



Original Article

# Contamination Levels and Accumulation Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments from the South Central Coast of Vietnam

Nguyen Duc Hieu, Tu Binh Minh, Hoang Quoc Anh\*

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

Received 07 July 2023

Revised 04 May 2024; Accepted 14 May 2024

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are typical organic pollutants of great concern due to their negative impacts on environmental and human health. The less polar and hydrophobic nature of PAHs is responsible for their ability to adsorb onto suspended particles and to accumulate in sediments. In this study, surface sediment samples were collected on the South Central Coast of Binh Dinh Province, Vietnam to determine concentrations of 16 PAHs. The sediment samples were directly ultrasound extracted with a mixture of acetone/hexane (1:1) and toluene. The extract was purified on a chromatographic column containing activated silica gel with dichloromethane/hexane (1:3) as elution solvent. PAHs were separated and quantified on a gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) system with a DB-5ms column. The MS detector was operated in electron impact ionization (EI) mode and ion-selective monitoring (SIM) mode. Levels of 16 PAHs ranged from 33.1 to 196 (mean 80.0) nanograms per gram sediment (ng/g). In all sediment samples, proportions of high molecular weight PAHs (4-6 rings, 63–88%) were higher than those of low molecular weight PAHs (2-3 rings, 12–37%), indicating that emission sources are mainly related to thermal processes rather than petroleum products. The most predominant substances were: Pyr (14% ± 3%), Flt (12% ± 3%), Phe (10% ± 3%), Chr (9% ± 2%), and BaP (9% ± 3%). Further studies on the pollution status of PAHs and their derivatives in Vietnamese marine environments are essential.

**Keywords:** PAHs, sediment, coastal area, South Central Coast, Vietnam.

\* Corresponding author.

*E-mail address:* [hoangquocanh1990@gmail.com](mailto:hoangquocanh1990@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5576>

# Mức độ ô nhiễm và đặc trưng tích lũy của hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) trong mẫu trầm tích mặt tại khu vực duyên hải Nam Trung Bộ, Việt Nam

Nguyễn Đức Hiếu, Từ Bình Minh, Hoàng Quốc Anh\*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,  
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 07 tháng 7 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 04 tháng 5 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 14 tháng 5 năm 2024

**Tóm tắt:** Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là nhóm chất hữu cơ ô nhiễm điển hình được quan tâm nghiên cứu do những tác động tiêu cực của chúng đến sức khỏe môi trường và con người. Các PAHs với bản chất kém phân cực và kỵ nước nên có xu hướng hấp phụ lên pha hạt lơ lửng và lắng đọng, tích lũy trong lớp trầm tích. Trong nghiên cứu này, các mẫu trầm tích mặt được thu thập tại khu vực duyên hải Nam Trung Bộ thuộc tỉnh Bình Định để xác định 16 PAHs. Mẫu trầm tích được chiết siêu âm trực tiếp lần lượt với hỗn hợp axeton/hexan (1:1) và toluen. Dịch chiết được làm sạch trên cột sắc ký chứa silica gel hoạt hóa với dung môi rửa giải diclometan/hexan (1:3). Các PAHs được tách và định lượng trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS) với cột tách DB-5ms. Khối phổ được vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron (EI) và chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM). Hàm lượng tổng 16 PAHs dao động từ 33,1 đến 196 (trung bình 80,0) nanogram trong 1 gram trầm tích (ng/g). Trong tất cả mẫu trầm tích, tỉ lệ các PAHs có phân tử khối cao (4-6 vòng, 63-88%) lớn hơn các PAHs có phân tử khối thấp (2-3 vòng, 12-37%) đã chỉ ra nguồn phát thải có liên quan chủ yếu đến các quá trình phát sinh nhiệt độ cao hơn là các sản phẩm dầu mỏ. Các chất có hàm lượng cao nhất được phát hiện bao gồm: Pyr (14% ± 3%), Flt (12% ± 3%), Phe (10% ± 3%), Chr (9% ± 2%) và BaP (9% ± 3%). Các nghiên cứu tiếp theo về sự ô nhiễm PAHs và các dẫn xuất của chúng trong môi trường biển tại Việt Nam là rất cần thiết.

**Từ khóa:** PAHs, trầm tích, khu vực ven biển, duyên hải Nam Trung Bộ, Việt Nam.

## 1. Mở đầu

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là một nhóm chất ô nhiễm hữu cơ phổ biến với những tính chất như bền vững trong môi trường, có khả năng phát tán xa, có thể tích lũy sinh học và độc tính cao [1]. Các nghiên cứu về sự ô nhiễm và tác động độc hại của PAHs đã được thực hiện tại nhiều quốc gia trên thế giới [2]. Vào cuối những năm 1970, 16 PAHs đã được Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) liệt kê trong danh sách các chất ô nhiễm điển hình cần được ưu tiên nghiên cứu [3]. PAHs có thể

được hình thành từ các quá trình tự nhiên (núi lửa, cháy rừng) nhưng phần lớn lượng PAHs phát thải vào môi trường có liên quan đến các hoạt động của con người, đặc biệt là quá trình thiêu đốt nhiên liệu [4]. Con người có thể bị phơi nhiễm PAHs thông qua các con đường như hít thở không khí, hấp thụ đất và bụi, tiêu thụ thực phẩm và nước uống [5]. Một số PAHs đã được chứng minh là chất có khả năng gây ung thư và gây đột biến gen [6].

Trong môi trường nước, các PAHs với bản chất kém phân cực và kỵ nước sẽ có xu hướng hấp phụ lên pha hạt lơ lửng và lắng đọng rồi tích lũy trong lớp trầm tích nằm cân bằng với cột nước [1, 4]. Vì vậy, trầm tích được coi là môi trường tích lũy đặc trưng của PAHs và loại

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoanguocanh1990@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5576>

mẫu này thường được sử dụng trong các nghiên cứu quan trắc ô nhiễm và đánh giá rủi ro sinh thái liên quan đến PAHs [7]. Tại Việt Nam, nghiên cứu đầu tiên về PAHs trong trầm tích đã được thực hiện tại thành phố Hồ Chí Minh những năm cuối 1999 [8]. Hàm lượng tổng 8 PAHs trong mẫu trầm tích tại khu vực đô thị (599-14950 ng/g) cao hơn từ 6 đến 20 lần so với khu vực so sánh (76,5-133 ng/g) [8]. Sau đó, một số ít các nghiên cứu khác đã báo cáo sự ô nhiễm PAHs trong trầm tích ở nước ta chủ yếu liên quan đến hoạt động giao thông và xử lý rác thải [9-11]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về PAHs trong trầm tích biển ở Việt Nam còn rất hạn chế. Một nghiên cứu được thực hiện năm 2012 đã báo cáo hàm lượng tổng 5 PAHs dao động từ 69,6 đến 184 ng/g trong các mẫu trầm tích vùng biển ven bờ phía Bắc Việt Nam [12].

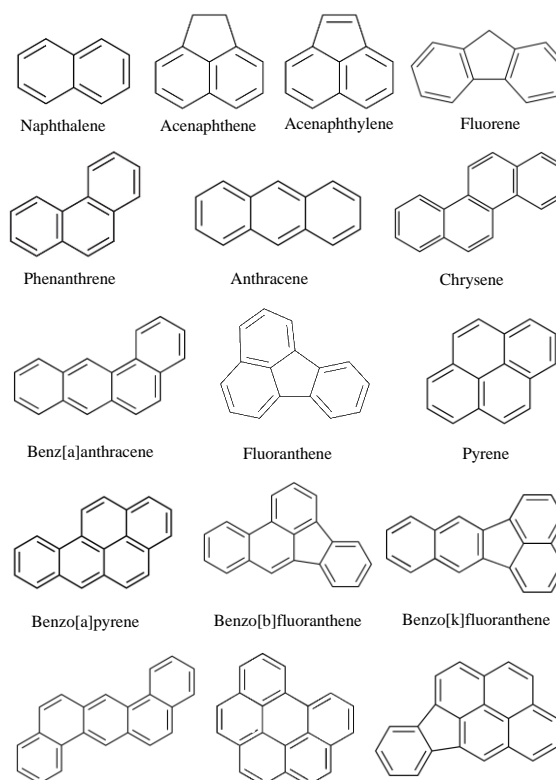
Để bổ sung cơ sở dữ liệu về mức độ ô nhiễm PAHs trong môi trường biển tại Việt Nam, trong nghiên cứu này, mẫu trầm tích tại khu vực ven biển duyên hải Nam Trung Bộ (thuộc tỉnh Bình Định) đã được thu thập để xác định nồng độ của 16 PAHs. Các mẫu trầm tích được chiết bằng kỹ thuật chiết siêu âm, dịch chiết được làm sạch trên cột sắc ký chứa silica gel. Các PAHs được tách và định lượng trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS). Kết quả phân tích sẽ cung cấp những thông tin đánh giá bước đầu về mức hàm lượng, đặc trưng tích lũy và nguồn gốc của PAHs trong môi trường tại khu vực nghiên cứu.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chất chuẩn, hóa chất

Chất chuẩn gốc H-QME-01 Quebec PAH Mix (AccuStandard, USA) bao gồm các chất phân tích: naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), dibenz[a,h]anthracene (DA), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP) và benzo[ghi]

perylene (BP), nồng độ 500 µg/mL mỗi chất. Công thức cấu tạo của các chất phân tích được trình bày trong Hình 1. Hỗn hợp chất chuẩn đồng hành ES-2044 Surrogate Cocktail (Cambridge Isotope Laboratories, USA) bao gồm Nap d8, Acy d8, Phe d10, Flu, Pyr d10, BaP d12 và BP d12, nồng độ 200 µg/mL mỗi chất. Dung dịch chất nội chuẩn DLM-261-1.2 (Cambridge Isotope Laboratories, USA) chứa Chr d12, nồng độ 200 µg/mL. Các dung dịch chuẩn gốc này sẽ được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn với nồng độ chất phân tích là 10, 100 và 500 ng/mL (nồng độ chất đồng hành và chất nội chuẩn là 100 ng/mL).



Hình 1. Công thức cấu tạo của 16 PAHs.

Các dung môi và hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này có độ tinh khiết phù hợp cho quy trình phân tích lượng vết các chất hữu cơ và được cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Nhật Bản). Các dung môi như axeton, hexan, diclometan (DCM) và etyl axetat được sử dụng trực tiếp từ chai thủy tinh. Natri sunfat khan được nung ở 400 °C trong 2 h.

Silica gel (Silica gel 60, kích thước hạt 63-200  $\mu\text{m}$ , diện tích bề mặt 480–540  $\text{m}^2/\text{g}$ ; Merck) được hoạt hóa ở 130  $^{\circ}\text{C}$  trong 3 h. Bột đồng kim loại (99,5%; Wako) được hoạt hóa bằng dung dịch HCl 1 M trong 10 phút, sau đó được tráng rửa lần lượt với nước deion, axeton và hexan.

## 2.2. Thu thập và chuẩn bị mẫu trầm tích

Khu vực nghiên cứu nằm dọc theo vùng duyên hải Nam Trung Bộ thuộc tỉnh Bình Định trong khoảng tọa độ ( $13^{\circ} 45' 7'' \text{B}$ ,  $109^{\circ} 12' 60'' \text{Đ}$ ) đến ( $13^{\circ} 49' 42'' \text{B}$ ,  $109^{\circ} 15' 29'' \text{Đ}$ ) (Hình 2). Các hoạt động chủ yếu tại khu vực này là vận tải biển, thương mại, du lịch và đánh bắt thủy hải sản. Ngoài ra, khu vực này còn chịu ảnh hưởng của các hoạt động công nghiệp và dân sinh từ các khu vực lân cận. Các mẫu trầm tích được thu thập từ ngày 22 đến ngày 27 tháng 6 năm 2019 tại 10 vị trí khác nhau (kí hiệu mẫu S1 đến S10) sử dụng thiết bị lấy mẫu bùn trầm tích kiểu gầu Van Veen. Mẫu sau khi lấy được chuyển vào các túi polyetylen riêng biệt, hàn kín, bảo quản trong các thùng lạnh và vận chuyển về phòng thí nghiệm. Các mẫu trầm tích được bảo quản ở nhiệt độ  $-20^{\circ}\text{C}$  đến khi phân tích.



Hình 2. Bản đồ vị trí lấy mẫu trầm tích

## 2.3. Quy trình xử lý mẫu

Quy trình xử lý mẫu được tham khảo từ nghiên cứu trước đây của chúng tôi [11]. Các mẫu trầm tích được đông khô, nghiền mịn và rây để đồng nhất và lấy pha hạt có kích thước

nhỏ hơn 1 mm. Mẫu trầm tích (khoảng 0,2 g) được cân và chuyển vào ống thủy tinh 50 mL. Mẫu được thêm hỗn hợp chất chuẩn đồng hành (10 ng mỗi chất) và được chiết siêu âm lần lượt với 10 mL hỗn hợp axeton/hexan (1:1) (10 phút) và 10 mL toluen (10 phút) sử dụng thiết bị phát siêu âm VCX 130 (Sonic và Materials, Inc., USA). Phần dịch chiết được gộp lại và chuyển vào dung môi hexan và được thêm bột đồng kim loại để loại bỏ lưu huỳnh. Dịch chiết tiếp tục được làm sạch trên cột sắc ký thủy tinh chứa 5 g silica gel hoạt hóa và 2 g natri sunfat khan. Cột làm sạch được rửa bằng 50 mL hexan trước khi nạp dịch chiết mẫu. Các tạp chất (ví dụ như hydrocarbon mạch hở) được loại bỏ bằng 40 mL hexan. PAHs được rửa giải bằng 30 mL hỗn hợp DCM/hexan (1:3). Dịch rửa giải được cô đặc, thêm chất nội chuẩn Chr d12 (10 ng) và chuyển vào 200  $\mu\text{L}$  etyl axetat trước khi phân tích trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS).

## 2.4. Phân tích định lượng trên GC/MS

Các PAHs được tách và định lượng trên hệ thống GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Nhật Bản) với cột tách DB-5ms (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies). Các điều kiện phân tích được tham khảo từ một nghiên cứu trước đây của chúng tôi [11]. Nhiệt độ của cổng bơm mẫu là 300  $^{\circ}\text{C}$ . Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 110  $^{\circ}\text{C}$  (1 phút), tăng đến 170  $^{\circ}\text{C}$  (20  $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ), đến 220  $^{\circ}\text{C}$  (4  $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ), đến 270  $^{\circ}\text{C}$  (3  $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ) và tăng đến 310  $^{\circ}\text{C}$  (20  $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ , giữ 10 phút). Khí mang là khí heli với tốc độ dòng 1,15 mL/phút. Detector khối phổ được vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron (EI). Nhiệt độ của bộ phận kết nối (interface) và nguồn ion lần lượt là 310 và 230  $^{\circ}\text{C}$ . Năng lượng ion hóa là 70 eV. Dữ liệu phổ được quan sát và thu thập bởi chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM).

## 2.5. Đảm bảo và kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Các mẫu trắng phương pháp ( $n = 3$ ) được phân tích cùng với các mẫu thực để kiểm soát sự nhiễm bẩn PAHs trong quá trình phân tích. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) được xác định theo công thức:  $\text{MDL} = B + 3 \times$

$S_B$  (trong đó B là hàm lượng trung bình của PAHs trong các mẫu trắng và  $S_B$  là độ lệch chuẩn tương ứng). Khoảng hàm lượng PAHs phát hiện được trong mẫu trắng dao động từ 0,03 đến 0,25 ng/g. MDL của các PAHs dao động từ 0,1 đến 1 ng/g. Độ thu hồi của các chất chuẩn PAHs trong mẫu thêm chuẩn và của các chất đồng hành trong mẫu thực dao động từ 70% đến 120%, đáp ứng được yêu cầu của AOAC cho mức hàm lượng cỡ ppb. Độ lặp lại của phương pháp được đánh giá trên mẫu thêm chuẩn ở mức hàm lượng 10 ng/g mỗi chất ( $n = 3$ ) có RSD < 25%.

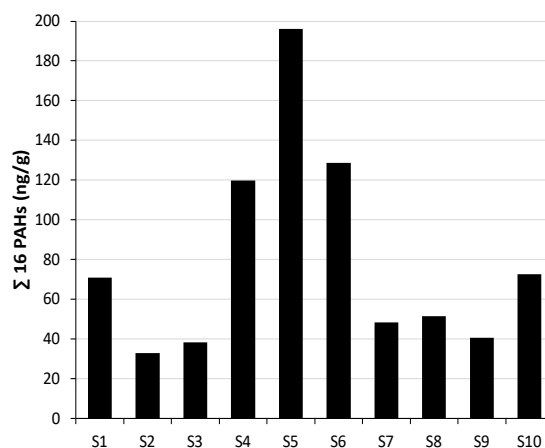
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Hàm lượng PAHs trong mẫu trầm tích

Tất cả 16 PAHs đều được tìm thấy trong 10 mẫu trầm tích của nghiên cứu này, phản ánh sự tồn tại phổ biến của PAHs trong môi trường trầm tích của khu vực nghiên cứu. Hàm lượng tổng 16 PAHs ( $\Sigma 16\text{PAHs}$ ) dao động từ 33,1 đến 196 (trung bình 61,3) ng/g. Các mẫu có nồng độ PAHs cao nhất là S5 (196 ng/g, lấy ở khu vực bên ngoài đầm Thị Nại với các hoạt động nuôi trồng đánh bắt thủy hải sản), S6 (129 ng/g, lấy tại vị trí gần khu kinh tế Nhơn Hội) và S4 (120 ng/g, lấy tại vị trí phía dưới cầu Nhơn Hội). Hàm lượng PAHs tương đối cao trong các mẫu S4, S5 và S6 cho thấy các hoạt động sản xuất công nghiệp, ngư nghiệp và giao thông có thể là những nguồn phát thải PAHs vào môi trường. Các mẫu S1 (70,9 ng/g, lấy tại bãi biển Quy Nhơn) và S10 (72,7 ng/g, lấy tại vị trí bên trong đầm Thị Nại) có mức hàm lượng PAHs cao trung bình. Các mẫu còn lại (S2, S3, S7, S8, S9) có hàm lượng PAHs dao động trong một khoảng hẹp từ 33,1 đến 51,6 ng/g.

Bộ Tài nguyên và Môi trường đã ban hành Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích (QCVN 43:2017/BTNMT) trong đó quy định giá trị giới hạn của các PAHs trong trầm tích nước mặn như sau: Ace (88,9), Acy (128), DA (135), Flu (144), Ant (245), Nap (391), Phe (544), BaA (693), BaP (763), Chr (846), Pyr (1398), Flt (1494) ng/g. Hàm lượng của các PAHs đo được trong các mẫu trầm tích của

nghiên cứu này đều thấp hơn đáng kể so với giới hạn quy định của QCVN, cho thấy mức độ ô nhiễm PAHs tại khu vực này chưa ở mức độ đáng lo ngại.

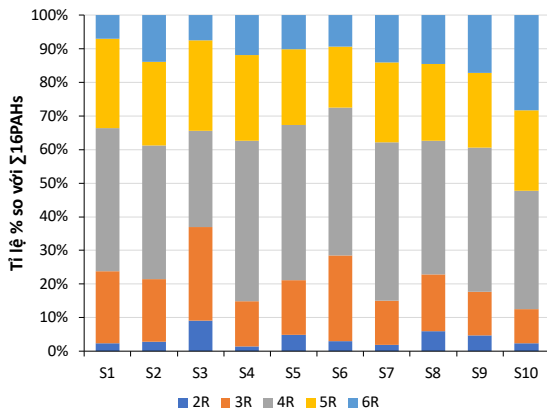


Hình 3. Hàm lượng tổng 16 PAHs trong các mẫu trầm tích của nghiên cứu này.

Số liệu về mức độ PAHs trong trầm tích biển ở Việt Nam còn rất hạn chế. Hàm lượng tổng 5 PAHs (Phe, Flt, BaA, Pyr và perylene) lấy tại khu vực ven biển phía Bắc Việt Nam (Trà Cổ, Cửa Lục, Đồ Sơn, Ba Lạt, Sầm Sơn và Cửa Lò) dao động từ 69,56 đến 183,88 ng/g [12]. Tuy nhiên do sự khác biệt đáng kể giữa danh sách các chất phân tích, việc so sánh hàm lượng tổng PAHs của nghiên cứu này với nghiên cứu [12] là không phù hợp. Hàm lượng Phe trong mẫu trầm tích ven biển phía Bắc (42,5–111 ng/g) cao hơn đáng kể so với các mẫu trầm tích của chúng tôi (2,72–20,3 ng/g). Trong khi đó, hàm lượng của Flt, BaA và Pyr không có sự khác biệt đáng kể. Hàm lượng  $\Sigma 16\text{PAHs}$  trong các mẫu trầm tích biển tại Bình Định (33,1–196 ng/g) nhìn chung thấp hơn so với mức độ ô nhiễm đã được báo cáo cho các mẫu trầm tích sông tại khu vực tái chế rác thải điện tử ở Hưng Yên (310–1900 ng/g) [10] và trầm tích sông tại khu vực đô thị ở Hà Nội (33–2000 ng/g) [11]. Các mẫu trầm tích của nghiên cứu này có hàm lượng PAHs thấp hơn so với một số quốc gia khác như Trung Quốc (vịnh Haizhou: 228–680 ng/g) [13] và Hàn Quốc (8,80–18500 ng/g) [14].

### 3.2. Đặc trưng tích lũy của PAHs theo số vòng trong phân tử

Các PAHs có thể được phân loại một cách tương đối theo số lượng vòng trong phân tử. Các nhóm có 2 và 3 vòng được gọi là PAHs có phân tử khối thấp (LMW PAHs) và được coi là những chất có liên quan đến các sản phẩm dầu mỏ. Các nhóm có từ 4 vòng trở lên được gọi là PAHs có phân tử khối cao (HMW PAHs) và thường liên quan đến các quá trình thiêu đốt không hoàn toàn vật chất hữu cơ [4]. Vì vậy đặc trưng tích lũy PAHs theo số vòng có thể cung cấp những thông tin liên quan đến nguồn gốc của các hợp chất này. Tỷ lệ của các PAHs theo số vòng trong nghiên cứu này được thể hiện trong Hình 4.



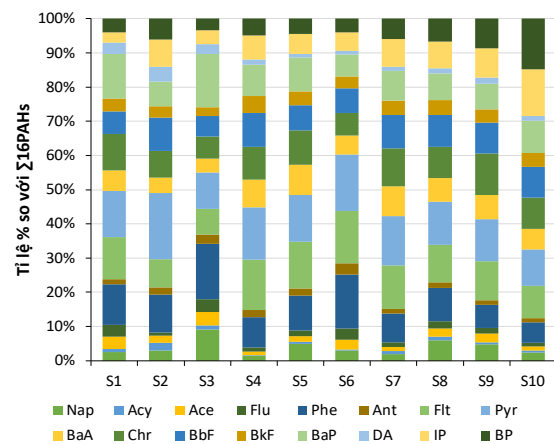
Hình 4. Đặc trưng tích lũy trong trầm tích của PAHs theo số vòng trong phân tử.

Các HMW PAHs (63% đến 88%, trung bình 79%) nhìn chung chiếm tỷ lệ cao hơn so với LMW PAHs (12% đến 37%, trung bình 21%). Kết quả này góp phần chỉ ra nguồn gốc của PAHs tại khu vực khảo sát có liên quan nhiều đến các quá trình nhiệt độ cao hơn là các sản phẩm dầu mỏ. Trong đó mẫu S3 (lấy tại cửa sông Hà Thanh) có tỷ lệ LMW PAHs (37%) cao hơn so với các vị trí còn lại (12% đến 29%). Mẫu S10 (lấy tại vị trí phía dưới cầu Thị Nại) có tỷ lệ HMW PAHs cao nhất (88%), phản ánh sự phát thải từ quá trình đốt nhiên liệu của phương tiện giao thông. Nhóm PAHs chứa 4 vòng (4R) chiếm tỷ lệ cao nhất ( $41\% \pm 6\%$ ), sau đó là các nhóm 5R ( $24\% \pm 3\%$ ), 3R ( $18\% \pm 6\%$ ),

6R ( $13\% \pm 6\%$ ) và thấp nhất là 2R với tỷ lệ  $4\% \pm 2\%$ . Các mẫu trầm tích lấy tại khu vực đô thị tại Hà Nội có tỷ lệ các chất 6R ( $26\% \pm 11\%$ ) [11] cao hơn đáng kể so với các mẫu của nghiên cứu này ( $13\% \pm 6\%$ ). Trầm tích tại các con sông trong khu vực nội thành được cho là nơi tiếp nhận trực tiếp PAHs phát thải từ phương tiện giao thông, nước chảy tràn trên mặt đường (có chứa bụi đường) và sự lắng đọng của chất rắn lơ lửng trong không khí, do đó có tỷ lệ cao của các HMW PAHs đặc biệt là các chất 6R [11]. Tuy nhiên ở khu vực cửa sông và ven biển, tỷ lệ của các HMW PAHs sẽ bị giảm đi do khả năng di chuyển của các hợp chất này theo dòng chảy bị hạn chế so với các LMW PAHs [4, 10-12].

### 3.3. Đặc trưng tích lũy của PAHs theo cấu tử

Thông tin chi tiết hơn về đặc trưng tích lũy của các PAHs trong mẫu trầm tích của nghiên cứu này được trình bày trong Hình 5. Tỷ lệ của từng chất trong Σ16PAHs có thứ tự giảm dần như sau: Pyr ( $14\% \pm 3\%$ ) > Flt ( $12\% \pm 3\%$ ) > Phe ( $10\% \pm 3\%$ ), Chr ( $9\% \pm 2\%$ ) ≈ BaP ( $9\% \pm 3\%$ ) > BbF ( $8\% \pm 1\%$ ) > BaA ( $7\% \pm 2\%$ ) ≈ IP ( $7\% \pm 3\%$ ) > BP ( $6\% \pm 3\%$ ) > BkF ( $4\% \pm 1\%$ ) ≈ Nap ( $4\% \pm 2\%$ ) > DA ( $2\% \pm 1\%$ ) ≈ Ant ( $2\% \pm 1\%$ ) ≈ Flu ( $2\% \pm 1\%$ ) ≈ Ace ( $2\% \pm 1\%$ ) > Acy ( $1\% \pm 1\%$ ).



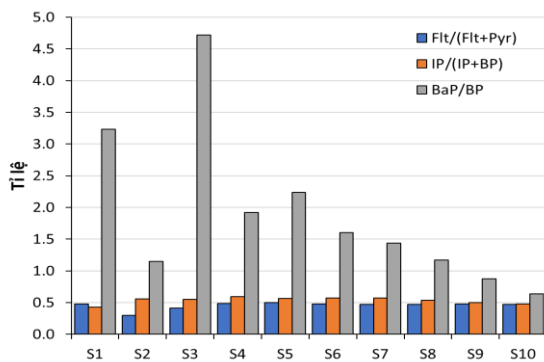
Hình 5. Đặc trưng tích lũy trong trầm tích của PAHs theo cấu tử.

Các mẫu nhìn chung không có sự khác biệt rõ rệt về đặc trưng tích lũy PAHs. Tuy nhiên,

mẫu S10 có liên quan đến hoạt động giao thông nên có tỉ lệ cao của BP (15%) và IP (14%). Đây là những HMW PAHs đặc trưng từ phát thải của động cơ xăng trong các phương tiện giao thông [15].

### 3.4. Đánh giá về nguồn phát thải PAHs thông qua các hệ số tỉ lệ đặc trưng

Nguồn phát thải của PAHs trong mẫu môi trường có thể được đánh giá thông qua tỉ lệ đặc trưng (sau đây gọi tắt là R) của một số nhóm chất cụ thể (Hình 6). Tỉ lệ  $Flt/(Flt+Pyr) < 0,4$  phản ánh nguồn gốc ô nhiễm từ dầu mỏ; 0,4-0,5 ứng với quá trình đốt nhiên liệu;  $> 0,5$  đặc trưng cho quá trình đốt than và sinh khối [16]. Tỉ lệ  $BaP/BP < 0,9$  và  $> 0,9$  ứng với sự phát thải từ phương tiện giao thông và quá trình đốt than [16]. Tỉ lệ  $IP/(IP+BP) < 0,2$  ứng với sự ô nhiễm liên quan đến các sản phẩm dầu mỏ;  $> 0,5$  phản ánh quá trình đốt than và sinh khối; 0,2-0,5 đặc trưng cho nguồn hỗn hợp (đốt nhiên liệu hóa thạch, dầu thô, phát thải từ phương tiện giao thông [16]). Các tỉ lệ đặc trưng này được áp dụng cho các mẫu trầm tích để ước đoán nguồn gốc của PAHs.



Hình 6. Hệ số tỉ lệ đặc trưng của một số PAHs trong mẫu trầm tích của nghiên cứu này.

Đối với tỉ lệ  $Flt/(Flt+Pyr)$ , ngoài mẫu S2 ( $R = 0,3$  ứng với nguồn gốc dầu mỏ), các mẫu còn lại đều có  $R = 0,41-0,50$  cho thấy sự phát thải từ quá trình đốt nhiên liệu. Tỉ lệ  $BaP/BP$  trong các mẫu S1 đến S8 đều có giá trị lớn hơn 0,9 (1,2-4,7) phản ánh nguồn gốc liên quan đến sự đốt nhiên liệu. Sự phát thải từ phương tiện giao thông được ghi nhận ở 2 mẫu S9 và S10

thông qua tỉ lệ  $BaP/BP < 0,9$  (0,64-0,87). Sự ô nhiễm liên quan đến các sản phẩm dầu mỏ cũng không được phát hiện ở bất kì mẫu nào thông qua tỉ lệ  $IP/(IP+BP)$ . Tỉ lệ này trong các mẫu dao động từ 0,42-0,60 cho thấy nguồn gốc từ các hoạt động thiêu đốt nhiên liệu và sinh khối. Như vậy, sự có mặt của PAHs trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu chủ yếu liên quan đến nguồn phát thải nhiệt hơn là các nguồn ô nhiễm dầu mỏ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây về nguồn gốc của PAHs trong môi trường tại Việt Nam [8-12].

### 3.5. Độ độc tương đương quy về BaP

Độ độc tương đương của hỗn hợp PAHs quy về BaP (BaP-EQ) được tính dựa trên hàm lượng và hệ số độc tương đương (TEF). Nisbet và LaGoy (1992) đã đề xuất các giá trị TEF để xác định độ độc tương đương của các PAHs so với BaP [17]. Giá trị BaP-EQ của các mẫu trầm tích dao động từ 7,8 đến 36 ng BaP-EQ/g. Hàm lượng BaP-EQ cao được phát hiện trong các mẫu S5 (36), S4 (25), S1 (22) và S6 (19) ng BaP-EQ/g. Đây cũng là những mẫu có hàm lượng PAHs cao nhất. Trong tất cả các mẫu trầm tích, BaP và DA tuy chỉ chiếm tỉ lệ nhỏ (9% và 2%) trong hàm lượng  $\Sigma 16PAHs$  nhưng lại là thành phần quan trọng nhất đóng góp vào tổng độ độc BaP-EQ (trung bình 44% và 43%). Một số hợp chất khác như BbF (4,0%), IP (3,5%), BaA (3,3%) và BkF (2,0%) chiếm các tỉ lệ thấp hơn, trong khi các hợp chất còn lại có đóng góp không đáng kể trong tổng độ độc BaP-EQ. Việc đánh giá rủi ro dựa trên phân tích hóa học và áp dụng hệ số độc tương đương chỉ phản ánh một phần nhất định của tổng độ độc do số lượng hạn chế của các PAHs trong danh sách chất phân tích (ví dụ như 16 PAHs theo US EPA). Trong khi đó, tổng độ độc còn có thể bao gồm phần đóng góp của các chất không nằm trong danh sách này nhưng có thể có độc tính cao như các PAHs có phân tử khối lớn ( $M \geq 302$ ) và các dẫn xuất của PAHs (ví dụ như PAHs alkyl hóa, hydroxy, nitrate), cũng như ảnh hưởng tương hỗ của các PAHs trong hỗn hợp. Các nghiên cứu chuyên sâu hơn về độ

tính và các tác động tiêu cực đến môi trường và sức khỏe con người của PAHs và các hợp chất liên quan là rất cần thiết.

#### 4. Kết luận

Nghiên cứu này đã cung cấp những thông tin đánh giá bước đầu về mức hàm lượng và đặc trưng tích lũy của PAHs trong mẫu trầm tích thu thập tại khu vực ven biển duyên hải Nam Trung Bộ thuộc tỉnh Bình Định, bổ sung vào cơ sở dữ liệu về sự ô nhiễm PAHs trong môi trường biển tại Việt Nam. Hàm lượng PAHs trong mẫu trầm tích của nghiên cứu này nhìn chung thấp hơn so với các mẫu trầm tích sông tại khu vực đô thị và tái chế rác thải điện tử ở Việt Nam và trầm tích biển tại một số quốc gia khác như Trung Quốc và Hàn Quốc. Đặc trưng tích lũy của PAHs đã phản ánh nguồn gốc chủ yếu đến từ các quá trình nhiệt độ cao (đốt nhiên liệu hóa thạch và phát thải từ phương tiện giao thông) hơn là nguồn ô nhiễm từ các sản phẩm dầu mỏ. Nghiên cứu này có một số hạn chế như khu vực nghiên cứu và số lượng mẫu chưa lớn, do đó chưa đưa ra được các kết luận đầy đủ về mức độ ô nhiễm PAHs trong môi trường biển ở nước ta. Vì vậy, các nghiên cứu tiếp theo với phạm vi khảo sát và số lượng mẫu lớn hơn cần được thực hiện để cung cấp những thông tin đầy đủ và cập nhật về tình trạng ô nhiễm, nguồn gốc và rủi ro sinh thái liên quan đến PAHs và các dẫn xuất của PAHs trong môi trường biển tại Việt Nam.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] K. Srogi, Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review, *Environ, Chem. Lett.*, Vol. 5, 2007, pp. 169-195.
- [2] A. S. Tsibart, A. N. Gennadiev, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils: Sources, Behavior, and Indication Significance (a Review), *Eurasian Soil Sci.*, Vol. 46, 2013, pp. 728-741.
- [3] L. H. Keith, W. A. Telliard, Priority Pollutants I-A Perspective View, *Environ Sci Technol*, Vol. 13, 1979, pp. 416-423.
- [4] H. I. A. Shafy, M. S. M. Mansour, A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impacts, Effect on Human Health and Remediation, *Egypt. J. Pet.*, Vol. 25, 2016, pp. 107-123.
- [5] K. Sun, Y. Song, F. He, M. Jing, J. Tang, R. Liu, A Review of Human and Animals Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Health Risk and Adverse Effects, Photo-Induced Toxicity and Regulating Effect of Microplastics, *Sci. Total Environ.*, Vol. 773, 2021, pp. 145403.
- [6] Y. V. Pashin, L. M. Bakhitova, Mutagenic and Carcinogenic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ, Health Perspect.*, Vol. 30, 1979, pp. 185-189.
- [7] J. A. McGrath, N. Joshua, A. S. Bess, T. F. Parkerton, Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Sediment Quality Guidelines for the Protection of Benthic Life, *Integr, Environ, Assess, Manag.*, Vol. 15, 2019, pp. 505-518.
- [8] M. T. Anh, L. M. Triet, J. J. Sauvain, J. Tarradellas, PAH Contamination Levels in Air Particles and Sediments of Ho Chi Minh City, Vietnam, *Bull, Environ, Contam, Toxicol.*, Vol. 63, 1999, pp. 728-735.
- [9] M. Kishida, K. Imamura, Y. Maeda, T. T. N. Lan, N. T. P. Thao, P. H. Viet, Distribution of Persistent Organic Pollutants a Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples from Vietnam, *J. Healthy Sci.*, Vol. 53, 2007, pp. 291-301.
- [10] N. T. Q. Hoa, H. Q. Anh, N. M. Tue, N. T. Trung, L. N. Da, T. V. Quy, N. T. A. Huong, G. Suzuki, S. Takahashi, S. Tanabe, P. C. Thuy, P. T. Dau, P. H. Viet, L. H. Tuyen, *Sci. Total Environ.*, Vol. 709, 2020, pp. 135852.
- [11] A. Q. Hoang, S. Takahashi, N. D. Le, T. T. H. Hoang, T. T. Duong, T. M. H. Pham, T. D. Nguyen, T. X. B. Phung, T. A. H. Nguyen, H. T. Le, M. T. Nguyen, M. B. Tu, Y. T. H. Nguyen, T. M. L. Nguyen, V. P. Phung, T. P. Q. Le, Unsubstituted and Methylated PAHs in Surface Sediment of Urban Rivers in the Red River Delta (Hanoi, Vietnam): Concentrations, Profiles, Sources, and Ecological Risk Assessment, *Bull, Environ, Contam, Toxicol.*, Vol. 107, 2021, pp. 475-486.
- [12] P. T. Kha, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Sediments in the North of Vietnam, *J. Mar. Sci. Technol.*, Vol. 13, 2013, pp. 284-288.
- [13] W. Shi, M. Xu, Q. Liu, S. Xie, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater, Surface Sediment, and Marine Organisms of Haizhou Bay in Yellow Sea, China: Distribution, Source



- Apportionment, and Health Risk Assessment, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 174, 2022, pp. 113280.
- [14] U. H. Yim, S. H. Hong, W. J. Shim, Distribution and Characteristics of PAHs in Sediments from the Marine Environment of Korea, *Chemosphere*, Vol. 68, 2007, pp. 85-92.
- [15] A. Q. Hoang, T. H. Le, M. B. Tu, S. Takahashi, Characterization of Unsubstituted and Methylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Screening of Potential Organic Compounds in Solid Waste and Environmental Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Environ. Chem.*, Vol. 30, 2020, pp. 82-93.
- [16] M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingazan, R. H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition, *Org. Geochem.*, Vol. 33, 2002, pp. 489-515.
- [17] I. C. T. Nisbet, P. K. Lagoy, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, Vol. 16, 1992, pp. 290-300.