

PHÂN BỐ HYDROCACBON ĐA VÒNG THƠM (PAHs) TRONG TRẦM TÍCH VÙNG BIỂN VEN BỜ PHÍA BẮC VIỆT NAM

Phạm Thị Kha

Viện Tài nguyên và Môi trường Biển-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

246 Đà Nẵng, Ngô Quyền, Hải Phòng, Việt Nam

Email: khapt@imer.ac.vn

Ngày nhận bài: 5-1-2013

TÓM TẮT: Các mẫu trầm tích được thu tại 6 trạm quan trắc ven biển phía Bắc Việt Nam trong mùa khô (tháng 4) và mùa mưa (tháng 8) năm 2012. Kết quả phân tích hàm lượng của 8 PAHs cho thấy: tổng PAHs trong trầm tích dao động từ 69,56 - 183,88 μ g/kg khô, cao nhất tại trạm Cửa Lò và thấp nhất tại trạm Trà Cổ. Các PAHs đều nằm trong giới hạn cho phép, trừ hàm lượng Phenanthrene vượt giới hạn cho phép theo ISQG 2002 Canada từ 1,02 - 2,66 lần. Hàm lượng PAHs vào mùa khô cao hơn mùa mưa từ 1,1 - 1,9 lần. Phân bố theo cấu trúc, chủ yếu là các PAHs chứa 3 vòng (phenanthrene), chiếm từ 40,8 - 90,3% tổng PAHs. Bước đầu đưa ra nhận định về nguồn gốc các PAHs trong trầm tích khu vực ven biển phía Bắc Việt Nam từ quá trình đốt cháy.

Từ khóa: PAHs, trầm tích, vùng biển ven bờ phía Bắc

MỞ ĐẦU

Các hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) là các hợp chất hữu cơ chỉ chứa C và H, có hai hay nhiều vòng thơm gắn với nhau tạo thành các hợp chất hữu cơ bền. PAHs có nguồn gốc từ tự nhiên và do hoạt động của con người, bao gồm hơn 100 hợp chất khác nhau [9]. Theo cục bảo vệ môi trường Mỹ (USEPA), PAHs được phân loại thành 16 hợp chất có cấu trúc điển hình và tiến hành quan trắc chúng môi trường, bao gồm 2 vòng thơm (Naphthalene), 3 vòng thơm (Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene), 4 vòng thơm (Fluoranthene, Pyrene, Benzo (a) anthracene, Chrysene), 5 - 6 vòng thơm Benzo (b) fluoranthene, Benzo (e) pyrene, Benzo (a) pyrene, Indeno (1,2,3-c,d) pyrene, Benzo (g,h,i) perylene, Dibenz (a,h) anthracene [8].

PAHs có nguồn gốc từ tự nhiên và do hoạt động của con người. Trong tự nhiên, PAHs được hình thành từ các vụ cháy rừng và hoạt động của núi lửa.

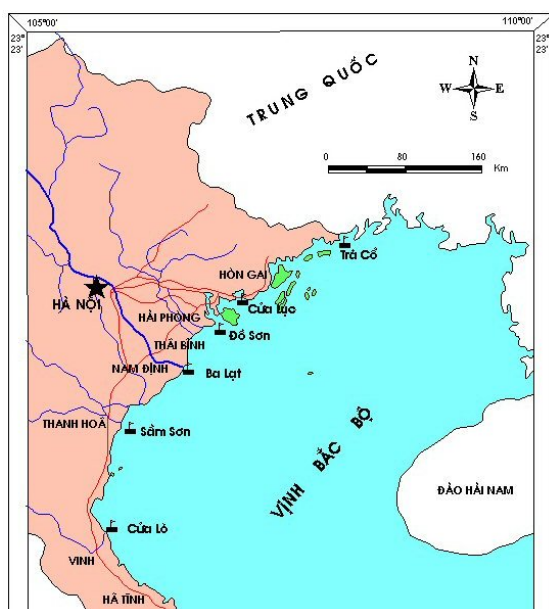
Do hoạt động của con người, PAHs được hình thành chủ yếu từ các quá trình đốt cháy không hoàn toàn các vật liệu hữu cơ trong sản xuất công nghiệp: quá trình chế biến than, dầu thô và khí tự nhiên như luyện cốc, chuyển hoá than, tinh chế dầu mỏ, nhựa than đá, nhựa đường ...; quá trình nấu, đúc khuôn nhôm, sắt, thép; quá trình đốt cháy các phế thải hữu cơ; khí từ động cơ đốt trong chạy bằng dầu diesel và các loại khí đốt; khói thuốc lá; các hoạt động đun nấu bằng củi, dầu ... [8]. Khi phát thải vào môi trường sẽ tác động tới sinh vật và con người. Một số các PAHs có khả năng gây ung thư [8]. Do tính độc hại của các PAHs, việc nghiên cứu về PAHs trong môi trường là điều rất cần thiết.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về hiện trạng phân bố PAHs (Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Triphenylene, Benzo (a) pyrene, Benzo (e) pyrene, Benzo (a) anthracene, Pyrene) trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc trong năm 2012.

TÀI LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tài liệu nghiên cứu

Tài liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là kết quả phân tích 8 cấu tử: Phenanthrene (Phe), Fluoranthene (Flt), Perylene (Pe), Benzo (a) anthracene (B(a)A), Triphenylene, Benzo (e) pyrene (B(e)P), Benzo (a) pyrene (B(a)P) và Pyrene (Pyr) trong các mẫu trầm tích được thu tại 6 trạm quan trắc ven biển phía Bắc. Đó là các trạm Trà Cốc, Cửa Lục, Đồ Sơn, Ba Lạt, Sầm Sơn và Cửa Lò (hình 1). Tọa độ và độ sâu các trạm thu mẫu được trình bày trong bảng 1. Thời gian thu vào mùa khô (tháng 4) và mùa mưa (tháng 8) năm 2012.



Hình 1. Sơ đồ vị trí các trạm quan trắc

Bảng 1. Tọa độ và độ sâu các trạm thu mẫu

STT	Trạm quan trắc	Tọa độ	Độ sâu
1	Trà Cốc	21°25'50"N - 108°01'58"E	5m
2	Cửa Lục	20°57'00"N - 107°03'30"E	3m
3	Đồ Sơn	20°43'00"N - 106°50'00"E	5m
4	Ba Lạt	20°15'00"N - 106°36'00"E	3m
5	Sầm Sơn	19°44'18"N - 105°54'03"E	4m
6	Cửa Lò	18°49'36"N - 105°43'00"E	3m

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp thu và bảo quản mẫu trầm tích

Mẫu trầm tích được thu theo tiêu chuẩn ISO 5667 - 19: 2004 - Hướng dẫn thu mẫu trầm tích biển [3]. Mẫu được thu bằng cuốc trầm tích tại bề mặt 0 - 5cm, mẫu cho vào các chai thủy tinh tối màu. Sau đó, mẫu được giữ lạnh trong thùng đá ở nhiệt độ 4 - 5°C và vận chuyển về phòng thí nghiệm

Phương pháp xác định PAHs trong mẫu trầm tích [6]:

Chiết mẫu: Mẫu trầm tích được chiết trong bể siêu âm 3 lần, mỗi lần 10 phút bằng 150ml dung môi dichlometan. Sau đó dịch chiết được cô đặc bằng thiết bị cô quay chân không.

Làm sạch qua cột silicagel: Cột sắc kí thủy tinh sạch dài 25cm, đường kính trong 6mm được sử dụng để làm cột tách loại tạp chất khỏi mẫu chiết. Chất hấp thụ silicagel đã hoạt hoá ở 130°C trong 24 giờ được nhồi vào cột theo phương pháp nhồi ướt. Phía cuối cột được giữ bằng bông thủy tinh 0,5cm. Đưa mẫu lên cột và rửa giải cột với 60ml hỗn hợp hexan: diclometan (tỷ lệ 3:1 theo thể tích). Dịch rửa giải thu được đem đi cô quay chân không đến thể tích 2ml, sau đó được làm khô bằng dòng khí N₂. Tiếp theo, mẫu được chuyển vào lọ đựng mẫu 2ml, làm khô mẫu bằng khí N₂ và định mức 0,1ml bằng dung môi axetonitril và bơm 1µl mẫu trên máy GC/FID.

Phương pháp xử lí số liệu và đánh giá ô nhiễm

Sử dụng phần mềm Excel để biểu diễn các chất gây ô nhiễm PAHs trong trầm tích tại các khu vực nghiên cứu.

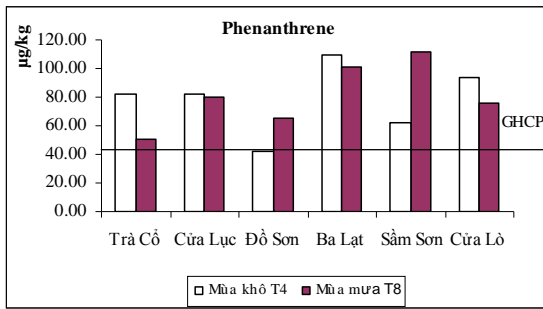
Việc đánh giá các chất gây ô nhiễm PAHs được căn cứ theo tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada 2002 [1].

Nguồn ô nhiễm PAHs được đánh giá dựa theo tỉ lệ hàm lượng các cấu tử PAHs.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

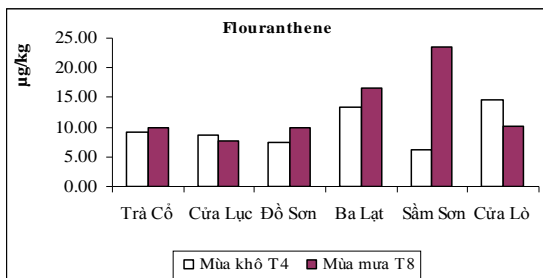
Phân bố PAHs theo không gian

Kết quả phân tích PAHs trong các mẫu trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc cho thấy có 5 trong số cấu tử 8 PAHs được phát hiện. 3 PAHs không phát hiện thấy trong các mẫu trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc gồm: Triphenylene, Benzo (e) pyrene và Benzo (a) pyrene.



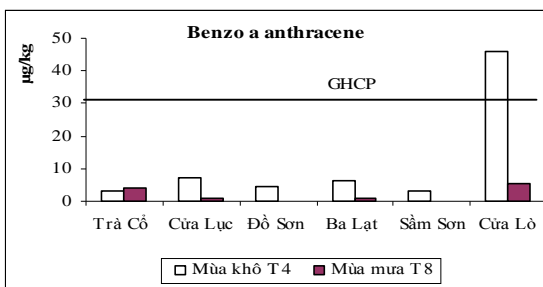
Hình 2. Nồng độ Phenanthrene trong trầm tích

Hàm lượng Phenanthrene trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc dao động từ 42,56 - 111,31 µg/kg, vượt giới hạn cho phép theo ISQG Canada 2002 từ 1,02 - 2,66 lần. Trạm Đồ Sơn có hàm lượng Phenanthrene thấp nhất, các trạm Ba Lạt và Sầm Sơn có hàm lượng Phenanthrene cao nhất. Hàm lượng Phenanthrene vào mùa khô cao hơn mùa mưa, trừ trạm Sầm Sơn và Đồ Sơn (hình 2).



Hình 3. Nồng độ Flouranthene trong trầm tích

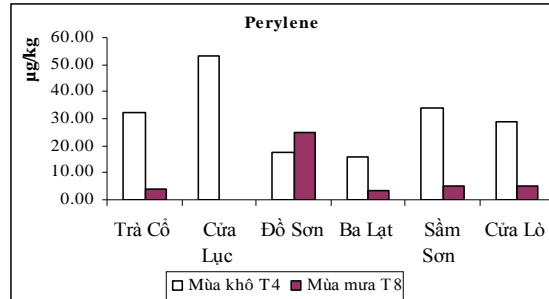
Hàm lượng Flouranthene trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc dao động từ 6,27 - 13,41 µg/kg, nằm trong giới hạn cho phép theo ISQG Canada 2002 (111 µg/kg) [1]. Hàm lượng Flouranthene có xu hướng tăng dần từ các trạm phía bắc đến phía Nam: Trà Cổ, Cửa Lục, Đồ Sơn, Ba Lạt và Sầm Sơn. Hàm lượng Flouranthene vào mùa mưa cao hơn mùa khô trừ trạm Cửa Lục và Cửa Lò (hình 3).



Hình 4. Nồng độ Benzo (a) anthracene trong trầm tích

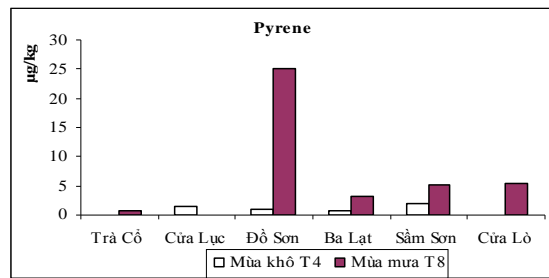
Hàm lượng Benzo (a) anthracene trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc dao động từ lượng

vết đến 46,01 µg/kg. So với giới hạn cho phép (31,7 µg/kg) theo tiêu chuẩn ISQG Canada 2002, nồng độ Benzo (a) anthracene tại trạm Cửa Lò mùa khô vượt 1,5 lần (hình 4).



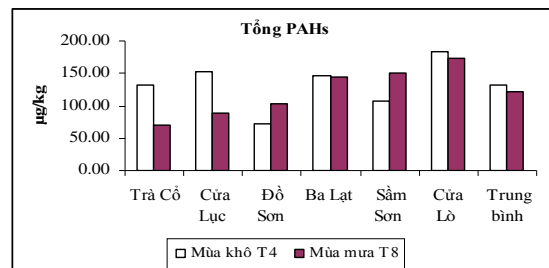
Hình 5. Nồng độ Perylene trong trầm tích

Hàm lượng Perylene trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc dao động từ lượng vết đến 53,24 µg/kg. Hàm lượng vào mùa khô cao hơn mùa mưa từ 5 - 8,5 lần. Hàm lượng Perylene cao nhất tại trạm Cửa Lục và thấp nhất tại trạm Ba Lạt (hình 5).



Hình 6. Nồng độ Pyrene trong trầm tích

Hàm lượng Pyrene trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc dao động từ lượng vết đến 25,05 µg/kg. Trạm Đồ Sơn vào mùa mưa có hàm lượng Pyrene cao nhất (hình 6).



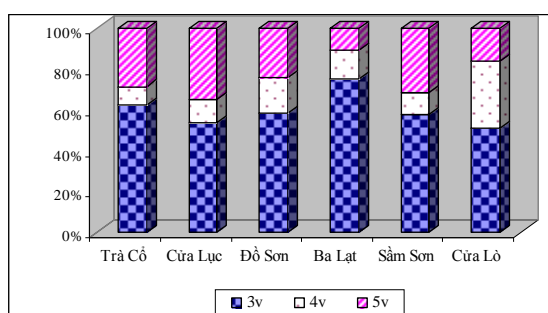
Hình 7. Hàm lượng tổng PAHs trong trầm tích

Hàm lượng tổng PAHs trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc dao động từ 69,56 - 183,88 µg/kg, trung bình 132,31 µg/kg vào mùa khô và 121,52 µg/kg vào mùa mưa, cao nhất tại trạm Cửa

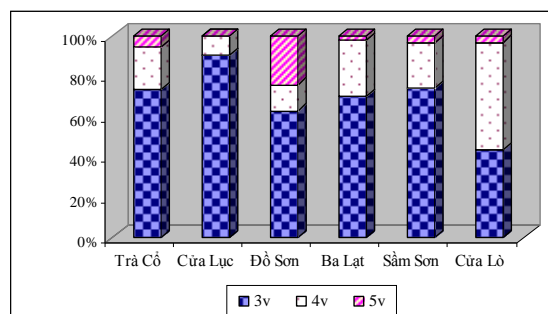
Lò và thấp nhất tại trạm Trà Cỏ. Hàm lượng tổng PAHs tăng dần từ trạm Trà Cỏ đến Cửa Lò. Mùa khô hàm lượng PAHs cao hơn mùa mưa từ 1,1 - 1,9 lần (hình 7). So với kết quả nghiên cứu của Dương Thanh Nghị, hàm lượng tổng PAHs trong trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc thấp hơn vùng đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (trung bình toàn đầm phá 154,89 $\mu\text{g}/\text{kg}$), vùng biển ven bờ khu vực Vũng Tàu (trung bình 148,26 $\mu\text{g}/\text{kg}$) và vùng biển ven bờ khu vực tỉnh Kiên Giang (trung bình 159,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Phân bố PAHs theo cấu trúc

Trong số 8 PAHs được xác định trong các mẫu trầm tích, PAHs 3 vòng chỉ gồm có Phenanthrene, PAHs 4 vòng gồm: Fluoranthene, Benzo (a) anthracene và Triphenylene, PAHs 5 vòng gồm Perylene, Benzo (e) pyrene và Benzo (a) pyrene.



Hình 8. Thành phần các PAHs 3 vòng, 4 vòng và 5 vòng trong mẫu trầm tích mùa khô (tháng 4)



Hình 9. Thành phần các PAHs 3 vòng, 4 vòng và 5 vòng trong mẫu trầm tích mùa mưa (tháng 8)

Trong mùa khô (hình 8), các PAHs 3 vòng chiếm từ 51,1 - 75,1%, PAHs chứa 4 vòng chiếm từ 9,3 - 33%, PAHs chứa 5 vòng chiếm từ 10,7 - 31,5%. Trong mùa mưa (hình 9), PAHs chứa 3 vòng chiếm từ 40,8 - 90,3%, PAHs chứa 4 vòng chiếm từ 9,7 - 53,4%, PAHs chứa 5 vòng chiếm từ 0 - 24,2%. Trong cả 2 mùa, các PAHs 3 vòng (Phenanthrene) chiếm ưu thế hơn cả, tiếp đến là PAHs 5 vòng trong

mùa khô, tuy nhiên trong mùa mưa PAHs 4 vòng chiếm tỉ lệ lớn hơn các PAHs 5 vòng. Phenanthrene cũng là thành phần chủ yếu của PAHs trong trầm tích đầm phá miền Trung [5].

Đánh giá nguồn gốc PAHs trong môi trường

Để xác định nguồn gốc các PAHs người ta dựa vào việc đánh giá các tỉ lệ của từng PAHs khác nhau. Các PAHs có khối lượng phân tử cao (Fluoranthene, Pyrene, Benzo (a) anthracene, Chrysene, Benzo (a) pyrene, Perylene) có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy. Các PAHs có nguồn gốc từ dầu mỏ chủ yếu là các PAHs có khối lượng phân tử thấp (2 - 3 vòng) [7].

Ngoài ra, dựa theo tỉ lệ hàm lượng 2 PAHs có khối lượng phân tử bằng nhau cũng có thể đánh giá nguồn gốc PAHs. Khi tỉ lệ Fluoranthene/Pyrene (khối lượng phân tử đều là 202 đvC) lớn hơn 1 chỉ ra nguồn ô nhiễm PAHs là từ quá trình đốt cháy, khi tỉ lệ này nhỏ hơn 1 đặc trưng cho nguồn ô nhiễm từ xăng dầu [4].

Các PAHs tạo thành từ cả quá trình đốt cháy ở nhiệt độ thấp và quá trình đốt cháy ở nhiệt độ cao. Phenanthrene và Anthracene đều có khối lượng phân tử là 178 đvC. Tỉ lệ Phenanthrene/Anthracene phụ thuộc vào nhiệt độ. Nếu quá trình đốt cháy ở nhiệt độ càng cao thì tỉ lệ này giảm. Tỉ lệ này có giá trị từ 4 - 10 đặc trưng cho quá trình đốt cháy ở nhiệt độ cao từ 800 - 1.000K và ngược lại [2].

Tỉ lệ hàm lượng Fluoranthene/Pyrene tại 6 trạm thu mẫu trầm tích trong cả 2 mùa dao động từ 1,9 - 22,3 chứng tỏ các PAHs có nguồn gốc từ các quá trình đốt cháy. Theo một cách đánh giá khác, dựa vào tỉ lệ các PAHs có khối lượng phân tử cao/PAHs có khối lượng phân tử thấp cũng chỉ ra nguồn PAHs tại 6 trạm vùng biển ven bờ phía Bắc từ quá trình đốt cháy bởi các hợp chất PAHs 3 vòng chiếm ưu thế từ 40,8 - 90,3%. Do vậy, PAHs khu vực ven biển phía Bắc Việt Nam có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả trình bày trên đây có thể đưa ra một số nhận xét về sự phân bố của PAHs trong trầm tích khu vực nghiên cứu như sau:

Hàm lượng tổng 8 PAHs dao động từ 69,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại trạm Trà Cỏ đến 183,88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại trạm Cửa Lò. Hàm lượng tổng PAHs tăng dần từ Bắc vào Nam (từ Trà Cỏ tới Cửa Lò). Mùa khô hàm lượng PAHs cao hơn mùa mưa 1,1 - 1,9 lần.

Trong số 8 PAHs được khảo sát thì chỉ có hàm lượng Phenanthrene là vượt giới hạn cho phép theo ISQG 2002 Canada từ 1,02 - 2,66 lần tại tất cả các trạm, hàm lượng Benzo (a) anthracene vượt giới hạn ISQG 2002 Canada 1,5 lần tại trạm Cửa Lò vào mùa khô.

Phân bố PAHs theo cấu trúc chủ yếu là PAHs chứa 3 vòng (Phenanthrene) chiếm từ 40,8 - 90,3%.

PAHs trong trầm tích có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy.

Lời cảm ơn: Tác giả xin bày tỏ lời cảm ơn tới Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí trong chương trình “ Cán bộ trẻ” để tác giả thực hiện nội dung nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002.* Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Publication No. 1299. 34-1.
2. *Dahle S., Savinov V., Petrova.V, Klungssyr J., Savinov T., Batova G., Kursheva A., 2006.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentration, geographical distribution and sources. *Norwegian Journal of Geology*, 86. 41-50.
3. ISO 5667 - 19: 2004 - Hướng dẫn thu mẫu trầm tích biển.
4. *Khim J. S., Kannan K., Villeneuve D. L., Koh C. H., Giesy J. P., 1999.* Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediments from Masan Bay, Korea. *Environmental Science and Technology*, 33. 4,199-4,205.
5. *Mario Sprovieri, Maria Luisa Feo, Silvia Giuliani, Ennio Marsella, Luca Giorgio Bellucci, Mauro Frignani, Nguyen Huu Cu, 2007.* PAHs in sediments of coastal lagoons in central VietNam. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*. Tr. 121-131.
6. Phương pháp 6440B trong “Standard method for examination of water and wastewater” 19th ed. Wasington, DC 2005
7. *Wang Z., Fingas.M, Shu Y. Y., Sigouin L., Landriault M., Lambert P., Turpin R., Campagna P., Mullin J., 1999.* Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*, 33. 3,100-3,109.
8. *World Health Organization, 1998.* Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Geneva.
9. <http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemin/minimize/factshts/pahs.pdf>

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN COASTAL SEDIMENTS IN THE NORTH OF VIET NAM

Phạm Thị Kha

Institute of Marine Environment and Resources-VAST

ABSTRACT: Sediment samples were collected at 6 monitoring stations in the coastal area of North Viet Nam from Tra Co to Cua Lo station and were analysed to determinate PAHs contents. The analysisic results shown that the content of total 8 PAHs were ranged from 69.56 to 183.88µg/kg dry weight. The content of total 8 PAHs was highest in Cua Lo station in the south, is lowest in Tra Co station in the north. Content of PAHs in dry season were higher than rainy season from 1.1 - 1.9 times. The content of PAHs were under the limitation, but Phenanthrene was exceeded the limitation from 1.02 - 2.66 times at all stations. Three - ring PAHs predominated and, occupied from 40.8 - 90.3 percents of total PAHs. The source of PAHs in coastal sediments in the North of Vietnam was from burning processes.

Key words: PAHs, sediment, coastal in the North of Viet Nam