

ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG CỦA MỘT SỐ THUỐC TRỪ SÂU CƠ CLO TRONG NƯỚC VÀ TRẦM TÍCH TẠI CỬA SÔNG HÀN, ĐÀ NẴNG

Đến tòa soạn 10 - 5 - 2015

Lê Thị Trinh, Trịnh Thị Thắm, Trịnh Thị Thủy

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

SUMMARY

DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN WATER AND SEDIMENT AT THE ESTUARY AREA OF HAN RIVER, DA NANG

Organochlorine pesticides (OCPs) are widely used in agriculture since the late 1980s. The use of OCPs have been officially banned in Vietnam in 1995. However, due to high bioaccumulation potential, recent investigations have found the occurrence of OCPs in environmental samples such as water, sediment, sludge ... In this study, concentrations of OCPs such as DDT and its metabolites, HCB, HCHs, aldrin, dieldrin and heptachlor were determined in water and sediment samples collected at the estuary area of the Han River, Danang during 2013 - 2014. Concentrations of some OCPs ranged from 0,04 µg/l to 0,2µg/l in water and from 3,1 µg/kg to 87,2 µg/kg dry wt. in sediment samples. There is clear seasonal variation in water samples with higher levels of OCPs in rainy season as compared to dry season. However, the accumulation of OCPs in surface sediments did not change significantly between the sampling periods.

1. MỞ ĐẦU

Hóa chất bảo vệ thực vật được phân thành nhiều nhóm khác nhau tùy theo thành phần hóa học như nhóm cơ clo, nhóm cơ photpho, nhóm cacbamat, nhóm pyrethroid,... Hóa chất bảo vệ thực vật nhóm cơ Clo (OCs) ra đời vào những năm 1940 - 1950, ngoài hiệu quả diệt trừ sâu bệnh tăng năng suất cây trồng, nhóm thuốc trừ sâu clo hữu

cơ còn được sử dụng cho nhiều mục đích khác. Đặc tính của hóa chất bảo vệ thực vật nhóm cơ Clo là phân giải rất chậm sau khi được phun hay rải vào môi trường. Chúng hòa tan tốt trong các axit béo, không tan trong nước, đa số đều bị phân hủy trong môi trường kiềm và thường có mùi hôi khó chịu, một số phân hủy ở nhiệt độ cao. Phần lớn các hợp chất này rất bền trong thực vật và cơ thể động vật, tích lũy lâu dài trong

mô mỡ, lipoprotein, sữa, theo thời gian có thể gây các bệnh hiểm nghèo như ung thư, quái thai,...[1]. Theo thống kê, trong những năm 1986 – 1990 lượng hóa chất bảo vệ thực vật được sử dụng ở Việt Nam lên đến 13-15 nghìn tấn, phổ biến nhất là các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo. Trên thế giới đã cấm sử dụng loại hóa chất này từ thập niên 70 của thế kỷ 20, Việt Nam có lệnh cấm từ tháng 6/1994 nhưng đến nay chúng vẫn còn tồn lưu trong môi trường [2]. Các clo hữu cơ có thể chia làm 4 loại chính là: DDT và các chất liên quan; HCH (hexaclocyclohexan); cyclodiens và các chất tương tự; polychorterpen [3]. Một số thuốc trừ sâu nhóm clo hữu cơ được lựa chọn để xác định là: lindan ($C_6H_6Cl_6$), DDT ($C_{14}H_9Cl_5$), aldrin ($C_{12}H_8Cl_6$), diendrin ($C_{12}H_8Cl_6O$), heptaclo($C_{10}H_5Cl_7$). Bài báo này trình bày kết quả đánh giá hàm lượng các thuốc trừ sâu cơ clo này trong

môi trường nước, trầm tích từ năm 2013 đến năm 2014. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng các hợp chất nghiên cứu trong các mẫu nước được lấy vào mùa mưa và mùa khô có sự khác nhau rõ rệt. Tuy nhiên, sự tích lũy các hợp chất này trong trầm tích không có sự thay đổi nhiều giữa các mùa trong năm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Khảo sát địa điểm lấy mẫu

a) Vị trí lấy mẫu

Cơ sở chung để chọn vị trí lấy mẫu là: vị trí trong vùng tiếp giáp giữa các cửa sông với biển. Khảo sát địa hình thực tế, nguồn thải của thành phố, các điểm thu mẫu ở các tọa độ tương ứng ở bảng 1, sơ đồ các điểm lấy mẫu ở hình 1. Mẫu nước và mẫu trầm tích được lấy tại cùng một vị trí trên đoạn sông dài 3 km tính từ cửa biển vào sâu trong lục địa.

Bảng 1: Ký hiệu và mô tả vị trí lấy mẫu tại cửa sông Hàn, Đà Nẵng

STT	Ký hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
1	SH2	16.5.9.37.N 108.13.36.16E	Bên trong sông, cách cầu Thuận Phước 1km, cách bờ về phía Đông 200m
2	SH3	16.4.29.23N 108.13.40.93E	Bên trong sông, cách bờ về phía Đông 50m
3	SH4	16.4.41.70N 108.13.34.99E	Bên trong sông, cách bờ về phía Đông 200m
4	SH5	16.40.581N 108.13.638E	Gần cầu sông Hàn về phía Đông
5	SH6	16.40.473N 108.13.593E	Gần cầu Sông Hàn về phía Tây và cống thải của thành phố
6	SH7	16.40.930N 108.13.522E	Điểm giữa hai cầu Thuận Phước và Cầu Sông Hàn, chệch phía bờ Bắc.
7	SH8	16.50.262N 108.13.580E	Bên trong sông cách Cầu Thuận Phước 400m, cách bờ về phía Đông 100m

STT	Ký hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
8	SH9	16.50.422N 108.13.298E	Giữa sông, cách cầu Thuận Phước 200m
9	SH10	16.50.608N 108.13.200E	Điểm cửa sông đầu tiên
10	SH11	16.50.867N 108.13.113E	Điểm ngăn sông và biển bên ngoài cầu Thuận Phước



Hình 1: Sơ đồ lấy mẫu tại cửa sông Hàn, Đà Nẵng

b) Phạm vi lấy mẫu

- Mẫu trầm tích và mẫu nước: 10 mẫu cùng vị trí từ cửa sông Hàn đến cầu Thuận Phước.

Mẫu được lấy 4 đợt từ tháng 9/2013 – 11/2014, 2 đợt vào mùa mưa (tháng 9/2013 và tháng 7/2014); 2 đợt vào mùa khô (tháng 4/2014 và tháng 11/2014)

c) Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu nước được lấy bằng thiết bị lấy mẫu nước ngang ở tầng mặt, độ sâu 50 – 100cm, chuyển ngay vào bình thủy tinh tối màu, dung tích 5 lít, bảo quản ngay và vận

chuyển về phòng thí nghiệm theo TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667 – 3:2003).

Mẫu trầm tích mặt được lấy bằng cốc bùn Peterson ở lớp bề mặt khoảng 0 – 10 cm, trộn đều, chuyển vào bình tối màu, vận chuyển và bảo quản theo TCVN 6663-15:2004 (ISO 5667-15:1999)

2.2. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

- Hóa chất OCs chuẩn 10ng/μl (10ppm) là hỗn hợp Pesticide-Mix14 (CASRN 18000014) chuẩn dùng cho các phép đo sắc ký khí (GC). Đây là sản phẩm thương mại của hãng Dr.Ehrenstorfer (Germany).

- Thiết bị sắc kí khí Varian GC-450, Detector cộng kết điện tử (ECD), cột mao quản CP-SIL 5 CB, chiều dài 25m, đường kính trong 0,25mm, bề dày pha tĩnh 0,4 μ m.
- Bộ siêu âm để rửa dụng cụ S30 Elmasonic; Bộ cô khí Nitơ; Bộ cô cất chân không STRIKE 202 của hãng STEROGLOSS.
- Dung môi diclometan, hexan, axeton; muối NaCl, Na₂SO₄ tinh khiết phân tích của hãng Merck – Đức; chất hấp phụ để làm sạch mẫu Florisil (Merck) đã hoạt hóa ở 130°C trong 12 giờ; Nước cất để ion được chiết lại với diclometan để loại bỏ các chất hữu cơ gây ảnh hưởng.

2.3 Xử lý mẫu

Một lít mẫu nước được chiết 2 lần với dung môi n- hexan, sau đó dịch chiết được làm sạch trên cột chiết pha rắn chứa pha tĩnh là florisil. Dung dịch rửa giải được cô đặc về 1 ml và phân tích định lượng các hợp chất OCPs trên thiết bị GC/ECD [3, 4]

Mẫu trầm tích: 10 - 20 gam mẫu trầm tích khô được chiết siêu âm với 25 ml dung môi axeton. Thêm vào dịch lọc 300 ml nước cất, 15 gam muối NaCl và hỗn hợp dung môi hexan/etylaxetat (3:2,v/v) để tiến hành chiết lỏng – lỏng. Cô đặc toàn bộ dịch chiết thu được bằng cô quay chân không, sau đó thêm muối Na₂SO₄, thêm phoi đồng vào dịch chiết và tiến hành làm sạch mẫu sử dụng cột chiết chứa 1 gam florisil. Các chất

cần phân tích được rửa giải bằng hỗn hợp 2 % axeton trong hexan. Cuối cùng mẫu được làm giàu bằng cô đuổi nitơ và phân tích trên thiết bị GC/ECD [3, 4].

2.4 Phân tích trên hệ thống GC/ECD

Điều kiện làm việc của thiết bị như sau: cột mao quản CP-SIL 5 CB, chiều dài 25m, đường kính trong 0,25mm, bề dày pha tĩnh 0,4 μ m; khí mang He (99,9995%) tốc độ 1,5 ml/phút; khí hỗ trợ N₂ (99,9995%) tốc độ 30 ml/phút.

Nhiệt độ Detector: 290⁰C

Nhiệt độ Injector: 250⁰C Nhiệt độ của lò theo chế độ gradient từ 70 - 290⁰C

Tổng thời gian: 31 phút

Xây dựng đường chuẩn, sử dụng hỗn hợp OCs gồm (α -HCH, β -HCH, γ -HCH (Lindan), δ -HCH, Heptachlor, Andrin, Heptachlor Epoxyde, Cis-chlordan, Trans-chlordan, p-p'-DDE, Diendrin, Endrin, Endosulfan, p-p'-DDD, Endrin Andehyte, Endosulfansulfate, p-p'-DDT, Endrin ketone, Metoxychlor). Pha loãng từ dung dịch gốc 2 ppm ra các điểm nồng độ 5 ppb, 10 ppb, 20 ppb, 50 ppb, 100 ppb. Sau đó bơm trên GC/ECD và thiết lập đường chuẩn trên máy.

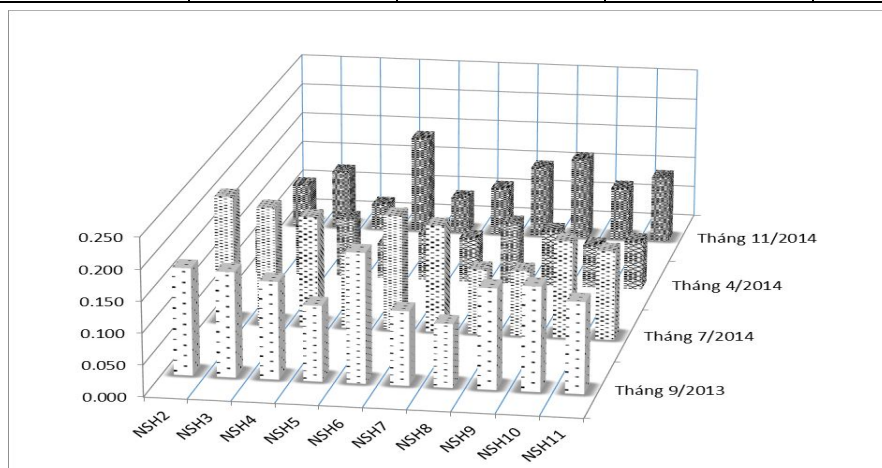
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Hàm lượng tổng OCs trong nước

Kết quả xác định hàm lượng tổng các OCPs ở các đợt quan trắc trong mẫu nước được thể hiện ở Bảng 2 và Hình 2.

Bảng 2: Hàm lượng tổng OCPs trong mẫu nước tại cửa sông Hàn, Đà Nẵng ($\mu\text{g/l}$)

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng tổng OCPs ($\mu\text{g/L}$)			
		Mùa mưa		Mùa khô	
		Tháng 9/2013	Tháng 7/2014	Tháng 4/2014	Tháng 11/2014
1	NSH2	0.170	0.204	0.071	0.070
2	NSH3	0.167	0.189	0.081	0.095
3	NSH4	0.155	0.177	0.096	0.042
4	NSH5	0.120	0.120	0.057	0.158
5	NSH6	0.206	0.185	0.077	0.059
6	NSH7	0.118	0.172	0.072	0.078
7	NSH8	0.101	0.104	0.100	0.116
8	NSH9	0.160	0.105	0.091	0.133
9	NSH10	0.166	0.156	0.069	0.087
10	NSH11	0.145	0.143	0.079	0.108



Hình 2: Đồ thị biểu diễn hàm lượng OCPs trong mẫu nước tại cửa sông Hàn, Đà Nẵng

Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều có mặt một số hợp chất OCs, trong đó một số OCs có hàm lượng cao, vượt giới hạn tiêu chuẩn nước mặt QCVN 08:2008/BTNMT (cột B1) như Aldrin, tổng DDT, đặc biệt hàm lượng tổng DDT cao hơn giới hạn của quy chuẩn từ 2 đến 45 lần. Một số hợp chất có

hàm lượng thấp hoặc dưới giới hạn phát hiện của thiết bị là Dieldrin, Endrin, β -Endosulfan.

Hàm lượng tổng OCPs trong các mẫu lấy vào mùa mưa và mùa khô có sự khác nhau. Tại phần lớn các điểm lấy mẫu, hàm lượng trong mẫu lấy vào mùa mưa cao hơn mùa

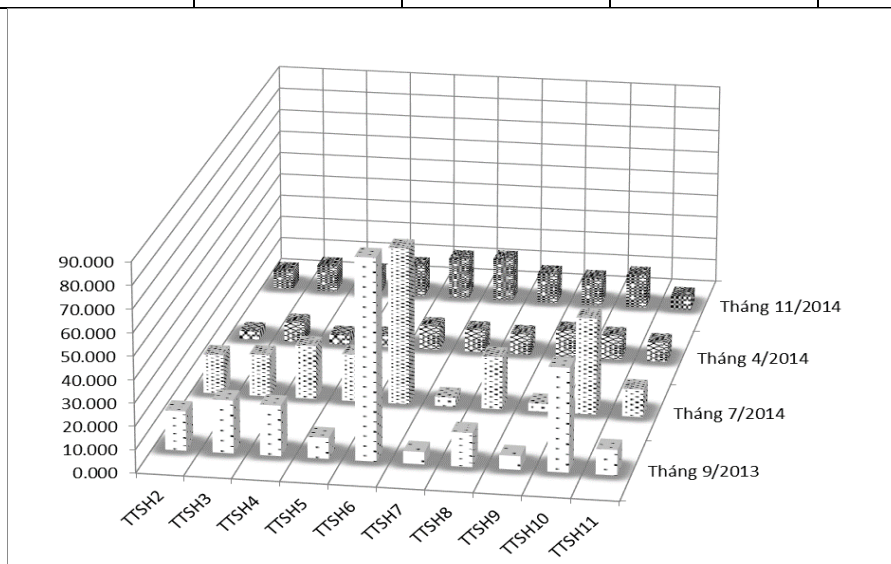
khô. Một số điểm có hàm lượng OCPs cao hơn các điểm khác là điểm lấy ở phía sát biển gần cầu Thuận Phước và cảng Tiên Sa (SH3, SH9, SH10); Nồng độ OCPs cao nhất được phát hiện tại vị trí gần cống thải của thành phố vào sông Hàn (SH6). Như vậy, bước đầu có thể dự đoán các hoạt động công nghiệp và dân sinh là nguyên nhân gây sự có mặt của OCs khu vực cửa sông Hàn và đây là một trong các nguồn gây ô

nhiễm môi trường biển cũng như ảnh hưởng đến chất lượng nước tại khu vực nghiên cứu.

3.2 Hàm lượng OCPs trong mẫu trầm tích mặt

Kết quả xác định hàm lượng tổng OCs ở các đợt trong các mẫu trầm tích mặt khu vực cửa sông Hàn, thành phố Đà Nẵng được thể hiện ở Bảng 3 và Hình 3.

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng tổng OCs trong trầm tích ($\mu\text{g/kg}$)			
		Tháng 9/2013	Tháng 7/2014	Tháng 4/2014	Tháng 11/2014
1	TTSH2	17,1	17,1	3,70	8,17
2	TTSH3	22,9	18,3	8,59	11,5
3	TTSH4	21,8	23,4	4,17	9,69
4	TTSH5	9,12	20,6	4,92	13,7
5	TTSH6	87,2	68,4	10,3	17,9
6	TTSH7	5,31	3,99	9,66	18,8
7	TTSH8	14,7	23,0	8,95	13,1
8	TTSH9	5,93	3,53	11,6	11,9
9	TTSH10	44,9	42,1	10,4	14,6
10	TTSH11	10,9	12,1	8,51	6,17



Hình 3: Đồ thị biểu diễn hàm lượng Ocs trong mẫu trầm tích tại cửa sông Hàn, Đà Nẵng

Hàm lượng tổng OCPs trong mẫu trầm tích khu vực cửa sông Hàn dao động trong khoảng 3,1 µg/kg - 87,2 µg/kg t.l. khô và được phát hiện trong tất cả các mẫu phân tích. Hàm lượng các OCPs được tìm thấy cao trong các mẫu SH6, SH10 với hàm lượng cao nhất của Hetaclo (24,9 µg/kg), tiếp đến là HCB, Aldrin, lindan; các chất Aldrin và Dieldrin có nồng độ thấp hơn, có nhiều mẫu dưới giới hạn phát hiện của thiết bị. 2,4'-DDT; 4,4'-DDT và các sản phẩm phân hủy của chúng là DDD và DDE được tìm thấy trong tất cả các mẫu với hàm lượng cao lên đến 11,54 µg/kg (đối với 2,4'-DDT trong mẫu SH10). Một số mẫu có hàm lượng DDT, Heptaclo, Lindan có hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép của quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích nước ngọt (QCVN 43:2012/BTNMT). Các mẫu có hàm lượng OCs cao là mẫu lấy ở điểm cửa sông, có độ dốc cao ngay sát cầu Thuận Phước (SH10) và điểm gần cống thải thành phố (SH6). Ở các vị trí này, hàm lượng DDT, Heptaclo, Lindan trong các mẫu được lấy vào tháng cuối mùa mưa (tháng 9/2013) cao hơn giới hạn trong quy chuẩn từ 4 đến hơn 9 lần; trong khi đó hàm lượng của chúng trong các mẫu được lấy vào mùa khô xấp xỉ các giới hạn này. Như vậy, ở các điểm hàm lượng OCPs trong mẫu nước cao thì hàm lượng tích tụ trong mẫu trầm tích mặt cũng cao hơn so với các điểm khác. Ở nhiều mẫu, hàm lượng OCPs lấy trong mùa mưa cao hơn so với mùa khô.

Kết quả này tương đồng với một số nghiên cứu về OCs ở một vài khu vực cửa biển có địa hình tương tự [5, 6].

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được sự có mặt của một số chất thuốc trừ sâu cơ Clo trong mẫu nước và trầm tích tại khu vực cửa sông Hàn, thành phố Đà Nẵng. Một số chất như DDT, Heptaclo và Lindan có hàm lượng tương đối cao. Hàm lượng tổng OCPs trong hầu hết các mẫu lấy vào mùa mưa cao hơn so với mùa khô. Đặc biệt tại một số địa điểm, hàm lượng tổng DDT (DDD, DDE, 2,4'-DDT và 4,4'-DDT) trong các mẫu lấy vào mùa khô cao hơn giới hạn của quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt (cột B1) từ 2 đến 45 lần. Mẫu trầm tích ở các khu vực cửa sông và khu vực gần cống thải thành phố cũng có hàm lượng OCPs cao trong đó DDT, Heptaclo, Lindan cao hơn giới hạn cho phép đối với trầm tích nước ngọt theo QCVN 43:2012/BTNMT. Kết quả trên bước đầu cho thấy, nước và trầm tích sông Hàn đã và đang có mặt các OCs, cần có các nghiên cứu ở quy mô rộng hơn để tìm ra quy luật của sự vận chuyển các chất này từ đó đưa ra những khuyến cáo nhằm bảo vệ nguồn nước mặt, hệ sinh thái, sức khỏe con người, môi trường du lịch cũng như hạn chế các nguồn gây ô nhiễm biển.

(xem tiếp tr. 151)