PCB-11 trong bụi tại nhà ở và nơi làm việc còn rất hạn chế, ngay cả trên phạm vi toàn thế giới. Trong một nghiên cứu mới được công bố gần đây, Wang và cs. (2019) đã phát hiện PCB-11 trong các mẫu bụi trong nhà và văn phòng tại Brisbane và Canberra, Australia với nồng độ trung vị 5,6 và trung bình $6,5 \pm 2,5$ ng/g, khá tương đồng với giá trị đo được tại Việt Nam [14].

3.3. Đặc trưng tích lũy của PCBs

Đặc trưng tích lũy theo nhóm đồng phân (với số lượng nguyên tử clo từ 1 đến 10) và theo cấu tử trong các mẫu bụi tại khu vực đô thị và ELV được trình bày trong Hình 3 và Hình 4. Theo đó, mẫu bụi trong nhà tại khu vực đô thị có tỉ lệ di-PCBs cao nhất ($37 \pm 22\%$), tiếp theo là hexa- ($19 \pm 7\%$), penta- ($18 \pm 7\%$), hepta- ($8 \pm 3\%$), tetra- ($7 \pm 3\%$) và tri-PCBs ($5 \pm 3\%$). Các nhóm đồng phân mono-, octa-, nona- và deca-PCB có tỉ lệ tương đối thấp. Trong khi đó, các mẫu bụi ELV có thành phần theo nhóm đồng phân như sau: penta- ($47 \pm 5\%$) > hexa- ($35 \pm 7\%$) > tetra- ($8 \pm 6\%$) > hepta-PCBs ($7 \pm 2\%$), các nhóm còn lại có tỉ lệ thấp. Như vậy, sự khác biệt lớn nhất về đặc trưng tích lũy PCBs giữa hai loại mẫu bụi là tỉ lệ của di-PCBs, mà chủ yếu là do PCB-11

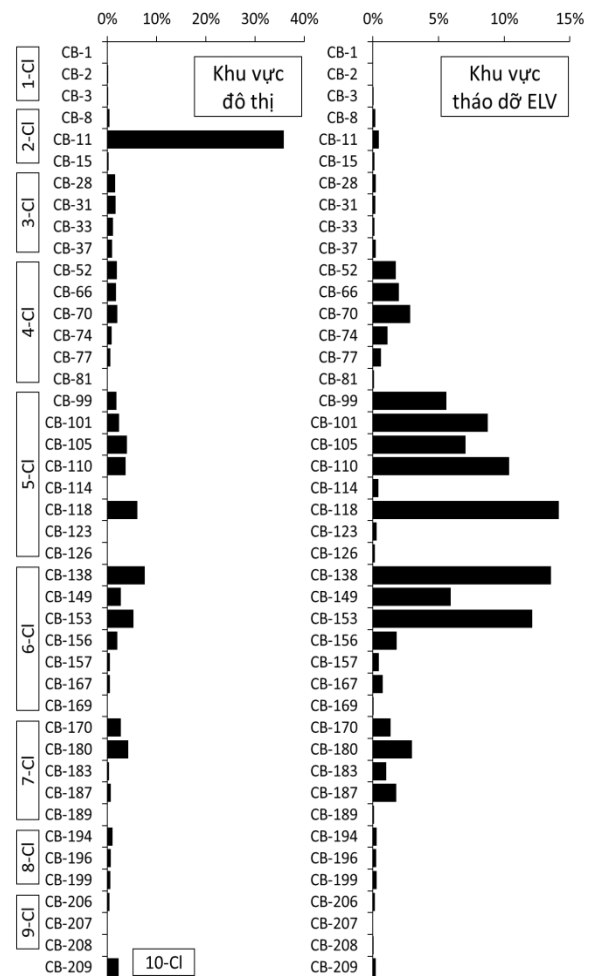
quyết định. Điều này được thể hiện rõ ràng ở Hình 4 với tỉ lệ của PCB-11 trong mẫu bụi tại khu vực đô thị ($36 \pm 22\%$) cao hơn rõ rệt so với khu vực ELV ($0,5 \pm 0,3\%$). Trong mẫu bụi tại khu vực ELV, các cấu tử quan trọng nhất là: PCB-118 ($14 \pm 3\%$), PCB-138 ($14 \pm 2\%$), PCB-153 ($12 \pm 4\%$), PCB-110 ($10 \pm 2\%$) và PCB-101 ($9 \pm 2\%$). Trong mẫu bụi tại khu vực đô thị, ngoài PCB-11 thì các cấu tử quan trọng khác bao gồm PCB-138, -118, -153, -110, -105 và -180 với tỉ lệ trung bình từ 4% đến 8%.



Hình 3. Đặc trưng tích lũy theo nhóm đồng phân PCBs trong mẫu bụi tại khu vực đô thị và khu vực tháo dỡ ELV.

Tỉ lệ cao của các nhóm đồng phân với 5 và 6 nguyên tử clo trong mẫu bụi tại khu vực ELV nhìn chung phù hợp với các công bố trước đây đối với mẫu bụi tại Hà Nội, các khu vực tái chế e-waste tại Hải Phòng và Hưng Yên, cũng như tại chính khu vực ELV ở Bắc Giang [6,7]. Tuy nhiên, trong các nghiên cứu trước đây [6,7], các cấu tử PCBs được phân tích không bao gồm PCB-11, cũng như số lượng cấu tử đóng góp cho tổng PCBs khác nhau dẫn đến những khó khăn nhất định cho việc so sánh. Để đưa ra những so

sánh hợp lí hơn, chúng tôi đã ước tính tỉ lệ của PCB-11 và IN-PCBs trong các nghiên cứu. Cụ thể, tỉ lệ trung bình của PCB-11 và IN-PCBs trong mẫu bụi tại khu vực đô thị ở Hà Nội ($1,2$) cao hơn đáng kể so với khu vực ELV ($0,006$). Tỉ lệ này trong mẫu bụi trên mặt đường tại khu vực nông thôn ở Bắc Giang, khu vực đô thị ở Hà Nội, khu vực công nghiệp ở Thái Nguyên và lần lượt là $1,8$; $0,2$ và $0,07$ [8]. Trong khi đó, tỉ lệ này ở các mẫu bụi tại Australia là $1,1$ [14]. Qua đó cho thấy sự tồn tại và mức độ tương đối của PCB-11 và IN-PCBs trong mẫu bụi trong nhà tại khu vực đô thị lớn ở Việt Nam và Australia là khá tương đồng.



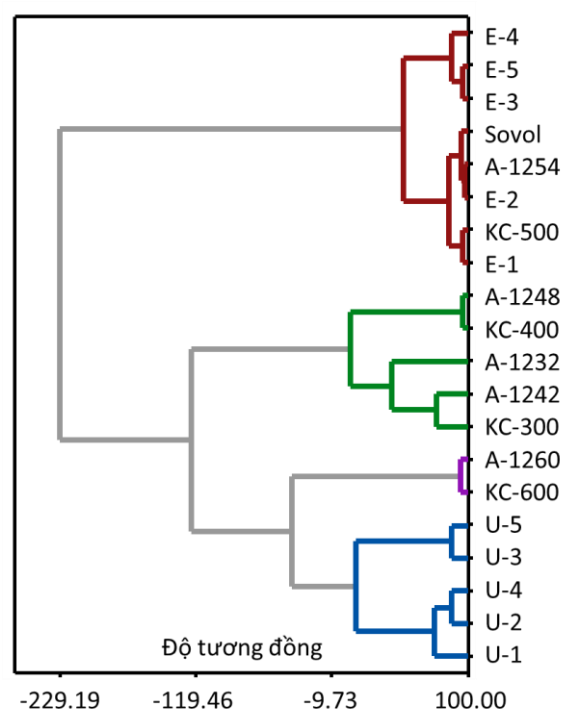
Hình 4. Đặc trưng tích lũy theo cấu tử PCBs trong mẫu bụi tại khu vực đô thị và khu vực tháo dỡ ELV.

3.4. Đánh giá sơ bộ về nguồn phát thải PCBs

Nhìn chung, nguồn phát thải của PCBs được chia thành hai nhóm lớn là nguồn phát thải chủ định (liên quan đến những ứng dụng của hỗn hợp PCBs thương mại trong quá khứ) và nguồn phát thải không chủ định (liên quan đến sự hình thành PCBs trong các quá trình có nhiệt độ cao, sản xuất hóa chất và thiêu đốt rác thải). Để có thể đánh giá một cách chính xác và đầy đủ về nguồn phát thải của PCBs trong các đối tượng môi trường, việc lựa chọn các cấu tử đặc trưng để phân tích là rất quan trọng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã lựa chọn 43 cấu tử PCBs thuộc 10 nhóm đồng phân, với các đại diện của hỗn hợp PCBs thương mại và các chỉ thị của quá trình thiêu đốt (ví dụ như DL-PCBs) và sự hình thành không chủ định trong quá trình sản xuất và sử dụng sắc tố hữu cơ (PCB-11). Nhằm đưa ra những đánh giá sơ bộ về nguồn phát thải của các chất ô nhiễm này, đặc trưng tích lũy của PCBs trong mẫu bụi được phân tích bằng các công cụ thống kê như phân tích tương quan Spearman và phân tích nhóm (hierarchical cluster analysis), đặt trong sự so sánh với thành phần PCBs của các hỗn hợp thương mại như Aroclor của Mỹ, Kanechlor của Nhật Bản và Sovol của Liên Xô cũ [15].

Như đã trình bày ở mục 3.3, đặc trưng tích lũy của PCBs trong mẫu bụi tại khu vực ELV có tỉ lệ cao của penta- và hexa-PCBs với các cấu tử quan trọng như PCB-118, -138, -153, -110 và -101. Đây là những tín hiệu cho thấy nguồn gốc PCBs từ các ứng dụng có chủ đích. Kết quả phân tích nhóm trong Hình 5 đã chỉ ra sự tương đồng của đặc trưng tích lũy PCBs trong các mẫu bụi ELV với các hỗn hợp PCBs thương mại như Aroclor 1254, Kanechlor 500 và Sovol. Các hỗn hợp này đã từng được sử dụng rộng rãi làm chất lỏng cách điện trong tụ điện, máy biến thế, chất lỏng truyền nhiệt, chất bôi trơn, dầu cắt gọt, chất kết dính, chất trám và phụ gia trong cao su, chất phủ, mực in,... [16]. Như vậy, quá trình tháo dỡ ELV có khả năng phát tán PCBs ra môi trường xung quanh nếu các loại chất lỏng kỹ thuật và chất bôi trơn có chứa PCBs không được quản lý một cách phù hợp, dẫn đến sự cố rò rỉ và chảy

tràn trên mặt đất tại các xưởng ELV. Ngoài ra, một số hoạt động có nhiệt độ cao liên quan đến ELV như dùng ngọn lửa đèn khí để tháo dỡ hay đốt không kiểm soát các vật liệu giá trị thấp như nhựa thải, đệm mút, lốp xe cũng có thể phát sinh PCBs. Tuy nhiên, đặc trưng tích lũy của DL-PCBs (với cấu tử chủ yếu là PCB-118 và PCB-105) trong các mẫu bụi ELV cho thấy nguồn gốc từ hỗn hợp PCBs thương mại hơn là sự hình thành theo cơ chế de novo [17].



Hình 5. Kết quả phân tích nhóm (hierarchical cluster analysis) đối với đặc trưng tích lũy của PCBs trong mẫu bụi tại khu vực đô thị (U-1 đến U-5) và khu vực ELV (E-1 đến E-5) với các hỗn hợp PCBs thương mại: A (Aroclor, Mỹ), KC (Kanechlor, Nhật Bản) và Sovol (Liên Xô cũ).

Với sự chú ý đặc biệt đến PCB-11, tỉ lệ cao của cấu tử này trong các mẫu bụi tại Hà Nội đã khiến cho đặc trưng tích lũy của PCBs trong bụi trong nhà tại khu vực đô thị này khác biệt so với tất cả các hỗn hợp PCBs thương mại (Hình 5). Nếu loại bỏ PCB-11 trong các phép thống kê thì đặc trưng tích lũy PCBs trong các mẫu bụi tại Hà Nội nhìn chung khá tương đồng với Aroclor

1254 và các hỗn hợp tương đương với tỉ lệ cao của penta- và hexa-PCBs, với sự dịch chuyển nhẹ sang các nhóm đồng phân nặng hơn như hexa- và hepta-PCBs. Điều này phản ánh sự ô nhiễm PCBs từ ứng dụng của các thiết bị điện trong quá khứ và quá trình biến đổi theo thời gian làm tăng tỉ lệ của các cấu tử nặng có độ bền cao và khả năng bay hơi kém. Kết quả phân tích tương quan cho thấy PCB-11 không thể hiện bất cứ mối quan hệ nào với các cấu tử còn lại, góp phần khẳng định nguồn gốc đặc thù của cấu tử này. Sự có mặt của PCB-11 trong các mẫu bụi được giải thích bởi sự áp dụng rộng rãi của các loại sơn và sản phẩm tiêu dùng được in màu hoặc nhuộm màu [11-13,18]. Tuy nhiên, nhận định này cần được kiểm chứng bằng các nghiên cứu tiếp theo về sự tồn tại của PCBs (bao gồm cả các cấu tử hình thành không chủ định như PCB-11) trong các loại sơn và sản phẩm tiêu dùng tại Việt Nam.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nồng độ và đặc trưng tích lũy của PCBs trong mẫu bụi lắng được phân tích một cách chi tiết với độ chính xác cao bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối khối phổ kế phân giải cao. Kết quả phân tích cho thấy hoạt động tháo dỡ phương tiện giao thông hết hạn sử dụng là nguồn phát thải đáng chú ý của PCBs ra môi trường xung quanh. Ngoài ra, sự có mặt của PCB-11 với tỉ lệ cao so với các cấu tử khác trong mẫu bụi tại khu vực đô thị đã phản ánh nguồn phát thải đang tiếp diễn của PCBs, có liên quan đến sự hình thành và phát sinh không chủ định của các chất ô nhiễm này trong quá trình sản xuất và áp dụng sắc tố hữu cơ. Mặc dù PCBs đã bị cấm sản xuất và sử dụng tại hầu hết các quốc gia từ nhiều thập kỷ qua, chúng vẫn được phát hiện trong môi trường, bao gồm cả các không gian sinh hoạt và làm việc của con người với những nguy cơ phơi nhiễm không thể bỏ qua. Do đó, các nghiên cứu quan trắc và đánh giá rủi ro về nhóm chất POPs này, bao gồm cả các cấu tử là thành phần chính của hỗn hợp PCBs thương mại và các chất được hình thành không chủ định, là

rất cần thiết và nên tiếp tục được thực hiện trong thời gian tới.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2018.314.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Breivik, A. Sweetman, J.M. Pacyna, K.C. Jones. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment* 290 (2002) 181-198. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01075-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01075-0).
- [2] S. Jensen, A.G. Johnels, M. Olsson, G. Otterlind. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature* 224 (1969) 247-250. <https://doi.org/10.1038/224247a0>.
- [3] M. Kuratsune, T. Yoshimura, J. Matsuzaka, A. Yamaguchi. Yusho, a poisoning caused by rice oil contaminated with polychlorinated biphenyls. *HSMHA Health Reports* 86 (1971) 1083-1091. <https://doi.org/10.2307/4594392>.
- [4] S. Romano, R. Piazza, C. Mugnai, S. Giulianani, L.G. Bellucci, N.H. Cu, M. Vecchiato, S. Zambon, D.H. Nhon, M. Frignani. PBDEs and PCBs in sediments of the Thi Nai Lagoon (Central Vietnam) and soils from its mainland. *Chemosphere* 90 (2013) 2396-2402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.067>.
- [5] N.M. Tue, A. Sudaryanto, T.B. Minh, T. Isobe, S. Takahashi, P.H. Viet, S. Tanabe. Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste recycling sites. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 2155-2162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.012>.
- [6] 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. *Environment International* 51 (2013) 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.11.006>.

- [7] 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. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 19 (2017) 1333-1341. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0571-3>.
- [8] H.Q. Anh, I. Watanabe, K. Tomioka, T.B. Minh, S. Takahashi. Characterization of 209 polychlorinated biphenyls in street dust from northern Vietnam: contamination status, potential sources, and risk assessment. *Science of the Total Environment* 652 (2019) 345-355. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.240>.
- [9] H.Q. Anh, I. Watanabe, N.M. Tue, L.H. Tuyen, P.H. Viet, N.K. Chi, T.B. Minh, S. Takahashi. Polyurethane foam-based passive air sampling for simultaneous determination of POP- and PAH-related compounds: a case study in informal waste processing and urban areas, northern Vietnam. *Chemosphere* 247 (2020) 125991. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125991>.
- [10] H.Q. Anh, K. Tomioka, N.M. Tue, G. Suzuki, T.B. Minh, P.H. Viet, S. Takahashi. Comprehensive analysis of 942 organic micro-pollutants in settled dusts from northern Vietnam: pollution status and implications for human exposure. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 21 (2019) 57-66. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0745-2>.
- [11] K. Anezaki, T. Nakano. Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 998-1009. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1977-2>.
- [12] H. Shang, Y. Li, T. Wang, P. Wang, H. Zhang, Q. Zhang, G. Jiang. The presence of polychlorinated biphenyls in yellow pigment products in China with emphasis on 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11). *Chemosphere* 98 (2014) 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.075>.
- [13] K. Vorkamp. An overlooked environmental issue? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment. *Science of the Total Environment* 541 (2016) 1463-1476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.019>.
- [14] X. Wang, A.P.W. Banks, C. He, D.S. Drage, C.L. Gallen, Y. Li, Q. Li, P.K. Thai, J.F. Mueller. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and legacy and current pesticides in indoor environment in Australia – occurrence, sources and exposure risks. *Science of the Total Environment* 693 (2019) 133588. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133588>.
- [15] T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Matsumura, K. Shiozaki, S. Sakai. Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography–high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62 (2006) 469-484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.034>.
- [16] M.D. Erickson, R.G. Kaley II. Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2011) 135-151. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1>.
- [17] M.T.N. Pham, H.Q. Anh, X.T. Nghiem, B.M. Tu, T.N. Dao, M.H. Nguyen. Characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in flue gas from thermal industrial processes in Vietnam: a comprehensive investigation on emission profiles and levels. *Chemosphere* 225 (2019) 238-246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.024>.
- [18] J. Guo, S.L. Capozzi, T.M. Kraeutler, L.A. Rodenburg. Global distribution and local impacts of inadvertently generated polychlorinated biphenyls in pigments. *Environmental Science & Technology* 48 (2014) 8573-8580. <https://doi.org/10.1021/es502291b>.