

ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ TỒN LƯU POLIBROM DIPHENYL ETHER (PBDE) TRONG TRẦM TÍCH TẠI THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH VÀ ĐỀ XUẤT GIẢI PHÁP

TS. Vũ Đức Toàn

Khoa Môi trường - Trường Đại học Thủy Lợi

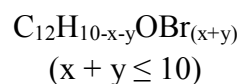
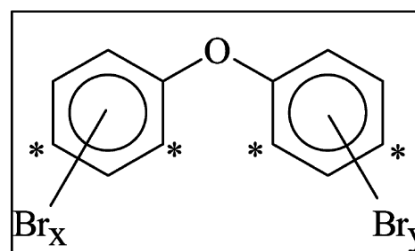
Tóm tắt: Tồn dư PBDE tổng đã được phát hiện thấy ở mức độ đáng kể trong trầm tích tại thành phố Hồ Chí Minh. Nồng độ PBDE tổng trong trầm tích lấy ở các khu vực nội thành, ngoại thành và cửa sông Sài Gòn – Đồng Nai lần lượt là 54,5 – 119,0 ng/g; < 0,02 – 10,63 ng/g và < 0,02 - 0,065 ng/g. Sự xâm nhập của PBDE vào trầm tích tại thành phố Hồ Chí Minh đã diễn ra trong thời gian dài. Dựa trên mức độ tồn dư, phương pháp glycolat để xử lý PBDE trong trầm tích và một nhóm giải pháp quản lý môi trường đã được đề xuất.

Từ khoá: PBDE, trầm tích, tồn dư.

1. TỔNG QUAN VỀ PBDE

1.1. Ứng dụng của PBDE

Với mục đích chống cháy trong các sản phẩm, con người đã tổng hợp và sản xuất Polybrom diphenyl ether (PBDE) từ những thập kỷ đầu của thế kỷ 20. PBDE là một họ chất gồm 209 đồng phân và đồng loại (chia thành 10 nhóm theo số Br trong phân tử). Các chất trong họ PBDE có nhiệt độ sôi cao (trong khoảng từ 310°C - 425°C), sản xuất với chi phí thấp và được dùng làm phụ gia trong nhiều polime (poli vinylclorua, poli propylen, poli este, poli etylen terphthalat, poli acrylnitrit, poli amit, poli butylen terphthalat, poli uretan, nhựa epoxy, nhựa phenol...), giúp làm tăng đáng kể khả năng chống cháy của các sản phẩm nhựa [2]. Do đó, PBDE có trong nhiều nhóm sản phẩm như thiết bị gia dụng loại lớn, nhỏ (bếp điện, lò sưởi điện, lò vi sóng, máy hút bụi...), thiết bị công nghệ thông tin, truyền thông (tivi, máy tính...), thiết bị điện, ô tô. Nhiều nơi đã sản xuất PBDE với khối lượng lớn như Mỹ, Nhật và một số nước Châu Âu (Hà Lan, Pháp, Anh, Bỉ) [1]. Tổng khối lượng PBDE sản xuất trên thế giới trong năm 1992 lên đến 150.000 tấn (thành phần chính của PBDE thương phẩm là các chất thuộc nhóm 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Nhu cầu tiêu thụ PBDE trên thế giới trong các năm 1994 và 2001 ước tính đạt 40.000 và 70.000 tấn [4].



Hình 1. Công thức cấu tạo của họ chất PBDE

Bảng 1. Ký hiệu chung và số đồng phân trong các nhóm của PBDE

Số thứ tự	Ký hiệu	Số đồng phân trong nhóm
Nhóm 1	Mono BDE	3
Nhóm 2	Di BDE	12
Nhóm 3	Tri BDE	24
Nhóm 4	Tetra BDE (*)	42
Nhóm 5	Penta BDE (*)	46
Nhóm 6	Hexa BDE (*)	42
Nhóm 7	Hepta BDE	24
Nhóm 8	Octa BDE	12
Nhóm 9	Nona BDE	3
Nhóm 10	Deca BDE (*)	1

(*) : các nhóm chiếm thành phần chủ yếu trong PBDE thương phẩm

1.2. Tác hại của PBDE

Từ năm 1990, khi phát hiện các ảnh hưởng la đến con người và động vật nuôi trong nhà, nhiều nghiên cứu bắt đầu quan tâm về PBDE. Kết quả thu được rất đáng lo ngại khi họ chất này có khả năng gây độc với con người và động vật. Các tác động chính gồm rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến não, gan, thận của con người [4]. PBDE có thể đi vào môi trường do quá trình bay hơi từ các sản phẩm nhựa, từ bụi của các rác thải điện tử, từ khói thải của lò đốt chất thải rắn đô thị, sau đó xâm nhập vào chuỗi thức ăn (tích tụ trong thực phẩm như cá, thịt bò...) rồi vào cơ thể người (ăn uống, hít thở, tiếp xúc qua da). Chúng tồn lưu lâu trong môi trường, có tính kỵ nước, khả năng tích tụ sinh học và lan truyền cao. Nhiều nghiên cứu cho thấy PBDE đã tích tụ trong máu, sữa người và các thành phần môi trường như không khí, đất, trầm tích tại nhiều nước trên thế giới [1, 2]. Trong các phương tiện giao thông phổ biến như ô tô, PBDE cũng đã được phát hiện trong các chi tiết ở ghế, giá đỡ tay, cánh cửa hay bảng điều khiển trung tâm. Theo nghiên cứu của Trung tâm Sinh thái học (Ecology Center, Michigan, Mỹ) trên các mẫu xe sản xuất trong những năm 2000-2005 của 11 nhà sản xuất khác nhau cho thấy, nồng độ PBDE trên ô tô mới cao hơn nhiều mức ở văn phòng và nhà ở.

Hệ số độc tương đương (TEF) của PBDE được Safe và cộng sự đề xuất từ năm 1990 [2]. Độc tính của PBDE được so sánh với với đồng phân độc nhất trong họ Dioxin là 2,3,7,8-tetraclor dibenzo-p-dioxin (ký hiệu TCDD và có giá trị TEF bằng 1).

Như vậy một số đồng phân PBDE có cấu trúc đồng phẳng có độ độc chỉ kém 1/1000 so với chất siêu độc sinh thái như TCDD; độc tương đương với 1 số đồng phân của các họ chất PCDF, PCB. Cần chú ý là thế giới đã sản xuất hàng trăm tấn PBDE trong khi chỉ cần nồng độ nhỏ (cỡ một phần triệu về khối lượng hay ppm) của chất trên tích lũy vào con người là đã gây ảnh hưởng đáng kể.

Bảng 2. So sánh hệ số độc tương đương của một số chất hữu cơ ô nhiễm khó phân hủy [2]

Tên nhóm	Ký hiệu	Hệ số độc tương đương
Polyclo dibenzodioxin	PCDD	0,001 - 1
Polyclo dibenzofuran	PCDF	0,001 – 0,5
Polyclo biphenyl	PCB	0,00002 – 0,1
Polybrom diphenyl ete (*)	PBDE	0,001

(*) Xét các đồng phân PBDE có cấu trúc đồng phẳng

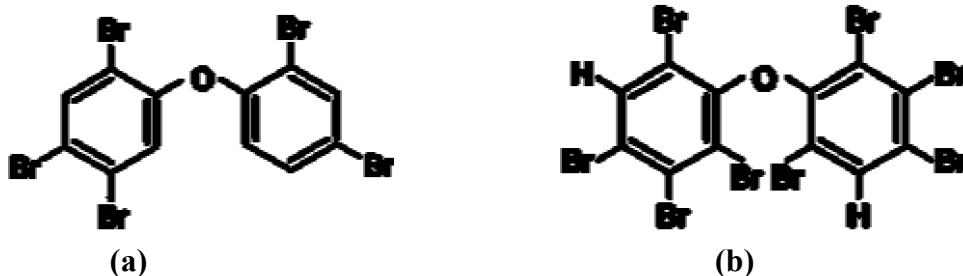
1.3. Văn bản pháp lí liên quan đến PBDE

Chính vì tính chất nguy hại của PBDE, Chi thị về hạn chế các chất nguy hiểm trong các thiết bị điện và điện tử đã được Liên minh châu Âu thông qua vào tháng 2 năm 2003 (có hiệu lực vào ngày 01 tháng 7 năm 2006) tiếp theo trở thành luật ở mỗi nước thành viên. Nội dung của chỉ thị trên là cấm sử dụng các sản phẩm chế tạo đồng nhất có nồng độ PBDE lớn hơn 0,1% khối lượng. Nhiều bang của Mỹ cũng ban hành luật cấm dùng PBDE vào năm 2004 (Hawaii, Michigan, Washington, Oregon, Illinois). Năm 2010, Bộ Công thương của Việt Nam bắt đầu xây dựng dự thảo thông tư quy định tạm thời về nồng độ giới hạn cho phép của một số hóa chất độc hại trong đó có PBDE với giới hạn tương tự như chỉ thị của Liên minh châu Âu (áp dụng trong 8 nhóm sản phẩm điện, điện tử được sản xuất, kinh doanh, nhập khẩu trên thị trường Việt Nam).

Trên cơ sở các tính chất hóa lý và các bằng chứng về độc tính, tồn lưu của PBDE, năm 2010, Công ước Stockholom (được phê chuẩn và tham gia của 172 thành viên là các quốc gia hoặc các tổ chức quốc tế, trong đó có Việt Nam) đã bổ sung các đồng phân độc nhất của chúng (thuộc nhóm TetraBDE, PentaBDE,

HexaBDE và HeptaBDE) vào nhóm các chất hữu cơ ô nhiễm khó phân hủy (nhóm các chất

hữu cơ độc và ảnh hưởng hàng đầu đến con người và môi trường).



Hình 2. Công thức cấu tạo của PentaBDE (a) và HeptaBDE (b)

Tại Việt Nam, ô nhiễm PBDE còn là vấn đề khá mới. Nguy cơ các chất này xâm nhập vào con người và môi trường là rất đáng chú ý. Do đó cần thiết có những cảnh báo về ô nhiễm PBDE trong môi trường và đề xuất giải pháp khắc phục.

2. Tồn lưu PBDE trong trầm tích tại thành phố Hồ Chí Minh



Hình 3. Sơ đồ vị trí các điểm lấy mẫu trầm tích

Mười bốn mẫu trầm tích được lấy trong thành phố Hồ Chí Minh gồm các điểm ở cửa sông Sài Gòn - Đồng Nai (ký hiệu từ EST1 đến EST3), khu vực nội thành (ký hiệu từ SW1 đến SW5) và ngoại ô thành phố (ký hiệu từ SUB1 đến SUB6). Các điểm trong khu vực nội và ngoại thành đều là các vị trí tiếp nhận nước thải từ nhiều nguồn thải. Trong khi đó, các điểm ở cửa sông là các nơi tiếp nhận sự ô nhiễm ở cuối nguồn, trước khi đi ra biển. Mục đích lựa chọn các điểm trên dựa trên các tiêu chí về không gian, về các nguồn thải tổng hợp, nhằm đại diện cho khu vực nghiên cứu.

Kết quả cho thấy, PBDE phát hiện thấy trong phần lớn các mẫu (11 trên tổng số 14 mẫu phân tích) với mức độ đáng chú ý (nồng độ PBDE tổng nằm trong khoảng từ <0,02 – 119 ng/g). Điều này cho thấy có sự ô nhiễm PBDE với phạm vi rộng ở khu vực nghiên cứu. Cần chú ý là PBDE xâm nhập vào môi trường chủ yếu từ các nguồn không tập trung, đi vào không khí với hàm lượng nhỏ (bay hơi từ trong nhiều sản phẩm nhựa) sau đó mới phân bố sang các thành phần khác (nước, đất, trầm tích). Trong quá trình tồn lưu trong môi trường, PBDE dễ bị phân hủy trong không khí và nước, khó bị phân hủy trong đất và trầm tích. Do đó, việc PBDE tồn dư trong trầm tích với nồng độ từ vài chục đến vài trăm ng/g đã chứng tỏ việc họ chất này xâm nhập vào môi trường trong thời gian dài. Đây là hệ quả của việc dùng phổ biến các sản

phẩm có thành phần PBDE trong thành phố Hồ Chí Minh.

Tại nội thành thành phố Hồ Chí Minh, PBDE tồn lưu ở mức độ đáng kể. Nồng độ tổng PBDE trong trầm tích nằm trong khoảng từ 54,5 – 119,0 ng/g (hình 4).



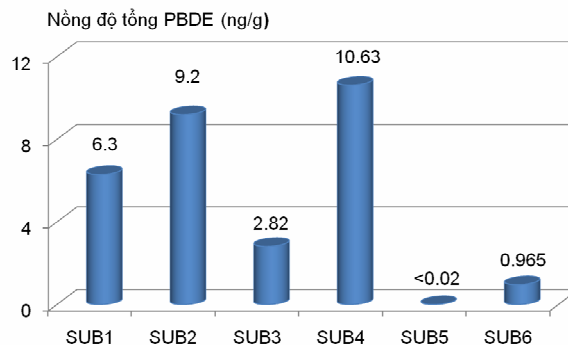
Hình 4. Nồng độ tổng PBDE trong trầm tích ở nội thành thành phố Hồ Chí Minh

Đáng chú ý nhất là ở điểm SW2, tại đó nồng độ PBDE tổng cao hơn từ 1,4 đến 2,2 lần so với các điểm xung quanh. Xét về khoảng cách, SW2 nằm không quá xa các điểm còn lại. Tuy nhiên đó là điểm trực tiếp tiếp nhận của một số nguồn thải từ hoạt động sinh hoạt, công nghiệp. Đó có thể là nguyên nhân chính dẫn đến nồng độ PBDE tổng tích tụ tại SW2 cao hơn.

Ở ngoại ô thành phố Hồ Chí Minh, nồng độ PBDE tổng nằm trong khoảng từ <0,02 – 10,63 ng/g (hình 5).

Số liệu phân tích thu được trong hình 4 và hình 5 cho thấy, nồng độ PBDE tổng ở nội thành cao hơn hẳn so với ngoại thành. Tồn dư PBDE tại điểm SW2 gấp 11,2 lần so với điểm

SUB4 (điểm tồn dư cao nhất tại mỗi khu vực). Điều này là phù hợp với thực tế do trong nội thành, dân cư tập trung đông hơn, khả năng dùng nhiều sản phẩm chứa PBDE cao hơn, dẫn đến trật tự trên.



Hình 5. Nồng độ PBDE tổng trong trầm tích ở ngoại thành thành phố Hồ Chí Minh

Tại cửa sông Sài Gòn – Đồng Nai, nồng độ tổng các chất trong họ PBDE ở các mẫu EST1 và EST2 đều <0,02 ng/g trong khi ở mẫu EST3 là 0,065 ng/g (mẫu EST3 nhỏ hơn 1830 lần so với mẫu SW2). Đây là các điểm tiếp nhận cuối nguồn, trước khi đi vào biển. Trật tự tồn lưu PBDE trong trầm tích giảm dần theo dòng chảy từ khu vực nội thành, đến ngoại thành và cuối cùng là cửa sông. Điều này là hoàn toàn phù hợp với thực tế và qui luật.

Mức độ tồn dư PBDE trong trầm tích tại thành phố Hồ Chí Minh cũng tương đương với một số nơi trên thế giới (bảng 3).

Bảng 3. Ô nhiễm PBDE trong trầm tích tại một số khu vực [3]

Địa điểm	Đặc điểm trầm tích	Tổng PBDE (ng/g)
Mỹ	Trong các hồ lớn	7,09 – 248,3
Bi	Trong sông Scheldt	85 – 8685
Hà Lan	Trong cửa sông và vịnh	4,6 – 527,6
Tây Ban Nha	Trong sông Cinca	2,5 – 7,4
Trung Quốc	Vịnh sông Pearl và bờ biển Hồng Kông	0,44 – 7424,7
Hàn Quốc	Bờ biển	0,47 – 494
Nhật Bản	Vịnh Tokyo	0,94 – 88,6

Nồng độ tổng PBDE trong trầm tích tại cửa sông Sài Gòn - Đồng Nai và thành phố Hồ Chí Minh lớn hơn sông Cinca của Tây Ban Nha, tương đương với Vịnh Tokyo và nhỏ hơn các điểm còn lại trong bảng 3.

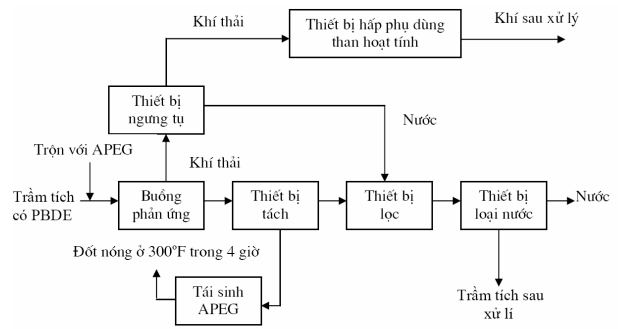
3. ĐỀ XUẤT GIẢI PHÁP

3.1. Giải pháp xử lý tồn dư PBDE trong trầm tích

- Khử Br trong PBDE bằng phương pháp glycolat

Phương pháp glycolat đã được áp dụng xử lý trầm tích ô nhiễm một số hợp chất hữu cơ ô nhiễm khó phân hủy (PCB, DDT, PBDE). Tác nhân khử PBDE được ký hiệu là APEG (APEG gồm hai phần trong đó A là ký hiệu của NaOH; PEG là ký hiệu của polyetylen glycol). Phản ứng diễn ra giữa APEG và PBDE tạo thành muối Br vô cơ. Phần PEG thay thế vào vị trí của Br tạo thành hợp chất mới ít độc hại hơn.

Quá trình xử lý gồm nhiều giai đoạn. Đầu tiên, lớp trầm tích có tồn dư PBDE được xúc khỏi đáy sông, vận chuyển đến nơi xử lý và trộn đều với APEG. Hỗn hợp sau khi trộn đều được cấp nhiệt trong buồng phản ứng trong 4 giờ ở 300°F. Hơi nước và khí thải sau phản ứng được đi qua thiết bị ngưng tụ. Nước được tách ra khỏi khí ô nhiễm để sử dụng cho quá trình lọc. Khí thải được lọc qua than hoạt tính trước khi thải ra ngoài. Sau khi xử lý trong buồng phản ứng, APEG được tách khỏi trầm tích và tái sinh cho mẻ xử lý tiếp theo. Trầm tích tiếp tục được lọc để loại bỏ nốt APEG, sau đó đi qua thiết bị tách nước. Trầm tích sau xử lý được phân tích kiểm tra. Nếu trầm tích vẫn còn PBDE lớn hơn giới hạn cho phép thì đem quay vòng tiếp tục xử lý lần hai. Nếu trầm tích đã đảm bảo nhỏ hơn giới hạn cho phép thì được đem trở lại địa điểm ban đầu.



Hình 6. Quá trình khử Br trong PBDE bằng phương pháp glycolat

3.2. Giải pháp quản lý chung và giảm thiểu tồn dư PBDE trong môi trường

- Ngăn chặn nguồn ô nhiễm từ các nước khác

Việt Nam không sản xuất PBDE. Họ chất này tồn tại ở Việt Nam thông qua các sản phẩm nhập khẩu. Hiện tại, chưa có một văn bản pháp lý chính thức nào về PBDE. Cần sớm ban hành các thông tư, qui định nhằm hạn chế PBDE trong các nhóm sản phẩm nhựa phổ biến trong thời gian gần và tiến tới cấm hoàn toàn trong tương lai.

- Xây dựng các tiêu chuẩn và qui chuẩn về PBDE

- Cần xây dựng ngay các tiêu chuẩn phân tích phát hiện PBDE trong các thành phần môi trường. Hiện tại các nghiên cứu về PBDE chủ yếu tiến hành phân tích mẫu ở nước ngoài. Cần xây dựng ngay các tiêu chuẩn Việt Nam về phân tích PBDE trong trầm tích, đất, nước, không khí, sinh phẩm. Đây là các thành phần môi trường phổ biến và mang tính chỉ thị tốt.

- Việt Nam chưa có các qui chuẩn về PBDE. Do vậy, việc xây dựng các qui chuẩn qui định giới hạn cho phép về PBDE trong môi trường (đất, nước, không khí) là yêu cầu cấp thiết. Các qui chuẩn được xây dựng sẽ là công cụ đắc lực trong quản lý PBDE.

- Xây dựng các kho lưu trữ đúng qui cách trước khi xử lý nhằm phòng tránh việc PBDE tiếp tục xâm nhập vào môi trường. Theo thực

trạng của nước ta hiện nay, không thể xử lý toàn bộ PBDE trong thời gian ngắn. Vì vậy việc quản lý, lưu trữ các sản phẩm có chứa PBDE trước khi xử lý là cần thiết. Các kho lưu trữ trên cần được thiết kế và xây dựng theo quy định đối với chất thải nguy hại.

- Cần thực hiện các qui định về vận chuyển trầm tích, đất ô nhiễm, thiết bị, vật liệu có chứa PBDE từ nơi sử dụng đến kho lưu trữ trước khi xử lý, đến địa điểm xử lý dựa trên các qui định của Việt Nam và các công ước quốc tế (công ước Basel về vận chuyển chất thải nguy hại).

- Đánh giá tồn dư PBDE trong môi trường

Cần thực hiện các đề tài đánh giá tồn dư PBDE tại các vùng có khả năng ô nhiễm cao nhằm xây dựng bản đồ ô nhiễm và thực hiện các phương án xử lý.

Tài liệu tham khảo

[1] Cynthia A.de Wit (2002), “An overview of brominated flame retardants in the environment”, Chemosphere 46, pp.583 – 624.

[2] Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, John N. Lester (2001), “Polybrominated diphenylethers flame retardants”, The Science of the Total Environment 275, pp.1-17.

[3] Nguyen Hung Minh, Tu Binh Minh, Tomohiko Isobe, Shinsuke Tanabe (2009), “Contamination of “Polybrominated diphenylethers in the sewer system of Hochiminh city and estuary of Saigon – Dongnai river”, Hanoi.

[4] World Health Organization (2008), “Persistent Organic Pollutants (POPs), WHO training package for the health sector”, Geneva.

Abstract

EVALUATION OF PBDE RESIDUE IN SEDIMENT IN HOCHIMINH CITY AND SOLUTION PROPOSED

Total PBDE residues are found in sediment at a significant level in Hochiminh city. Total PBDE concentration in the centre, suburban of Hochiminh city and Saigon-Dongnai estuary ranged from 54,5 – 119,0 ng/g; < 0,02 – 10,63 ng/g and < 0,02 - 0,065 ng/g, respectively. The long-time release of PCB in sediment in Hochiminh city is observed. Based on the PBDE residue, glycolate method to treat PBDE in sediment and one group of environmental management solution are proposed.

Keywords: PBDE, sediment, residue.

4. KẾT LUẬN

Tại thành phố Hồ Chí Minh, nơi tập trung đông dân cư và có các hoạt động công nghiệp, phát triển, tồn dư PBDE ở mức độ rất đáng chú ý. Khoảng nồng độ PBDE tổng trong trầm tích lấy ở các khu vực nội thành, ngoại thành và cửa sông Sài Gòn - Đồng Nai lần lượt là 54,5 - 119,0 ng/g; < 0,02 - 10,63 ng/g và < 0,02 - 0,065 ng/g. PBDE đã xâm nhập vào trầm tích tại một số điểm trong thành phố trong thời gian dài. Nguồn ô nhiễm PBDE có khả năng từ các sản phẩm nhựa có sử dụng nhóm chất trên làm phụ gia. Cần nhấn mạnh, PBDE là nhóm chất có độc tính cao và khó phân huỷ trong môi trường. Vì vậy, cần thực hiện các dự án đánh giá các nguồn có khả năng gây ô nhiễm PBDE, từ đó sử dụng các giải pháp quản lý, xử lý phù hợp.