

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Phùng Thị Vĩ

**KHẢO SÁT VÀ ĐÁNH GIÁ NGUY CƠ Ô NHIỄM CÁC HỢP CHẤT
FLO HỮU CƠ (PFCs) TRONG NƯỚC VÀ TRẦM TÍCH TẠI MỘT SỐ
LÀNG NGHỀ DỆT NHUỘM, TÁI CHẾ GIẤY, NHỰA**

Chuyên ngành: Khoa học môi trường

Mã số: 60440301

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Hà Nội - 2016

Công trình được hoàn thành tại:
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHQGHN)

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS. Phạm Hùng Việt

Phản biện 1: PGS.TS. Từ Bình Minh

Phản biện 2: PGS.TS. Trần Đức Hạ

Luận văn đã được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ họp tại: Phòng 301 nhà T3, ĐH Khoa học Tự nhiên (ĐHQGHN) vào 9h giờ ngày 02 tháng 02 năm 2016.

Có thể tìm đọc luận văn tại:

- Trung tâm thư viện Đại học Quốc gia Hà Nội

TÓM TẮT LUẬN VĂN

Họ và tên học viên: Phùng Thị Vĩ

Giới tính: Nữ

Ngày sinh: 20/11/1991

Nơi sinh: Ba Vì, Hà Nội

Chuyên ngành: Khoa học môi trường

Mã số: 60440301

Cán bộ hướng dẫn khoa học: GS.TS. Phạm Hùng Việt,

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội

Tên đề tài luận văn: **“Khảo sát và đánh giá nguy cơ ô nhiễm các hợp chất flo hữu cơ (PFCs) trong nước và trầm tích tại một số làng nghề dệt nhuộm, tái chế giấy, nhựa”**

MỞ ĐẦU

Các hợp chất flo hữu cơ (Perfluorinated Chemicals - PFCs) là tập hợp các chất với nhiều đặc tính hữu ích như sự ổn định nhiệt và hoá học, có khả năng thấm dầu, mỡ và nước. Điều này làm chúng có giá trị trong hàng ngàn các ứng dụng công nghiệp quan trọng, bao gồm cả ứng dụng trong tự động hoá, điện tử và công nghiệp dệt may. Chúng cũng được sử dụng như những lớp phủ trong nhiều sản phẩm như đồ dùng nhà bếp chống dính, bao bì thực phẩm và các loại vải. Qua quá trình sử dụng các sản phẩm có chứa PFCs, con người đã thải ra môi trường một lượng lớn làm ô nhiễm nước mặt, nước ngầm, nước thải và nước biển, cũng như trầm tích và không khí. Các chất này cũng được phát hiện trong các mô của một số động vật hoang dã, các mô ở người và các mẫu máu. Một số nghiên cứu đã chỉ ra những ảnh hưởng của các hợp chất PFCs trên gan như sự phình to gan và u gan hay những ảnh hưởng đến sức khỏe sinh sản như suy giảm số lượng tinh trùng, làm giảm trọng lượng và kích thước thai nhi, ngoài ra còn có các thử nghiệm độc tính của chúng với hệ thống miễn dịch và bệnh ung thư. Năm 2009, muối perfluorooctansulfonat (PFOS) và perfluorooctansulfonfyl florua (PFOSF) đã được thêm vào danh mục các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POPs) tại Phụ lục B của Công ước Stockholm vì tính bền vững, tích lũy sinh học và tồn tại lâu dài trong môi trường cũng như những ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người.

Cũng như một số nước đang phát triển, Việt Nam có những lo ngại về sự gia tăng ô nhiễm hoá học do sự phát triển công nghiệp nhanh chóng và việc kiểm soát hoá chất thiếu hiệu quả. Ngoài ra, sự

yếu kém trong việc quản lý chất thải đã tác động rất nghiêm trọng đến môi trường thủy sinh khi hầu như toàn bộ nước thải sinh hoạt cũng như nước thải làng nghề được thải trực tiếp vào nguồn nước mà không qua xử lý. Nước thải từ nguồn tiếp nhận được sử dụng cho tưới tiêu đã vô tình làm tăng khả năng tích lũy của các hợp chất hữu cơ bền vững trong các hệ sinh thái thủy sinh cũng như ảnh hưởng đến chất lượng nước mặt. Một nghiên cứu gần đây cũng cho thấy sự có mặt của PFOS và axit perfluorooctanoic (PFOA) trong nước ở hàm lượng thấp tại Hà Nội (ng/L-nano gam trên mỗi lít) [74]. Các làng nghề truyền thống ở Việt Nam đã và đang có nhiều đóng góp cho GDP của đất nước nói chung và đối với nền kinh tế nông thôn nói riêng. Tuy nhiên, một trong những thách thức đang đặt ra đối với các nhà quản lý là vấn đề môi trường và sức khỏe cộng đồng đang bị ảnh hưởng từ hoạt động sản xuất của các làng nghề.

Xuất phát từ thực tiễn trên, em tiến hành thực hiện đề tài :**“Khảo sát và đánh giá nguy cơ ô nhiễm các hợp chất flo hữu cơ (PFCs) trong nước và trầm tích tại một số làng nghề dệt nhuộm, tái chế giấy, nhựa”**.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

- 1.1. Tổng quan về các hợp chất flo hữu cơ (PFCs)
- 1.2. Lịch sử sản xuất và ô nhiễm các hợp chất PFCs
- 1.3. Thông tin chung về việc sử dụng các hợp chất PFCs
- 1.4. Độc tính và khả năng tích lũy các hợp chất PFCs trong môi trường
- 1.5. Những quy định và hướng dẫn về các hợp chất PFCs
- 1.6. Sự có mặt của các hợp chất PFCs tại một số quốc gia trên thế giới
- 1.7. Phát thải ô nhiễm PFCs từ dệt may, tái chế giấy, nhựa tại Việt Nam
- 1.8. Giới thiệu thiết bị sắc ký lỏng ghép nối khối phổ LC-MS/MS

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- 2.1. Mục tiêu nghiên cứu
- 2.2. Nội dung nghiên cứu
- 2.3. Đối tượng nghiên cứu

Các hợp chất PFCs trong nước và trầm tích được thu thập từ ba làng nghề: làng nghề dệt nhuộm Hồi Quan, Tương Giang, Bắc Ninh; làng nghề tái chế giấy Phong Khê, Bắc Ninh và làng nghề tái chế nhựa Minh Khai, Như Quỳnh, Hưng Yên.

- 2.4. Phương pháp nghiên cứu
 - 2.4.1. *Tham khảo tài liệu*
 - 2.4.2. *Điều tra và khảo sát thực tế*
 - 2.4.3. *Phương pháp phân tích và đánh giá tổng hợp*
 - 2.4.4. *Phương pháp đánh giá và xử lý số liệu*

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả quan trắc hiện trường khu vực các làng nghề

Miền Bắc - Việt Nam chia thành hai mùa rõ rệt: mùa mưa kéo dài từ tháng 4 đến tháng 10 còn mùa khô kéo dài từ tháng 11 đến hết tháng 3 của năm sau. Do đặc tính hòa tan tốt trong nước nên hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu nước mặt được thu thập từ kênh rạch thuộc các làng nghề cũng biến động theo mùa.

Qua khảo sát thực tế quanh khu vực các làng nghề, tác giả lựa chọn các điểm lấy mẫu dựa theo các tiêu chí sau:

- Lấy mẫu phân bố đều trong khu vực nghiên cứu nhằm đánh giá tổng thể mức độ ô nhiễm các hợp chất PFCs trong nước và trầm tích tại các làng nghề.
- Nếu lấy trên cùng một dòng sông, mương hay rãnh thoát nước cần lấy tại các vị trí đầu, giữa và cuối để đánh giá theo dòng chảy.
- Lấy mẫu tại các điểm nghi ngờ có hàm lượng các hợp chất PFCs cao ví dụ như công thải từ làng nghề đổ ra kênh rạch, cạnh các công ty tái chế với quy mô lớn.
- Lấy mẫu theo cảm quan về màu nước và mùi như tại các vị trí có màu nước đen và bốc mùi hôi thối.

Nghiên cứu được tiến hành với 15 mẫu nước và 6 mẫu trầm tích từ làng nghề dệt nhuộm Tương Giang (LNDN Tương Giang), 17 mẫu nước và 10 mẫu trầm tích từ làng nghề tái chế nhựa Như Quỳnh (LNTCN Như Quỳnh), mỗi mẫu được thu vào 2 đợt (mùa khô: tháng 2/2015 và mùa mưa: tháng 8/2015), 19 mẫu nước và 10 mẫu trầm

tích từ làng nghề tái chế giấy Phong Khê (LNTCG Phong Khê) vào đợt lấy mẫu mùa mưa (tháng 8/2015).

3.1.1. Kết quả quan trắc hiện trường LNDN Tương Giang

Cũng như các làng nghề truyền thống khác, LNDN Tương Giang chưa có hệ thống xử lý nước thải nên nước thải sản xuất cùng với nước thải sinh hoạt được người dân xả trực tiếp ra môi trường xung quanh gây ô nhiễm nước mặt nghiêm trọng. Chất thải rắn vẫn chưa được thu gom, hầu hết các hộ dân đều tự thu gom và đổ ra bãi rác của làng. Tiếng ồn phát ra do vận hành máy dệt, quần sợi và do sự va chạm của guồng sợi. Khí thải sinh ra từ các phân xưởng dệt, lò hơi và các lò nấu tẩy nhỏ có dùng than phục vụ quá trình giặt nóng, nấu, sấy và nhuộm.

Kết quả quan trắc các thông số hiện trường LNDN Tương Giang cho thấy nhìn chung, giá trị DO vào mùa mưa cao hơn vào mùa khô do mùa mưa lượng nước nhiều pha loãng các tạp chất làm cho hàm lượng oxy hòa tan cao hơn. Hầu hết các mẫu nước mặt thuộc LNDN Tương Giang đều có giá trị DO thấp, điều này cho thấy sự ô nhiễm phát sinh bởi các hoạt động sản xuất từ làng nghề. Đặc biệt, những mẫu có giá trị DO thấp như BN-26, BN-29, BN-30 đều được thu thập tại rãnh nước đối diện các xưởng dệt nhuộm hoặc cống nước thải. Nước mặt ở đây có môi trường trung tính đến kiềm yếu với giá trị pH dao động trong khoảng từ 7,1 - 7,9 vào mùa khô và từ 7,2 - 8,4 vào mùa mưa.

3.1.2. Kết quả quan trắc hiện trường LNTCN Như Quỳnh

LNTCN Như Quỳnh là làng nghề tái chế nhựa lớn nhất miền Bắc nước ta. Đây là một trong những điểm nóng về ô nhiễm làng nghề. Thôn Minh Khai, huyện Văn Lâm, tỉnh Hưng Yên lúc nào cũng tấp nập, mỗi ngày nơi đây tái chế trung bình hàng trăm tấn nhựa phế thải. Nhựa, nilon các loại được thu gom về đây từ nhiều tỉnh thành trên cả nước nhưng bất ngờ nhất là các cơ sở tái chế nhựa còn nhận các loại nhựa phế thải từ nhiều nước trên thế giới như Nhật Bản, Hàn Quốc và thậm chí cả nhiều nước châu Âu. Càng đi sâu vào làng sự ô nhiễm càng rõ hơn, rác ở khắp nơi bao gồm cả rác thải y tế độc hại, khí thải phát ra từ các cơ sở tái chế nhựa, nước thải đen ngòm được xả trực tiếp ra môi trường mà không qua xử lý gây ô nhiễm nghiêm trọng.

Chính vì sự ô nhiễm nghiêm trọng mà giá trị DO trong nước mặt thấp thuộc làng nghề Như Quỳnh dao động trong khoảng từ 1,2 - 5,6 mg/L vào mùa khô và từ 1,8 - 5,9 mg/L vào mùa mưa. Tương tự như LNDN Tương Giang, giá trị DO vào mùa mưa cao hơn mùa khô. pH dao động trong khoảng từ 6,9 - 7,5 vào mùa khô và từ 6,8 - 7,9 vào mùa mưa.

3.1.3. Kết quả quan trắc hiện trường LNTCG Phong Khê

Là chi lưu của sông Đuống, dòng sông Ngũ Huyện Khê bắt nguồn từ huyện Đông Anh, Hà Nội, chảy qua địa phận Phong Khê, Bắc Ninh. Được sử dụng để tưới tiêu cho sản xuất nông nghiệp nhưng hiện nay nguồn nước sông Ngũ Huyện Khê đang bị ô nhiễm nghiêm trọng. Nước sông đen ngòm bốc mùi hôi thối, những mảng rác kết thành bè chiếm gần hết mặt sông. Phong Khê là một trong

những địa điểm ô nhiễm nhất tỉnh Bắc Ninh. Qua khảo sát thực tế, cả làng nghề Phong Khê hiện nay trong tình trạng ô nhiễm báo động, không chỉ khói thải độc hàng ngày xả ra môi trường sống mà các ao hồ và đặc biệt là dòng sông Ngũ Huyện Khê chảy qua địa phận Phong Khê hàng ngày đón nhận một lượng lớn nước thải từ hơn 200 nhà máy tái chế giấy. Rác thải từ những cơ sở sản xuất chất thành đồng dọc bờ đê tràn xuống lòng sông. Kết quả quan trắc cho thấy, giá trị DO dao động trong khoảng từ 0,3 - 7,9 mg/L, những điểm lấy mẫu có giá trị cao như BN-01, BN-02, BN-03, BN-04 là những điểm đầu nguồn sông Ngũ Huyện Khê. Các điểm thu mẫu có giá trị DO thấp từ 0,3 - 4,2 mg/L (chiếm 13/19 mẫu) đã phần nào minh chứng mức độ ô nhiễm của dòng sông Ngũ Huyện Khê đoạn chảy qua các công ty sản xuất và tái chế giấy Phong Khê. Giá trị pH dao động trong khoảng từ 6,8 - 7,5 cho thấy môi trường nước trung tính.

3.2. Giới hạn định lượng và hiệu suất phân tích các mẫu thu hồi

Cứ 10 mẫu, phân tích 01 mẫu trắng. Phân tích mẫu thêm chuẩn cho mỗi mẻ mẫu: thêm 1 mL dung dịch chuẩn 2 ppb vào 500 mL nước deion. Đồng thời, phân tích 03 mẫu thu hồi (đã biết trước hàm lượng) thực hiện quy trình giống như mục 2.4.3.5 (bỏ qua bước lọc mẫu). Hiệu suất thu hồi đạt từ 75 - 110%.

Xác định giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL): Lấy hàm lượng cao hơn Giới hạn phát hiện trên máy (IDL) 10 lần, thêm chuẩn vào mẫu nước deion và thực hiện quá trình phân tích giống như trên (bao gồm cả bước lọc mẫu). Sau đó tính toán để đưa ra giới hạn định lượng các hợp chất PFCs trong nước và trầm tích.

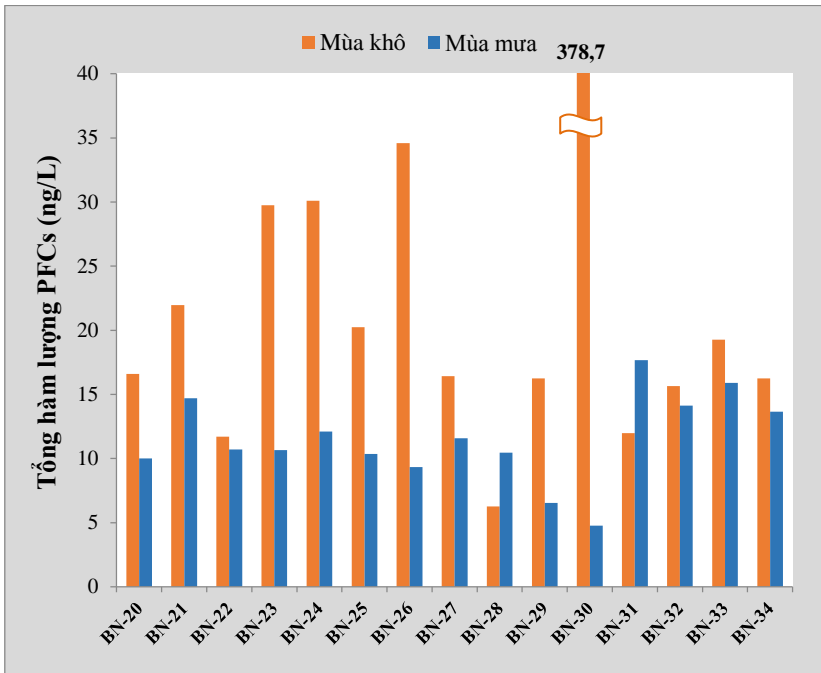
3.3. Đánh giá mức độ ô nhiễm các hợp chất PFCs trong nước tại một số làng nghề dệt nhuộm và tái chế giấy, nhựa

Mười ba hợp chất PFCs trong nước được phân tích trong nghiên cứu này bao gồm: PFHxA, PFBS, PFHpA, PFOA, PFHxS, PFNA, PFDA, PFOS, PFUnDA, PFDoA, PFDS, PFTTrDA và PFTeDA.

3.3.1. Các hợp chất PFCs trong nước mặt thuộc Tương Giang

Tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trong các mẫu nước mặt được thu thập từ LNDN Tương Giang vào mùa khô nằm trong khoảng từ 6,27 - 378,69 ng/L (trung bình: 43,05 ng/L) và mùa mưa từ 4,77 - 17,66 ng/L (trung bình: 11,50 ng/L). Kết quả phân tích cho thấy nhìn chung vào mùa khô hàm lượng PFCs cao hơn vào mùa mưa (hình 3.1). Đặc trưng của khu vực lấy mẫu này phải kể tới là hệ thống rãnh thoát nước nội bộ, không lưu thông nhiều với những khu vực lân cận. Do vậy, vào mùa khô lượng nước không nhiều làm cho hàm lượng PFCs cao hơn so với mùa mưa. Diễn hình như các mẫu BN-23, BN-24, BN-25 và BN-26, giá trị mùa khô cao gấp đôi giá trị mùa mưa. Đặc biệt là mẫu BN-30, hàm lượng PFCs vào mùa khô đạt tới 378,69 ng/L trong khi vào mùa mưa lại khiêm tốn ở mức 4,77 ng/L, trong đó, hợp chất chiếm lượng nhiều nhất trong thành phần PFCs là hợp chất mạch dài PFUnDA (11 nguyên tử cacbon), điều này được lý giải là do thành phần từ nguyên liệu đầu vào có thể chứa nhiều PFUnDA, cũng như các hợp chất PFCs khác, PFUnDA được sử dụng trong rất nhiều ứng dụng trong đó có dệt nhuộm, chúng được dùng như lớp phủ bề mặt vải sợi.

Mẫu BN-30 được thu từ mương thoát nước thải làng Hồi Quan, Tương Giang, đối diện xưởng dệt nhuộm Tuyết Hoa, vào mùa khô nước đen ngịt do hoạt động sản xuất trong làng diễn ra mạnh mẽ và các chất bẩn bị lắng đọng lại. Vào mùa mưa, mương thoát nước này bị nước mưa rửa trôi cuốn theo các chất bẩn làm cho hàm lượng của chúng cũng giảm đáng kể.

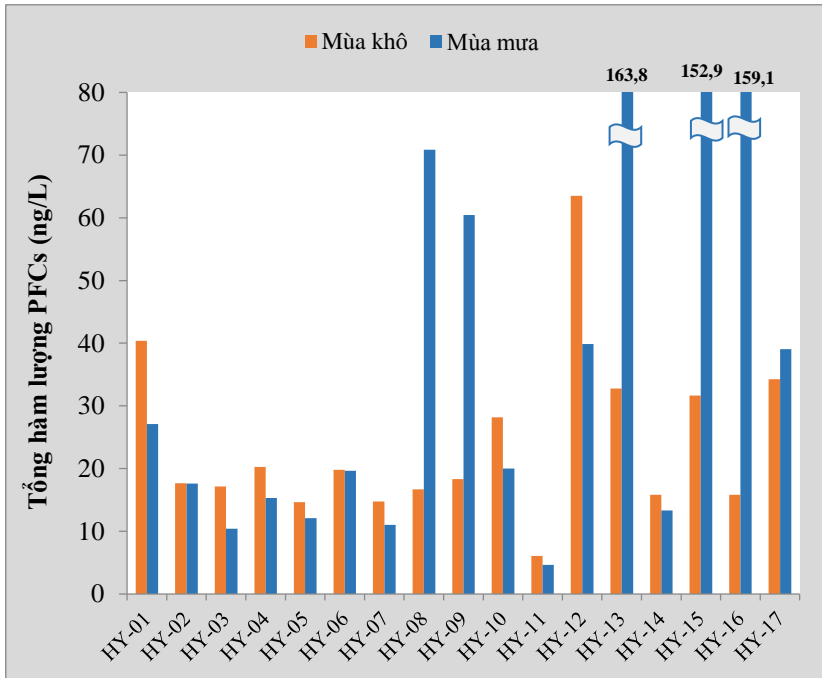


Hình 3.1. Biểu đồ kết quả phân tích PFCs trong nước mặt Tương Giang

3.3.2. Các hợp chất PFCs trong nước mặt thuộc Như Quỳnh

Tổng hàm lượng PFCs trong các mẫu nước mặt được thu thập từ LNTCN Như Quỳnh vào mùa khô dao động từ 6,08 - 63,51 ng/L

(trung bình: 23,99 ng/L) và mùa mưa 4,65 - 163,80 ng/L (trung bình: 49,25 ng/L) (hình 3.2). Chênh lệch hàm lượng PFCs giữa mùa khô và mùa mưa ở một số mẫu khá nhiều, một trong số đó là các mẫu HY-13, mẫu HY-15 và mẫu HY-16 có hàm lượng PFCs vào mùa khô và mùa mưa lần lượt là 32,76 và 163,8; 31,63 và 152,92; 15,84 và 159,10 (ng/L). Trái ngược với quy luật theo mùa của LNDN Tương Giang, các mẫu nước của LNTCN Như Quỳnh có 2 xu hướng chính, một là hàm lượng PFCs chênh lệch giữa 2 mùa không lớn, ví dụ như các mẫu: HY-02, HY-03, HY-04, HY-05, HY-06, HY-07, HY-10, HY-11, HY-14 và HY-17, xu hướng này được giải thích là do mức độ sản xuất giữa 2 mùa khá ổn định, không biến động nhiều, xu hướng thứ hai là hàm lượng PFCs chênh lệch rất lớn và mùa mưa lại cao hơn mùa khô, ví dụ như các mẫu: HY-08, HY-09, HY-13, HY-15, HY-16 hàm lượng PFCs gấp từ 2-3 lần so với mùa khô. Một vài mẫu có hàm lượng PFCs cao đột biến, ví dụ như các mẫu HY-13 được thu từ đầm cạnh đình làng Khoai có hàm lượng PFCs lên tới 164 ng/L, HY-15 và HY-16 được thu từ rãnh thoát nước của làng Khoai lần lượt lên tới 153 ng/L và 159 ng/L. Đây là những vị trí đón nhận chất thải từ hoạt động sản xuất của cả làng nghề, hơn nữa do đặc tính hòa tan tốt trong nước, rãnh nước thải thông với các hệ thống thoát nước lân cận nên hàm lượng PFCs vào mùa mưa cao hơn mùa khô.

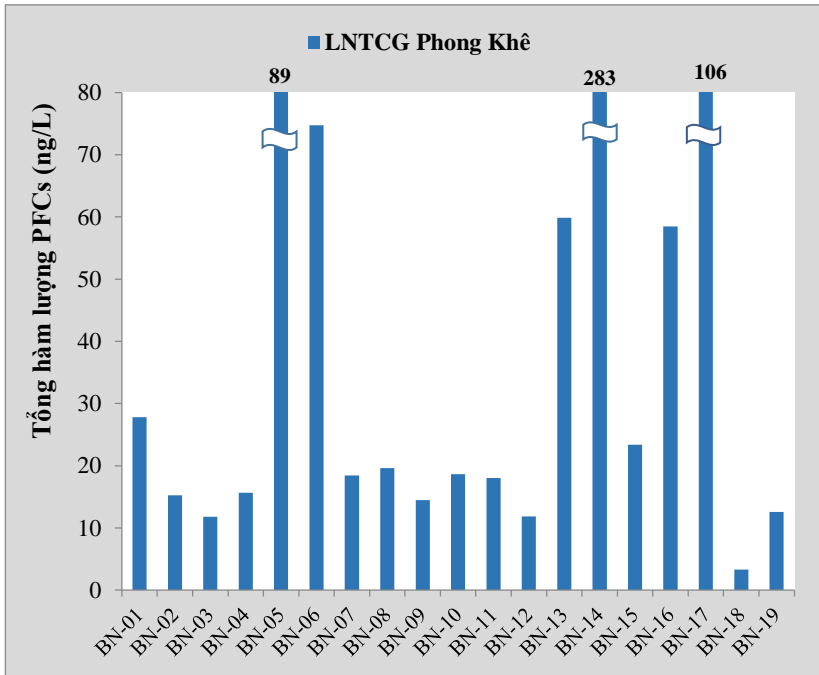


Hình 3.2. Hàm lượng PFCs trong mẫu nước thuộc LNTCN Như Quỳnh

3.3.3. Các hợp chất PFCs trong nước mặt thuộc Phong Khê

Tổng hàm lượng PFCs trong các mẫu nước mặt được thu từ LNTCG Phong Khê vào mùa mưa nằm trong khoảng từ 3,28 - 282,89 ng/L (trung bình: 46,43 ng/L) (hình 3.3). Sự chênh lệch giữa các mẫu khá nhiều, điển hình mẫu thấp nhất và mẫu cao nhất lệch nhau tới 279,6 ng/L. Đặc biệt có ba mẫu cho kết quả cao đột biến, bao gồm các mẫu BN-05 được thu từ rãnh nước cạnh công ty Văn Năng có hàm lượng PFCs lên tới 89,07 ng/L; mẫu BN-14 và BN-17 được thu từ cống xả của làng Đống Cao và rãnh nước cạnh công ty Phú Tường lần lượt lên tới 282,89 ng/L và 106,34 ng/L. Công ty giấy Văn Năng,

là đơn vị đã hoạt động tái chế nhựa từ năm 2005 và Phú Tường là một trong những công ty tái chế và sản xuất giấy lâu năm với quy mô lớn tại xã Phong Khê với tần suất hoạt động thường xuyên. Điều này lý giải tại sao hàm lượng PFCs trong nước lại cao đột biến ở quanh những khu vực này.

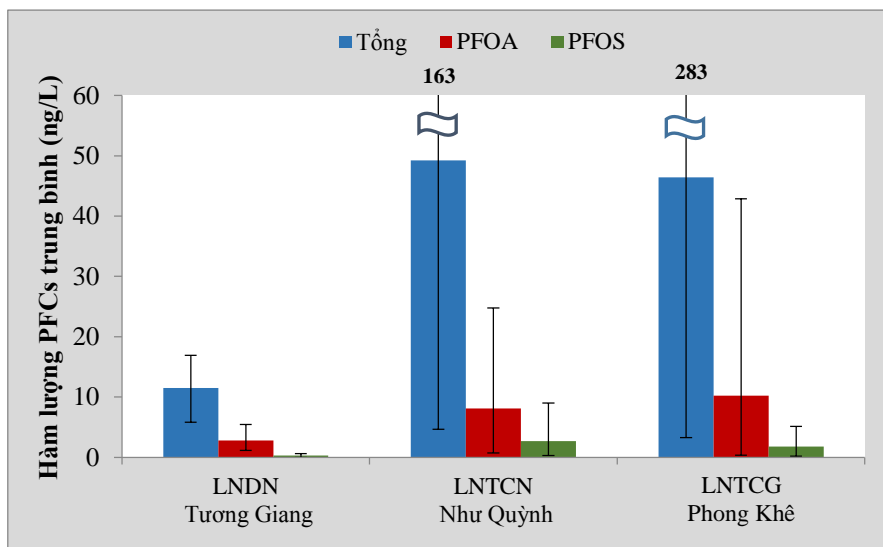


Hình 3.3. Hàm lượng PFCs trong mẫu nước thuộc LNTCG Phong Khê

3.4. So sánh mức độ nhiễm các hợp chất PFCs trong nước giữa các làng nghề

Kết quả thể hiện trong biểu đồ so sánh hàm lượng PFCs trong nước mặt giữa các làng nghề (hình 3.4) cho thấy có sự khác biệt rõ

rệt về hàm lượng giữa các làng nghề, điều này phản ánh đúng với hoạt động tái chế và sản xuất tại các khu vực nghiên cứu. Một trong các minh chứng phải kể đến là LNDN Tương Giang tuy còn sản xuất nhưng quy mô nhỏ lẻ, chủ yếu là quy mô hộ gia đình, do vậy có kết quả tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PFCs ở mức thấp: 11,50 ng/L. Trong khi đó các làng nghề có quy mô lớn cũng như có các hoạt động tái chế, sản xuất lớn hơn như LNTCN Như Quỳnh, LNTCG Phong Khê thì có tổng hàm lượng trung bình PFCs cao hơn nhiều, lần lượt là 46,42 và 49,25 ng/L. Hàm lượng PFOA trung bình trong các mẫu nước thuộc LNDN Tương Giang, LNTCN Như Quỳnh và LNTCG Phong Khê lần lượt là 2,81; 8,11 và 10,23 ng/L, hàm lượng PFOS trung bình lần lượt là 0,33; 2,71 và 1,82 ng/L.



Hình 3.4. Biểu đồ so sánh hàm lượng PFCs trong nước mặt giữa các làng nghề

Nhìn chung, hàm lượng PFOA và PFOS trong các mẫu khá tương đồng với kết quả của các nghiên cứu trên thế giới đã báo cáo trước đây, điển hình như trong nghiên cứu của tác giả Lâm cho thấy hàm lượng PFOA và PFOS được phát hiện trong mẫu nước sông tại một số thành phố ở Hàn Quốc lần lượt là 0,29 - 8,34 và 0,25 - 15,07 ng/L [46]. Hàm lượng PFOS cao nhất được phát hiện trong nghiên cứu này là 86,2 ng/L. Liu và cộng sự (2009) đã công bố hàm lượng của PFOA và PFOS trong nước mưa và tuyết lần lượt nằm trong khoảng từ 8,08 - 65,80 ng/L và 26,9 - 545 ng/L [53]. Bảng 3.6 trình bày tổng hàm lượng PFCs, PFOA và PFOS trong mẫu nước mặt tại các làng nghề và trong mẫu nước sông hồ của vài nước trên thế giới. Nhìn chung, kết quả không cao hơn so với các nghiên cứu khác trên thế giới, tuy nhiên có nhiều điểm có hàm lượng cao đột biến tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm lâu dài.

Bảng 3.1. Hàm lượng PFCs trung bình và lớn nhất (ng/L) trong nước mặt tại các làng nghề và trong nước sông hồ của một vài nước trên thế giới

Các khu vực nghiên cứu	PFOA	PFOS	ΣPFCs	Nguồn trích dẫn
LNDN Tương Giang (trung bình)	2,81	0,33	11,50	
LNDN Tương Giang (lớn nhất)	19,50	5,76	378,69	

LNTCN Như Quỳnh (trung bình)	8,11	2,71	49,25	
LNTCN Như Quỳnh (lớn nhất)	24,76	9,03	163,80	
LNTCG Phong Khê (trung bình)	10,23	1,82	46,43	
LNTCG Phong Khê (lớn nhất)	42,89	5,16	282,89	
Khu vực nông thôn, Hưng Yên	2,80	< 0,8	9,40	[41]
Khu vực chôn lấp rác thải sinh hoạt Lam Sơn, Hà Nội	1,20	0,28	8,40	[41]
Điểm xả nước thải sinh hoạt Yên Sở, Hà Nội	2,70	<0,8	12,00	[40]
Khu vực tái chế kim loại nặng từ pin và ắc quy, Đông Mai, Hưng Yên	4,00	0,92	16,00	[41]
Khu tái chế rác thải điện tử Bùi Dâu, Hưng Yên	17,00	0,18	57,00	[41]

Sông hồ Hà Nội, Việt Nam	3,00	0,50		[74]
Sông hồ Yeongsan, Hàn Quốc	3,97	11,06		[46]
Sông hồ Guanting, Trung Quốc	2,30	0,52	3,52	[79]
Sông hồ Chennai, Ấn Độ	23,10	3,91	27,60	[82]
Sông hồ Tokyo, Nhật Bản	6,70	5,80	39,90	[85]

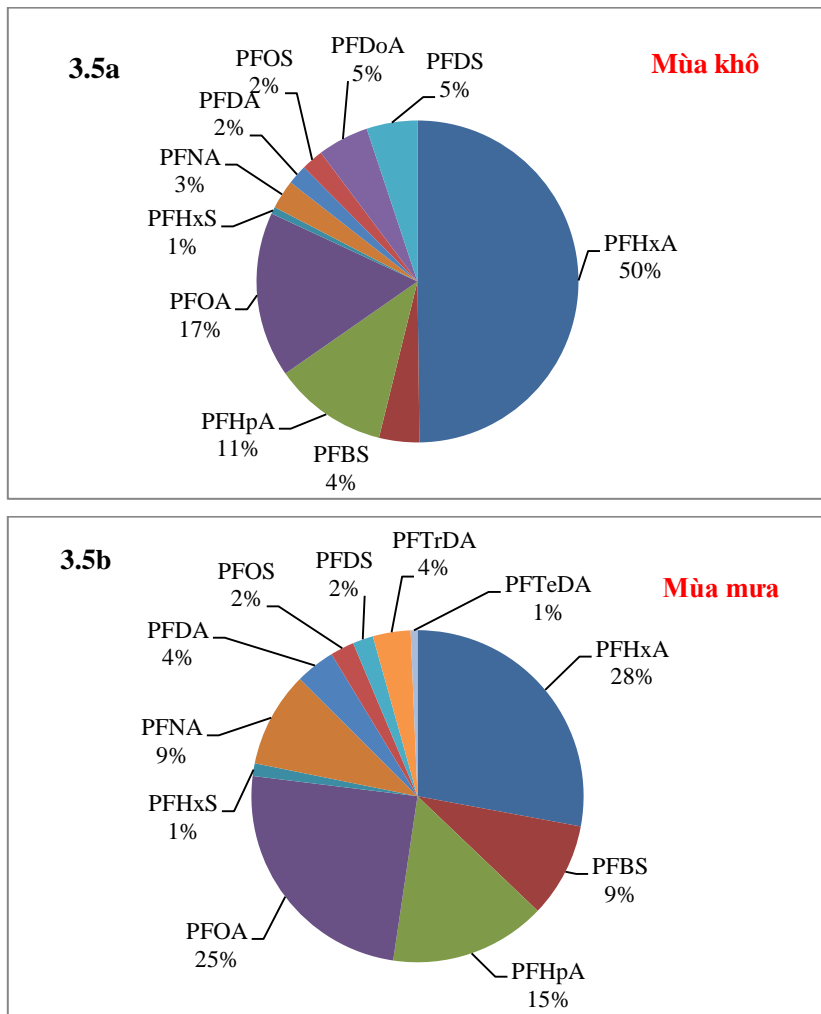
Hiện nay, trên thế giới chưa có tiêu chuẩn hay khuyến cáo về hàm lượng PFOA và PFOS trong nước thải nhưng đã có nhiều nghiên cứu về sự tích tụ sinh học cũng như ảnh hưởng của chúng tới sức khoẻ của con người. Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA) đã đưa ra ngưỡng khuyến cáo đối với hàm lượng PFOA và PFOS trong nước uống tương ứng là 400 ng/L và 200 ng/L (USEPA, 2009b), Ủy ban nước sạch Đức (DWC) lại đưa ra ngưỡng tương ứng là 300 ng/L (DWC, 2006). Liu và cộng sự (2014) đã công bố kết quả nghiên cứu ảnh hưởng độc tính di truyền trên loài trai biển của 04 hợp chất PFCs phổ biến bao gồm: PFOS, PFOA, PFNA và PFDA. Kết quả cho thấy sự phơi nhiễm các hợp chất này làm hư hại vật chất di truyền của sinh vật, bao gồm cả phá vỡ và phân mảnh ADN, vỡ nhiễm sắc thể và gây chết tế bào. Giá trị EC50 (nồng độ gây ảnh

hường đến 50% sinh vật thí nghiệm) dựa trên độc tính di truyền đối với loài trai biển cho PFOS, PFOA, PFNA và PFDA lần lượt là 33.000; 594.000; 195.000 và 78.000 ng/L, PFOS có độc tính di truyền cao [16]. Từ nghiên cứu này tác giả cho rằng tuy hàm lượng PFCs trong mẫu nước mặt thuộc các làng nghề không cao nhưng sự tích lũy sinh học tiềm tàng của chúng theo thời gian cũng cần quan tâm nghiên cứu.

3.5. Thành phần các hợp chất PFCs trong nước

Có 10 hợp chất PFAAs được phát hiện thấy trong các mẫu nước từ làng nghề bao gồm PFBS, PFHxS, PFOS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA và PFDoA. Các nghiên cứu trước đây của các nhà khoa học trên thế giới cho thấy PFOA và PFOS là hai hợp chất PFAAs được phát hiện nhiều nhất trong môi trường nước [65, 84], tuy nhiên trong nghiên cứu này tác giả chỉ tìm thấy PFOA chiếm ưu thế (17 - 43%) với khoảng hàm lượng từ 0,55 - 42,89 ng/L.

3.5.1. Thành phần các hợp chất PFCs trong nước mặt thuộc LNDN Tương Giang



Hình 3.5. Thành phần các hợp chất PFCs trong mẫu nước LNDN Tương Giang theo mùa: 3.5a, Mùa khô; 3.5b, Mùa mưa

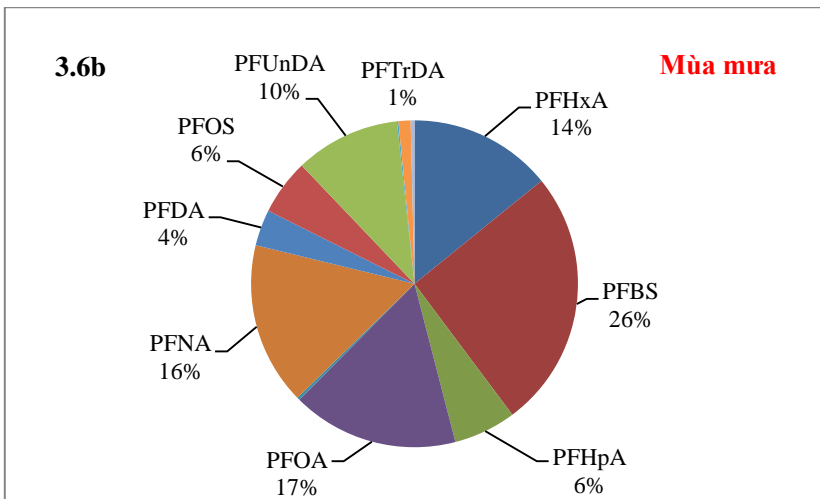
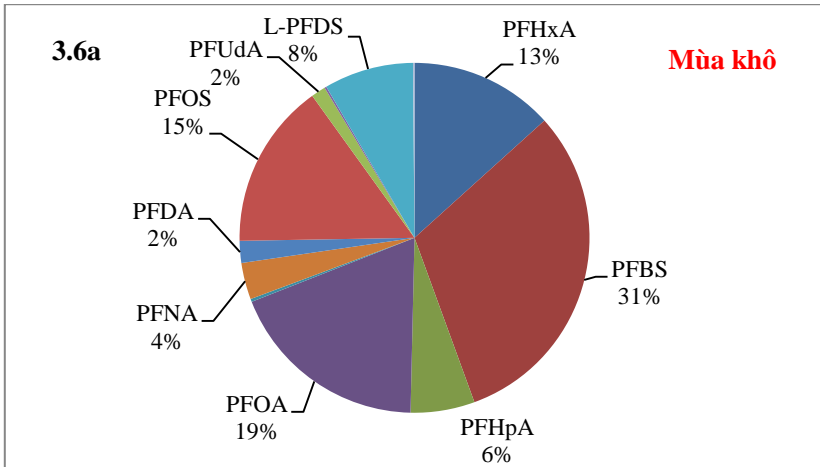
Thành phần các hợp chất PFCs khá tương đồng giữa mùa mưa và mùa khô (hình 3.5), trong đó, hợp chất có mặt nhiều nhất trong nước mặt thuộc LNDN Tương Giang là PFHxA (mùa khô: 50% với khoảng hàm lượng từ 3,24 - 17,8 ng/L, mùa mưa: 28% với khoảng hàm lượng từ 0,7 - 7,11 ng/L. Tiếp đến là PFOA vào mùa khô chiếm 17% trong khoảng hàm lượng từ 1,98 - 4,66 ng/L, vào mùa mưa chiếm 25% trong khoảng hàm lượng từ 0,32 - 4,59 ng/L. Các hợp chất PFCs khác PFHpA, PFBS, PFHxS, PFNA, PFDA, PFOS, PFDS đều được phát hiện thấy trong các mẫu nước LNDN Tương Giang.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hóa chất được sử dụng trong quá trình dệt nhuộm tại khu vực này chứa nhiều PFHxA và PFOA.

3.5.2. Thành phần các hợp chất PFCs trong nước mặt thuộc LNTCN Như Quỳnh

Thành phần các hợp chất PFCs trong nước được thu thập từ LNTCN Như Quỳnh giữa mùa khô và mùa mưa là rất tương đồng (hình 3.6). Trong đó, PFBS là hợp chất PFCs ưu thế nhất, chiếm tới 31% với khoảng hàm lượng từ 0,30 - 30,94 ng/L vào mùa khô và chiếm tới 26% với khoảng hàm lượng từ 0,74 - 87,92 ng/L. Tiếp đến là PFOA chiếm 19% thành phần PFCs trong nước với khoảng hàm lượng từ 2,00-8,61 ng/L vào mùa khô và chiếm 17% với khoảng hàm lượng từ 0,74 - 24,60 ng/L. Do đặc thù của mỗi làng nghề khác nhau mà thành phần PFCs trong nguyên liệu đầu vào cũng khác nhau. Đối với LNDN Tương Giang PFHxA chiếm ưu thế nhất trong khi PFBS lại chiếm ưu thế nhất đối với LNTCN Như Quỳnh, song PFOA đều chiếm ưu thế trong các mẫu nước làng nghề.

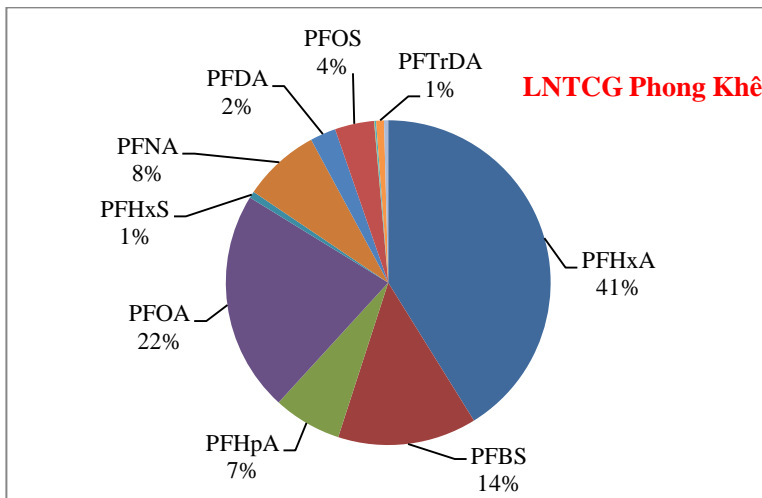
Cho tới thời điểm hiện tại, chưa có tài liệu đề cập tới hợp chất nào trong hỗn hợp PFCs được sử dụng nhiều nhất trong quá trình tái chế nhựa. Kết quả nghiên cứu PFCs trong mẫu nước mặt tại khu vực Như Quỳnh cho thấy PFBS chiếm ưu thế hơn cả.



Hình 3.6. Sự phân bố các hợp chất PFCs trong mẫu nước thuộc LNTCN Như Quỳnh theo mùa: 3.6a, Mùa khô; 3.6b, Mùa mưa

3.5.3. Thành phần các hợp chất PFCs trong nước mặt thuộc LNTCG Phong Khê

Tương tự như LNDN Tương Giang, PFHxA cũng là hợp chất PFCs ưu thế nhất trong các mẫu nước mặt được thu thập từ LNTCG Phong Khê, chiếm 41% với khoảng hàm lượng từ 0,57 - 268,13 ng/L (hình 3.7). Tiếp đến là PFOA chiếm 22% với khoảng hàm lượng từ 0,36 - 42,89 ng/L. Điều này chứng tỏ thành phần PFCs trong nguyên liệu sản xuất chủ yếu là PFHxA, PFOA và PFBS. Các hợp chất PFHpA, PFHxS, PFNA, PFDA, PFOS và PFTTrDA đều được phát hiện thấy trong tất cả các mẫu nước thuộc LNTCG Phong Khê.



Hình 3.7. Thành phần các hợp chất PFCs trong mẫu nước LNTCG Phong Khê

3.6. Đánh giá mức độ nhiễm các hợp chất PFCs trong trầm tích

Chín hợp chất PFCs trong trầm tích được phân tích trong nghiên cứu này bao gồm: PFHxA, PFBS, PFHpA, PFOA, PFHxS, PFNA, PFDA, PFOS và PFDS. Kết quả hàm lượng các hợp chất PFCs trung bình (ng/g) trong các mẫu trầm tích được thu thập từ các làng nghề được thể hiện trong bảng 3.7. Kết quả cho thấy các hợp chất PFCs không lắng đọng nhiều trong trầm tích do chúng hòa tan tốt trong nước và bị rửa trôi. Tổng hàm lượng PFCs trung bình (ng/g) trong trầm tích thuộc LNDN Tương Giang, LNTCN Như Quỳnh, LNTCG Phong Khê lần lượt là 0,17; 2,20 và 0,93 ng/g trọng lượng khô.

Bảng 3.2. So sánh hàm lượng PFCs trong trầm tích giữa các làng nghề và kết quả các nghiên cứu trên thế giới

	TG	NQ	PK	Hồ Baiyangdian [81]	E1 [35]	Sông Petaluma [18]	HT XLNT [18]
PFHxA	0,1 7	0,23	0,10	-	nd	-	-
PFBS	nd	1,02	0,09	nd	nd	-	-
PFHpA	nd	0,09	0,41	nd	0,83	-	-
PFOA	nd	0,14	0,06	nd	1,40	0,22	0,39
PFHxS	nd	nd	nd	nd	0,21	nd	nd
PFNA	nd	nd	nd	0,06	nd	nd	0,19
PFDA	nd	0,08	0,18	0,10	nd	0,16	1,11
PFOS	nd	0,64	0,09	0,27	32,4	1,24	3,76

PFDS	nd	nd	nd	-	-	0,16	2,70
Σ PFCs	0,1 7	2,20	0,93				

Chú thích:

TG : LNDN Tương Giang

NQ : LNTCN Như Quỳnh

PK : LNTCG Phong Khê

nd : Không phát hiện

(-) : Không phân tích

E1 : Vị trí lấy mẫu E1, cửa sông, ven biển Nam Hải

HTXLNT: Cửa cống thải, nhà máy xử lý nước thải sinh hoạt

Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng PFCs trong trầm tích tại các làng nghề khá tương đồng với trầm tích sông hồ trong các nghiên cứu khác trên thế giới và ở mức thấp so với trầm tích cửa sông, ven biển nơi tiếp nhận nguồn thải đặc thù hay các khu xử lý nước thải. Đặc biệt như điểm ô nhiễm trong nghiên cứu của Hong và cộng sự. Các khu vực cửa sông, ven biển Nam Hải tiếp nhận ô nhiễm từ các vùng phát triển kinh tế nhất của Trung Quốc bao gồm Thượng Hải, Giang Tô, Chiết Giang, những nơi được công nghiệp hoá và đô thị hoá với các ngành điện tử, hoá dầu, dệt nhuộm và công nghiệp giấy. Do vậy đây là điểm ô nhiễm PFCs mà tác giả muốn so sánh. Cụ thể, hàm lượng PFOS tại vị trí lấy mẫu E1 cao gấp hơn 19 lần so với mẫu HY-14 (mẫu trầm tích có hàm lượng PFOS cao nhất trong nghiên cứu này).

Đối với các mẫu trầm tích được thu thập từ LNDN Tương Giang, PFHxA chiếm ưu thế với khoảng hàm lượng từ 0,14 - 0,21 ng/g trọng lượng khô, kết quả này cho thấy có sự tương quan về thành phần các hợp chất PFCs trong mẫu nước và trầm tích thuộc LNDN Tương Giang.

Hàm lượng PFCs trong trầm tích cao nhất được tìm thấy trong mẫu LNTCN Như Quỳnh. Có sự tương quan giữa thành phần các hợp chất PFCs trong nước và trầm tích tại khu vực LNTCN Như Quỳnh khi PFBS chiếm ưu thế nhất. Một số nghiên cứu cho thấy PFOS là hợp chất PFCs chiếm ưu thế trong trầm tích [39, 80]. Trong nghiên cứu này PFOS cũng là hợp chất PFCs ưu thế trong mẫu trầm tích được thu thập từ LNTCN Như Quỳnh với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,17 - 1,68 ng/g trọng lượng khô.

Đối với mẫu trầm tích thuộc LNTCG Phong Khê, PFHpA chiếm ưu thế với khoảng hàm lượng từ không phát hiện thấy đến 0,19 ng/g trọng lượng khô. Hàm lượng các hợp chất PFCs trong trầm tích khiếm tốn trong khi hàm lượng các chất này trong mẫu nước lại khá cao.

3.7. Đánh giá sự di chuyển hợp chất PFOA và PFOS từ nước vào trầm tích

Kết quả nghiên cứu cho thấy hầu như không phát hiện thấy PFOS và PFOA trong các mẫu trầm tích thuộc LNDN Tương Giang. Hàm lượng các chất này trong mẫu nước mặt Tương Giang không cao, lại bị hòa tan vào nước và rửa trôi nên chúng hầu như không có

mặt trong trầm tích. Do vậy, tác giả chỉ xem xét sự di chuyển hợp chất PFOA và PFOS từ nước vào trầm tích tại LNTCN Như Quỳnh và LNTCG Phong Khê.

Sự hấp thụ của trầm tích giúp loại bỏ PFOA và PFOS từ sông hồ và sự hấp thụ PFOS mạnh hơn PFOA, điều này giải thích tại sao trong nước PFOA chiếm ưu thế trong khi trong trầm tích PFOS chiếm ưu thế hơn [81]. Một minh chứng phải kể tới là đối với LNDN Tương Giang, hàm lượng PFOA trong nước mặt gấp từ 25 - 32 lần trong trầm tích tại cùng các vị trí lấy mẫu, đối với LNTCN Như Quỳnh, hàm lượng PFOA trong nước mặt gấp từ 17 - 43 lần và LNTCG Phong Khê hàm lượng chất này trong nước mặt gấp từ 28 - 32 lần trong trầm tích tại cùng các vị trí lấy mẫu.

Trái ngược với đặc tính không tan trong nước của các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POPs) khác, các chất PFCs hoà tan tốt trong nước nên nghiên cứu này xem xét sự phân bố của các chất này trong nước và trầm tích.

Sự phân bố của PFOA và PFOS trong nước mặt và trầm tích được mô tả bởi hệ số phân bố K_d trầm tích - nước (mL/g):

$$K_d = \frac{C_{tt}}{C_n}$$

Trong đó, C_{tt} : Nồng độ của chất trong trầm tích (ng/g)

C_n : Nồng độ của chất trong mẫu nước mặt (ng/mL)

Hệ số phân bố Kd trầm tích - nước của PFOA và PFOS trong mẫu nước mặt và trầm tích được trình bày trong bảng 3.8 dưới đây:

Bảng 3.3. Hệ số phân bố Kd của PFOS và PFOA trong mẫu nước mặt và trầm tích thuộc các làng nghề

Tên	PFOA	PFOS
LNTCN Như Quỳnh	17,26	236,16
LNTCG Phong Khê	5,86	49,45

Tương tự như kết quả của các nghiên cứu khác trên thế giới, trong khi PFOA chiếm ưu thế trong mẫu nước mặt thuộc các làng nghề thì PFOS lại chiếm ưu thế trong mẫu trầm tích với hệ số phân bố Kd trầm tích - nước lên tới 236,16 (mL/g).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

❖ KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu, tác giả thu được các kết quả sau:

1. Sau khi tiến hành phân tích các mẫu được thu thập từ làng nghề dệt nhuộm Tương Giang (15 mẫu nước mặt và 6 mẫu trầm tích), các mẫu từ làng nghề tái chế nhựa Như Quỳnh (17 mẫu nước mặt và 10 mẫu trầm tích) và các mẫu từ làng nghề tái chế giấy Phong Khê (19 mẫu nước mặt và 10 mẫu trầm tích), kết quả thu được như sau:
 - 1.1. Tổng hàm lượng trung bình của mười ba hợp chất PFCs trong các mẫu nước mặt được thu thập từ làng nghề dệt nhuộm Tương Giang, làng nghề tái chế nhựa Như Quỳnh và làng nghề tái chế giấy Phong Khê lần lượt là 11,50; 49,25 và 46,43 ng/L. Tổng hàm lượng trung bình của chín hợp chất PFCs trong mẫu trầm tích thuộc làng nghề Tương Giang, Như Quỳnh và Phong Khê lần lượt là 0,17; 2,20 và 0,93 ng/g trọng lượng khô. Nhìn chung, hàm lượng PFCs trong nước và trầm tích khá tương đồng với kết quả trong các nghiên cứu đã được công bố trước đây (tại Nhật Bản, Hàn Quốc, Trung Quốc, v.v.). Tuy nhiên, có sự chênh lệch tổng hàm lượng của mười ba hợp chất PFCs trong nước giữa mùa khô và mùa mưa trong các mẫu nước mặt được thu thập từ Tương Giang và Như Quỳnh do đặc trưng của hệ thống thoát nước từng khu vực.

- 1.2. Kết quả nghiên cứu cho thấy thành phần của các hợp chất PFCs trong các mẫu nước khác nhau giữa các làng nghề phụ thuộc vào đặc tính nước thải từng khu vực. Trong đó, đối với làng nghề dệt nhuộm Tương Giang thì PFHxA chiếm ưu thế (mùa khô: 50%; mùa mưa: 28%), đối với làng nghề tái chế nhựa Như Quỳnh thì PFBS chiếm ưu thế (mùa khô: 31%; mùa mưa: 26%) trong khi đối với làng nghề tái chế giấy Phong Khê thì PFHxA lại chiếm ưu thế (41%).
- 1.3. Trong mẫu nước mặt thuộc các làng nghề, PFOA chiếm ưu thế trong khi PFOS lại chiếm ưu thế trong trầm tích.
- 1.4. Kết quả nghiên cứu cho thấy các nhà quản lý nên chăng bổ sung thêm chỉ tiêu PFCs trong kế hoạch quan trắc chất lượng môi trường nước mặt nhằm phát hiện sớm những khu vực ô nhiễm bởi các hợp chất này.

❖ **KIẾN NGHỊ**

Theo tác giả được biết, đây là công trình nghiên cứu đầu tiên tại Việt Nam thực hiện khảo sát về mức độ ô nhiễm của các hợp chất PFCs và thành phần của chúng trong các mẫu nước mặt và trầm tích tại khu vực làng nghề dệt nhuộm, tái chế giấy, nhựa. Tuy vậy, luận văn vẫn còn tồn tại một số hạn chế nhất định như chưa khảo sát được sự có mặt của các hợp chất PFCs trong các mẫu trầm tích tại tất cả các vị trí lấy mẫu nước, cũng như khảo sát mẫu nước tại làng nghề tái chế giấy Phong Khê vào mùa khô để đánh giá sự chênh lệch về hàm lượng các hợp chất PFCs giữa mùa mưa và mùa khô. Kết quả

nghiên cứu cho thấy cần thiết phải tiến hành các nghiên cứu tiếp theo về sự tích lũy tiềm ẩn của các hợp chất PFCs trong mẫu sinh học tại các khu vực đã nghiên cứu. Đây cũng là một trong những định hướng nghiên cứu của tác giả trong thời gian tới.