



Original Article

Assessment of Concentration and Ecological Risks of some Persistent Organochlorine Compounds in Water and Sediments of the Red River Running from Hanoi to Nam Dinh

Trinh Thi Tham*, Trinh Thi Thuy, Nguyen Thanh Trung, Le Thi Trinh

*Hanoi University of Natural Resources and Environment,
41A Phu Dien, Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

Received 26 November 2020

Revised 06 May 2021; Accepted 29 August 2021

Abstract: This study focuses on the assessment of organochlorinated pesticide (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in water and surface sediments in the Red River flowing from Hanoi to Nam Dinh city with a length of 85 km. Fifteen water samples and fifteen surface sediment samples were collected and analyzed the concentrations of OCPs and PCBs by GC-ECD. The total concentrations of PCBs, HCHs, DDTs and OCPs in all water samples were ranged from $0.013 \div 0,033 \mu\text{g/L}$; $0.601 \div 30.700 \mu\text{g/L}$; $0.091 \div 2.730 \mu\text{g/L}$ and $1.27 \div 39.30 \mu\text{g/L}$, respectively. The average residue levels of these substances in all sediment samples were $23.3 \mu\text{g/kg}$ dry weight (dw), $14.6 \mu\text{g/kg}$ dw, $1.16 \mu\text{g/kg}$ (dw), and $18.2 \mu\text{g/kg}$ (dw), respectively. The semi-quantitative risk assessment indicates that the OCPs in water and surface sediments in the study area were low to moderate risk. The obtained data can be a scientific basis for implementing environmental pollution control measures in the Red River basin.

Keywords: PCBs, OCPs, sediment, Red river, ecological risks.

* Corresponding author.

E-mail address: tttham@hunre.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5170>

Đánh giá hàm lượng và rủi ro sinh thái của một số hợp chất clo hữu cơ khó phân hủy trong nước và trầm tích mặt sông Hồng đoạn chảy từ Hà Nội đến Nam Định

Trịnh Thị Thắm*, Trịnh Thị Thủy, Nguyễn Thành Trung, Lê Thị Trinh

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 26 tháng 11 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 06 tháng 5 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 29 tháng 8 năm 2021

Tóm tắt: Nghiên cứu này tập trung đánh giá mức độ phân bố hàm lượng của nhóm hóa chất bảo vệ thực vật họ clo hữu cơ (OCPs) và Polychlorinated Biphenyls (PCBs) trong mẫu nước và trầm tích mặt tại sông Hồng đoạn chảy từ cuối địa phận thành phố Hà Nội đến thành phố Nam Định với chiều dài 85 km. Nhóm nghiên cứu đã tiến hành lấy 15 mẫu nước, 15 mẫu trầm tích mặt và phân tích xác định hàm lượng OCPs, PCBs bằng sắc ký khí GC/ECD. Kết quả thu được, hàm lượng tổng PCBs, HCHs, DDTs và tổng OCPs trong mẫu nước lần lượt dao động trong khoảng $0,013 \div 0,033 \mu\text{g/L}$; $0,601 \div 30,7 \mu\text{g/L}$; $0,091 \div 2,73 \mu\text{g/L}$ và $1,27 \div 39,3 \mu\text{g/L}$. Đồng thời, hàm lượng trung bình của các chất/nhóm chất trong trầm tích lần lượt là $23,3 \mu\text{g/kg dw}$, $14,6 \mu\text{g/kg dw}$, $1,16 \mu\text{g/kg dw}$ và $18,2 \mu\text{g/kg dw}$. Kết quả đánh giá rủi ro bán định lượng đã chỉ ra mức độ rủi ro thấp đến trung bình của các chất/nhóm chất OCPs trong mẫu nước và mẫu trầm tích. Nghiên cứu là cơ sở khoa học để thực hiện các biện pháp kiểm soát ô nhiễm môi trường lưu vực sông.

Từ khóa: OCPs, PCBs, rủi ro sinh thái, trầm tích, sông Hồng.

1. Mở đầu

Lưu vực sông Hồng - Sông Thái Bình là một lưu vực sông liên quốc gia với tổng diện tích tự nhiên vào khoảng 169.000 km^2 , trong đó phần diện tích lưu vực của hai sông này trong lãnh thổ Việt Nam khoảng 87.840 km^2 . Sông Hồng là con sông có tổng chiều dài 1.149 km bắt nguồn từ tỉnh Vân Nam, Trung Quốc chảy vào Việt Nam qua địa phận tỉnh Lào Cai, qua các tỉnh Yên Bái, Phú Thọ, Vĩnh Phúc, Hà Nội, Hà Nam, Nam Định và đổ ra biển Đông tại cửa Ba Lạt. Tổng chiều dài sông Hồng trên địa phận Việt Nam khoảng 328 km . Sông Hồng có lưu lượng nước bình quân hàng năm rất lớn, tới $2.640 \text{ m}^3/\text{s}$ (tại cửa sông) với tổng lượng nước chảy quá tới $83,5 \text{ tỷ m}^3/\text{năm}$, tuy nhiên lưu lượng phân bố không đều. Về mùa khô lưu

lượng nước giảm chỉ còn khoảng $700 \text{ m}^3/\text{s}$, nhưng vào cao điểm mùa mưa có thể đạt tới $30.000 \text{ m}^3/\text{s}$. Sông Hồng là con sông có lượng phù sa lớn nên nó góp phần quan trọng trong phát triển kinh tế nông nghiệp cho các tỉnh mà nó chảy qua. Tuy nhiên, do lượng phù sa lớn nên lòng sông thường xuyên bị lấp đầy và lũ lụt cũng xảy ra thường xuyên. Bên cạnh đó, những năm gần đây, cùng với sự khai thác nguồn lợi từ sông và sự phát triển nông nghiệp, công nghiệp tại lưu vực sông Hồng, chất lượng môi trường nước ở khu vực này đang chịu sức ép nặng nề. Do có mật độ dân số cao và là vùng phát triển trọng điểm kinh tế quan trọng, lượng nước sử dụng tại lưu vực sông Hồng - Thái Bình ngày càng tăng. Theo Báo cáo hiện trạng Quốc gia năm 2018, lượng nước sử dụng cho hoạt động công nghiệp năm 2016 tại khu vực sông Hồng - Thái Bình chiếm gần 50% tổng lượng nước sử dụng cho công nghiệp [1]. Bên cạnh đó, nhu cầu sử dụng nước cho tưới tiêu trong nông nghiệp và nuôi trồng thủy hải sản

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: tttham@hunre.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5170>

cũng gia tăng. Trong khi đó, trữ lượng nước đang có nguy cơ suy giảm mà một trong những nguyên nhân là các công trình thủy điện. Ngoài ra, theo khảo sát thực tế, chất lượng nước sông Hồng còn chịu sức ép nặng nề từ nước thải sinh hoạt đô thị, nước thải nông nghiệp, nước thải công nghiệp, thương mại - du lịch,... Các hoạt động này đã gây sức ép mạnh mẽ lên chất lượng nước sông Hồng và hệ sinh thái của khu vực.

Polychlorinated biphenyl (PCBs) và nhóm các hóa chất bảo vệ thực vật họ clo hữu cơ bao gồm Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorocyclohexane (α -HCH, β -HCH, Lindane) đã được đưa vào phụ lục A là các chất phải loại bỏ trong sản xuất và sử dụng của Công ước Stockholm. Đây là một hiệu ước toàn cầu có mục tiêu bảo vệ sức khỏe con người, đa dạng sinh học và môi trường sống trước những nguy cơ, rủi ro do các hóa chất rất độc hại là các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POPs) gây ra. Các chất POPs được xác định là có 4 tính chất sau: i) Rất khó phân hủy nên tồn tại bền vững trong môi trường; ii) Có khả năng phát tán rộng; iii) Tích tụ sinh học cao trong các mô của sinh vật; iv) Có tính chất độc cao [2].

PCBs được sử dụng như một chất điện môi trong mẫu biến thế và tụ điện, làm chất dẻo trong PVC và cao su nhân tạo, làm phụ gia trong sơn, chất chống cháy,... PCBs phát sinh vào môi trường qua việc thải bỏ các chất thải chứa PCBs, từ quá trình thiêu đốt chất thải nguy hại có chứa clo cao. PCBs được tìm thấy hầu hết ở các môi trường đất, nước, không khí, trầm tích thậm chí là trong chuỗi thức ăn tại nhiều nơi dù không có các hoạt động công nghiệp. Cơ thể con người có thể bị phơi nhiễm PCBs qua nhiều con đường như hô hấp, chuỗi thức ăn, tiêu hóa hay thậm chí là qua da. Nhiễm độc mãn tính đối với nồng độ PCBs dù nhỏ cũng có khả năng dẫn đến phá hủy gan, rối loạn sinh sản và đặc biệt là gây ra biến đổi gen, ung thư,... [2].

Do PCBs ít tan trong nước nên hàm lượng PCBs trong nước không cao. Vì vậy, trong môi trường nước PCBs sẽ phân tán vào đất, trầm tích với hàm lượng tương đối cao và chủ yếu là các PCBs có hàm lượng clo cao [3].

Nhóm thuốc trừ sâu họ Clo hữu cơ (OCPs) là các dẫn xuất hydrocacbon clo hóa, được sử dụng rộng rãi từ năm 1940 đến năm 1960 trong nông nghiệp và kiểm soát muỗi. Đại diện của nhóm này bao gồm các chất điển hình: Aldrin, Dieldrin, DDT, Endrin, Heptachlor, Chlordan, Hexachlorobenzene, Mirex. Hầu hết các loại HCBVTV nhóm này đã bị cấm sử dụng vì chúng là các chất hữu cơ khó phân hủy, tồn lưu lâu dài trong môi trường, có khả năng lan truyền xa. Do khả năng kỵ nước cao hơn, các OCPs có thể hấp thụ lên các bề mặt trầm tích dẫn đến tích tụ ở cửa sông và hồ, chúng có thể chuyển sang chuỗi thức ăn [4, 5].

Nhiều nghiên cứu trên thế giới cũng như tại Việt Nam đã đưa ra mức độ tồn lưu của OCPs và PCBs trong nước và trầm tích ở các lưu vực sông, hồ và vùng ven biển. Nghiên cứu của Sifatullah KM và cộng sự [6] tại hồ đập ở Tây Bắc Thổ Nhĩ Kỳ cho tổng hàm lượng OCPs trong trầm tích dao động từ 12,9 đến 169,9 ng/g. Assem O. Barakat và cộng sự [7] đã công bố hàm lượng PCBs, DDTs và chlorpyrifos dao động từ 0,29 - 377 ng/g, 0,07 - 81,5ng/g trong trầm tích ven biển Địa Trung Hải, Ai Cập.

Tại Việt Nam, T. T. Thắm và cộng sự đã nghiên cứu hàm lượng của OCPs, PCBs trong mẫu nước, trầm tích tại một số khu vực cửa sông ven biển miền trung [8], [9] và khu vực hạ lưu sông Đáy. Nghiên cứu của Nguyễn Hữu Cử tại khu vực ven bờ từ cửa Thái Bình đến Ba Lạt chỉ ra các OCPs được phát hiện trong các mẫu trầm tích, sinh vật đáy (ngao, tôm, cua) ở cả mùa khô và mùa mưa với nồng độ cao hơn vào mùa khô [10]. Theo nghiên cứu của Phạm Mạnh Hoài và cộng sự, hàm lượng theo thứ tự của DDTs, HCHs, HCB và PCB trong trầm tích sông nội đô tại Hà Nội biến thiên từ 4,4 đến 1100, <0,2 đến 36, <0,2 đến 22 và 1,3 đến 384 ng/g (trọng lượng khô) [11].

Tuy nhiên, rất ít các nghiên cứu tập trung đánh giá rủi ro sinh thái cũng như rủi ro sức khỏe của các hợp chất POPs nói chung và PCBs, OCPs nói riêng trên thế giới đặc biệt tại Việt Nam.

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá mức độ tích lũy của PCBs và một số chất thuộc nhóm OCPs trong nước mặt và trầm tích mặt tại

hạ lưu sông Hồng đoạn chảy qua tỉnh Hà Nam. Bên cạnh đó, nghiên cứu cũng đánh giá rủi ro sinh thái của một số hợp chất này tại khu vực nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Hỗn hợp chuẩn được sử dụng là PCB-Mix 3 (CAS No 020030300) gồm các đồng loại chi thị PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 và PCB 180. Chuẩn hỗn hợp OCPs gồm 18 cấu tử, nồng độ chuẩn 10ng/μl (10ppm) (AccuStandard, N0 M-8270- 140ASL). Ngoài ra, nhóm nghiên cứu sử dụng chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C gồm các cấu tử PCB- ^{13}C 11, PCB- ^{13}C 155, PCB- ^{13}C 206 để đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích. Các dung môi, vật liệu làm sạch như Diclomethan (DCM là các hóa chất tinh khiết phân tích của Merck-Đức và Scharlau - Tây Ban Nha.

Thiết bị sử dụng cho phân tích định lượng các PCBs và OCPs là thiết bị GC/ECD Varian 450 GC.

2.2. Lấy mẫu

Mẫu nước và mẫu trầm tích được lấy tại 15 vị trí khu vực giữa dòng sông Hồng, đoạn chảy từ Hoàng Mai, Hà Nội đến thành phố Nam Định. Mẫu nước được lấy cách mặt nước 30 - 50 cm bằng thiết bị lấy mẫu nước chuyên dụng Alpha Wildco, đựng trong chai thủy tinh tối màu và bảo quản lạnh cho đến khi vận chuyển về phòng thí nghiệm. Mẫu trầm tích mặt được lấy bằng cuốc bùn chuyên dụng Peterson. Sau khi lấy mẫu, mỗi mẫu được trộn đều trong khay inox và cho vào lọ thủy tinh tối màu, bảo quản lạnh để vận chuyển về phòng thí nghiệm. Quá trình vận chuyển và bảo quản mẫu được thực hiện theo hướng dẫn của TCVN 6663-3:2016 (ISO 5667-3:2012) và TCVN 6663-15:2004 (ISO 5667-15:1999).

Tại phòng thí nghiệm, các mẫu nước được bảo quản lạnh và phân tích sau khi lấy mẫu càng sớm càng tốt. Các mẫu trầm tích được hong khô tự nhiên trong phòng tối, sau đó mẫu

được nghiền đến cỡ hạt 0,63 μm và bảo quản trong tủ lạnh $-4\text{ }^{\circ}\text{C} \div -2\text{ }^{\circ}\text{C}$ để chờ phân tích.

2.3. Xử lý và phân tích mẫu

Mẫu nước và trầm tích được tiến hành xử lý tại phòng thí nghiệm dựa trên tham khảo các quy trình phân tích mẫu của Cơ quan bảo vệ Môi trường Mỹ (US EPA), các công bố quốc tế và quy trình tối ưu tại Phòng thí nghiệm [12]. Với giới hạn phát hiện của OCPs, PCBs trong mẫu trầm tích lần lượt là 0,025 μg/kg - 0,039 μg/kg (đối với OCPs) và 0,028 μg/kg - 0,042 μg/kg (đối với PCBs); trong mẫu nước giới hạn phát hiện của OCPs là 0,017 μg/L - 0,350 μg/L, của PCBs là 0,24 μg/L - 0,60 μg/L.

Mẫu nước được chiết lỏng lỏng với dung môi Diclomethan. Quá trình chiết được thực hiện lặp lại 3 lần. Sau đó, toàn bộ dịch chiết được cô quay chân không về thể tích < 1 ml. Dịch chiết được làm sạch bằng cột Florisil 1 gram với dung dịch rửa giải giai đoạn 1 là n - hexan để thu được các cấu tử PCBs và giai đoạn 2 là 12 ml hỗn hợp n - hexan:DCM (4:1,...) để thu các chất thuộc nhóm OCPs. Các dung dịch mẫu sau khi rửa giải được cô đuổi dung môi bằng dòng khí Nitơ về thể tích 0,5 ml.

Mẫu trầm tích được xử lý bằng kỹ thuật chiết Soxhlet với 150 ml dung môi Diclomethan (DCM). Các quá trình tiếp theo được tiến hành tương tự mẫu nước với lượng Florisil nhồi cột là 8 gram và các dung môi rửa giải lần lượt là 40 ml n - hexan và 120 ml hỗn hợp n - hexan:DCM. Cuối cùng, dung dịch rửa giải được cô về 0,5 ml, chuyển vào lọ đựng mẫu để định lượng trên thiết bị GC/ECD.

Nghiên cứu đã sử dụng chuẩn đồng hành đánh dấu đồng vị ^{13}C bao gồm có ^{13}C -PCB 11, ^{13}C -PCB 155, ^{13}C -PCB 206 để đánh giá độ thu hồi của giá độ thu hồi của quá trình làm sạch mẫu và độ thu hồi của phương pháp. Kết quả đánh giá độ thu hồi từ quá trình làm sạch dao động trong khoảng 59,5% ÷ 139% và từ quá trình xử lý mẫu dao động trong khoảng 54,8% ÷ 149%. Độ thu hồi của các chuẩn đánh dấu đồng vị đều thu được từ 60% đến 140%, đạt yêu cầu theo phương pháp tham chiếu US-EPA 8082a đối với mẫu rắn.

2.4. Đánh giá rủi ro sinh thái bằng hệ số rủi ro

Hệ số rủi ro (RQ) được tính toán bằng tỷ số giữa nồng độ môi trường xác định bằng đo đạc (MEC) hoặc tính toán dự báo (PEC) với nồng độ dự báo ngưỡng là nồng độ không gây tác động (PNEC) lên đối tượng [13].

$$RQ = \frac{MEC(PEC)}{PNEC / NOEC}$$

RQ (Risk quotient): Hệ số rủi ro.

MEC (Measured Environmental Concentration): Nồng độ đo được trong môi trường (quan trắc).

PEC (Predicted Effect Concentration): Nồng độ dự báo gây tác động.

PNEC (Predicted No Effect Concentration)/ NOEC (No Observable Effect Concentrations): Nồng độ dự báo ngưỡng là nồng độ không gây tác động lên đối tượng được xác định từ các tiêu chuẩn quy định.

RQ từ 0,01 đến 0,1: rủi ro thấp;

RQ từ 0,1 đến 1: rủi ro trung bình;

RQ \geq 1: rủi ro cao.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng PCBs và OCPs trong mẫu nước

3.1.1. Hàm lượng OCPs trong mẫu nước

Bảng 1 thể hiện kết quả tổng hàm lượng PCBs và một số nhóm chất/nhóm chất OCPs trong mẫu nước tại khu vực nghiên cứu.

Qua kết quả phân tích cho thấy sự có mặt của hầu hết các chất ở các vị trí lấy mẫu, trong đó hàm lượng của 4,4'- DDT, 4,4'- DDE, 4,4'- DDD cao hơn so với những OCP khác. Tuy nhiên, khi so sánh hàm lượng của một số OCPs được quy định trong QCVN 08:2015/BTNMT thì không có chất/nhóm chất nào vượt quá giới hạn cho phép. Hàm lượng của tổng OCPs dao động trong khoảng 0,909 ÷ 3,40 μ g/L.

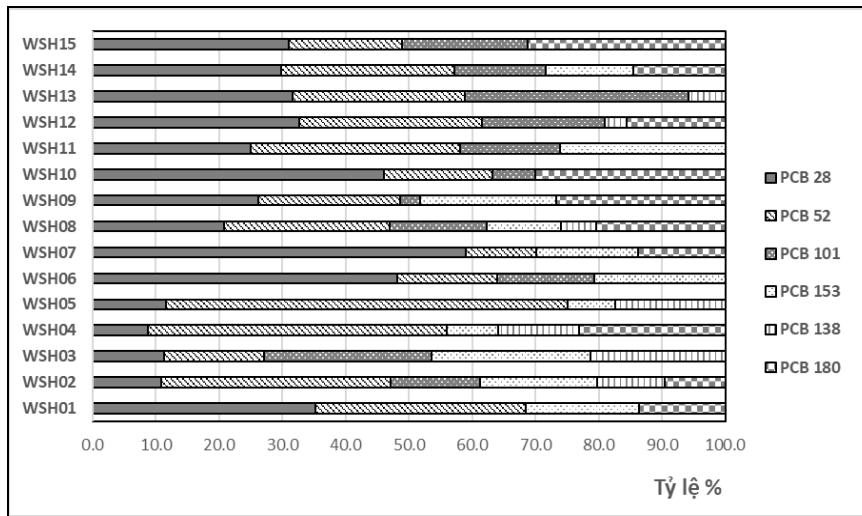
Trong số 15 vị trí lấy mẫu, hàm lượng tổng OCPs tại WSH05 có hàm lượng cao nhất là 3,40 μ g/L, tổng HCHs và DDTs cao nhất tại vị trí WSH15 với giá trị lần lượt là 1,56 và 0,961 μ g/L. Trong quá trình thực hiện khảo sát

và lấy mẫu nhóm nghiên cứu nhận thấy đây là khu vực diễn ra các hoạt động trồng trọt, chăn nuôi hai bên bờ và nhiều vỏ bao bì chứa hóa chất bảo vệ thực vật được xả thải ra khu vực ven bờ ruộng gần sát với sông, đây có thể là nguyên nhân gây ra hàm lượng tổng OCPs khu vực này cao hơn so với các khu vực khác. Bên cạnh đó, hàm lượng tổng DDTs tại hầu hết các vị trí lấy mẫu đều tương đối cao. Điều này có thể được luận giải rằng do tính chất khó phân hủy của DDT cũng như các sản phẩm phân hủy của nó là DDD và DDE nói riêng và các chất POPs nói chung. Tuy hàm lượng tổng DDTs chưa vượt quá giới hạn cho phép của QCVN 08-MT: 2015, nhưng hàm lượng ở gần mức giới hạn cho thấy nguy cơ ô nhiễm của các chất này, đặc biệt cần chú ý đến khả năng tích lũy sinh học của chúng. Do vậy, cần có biện pháp khắc phục để giảm thiểu tối đa ảnh hưởng của chúng lên môi trường và sức khỏe con người.

3.1.2. Hàm lượng PCBs trong mẫu nước

Kết quả phân tích đã phát hiện sự có mặt của hầu hết các PCBs trong mẫu nước với hàm lượng nhỏ. Nồng độ tổng PCBs cao nhất là tại điểm WSH0 9 (33,4 ng/L), điều này có thể lý giải rằng: vị trí lấy mẫu WSH09 là điểm giao giữa sông Hồng và sông Giang, tại đây diễn ra các hoạt động khai thác cát và đánh bắt thủy sản, hai bên bờ có hoạt động trồng trọt. Khu vực này trong quá trình đi lấy mẫu nhóm nghiên cứu nhận thấy có nhiều tàu thuyền chở cát neo đậu, hoạt động giao thông thủy tương đối tập nập, nên nguồn phát thải PCBs có thể từ các hoạt động giao thông thủy như dầu thải, nội thất của phương tiện,...

Xét về tỷ phần trăm của các cấu tử, hàm lượng PCB 28, PCB 52 trong mẫu nước có giá trị cao hơn so với các PCBs khác. Cụ thể hàm lượng PCB 28 dao động trong khoảng 1,37 ÷ 9,86 ng/L; hàm lượng PCB 52 dao động 1,46 ÷ 8,86 ng/L tương ứng với tỷ lệ phần trăm trung bình các điểm lấy mẫu của PCB 28 và PCB 52 lần lượt là 28,5% và 28,2%. Điều này hoàn toàn phù hợp vì các đồng loại PCBs thấp trong các hỗn hợp Aroclor được sử dụng nhiều hơn ở Việt Nam trong những năm cuối của thập kỷ 70 của thế kỷ 20.



Hình 1. Hàm lượng PCBs trong mẫu trầm tích bùn.

Bảng 1. Hàm lượng tổng PCBs và một số OCPs trong mẫu nước tại khu vực nghiên cứu

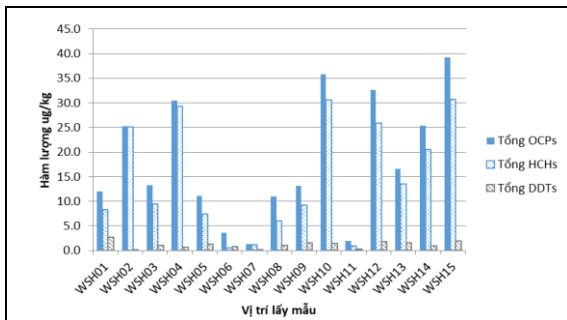
Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng (µg/L)						
	Tổng PCBs	Tổng OCPs	Tổng HCHs	Tổng DDTs	Dieldrin	Heptachlor	Heptachlor epoxide
WSH01	0,013	2,69	0,793	0,527	0,089	0,023	0,040
WSH02	0,023	1,35	0,181	0,274	0,065	0,028	0,033
WSH03	0,025	1,27	0,267	0,272	0,087	0,060	0,023
WSH04	0,016	2,47	0,350	0,715	0,0376	0,029	0,090
WSH05	0,014	3,40	0,445	0,948	0,040	0,025	0,123
WSH06	0,014	1,45	0,868	0,426	0,010	0,098	0,009
WSH07	0,013	3,04	0,641	0,950	ND	0,028	0,095
WSH08	0,031	1,56	0,299	0,562	0,012	0,022	0,068
WSH09	0,033	2,03	0,365	0,944	ND	0,029	0,021
WSH10	0,019	0,909	0,239	0,407	ND	0,059	0,191
WSH11	0,023	2,26	0,646	0,970	0,039	0,070	0,159
WSH12	0,029	1,89	0,823	0,472	ND	ND	0,117
WSH13	0,026	2,01	1,13	0,636	ND	ND	ND
WSH14	0,027	2,51	0,979	0,709	0,048	0,077	0,038
WSH15	0,032	3,05	1,56	0,961	0,016	0,094	0,055
QCVN 08:2015/B TNMT				1,0	0,1	0,2	0,2

So sánh kết quả nghiên cứu này với nghiên cứu của Nguyễn Thanh Thảo và cộng sự [14], thì hàm lượng PCBs tại khu vực nghiên cứu cao hơn so với các sông nội đô tại Hà Nội và Thành phố Hồ Chí Minh, nhưng lại thấp hơn so với kết quả nghiên cứu của Lê Thị Trinh và cộng sự thực hiện tại khu vực sông Hàn - Đà Nẵng [15]. Khu vực sông Hàn - Đà Nẵng là khu vực diễn ra các hoạt động du lịch, cũng như tại các khu vực này các hoạt động đánh bắt, nuôi trồng thủy hải sản diễn ra mạnh mẽ, do vậy sự phát thải PCBs từ các nguồn thải chứa trong dầu máy cũng nhiều hơn so với khu vực sông Hồng được nghiên cứu.

3.2 Hàm lượng PCBs và OCPs trong mẫu trầm tích

3.2.1. Hàm lượng OCPs trong trầm tích

Các OCPs nghiên cứu đều được phát hiện ở hầu hết các mẫu trầm tích mặt đặc biệt hàm lượng δ -HCH cao hơn so với các cấu tử khác với hàm lượng trung bình 15,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Hình 3). Hàm lượng 4,4'- DDT, 4,4'- DDE, 4,4'- DDD cũng tương đối cao với khoảng nồng độ dao động lần lượt là 0,018 ÷ 1,13 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 0,006 ÷ 1,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 0,021 ÷ 0,359 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Tuy nhiên, khi so sánh với QCVN 43:2017/BTNMT, các OCPs có giá trị hàm lượng được quy định thì đều không vượt quá giới hạn cho phép.



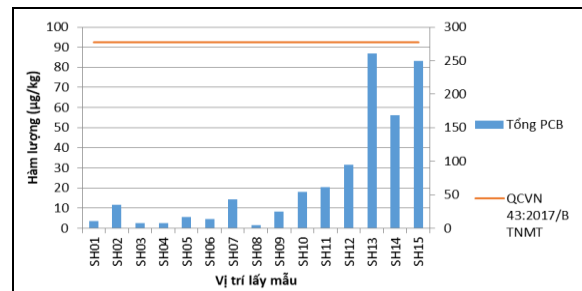
Hình 2. Hàm lượng một số OCPs trong trầm tích.

So sánh kết quả nghiên cứu với một số nghiên cứu khác tại Việt Nam và một vài khu vực trên thế giới [9] nhận thấy tổng hàm lượng HCHs cao hơn so với các khu vực nghiên cứu khác trong nước. Nguyên nhân có thể là do lưu vực sông Hồng là một lưu vực sông lớn nhất tại

miền Bắc Việt Nam, đặc biệt do hàm lượng phù sa lớn nên hoạt động nông nghiệp được phát triển từ rất sớm. Những năm giữa và cuối thế kỷ 20, cùng với sự phát triển nông nghiệp hợp tác xã, lượng HCBVTV nhập khẩu và sử dụng tại Việt Nam là rất lớn [18]. Hậu quả để lại của thời kỳ này là rất nhiều kho thuốc BVTV, khối lượng lớn HCBVTV được chôn xuống đất hoặc xử lý chưa đúng kỹ thuật. Trong những năm gần đây, các nghiên cứu, các dự án được thực hiện theo Quyết định 1946/QĐ-TTg đã cung cấp các bằng chứng và số liệu khoa học về sự tích lũy của các chất thuộc nhóm OCPs trong đất, trầm tích, nước mặt và thậm chí là nước ngầm. Sông Hồng cũng là một con sông có nguy cơ bị ảnh hưởng bởi chứng tích lịch sử này [18, 19].

3.2.2. Hàm lượng PCBs trong trầm tích

Kết quả hàm lượng tổng PCBs được thể hiện trong Hình 3 cho thấy hầu hết các PCBs đều có mặt và tập trung chủ yếu khu vực Hà Nam. Hàm lượng tổng PCBs cao nhất là tại vị trí SH13 có hàm lượng 86,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (dw), đây là vị ngã 3 Phạm Lỗ, giao với sông Trà Lý, khu vực này có dòng nước chảy xoáy do vậy dẫn đến việc xáo trộn trầm tích diễn ra chậm hơn so với các khu vực khác, do vậy, hàm PCBs tích lũy trong trầm tích ở đây cao hơn so với khu vực khác.



Hình 3. Hàm lượng một số PCBs trong trầm tích.

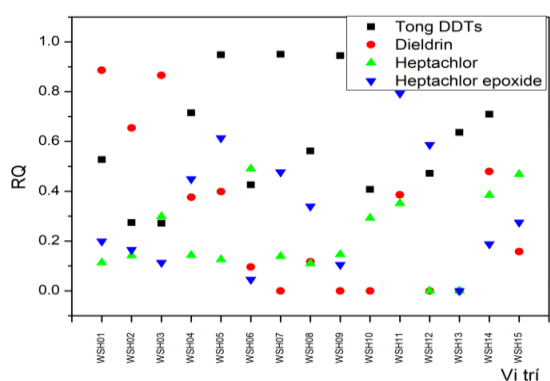
Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng PCB 28 và PCB 52 trong trầm tích mặt tại khu vực nghiên cứu có giá trị cao hơn so với các PCB khác. Cụ thể, hàm lượng các PCB này dao động trong khoảng 0,120 ÷ 22,3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (giá trị PCB 28 cao nhất 22,3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ tại vị trí SH13). Hàm lượng PCB 52 dao động từ 0,443 ÷ 47,7 $\mu\text{g}/\text{Kg}$

(giá trị PCB 52 cao nhất là 47,7 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ tại vị trí SH15); tương ứng với tỷ lệ phần trăm tại các điểm lấy mẫu dao động trong khoảng 3,82 ÷ 71,6% và 11 ÷ 88,6%.

So sánh hàm lượng PCBs với QCVN 43:2012/BTNMT cho thấy hàm lượng PCB trong các mẫu trầm tích tại khu vực nghiên cứu không quá cao và chưa vượt giá trị giới hạn về hàm lượng PCBs trong trầm tích quy định tại QCVN 43:2017 là 277 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ - đối với mẫu trong sông. Các điểm lấy mẫu khu vực Hà Nam có xu hướng tích lũy PCBs cao hơn các điểm khu vực Hà Nội. Hàm lượng PCBs tại khu vực nghiên cứu khá tương đồng với khu vực hạ lưu sông Đáy, điều này hoàn toàn hợp lý, với lý do khu vực hạ lưu sông Đáy và khu vực sông Hồng có hoạt động nuôi trồng thủy hải sản, khai thác cát khá tương đồng nhau, điều này đồng nghĩa với sự phát thải PCBs từ dầu máy thải [9].

3.3. Đánh giá rủi ro sinh thái của OCPs

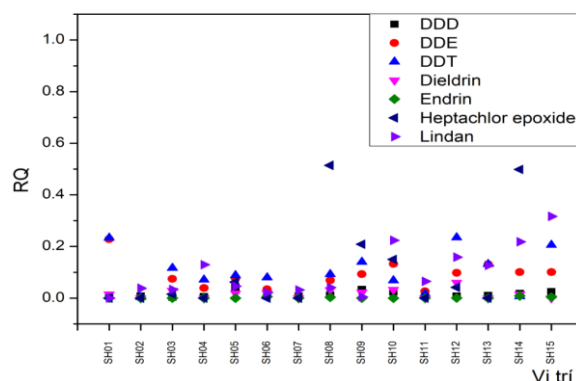
Đối với mẫu môi trường nước, hệ số rủi ro sinh thái RQ được tính cho tổng DDTs, Dieldrin, Heptachlor và Heptachlor epoxide. Kết quả tính thu được hệ số RQ của các nhóm chất dao động lần lượt là 0,271 - 0,970; 0 - 0,886; 0 - 0,490; 0 - 0,954. Nhìn chung các tại các vị trí lấy mẫu thì hệ số rủi ro dao động từ rủi ro thấp đến rủi ro trung bình. Tại hầu hết các vị trí lấy mẫu thì hệ số rủi ro sinh thái của tổng DDTs cao hơn so với với với các hợp chất OCPs khác nhiều lần (Hình 4), đặc biệt, tại điểm lấy mẫu WSH11 có hệ số rủi ro của tổng



Hình 4. Hệ số RQ của OCPs trong mẫu nước.

DDTs là cao nhất với giá trị 0,970, với mức rủi ro trung bình. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ khu vực nghiên cứu thuộc sông Hồng đã có dấu hiệu ô nhiễm bởi những tác động tiêu cực như hoạt động nông nghiệp sử dụng, thải bỏ thuốc trừ sâu chưa đúng quy định.

Với mẫu trầm tích, hệ số rủi ro RQ được tính với các chất Lindan, Heptachlor epoxide, DDE, DDD, DDT, Dieldrin, Endrin với hệ số rủi ro dao động lần lượt là 0,0 - 0,316; 0,0 - 0,930; 0,001 - 0,228; 0,002 - 0,042; 0,004 - 0,235; 0,0 - 0,060; 0,0 - 0,009. Hầu hết tại các điểm quan trắc thì hệ số rủi ro của chúng đều dài từ mức rủi ro thấp đến mức rủi ro trung bình. Đặc biệt hệ số rủi ro của DDT, DDD, DEE tại hầu hết các điểm quan trắc đều cao hơn so với các điểm khác. Tại điểm SH10, SH14, SH15 là những điểm có hệ số rủi ro của Lindan cao hơn so với các vị trí lấy mẫu khác (Hình 5). Bên cạnh đó có một số điểm có mức rủi ro sinh thái cao hơn các vị trí khác đối với DDT đó là tại các vị trí SH01 và SH12 với các giá trị RQ lần lượt tương ứng là 0,233 và 0,235. Tuy nhiên, kết quả tính toán giá trị RQ của OCPs tại khu vực nghiên cứu đều nằm ở khoảng từ rủi ro thấp đến rủi ro trung bình. Điều này cho thấy, khu vực nghiên cứu thuộc sông Hồng chưa có dấu hiệu ô nhiễm OCPs ảnh hưởng đến hệ sinh thái tại đây. Tuy nhiên, cũng cần có những biện pháp quản lý, thu gom, xử lý và sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật tại khu vực sông Hồng để không dẫn đến những ô nhiễm nặng hơn.



Hình 5. Hệ số RQ của OCPs trong mẫu trầm tích.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tiến hành điều tra, khảo sát và lấy mẫu nước mặt, trầm tích mặt để tiến hành xác định hàm lượng các PCBs chỉ thị và một số chất/nhóm chất OCPs điển hình. Kết quả là, trong mẫu nước và mẫu đất đều phát hiện thấy sự có mặt của các cấu tử trong hai nhóm chất nghiên cứu. Hàm lượng của các chất trong mẫu nước đều thấp hơn giá trị cho phép quy định tại QCVN 08-MT:2015 của Bộ Tài nguyên và Môi trường với mục đích sử dụng nước là tưới tiêu, thủy lợi, giao thông thủy. Tuy nhiên, hàm lượng DDTs và HCHs trong mẫu ở một vài vị trí cao gần bằng giá trị giới hạn. Tương tự như vậy đối với hàm lượng các chất/nhóm chất trong trầm tích.

Kết quả đánh giá rủi ro của OCPs trong mẫu nước và mẫu trầm tích đều cho thấy OCPs tại khu vực nghiên cứu có mức độ rủi ro thấp đến mức độ rủi ro trung bình.

Như vậy, kết quả nghiên cứu này bước đầu đưa bộ số liệu tổng thể về hàm lượng tồn dư của PCBs và OCPs trong nước mặt và trầm tích mặt của sông Hồng khu vực hạ lưu từ cuối địa phận Hà Nội đến đầu địa phận tỉnh Nam Định. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở khoa học ban đầu cho các nhà quản lý thúc đẩy triển khai các hoạt động kiểm kê và kiểm soát phát thải các chất POPs vào môi trường. Vì vậy, cần có các nghiên cứu mở rộng theo không gian và thời gian để xác định được mối tương quan giữa hàm lượng các chất trong các đối tượng môi trường khác nhau gồm nước, không khí, đất, trầm tích và các sinh vật trong nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ministry of Natural Resources and Environment, Vietnam-National State of Environment Report 2018 on Water Resources, 2018 (in Vietnamese).
- [2] Pollution Control Department, Vietnam Environment Administration MONRE, Report 10 Years Implementing Stockholm Convention, Ministry of Natural Resources and Environment, 2016.
- [3] US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls, Public Health Service, Atlanta, GA, 2000.
- [4] US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD, Public Health Service, Atlanta, GA, 2002.
- [5] US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Alpha-, Beta, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane, Public Health Service, Atlanta, GA, 2005.
- [6] K. M. Sifatullah, P. Gokmen, T. G. Semra, Determination of Organochlorine Pesticides in Sediments Using Gas Chromatography and Mass Spectrometry, *Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques*, Vol. 8, No. 5, 2017, pp. 383-389.
- [7] A. O. Barakat, A. Mostafa, T. L. Wade, S. T. Sweet, N. B. E. Sayed, Distribution and Ecological Risk of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediments from the Mediterranean Coastal Environment of Egypt, *Chemosphere*, Vol. 93, 2013, pp. 545-554.
- [8] T. T. Tham, Assessment of the Residue Levels of OCPs, PCBs and PBDEs in Sediments and some Bivalve Species Collected Estuaries along with the Coastal Areas of Central Vietnam, Doctoral Thesis, Hanoi University of Science, Vietnam National University, 2017 (in Vietnamese).
- [9] T. T. Tham, B. T. Phuong, L. T. Trinh, Research on Accumulation and Distribution Levels of Polychlorinated Biphenyl in Sediment Collected from Day River Downstream Area, *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 61, No. 8, 2019, pp. 18-21 (in Vietnamese).
- [10] N. H. Cu, Assessment of Environmental Quality, History and Trends of some Important Water Bodies as a Basis for Management of Coastal Lagoons in Central Vietnam and Several Related Lakes, Overall Report on International Cooperation Tasks on Science and Technology under the Vietnam-Italy Protocol, Ministry of Science and Technology, 2010 (in Vietnamese).
- [11] P. M. Hoai, N. T. Ngoc, N. H. Minh, P. H. Viet, Michael Berg, Alfredo C, Alder, Walter Giger, Recent Levels of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in the Sediment of the Sewer System in Hanoi, Vietnam, *Environmental Pollution*, Vol. 158, 2010, pp. 913-920.
- [12] L. T. Trinh, Evaluation of Analytical Methods for some Persistent Organic Pollutants in Sediments,

- Science and Technics Publishing House, 2017 (in Vietnamese).
- [13] MPP - EAS, Environmental Risk Assessment: A Practical Guide to Tropical Ecosystems - MPP - EAS Technical Report No. 21 Global Environment Facility/United Nations Development Program/World Maritime Organization on Containment Prevention and Environmental Management of East Asian Seas, Quezon City, Philippines, 1999.
- [14] N. T. Thao, D. T. Hanh, N. Q. Trung, Evaluation of PCBs, PAHs, Sterols Content in River Water in Hanoi and Ho Chi Minh City using AIS-DB Software Integrated on GCMS, *Journal of Chemistry*, Vol. 54, No. 5, 2016, pp. 555-560.
- [15] L. T. Trinh, T. T. Tham, T. T. Thuy, Determination of Organochlorine Pesticides in Water and Sediment at the Estuary Area of Han River, Da Nang, *Journal of Analytical Sciences*, Vol. 20, No. 4, 2015, pp. 128-134 (in Vietnamese).
- [16] A. Mahmood, R. N. Malik, J. Li, G. Zhang, Levels, Distribution Pattern and Ecological Risk Assessment of Organochlorines Pesticides (OCP) in Water and Sediments from Two Tributaries of the Chenab River, Pakistan, *Ecotoxicology*, Vol. 23, 2014, pp. 1713-1721.
- [17] A. O. Adeleye, H. Jin, Y. Di, D. Li, J. Chen, Y. Ye, Distribution and Ecological Risk of Organic Pollutants in the Sediments and Seafood of Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, East China Sea, *Science of the Total Environment*, Vol. 541, 2016, pp. 1540-1548.
- [18] Vietnam Environment Administration MONRE, The Current Status of Environmental Pollution Caused by Pesticide Residues Heading Persistent Organic Compounds in Vietnam, 2015 (in Vietnamese).
- [19] N. H. Tin, Overview of Agricultural Pollution in Vietnam: Crop Industry World Bank, Washington DC, 2017 (in Vietnamese).