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

Phùng Thị Vĩ

NGHIÊN CỨU MỨC ĐỘ Ô NHIỄM CỦA CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON PERFLO HÓA (PFC) TRONG MÔI TRƯỜNG LÀNG NGHỀ TÁI CHẾ GIẤY VÀ KHẢ NĂNG XỬ LÝ Ô NHIỄM BẰNG BÈO TÂY (*Eichhornia crassipes*)

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2025

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

Phùng Thị Vĩ

NGHIÊN CỨU MỨC ĐỘ Ô NHIỄM CỦA CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON PERFLO HÓA (PFC) TRONG MÔI TRƯỜNG LÀNG NGHỀ TÁI CHẾ GIẤY VÀ KHẢ NĂNG XỬ LÝ Ô NHIỄM BẰNG BÈO TÂY (*Eichhornia crassipes*)

Chuyên ngành: Hóa môi trường
Mã số: 9440112.05

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
1. PGS.TS. Dương Hồng Anh
2. GS.TS. Phạm Hùng Việt

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án này là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Dương Hồng Anh và GS.TS. Phạm Hùng Việt. Các kết quả khoa học của luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Nghiên cứu sinh

Phùng Thị Vĩ

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới PGS.TS. Dương Hồng Anh và GS.TS. Phạm Hùng Việt đã tận tình hướng dẫn và chỉ bảo để em có thể vượt qua những khó khăn trong quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô Khoa Hóa học, đặc biệt là các thầy cô Phòng thí nghiệm Hóa môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã truyền đạt những kiến thức quý giá và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Em xin gửi lời cảm ơn tới các anh chị và bạn bè đồng nghiệp, đặc biệt là ThS. Nguyễn Thanh Đàm, Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và An toàn thực phẩm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên đã giúp đỡ và hỗ trợ em nhiệt tình trong quá trình nghiên cứu và thực hiện luận án để đạt được kết quả như hôm nay.

Luận án này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu mã số: 104.04-2017.346 được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia. Ngoài ra, em xin cảm ơn Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup đã cấp học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước mã số VINIF.2021.TS.052.

Em xin cảm ơn gia đình đã luôn ở bên động viên và đồng hành giúp em có thêm động lực để hoàn thành luận án này.

Nghiên cứu sinh

Phùng Thị Vĩ

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

AC	Than hoạt tính (Activated Carbon)
ADI	Lượng tiêu thụ trung bình mỗi ngày (Average Daily Intake doses)
AF	Hệ số đánh giá (Assessment Factor)
AFFF	Bọt chữa cháy dạng nước (Aqueous Film Forming Foam)
BAF	Hệ số tích lũy sinh học (Bioaccumulation Factor)
BCF	Hệ số nồng độ sinh học (Bioconcentration Factor)
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
d. w	Khối lượng khô (dry weight)
D_{mw}	Hệ số phân bố nước – màng (membrane-water distribution coefficients)
D_{pw}	Hệ số phân bố protein – nước (protein-water distribution coefficients)
EC_{50}	Nồng độ gây ảnh hưởng 50% sinh vật thí nghiệm (half maximal Effective Concentration)
EFSA	Cơ quan an toàn thực phẩm châu Âu (European Food Safety Authority)
EPA	Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (Environmental Protection Agency)
FAO	Tổ chức lương thực và nông nghiệp Liên hợp quốc (Food and Agriculture Organization)
FTOH	Fluorotelomer alcohol
HR	Tỉ lệ rủi ro (Hazard Ratios)
K_{oc}	Hệ số phân bố carbon hữu cơ – nước (organic carbon-water partition coefficients)
K_{ow}	Hệ số phân bố octanol – nước (octanol-water partition coefficients)
LC_{50}	Nồng độ gây chết 50% sinh vật thí nghiệm (Median Lethal Concentration)
LH	Hormone hoàng thể hóa (Luteinizing Hormone)
LOEC	Nồng độ gây độc thấp nhất (Lowest Observed Effect Concentration)
MDL	Giới hạn phát hiện của phương pháp (Method Detection Limit)
MEC	Nồng độ đo được trong môi trường (Maximal Measured Environmental Concentration)

MOF	Khung kim loại – hữu cơ (Metal – Organic Frameworks)
MQL	Giới hạn định lượng của phương pháp (Method Quatification Limit)
NOEC	Nồng độ cao nhất không gây ảnh hưởng (No Observed Effect Concentration)
PFAA	Perfluoroalkyl acids
PFAS	Per and poly-fluoroalkyl substances
PFBA	Perfluorobutanoic acid
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid
PFC	Các hợp chất peflo hóa (Perfluorinated Compounds)
PFCA	Perfluoroalkyl carboxylic acids
PFDA	Perfluorodecanoic acid
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid
PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid
PFNA	Perfluorononanoic acid
PFOA	Perfluorooctanoic acid
PFODA	Perfluorooctadecanoic acid
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid
PFOSF	Perfluorooctane sulfonyl fluoride
PFPeA	Perfluoropentanoic acid
PFSA	Perfluoroalkyl sulfonic acids
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid
PNEC	Nồng độ không ảnh hưởng theo dự đoán (Predicted No-Effect Concentration)

POP	Hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (Persistent Organic Pollutant)
PET	Polyethylene terephthalate
PP	Polypropylene
RfD	Liều tham chiếu (oral non-cancer Reference Doses)
RO	Thẩm thấu ngược (Reverse Osmosis)
RQ	Chỉ số rủi ro sinh thái (Risk Quotient)
TF	Hệ số chuyển vị (Translocation Factor)
THQ	Chỉ số nguy hại mục tiêu (Target Hazard Quotient)
TDAR	Khả năng đáp ứng miễn dịch (T-cell Dependent Antibody Response)
w. w	Khối lượng ướt (wet weight)
WWTP	Nhà máy xử lý nước thải (Wastewater Treatment Plant)

DANH MỤC CÁC BẢNG

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Các hợp chất perflo hóa (PFC) là nhóm hóa chất tổng hợp chứa flo được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng tiêu dùng và công nghiệp [33]. Do cấu trúc hóa học đặc biệt vừa ưa dầu vừa ưa nước nên các hóa chất này có nhiều ứng dụng bao gồm lớp phủ cho giấy, bao bì, thảm, quần áo; lớp phủ chống dính cho đồ dùng nhà bếp; chất hoạt động bề mặt công nghiệp và sản xuất bọt chống cháy [94]. Những hóa chất này đem lại lợi ích lớn cho các quá trình sản xuất công nghiệp nhưng những phát hiện sau đó đã dấy lên lo ngại bởi độc tính, sự bền vững, khả năng phát tán xa và tích tụ sinh học cao của chúng trong môi trường. Mặc dù được sản xuất và sử dụng từ cuối những năm 1940 nhưng đến năm 2001, các hợp chất PFC mới được phát hiện lần đầu tiên trong động vật hoang dã như cá biển, chim, đại bàng và gấu Bắc cực từ những vùng xa xôi nơi ít có hoạt động của con người [61].

Nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua đã cho thấy sự có mặt của PFC trong tất cả các thành phần môi trường bao gồm nước mặt, nước ngầm [41], không khí [28], trầm tích [18] và sinh vật [23]. Ngoài ra, chúng còn được phát hiện trong mẫu máu người [122], nước tiểu, huyết thanh [154] và sữa mẹ [140]. Điều đáng nói là các hợp chất PFC được chứng minh có liên quan đến ung thư tinh hoàn, ung thư thận, rối loạn chức năng tuyến giáp, tổn thương gan và suy giảm khả năng sinh sản [124, 138]. Trong số hàng nghìn hóa chất thuộc nhóm PFC, perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) và perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS) là những hợp chất phổ biến và được quan tâm nhiều nhất do độc tính và khả năng tồn tại lâu dài của chúng trong môi trường. Năm 2009, PFOS, các muối của nó và perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF) được bổ sung vào Phụ lục B (các chất cần hạn chế sản xuất và sử dụng) theo Công ước Stockholm. Năm 2019 và 2022, PFOA, PFHxS, các muối của chúng và các hợp chất có liên quan lần lượt được bổ sung vào Phụ lục A (các chất cần được loại bỏ) theo Công ước Stockholm.

Hoạt động sản xuất tại làng nghề truyền thống từ lâu đã đóng vai trò không nhỏ trong việc phát triển kinh tế và gìn giữ nét văn hóa của đất nước. Những làng

nghề này không chỉ duy trì và phát huy nghề thủ công truyền thống mà còn góp phần giải quyết vấn đề việc làm và cải thiện thu nhập cho người dân địa phương. Tuy nhiên, sự phát triển nhanh chóng và mở rộng quy mô sản xuất tại một số làng nghề trong thời gian gần đây đã dẫn đến những vấn đề nghiêm trọng về ô nhiễm môi trường. Làng nghề tái chế giấy Phong Khê, Bắc Ninh là một ví dụ điển hình, đây là làng nghề tái chế giấy lớn nhất miền Bắc, cung cấp đa dạng các sản phẩm từ giấy cho thị trường nội địa. Mặc dù ở đây có nhà máy xử lý nước thải tập trung nhưng nhiều cơ sở sản xuất để tiết kiệm chi phí vẫn cố ý xả thải trực tiếp ra môi trường khiến khu vực xung quanh, trong đó có sông Ngũ Huyện Khê ô nhiễm nghiêm trọng. Đáng chú ý, trong ngành công nghiệp sản xuất giấy, các hợp chất PFC thường được sử dụng để cải thiện tính chống nước và chống dầu của giấy. Các hợp chất này có thể bị thải ra trong quá trình sản xuất và tái chế giấy, tiếp tục xâm nhập vào môi trường nước, trầm tích và tích lũy trong các sinh vật. Con người – một mắt xích trong chuỗi thức ăn có thể bị phơi nhiễm các hợp chất này khi tiêu thụ nước và cá, tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe.

Từ bức tranh về sự ô nhiễm toàn cầu và tác động tiêu cực của các hợp chất PFC đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người, việc xử lý các hợp chất PFC đang nhận được nhiều sự quan tâm của cộng đồng khoa học quốc tế trong những năm gần đây. Các phương pháp xử lý hóa học đem lại hiệu quả xử lý cao, dễ thực hiện nhưng chi phí lớn và tiêu tốn nhiều hóa chất trong khi xử lý sinh học sử dụng thực vật là một phương pháp tương đối hiệu quả, tiết kiệm và thân thiện với môi trường. Kết quả của một số nghiên cứu trên thế giới đã cho thấy khả năng tích lũy tốt của các hợp chất PFC trong một số loài thực vật như cói, cỏ năng, lau sậy, rau muống nước và cỏ bấc. Tại Việt Nam, bèo tây là một loại thực vật thủy sinh phổ biến, được ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước thải ô nhiễm có thể là vật liệu sinh học tiềm năng để hấp thu các hợp chất PFC trong nước.

Trong bối cảnh vấn đề ô nhiễm môi trường đang trở thành thách thức lớn đối với sự phát triển bền vững của các làng nghề truyền thống, việc triển khai các nghiên cứu toàn diện nhằm tìm hiểu rõ hiện trạng ô nhiễm môi trường tại khu vực làng nghề,

đặc biệt là ô nhiễm nhóm hợp chất PFC và đề xuất giải pháp xử lý hiệu quả là rất cần thiết. Xuất phát từ thực tiễn trên, luận án tiến sĩ được thực hiện với tên đề tài **"Nghiên cứu mức độ ô nhiễm của các hợp chất hydrocarbon perflo hóa (PFC) trong môi trường làng nghề tái chế giấy và khả năng xử lý ô nhiễm bằng bèo tây (*Eichhornia crassipes*)"**.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Đánh giá hiện trạng ô nhiễm và thành phần các hợp chất perflo hóa (PFC) trong nước mặt, trầm tích, nước ngầm và cá nước ngọt tại khu vực làng nghề tái chế giấy Phong Khê, Bắc Ninh. Trên cơ sở các kết quả thu được, đánh giá rủi ro sinh thái từ sự tích lũy của các hợp chất này trong nước mặt và đánh giá rủi ro sức khỏe con người từ sự tích lũy của chúng trong nước ngầm và cá.
- Đánh giá khả năng tích lũy sinh học và triển vọng sử dụng cây bèo tây để xử lý nước ô nhiễm bởi các hợp chất PFC.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

3.1. Đối tượng nghiên cứu

- Các hợp chất PFC trong các thành phần môi trường nước mặt, trầm tích, nước ngầm và cá nước ngọt.

3.2. Phạm vi nghiên cứu

- Nghiên cứu tập trung vào khu vực làng nghề tái chế giấy Phong Khê, Bắc Ninh. Đây là một khu vực đặc thù với hoạt động tái chế giấy, tiềm năng phát thải ô nhiễm các hợp chất PFC.
- Các mẫu nước mặt và trầm tích được thu thập từ sông Cầu, sông Ngũ Huyện Khê; nước ngầm được lấy từ các hộ gia đình và cá nước ngọt từ sông Cầu và khu vực Phong Khê.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

4.1. Ý nghĩa khoa học của luận án

- Đóng góp dữ liệu mới và chi tiết về hiện trạng ô nhiễm và thành phần của các hợp chất PFC trong các thành phần môi trường khác nhau bao gồm nước mặt, trầm

tích, nước ngầm và cá nước ngọt tại khu vực làng nghề tái chế giấy Phong Khê - một nguồn tiềm năng phát thải PFC tại Việt Nam.

- Cung cấp thông tin về đánh giá rủi ro sinh thái và rủi ro sức khỏe con người từ sự tích lũy của các hợp chất PFC trong môi trường.
- Cung cấp cơ sở khoa học về khả năng tích lũy và hiệu quả xử lý ô nhiễm các hợp chất PFC trong nước sử dụng cây bèo tây.

4.2. Ý nghĩa thực tiễn của luận án

- Kết quả nghiên cứu của luận án cung cấp thông tin về hiện trạng ô nhiễm các hợp chất PFC tại khu vực làng nghề tái chế giấy, so sánh với các tiêu chuẩn đã được ban hành trên thế giới. Từ đó, đóng góp vào dữ liệu về hiện trạng ô nhiễm của chúng trong môi trường tại Việt Nam.
- Các hợp chất PFC được biết đến có thể gây ra tác động tiêu cực đến hệ sinh thái và sức khỏe con người. Kết quả nghiên cứu của luận án góp phần cung cấp thông tin về sự tích lũy của các hợp chất PFC – một trong các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong nước ngầm và cá.
- Những thông tin bước đầu về hiệu quả sử dụng cây bèo tây trong xử lý nước ô nhiễm các hợp chất PFC mở ra tiềm năng phát triển các công nghệ xử lý nước bằng vật liệu sinh học có giá thành rẻ và dễ áp dụng.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Luận án cung cấp dữ liệu toàn diện về hiện trạng ô nhiễm các hợp chất PFC trong các thành phần môi trường khác nhau tại khu vực làng nghề tái chế giấy Phong Khê, Bắc Ninh mà tính đến nay chưa có nghiên cứu nào được thực hiện. Ngoài ra, nghiên cứu đã thực hiện đánh giá rủi ro sinh thái và sức khỏe con người từ việc ô nhiễm các hợp chất PFC. Bên cạnh đó, luận án được coi là nghiên cứu đầu tiên khảo sát khả năng sử dụng cây bèo tây để xử lý nước ô nhiễm các hợp chất PFC tại Việt Nam.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu

1.1.1. Định nghĩa và phân loại

Per và poly-fluoroalkyl substances (PFAS) được định nghĩa là nhóm các hợp chất hữu cơ chứa ít nhất một nhóm methyl perflo hóa ($-CF_3$) hoặc methylen perflo hóa ($-CF_2-$) [33]. Đây là nhóm hóa chất nhân tạo rất lớn gồm hơn 4.000 hợp chất được phân loại như trong Hình 1.1, trong đó perfluoroalkyl acids (PFAA) là một phân nhóm quan trọng [138]. Mặc dù trong những năm gần đây, thuật ngữ PFAS được dùng phổ biến nhưng thuật ngữ PFC (perfluorinated compounds) vẫn được cộng đồng khoa học sử dụng do có tính lịch sử lâu dài. Trong luận án này, thuật ngữ PFC được hiểu tương đương với các hợp chất PFAS hoặc PFAA. Các hợp chất PFAA bao gồm hai nhóm quan trọng: perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA, $C_nF_{2n+1}COOH$) và perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA, $C_nF_{2n+1}SO_3H$). Trong đó, perfluorooctanoic acid (PFOA, $C_7F_{15}COOH$) là hợp chất tiêu biểu của nhóm PFCA và perfluorooctanesulfonic acid (PFOS, $C_8F_{17}SO_3H$) là hợp chất tiêu biểu của nhóm PFSA [33].

Bảng 1.1. Một số hợp chất PFC phổ biến

STT	Tên hợp chất	Tên viết tắt	Công thức phân tử	Số nguyên tử carbon
Nhóm perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA)				
1	perfluorobutanoic acid	PFBA	C_3F_7COOH	C4
2	perfluoropentanoic acid	PFPeA	C_4F_9COOH	C5
3	perfluorohexanoic acid	PFHxA	$C_5F_{11}COOH$	C6
4	perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$C_6F_{13}COOH$	C7
5	perfluorooctanoic acid	PFOA	$C_7F_{15}COOH$	C8
6	perfluorononanoic acid	PFNA	$C_8F_{17}COOH$	C9
7	perfluorodecanoic acid	PFDA	$C_9F_{19}COOH$	C10

STT	Tên hợp chất	Tên viết tắt	Công thức phân tử	Số nguyên tử carbon
8	perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	$C_{10}F_{21}COOH$	C11
9	perfluorododecanoic acid	PFDoDA	$C_{11}F_{23}COOH$	C12
10	perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	$C_{12}F_{25}COOH$	C13
11	perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	$C_{13}F_{27}COOH$	C14
12	perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	$C_{15}F_{31}COOH$	C16
13	perfluorooctadecanoic acid	PFODA	$C_{17}F_{35}COOH$	C18
Nhóm perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA)				
14	perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	$C_4F_9SO_3H$	C4
15	perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	$C_6F_{13}SO_3H$	C6
16	perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	$C_8F_{17}SO_3H$	C8
17	perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	$C_{10}F_{21}SO_3H$	C10

Các hợp chất PFC là những hợp chất vừa ưa nước (có nhóm chức phân cực), vừa kị nước (gốc C_nF_{2n+1}- không phân cực), có độ bền nhiệt và sức căng bề mặt thấp. Một số các hợp chất PFC phổ biến được trình bày trong Bảng 1.1. Do các đặc tính hóa lý độc đáo mà hàng nghìn hợp chất PFC được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp và sản xuất tiêu dùng như dệt may, bao bì thực phẩm, đồ gia dụng, mỹ phẩm, sản phẩm chăm sóc cá nhân, điện tử, bọt chống cháy, công nghiệp khí đốt và dầu mỏ (Bảng 1.2) [62].

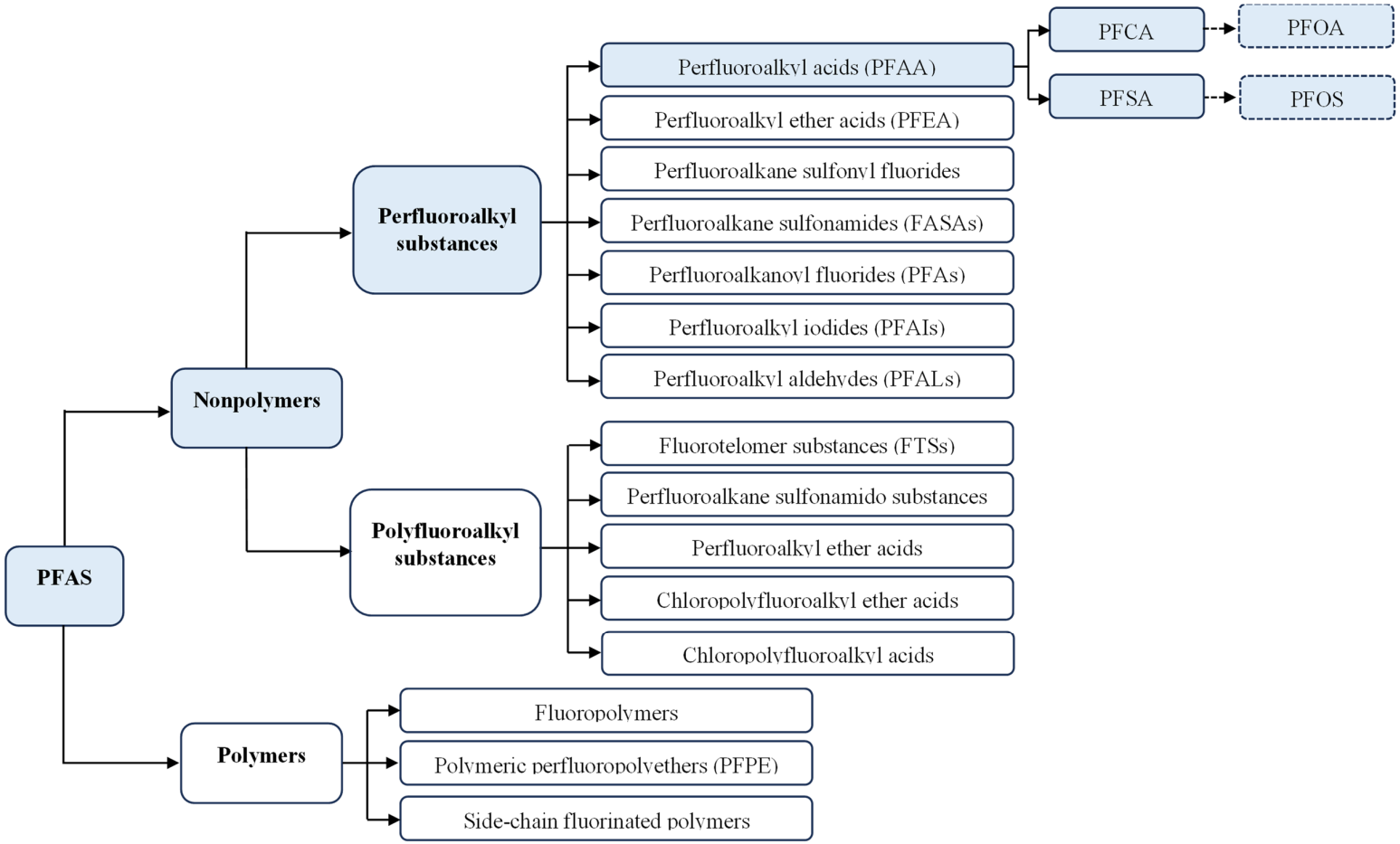
Bảng 1.2. Một số ứng dụng của các hợp chất PFC

TT	Lĩnh vực	Một số ứng dụng
1	Xây dựng	Lọc khí thải, cửa sổ, mái che, tấm kim loại ốp tường
2	Mạ, sáp, sơn, vecni và mực in	Lớp vỏ kính và nhựa trong nông nghiệp (nhà kính), vỏ xe ô tô, sản xuất keo trám, xi măng, gốm, dây dụng cụ

TT	Lĩnh vực	Một số ứng dụng
		thể thao (dây cước vợt tennis), dây nhạc cụ âm nhạc, súng, sáp trượt tuyết, sơn, vecni và mực in
3	Mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân	Kem chống nắng, dầu gội, dầu xả, các sản phẩm sát khuẩn tay, son môi, mascara, kem dưỡng ẩm, kem trị mụn, các sản phẩm làm sạch mảng bám răng
4	Công nghiệp điện tử	Bản mạch điện tử, pin, điện thoại di động, dây cáp, máy ảnh kĩ thuật số, máy tính, máy in, ổ đĩa, hệ thống radar
5	Sản xuất vũ khí, vật liệu nổ	Thuốc nổ, súng, đạn dược, lựu đạn, động cơ tên lửa
6	Bọt chống cháy	Bọt chống cháy
7	**Giấy**	**Bao bì thực phẩm, giấy bìa, giấy viết, giấy dán tường, ống hút bằng giấy**
8	Dệt nhuộm, may mặc	Nội thất ô tô, vải bạt, thảm, quần áo, găng ty, áo khoác, giày dép

1.1.2. Lịch sử sản xuất và sử dụng của các hợp chất PFC

Lịch sử sản xuất và sử dụng các hợp chất PFC bắt đầu từ những năm 1940, trong đó carbon tetrafluoride là hợp chất PFC đơn giản nhất được sản xuất lần đầu tiên vào năm 1886. TS. Roy Plunkett đã phát hiện polytetrafluoroethylene (PTFE) năm 1938 trước khi hợp chất này được thương mại hóa vào năm 1946 bởi công ty DuPont. Từ năm 1949, Công ty 3M bắt đầu và là nhà sản xuất chính perfluorooctane sulfonyl fluoride (POSF) với tổng sản lượng xấp xỉ 96.000 tấn/năm giai đoạn 1970 đến 2002. Những năm sau đó, các công ty sản xuất như 3M, DuPont, Asahi Glass, Daikin liên tục phát triển, tổng hợp những chất mới thuộc nhóm hợp chất này và ứng dụng đa dạng trong các ngành công nghiệp [102].



Hình 1.1. Phân loại các hợp chất PFAS

Qua thời gian sản xuất và sử dụng lâu dài, nhiều hợp chất PFC mạch dài được chứng minh là độc hại, bền vững và có khả năng tích lũy sinh học nên chính phủ và các cơ quan quản lý ở một số quốc gia trên thế giới đã thỏa thuận và ban hành quy định về việc hạn chế sản xuất một số hợp chất PFC. Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) đã làm việc để đàm phán với Công ty 3M tự nguyện ngừng sử dụng PFOS và các hợp chất liên quan từ năm 2000. Cùng lúc đó, một loạt quy tắc sử dụng mới quan trọng (SNUR) cũng được đưa ra (2000, 2002 và 2007) tại Mỹ để hạn chế sản xuất và sử dụng các vật liệu có chứa PFOS hoặc các tiền chất khác nhau của PFOS. EPA sau đó đã làm việc với tám công ty hóa chất hàng đầu trong Chương trình quản lý PFOA 2010/2015 nhằm cam kết giảm phát thải PFOA và các hợp chất PFC mạch dài xuống 95% vào năm 2010, với mục tiêu dài hạn là hướng tới loại bỏ các hợp chất PFC mạch dài vào năm 2015. Năm 2009, PFOS và các hợp chất liên quan bổ sung vào Phụ lục B – các chất cần hạn chế sản xuất và sử dụng theo Công ước Stockholm. Năm 2019 và năm 2022, PFOA và các chất liên quan, PFHxS và các chất liên quan lần lượt được liệt kê vào Phụ lục A – các chất phải loại bỏ trong sản xuất và sử dụng theo Công ước Stockholm. Một số dấu mốc quan trọng về lịch sử của các hợp chất PFC được trình bày trong Bảng 1.3.

Bảng 1.3. Lịch sử sản xuất và sử dụng các hợp chất PFAS

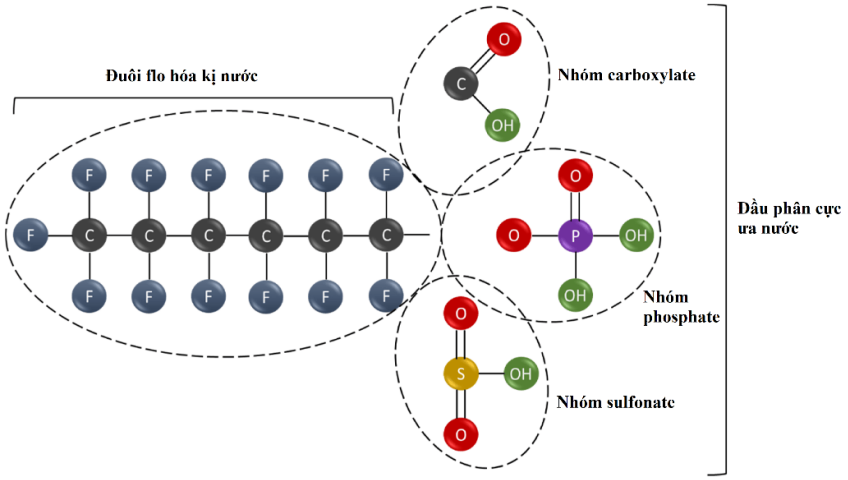
Năm	**Sự kiện**
1886	Carbon tetrafluoride là hợp chất perfluorocarbon đơn giản nhất được sản xuất lần đầu tiên
1938	Polytetrafluoroethylene (PTFE) được tổng hợp lần đầu tiên bởi TS. Roy Plunkett
1949	Công ty DuPont thương mại hóa Teflon
1956	Công ty 3M bắt đầu đưa ra thị trường sản phẩm chứa PFC
1962	Cục quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Mỹ (FDA) phê duyệt cho phép sử dụng Teflon trong sản xuất đồ dùng nhà bếp

Năm	Sự kiện
1967	PDA phê duyệt cho nhãn hiệu Zonyl của DuPont sử dụng fluorinated telomers trong sản xuất bao bì thực phẩm
1968	***Taves đã phát hiện thấy PFC trong mẫu huyết tương người***
1970	DuPont giới thiệu nhóm hợp chất perfluoroalkoxy ứng dụng trong công nghiệp hóa chất và chất bán dẫn như sản xuất ống, phụ kiện, lớp lót, phim
1976	***Taves và cộng sự đã tìm thấy PFC trong mẫu máu***
1978	***Công ty 3M báo cáo PFOA được phát hiện trong máu của công nhân***
1980	DuPont phát triển Teflon-AF với đặc tính ưu việt, mở ra ứng dụng về ống kính quang học, sợi quang và sản phẩm phủ trong suốt chất lượng cao
1984	***PFOA được tìm thấy trong nước uống gần nhà máy Washington***
1998	***Công ty 3M báo cáo phát hiện thấy PFC phổ biến trong các mẫu tại ngân hàng máu***
2000	Công ty 3M thông báo loại bỏ dần việc sử dụng các hợp chất C8
2002	EPA bắt đầu đánh giá ảnh hưởng của các hợp chất C8 đối với sức khỏe
2003	EPA bắt đầu thỏa thuận với các nhà sản xuất về việc cung cấp thông tin về các hợp chất PFC
2006	EPA và 08 công ty khởi động Chương trình quản lý PFOA 2010/2015
2009	***Hợp chất PFOS, các muối của nó và perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF) được bổ sung vào Phụ lục B theo Công ước Stockholm***
2019	***PFOA, các muối của nó, và các hợp chất có liên quan được bổ sung vào Phụ lục A theo Công ước Stockholm***
2022	***PFHxS, các muối của nó, và các hợp chất có liên quan được bổ sung vào Phụ lục A theo Công ước Stockholm***

1.1.3. Đặc tính hóa lý của các hợp chất PFC

Do cấu trúc của các hợp chất PFC bao gồm một chuỗi alkyl được peflo hóa và một nhóm chức (carboxylate, phosphate, sulfonate, v.v.) nên các hợp chất này vừa có

tính kỵ nước vừa có tính ưa nước. Công thức hóa học chung của các hợp chất PFC ở dạng $C_nF_{2n+1}X$, trong đó X là nhóm chức (Hình 1.2).



Hình 1.2. Cấu trúc chung của các hợp chất PFC [120]

Hầu hết các hợp chất PFC là chất rắn, thường ở dạng tinh thể hoặc dạng bột ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, các hợp chất mạch ngắn hơn (C4-C6 dạng acid của nhóm PFCA và PFSA) có xu hướng tồn tại dạng lỏng ở nhiệt độ phòng.

Độ tan của các hợp chất, đối với các hợp chất có cùng số lượng nguyên tử carbon, hợp chất nhóm PFCA tan nhiều hơn hợp chất nhóm PFSA do khối lượng phân tử càng lớn thì độ tan càng nhỏ. Trong cùng nhóm PFCA hoặc PFSA, độ tan giảm dần khi số lượng carbon trong phân tử tăng lên. Các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm về độ tan trong nước của PFOS chỉ ra rằng độ tan giảm khi hàm lượng muối trong nước tăng. Độ tan của PFC có thể khác nhau tùy thuộc vào điều kiện môi trường như pH và độ mặn. Ví dụ, muối kali của PFOS có độ tan trong nước tinh khiết 570 mg/L, trong nước ngọt là 370 mg/L trong khi giảm xuống còn 25 mg/L trong nước biển đã được lọc [51].

Hệ số phân bố octanol - nước (K_{ow}) được định nghĩa là tỉ lệ nồng độ của một chất trong pha octanol với nồng độ của chất đó trong pha nước. Giá trị K_{ow} là một thông số quan trọng về xu hướng của một chất liên kết với các chất kị nước hoặc ưa

nước. Giá trị K_{ow} tăng theo chiều tăng của độ dài mạch carbon, mạch carbon càng dài kém phân cực càng tan trong octanol tốt. Ví dụ, xét nhóm hợp chất PFCA, giá trị $logK_{ow}$ tăng dần theo thứ tự PFBA < PFPeA < PFHxA < PFHpA < PFOA. Đặc tính hóa lý của một số hợp chất PFC trích xuất từ phần mềm EPIWEB (USEPA, v4.11) được trình bày trong Bảng 1.4 [51].

Hệ số phân bố carbon hữu cơ - nước (K_{oc}) là thông số thường được sử dụng để xác định khả năng liên kết hoặc hấp phụ của một hợp chất với các chất hữu cơ trong đất. Giá trị K_{oc} được xác định bằng tỉ lệ giữa hệ số phân bố đất/trầm tích - nước (K_d) và tổng hàm lượng carbon hữu cơ. Các hợp chất PFC mạch ngắn hơn dễ hòa tan hơn trong nước, trong khi PFC mạch dài hơn lại có khả năng hấp phụ và phân bố tốt hơn vào trầm tích [51].

Bảng 1.4. Đặc tính hóa lý của một số hợp chất PFC (dạng acid)

STT	Tên viết tắt hợp chất	Công thức	Khối lượng phân tử (g/mol)	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/L)	$logK_{oc}$	$logK_{ow}$
1.	PFBA	$C_4HF_7O_2$	214,04	1373	1,34	2,14
2.	PFPeA	$C_5HF_9O_2$	264,05	196,5	1,71	2,81
3.	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	314,06	27,12	2,08	3,48
4.	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	364,06	3,65	2,45	4,15
5.	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	414,07	0,48	2,82	4,81
6.	PFBS	$C_4HF_9O_3S$	300,10	344	1,93	1,82
7.	PFHxS	$C_6HF_{13}O_3S$	400,11	6,17	2,67	3,16
8.	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	500,13	0,10	3,41	4,49

Xét các đặc tính hóa học do liên kết C-F, các tính chất như độ âm điện cao và kích thước nhỏ của flo khiến cho liên kết C-F rất bền và là liên kết cộng hóa trị mạnh nhất trong hóa học hữu cơ. Tính phân cực thấp của gốc perfloalkyl dẫn đến tương tác yếu giữa các phân tử, chẳng hạn như tương tác Van der Waals. Các đặc tính độc đáo

này của flo kết hợp với đầu nhóm chức phân cực mang lại cho các hợp chất PFC có đặc tính chống thấm nước và chống thấm dầu (chống vết bẩn) và tính chất hoạt động bề mặt, đồng thời làm cho chúng ổn định về nhiệt và hóa học.

1.2. Độc tính của các hợp chất PFC và các con đường phơi nhiễm ở người

1.2.1. Độc tính của các hợp chất PFC

PFAS có xu hướng tích lũy trong các cơ quan như thận, gan, lách và não của nhiều loài sinh vật sống. Các ảnh hưởng của PFAS đến sức khỏe con người bao gồm: tác động lên hệ miễn dịch (giảm đáp ứng với vắc-xin, hen suyễn), tác động đến tim mạch (tăng huyết áp), ung thư (vú, gan, tinh hoàn, thận), tác động lên gan (thay đổi enzym huyết thanh/bilirubin, tăng cholesterol), rối loạn nội tiết (bệnh tuyến giáp), tác động đến chức năng sinh sản (giảm khả năng sinh sản), và tác động lên sự phát triển (giảm cân nặng khi sinh) [107]. Đối với phần lớn các hợp chất PFAS mới nổi, bằng chứng độc tính hiện còn hạn chế. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng các PFAS mới nổi đã được phát hiện trong nước uống và các nguồn khác, làm dấy lên mối quan ngại về sức khỏe cộng đồng và môi trường liên quan đến các chất thay thế này [32]. Một số PFAS mới nổi như perfluoro-2-propoxypropionic acid (HFPO-DA) và 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid (6:2 Cl-PFESA hay còn gọi là F-53B) có tính bền vững rất cao trong điều kiện môi trường và xuất hiện phổ biến trong nguồn nước mặt trên toàn cầu. Một số PFAS mới được phát hiện có khả năng tích lũy sinh học và độc tính cao hơn cả PFOA và PFOS. Ví dụ, F-53B là một trong những PFAS mới nổi có khả năng lưu tồn sinh học cao nhất được biết đến cho đến nay, với thời gian bán hủy ở người lên đến 15,3 năm – thậm chí dài hơn cả PFOS [107].

❖ **Độc tính với gan**

Gan là một cơ quan nhạy cảm đối với độc tính của các PFCA và PFSA. Sự nhiễm độc PFC thường dẫn đến phì đại tế bào gan hoặc tăng trọng lượng gan do cảm ứng tăng sinh peroxisome, thay đổi thành phần lipid ở tế bào gan, và giảm cholesterol và chất béo trung tính trong huyết thanh. Các PFC mạch dài, chẳng hạn như PFOA và PFOS, gây ra sự tích tụ triglyceride và cholesterol trong tế bào gan, do đó có liên

quan đến tăng stress oxy hóa và peoxi hóa lipid, tăng viêm cytokine, biểu hiện như hoại tử tế bào gan và/hoặc tăng men gan trong huyết thanh. Tác động của các PFC trong gan và nguy cơ tiềm ẩn này tỉ lệ thuận với mức độ tích lũy của hợp chất PFC trong tế bào gan [128].

❖ **Độc tính với hệ thống miễn dịch**

Hầu hết các nghiên cứu chuyên sâu về đánh giá độc tính miễn dịch của các hợp chất PFC đã được thực hiện chủ yếu với PFOS, PFOA và PFNA mặc dù lá lách, tuyến giáp, mô bệnh học và công thức máu toàn phần đã được đánh giá trong các nghiên cứu độc tính bán mãn tính, mãn tính đã được thực hiện ở chuột với PFBA, PFHxA, PFOS, PFOA, PFBS, PFHxS, PFUnDA và PFDoDA. Các kết quả cho thấy liều tương đối cao của các PFC mạch dài có thể gây teo tuyến giáp và lá lách ở động vật gặm nhấm và khỉ, biểu hiện ở sự thay đổi mô bệnh học, giảm trọng lượng và giảm số lượng tế bào. Bên cạnh đó, khả năng đáp ứng miễn dịch (T-cell Dependent Antibody Response (TDAR)) có thể xảy ra với những liều thấp hơn nhiều. Không có mối liên hệ được tìm thấy giữa sự đáp ứng miễn dịch với các tác động của PFC trên corticosterone trong huyết thanh. Sự ức chế các đáp ứng miễn dịch thích nghi cũng đã được quan sát thấy trong các nghiên cứu dịch tễ học, chỉ ra rằng các kết quả thu được từ các nghiên cứu trên động vật gặm nhấm có liên quan đến sức khỏe con người. Sự gia tăng phản ứng viêm cũng đã được quan sát thấy trong cả nghiên cứu trên động vật gặm nhấm và trong một số nghiên cứu dịch tễ học [128].

❖ **Độc tính với cơ quan sinh sản**

Các PFC mạch dài với số carbon từ 8 - 12 có tác động độc hại đối với hệ sinh sản đực ở động vật gặm nhấm. Mặc dù các tác động trực tiếp trên khả năng sinh sản không được quan sát thấy ở chuột với bất kỳ PFC nào ngoại trừ PFDoDA, nghiên cứu đã ghi nhận việc giảm nồng độ của hormon sinh dục nam trong huyết thanh, teo tinh hoàn, tinh trùng bất thường, và giảm steroidogenesis tinh hoàn ở chuột. Sự tăng trao đổi chất của nội tiết tố androgen trong huyết thanh thông qua enzym aromatase trong gan có thể đóng một vai trò quan trọng trong việc gây u tuyến tế bào Leydig được ghi

nhận ở chuột phơi nhiễm với PFOA. Trong cơ thể người, cả PFOA và PFOS đều có khả năng tích lũy sinh học và thời gian bán hủy dài (khoảng 3,5 năm đối với PFOA và 5,4 năm đối với PFOS) [31]. Việc sử dụng rộng rãi PFOA và PFOS trong các sản phẩm thương mại đã dẫn đến sự phơi nhiễm phổ biến của cả nam và nữ giới với các hợp chất này. Chúng từ môi trường xâm nhập và tích lũy trong cơ thể người, gây ra những nguy cơ nhất định đối với sức khỏe. Nồng độ PFOA và PFOS cao trong huyết thanh (PFOA 14,99 ng/mL, PFOS 1,11 ng/mL) và trong tinh dịch (PFOA 0,67 ng/mL, PFOS 0,12 ng/mL) đã được báo cáo là có liên quan đến giảm thể tích tinh hoàn và chiều dài dương vật [50]. Các hormone sinh sản bao gồm hormone hoàng thể hóa (LH), testosterone và hormone kích thích nang trứng (FSH). Mối liên hệ giữa PFOS, PFOA và chất lượng tinh trùng cũng như hormone sinh sản vẫn còn gây tranh cãi. Một số nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng FSH không có tương quan với nồng độ PFOA và PFOS, trong khi LH có mối tương quan thuận với PFOS và PFOA trong huyết thanh nhưng không có tương quan với PFOS trong tinh dịch [134]. Cũng trong nghiên cứu này, Raymer và cộng sự phát hiện rằng nồng độ PFOA cao có liên quan đến nồng độ testosterone cao [127]. Joensen và cộng sự (năm 2013) cho thấy phơi nhiễm PFOS cao có liên quan đến testosterone cao hơn [81]. Nhìn chung, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng nồng độ PFOA và PFOS cao có liên quan đến mật độ, khả năng di động, số lượng và hình thái của tinh trùng [25]

Đối với cơ quan sinh sản nữ, một số nghiên cứu đã cho thấy giảm sự phát triển tuyến vú ở chuột với PFOA, các tác dụng phụ của PFDoDA và có thể cả với PFOS trên chu kỳ kinh nguyệt ở chuột. Các nghiên cứu dịch tễ học cho thấy sự giảm khả năng sinh sản hoặc tăng thời gian mang thai, tăng lạc nội mạc tử cung và tăng nguy cơ mãn kinh khi nồng độ PFC trong huyết thanh tăng lên [128]. Một nghiên cứu đại diện trên toàn quốc tại Hoa Kỳ chỉ ra rằng PFOS và PFOA có mối liên hệ dương tính với bệnh lạc nội mạc tử cung ở phụ nữ Mỹ [35]. Phơi nhiễm PFOA và PFOS không chỉ liên quan đến tình trạng bệnh lý tử cung, mà còn ảnh hưởng đến quá trình mang thai và kết quả sinh nở. Tỉ lệ vô sinh ở nữ giới gia tăng khi tiếp xúc với liều cao PFOS và PFOA so với nhóm tiếp xúc liều thấp [45] . Kết quả phân tích tổng hợp ảnh hưởng

của phơi nhiễm PFOA lên chu kỳ kinh nguyệt của phụ nữ tại ba quốc gia (Greenland, Ba Lan và Ukraina), có thể rút ra kết luận rằng mức phơi nhiễm PFOS cao có liên quan đến chu kỳ kinh nguyệt kéo dài [104]. Do PFOS và PFOA hiện diện trong môi trường tự nhiên và có khả năng vượt qua hàng rào nhau thai, nên việc thai nhi phơi nhiễm với các chất này trong quá trình phát triển là điều khó tránh khỏi. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng phơi nhiễm PFOS và PFOA trong thai kỳ có thể làm tăng nguy cơ sinh non. Ngoài ra, có mối liên hệ chặt chẽ giữa phơi nhiễm PFOS và PFOA với cân nặng sơ sinh thấp. Trong số các hợp chất PFAS, PFOS thậm chí còn được ghi nhận có mối liên hệ chặt chẽ nhất với tuổi thai [134].

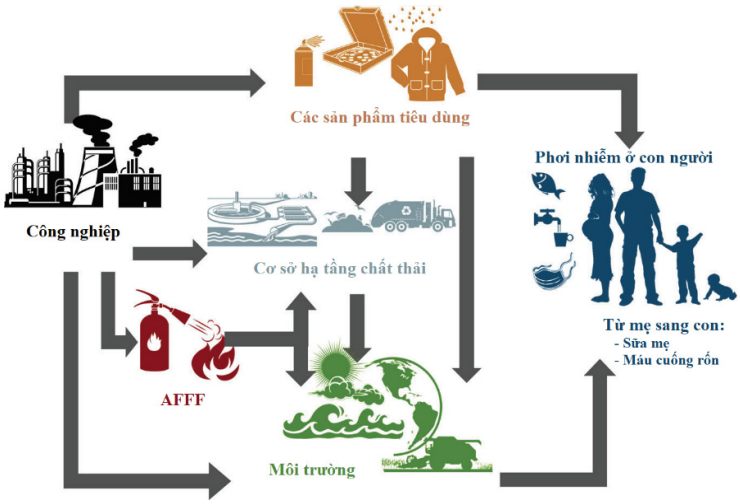
❖ **Khả năng gây ung thư và đột biến gen**

PFOA và PFOS đều đã được chứng minh là gây ung thư gan ở chuột, PFOA cũng tạo ra các khối u trong tuyến tụy và tinh hoàn của chuột đực trong khi PFOS có thể tạo ra khối u tuyến giáp ở chuột đực. Một nghiên cứu dịch tễ học lớn trong một nhóm dân số Hoa Kỳ phơi nhiễm cao đã đưa tới kết luận rằng phơi nhiễm PFOA làm tăng tỉ lệ mắc các khối u thận và tinh hoàn [128]. Trong một nghiên cứu của Cao và cộng sự (2022), mẫu huyết thanh của 203 bệnh nhân ung thư gan và 203 đối tượng đối chứng đã được thu thập trong giai đoạn từ năm 2019 đến 2021. Nồng độ của 12 hợp chất PFAS trong huyết thanh của tất cả người tham gia đã được định lượng và đánh giá mối tương quan với tỉ lệ mắc ung thư gan và các dấu ấn khối u. Nồng độ trung bình của PFOS (9,8 ng/mL), PFOA (8,3 ng/mL) và 6:2 Cl-PFESA (3,9 ng/mL) được ghi nhận trong huyết thanh người. Nồng độ alpha fetoprotein (AFP) cho thấy có mối liên hệ đáng kể với mức PFOS và 6:2 Cl-PFESA trong huyết thanh [39]. Nghiên cứu của Goodrich và cộng sự (2022) cho thấy phơi nhiễm PFOS ở mức cao có liên quan đến nguy cơ gia tăng mắc ung thư biểu mô tế bào gan (không do virus) trong một nhóm đối tượng nghiên cứu đa sắc tộc, nhiều khả năng do sự thay đổi trong chuyển hóa acid mật, glucose và amino acid [64].

1.2.2. Con đường phơi nhiễm các hợp chất PFC ở con người

Hình 1.3 trình bày một cách tổng quan về các con đường phơi nhiễm với PFC ở con người [138]. Sự phơi nhiễm của con người với PFC diễn ra thông qua việc uống

nước và ăn thực phẩm nhiễm PFC, hít phải không khí trong nhà và tiếp xúc với các môi trường bị ô nhiễm khác. Sự phơi nhiễm trực tiếp do sử dụng các sản phẩm tiêu dùng chứa PFC có thể được loại bỏ nhanh chóng bởi sự thay đổi trong quy trình công nghệ sản xuất tuy nhiên sự phơi nhiễm do tích tụ PFC trong chuỗi thức ăn và ô nhiễm nước ngầm vẫn tồn tại trong thời gian dài. Do đó, việc hiểu rõ tầm quan trọng của các con đường phơi nhiễm khác nhau này là rất quan trọng trong các nghiên cứu quan trắc sinh học và dự đoán rủi ro phơi nhiễm các hợp chất này.



Hình 1.3. Các con đường phơi nhiễm PFC chính với cộng đồng cư dân ngoài phơi nhiễm nghề nghiệp [138]

❖ **Phơi nhiễm qua các sản phẩm tiêu dùng, không khí trong nhà và bụi**

Các hợp chất PFC đã được phát hiện trong nhiều sản phẩm tiêu dùng thường được tìm thấy trong văn phòng, hộ gia đình hơi như áo khoác, vải bọc, thảm, giấy tờ, vật liệu tiếp xúc với thực phẩm, chất tẩy rửa, đánh bóng, sơn và sáp trượt tuyết. Các PFC có thể được vận chuyển từ các loại vật liệu đóng gói sang các loại thực phẩm như bơ, nước, giấm, rượu và sau đó xâm nhập trực tiếp vào cơ thể con người qua đường miệng. Mặt khác, khả năng phơi nhiễm do tiếp xúc qua da với PFOS và PFOA từ các sản phẩm tiêu dùng được cho là thấp. Trong một nghiên cứu trên 41 phụ nữ Na Uy, Haug và cộng sự (2011) báo cáo rằng thực phẩm thường là con đường phơi

nhiễm có ảnh hưởng lớn mặc dù môi trường trong nhà (bụi, không khí) có thể chiếm tới ~ 50% tổng lượng PFC phơi nhiễm [69].

❖ **Phơi nhiễm qua nước uống**

Nước uống đã được xác định là một nguồn phơi nhiễm PFC đáng kể cho nhiều cộng đồng dân cư, đặc biệt là những người sống gần các địa điểm bị ô nhiễm. Do đặc tính bền vững và khó phân hủy, các PFC có thể tồn tại lâu dài trong nguồn nước ngầm và nước mặt, dẫn tới nguy cơ tích tụ trong hệ thống cấp nước sinh hoạt. Đặc biệt, PFC có thời gian bán hủy dài khiến rủi ro tích lũy gia tăng đáng kể ngay cả khi nồng độ trong nước uống thấp. Chính vì vậy, nhiều quốc gia đã siết chặt tiêu chuẩn đối với PFC trong nước uống, hạ ngưỡng cho phép xuống đơn vị nanogram trên lít. Điều này phản ánh nhận thức ngày càng rõ ràng về tầm quan trọng của kiểm soát phơi nhiễm PFC qua đường nước uống trong chiến lược bảo vệ sức khỏe cộng đồng [138].

❖ **Phơi nhiễm qua hải sản**

Nồng độ PFC trong huyết thanh tăng cao đã được ghi nhận ở một số khu vực cư dân tiêu thụ nhiều hải sản. Christensen và cộng sự đã tìm thấy nồng độ PFC cao hơn trong huyết thanh của những người tiêu thụ cá thường xuyên ở Mỹ từ năm 2007 đến 2014. Cơ quan an toàn thực phẩm châu Âu (EFSA) gần đây đã ước tính rằng cá và các loại hải sản khác chiếm tới 86% phơi nhiễm PFC qua đường ăn uống ở người lớn. Mặc dù vậy, có sự biến động đáng kể của hải sản trong sự phơi nhiễm tổng thể của con người với PFC. Việc nấu ăn đã được chứng minh là làm giảm nồng độ của một số PFC như PFOS [138].

❖ **Phơi nhiễm qua bùn thải được xử lý sinh học và nông nghiệp**

Nhiều PFC được sử dụng trong công nghiệp, sau đó theo dòng chất thải và chuyển đến các nhà máy xử lý nước thải (WWTP). Do đó, các WWTP là một nguồn gây ô nhiễm PFC. Bùn thải từ các WWTP thường được sử dụng để bón phân trong nông nghiệp, dẫn tới nguy cơ tiềm tàng cho sự phơi nhiễm PFC đối với con người. Một số nghiên cứu đã phát hiện PFAS trong bùn thải được xử lý sinh học từ các WWTP. Khảo sát bùn thải quốc gia của EPA năm 2001 cho thấy tải lượng của 13

PFC trong chất thải rắn sinh học của Mỹ là 2749-3450 kg/năm, trong đó ước tính khoảng 1375-2070 kg/năm đã được sử dụng cho nông nghiệp và 467-587 kg/năm được vận chuyển đến các bãi chôn lấp. Một số nghiên cứu cũng đã điều tra sự hấp thu của PFC vào cây trồng và giun đất từ việc sử dụng chất thải rắn sinh học. Nồng độ PFC tăng cao trong thịt và các sản phẩm từ sữa đã cho thấy sự hấp thu PFC từ nông nghiệp bị ô nhiễm là một nguồn phơi nhiễm qua chuỗi thức ăn với thực phẩm là các động vật trang trại [138].

1.2.3. Các tiêu chuẩn, quy định hiện hành về các hợp chất PFC

Trong những năm gần đây, nhiều quốc gia trên thế giới đã ban hành quy định nhằm kiểm soát sự hiện diện của các hợp chất PFC trong môi trường và trong nguồn nước cấp sinh hoạt. Đối với nước uống, Mỹ đã thiết lập quy định quốc gia mới về nước uống vào năm 2024 với giá trị nhiễm tối đa (MCL) ở mức 4 ng/L cho PFOA và PFOS; 10 ng/L cho PFNA, PFHxS và HFPO-DA (GenX) [16]. Liên minh châu Âu ban hành theo Chỉ thị nước uống 2020/2184, quy định hai ngưỡng giá trị: 0,1 µg/L cho tổng 20 PFAS ưu tiên (PFAS-20) và 0,5 µg/L cho "PFAS tổng" (không chỉ 20 PFAS) sẽ có hiệu lực đầy đủ vào năm 2026 [16]. Canada vào năm 2024 đã công bố mục tiêu quản lý ở mức 30 ng/L cho tổng 25 PFAS, thay thế các ngưỡng riêng lẻ trước đó [38]. Tại Úc, Hướng dẫn chất lượng nước uống quốc gia được cập nhật năm 2025 với các giá trị lần lượt là 8 ng/L cho PFOS, 30 ng/L cho PFHxS, 200 ng/L cho PFOA và 1000 ng/L cho PFBS [47]. Đan Mạch khuyến nghị mức giới hạn nghiêm ngặt hơn là 2 ng/L cho tổng bốn PFC (PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS) [67]. Nhật Bản khuyến nghị mức nồng độ tối đa trong nước uống là 50 ng/L cho tổng PFOS và PFOA, dự kiến sẽ được thể chế hóa thành quy chuẩn chính thức vào năm 2026 [67].

Đối với môi trường nước mặt và sinh học, các tiêu chuẩn và hướng dẫn chủ yếu tập trung vào PFOS do tính bền vững và khả năng tích lũy sinh học cao. Liên minh châu Âu đã ban hành chỉ thị 2013/39/EU về tiêu chuẩn chất lượng môi trường đối với PFOS trong nước mặt; nước vùng tiếp giáp và ven biển; sinh học lần lượt là 0,65 ng/L, 0,13 ng/L và 9,1 µg/kg khối lượng ướt (mẫu cá) [16]. Tại Canada, Hướng

dẫn chất lượng môi trường Liên bang khuyến nghị ngưỡng nồng độ đối với PFOS trong nước mặt và mô cá lần lượt là 6,8 µg/L và 9,4 mg/kg khối lượng ướt [37]. Hiện nay mới chỉ có Liên minh châu Âu ban hành quy định về giới hạn nồng độ của PFOS trong môi trường mà chưa có quốc gia nào khác trên thế giới đưa ra quy định về chất lượng môi trường đối với những hợp chất này.

Tại Việt Nam, hiện nay chưa có tiêu chuẩn hay quy định nào về giới hạn nồng độ của các hợp chất PFC trong nước uống, môi trường và sinh vật. Theo thông tin mới nhất, Bộ Nông nghiệp và Môi trường đang trong quá trình xây dựng quy chuẩn kĩ thuật về về giới hạn các chất ô nhiễm khó phân hủy trong nguyên liệu, nhiên liệu, vật liệu, sản phẩm, hàng hóa thiết bị.

1.3. Hiện trạng ô nhiễm các hợp chất PFC trong môi trường thủy quyển

Nhóm hợp chất PFC là một trong những nhóm hóa chất lớn nhất được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm công nghiệp, thương mại và được phát hiện trong nước uống, nước mặt và nước ngầm ở các nước phát triển và đang phát triển trên toàn thế giới. Thậm chí, chúng đã được phát hiện rộng rãi trong bụi, không khí, nước biển, nước mưa, tuyết, trầm tích, trong cơ thể sinh vật và huyết thanh người. Bảng 1.5 trình bày nồng độ của các hợp chất PFC (ng/L) trong nước mặt và nước ngầm trên thế giới.

1.3.1. Nước ngầm

Nước ngầm là nguồn nước dễ bị ảnh hưởng bởi các tác nhân hóa học và sinh học ô nhiễm, một số nghiên cứu báo cáo rằng nước ngầm bị ô nhiễm các hợp chất PFC từ việc giải phóng bọt chữa cháy dạng nước (AFFF), nước thải từ các cơ sở sản xuất hóa chất chứa flo hoặc sự vận chuyển từ đất và nước trong môi trường. Những nghiên cứu về các hợp chất PFC trong nước ngầm đã được thực hiện ở một số quốc gia như Trung Quốc, Hàn Quốc, Việt Nam, Thái Lan, Ấn Độ, Australia, và Mỹ. Trong số các quốc gia này, nghiên cứu tại Trung Quốc đã tìm thấy nồng độ PFOA trong nước ngầm cao nhất là 475 ng/L do nguồn ô nhiễm từ nước thải của khu công nghiệp sản xuất hóa chất chứa flo Changshu. Tại các vùng nông thôn phía đông Trung Quốc, PFOA là hợp chất chiếm ưu thế dao động từ 7 đến 175,2 ng/L, trong khi các hợp chất

khác đều dưới 60 ng/L [41]. Trong khi đó, tại tỉnh Hồ Bắc (Trung Quốc), nồng độ PFOS trong nước ngầm cao nhất được báo cáo là 844 ng/L do nguồn gây ô nhiễm từ một cơ sở sản xuất PFSA [59]. Trong một nghiên cứu khác, PFBA lại được phát hiện ở nồng độ cao hơn trong nước ngầm từ một nguồn nước uống gần hồ chứa Yuquiao và 4 ngôi làng ở lưu vực sông Daling, Trung Quốc với giá trị trung bình là 1,13 và 1544 ng/L [158]. Tại Hàn Quốc, sau sự cố rò rỉ PFC từ một nhà máy công nghiệp gần lưu vực sông Nakdong năm 2018, nhóm nghiên cứu của Yong và cộng sự đã thu thập mẫu năm 2019 và phát hiện tổng nồng độ của tám PFC trong nước ngầm dao động trong khoảng từ không phát hiện đến 36,9 ng/L (trung bình: 14,1 ng/L) [162]. Tổng nồng độ của bảy hợp chất PFC trong nước ngầm gần khu xử lý nước thải đô thị và nước thải công nghiệp tại Thái Lan dao động trong khoảng từ 1,68 đến 7,75 ng/L và 2,64 đến 42,01 ng/L [77]. Theo nghiên cứu của Lâm và cộng sự, nồng độ 13 hợp chất PFC trong nước ngầm tại Việt Nam ở mức thấp từ không phát hiện đến 8,88 ng/L (trung bình: 3,55 ng/L) trong đó PFOA được tìm thấy ở nồng độ cao nhất 5,48 ng/L [91].

Trong số các hợp chất PFC, sáu hợp chất bao gồm PFOA, PFNA, PFBA, PFOS, PFHxS và PFBS thường được phát hiện trong nước ngầm tại các khu vực nghiên cứu trên thế giới. Mặc dù PFOA thường được tìm thấy ở nồng độ cao hơn các hợp chất khác nhưng phụ thuộc vào đặc điểm nguồn gây ô nhiễm xung quanh khiến cho mức độ ô nhiễm và thành phần các hợp chất PFC khác nhau giữa các khu vực. Ví dụ, PFBS có nồng độ cao hơn trong nước ngầm từ lưu vực sông Hằng, Ấn Độ với giá trị trung bình lần lượt là 1,53 ng/L [133]. Trong khi đó, PFOS được phát hiện ở nồng độ cao hơn các hợp chất khác tại 13 giếng quan trắc nông xung quanh bãi chôn lấp tại Melbourne, Australia với khoảng nồng độ từ 1,3 – 4.800 ng/L và giá trị trung bình là 413,3 ng/L [71]. Trong nước ngầm khu vực gần cơ sở huấn luyện chữa cháy tại Mỹ, PFHxS lại được tìm thấy ở nồng độ cao nhất trong số các hợp chất PFC với nồng độ trung bình 160 ng/L.

Bảng 1.5. Nồng độ của các hợp chất PFC (ng/L) trong nước ngầm và nước mặt trên thế giới

Quốc gia	Khu vực nghiên cứu	Loại nước	Số PFC	Khoảng nồng độ (ng/L)	Giá trị cao nhất (ng/L)			Nguồn	TLTK
					PFOA	PFOS	PFHxS		
Trung Quốc	Changsu	Nước ngầm	17	5,3 – 615	475	94,9	1,5	Công nghiệp hóa chất	[41]
	Yuquiao	Nước ngầm	17	1,426 – 17,138	5,11	0,5	0,23	Sông	[40]
	Hubei	Nước ngầm	10	31,4 – 15.656	87,7	776	340	Nhà máy sản xuất PFSA	[59]
Australia	Melbourne	Nước ngầm	14	26 – 5200	74	4800	280	Bãi chôn lấp	[71]
Hàn Quốc	Nakdong	Nước ngầm	8	< MDL – 36,9	6,72	2,35	10,39	Sau sự cố rò rỉ PFAS	[162]
Thái Lan	Ayutthaya và Chonburi	Nước ngầm	7	2,64 – 42,01	34,96	25,88	3,73	Khu xử lý nước thải công nghiệp	[77]
		Nước ngầm	7	1,68 – 7,75	6,22	3,15	0,07	Khu xử lý nước thải đô thị	
Ấn Độ	Sông Hằng	Nước ngầm	15	7,46 – 13,19	0,76	1,13	0,08	Sông	[133]
Việt Nam		Nước ngầm	13	< MDL – 8,88	5,48	1,42	4,35	Sông	[91]
Trung Quốc	Changsu	Nước mặt	17	7,0 – 489	223,8	30,2	41,7	Công nghiệp hóa chất	[41]
Trung Quốc	Yuquiao	Nước mặt	17	5,839 – 120,885	5,33	5,54	0,18	Sông	[40]

Quốc gia	Khu vực nghiên cứu	Loại nước	Số PFC	Khoảng nồng độ (ng/L)	Giá trị cao nhất (ng/L)			Nguồn	TLTK
					PFOA	PFOS	PFHxS		
	Sông Xiaoqing	Nước mặt	18	-	320.000	5,3	2,8	Khu công nghiệp	[82]
Đài Loan	Sông Keya	Nước mặt	10	-	717	4330	2516	Nước thải đầu ra khu công nghiệp	[100]
	Sông Nanmen	Nước mặt	10	-	517,3	6050		Nước thải đầu ra khu công nghiệp	
Nhật Bản	Yodo	Nước mặt	2	-	2600	123	-	Sông (chỉ phân tích PFOA, PFOS)	[98]
Ấn Độ	Sông Hằng	Nước mặt	20	-	23,1	3,91	-	Sông	[160]
Singapore		Nước mặt	10	-	109	49	43		[115]
Việt Nam	Một số sông miền Nam	Nước mặt	13	< MDL – 107	53,5	40,2	5,98	Nước mặt	[91]
	Bốn thành phố lớn	Nước mặt	16	1,76 - 16,84	18	5,3	4,6	Nước mặt đô thị	[52]
	Hồ Tây	Nước mặt	12	8,13 - 13,25	0,09	0,07	< MDL	Hồ nội đô	[4]
	Hồ Yên Sở	Nước mặt	12	12,42 - 17,64	0,45	0,32	< MDL	Hồ nội đô	

1.3.2. Nước mặt

Theo báo cáo quan trắc toàn cầu về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy của UNEP năm 2017, PFOS đã được phát hiện với tần suất ngày càng tăng trong nền mẫu môi trường khác nhau ở khu vực Châu Á. Nồng độ PFOS trong nước mặt tại Trung Quốc, Nhật Bản, Hàn Quốc, Philippines và Thái Lan dao động trong khoảng không phát hiện đến 47 ng/L; 0,02 – 230 ng/L; 0,12 – 33 ng/L; 0,39 – 4,2 ng/L và không phát hiện đến 54 ng/L [142]. Sự khác biệt về thành phần các hợp chất PFC trong mỗi khu vực có thể do mức độ công nghiệp hóa và đô thị hóa.

Nhìn chung, nồng độ PFC cao hơn được tìm thấy ở các khu công nghiệp và khu vực đô thị hơn ở các vùng nông thôn xa xôi của Trung Quốc. Ví dụ, nồng độ PFOA và PFOS trong nước mặt từ sông Yangtze chảy qua nhiều khu đô thị, công nghiệp và thương mại được phát hiện tương ứng là 0,2 – 297,5 và 0,1–37,8 ng/L [151]. Tương tự, nồng độ cao của PFOA và PFOS cũng đã được tìm thấy tại sông Haihe, gần Vành đai kinh tế Bohai. Ở sông Hanjiang, nhánh lớn nhất của sông Yangtze chảy qua Vũ Hán, nồng độ PFOA và PFOS đo được lần lượt là 8,9 và 568 ng/L [87]. Sông Xiaoqing ở Trung Quốc, nơi tiếp nhận nước thải từ một nhà sản xuất hóa chất chứa flo đã báo cáo nồng độ PFOA đặc biệt cao là 320.000 ng/L [82]. Nồng độ PFOS cao nhất trong số các nghiên cứu được thực hiện ở Trung Quốc đã được báo cáo tại sông Pingshan ở mức 598,66 ng/L. Tình trạng ô nhiễm PFOS tại các địa điểm này xuất phát từ nước thải từ các nhà máy ô tô gần đó. Jin và cộng sự. (2009) đã phân tích mẫu nước mặt từ 11 hồ nước tại các vùng sâu vùng xa của Trung Quốc. Kết quả cho thấy 12 trong số 13 mẫu nhiễm PFC với nồng độ PFOA và PFOS cao nhất là 0,4 ng/L và 2,4 ng/L. Sự xuất hiện của PFOA và PFOS trong các mẫu ở những nơi xa xôi mặc dù ở nồng độ thấp nhưng vẫn cho thấy rằng khả năng di chuyển và phát tán xa của các hợp chất PFC [80].

Ngoài các nghiên cứu được thực hiện tại Trung Quốc, hầu hết các quốc gia đã báo cáo nồng độ của PFOA và PFOS dưới 570 ng/L. Tuy nhiên, tại lưu vực sông Yodo tại Nhật Bản, PFOA trong nước mặt được tìm thấy ở hàm lượng 2.568 ng/L. Nguồn chính của PFOA gây ô nhiễm xuất phát từ nước thải của nhà máy xử lý nước

thải và sông Katsura (Nhật Bản) [98]. Tại Đài Loan, nồng độ PFOS là 6.050 ng/L đã được báo cáo ở hạ lưu điểm xả nước thải đến nơi tiếp nhận sông Nanmen. Nồng độ PFOS cao tại vị trí lấy mẫu chủ yếu là do đầu vào từ một nhà máy xử lý nước thải công nghiệp đặt tại công viên khoa học Hsinchu [100]. Tại Ấn Độ, nghiên cứu đầu tiên về sự hiện diện của PFC trong vùng nước bề mặt được công bố bởi Yeung và cộng sự (2009). Nghiên cứu đã phát hiện hai hợp chất C8 được phát hiện với tần suất lớn nhất trong đó nồng độ PFOS dao động từ 0,04–3,91 ng/L [160]. Một nghiên cứu khác đã đánh giá ô nhiễm PFC trong nước ngầm và nước sông chảy qua sông Hằng - con sông lớn nhất của Ấn Độ chảy qua các khu vực đông dân cư, khu công nghiệp đã phát hiện 15 PFC trong mẫu nước. Trong số PFC được phát hiện, PFHxA (0,4 – 4,7 ng/L) và PFBS (không phát hiện thấy đến 10,2 ng/L) có nồng độ cao nhất. Sự phổ biến của những PFC mạch ngắn này là do việc sử dụng các hóa chất thay thế cho PFOA và PFOS trong giai đoạn 2009 – 2016 [133]. Tương tự, nghiên cứu của Nguyễn và cộng sự đã tìm thấy PFOA là hợp chất phổ biến nhất, sau đó là PFOS và PFHxS với nồng độ trung bình lần lượt là 109, 49 và 43 ng/L trong nước mặt khu vực đô thị tại Singapore [115].

Nhiều nghiên cứu đã tiến hành đánh giá sự có mặt của các hợp chất PFC trong nước mặt tại Bắc Mỹ. Nồng độ PFOA và PFOS cao được ghi nhận tại hồ Ontario và Erie dao động lần lượt từ 21 – 70 ng/L và 27 – 50 ng/L, nồng độ các hợp chất C8 thấp được ghi nhận tại các sông Superior và Michigan. Tại Canada, cả hai chất ô nhiễm đã được phát hiện trong các mẫu nước sông Paraiba do Sul ở nồng độ từ không phát hiện đến 1,22 ng/L và không phát hiện đến 1,32 ng/L. Sông Mississippi, Mỹ cũng ghi nhận nồng độ PFOA và PFOS khác nhau, với nồng độ trung bình dao động từ 17 đến 94 ng/L và 15 – 90 ng/L gợi ý rằng các nguồn điểm khác đang góp phần gây ô nhiễm ở lưu vực sông. Việc phân tích các mẫu nước sông được thu thập ở hạ lưu của một nhà máy sản xuất flo tại Hà Lan đã cho thấy sự hiện diện của hóa chất PFC, GenX mới (thay thế các hợp chất PFC thế hệ cũ) với nồng độ cao nhất (812 ng/L) được đo gần nhà máy. Nồng độ các hợp chất PFC ở mức thấp cũng được phát hiện trong nước mặt tại Mali, Kenya, Morocco, Congo thuộc châu Phi [87].

Tại Việt Nam, Dương và cộng sự (2015) đã thực hiện nghiên cứu khảo sát nồng độ của PFC trong nước mặt tại bốn thành phố lớn là Hà Nội, Huế, Đà Nẵng và Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam. Kết quả cho thấy PFOA và PFOS là những hợp chất PFC được phát hiện nhiều nhất ở nước sông thành thị tại có nồng độ lớn nhất lần lượt là 18 và 5,3 ng/L. Điều đáng chú ý, nồng độ PFC có thể thay đổi theo mùa, cụ thể nồng độ các hợp chất PFC vào mùa mưa cao hơn so với mùa khô cho thấy mưa lớn có thể là nguồn ô nhiễm PFC tiềm tàng tại Việt Nam [52]. Tương tự, Lâm và cộng sự (2017) đã khảo sát sự có mặt của PFC trong các mẫu nước mặt, nước máy và nước ngầm được thu thập từ tám vùng khác nhau tại Việt Nam. PFOA và PFOS là được phát hiện với tần suất cao trong nước mặt và nồng độ cao nhất lần lượt là 53,5 ng/L và 40,2 ng/L được phát hiện trong một mẫu từ kênh sông tiếp nhận trực tiếp nước thải đã xử lý từ một nhà máy xử lý nước thải. Tuy nhiên, nồng độ trung bình của hai hợp chất C8 trong nước mặt phần lớn ở mức thấp, lần lượt là dưới 2,3 ng/L và 0,5 ng/L [91]. Một nghiên cứu khác của Ngọc và cộng sự (2018) đã chỉ ra tổng nồng độ trung bình 12 hợp chất PFC phát hiện được trong nước hồ Tây là 10,78 ng/L (8,13 - 13,25 ng/L) và trong nước hồ Yên Sở là 14,55 ng/L (12,42 - 17,64 ng/L). Đây là hai hồ nội đô lớn nhất tại Hà Nội tiếp nhận nước thải đô thị đã qua xử lý của thành phố [4].

Nồng độ PFC cao tại Việt Nam đã được tìm thấy trong các mẫu nước được thu thập từ khu vực đông dân cư, khu công nghiệp và khu vực làng nghề, tuy nhiên ở mức thấp hơn so với báo cáo ở các nước công nghiệp. Nghiên cứu của Vĩ và cộng sự (2015) đã phát hiện tổng hàm lượng của 13 hợp chất PFC trong nước mặt tại khu vực làng nghề dệt nhuộm tại Hà Nội và Bắc Ninh nằm trong khoảng từ 2,94 đến 17,66 ng/L [15]. Trước đó, nghiên cứu của Kim và cộng sự (2013) đánh giá mức độ ô nhiễm PFC trong nước mặt xung quanh một số bãi chôn lấp, khu vực tái chế tác thải điện tử và tái chế pin tại Hà Nội và Hưng Yên. Nhìn chung, PFOA, PFNA và PFUnDA là những hợp chất chiếm ưu thế mặc dù thành phần các hợp chất PFC khác nhau đối với từng loại hình cụ thể [84].

1.3.3. Trầm tích

Trầm tích được xem là bể chứa quan trọng của các chất ô nhiễm hữu cơ, nơi các chất ô nhiễm có thể được hấp phụ bởi các hạt lơ lửng và sau đó lắng xuống thành trầm tích hoặc chúng cũng có thể được giải hấp phụ vào nước. Tuy nhiên, do chứa đồng thời cả nhóm chức kỵ nước và ưa nước, hành vi của các PFC trong trầm tích khác với các POP truyền thống. Qua những nghiên cứu trầm tích cũng có thể hiểu sâu thêm số phận và hành vi của PFC trong pha nước. Một loạt các nghiên cứu đã được thực hiện nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm của PFC trong trầm tích trên toàn thế giới, tập trung vào trầm tích sông và trầm tích hồ. Mặc dù vậy, số nghiên cứu về PFC trong trầm tích ít hơn hẳn so với số lượng nghiên cứu trong các thành phần môi trường khác như nước và sinh vật. Bảng 1.6 tổng hợp nồng độ PFC và các nguồn ô nhiễm tiềm năng trong trầm tích. Các kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ lên trầm tích của các hợp chất PFC theo xu hướng giảm dần như sau: PFSA mạch dài > PFSA mạch ngắn > PFCA mạch dài > PFCA mạch ngắn.

Nghiên cứu của Cao và cộng sự (2019) phát hiện tổng 17 hợp chất PFC trong trầm tích thu thập tại thủy vực Yuqiao, Trung Quốc nằm trong khoảng từ 0,232 ng/g đến 1,210 ng/g và nồng độ PFC cao hơn được tìm thấy trong trầm tích tại khu vực thượng nguồn nơi có tốc độ phát triển kinh tế nhanh. Ngoài ra, PFOA và PFBA được tìm thấy trong tất cả các mẫu và hai hợp chất này cho thấy mối tương quan lớn về nồng độ trong trầm tích và nước mặt [40]. Một số nghiên cứu khác tại Trung Quốc cho thấy tổng nồng độ PFAS ở cửa sông Jiulong nằm trong khoảng từ 0,24 – 1,9 ng/g [150], sông Xiaoqing với khoảng nồng độ từ 8,44 – 465,6 ng/g [82]. Một số nghiên cứu tại Mỹ đã chỉ ra sự có mặt của các hợp chất này tại Sông Truckee (1,8 – 183,8 ng/g) và Sông Las Vegas Wash (3,9 – 134,2 ng/g) [26].

Bảng 1.6. Hàm lượng PFC và các nguồn ô nhiễm tiềm năng trong trầm tích (ng/g)

Quốc gia	Địa điểm nghiên cứu	Loại mẫu	Nguồn	Số PFC	Khoảng hàm lượng (ng/g)	Tài liệu tham khảo
Trung Quốc	Sông Yuqiao	Trầm tích	Sông	17	0,232 – 1,210	[40]
	Sông Jiulong	Trầm tích	Sông	13	0,24 – 1,9	[150]
	Sông Xiaoqing	Trầm tích	Cơ sở sản xuất fluoropolymer	12	8,44 – 465,6	[82]
Việt Nam	Sông Cầu	Trầm tích	Sông	2	PFOS: 1,19 – 4,73 PFOA: 0,17 – 1,78	[3]
	Sông Cái, sông Quán Trường	Trầm tích	Sông	13	< MDL – 1,41	[91]
	Kênh nước thải	Trầm tích	Kênh nước thải	13	0,18 – 23,4	
	Sông Nhuệ, sông Đáy	Trầm tích	Sông	9	0,06 – 2,6	[14]
	Hồ Tây	Trầm tích	Hồ	10	0,03 - 0,26	[4]
	Hồ Yên Sở	Trầm tích	Hồ	10	0,08 - 2,01	
Hàn Quốc	Sông Bukhan	Trầm tích	Sông	17	0,03 – 0,40	[90]
	Sông Namhan	Trầm tích	Sông	17	0,12 – 1,09	
	Sông Nakdong	Trầm tích	Sông	17	0,21 – 0,55	
	Sông Nam	Trầm tích	Sông	17	0,17 – 0,57	
	Sangsa	Trầm tích	Hồ	17	0,20 – 0,25	
	Yeongsan	Trầm tích	Sông	17	0,33 – 0,36	
Tây Ban Nha	Sông Jucar	Trầm tích	Khu công nghiệp, đô thị	9	0,22 – 11,5	[36]
Pháp	Toàn quốc	Trầm tích	Khu vực đô thị, công nghiệp và nông nghiệp	36	< MDL – 23	[106]
Mỹ	Michigan	Trầm tích	Sân bay, khu công nghiệp nặng	10	0 – 3,25	[27]
	Pensacola	Trầm tích	Khu quân đội, sân bay, nhà máy sản xuất thảm	51	0,04 – 0,48	[17]

Nghiên cứu của Nicolas được thực hiện tại Pháp năm 2023 cho thấy tổng nồng độ của các hợp chất PFAS trong trầm tích tại khu vực đô thị, công nghiệp và nông nghiệp nằm trong khoảng từ không phát hiện đến 23 ng/g (giá trị trung vị: 1,3 ng/g) [106]. Mặc dù nhiều nghiên cứu đã đánh giá sự xuất hiện và phân bố PFC trong đất và trầm tích trên thế giới nhưng ít nghiên cứu về ô nhiễm PFC trong môi trường tại Châu Phi. Nghiên cứu được thực hiện tại hồ Hawassa, Ethiopia cho thấy PFOA là hợp chất phổ biến nhất trong trầm tích với nồng độ trung bình là 0,23 ng/g trọng lượng khô [111]. Ngoài ra, PFPeA, PFHxA, PFDA, PFUnDA là những hợp chất chủ yếu được tìm thấy trong trầm tích và ít được phát hiện thấy trong nước. Nhìn chung, các hợp chất PFC mạch ngắn có xu hướng tích lũy trong nước trong khi các hợp chất mạch dài hấp thu nhiều hơn vào trầm tích.

Tại Việt Nam chưa có nhiều nghiên cứu về PFC trong trầm tích, nghiên cứu của Lâm và cộng sự năm 2017 cho thấy các hợp chất này được tìm thấy ở nồng độ từ 0,18 đến 23,4 ng/g trong trầm tích kênh nước thải, và hầu như không phát hiện thấy trong các mẫu thu thập ở sông Đồng Nai, Mekong, sông Cái và sông Quán Trường [91]. Kết quả nghiên cứu của Ngọc và cộng sự năm 2018 ghi nhận tổng nồng độ PFC trung bình trong trầm tích hồ Tây dao động trong khoảng từ 0,03 - 0,26 ng/g và hồ Yên Sở từ 0,08 - 2,01 ng/g [4]. Một nghiên cứu khác của Lê và cộng sự năm 2021, nồng độ PFOS và PFOA trong trầm tích mặt sông Cầu lần lượt nằm trong khoảng từ 1,19 ng/g đến 4,73 ng/g và 0,17 ng/g đến 1,78 ng/g [3]. Theo nghiên cứu của Vĩ và cộng sự năm 2022, các hợp chất PFC được tìm thấy ở nồng độ tương đối thấp trong trầm tích (từ 0,06 đến 2,6 ng/g) được lấy dọc theo sông Nhuệ và sông Đáy chảy qua sáu tỉnh, thành phố miền Bắc [14].

Xét về các nguồn gây ô nhiễm tiềm năng, ô nhiễm PFC chủ yếu do hoạt động của con người và bắt nguồn từ các nguồn chính như nhà máy sản xuất PFC, chất thải, bãi chôn lấp, khí thải, sân bay, căn cứ quân sự, và khu vực huấn luyện chữa cháy. Các hợp chất PFC qua quá trình sản xuất và sử dụng bị thải bỏ gây ô nhiễm nguồn nước, sau đó tiếp tục đi vào đất, trầm tích và sinh vật. Do việc sử dụng rộng rãi AFFF và mức độ ô nhiễm cao được phát hiện tại nhiều địa điểm huấn luyện cứu hỏa ở Mỹ,

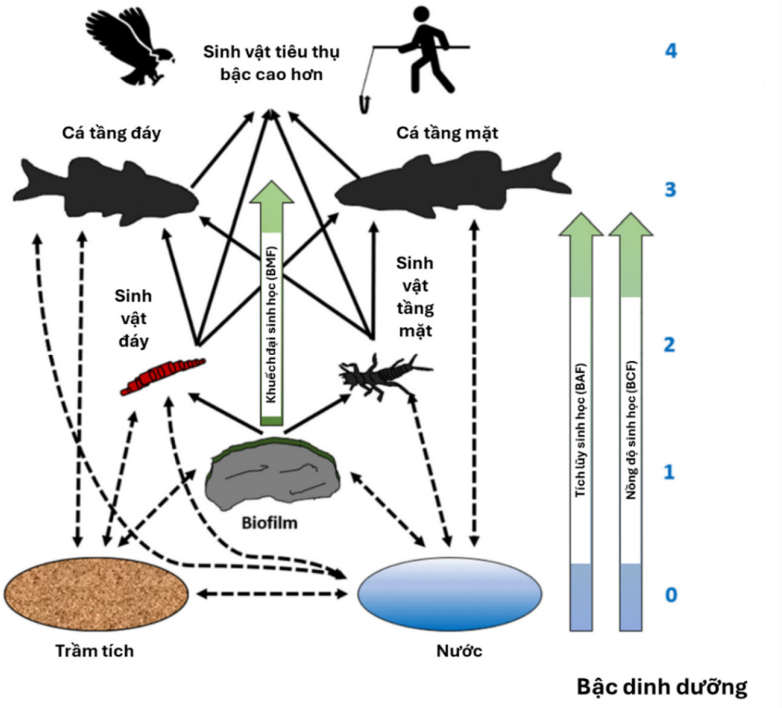
Phần Lan và các quốc gia khác cho thấy trạm cứu hỏa là nguồn điểm phát thải trực tiếp PFC [53]. Một nguồn khác đóng góp vào ô nhiễm các hợp chất PFC là từ các nhà máy sản xuất, trong nghiên cứu khác tại Trung Quốc, mẫu trầm tích bề mặt được lấy từ sông Xiaoqing gần một công ty sản xuất fluoropolymer nổi tiếng. Tổng nồng độ PFC trong các lớp trầm tích thay đổi trong khoảng từ 8,44 đến 465,6 ng/g, với nồng độ trung bình là 109,47 ng/g. Trong đó, PFOA là hợp chất PFC chiếm ưu thế với nồng độ từ 3,86 – 456,2 ng/g [82]. Có thể thấy rằng các cơ sở sản xuất PFC có mức phát hiện các hợp chất này cao hơn so với các nguồn khác.

1.3.4. Cá

Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh rằng con đường ăn uống, đặc biệt là việc tiêu thụ cá, là một trong những con đường chính làm con người phơi nhiễm với các PFC [49, 117]. Thông thường các sinh vật tiêu thụ ở bậc dinh dưỡng bậc thấp hơn trong các hệ sinh thái sẽ chuyển giao các chất dinh dưỡng và cả các PFC đến các sinh vật tiêu thụ chúng ở các bậc dinh dưỡng cao hơn, chẳng hạn như các loại cá lớn, chim ăn cá, động vật có vú và con người (Hình 1.4). Do vậy, các sinh vật thủy sinh ở bậc dinh dưỡng cao hơn như cá thường có nồng độ PFC cao do khả năng tích lũy sinh học của PFC qua các bậc dinh dưỡng. Ví dụ, hệ số nồng độ sinh học (BCF) của PFTeDA được tìm thấy lên đến 30.000 L/kg trong máu và gan của cá hồi vân (*Oncorhynchus Mykiss*) [108] và hệ số tích lũy sinh học (BAF) của PFOS là 73,612 L/kg trong máu của cá trích châu Á (*Siniperca scherzeri*) [90].

Khả năng tích lũy của các PFC trong một loài cá đã được chứng minh là phụ thuộc vào phương thức kiếm ăn của loài cá đó. Cá ăn thịt có khả năng tích lũy PFC nhiều hơn cá ăn tạp. Ví dụ, trong một nghiên cứu phân tích 15 hợp chất PFC trong các loài cá khác nhau, tổng nồng độ PFC trung bình được tìm thấy là 272 ng/g ở cá ăn thịt và 110 ng/g ở cá ăn tạp [103]. Tuy nhiên, chỉ dựa vào tổng PFC được tìm thấy trong cơ thể cá có thể không phải là cách tốt nhất để tìm hiểu tổng PFC phơi nhiễm vì các địa điểm bị ô nhiễm khác nhau về loại PFC và các điều kiện môi trường. Sự phân bố của các PFC là khác nhau tùy thuộc vào các đặc tính hóa học của chúng và có liên quan mật thiết đến các điều kiện môi trường như các đặc điểm về trầm tích,

các thông số chất lượng nước và thế oxi hóa khử. Một số nghiên cứu cũng đã báo cáo rằng các PFC mạch dài thường chiếm tỉ lệ lớn hơn trong cá ăn thịt so với trong cá ăn tạp và cá ăn thực vật; trong khi đó, các PFC mạch ngắn có xu hướng phân bố ngược lại khi chúng được tìm thấy với tỉ lệ cao hơn trong các loài cá ăn thực vật và cá ăn tạp so với cá ăn thịt [18, 90, 93, 103]. Liu Jie và các cộng sự đã minh họa cụ thể rằng tổng PFC tăng lên theo bậc dinh dưỡng [103]. Sự thay đổi về loại PFC tích lũy trong mô có thể được giải thích bởi các phương thức kiếm ăn khác nhau, vì cá ăn thực vật chủ yếu tiêu thụ thực vật thủy sinh. Tương tự, cá ăn tạp cũng tiêu thụ một phần đáng kể thực vật thủy sinh nơi các PFC mạch ngắn chiếm ưu thế, trong khi cá ăn thịt tiêu thụ sinh vật thủy sinh (cá nhỏ, giáp xác và côn trùng) – những loài sinh vật có khả năng tích lũy tốt các chất PFC mạch dài [18].



Hình 1.4. Sự vận chuyển và tích lũy sinh học của các PFC trong môi trường nước *[95]*

Một số nghiên cứu đã xem xét sự tích lũy PFC trong các loài cá khác nhau và tất cả đều cho thấy các PFC được ưu tiên tích lũy trong máu và gan và tích lũy vừa phải trong các mô khác như thận, mang và ruột, nhưng ít được tích lũy trong cơ [19,

90, 103, 108, 153]. Nồng độ PFC trong gan thường cao hơn so với toàn bộ cá hoặc phi lê [143] và dữ liệu từ nghiên cứu của Michiel Jonker (2024) cũng cho thấy điều này [83]. Ví dụ, trong năm loài cá với các phương thức kiếm ăn và ở trong các môi trường sống khác nhau, tổng nồng độ PFC được tìm thấy cao nhất ở gan, tiếp theo là dạ dày, má và thấp nhất ở cơ. Hợp chất có nồng độ cao nhất trong mỗi loại mô là khác nhau, cho thấy mỗi hợp chất PFC có khả năng tích lũy sinh học khác nhau đặc trưng cho từng loại mô [103]. Nghiên cứu này cũng báo cáo tỉ lệ cao hơn của PFPeA, một PFCA mạch ngắn với 5C trong phân tử, trong các mô cơ của cá ăn tạp hoặc cá ăn thực vật, cho thấy rằng việc ăn thực vật và tảo có thể là một con đường tiếp xúc với các hợp chất mạch ngắn. Ngoài ra, điều này còn có thể liên quan đến việc các protein vận chuyển anion hữu cơ và các polypeptide điều hòa sự hấp thu và loại bỏ PFC có thể được biểu hiện khác nhau trong các mô khác nhau [123, 153]. Các nghiên cứu trước đây cũng đã chỉ ra là các PFC không liên kết với tất cả các protein mà chỉ với một số protein liên quan đến các cấu trúc đặc biệt của chúng, chẳng hạn như protein liên kết acid béo trong gan và albumin huyết thanh; điều này có thể giải thích nồng độ cao của PFC tích lũy trong gan và máu của cá [145].

Sự tích lũy sinh học của các PFC trong cá cho thấy sự ưu tiên của các đồng đẳng mạch dài, đặc biệt là PFOS - hợp chất chiếm ưu thế được tìm thấy trong nhiều nghiên cứu [19, 90, 103]. Nghiên cứu của Michiel Jonker (2024) [83] đã đánh giá sự thay đổi về hàm lượng của 16 PFC (C4-C14 PFCA và C4, C6, C8, C10 PFC) trong ba loài cá biển và cá nước ngọt theo không gian (tại 16 vị trí khác nhau, bao gồm 6 địa điểm ở môi trường biển và 10 địa điểm ở môi trường nước ngọt tại Hà Lan) và thời gian (từ 2015 đến 2022) và nồng độ của mỗi PFC riêng lẻ được tìm thấy thấp nhất ở các loài cá đánh bắt ở các địa điểm xa bờ (từ không phát hiện – 13 µg/kg) và cao hơn ở các địa điểm nội địa (0,2 – 192 µg/kg), trong đó PFOS được tìm thấy với nồng độ cao nhất (lên đến 192 µg/kg vào năm 2015). So sánh với tiêu chuẩn chất lượng môi trường cho cá của EU ($EQS_{PFOS,\ biota}$ = 9,1 µg/kg), khoảng 80% các mẫu cá đều vượt quá tiêu chuẩn này. Nồng độ PFSA cao thứ hai luôn là PFHxS và mức cao nhất của PFCA thường được quan sát cho PFDA. Nồng độ của PFCA với mạch

carbon dài hơn PFDA thường giảm khi chiều dài tăng lên mặc dù trong một phần ba mẫu cá được phân tích, nồng độ của PFDoDA đạt đỉnh và tương đương với PFDA.

Cho tới nay, số lượng nghiên cứu về sự ô nhiễm PFC trong các loại cá nước ngọt và cá biển, cũng như đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người thông qua việc tiêu thụ các loại cá trên còn khá khiêm tốn. Tại Việt Nam, trước thời điểm luận án được thực hiện, chỉ mới có các kết quả khảo sát ban đầu từ các nghiên cứu của Nguyễn Hoàng Lâm và các cộng sự. Trong nghiên cứu đó, 5 loài cá bao gồm cá lóc đồng (*Chana striata*), cá bống đen (*Eleotris fusca*), cá tra (*Pangasius elongatus*), cá diếc sọc (*Esomus danricus*) và cá rô phi (*Oreochromis niloticus*) đã được phân tích gan, cơ hoặc toàn bộ cơ thể để xác định sự có mặt của 9 PFC. Tổng PFC được tìm thấy trong khoảng 0,3 – 10,6 ng/g trọng lượng ướt và PFUnDA là hợp chất chủ đạo. Các kết quả này làm dấy lên những lo ngại về rủi ro tới sức khỏe người Việt khi sử dụng cá có nhiễm PFC làm thức ăn [91] [91]. Tuy nhiên, việc thiếu các nghiên cứu về PFC trong cá, bao gồm cả cá biển và cá nước ngọt, ở Việt Nam đặt ra một khoảng trống nghiên cứu cần lấp đầy về sự phân bố trong cá và tác động của các PFC tới người tiêu thụ cá.

Nhìn chung, trong cá, các yếu tố môi trường, giai đoạn phát triển, phương thức tìm kiếm thức ăn, mức độ dinh dưỡng và môi trường sống đã được chứng minh là có các yếu tố đáng kể ảnh hưởng đến sự tích lũy sinh học của các PFC. Tất cả các yếu tố này thay đổi đối với mỗi loài cá và có thể có những ảnh hưởng trực tiếp đến sự tích lũy sinh học, phạm vi các hợp chất mà chúng tiếp xúc và các tác động của việc tiếp xúc trong suốt vòng đời của chúng. Liên quan đến PFC, chiều dài mạch carbon và đặc điểm của nhóm chức ảnh hưởng đến việc các mô nào mà các hợp chất phân bố trong cá và tốc độ chúng được tích lũy như thế nào. Luận án này là một trong những nghiên cứu đầu tiên về mức độ PFC trong cả cá nước ngọt tại Việt Nam và ước tính lượng tiêu thụ trung bình hàng ngày thông qua việc tiêu thụ cá để đánh giá rủi ro phơi nhiễm cho người dân địa phương.

1.3.5. Đánh giá rủi ro sinh thái và rủi ro sức khỏe từ sự ô nhiễm các hợp chất PFC

❖ ***Rủi ro sinh thái:***

Đánh giá rủi ro sinh thái là một quá trình có hệ thống nhằm ước lượng xác suất và mức độ ảnh hưởng bất lợi có thể xảy ra đối với các quần thể sinh vật hoang dã, quần xã sinh học hoặc chức năng của hệ sinh thái do tiếp xúc với các tác nhân gây ô nhiễm hóa học, sinh học hoặc vật lý trong môi trường. Trong đánh giá rủi ro sinh thái, chỉ số rủi ro sinh thái (RQ) được tính bằng tỉ lệ của MEC và PNEC, trong đó MEC là nồng độ chất đo được trong môi trường, còn PNEC là nồng độ không ảnh hưởng theo dự đoán (được xác định qua dữ liệu độc tính cấp tính, mạn tính và các yếu tố an toàn). Nếu RQ < 0,01: không gây rủi ro; 0,01 < RQ < 0,1: rủi ro thấp; 0,1 < RQ < 1: rủi ro trung bình; RQ > 1: rủi ro cao [116, 152].

Guo và cộng sự (2020) báo cáo chỉ số RQ trong nước hồ Baiyangdian (Trung Quốc) của PFOA, PFOS, PFNA, PFHxA và PFDA đều nhỏ hơn 0,01; cho thấy mức độ rủi ro sinh thái rất thấp. Đối với trầm tích, RQ của PFOA nhỏ hơn 0,01, trong khi giá trị này của PFOS dao động từ 0,002 – 0,13 cho thấy mức độ rủi ro sinh thái của PFOS biến thiên từ rất thấp đến trung bình [68]. Nghiên cứu của Wang và cộng sự (2025) báo cáo đối với PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA và PFBS trong nước sông Hoàng Hà tại tỉnh Sơn Đông (Trung Quốc), giá trị RQ đều nhỏ hơn 0,01, cho thấy các hợp chất này không gây rủi ro đối với bất kỳ loài sinh vật nào được khảo sát. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu cho thấy PFOA có thể gây rủi ro thấp đối với *Dugesia japonica* (RQ = 0,013), rủi ro trung bình đối với *Brachionus calyciflorus* (RQ = 0,15), và rủi ro cao đối với *Chironomus plumosus* (RQ = 1,96) cũng như *Chironomus riparius* (RQ = 1,96), là hai loài côn trùng sống ven mặt nước. Ngoài ra, PFNA trong nước có thể gây rủi ro thấp đối với *Daphnia magna* (RQ = 0,099) và rủi ro trung bình đối với *Chironomus plumosus* (RQ = 0,41). Đối với PFDA, loài *Chironomus plumosus* được xác định ở mức rủi ro trung bình (RQ = 0,26). Trong khi đó, PFUnDA gây rủi ro thấp đối với *Chironomus plumosus* (RQ = 0,03) và rủi ro trung bình đối với cá chép *Cyprinus carpio* (RQ = 0,30). Gần đây, một số nghiên cứu khác cũng đã báo cáo kết quả đánh giá rủi ro sinh thái dựa trên RQ. Cụ thể, PFHxA, PFOA, PFNA

và PFOS hầu như không gây rủi ro cho sinh vật thủy sinh tại vịnh Đông Sơn, Trung Quốc, với giá trị RQ < 0,01. PFBA, PFPeA, PFOA và PFBS chỉ gây rủi ro sinh thái rất thấp cho hệ sinh thái ven biển khu vực Biển Đông. Tại Romania, PFOA trong nước sông gây rủi ro thấp đối với *Brachionus calyciflorus* (RQ = 0,02) và rủi ro trung bình đối với *Chironomus plumosus* (RQ = 0,20) cũng như *Chironomus riparius* (RQ = 0,20). Chiriac và cộng sự cũng phát hiện PFNA và PFDA trong nước sông có thể gây rủi ro thấp đối với loài *Chironomus plumosus* [152].

❖ **Rủi ro sức khỏe:**

Đánh giá rủi ro sức khỏe là một quá trình nhằm ước lượng khả năng xảy ra và mức độ nghiêm trọng của các tác động bất lợi đến sức khỏe con người do tiếp xúc với các tác nhân nguy hại trong môi trường. Trong đó, giá trị rủi ro (HR) hoặc chỉ số nguy hại mục tiêu (THQ) được tính là tỉ số lượng tiêu thụ trung bình mỗi ngày (ADI) và liều tham chiếu (RfD). Theo hướng dẫn của EPA, HR < 1 thường được coi là mức chấp nhận được, còn HR ≥ 1 cho thấy khả năng xuất hiện các ảnh hưởng bất lợi đến sức khỏe con người [116].

Nghiên cứu của Rahmanian và cộng sự đã phân tích tổng hợp nồng độ các PFAS trong cá chép và cá rô phi, đồng thời ước tính rủi ro (THQ) đối với người tiêu dùng trên cơ sở các dữ liệu đã được công bố ở các quốc gia. Thứ tự xếp hạng các quốc gia dựa trên nồng độ tổng hợp trong cá chép là: Trung Quốc (47,17 µg/kg) > Nam Phi (29,5 µg/kg) > Mỹ (17,27 µg/kg) > Úc (0,01 µg/kg). Thứ tự xếp hạng các quốc gia dựa trên nồng độ tổng hợp trong cá rô phi là: Trung Quốc (193,45 µg/kg) > Ethiopia (0,98 µg/kg) > Costa Rica (0,62 µg/kg) > Việt Nam (0,50 µg/kg) > Mỹ (0,20 µg/kg). Chỉ số THQ do tiêu thụ cá chép nhiễm PFAS đối với người trưởng thành ở Trung Quốc, Nam Phi, Mỹ và Úc lần lượt là 198,83; 22,61; 18,25; và 0,03. Đối với tiêu thụ cá rô phi, THQ ở người trưởng thành tại Costa Rica, Việt Nam, Uganda, Ethiopia, Trung Quốc và Mỹ lần lượt là 1,32; 2,40; 0,41; 0,06; 827,72; và 0,22. Kết quả này cho thấy cần tiếp tục quan trắc liên tục nồng độ các PFAS trong mẫu cá tại các khu vực này, đặc biệt là Trung Quốc [126]. Nghiên cứu của Xiao và cộng sự

(2025) cho thấy tồn tại nguy cơ rủi ro tiềm tàng của phơi nhiễm PFOA đối với trẻ mẫu giáo thông qua tiêu thụ sữa. Đặc biệt, rủi ro sức khỏe từ việc phơi nhiễm PFOS đối với trẻ 1 tuổi tại miền Trung Trung Quốc cao hơn so với các nhóm tuổi và khu vực khác [157]. Kết quả đánh giá rủi ro sức khỏe do PFAS tính cho mẫu sinh học tại bảy lưu vực sông lớn ở Trung Quốc cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa các hợp chất. PFBA và PFBS có giá trị liều tham chiếu cao, do đó hầu như không gây rủi ro ở mọi lưu vực. Ngược lại, PFOS thể hiện mức rủi ro cao nhất, với giá trị HR trung vị vượt xa ngưỡng an toàn. Xét trên quy mô lưu vực, rủi ro sức khỏe xếp theo thứ tự giảm dần: Hải Hà > Dương Tử > Châu Giang > Liêu Hà > Hoài Hà > Hoàng Hà > Tùng Hoa. Lưu vực Hải Hà – nơi tập trung nhiều cơ sở công nghiệp tại Sơn Đông và Thiên Tân – có tới 33% người trưởng thành và 39% trẻ em ở mức rủi ro cao, trong khi Tùng Hoa hầu như không ghi nhận rủi ro đáng kể. Các báo cáo trước đây cho thấy hoạt động sản xuất và sử dụng PFAS đóng góp khoảng 80 - 90% ô nhiễm PFOA/PFOS tại Trung Quốc, chủ yếu thông qua nước thải công nghiệp. Các khu công nghiệp nặng như Sơn Đông và Thiên Tân nằm trong lưu vực sông Hải Hà, dẫn đến tình trạng ô nhiễm tại các sông lân cận. Do đó, rủi ro sức khỏe đối với con người từ phơi nhiễm PFAS lâu dài cao hơn đáng kể so với rủi ro sinh thái [168]. Tại Việt Nam, nghiên cứu của Trần Thị Liễu và cộng sự (2022) cho thấy rủi ro sức khỏe đối với PFOS và PFOA khi tiêu thụ cá tại hồ Tây và hồ Yên Sở ở mức chấp nhận được (HR <1) [141].

Nhìn chung, PFAS có thể gây rủi ro sinh thái và rủi ro sức khỏe tùy theo loại hợp chất, môi trường và mức độ phơi nhiễm. Nhiều nghiên cứu cho thấy phần lớn các hợp chất PFAS có mức rủi ro sinh thái và rủi ro sức khỏe có thể chấp nhận được, nhưng một số trường hợp vẫn ghi nhận nguy cơ đáng kể, đặc biệt ở các khu vực ô nhiễm công nghiệp. Việc giám sát và đánh giá thường xuyên là cần thiết để bảo vệ hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng.

1.4. Các phương pháp loại bỏ nhóm hợp chất PFC trong nước

Sự có mặt trên toàn cầu và những rủi ro tiềm ẩn của các hợp chất PFC đối với môi trường và sức khỏe con người cho thấy việc loại bỏ chúng khỏi các nguồn nước

bị ô nhiễm là rất quan trọng. Do tính ổn định hóa học và khả năng hòa tan tốt trong nước nên nhóm hợp chất PFC rất khó bị loại bỏ bằng các kỹ thuật xử lý nước truyền thống như keo tụ, tạo bông và lắng. Vì vậy, các phương pháp loại bỏ nhóm hợp chất PFC trong nước cải tiến hơn đã được quan tâm, nghiên cứu bao gồm phân hủy quang xúc tác, oxy hóa, phân hủy bằng phương pháp siêu âm, trao đổi ion, lọc màng, hấp phụ và xử lý sinh học. Mỗi phương pháp xử lý hóa lý thể hiện những đặc điểm ưu việt và hạn chế riêng, phụ thuộc vào cơ chế tác động và điều kiện áp dụng (Bảng 1.7).

Bảng 1.7. So sánh các phương pháp xử lý hóa lý

Phương pháp	Ưu điểm	Hạn chế
Hấp phụ	Đơn giản, hiệu quả với một số hợp chất	Khó tái sinh vật liệu, dễ phát sinh chất thải thứ cấp
Lọc màng	Khả năng loại bỏ cao, đặc biệt với PFC mạch dài	Chi phí vận hành cao, vấn đề xử lý bùn cặn
Trao đổi ion	Hiệu quả chọn lọc tương đối tốt	Tái sinh nhựa khó khăn, phát sinh nước thải tái sinh chứa nồng độ PFC cao
Oxy hóa tiên tiến	Có tiềm năng phân hủy, khoáng hóa PFC	Yêu cầu điều kiện vận hành nghiêm ngặt, chi phí năng lượng lớn
Phân hủy bằng phương pháp điện hóa	Hiệu quả xử lý trực tiếp	Độ bền điện cực thấp, khó mở rộng quy mô công nghiệp
Phân hủy bằng phương pháp siêu âm	Có thể phá vỡ liên kết C–F bền vững	Hiệu suất chưa ổn định, ứng dụng thực tế còn hạn chế
Phân hủy bằng phương pháp xúc tác	Thúc đẩy phản ứng dưới điều kiện nhẹ, tiềm năng triển vọng	Chưa có chất xúc tác bền, rẻ; tạo sản phẩm phụ

1.4.1. Phương pháp hóa lý

Hấp phụ được xem là phương pháp lâu đời mang lại hiệu quả sinh thái và tiết kiệm, trong đó than hoạt tính (AC) và than sinh học là các chất hấp phụ được nghiên

cứu nhiều nhất. Vì bề mặt của AC thường không phân cực với một số nhóm chức nên vật liệu này thích hợp cho việc loại bỏ các chất ô nhiễm kỵ nước. Ngay từ năm 2005, công ty 3M đã loại bỏ PFOS khỏi nước thải bằng cách sử dụng AC với hiệu suất xử lý lên tới 99%. Trong những thập kỷ gần đây, việc sử dụng vật liệu nano AC hoặc than sinh học đơn hoặc tổng hợp đã thu hút được nhiều sự chú ý hơn. Nghiên cứu của Li và cộng sự (2021) đã sử dụng MOF biến tính trên nền zirconium để loại bỏ sáu PFCA và ba PFSA trong nước. Kết quả cho thấy Zr-MOF có năng suất hấp phụ vượt trội 201-604 mg/g đối với PFCA và 400-620 mg/g đối với PFSA [97]. Một số nghiên cứu khác cho thấy năng suất hấp phụ của AC biến tính bởi CTAB đối với PFOA lên tới 455,8 mg/g với hiệu suất loại bỏ 90%, hạt nano từ gắn với fluorographene cũng cho hiệu suất loại bỏ PFOA (180 µg/L) và PFOS (180 µg/L) cao hơn 90%. Than sinh học có nguồn gốc từ lau sậy cho thấy hiệu quả loại bỏ PFHxS, PFOA và PFOS (92 % trong 1 ngày) cao hơn so với than hoạt tính dạng hạt (> 70 % cùng thời gian). Đáng chú ý, một thí nghiệm hấp phụ được thực hiện bởi Riegel và cộng sự (2023) đã chứng minh rằng do độ phân cực giảm dần theo chiều dài mạch carbon, PFC mạch dài được AC hấp phụ tốt hơn so với hợp chất mạch ngắn và khả năng hấp phụ giảm dần theo thứ tự sau: PFOA > PHFxA > PFPeA > PFBA [129]. Tuy vậy, phương pháp này có thể gây ra ô nhiễm thứ cấp và khó khăn trong việc giải hấp phụ các vật liệu sau mỗi lần thực hiện, ví dụ, nghiên cứu của Wang và cộng sự (2016) cho thấy hiệu suất hấp phụ của AC đối với PFOS và PFOA giảm đáng kể (40%) sau bốn lần giải hấp [146].

Phương pháp lọc màng là phương pháp có hiệu quả xử lý cao và mức tiêu thụ năng lượng thấp nên được sử dụng phổ biến trong xử lý nước thải công nghiệp và nhiều ứng dụng khác. Hiện nay, bốn loại lọc màng chính gồm vi lọc (100 nm – 10 µm), siêu lọc (2 – 100 nm), lọc nano (1 – 2 nm), thẩm thấu ngược (RO: 0,1 – 1 nm) và trong đó, lọc thẩm thấu ngược và lọc nano được nghiên cứu nhiều nhất để loại bỏ các hợp chất PFC do đường kính lỗ của chúng phù hợp cho quá trình lọc để loại bỏ hầu hết các loại tạp chất. Một số nghiên cứu đã chỉ ra màng polyamide được sử dụng trong lọc RO có khả năng loại bỏ 99% PFOS với nồng độ dao động từ 0,5 đến 1500 mg/L. Nghiên cứu khác của Appleman và cộng sự (2013) cho thấy tấm lọc nano

NF270 có khả năng loại bỏ > 93% đối với các hợp chất PFC [22]. Mặc dù phương pháp này đem lại hiệu quả loại bỏ tốt nhưng chi phí tương đối lớn và đối với các loại nước thải phức tạp nếu không qua hệ thống xử lý thô sẽ dễ gây tắc màng.

Kỹ thuật trao đổi ion thay thế các ion mục tiêu trong một hỗn hợp bằng các ion có thể thay thế với cùng loại điện tích để loại bỏ các hợp chất PFC khỏi nước. Cụ thể, trao đổi anion là quá trình trao đổi các ion đối kháng với điện tích âm như OH^-, Cl^- và HCO_3^- từ bề mặt của nhựa polymer vào môi trường nước xung quanh. Rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện về hiệu quả của nhựa anion và nhựa không anion trong việc loại bỏ nhóm hợp chất PFC. Hiệu quả của nhựa trao đổi ion tương đương với các phương pháp loại bỏ chất ô nhiễm khác như phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính và quá trình oxy hóa tiên tiến, đặc biệt là đối với các PFC mạch ngắn [29]. Tuy vậy, các hợp chất PFC có thể phải cạnh tranh vị trí hấp phụ lên nhựa trao đổi ion với các ion vô cơ như sulphate, phosphate, và nitrate, cũng như các hợp chất hữu cơ như fulvic acid. Sự cạnh tranh này có thể ảnh hưởng đến hiệu quả của việc hấp phụ PFC trong các dòng nước tự nhiên. Một nghiên cứu khác đã cho thấy sự hấp phụ cạnh tranh giữa các PFC và các hợp chất cùng tồn tại trong dung dịch giảm dần theo thứ tự như sau: PFOS > PFHxS > PFOA > PFBS > PFHxA > PFBA. Điều này có mối liên hệ chặt chẽ với tính kị nước và các nhóm chức của các PFC. Nghiên cứu của McCleaf và cộng sự (2017) đã báo cáo rằng hiệu suất loại bỏ PFBS tốt hơn bằng nhựa trao đổi anion so với các hợp chất mạch ngắn khác, với hiệu quả loại bỏ khoảng 55%. Sử dụng các loại nhựa ưu việt hơn như polystyrene-divinyl benzene thay vì nhựa polymethacrylate và polyacrylic đã loại bỏ được 90% PFC trong 24 giờ [110]. Nhìn chung, hiệu quả loại bỏ của nhựa phụ thuộc độ dài mạch carbon của PFC và điện tích.

Oxy hóa tiên tiến: Các chất oxi hóa hóa học như hydrogen peroxide, persulfate (PS), ozone (O_3) và potassium permanganate là các tác nhân oxy hóa phổ biến được sử dụng trong xử lý nước ô nhiễm. Do độ âm điện cao, các nguyên tử fluor trong cấu trúc của các PFC như PFOS và PFOA khiến tốc độ oxy hóa chậm và yêu cầu năng lượng cao để phá vỡ liên kết C–F. Permanganate (MnO_4^-) đã được sử dụng trong một nghiên cứu để phân hủy PFOS trong các phản ứng dưới điều kiện acid, sau

18 ngày, tỉ lệ loại bỏ đạt 46,7% ở 65°C và 71,7% ở 85°C. Nhóm nghiên cứu của Lin năm 2012 đã phát hiện rằng việc xử lý bằng ozone ở pH kiềm (pH 11) có hiệu quả phân hủy PFOS và PFOA từ 85-100%, trong khi không ghi nhận sự phân hủy PFOS hoặc PFOA khi ozone hóa tại giá trị pH từ 4 đến 5 [99]. Liều lượng ozone là yếu tố chính quyết định hiệu quả của cả quá trình ozone hóa và quang xúc tác. Một liều lượng ozone rất cao 8,7 g/h ở pH 11 có khả năng phân hủy 99% PFOA trong 4 giờ. Ngoài ra, vì hydrogen peroxide và sắt có độ hòa tan cao hơn trong môi trường acid so với các khoảng pH gần trung tính, quá trình Fenton thường được thực hiện ở pH từ 3 đến 4. Các tác nhân oxi hóa có thể được sử dụng kết hợp để nâng cao hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm. Nghiên cứu của Wu và cộng sự (2018) cho thấy 99,2% PFOA đã bị phân hủy trong quá trình ozon hóa quang xúc tác với persulfate ở nhiệt độ phòng với liều lượng ozone và persulfate khiêm tốn [155].

Phân hủy bằng phương pháp điện hóa: Các quá trình phân hủy điện hóa để loại bỏ tạp chất gồm quá trình oxy hóa anốt trực tiếp và quá trình oxy hóa gián tiếp. Tạp chất hấp phụ lên bề mặt cực dương trong quá trình oxy hóa anốt trực tiếp, trong đó chúng bị loại bỏ bởi quá trình chuyển điện tử. Trong quá trình oxy hóa gián tiếp, các chất oxy hóa mạnh được tạo ra bởi quá trình điện hóa ở cực âm để loại bỏ chất ô nhiễm. Để loại bỏ các hợp chất PFC, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào các lớp mỏng kim cương boron-doped (BDD), Ce/PbO_2, Ti/RuO_2, và Ti/SnO_2 trong số các thành phần điện cực khác (Pt, IrO_2, và RuO_2). Trong các điều kiện lý tưởng, các điện cực lớp mỏng BDD có thể phân hủy hiệu quả các hợp chất PFOS, PFDA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFHxS, và PFBA. Sau 2 giờ xử lý, 97% PFOA đã được phân hủy. Tuy nhiên, nhược điểm chính khi sử dụng BDD so với các loại điện cực khác là chi phí cao và quy trình sản xuất công phu. Tiềm năng của các điện cực lớp mỏng oxit chì doped cerium, Ti/RuO_2, và các anốt Ti/SnO_2 trong việc loại bỏ các hợp chất PFC cũng đã được nghiên cứu. Theo các báo cáo, việc sử dụng anốt Ti/SnO_2-Sb đã giảm 90,3% PFOA xuống các PFCA mạch ngắn hơn [29].

Phân hủy bằng phương pháp siêu âm: Tần số sóng siêu âm được sử dụng cho sự phân hủy hóa học bằng siêu âm của các hợp chất PFC thường dao động từ 20

đến 1000 kHz hoặc hơn 0,5 MHz. Phương pháp hóa siêu âm đã chứng minh là một kỹ thuật thành công trong những năm gần đây để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ thành các hợp chất ít độc hại hơn, bao gồm cả nhóm chất PFC. Nghiên cứu của Vecitis và cộng sự (2010) thực hiện quá trình phân hủy bằng siêu âm của một số chất hoạt động bề mặt và PFOS ở nhiều độ pha loãng khác nhau trong dung dịch, trong đó nồng độ PFOS từ 65 mg/L đến 13.100 mg/L. Sau 120 phút siêu âm đã loại bỏ được 36% số mol ban đầu của các chất hoạt động bề mặt dạng anion và 73% số mol đầu tiên của PFOS [144]. Khi tần số siêu âm 200 kHz được áp dụng, các nghiên cứu đã phát hiện rằng PFO, PFOA và perfluoro propionic acid (PFPrA) là những hợp chất bị phân hủy nhiều nhất. Phương pháp phân hủy siêu âm tiêu tốn nhiều năng lượng và không hiệu quả về mặt chi phí khi chỉ áp dụng duy nhất một phương pháp. Trong những năm gần đây, sự kết hợp giữa siêu âm và các phương pháp oxy hóa tiên tiến như oxy hóa persulfate đã thu hút sự chú ý và chứng minh khả năng nâng cao đáng kể tốc độ phân hủy các chất ô nhiễm như phẩm nhuộm và các hợp chất PFC [29].

Phân hủy bằng phương pháp xúc tác quang. Khi một photon từ ánh sáng mặt trời hoặc bức xạ tử ngoại có năng lượng bằng hoặc lớn hơn khoảng trống năng lượng của chất xúc tác nano được hấp thụ, hiện tượng quang xúc tác sẽ xảy ra, tạo ra một cặp electron - lỗ trống. Cặp electron - lỗ trống này dẫn đến sự hình thành các gốc OH và O_2, những gốc này tham gia vào quá trình phân hủy chất ô nhiễm. Gomez-Ruiz và cộng sự (2018) đã sử dụng một vật liệu xúc tác composite làm từ TiO_2 và rGO, được chế tạo bằng một quy trình thủy nhiệt đơn giản, để nghiên cứu quá trình phân hủy quang xúc tác của PFOA. Dưới ánh sáng của đèn thủy ngân, vật liệu TiO_2-rGO đã thể hiện hiệu quả tốt trong việc phân hủy PFOA, đạt 93% sau 12 giờ chiếu sáng. Đây là sự cải thiện đáng kể so với quang xúc tác TiO_2, chỉ đạt 24% hiệu quả phân hủy PFOA, và phân hủy quang học trực tiếp, chỉ đạt 58% [63]. Ngoài ra, nhiều chất xúc tác quang đã được ứng dụng trong loại bỏ các hợp chất PFC như BiOCl@Zn-Al, BiOI@Bi_5O_7I, Pt/$La_2Ti_2O_7$. Quá trình quang xúc tác có thể thực hiện ở nhiệt độ phòng, tiêu tốn ít năng lượng và có chi phí thấp hơn so với các công nghệ khác có hiệu suất tương đương. Tuy nhiên, hiệu quả của công nghệ này phụ thuộc vào nhiều

yếu tố, bao gồm độ ẩm của môi trường, nồng độ chất ô nhiễm, lưu lượng dòng khí, tốc độ tạo ra các gốc oxy hóa tự do, cường độ ánh sáng, và đặc biệt là loại xúc tác được sử dụng [29].

1.4.2. Phương pháp sinh học

❖ **Phân hủy vi sinh:**

Vi khuẩn tự dưỡng *Acidimicrobium sp.* A6 hiện được xem là ví dụ điển hình nhất về vi sinh vật có khả năng khử fluor PFOA, với khả năng phân hủy > 60% PFOA và PFOS trong vòng 100 ngày. Tuy nhiên, phản ứng Feammox xúc tác bởi chủng A6 yêu cầu lượng lớn Fe(III) làm chất nhận electron, đây là một hạn chế chính. Để khắc phục điều này, Ruiz-Uriguen và cộng sự (2022) đã tiến hành phản ứng trong hệ thống điện phân vi sinh (MEC) nhằm thay thế Fe(III) bằng các điện cực. Kết quả cho thấy giảm 77% PFOA, giải phóng ion fluoride và hình thành bốn sản phẩm chuyển hóa: PFBA, PFPeA, PFHxA và PFHpA. PFOS là một hợp chất nổi tiếng với tính bền vững cao và khả năng kháng phân hủy sinh học do vi sinh vật [130]. Rất ít nghiên cứu cho thấy PFOS có thể bị biến đổi sinh học bởi vi sinh vật. Kwon và cộng sự (2014) báo cáo rằng PFOS giảm 67% sau 48 giờ ủ hiếu khí với *Pseudomonas aeruginosa* HJ4 lấy từ bùn thải nhà máy xử lý nước thải [88]. Chetverikov và cộng sự (2017) ghi nhận quá trình phân hủy PFOS bằng *Pseudomonas plecoglossicida* kèm theo sự giải phóng ion fluoride (F^-) [44]. Nghiên cứu chi tiết nhất về phân hủy sinh học PFOS là công trình của Huang và Jaffé (2019), với khả năng loại bỏ lên tới 60% PFOS (ban đầu 100 µg/L) trong 100 ngày nhờ vi khuẩn *Acidimicrobium* sp. A6. Trong môi trường nuôi cấy có PFOS sử dụng NH_4^+ làm chất cho electron, người ta ghi nhận sự gia tăng các sản phẩm trung gian mạch ngắn (PFBS, HFBA), ion F^- và SO_4^{2-} [78].

❖ **Sử dụng thực vật [24]:**

Đến nay, nhiều loài thực vật ngập nước đã được sử dụng để nghiên cứu việc loại bỏ nhóm hợp chất PFC khỏi nước ô nhiễm bao gồm các họ như ô rô (acanthaceae), trạch tả (alismataceae), dong riềng (cannaceae), bìm bìm (convolvulaceae), cói (cyperaceae), thủy thảo (hydrocharitaceae), bấc (juncaceae),

bèo tấm (lemnaceae) và lục bình (pontederiaceae). Khó có thể so sánh hiệu quả loại bỏ của các loài thực vật khác nhau vì điều kiện thí nghiệm trong những nghiên cứu này là không đồng nhất. Tuy nhiên, qua các nghiên cứu, họ cỏ (poaceae) dường như là sự lựa chọn tốt cho việc tích tụ sinh học nhóm hợp chất PFC, đặc biệt là đối với PFOA, PFOS và FTOH. Tiềm năng loại bỏ cao của cỏ có thể do khả năng tách chiết sinh học (phytoextraction) tốt hơn, khả năng sinh trưởng tốt trong môi trường khắc nghiệt, sự tương tác hiệu quả giữa thực vật và vi sinh vật. Hiệu quả sử dụng thực vật để loại bỏ PFAS được tổng hợp trong Bảng 1.8.

Một khía cạnh thú vị khác về việc loại bỏ PFAS cũng phụ thuộc hàm lượng protein tổng (trọng lượng khô) của thực vật hoặc các mô của chúng. Theo các nghiên cứu được thực hiện ở một số loại thực vật khác nhau như cỏ linh lăng (*Medicago sativa*), xà lách (*Lactuca sativa*), ngô (*Zea mays*), đậu xanh (*Vigna radiata*), lúa mạch đen (*Lolium perenne*) và đậu tương (*Glycine max*), tỉ lệ tích lũy PFAS có mối tương quan dương với hàm lượng protein tổng của thực vật và mối tương quan âm với hàm lượng lipid tổng, trong đó hàm lượng protein > 8% cải thiện đáng kể tỉ lệ tích lũy. Điều này có thể do PFAS tương tác tốt với các protein hơn so với lipid. Trong một nghiên cứu khác, tỉ lệ tích lũy PFOA ở dưa leo cao hơn so với cà chua và cà rốt, điều này được quy cho sự hiện diện của các chất giống như protein trong nhựa xylem của dưa leo. Ngược lại, Wang và Jones (1994) báo cáo rằng cà rốt có các kênh dầu đặc biệt trong rễ có thể dẫn đến hàm lượng lipid cao hơn, do đó làm giảm khả năng tích lũy PFAS của chúng. Thông tin này rất quan trọng vì các loài thực vật gần gũi về mặt phân loại có thể có hành vi tương tự. Ví dụ, ngô có khả năng tích lũy 408,9 ng/g PFOS trong rễ và có hàm lượng protein tổng là 3,78%, các loài gần gũi về mặt phân loại như lau sậy cũng có thể thể hiện khả năng tích lũy tương tự [147]. Yin và cộng sự (2017) báo cáo rằng các hệ thống ngập nước nhân tạo sử dụng lau sậy đã loại bỏ 61% tổng số PFAS và 50 – 96% các PFAS riêng lẻ [161].

Bên cạnh đó, cũng cần lưu ý rằng hệ số nồng độ sinh học của PFC giữa các bộ phận khác nhau của cùng một loài thực vật là khác nhau. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra khả năng tích lũy PFC giảm dần theo thứ tự sau: rễ > thân > lá. Hệ số chuyển vị (TF)

và hệ số nồng độ sinh học (BCF) thường được sử dụng để nghiên cứu sự phân bố của các hợp chất này trong rễ, thân và lá. Zhang và cộng sự (2019a) đã báo cáo hệ số tích lũy sinh học (BAF) đối với cả rễ và thân giảm khi nồng độ PFC tăng lên. Ví dụ, $BAF_{rễ}$ của cỏ bấc (*Juncus effusus*) giảm từ 6,7 – 61,4 L/kg xuống còn 0,3 – 17,9 L/kg và cuối cùng xuống 0,04 – 2,31 L/kg tương ứng ở các nồng độ PFC thấp, trung bình và cao. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy đối với $BAF_{thân}$ [163]. Trước đó, Pi và cộng sự (2017) đã phát hiện mối tương quan đồng biến mạnh giữa $logBAF_{toàn\ cây}$ và chiều dài mạch carbon của các hợp chất PFC đối với *Echinodorus horemanii* [121]. Phát hiện này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Blaine và cộng sự (2014a) khi báo cáo rằng PFBS tích tụ sinh học trong rễ thực vật tốt hơn so với PFPeA [30]. Một số nghiên cứu đã tìm thấy sự tích tụ sinh học của PFCA cao hơn ở các phần thực vật (thân, lá, vỏ, quả) và ở các cơ quan sinh sản so với các phần khác (tai, hạt, bắp). Điều này cho thấy xu hướng vận chuyển trong các mô thực vật tùy thuộc vào bản chất của các chất ô nhiễm (ví dụ: chiều dài mạch carbon, $logK_{ow}$ và $logK_{mw}$). Sự vận chuyển PFAS qua màng tế bào và khả năng hấp thu của thực vật bị ảnh hưởng bởi hệ số phân bố octanol-nước ($logK_{ow}$). Một hợp chất có giá trị $logK_{ow} > 0,5$ và $< 5,0$ sẽ dễ dàng được thực vật hấp thu hơn so với các hợp chất có giá trị lớn hơn 5,0 hoặc nhỏ hơn 0,5.

Nồng độ ban đầu của các chất PFAS trong môi trường ảnh hưởng đáng kể đến khả năng loại bỏ chúng qua các vùng đất ngập nước. Trong trường hợp này, nồng độ ban đầu thấp thường được coi là có lợi cho việc hấp thu tốt các chất PFAS từ môi trường [166]. Ví dụ, bèo tấm (*Lemna minor*) có khả năng loại bỏ > 95% PFHpA, PFHxS, PFOA và PFOS khỏi nước bị ô nhiễm với nồng độ 200 ng/L. Tương tự, Lal và cộng sự (2020) đã phát hiện rằng sự tích tụ sinh học của PFOS cao nhất ở nồng độ thấp (0,23 – 4 mg/kg đất), và giảm đáng kể ở nồng độ cao hơn (40 mg/kg đất) [89]. Ngược lại, Zhang và cộng sự (2019d) cho rằng sự hấp thu của thực vật tăng lên với sự gia tăng nồng độ ban đầu đối với cỏ bấc [167]. Kết quả này tương đồng với một nghiên cứu khác, trong đó cây cói hấp thu PFAS ở nồng độ 500 ng/L thể hiện sự tích tụ sinh học thấp hơn so với các cây tiếp xúc ở nồng độ 2000 ng/L. Hiệu quả loại bỏ nhóm hợp chất PFAS cao được tìm thấy khi sử dụng lau sậy, (*Phragmites australis*),

rau muống nước (*Ipomoea aquatic Forssk*), và cỏ năng (*Eleocharis dulcis*). Đối với quy mô hiện trường, Wang và cộng sự (2019) đã báo cáo sự tích tụ PFAS trong các loại thực vật ngập nước (Rong lá liễu (*Potamogeton crispus L.*), tảo (*Ulothrix*), Rong đuôi chó (*Ceratophyllum demersum L.*), Rong mái chèo (*Vallisneria natans* (Lour.) Hara),) và thực vật nổi (cói bạc thôn (*Juncellus serotinus*), cỏ nến *(Typha angustifolia L.*), lau sậy (*Phragmites australis*), niễng (*Zizania latifolia*), sen (*Nelumbo nucifera Gaertn.*), cói (*Scirpusvalidus Vahl*)) [148]. Khu vực nghiên cứu tiếp nhận nước từ nhà máy xử lý nước thải gần đó. Kết quả nghiên cứu cho thấy mức độ hấp thu các PFAS nghiên cứu trong các loại thực vật ngập nước và cây nổi là khá thấp. Khả năng tích lũy sinh học của cây ngập nước cao hơn so với cây nổi. Đối với PFOS, rong mái chèo có hệ số tích tụ sinh học cao nhất (4,50 đến 4,68), tiếp theo sau là tảo. Ngoài ra, sự tích tụ của PFBA và PFBS được ghi nhận ở mức cao hơn trong tất cả các loại thực vật.

Qua tìm hiểu tài liệu, các nghiên cứu về việc loại bỏ PFC khỏi dung dịch nước chỉ bằng thực vật thủy sinh vẫn còn khiêm tốn và chưa được thực hiện với bèo tây, ngoại trừ nghiên cứu duy nhất của Pi và cộng sự (2017b) đánh giá khả năng hấp thụ của lục bình đối với PFC từ C4-C13 từ môi trường nước [121]. Ngoài ra, điều quan trọng cần lưu ý là nghiên cứu của Pi nhằm đánh giá động học hấp thụ và khả năng tích lũy của bèo tây tiếp xúc với PFC ở nồng độ gần như không đổi trong thời gian tiếp xúc 14 ngày mà không bổ sung chất dinh dưỡng. Bên cạnh đó, khả năng hấp thụ PFC của thân bèo tây, vốn chiếm một phần sinh khối đáng kể, đã không được đề cập trong nghiên cứu của Pi. Do đó, luận án của nghiên cứu sinh được tiến hành nhằm đánh giá khả năng loại bỏ PFC khỏi dung dịch nước của bèo tây trong điều kiện phòng thí nghiệm với đầy đủ chất dinh dưỡng trong thời gian dài 3 tuần. Những phát hiện này nhằm làm sáng tỏ mô hình hấp thụ PFAA khác nhau của các bộ phận khác nhau của cây, cụ thể là rễ, thân và lá, và đánh giá hiệu quả xử lý, từ đó định hướng cho các ứng dụng sử dụng bèo tây trong xử lý nước thải ở thực tiễn.

1.4.3. Một số nghiên cứu xử lý ô nhiễm nước bằng thực vật thủy sinh tại Việt Nam

Trong số các loài thực vật thủy sinh, bèo tây (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) đã được ứng dụng rộng rãi để xử lý ô nhiễm môi trường nhờ đặc tính sinh trưởng nhanh, sinh khối lớn, khả năng hấp thu mạnh các chất dinh dưỡng và kim loại nặng, đồng thời dễ dàng thu hoạch để quản lý sau xử lý. Nghiên cứu của Vũ Thị Nguyệt và cộng sự năm 2014 đã cho thấy ở tải lượng 50 L/m^2.ngày, hiệu suất xử lý tổng số N và tổng số P trong nước thải chăn nuôi lợn sau công nghệ biogas tương ứng là 65,79% và 55,19% [5]. Tương tự, mô hình bè nổi bèo tây cho thấy khả năng giảm BOD_5 từ 17,3 - 44,9% và COD từ 24,5 - 51,1% của nước sông Tô Lịch [72]. Ngoài ra, bèo tây còn được ứng dụng để xử lý kim loại nặng. Nghiên cứu của Lê Thị Thương (2020) cho thấy bèo tây có thể loại bỏ 80% các kim loại nặng như Cd, Pb, Zn và Cu sau 20 – 40 ngày [11]. Tương tự, Huynh The An và cộng sự năm 2022 công bố tỉ lệ làm sạch của *Eichhornia crassipes* đối với tất cả các kim loại nặng (Cd, As, Pb, Zn và Cu) dao động từ 59,4 - 92,5%. Tỉ lệ làm sạch của rau ngổ trâu (*Enydra fluctuans*) đối với tất cả các kim loại nặng dao động từ 40,5 - 83,4% sau 30 ngày [21]. Bên cạnh đó, nhiều loại thực vật khác như cỏ Vetiver (*Vetiveria zizanioides*), lau sậy (*Phragmites australis*), bèo cái (*Pistia stratiotes*), rau muống (*Ipomoea aquatica*), dừa nước (*Nypa fruticans*) và rau ngổ trâu (*Enhydra fluctuans*) cũng được sử dụng để xử lý các kim loại nặng trong nước mang lại hiệu quả tốt [34].

Đối với hướng nghiên cứu sử dụng thực vật để xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường, tính đến nay chỉ có một công bố của nhóm tác giả Đặng Minh Hiếu. Nghiên cứu này đã thử nghiệm phương pháp phyto-Fenton để xử lý ô nhiễm dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) và lindane tại một khu vực ô nhiễm nghiêm trọng ở tỉnh Hà Tĩnh. Phương pháp này kết hợp vật liệu nano oxit sắt (Fe_3O_4) với khả năng sinh H_2O_2 nội sinh của thực vật nhằm tạo gốc ·OH phân hủy thuốc trừ sâu. Loài thực vật được sử dụng là cỏ Vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) nhờ hệ rễ phát triển mạnh và thích nghi tốt với đất ô nhiễm. Sau 120 ngày, hiệu quả loại

bỏ DDT đạt 82,5 - 98,4%, trong đó hệ Vetiver kết hợp vật liệu nano oxit sắt đạt kết quả cao nhất (98,4%, nồng độ còn lại 0,009 mg/kg, thấp hơn giá trị theo quy chuẩn quốc gia QCVN 15:2008/BTNMT) [48].

Nhìn chung, các loại thực vật thủy sinh được sử dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường nước tại Việt Nam tương đối đa dạng. Những loài thực vật này đã được chứng minh có hiệu quả cao trong việc loại bỏ N và P, góp phần giảm thiểu hiện tượng phú dưỡng ở nhiều thủy vực. Chúng cũng được ứng dụng rộng rãi để hấp thụ kim loại nặng trong nước như Pb, Cd, Cu và Zn. Tuy nhiên, các nghiên cứu trong nước chủ yếu dừng lại ở phạm vi này mà chưa có những nghiên cứu chỉ sử dụng thực vật để xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ khó phân hủy (POP). Tính đến nay, mới chỉ có một công trình sử dụng kết hợp phương pháp hóa lý và sinh học để phân hủy DDT trong đất. Khoảng trống nghiên cứu này cho thấy việc tận dụng bèo tây để xử lý các chất POP nói chung và PFC nói riêng là hướng đi mới và tiềm năng. Cách tiếp cận này hứa hẹn mở ra giải pháp xử lý thân thiện với môi trường, chi phí thấp và phù hợp điều kiện tại Việt Nam.

Bảng 1.8. Hiệu quả loại bỏ PFC bởi một số loại thực vật

Loại thực vật	Hiệu quả loại bỏ	Nồng độ ban đầu	Cơ chế hấp thu	Thời gian thí nghiệm/ Quốc gia	Tài liệu tham khảo
Cỏ bấc (*Juncus effusus*)	PFPA: ~8%, PFBS: ~7.5%, PFHxA: ~15%, PFHpA: ~7.5%, PFHxS: ~6%, PFOA: ~9%, PFOS: 11.4%, Tổng PFAS: <15%	PFPA: 66 µg/L, PFBS: 110 µg/L, PFHxA: 120 µg/L, PFHpA: 75 µg/L, PFHxS: 290 µg/L, PFOA: 250 µg/L, PFOS: 4300 µg/L, Total PFAS: 4.635 mg/L	Hấp thu thực vật (phytouptake)	21 ngày, Mỹ	[119]
Bèo tấm (*Lemna minor*)	PFHpA, PFHxS, PFOA, and PFOS: > 95%	200 ng/L	Hấp thu thực vật	14 ngày, Mỹ	[166]
Rong lá liễu (*Potamogeton crispus L.*), tảo (*Ulothrix*), Rong đuôi chó (*Ceratophyllum demersum L.*), Rong mái chèo (*Vallisneria natans (Lour.) Hara*), cói bạc thôn (*Juncellus serotinus*), cỏ nến (*Typha angustifolia L.*), lau sậy (*Phragmites australis*),	Tổng PFAS: 7% <u>D-WWTP1:</u> PFBA: 69%, PFBS: 59% <u>D-WWTP2:</u> 0% với các PFAS trong nghiên cứu <u>F-WWTP:</u> ∑PFAAs: 55%, PFBA:45%, PFOA: 58% PFBS:65%, PFOS: 93%	Thay đổi	Hấp thu thực vật	Trung Quốc	[148]

Loại thực vật	Hiệu quả loại bỏ	Nồng độ ban đầu	Cơ chế hấp thu	Thời gian thí nghiệm/ Quốc gia	Tài liệu tham khảo
niễng (*Zizania latifolia*), sen (*Nelumbo nucifera Gaertn.*), cói (*Scirpus validus Vahl*)					
Lau sậy (*Phragmites australis*)	PFOS~100%	530 ng/L	Hấp thu thực vật	28 ngày, Bồ Đào Nha	[66]
Hygrophila pogonocalyx Hayata, rau muống nước (*Ipomoea aquatic Forssk*), *Ludwigia (x) taiwanensis* và cỏ năng (*Eleocharis dulcis*)	PFOA and PFOS: 90–95%	5 mg/L	Hấp thu vào đất và thực vật	15 ngày, Đài Loan	[43]
Cỏ nến (*Typha angustifolia*), cỏ hương bài (*Chrysopogon zizanioides*) và cói giấy (*Cyperus papyrus*)	PFOS: 42%	1,54 ng/L	Hấp thu vào thực vật	365 ngày, Singapore	[42]
Cỏ nến (*Typha angustifolia*), cỏ hương bài (*Chrysopogon zizanioides*) và cói giấy (*Cyperus papyrus*)	Tổng PFAS: 61%, Từng hợp chất PFAS: 50 – 96%,	1269 đến 7661 ng/L	Hấp thu vào thực vật	Vài năm, Singapore	[161]
Cỏ nến (*Typha angustifolia*)	PFOS: 40,7 – 99,6%	4300 µg/L	Hấp thu vào đất và thực vật	Trung Quốc	[163]

1.5. Tổng quan về tình hình sản xuất giấy và lựa chọn khu vực nghiên cứu

Trong các chuỗi nghiên cứu trước đây mà nhóm nghiên cứu của nghiên cứu sinh đã thực hiện, nhiều khu vực tiềm năng về ô nhiễm PFC đã được khảo sát, bao gồm các khu đô thị với mật độ dân cư cao và hoạt động tiêu dùng lớn, cũng như các khu công nghiệp nơi có sự phát thải trực tiếp từ các quy trình sản xuất chứa các nguyên liệu liên quan đến PFC. Trong đó, khu vực sản xuất giấy là một nguồn tiềm ẩn nguy cơ phát thải PFC. Điều này còn xuất phát từ thực tế rằng các hợp chất PFC thường được bổ sung trong quy trình sản xuất giấy nhằm tăng cường tính năng chống thấm dầu, nước và chống bám bẩn, đặc biệt phổ biến trong các loại giấy gói thực phẩm, giấy chống dầu và các sản phẩm đóng gói tiêu dùng. Theo kết quả đánh giá, kiểm kê sơ bộ PFOS tại Việt Nam trong Kế hoạch quốc gia thực hiện Công ước Stockholm về chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (UNEP-POPS-NIP-VietNam-COP4) cho thấy giấy và bìa giấy là một trong bốn nhóm ngành tiềm năng phát thải PFOS với ước tính lượng PFOS trong nguyên liệu, sản phẩm từ 0,2 – 4,8 tấn/năm trong giai đoạn 1998 – 2013. Bên cạnh đó, khu vực sản xuất giấy cũng được xem là khu vực có khả năng ô nhiễm PFOS theo dự thảo hướng dẫn kỹ thuật về kiểm kê nhóm chất PFOS trong nguyên liệu, nhiên liệu, vật liệu, sản phẩm, hàng hóa, thiết bị tại Việt Nam năm 2023 [12].

Ngành sản xuất giấy đóng vai trò quan trọng trong phát triển kinh tế và bền vững tại Việt Nam. Đây là ngành sản xuất có đóng góp đáng kể vào GDP, cho thấy tiềm năng phát triển mạnh mẽ với sự tăng trưởng ổn định trong suốt thập kỷ qua. Mặc dù không phải là ngành công nghiệp trọng yếu, nắm giữ vai trò then chốt trong nền kinh tế nhưng các sản phẩm chính của ngành giấy như giấy bao bì, giấy in, giấy viết và giấy tissue lại là những sản phẩm thiết yếu trong đời sống xã hội. Trong những năm gần đây, ngành công nghiệp giấy Việt Nam đã ghi nhận sự tăng trưởng mạnh mẽ. Theo số liệu từ Hiệp hội Giấy và Bột Giấy Việt Nam, trong giai đoạn 2019-2023, sản lượng sản xuất của ngành này đạt mức tăng trưởng bình quân hàng năm là 13,3%. Đặc biệt, năm 2023, tổng sản phẩm giấy sản xuất trong nước đã gần chạm mốc 7 triệu tấn, đưa Việt Nam đứng thứ hai trong khu vực Đông Nam Á, chỉ sau Indonesia. Trong

số này, giấy bao bì chiếm hơn 6 triệu tấn, tương đương 86% tổng sản lượng, vị trí dẫn đầu Đông Nam Á. Xu hướng sử dụng giấy thay thế cho nhựa dùng một lần, cùng với sự phát triển nhanh chóng của thương mại điện tử và xuất khẩu hàng hóa, đã tạo ra động lực mạnh mẽ cho nhu cầu giấy bao bì. Dự báo, xu hướng này sẽ tiếp tục thúc đẩy sự phát triển bền vững của ngành giấy Việt Nam trong những năm tới [2]. Điều này cho thấy quy mô sản xuất tăng lên đồng nghĩa với việc lượng chất thải thải ra cũng sẽ tăng lên đáng kể và việc kiểm soát ô nhiễm từ hoạt động sản xuất giấy là rất cần thiết.

Làng nghề giấy Phong Khê, Bắc Ninh là khu vực tái chế giấy lớn nhất tại miền Bắc, đóng góp đáng kể vào sự phát triển ngành giấy của khu vực. Làng nghề tái chế giấy Phong Khê có diện tích 12,7 ha và hơn 300 cơ sở sản xuất, chủ yếu sản xuất các loại sản phẩm giấy, bao gồm giấy vệ sinh, giấy dó, giấy viết, bìa carton và giấy vàng mã. Hàng năm, khoảng 250.000 tấn giấy được sản xuất tại làng nghề tái chế giấy Phong Khê với lưu lượng nước thải ước tính là 130.000 m^3/năm. Trong khu vực này, cụm công nghiệp Phong Khê 1 và Phong Khê 2 có gần 150 cơ sở sản xuất với công suất 100 tấn giấy/ngày [13]. Với nhiều nhà máy sản xuất lớn, làng nghề tái chế giấy Phong Khê không chỉ cung cấp đa dạng các sản phẩm giấy mà còn đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng của thị trường nội địa. Có thể nói hoạt động sản xuất tại các làng nghề truyền thống từ lâu đã đóng vai trò không nhỏ trong việc phát triển kinh tế và gìn giữ nét văn hóa truyền thống. Những làng nghề này không chỉ duy trì và phát huy nghề thủ công truyền thống mà còn góp phần giải quyết vấn đề việc làm và cải thiện thu nhập cho người dân địa phương. Tuy nhiên, sự phát triển nhanh chóng và mở rộng quy mô sản xuất tại một số làng nghề trong thời gian gần đây đã dẫn đến những vấn đề nghiêm trọng về ô nhiễm môi trường, trong đó làng nghề tái chế giấy Phong Khê là một ví dụ điển hình. Mặc dù ở đây có nhà máy xử lý nước thải tập trung nhưng nhiều cơ sở sản xuất để tiết kiệm chi phí vẫn cố ý xả thải trực tiếp ra môi trường khiến khu vực xung quanh, trong đó có sông Ngũ Huyện Khê ô nhiễm nghiêm trọng. Nghiên cứu của Bùi Thị Thư và Nguyễn Văn Huy năm 2019 cho thấy một số chỉ tiêu như BOD_5, COD, NH_4^+, NO_2^-, PO_4^{3-} trong nước mặt sông Ngũ Huyện Khê vượt giới hạn

cho phép theo Quy chuẩn kĩ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08:2015-MT/BTNMT [10]. Đáng chú ý, như đã đề cập phía trên, các hợp chất PFC thường được sử dụng phổ biến để cải thiện tính chống nước và chống dầu cho các sản phẩm giấy. Các hợp chất này có thể bị thải ra trong quá trình sản xuất và tái chế giấy, tiếp tục xâm nhập vào môi trường nước, trầm tích và tích lũy trong các sinh vật. Con người – một mắt xích trong chuỗi thức ăn có thể bị phơi nhiễm các hợp chất này khi tiêu thụ nước và cá, tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe. Vì vậy, việc quản lý và kiểm soát ô nhiễm môi trường trở thành nhiệm vụ cấp thiết để đảm bảo sự phát triển bền vững của ngành sản xuất giấy, đặc biệt tại các khu vực làng nghề như Phong Khê.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là các hợp chất PFC trong các mẫu môi trường bao gồm: mẫu nước mặt, trầm tích, nước ngầm, cá và bèo tây. Nghiên cứu được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ Kiểm định môi trường và An toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

2.2.1. Hóa chất

❖ **Các hóa chất đều được sử dụng trong quy trình phân tích các hợp chất PFC trong nước, trầm tích, cá và bèo tây (*Eichhornia crassipes*) bao gồm:**

(1) Chất chuẩn gốc: Hỗn hợp chuẩn PFCA (13 hợp chất bao gồm từ C4-C14, C16 và C18) và PFSA (4 hợp chất bao gồm: C4, C6, C8 và C10) có nồng độ 2 µg/mL được mua từ Wellington Laboratories (Canada).

(2) Hỗn hợp chất đồng hành (SR) (^{13}C) PFCA (7 hợp chất bao gồm C4, C6, C8, C9, C10, C11 và C12) và (^{18}O, ^{13}C) PFSA (2 hợp chất bao gồm C6 và C8) có nồng độ 2 µg/mL được mua từ Wellington Laboratories (Canada).

(3) Acetic acid (CH_3COOH), 99,9%, Sigma-Aldrich (Mỹ)

(4) Ammonia, 25%, Sigma-Aldrich (Mỹ)

(5) Ammonium acetate (CH_3COONH_4), 97%, Sigma-Aldrich (Mỹ)

(6) Methanol (CH_3OH), Sigma-Aldrich (Mỹ)

(7) Oasis WAX cartridge (225 mg, 60 µm), Waters (Mỹ)

(8) Nước deion

(9) Màng lọc thủy tinh 0,45 µm, Whatman (Mỹ)

(10) Đầu lọc nylon syringe filter, 0,2 µm, Verticlean (Thái Lan)

❖ **Các hóa chất được sử dụng riêng trong quy trình phân tích bèo tây (*Eichhornia crassipes*) bao gồm:**

(11) Dung dịch Hoagland, Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

(12) Tetrabutylammonium hydrogensulfate (TBAHS, $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(HSO_4)$ ≥ 97 %), Sigma-Aldrich (Mỹ)

(13) Sodium carbonate (Na_2CO_3 ≥ 99 %), Sigma-Aldrich (Mỹ)

(14) Tert-butyl methyl ether (MTBE, ≥ 99 %), Sigma-Aldrich (Mỹ)

2.2.2. Dụng cụ và thiết bị

❖ **Dụng cụ**

(1) Bộ lọc hút chân không Buchi (Thụy Sỹ)

(2) Bộ chiết pha rắn SPE, Supelco (Hoa Kỳ)

(3) Ống polypropylene (PP, 50 mL)

(4) Ống đong, cốc thủy tinh, ống nghiệm chia vạch PP

(5) Lọ thủy tinh 1,5 mL, septum không chứa fluoropolymer.

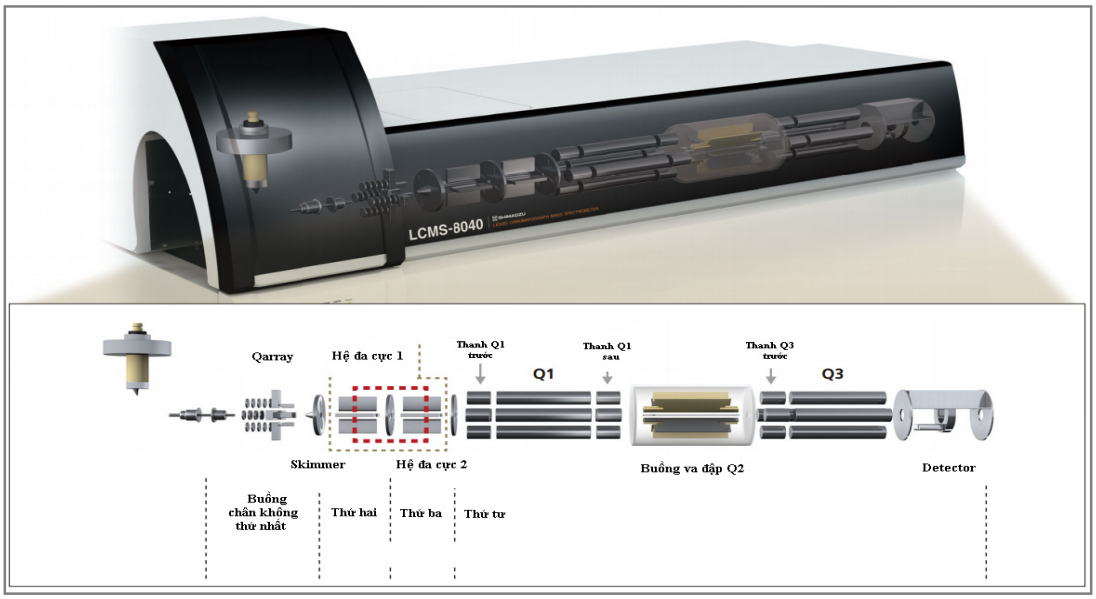
(6) Ống đong 100 mL, 250 mL, 500 mL

❖ **Thiết bị**

Đối với việc phân tích các hợp chất PFC trong môi trường, có ba phương pháp phân tích chính được sử dụng hiện nay bao gồm sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS/MS), sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS) và điện di mao quản (Capillary Electrophoresis – CE). Trong đó, LC-MS/MS được xem là phương pháp tiêu chuẩn với độ nhạy và độ chính xác vượt trội, cho phép định lượng nhiều hợp chất PFC ở lượng vết trong các nền mẫu phức tạp như nước mặt, nước ngầm, đất, trầm tích và sinh học. Ngược lại, GC-MS chỉ phù hợp với một số dẫn xuất PFC do đặc tính khó bay hơi của các hợp chất này; quá trình phân tích đòi hỏi bước dẫn xuất hóa học phức tạp, làm tăng nguy cơ sai số và giảm hiệu quả phân tích. Ngoài ra, CE là phương pháp được sử dụng để phân tích các PFC mạch ngắn hoặc có tính acid yếu, tuy nhiên độ

nhạy của CE thường thấp hơn đáng kể so với LC-MS/MS khiến phương pháp này chủ yếu được sử dụng trong các nghiên cứu sàng lọc ban đầu hoặc khi nồng độ PFC trong mẫu tương đối cao. Tóm lại, LC-MS/MS vẫn là lựa chọn ưu tiên hàng đầu trong phân tích PFC nhờ độ tin cậy cao, khả năng định tính và định lượng đa dạng hợp chất và tính ứng dụng rộng rãi trong các loại mẫu môi trường.

Trong nghiên cứu này, (1) Hệ thiết bị sắc ký lỏng ghép nối khối phổ LC-MS/MS 8040, Shimadzu (Nhật Bản) được sử dụng để xác định nồng độ các PFC trong các mẫu phân tích (Hình 2.1). Cột tách: Shim-pack FC-ODS (đường kính cột: 2,0 mm; chiều dài cột: 150 mm, kích thước hạt: 3µm, vật liệu hấp thụ: C18). Tiền cột: Develosil Packed C30-UG-5 (đường kính cột: 4,0 mm, chiều dài cột: 35 mm). Pha động A: 2 mmol/L dung dịch ammonium acetate/methanol tỉ lệ thể tích 9:1, pha động B: methanol. Chương trình dung môi: 30% B (0 - 2,01 phút), 95% B (2,01 - 18 phút), 95% B (18 - 22 phút), 30% B (22 - 22,1 phút). Tốc độ dòng: 0,2 mL/phút, thể tích bơm mẫu: 5 µL, nhiệt độ cột: 40°C, tốc độ khí khô: 10 L/phút. Các thông số MRM của chất phân tích được trình bày trong bảng P1 phần Phụ lục.



Hình 2.1. Sơ đồ cấu tạo phần khối phổ của thiết bị LC-MS/MS 8040, Shimadzu

Mô tả hoạt động của hệ thiết bị: Đầu tiên, mẫu được đưa vào bộ phận sắc ký lỏng, được phun và ion hóa dưới áp suất khí quyển bằng đầu dò ion hóa (ví dụ ion hóa phun điện tử (ESI), ion hóa hóa học (APCI)). Mẫu sau khi được ion hóa được đưa qua thanh nhận diện ion, sau đó được định hướng vuông góc để phun vào buồng chân không thứ nhất, nơi mẫu hội tụ vào đỉnh thanh skimmer bởi bộ phận Qarray nhằm sắp xếp các lớp ion tần số cao. Các hệ đa cực sẽ cho các ion tần số cao đi qua rồi được sắp xếp trong buồng chân không thứ hai và thứ ba. Sau đó, các ion được tách ra theo tỉ lệ số khối/điện tích (m/z) bởi bộ lọc tứ cực với các thanh tứ cực và buồng va chạm rồi được phát hiện bởi detector. Các tín hiệu ion được khuếch đại bởi bộ khuếch đại, sau đó được xử lý bằng phần mềm xử lý dữ liệu Labsolution.

Ngoài hệ thiết bị sắc ký lỏng ghép nối khối phổ LC-MS/MS 8040, Shimadzy (Nhật Bản), nghiên cứu còn sử dụng:

(2) Cân phân tích 2 số và 4 số, Shimadzu (Nhật Bản)

(3) Máy lọc nước siêu sạch, Milli-Q® Reference A+ và Elix® Advantage 3, Merck-Millipore (Pháp)

(4) Máy siêu âm Elma D-78224 Singen/HTW (Đức)

(5) Máy lắc Vortex Mixer KMC 1300 V (Hàn Quốc)

(6) Máy li tâm Rotina 35R, Hetteic Zentrifugen (Đức)

(7) Máy cô quay chân không Buchi (Thụy Sỹ)

2.3. Phạm vi nghiên cứu

Khu vực làng nghề Phong Khê bao gồm các làng Dương Ổ, Ngô Khê và Châm Khê, trong đó hoạt động sản xuất giấy tập trung chủ yếu ở làng Dương Ổ và một số cơ sở tái chế ven sông Ngũ Huyện Khê. Nhà máy xử lý nước thải làng nghề Phong Khê đã được xây dựng và vận hành từ năm 2017, hiện đang thu gom nước thải từ các cơ sở sản xuất giấy tại Cụm Công nghiệp Phong Khê 1 và Phong Khê 2. Tuy nhiên, tại làng nghề Phong Khê vẫn xảy ra tình trạng các cơ sở sản xuất giấy xả nước thải ra môi trường mà không đưa về nhà máy xử lý nước thải tập trung. Việc này giúp doanh

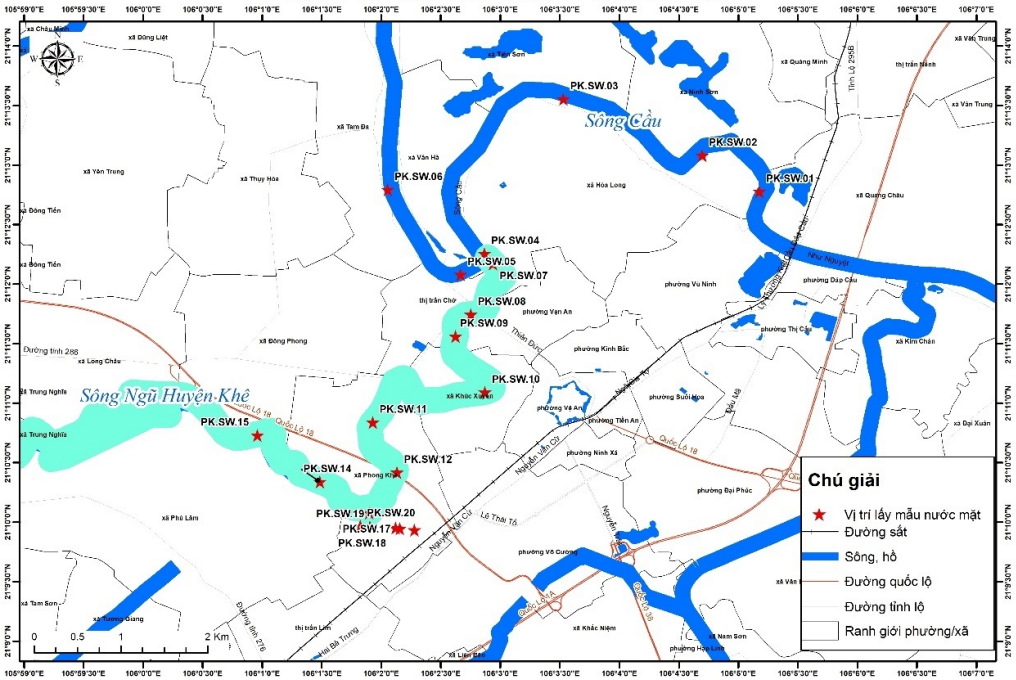
nghiệp giảm chi phí xử lý nước thải nhưng gây ra hậu quả ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, đặc biệt là sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu. Đặc biệt như đã đề cập trong phần tổng quan, các hợp chất PFC được thêm vào trong nguyên liệu sản xuất giấy nhằm mục đích chống thấm dầu và chống thấm nước, vì vậy chúng cũng có thể xâm nhập vào nguồn nước mặt, trầm tích nếu như nước thải không được xử lý triệt để. Vào thời điểm lấy mẫu, khu vực làng nghề Phong Khê vẫn hoạt động bình thường. Qua quan sát, nước kênh mương thải và nước sông Ngũ Huyện Khê đen sẫm và bốc mùi hôi thối. Trên đây là những thông tin về môi trường xung quanh khu vực nghiên cứu tại thời điểm lấy mẫu. Vào thời điểm hiện tại năm 2025, môi trường tại khu vực Phong Khê đã có những chuyển biến tích cực do chính quyền địa phương đã vào cuộc quyết liệt xử lý ô nhiễm và nhiều cơ sở sản xuất đã xin dừng hoạt động. Trong phạm vi luận án, những số liệu và bình luận được đưa ra dựa trên thông tin hiện trạng của khu vực nghiên cứu vào thời điểm thu thập mẫu.

Theo số liệu của Đài Khí tượng thuỷ văn Bắc Bộ, mạng lưới sông ngòi thuộc tỉnh Bắc Ninh khá dày đặc, mật độ khá cao (1,0 - 1,2 km/km^2) với ba hệ thống sông lớn chảy qua gồm sông Đuống, sông Cầu và Thái Bình. Ngoài ra, còn có hệ thống gồm nhiều sông ngòi nội tỉnh khác, trong đó có sông Ngũ Huyện Khê. Trên thực tế, các sông đã trở thành nơi chứa nước thải khi tỉ lệ nước thải được xử lý chỉ chiếm 10 - 12%, còn lại là thải trực tiếp ra sông, hồ mà chưa qua xử lý (theo báo cáo của Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh) [6]. Tại khu vực Phong Khê, mặc dù đã có hệ thống xử lý nước thải tập trung nhưng nhiều cơ sở sản xuất vẫn cố ý xả thải trực tiếp ra mương thoát nước, các mương này dẫn nước thải thẳng ra sông Ngũ Huyện Khê – nơi tiếp nhận chính nguồn thải của khu vực. Sông Ngũ Huyện Khê là một chi lưu của sông Đuống, chảy qua địa phận tỉnh Bắc Ninh và cuối cùng đổ vào sông Cầu, góp phần ảnh hưởng đến chất lượng nước của hệ thống sông. Về điều kiện khí tượng thủy văn, tỉnh Bắc Ninh có khí hậu cận nhiệt đới ẩm, đặc trưng của khu vực Bắc Bộ với hai mùa rõ rệt: mùa mưa (từ tháng 5 đến tháng 10) và mùa khô (từ tháng 11 đến tháng 4). Sự phân hóa theo mùa làm lưu lượng nước sông biến động đáng kể. Cụ thể, lưu lượng trung bình tháng 4/2020 tại sông Ngũ Huyện Khê chỉ đạt 0,51 m^3/s, trong khi

tháng 9/2020 tăng lên tới 8,67 m³/s. Đối với sông Cầu, lưu lượng tương ứng trong cùng thời điểm lần lượt là 115,4 m³/s và 210,2 m³/s [1]. Sự chênh lệch lớn này cho thấy nồng độ các chất ô nhiễm có thể biến động giữa hai mùa do ảnh hưởng của lượng mưa và khả năng pha loãng dòng chảy. Do đó, để đánh giá tổng thể hiện trạng ô nhiễm các hợp chất PFC tại khu vực Phong Khê, các mẫu được thu thập tại các vị trí đại diện trên mương thải, sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu trong cả hai mùa mưa và khô. Các loại mẫu thu thập bao gồm nước mặt, trầm tích, nước ngầm và mẫu cá, phản ánh đầy đủ các thành phần môi trường chịu tác động từ hoạt động tái chế giấy tại khu vực này.

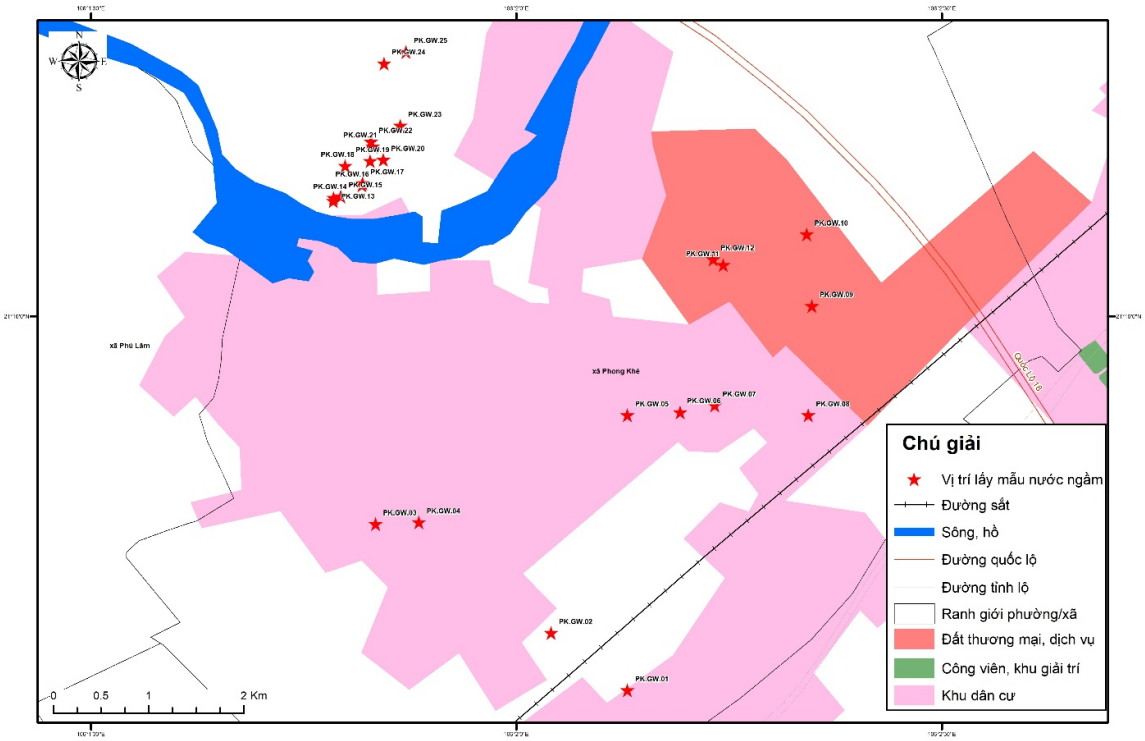
❖ **Nước mặt và trầm tích**

Các mẫu nước mặt và trầm tích được lấy dọc các con sông cách đều khoảng một km xuôi theo dòng chảy và chú trọng các điểm giao cắt giữa các thủy vực hoặc nơi có mương dẫn thải. Mẫu nước mặt được thu thập ở độ sâu 20 – 30 cm và mẫu trầm tích mặt được thu thập ở độ sâu 0 – 5 cm. Vào thời điểm thu thập mẫu, làng nghề tái chế giấy Phong Khê vẫn diễn ra hoạt động sản xuất.



Hình 2.2. Bản đồ lấy mẫu nước mặt và trầm tích

Hai mươi mẫu nước mặt (Hình 2.2) được thu thập mỗi mùa vào mùa khô (tháng 4) và mùa mưa (tháng 9) năm 2020 bao gồm sáu mẫu tại sông Cầu từ PK.SW.01 đến PK.SW.06, chín mẫu tại sông Ngũ Huyện Khê từ PK.SW.07 đến PK.SW.15 và năm mẫu tại các kênh, mương tại khu vực Phong Khê từ PK.SW.16 đến PK.SW.20. Mẫu nước mặt được thu thập theo TCVN 6663-6:2018 (ISO 5667-6:2014) - Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối [7]. Mẫu được lấy bằng gầu và chuyển vào chai polyethylene terephthalate (PET) 1,5 L đã được làm sạch và tráng bằng methanol, bảo quản trong thùng lạnh chứa đá khô và vận chuyển về phòng thí nghiệm.



Hình 2.3. Bản đồ lấy mẫu nước ngầm

Hai mươi mẫu trầm tích được lấy cùng vị trí với các điểm lấy mẫu nước mặt theo kí hiệu mẫu từ PK.S.01 đến PK.S.20. Mẫu trầm tích mặt được thu thập theo TCVN 6663-15:2004 (ISO 5667-15:1999) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu bùn và trầm tích [9]. Mẫu được lấy bằng gầu và bọc trong

giấy nhôm, bảo quản trong thùng lạnh chứa đá khô và vận chuyển về phòng thí nghiệm.

❖ **Nước ngầm**

Các mẫu nước ngầm được thu trong mùa khô và mùa mưa từ các giếng hộ gia đình xung quanh cụm công nghiệp Phong Khê năm 2022 (các vị trí lấy mẫu được thể hiện trong Hình 2.3) theo TCVN 6663-11:2011 (ISO 5667-11:2009): Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 11: Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm [8]. Số lượng mẫu nước ngầm vào mùa khô và mùa mưa khác nhau phụ thuộc lượng nước ngầm của giếng tại thời điểm lấy mẫu và sự đồng ý của các hộ gia đình. Mười tám mẫu nước ngầm được lấy vào mùa khô (tháng 4), bao gồm PK.GW.01; 02; 05; 07-12; 14; 15; 17; 19; 22-25 và hai mươi hai mẫu được thu vào mùa mưa (tháng 9), bao gồm PK.GW.01-07; 09-13; 16; 17; 23; 25.

Các điểm lấy mẫu PK.GW.01 - PK.GW.12 được lấy ở khu vực phía Nam sông Ngũ Huyện Khê, nơi tập trung hầu hết các cơ sở sản xuất. Các điểm PK.GW.13 - PK.GW.25 được thu thập từ phía Bắc sông Ngũ Huyện Khê, nơi tập trung chủ yếu các hộ gia đình và ít có cơ sở sản xuất giấy. Mẫu nước ngầm được lấy từ các giếng có độ sâu từ 30 đến 70 mét sử dụng bơm hút và chuyển vào chai PET 1,5 L đã được làm sạch và tráng bằng methanol, bảo quản trong tủ lạnh và vận chuyển về phòng thí nghiệm.

❖ **Cá nước ngọt**

Trong nghiên cứu này, 47 mẫu cá nước ngọt khu vực làng nghề Phong Khê được thu bằng lưới tại các ao trong làng và các sông gồm 7 loài: cá trôi (*Cirrhinus molitorella*, n = 5), cá trê (*Clarias batrachus*, n = 3), cá chép (*Cyprinus carpio*, n = 11), cá diếc (*Carassius carassius*, n = 4), cá thiểu (*Culter alburnus*, n = 4), cá quả (*Channa maculata*, n = 6) và cá rô phi (*Oreochromis niloticus*, n = 14). Hình ảnh một số mẫu cá được trình bày trong Hình 2.4. Trong số các loài cá này, cá trê, cá quả và cá thiểu chủ yếu ăn thịt, các loại còn lại đều là loài ăn tạp. Ngoài ra, cá trê và cá chép

ăn tầng đáy; cá trôi và cá diếc ăn tầng đáy – giữa; cá rô phi, cá quả và cá thiểu ăn tầng mặt – giữa.

Hình 2.4. Một số hình ảnh mẫu cá: (a) cá diếc, (b) cá chép, (c) cá thiểu, (d) cá rô phi, (e) cá trôi và (f) cá quả

Số lượng và thời gian thu mẫu môi trường và mẫu cá được trình bày trong Bảng 2.1 dưới đây:

Bảng 2.1. Thông tin thu thập mẫu trong nghiên cứu

STT	Loại mẫu	Số lượng mẫu		Vị trí lấy mẫu mỗi mùa	Thời gian thu mẫu
		Mùa khô	Mùa mưa		
1	Nước mặt	20	20	- Sông Cầu: 6 mẫu: PK.SW.01 - PK.SW.06 - Sông Ngũ Huyện Khê: 9 mẫu từ PK.SW.07 đến PK.SW.15 - Các kênh, mương thải: 5 mẫu từ PK.SW.16 đến PK.SW.20	Tháng 4 và tháng 9 năm 2020
2	Trầm tích	20	5	- Các vị trí lấy mẫu trầm tích trùng với nước mặt. - Mùa khô chỉ lấy được tại các vị trí mương thải	Tháng 4 và tháng 9 năm 2020

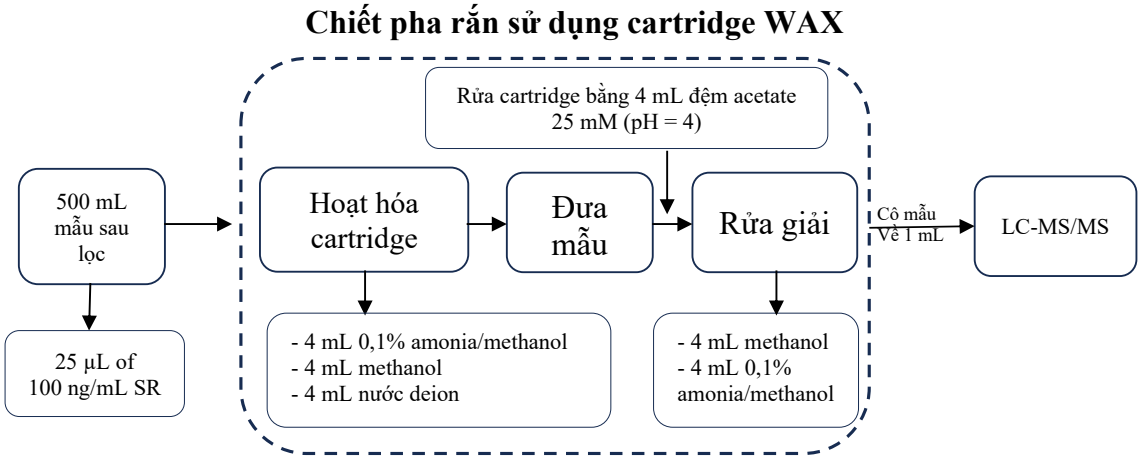
3	Nước ngầm	18	22	- Phía Nam sông Ngũ Huyện Khê (tập trung các cơ sở sản xuất): PK.GW.01 - PK.GW.12 - Phía Bắc sông sông Ngũ Huyện Khê (tập trung khu dân cư): PK.GW.13 - PK.GW.25	Tháng 4 và tháng 9 năm 2022
4	Cá	47		- Ao Ngô Khê: 8 mẫu (cá nuôi) - Sông Cầu: 32 mẫu (cá tự nhiên) - Sông Ngũ Huyện Khê: 7 mẫu (cá tự nhiên)	Tháng 4 năm 2020

2.4. Thiết kế thí nghiệm, thu thập và xử lý mẫu

2.4.1. Thu thập và xử lý mẫu nước mặt và nước ngầm

Mẫu nước mặt được thu bằng gầu và mẫu nước ngầm được thu bằng bơm hút vào chai PET với thể tích từ 500 mL – 1 L đã được rửa sạch với xà phòng, tráng nước deion và methanol. Mẫu lấy ngoài hiện trường được đựng trong hộp chứa đá muối và vận chuyển về phòng thí nghiệm được bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C và tiến hành xử lý mẫu trong 2 tuần.

Quy trình phân tích mẫu nước được tiến hành theo ISO 21675:2019 [137] với một số cải tiến của phòng thí nghiệm gồm các bước chính như Hình 2.5:



Hình 2.5: Quy trình phân tích các hợp chất PFC trong mẫu nước

Bước 1: Mẫu nước được lọc qua màng lọc thủy tinh 0,45 µm, sau đó thêm 25 µL dung dịch chất đồng hành có nồng độ 100 ng/mL vào 500 mL mẫu nước đã lọc.

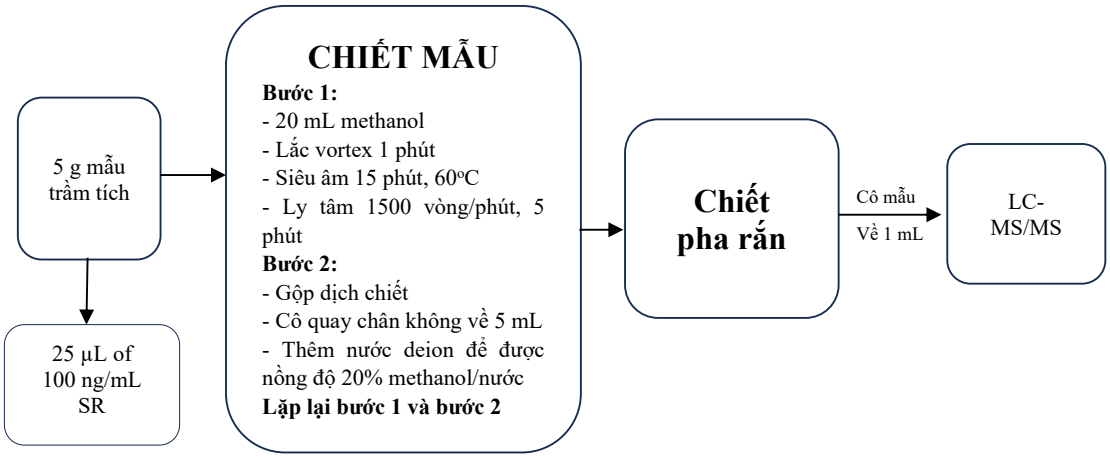
Bước 2: Hoạt hóa cartridge WAX lần lượt với 4 mL dung dịch ammonia 0,1% trong methanol theo khối lượng (0,1% ammonia/methanol), 4 mL methanol và 4 mL nước deion. Sau đó, 500 mL mẫu nước được đưa qua cartridge với tốc độ 1 giọt/giây. Tiếp theo, rửa cartridge bằng 4 mL đệm acetate 0,025 M. Các chất phân tích được rửa giải bằng 4 mL methanol và 4 mL dung dịch ammonia/methanol 0,1%.

Bước 3: Cô dịch rửa giải về thể tích 1 mL bằng khí nitơ và lọc qua đầu lọc nylon 0,2 µm trước khi phân tích trên thiết bị LC-MS/MS.

2.4.2. Thu thập và xử lý mẫu trầm tích

Mẫu trầm tích được thu bằng gầu và được bọc bằng giấy nhôm để trong hộp đá muối và vận chuyển về phòng thí nghiệm (PTN). Mẫu sau đó được xác định độ ẩm để tính toán nồng độ các hợp chất PFC theo khối lượng khô tuyệt đối. Tiếp theo, mẫu được phơi khô ở nhiệt độ phòng, nghiền mịn và rây qua kích thước lỗ 0,5 mm. Sau đó được bọc bằng giấy nhôm và bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C.

Quy trình phân tích mẫu trầm tích được tham khảo theo Higgins và cộng sự (2005) [73] với một số cải tiến của PTN gồm các bước chính như Hình 2.6:



Hình 2.6: Quy trình phân tích các hợp chất PFC trong mẫu trầm tích

Bước 1: Cân 5 g mẫu trầm tích vào ống nghiệm ly tâm polypropylene (PP) 50 mL. Sau đó, thêm 25 µL dung dịch chất đồng hành có nồng độ 100 ng/mL vào ống nghiệm chứa mẫu.

Bước 2: Cho 20 mL methanol, lắc đều bằng máy lắc vortex trong 1 phút, siêu âm 15 phút ở 60°C và ly tâm với tốc độ 1500 vòng/phút trong 5 phút. Tiếp theo, hút phần dung dịch phía trên sang ống nghiệm PP khác. Lặp lại quá trình chiết 3 lần.

Bước 3: Dịch chiết được gộp lại, cô đặc bằng thiết bị cô cất quay chân không về 5 mL, sau đó thêm nước deion để được nồng độ 20% methanol trong nước.

Bước 4: Hoạt hóa cartridge WAX lần lượt với 4 mL dung dịch 0,1% ammonia/methanol, 4 mL methanol và 5 mL dung dịch acetic acid 1%. Sau đó, 35 mL dịch chiết mẫu trầm tích được đưa qua cartridge với tốc độ 1 giọt/giây, dùng 10 mL nước deion để tráng ống PP và loại bỏ nước qua cartridge bằng chân không trong 1 phút. Tiếp theo, rửa cartridge bằng 4 mL đệm acetate 0,025 M. Các chất phân tích được rửa giải bằng 4 mL methanol và 4 mL dung dịch 0,1% ammonia/methanol.

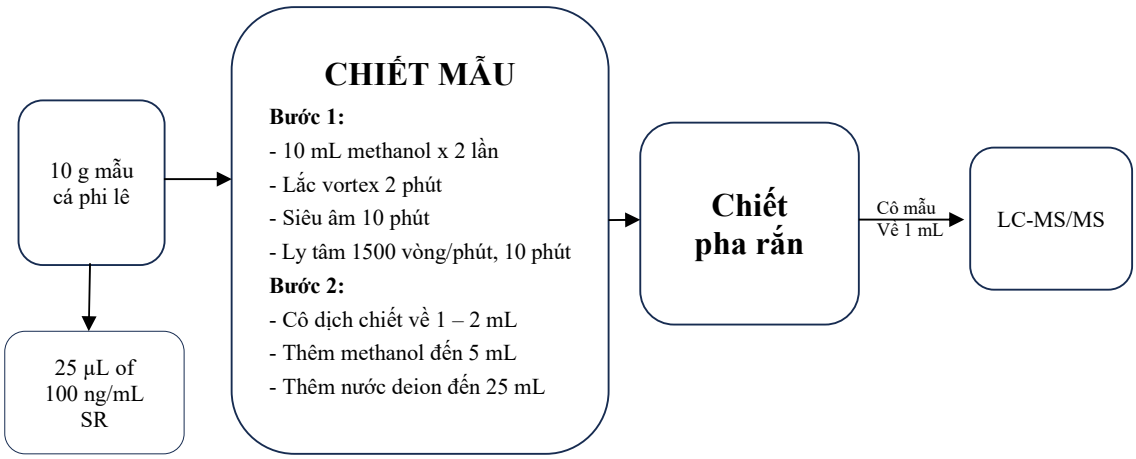
Bước 5: Cô dịch rửa giải về thể tích 1 mL bằng khí nitơ và lọc qua đầu lọc nylon 0,2 µm trước khi phân tích trên thiết bị LC-MS/MS.

2.4.3. Lấy mẫu và xử lý mẫu cá

Mẫu cá sau khi thu thập được bọc trong giấy nhôm và giữ trong đá muối và vận chuyển về PTN. Mẫu cá mang về PTN được rửa sạch và cân trước khi tách phần thịt và cắt thành các miếng nhỏ. Phi lê cá được đồng nhất và bảo quản trong chai thủy tinh ở nhiệt độ − 20°C trước khi phân tích. Hàm lượng lipid tổng số của cá được xác định bằng phương pháp đo trọng lượng sau khi chiết bằng hỗn hợp toluene/aceton.

Quy trình phân tích mẫu cá được tham khảo theo Mazzoni và cộng sự (2019) [109] với một số cải tiến của PTN gồm các bước chính như Hình 2.7:

Bước 1: Cân 10 g mỗi mẫu cá phi lê đã đồng nhất vào ống nghiệm ly tâm PP 50 mL. Sau đó, thêm 25 µL dung dịch chất đồng hành có nồng độ 100 ng/mL vào ống nghiệm chứa mẫu.



Hình 2.7: Quy trình phân tích các hợp chất PFC trong mẫu cá

Bước 2: Mẫu được chiết hai lần với methanol (mỗi lần 10 mL) bằng lắc đều bằng máy lắc vortex trong 2 phút, siêu âm 10 phút và ly tâm với tốc độ 1500 vòng/phút trong 10 phút. Phần dịch chiết methanol được gộp lại và lọc qua màng lọc thủy tinh 0,45 µm. Tiếp theo, cô dịch chiết về 1 – 2 mL bằng máy cô quay chân không và pha loãng bằng methanol đến 5 mL, sau đó thêm nước deion để được thể tích cuối cùng là 25mL.

Bước 3: Hoạt hóa cartridge WAX lần lượt với 5 mL dung dịch 0,1% ammonia/methanol, 5 mL methanol và 5 mL nước deion và 10 mL đệm acetate 0,1 M. Dịch chiết được đưa qua cartridge với tốc độ 1 giọt/giây. Tiếp theo, rửa cartridge bằng 4 mL methanol. Các chất phân tích được rửa giải bằng 4 mL dung dịch ammonia/methanol 0,1%.

Bước 4: Cô dịch rửa giải về thể tích 1 mL bằng khí nitơ và lọc qua đầu lọc nylon 0,2 µm trước khi phân tích trên thiết bị LC-MS/MS.

2.4.4. Thiết kế thí nghiệm loại bỏ các hợp chất PFC, thu thập và xử lý mẫu bèo tây (Eichhornia crassipes)

Trong nghiên cứu này, tám hợp chất PFC (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFBS, PFHxS và PFOS) ở nồng độ 10 µg/L được được chọn để đánh giá khả năng hấp thu và chuyển vị trí của PFC từ môi trường nước vào cây bèo tây. Thí

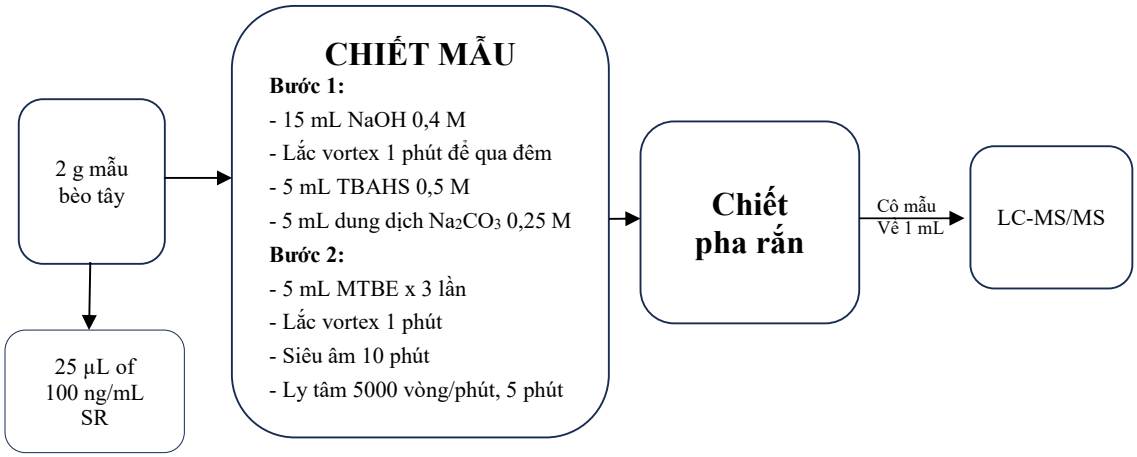
nghiệm thử nghiệm ở một nồng độ để đánh giá hiệu quả bước đầu của bèo tây trong việc loại bỏ các hợp chất PFC. Nồng độ 10 µg/L được lựa chọn thấp hơn nhiều so với nồng độ trong các nghiên cứu sử dụng thực vật để xử lý PFC đã công bố trước đây, đặc biệt là nghiên cứu của Pi và cộng sự (2017b) cũng sử dụng bèo tây để xử lý PFC và đã lựa chọn nồng độ 20 µg/L [121]. Việc lựa chọn này là cơ sở để đảm bảo cây vẫn có thể sống và sinh trưởng trong quá trình làm thí nghiệm. Ngoài ra, đây là nồng độ cao hơn khoảng 500 lần so với nồng độ cao nhất phát hiện thấy trong mẫu nước mặt tại khu vực nghiên cứu nhằm mục tiêu khám phá khả năng tích lũy của loài thực vật này ở nồng độ cao. Mẫu bèo tây được lấy từ một hồ ở khu vực ngoại thành Hà Nội, nơi không phát hiện thấy PFC trong mẫu nước mặt và mẫu bèo. Các cây được chọn có hình dạng tương đối đồng đều cao từ 40 đến 45 cm, khỏe mạnh, có màu xanh đậm lá và không bị vàng lá hoặc thân.

Sau khi thu thập, bèo tây được nuôi trong dung dịch Hoagland hai tuần để thích nghi với môi trường sống mới trước khi thí nghiệm. Chín cốc mỏ polypropylen (PP) 500 mL đã được sử dụng, mỗi cốc chứa 200 mL dung dịch Hoagland nồng độ nửa, thêm 8 PFC ở mức 10 µg/L mỗi chất và một cây bèo tây. Ba sét mẫu lặp được được phân tích tại ba thời điểm, tức là tuần 1 (7 ngày), tuần 2 (14 ngày), và tuần thứ 3 (21 ngày). Cứ sau hai hoặc ba ngày, mỗi cốc được thêm dung dịch Hoagland để duy trì mực nước (200 mL). Một cốc PP khác cũng chứa 200 mL dung dịch Hoagland và PFC với nồng độ mỗi chất là 10,0 µg/L nhưng không có bèo tây, được sử dụng làm mẫu đối chứng để đánh giá sự mất mát PFC do bay hơi, phân hủy do ánh sáng hoặc bị hấp phụ bởi PP. Các kết quả phân tích cho thấy, trong suốt ba tuần thí nghiệm, nồng độ PFC trong cốc đối chứng này chỉ ở mức thay đổi < 10% so với nồng độ thêm vào ban đầu, và được coi là không quan sát thấy sự mất mát PFC do môi trường xung quanh. Mẫu bèo tây được nuôi trong điều kiện ánh sáng tự nhiên với nhiệt độ môi trường xung quanh đo được dao động từ 21°C – 30°C.

Mẫu bèo tây được rửa sạch bằng nước deion, phần nước sau khi rửa được gộp chung với dung dịch nước nuôi bèo để phân tích sau. Tiếp theo, dùng khăn lau khô, tách riêng và cân từng bộ phận của mẫu cây bao gồm rễ, thân và lá. Mỗi bộ phận của

bèo tây được sử dụng để xác định độ ẩm bằng cách sấy khô ở nhiệt độ 103ºC cho đến khi khối lượng không đổi.

Quy trình phân tích mẫu bèo tây được tham khảo theo Zhang và cộng sự (2019a) [164] với một số cải tiến của PTN gồm các bước chính như Hình 2.8:



Hình 2.8: Quy trình phân tích các hợp chất PFC trong mẫu bèo tây

Bước 1: Đồng thể hóa mẫu bèo tây bằng máy xay. Cân 2 g mẫu sau khi đồng thể hóa vào ống nghiệm ly tâm PP 50 mL. Sau đó, thêm 25 µL dung dịch chất đồng hành có nồng độ 100 ng/mL vào ống nghiệm chứa mẫu.

Bước 2: Thêm vào 15 mL NaOH 0,4 M và lắc vortex trong 1 phút, mẫu sau đó được để qua đêm trong tủ lạnh để chất đồng hành phân tán đều vào mẫu. Thêm 5 mL TBAHS 0,5 M và 5 mL dung dịch Na_2CO_3 0,25 M, sau đó trộn đều. Tiếp theo, thêm 5 mL MTBE, lắc đều bằng máy lắc vortex trong 1 phút, siêu âm 10 phút và ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong 5 phút. Dung dịch chứa MTBE được chuyển sang ống nghiệm PP mới và quá trình chiết lặp lại thêm hai lần.

Bước 3: Cô cạn dịch chiết bằng khí N_2 rồi thêm 2 mL methanol và nước deion vào ống PP để được thể tích cuối cùng là 50 mL. Hoạt hóa cartridge WAX bằng 4 mL 0,1% ammonia/methanol, 4 mL methanol và 4 mL nước deion. Mẫu được đưa qua cartridge với tốc độ 1 giọt/giây. Rửa cartridge bằng 4 mL đệm acetate 0,025 M.

Các chất phân tích được rửa giải bằng 4 mL methanol, tiếp đến 4 mL 0,1% ammonia/methanol.

Bước 3: Cô cạn dung dịch rửa giải về 1 mL. Lọc dung dịch cuối cùng qua đầu lọc nylon 0,2 µm và bảo quản ở 4°C cho tới khi phân tích.

2.5. Xác định nồng độ PFC trong các mẫu môi trường

Đường chuẩn của 17 hợp chất PFC được xây dựng theo phương pháp nội chuẩn với sáu điểm chuẩn trong khoảng nồng độ từ 0,5 ng/mL đến 20 ng/mL. Nồng độ 09 chất nội chuẩn đánh dấu được giữ cố định ở 1 ng/mL. Sắc đồ của các chất chuẩn và chất đồng hành ở nồng độ 20 ng/mL được biểu diễn trong Hình 2.9. Trong nghiên cứu này, chất đồng hành vừa đóng vai trò chất đồng hành (SR) vừa đóng vai trò là chất nội chuẩn (IS). Đường chuẩn được biểu diễn theo phương trình (2.1):

$$\frac{S_a^{std}}{S_{IS}^{std}} = \mathrm{k} \times \frac{C_a^{std}}{C_{IS}^{std}} + \mathrm{m} \qquad (2.1)$$

Trong đó, S_a^{std}: diện tích peak của chất phân tích trong dung dịch chuẩn; S_{IS}^{std}: diện tích peak của chất nội chuẩn trong dung dịch chuẩn; C_a^{std}: nồng độ của chất phân tích trong dung dịch chuẩn; C_{IS}^{std}: nồng độ của chất nội chuẩn trong dung dịch chuẩn; *k*: hệ số góc của đường chuẩn (slope); *m*: hệ số chặn của đường chuẩn.

❖ **Xác định nồng độ của chất phân tích trong dịch chiết cuối**

Nồng độ của chất phân tích (ng/mL) trong dịch chiết được xác định theo công thức (2.2):

$$C_a^{ext} = \left(\frac{S_a^{ext}}{S_{IS}^{ext}} - \mathrm{m}\right) \times \frac{1}{k} \times C_{IS}^{ext} \qquad (2.2)$$

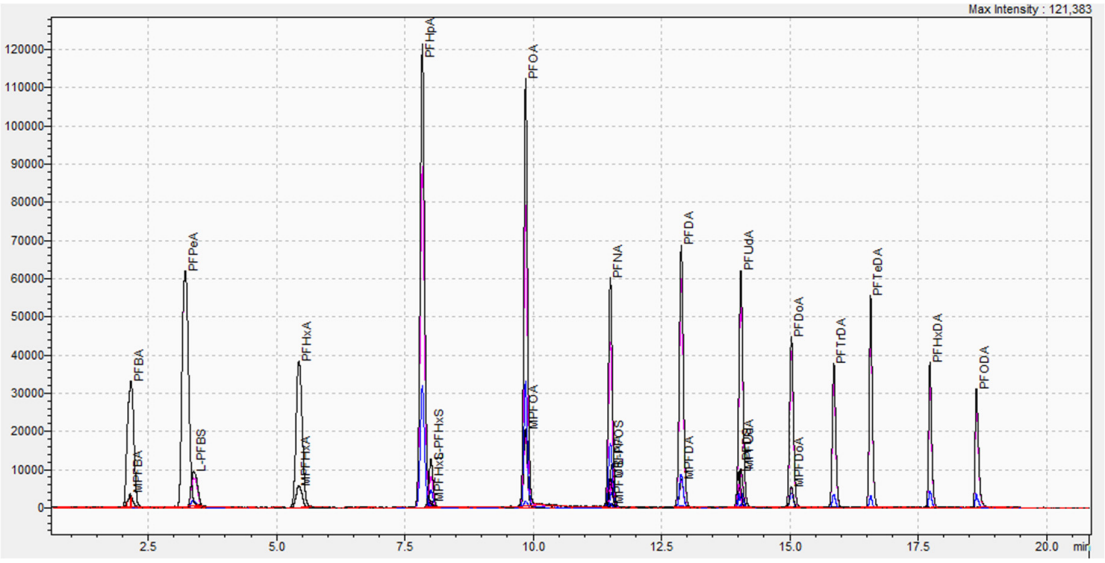
Trong đó, C_a^{ext}: nồng độ của chất phân tích trong dịch chiết cuối (ng/mL); S_a^{ext}: diện tích peak của chất phân tích trong dịch chiết cuối cùng; S_{IS}^{ext}: diện tích peak của chất nội chuẩn trong dịch chiết cuối cùng; *m*: hệ số chặn của đường chuẩn nội chuẩn; *k*: hệ số góc của đường chuẩn nội chuẩn; C_{IS}^{ext}: nồng độ của chất nội chuẩn trong dịch chiết cuối (đã biết trước) (ng/mL).

❖ **Xác định nồng độ của chất phân tích trong mẫu**

Nồng độ của chất phân tích (ng/L) trong mẫu được xác định theo công thức

$$C_a = \frac{(C_a^{ext} - C_{blank}^{ext}) \times V_{ext}}{V_s} \qquad (2.3)$$

Trong đó, C_a^{ext}: nồng độ của chất phân tích trong dịch chiết cuối (ng/mL); C_{blank}^{ext}: nồng độ của chất phân tích trong mẫu trắng (ng/mL); V_{ext}: thể tích dịch chiết cuối cùng (mL); V_s: thể tích mẫu phân tích ban đầu (L).



Hình 2.9: Sắc đồ của các chất chuẩn và chất đồng hành ở nồng độ 20 ng/mL

❖ **Kiểm soát và đảm bảo chất lượng**

Để đánh giá việc thất thoát trong quá trình xử lý mẫu, các mẫu trắng và mẫu thêm chuẩn được phân tích theo đúng quy trình sau mỗi mẻ mười mẫu. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị được xác định là nồng độ cho tỉ lệ tín hiệu và nhiễu nền (signal to noise) lần lượt bằng 3 lần và 10 lần. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) đối với các mẫu thêm chuẩn và mẫu lặp dao động trong khoảng từ 4 – 17%. Hiệu suất thu hồi của các hợp chất PFC, giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) được trình bày trong bảng P2 phần Phụ lục.

2.6. Đánh giá sự tích lũy của PFC từ môi trường nước vào trầm tích và thực vật

Trong nghiên cứu này, sự phân bố pha nước – trầm tích cũng được đánh giá dựa theo tỉ lệ hàm lượng của PFC trong trầm tích ($C_{trầm\ tích}$) và nồng độ của PFC trong nước ($C_{nước}$) nhằm làm rõ xu hướng phân bố và hấp phụ của các hợp chất này giữa pha nước và pha trầm tích (công thức 2.4):

$$K_d = \frac{C_{trầm\ tích}}{C_{nước}} \qquad (2.4)$$

Hệ số nồng độ sinh học (BCF) được định nghĩa là tỉ lệ của nồng độ các hóa chất trong sinh vật ($C_{PFAA,\ rễ}$, $C_{PFAA,\ thân}$ hoặc $C_{PFAA,\ lá}$ tính theo trọng lượng khô (dw) của cây) và nồng độ hóa chất trong môi trường nước xung quanh ($C_{PFAA,\ dung\ dịch}$). Trong nghiên cứu, $BCF_{rễ}$, $BCF_{thân}$, $BCF_{lá}$ và $BCF_{cây}$ và các hệ số chuyển vị (TF) cho rễ ($TF_{rễ}$) và lá ($TF_{lá}$) đều được tính toán dựa trên số liệu vào cuối thí nghiệm (tuần 3) theo các công thức từ (2.5) đến (2.10) [164]:

$$BCF_{lá} = \frac{C_{PFAA,\ lá}\ (ng/g)}{C_{PFAA,\ dung\ dịch}\ (\mu g/L)}\ (L/kg) \qquad (2.5)$$

$$BCF_{rễ} = \frac{C_{PFAA,\ rễ}\ (ng/g)}{C_{PFAA,\ dung\ dịch}\ (\mu g/L)}\ (L/kg) \qquad (2.6)$$

$$BCF_{thân} = \frac{C_{PFAA,\ thân}\ (ng/g)}{C_{PFAA,\ dung\ dịch}\ (\mu g/L)}\ (L/kg) \qquad (2.7)$$

$$BCF_{cây} = \frac{BCF_{rễ} \times m_{rễ} + BCF_{thân} \times m_{thân} + BCF_{lá} \times m_{lá}}{m_{rễ} + m_{thân} + m_{lá}}\ (L/kg) \qquad (2.8)$$

$$TF_{lá} = \frac{C_{PFAA,\ lá}\ (ng/g)}{C_{PFAA,\ rễ}\ (ng/g)} \qquad (2.9)$$

$$TF_{thân} = \frac{C_{PFAA,\ thân}\ (ng/g)}{C_{PFAA,\ rễ}\ (ng/g)} \qquad (2.10)$$

Trong nghiên cứu này, tỉ lệ loại bỏ PFC trong dung dịch của bèo tây được tính toán theo cân bằng khối lượng như công thức (2.10):

$$H\,\% = 100 - \left(\frac{C_{dung\ dịch} \times V_{dung\ dịch}}{C_{dung\ dịch} \times V_{dung\ dịch} + C_{rễ} \times m_{rễ} + C_{thân} \times m_{thân} + C_{lá} \times m_{lá}} \times 100\right) \quad (2.11)$$

2.7. Phương pháp đánh giá rủi ro sinh thái và rủi ro sức khỏe bởi sự phơi nhiễm các hợp chất PFC từ môi trường nước

2.7.1. Đánh giá rủi ro sinh thái từ sự ô nhiễm nước mặt

Đánh giá rủi ro sinh thái là quá trình đánh giá khả năng môi trường có thể bị ảnh hưởng do tiếp xúc với một hoặc nhiều tác nhân gây áp lực môi trường, chẳng hạn như hóa chất, việc sử dụng đất, mầm mống gây bệnh và các loài xâm lấn [56]. Nghiên cứu này thực hiện đánh giá rủi ro sinh thái từ sự ô nhiễm các hợp chất PFC gây ra cho các loại sinh vật thủy sinh.

Theo hướng dẫn của Cơ quan quản lý hóa chất châu Âu [22], chỉ số rủi ro sinh thái (RQ) được đánh giá dựa trên tỉ lệ nồng độ đo được trong môi trường (maximal Measured Environmental Concentration - MEC) và nồng độ không ảnh hưởng theo dự đoán (Predicted No-Effect Concentration - PNEC) như mô tả trong công thức (2.12). Giá trị PNEC thấp nhất đã được sử dụng để tính toán cho mỗi loài:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \qquad (2.12)$$

Ba mức độ rủi ro được đánh giá dựa theo giá trị RQ bao gồm: không gây rủi ro nếu RQ < 0,01; mức độ rủi ro thấp khi RQ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,1; mức độ rủi ro trung bình khi RQ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1 và mức độ rủi ro cao khi RQ > 1 [23]. Ngoài ra, giá trị PNEC được xác định thông qua hệ số đánh giá AF (Assessment Factor) sử dụng công thức (2.13) sau:

$$PNEC = \frac{\text{LOEC hoặc NOEC hoặc } EC_{50} \text{ hoặc } LC_{50}}{AF} \qquad (2.13)$$

Trong đó, LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) là nồng độ gây độc thấp nhất, NOEC (No Observed Effect Concentration) là nồng độ cao nhất không gây ảnh hưởng, EC_{50} (half maximal Effective Concentration) là nồng độ gây ảnh hưởng

50% sinh vật thí nghiệm, LC_{50} (median Lethal Concentration) là nồng độ gây chết 50% sinh vật thí nghiệm. Giá trị AF được xác định theo tài liệu hướng dẫn kỹ thuật của Ủy ban Châu Âu về đánh giá rủi ro, tương ứng là 1000 đối với EC50 hoặc LC50; 100 đối với LOEC và NOEC [46].

2.7.2. Đánh giá rủi ro sức khỏe từ sự ô nhiễm nước ngầm và cá

Trong số các con đường phơi nhiễm chính của con người với các hợp chất PFC (ví dụ: thực phẩm, nước uống, không khí và bụi trong nhà) thì nước uống và thực phẩm được coi là con đường chính. Trong nghiên cứu này, các mối lo ngại về sức khỏe có thể có liên quan đến PFC từ việc tiêu thụ nước ngầm và cá của người dân địa phương được tính toán sử dụng các giá trị tỉ lệ rủi ro (HR) được tính bằng tỉ lệ giữa lượng tiêu thụ trung bình mỗi ngày (ADI) và liều tham chiếu (RfD) theo công thức (2.14):

$$HR = \frac{ADI}{RfD} \qquad (2.14)$$

Giá trị HR > 1 cho thấy tiềm ẩn rủi ro sức khỏe.

Trong nghiên cứu này, liều tham chiếu không gây ung thư qua đường ăn uống (oral non-cancer Reference Doses - RfD) là 0,02 µg/kg/ngày được sử dụng cho cả PFOS và PFOA nhưng không sử dụng cho các PFC khác theo EPA [54, 55]. Do đó, giá trị RfD của PFCA được giả định bằng RfD của PFOA và tương tự đối với PFSA và PFOS. Đây là kịch bản xấu nhất để đánh giá rủi ro đối với sức khỏe con người. Các giá trị ADI được tính toán từ nồng độ chất độc và mức tiêu thụ cá trung bình theo công thức (2.15):

$$ADI = \frac{\text{nồng độ PFC}\left(\frac{ng}{g}\right) \text{ x lượng cá tiêu thụ hàng ngày } \left(\frac{g}{ngày}\right)}{\text{trọng lượng cơ thể (kg)}} \qquad (2.15)$$

Theo số liệu về cân bằng lương thực của Tổ chức lương thực và nông nghiệp Liên hợp quốc (FAO) năm 2019 [58], lượng cá nước ngọt tiêu thụ tại Việt Nam là 14,87 kg/người/năm, tương ứng 40,8 g/ngày. Theo dữ liệu công bố trên website Worlddata.info, trọng lượng cơ thể trung bình của nam giới là 63,2 kg; nữ giới là 55,7

kg (trung bình: 59,5 kg). Trên cơ sở tham khảo một số nghiên cứu khác, trọng lượng cơ thể trung bình trong nghiên cứu được chọn ở mức 60 kg [74, 141].

Đối với nước ngầm, tại khu vực nghiên cứu người dân vẫn sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt nhưng rất khó xác định chính xác lượng nước ngầm đi vào cơ thể. Vì vậy, để đánh giá rủi ro sức khỏe, lượng nước ngầm được tính bằng lượng nước uống tiêu thụ hàng ngày. Lượng nước uống hàng ngày và trọng lượng cơ thể trung bình được ước tính lần lượt là 1,5 L và 60 kg. Các giá trị ADI được tính toán từ nồng độ chất độc và mức tiêu thụ nước trung bình theo công thức (2.16):

$$\text{ADI} = \frac{\text{nồng độ PFC}\left(\frac{\text{ng}}{\text{L}}\right) \text{ x lượng nước tiêu thụ hàng ngày } \left(\frac{\text{L}}{\text{ngày}}\right)}{\text{trọng lượng cơ thể (kg)}} \qquad (2.16)$$

Trong nghiên cứu này, giá trị RfD của PFOS được sử dụng để giả định cho nhóm PFSA, và RfD của PFOA được sử dụng cho toàn nhóm PFCA. Việc ngoại suy này cũng có những hạn nhất định do khác biệt về độc lực, động học, cơ chế tác động và khả năng tích lũy giữa các hợp chất PFC. RfD vốn được xây dựng riêng cho từng chất nên có thể dẫn đến cả xu hướng đánh giá thấp hoặc đánh giá cao rủi ro đối với một số hợp chất cụ thể. Do chưa có thông tin về RfD của các chất khác, cách tiếp cận ngoại suy vẫn được áp dụng nhằm mục tiêu tính toán rủi ro theo kịch bản xấu nhất.

2.8. Xử lý số liệu

Tất cả các tính toán về nồng độ trong nghiên cứu được thực hiện bằng Microsoft Excel 365 (Microsoft, Mỹ). Bên cạnh đó, phân tích thống kê Shapiro-Wilk, Pearson, ANOVA và PCA được thực hiện bằng phần mềm SPSS (version 27.0, IBM, Mỹ). Các kiểm định thống kê đã sử dụng trong luận án được trình bày trong **Bảng 2.2**.

Bảng 2.2. Các kiểm định thống kê đã sử dụng

Tình huống so sánh	Phân bố dữ liệu	Có outlier	Phương sai	Kiểm định sử dụng	Phân tích sâu (nếu cần)
	Chuẩn	Không	-	Paired t-test	-

Tình huống so sánh	Phân bố dữ liệu	Có outlier	Phương sai	Kiểm định sử dụng	Phân tích sâu (nếu cần)
Hai mẫu cùng vị trí, khác mùa	Không chuẩn hoặc có outlier	Có	-	Wilcoxon signed-rank	-
Hai mẫu khác vị trí	Chuẩn	Không	-	Independent t-test	-
	Không chuẩn hoặc có outlier	Có	-	Mann-Whitney U	-
So sánh > 2 nhóm	Chuẩn	Không	Đồng nhất	ANOVA	Tukey post-hoc
	Chuẩn	Không	Không đồng nhất	Welch ANOVA	Games-Howell post-hoc
	Không chuẩn hoặc có outlier	Có	-	Kruskal-Wallis H test	-

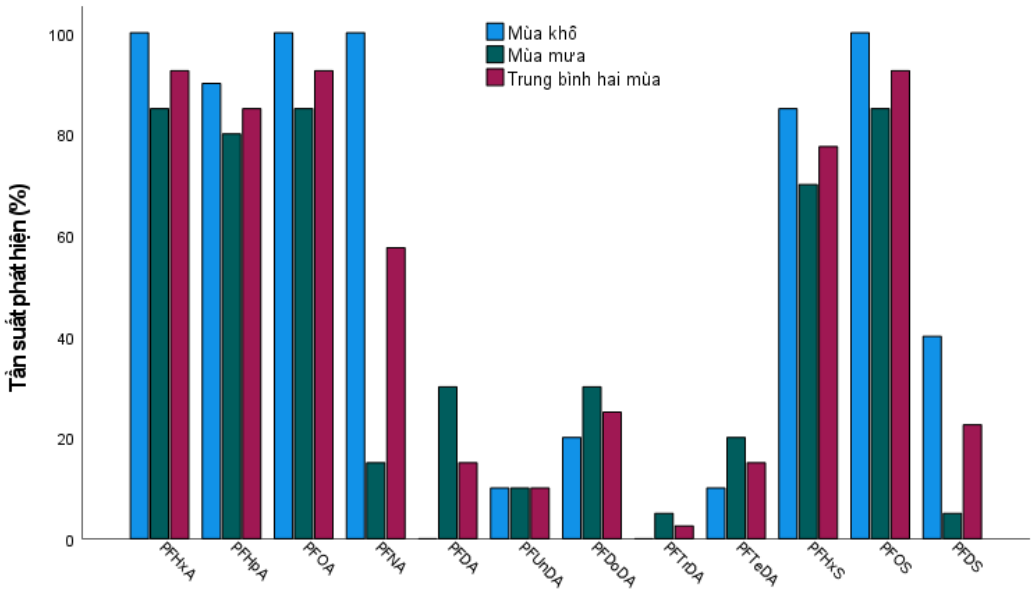
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự có mặt của các PFC trong nước mặt và đánh giá rủi ro sinh thái tại khu vực Phong Khê

3.1.1. Nồng độ và thành phần của PFC trong nước mặt

❖ ***Nồng độ của các PFC trong các mẫu nước mặt***

Số liệu thu được về nồng độ của các PFC trong các mẫu nước mặt tại khu vực Phong Khê được trình bày cụ thể trong bảng P3 phần Phụ lục. Tần suất phát hiện (%), khoảng nồng độ, giá trị trung vị và trung bình (ng/L) của các PFC trong nước mặt hai mùa được trình bày trong Bảng 3.1). Tỉ lệ về số mẫu nước mặt có phát hiện được PFC lên tới 95% (38/40 mẫu) và tất cả 12 PFC được phân tích đều được tìm thấy trong các mẫu này. Ngoại trừ PFDA (6/20 mẫu, 30%) và PFTrDA (1/20 mẫu, 5%) chỉ được phát hiện trong các mẫu lấy trong mùa mưa, 10 PFC còn lại đều được tìm thấy ở cả hai mùa (Hình 3.1).



Hình 3.1. Tần suất phát hiện của 12 PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê

Nhìn chung, các PFC với mạch carbon C6-C8 là những hợp chất được phát hiện thường xuyên nhất trong các mẫu nước mặt tại Phong Khê và tỉ lệ tìm thấy của chúng trong các mẫu mùa khô cao hơn so với các mẫu mùa mưa. Tính chung cho các

Bảng 3.1. Tần suất phát hiện (DF - %), khoảng nồng độ, giá trị trung vị và trung bình (ng/L) của các PFC trong nước mặt hai mùa

TT	Hợp chất	Mùa khô					Mùa mưa				
		DF (%)	Min	Max	Trung vị	Trung bình	DF (%)	Min	Max	Trung vị	Trung bình
1	PFHxA	100	0,453	15,93	3,648	4,592	85	< MDL	12,230	1,967	3,472
2	PFHpA	90	< MDL	1,863	0,256	0,506	80	< MDL	4,805	1,095	1,590
3	PFOA	100	0,236	16,25	3,204	4,398	85	< MDL	13,340	2,397	3,890
4	PFNA	100	0,136	3,324	1,075	1,203	15	< MDL	3,335	< MDL	0,311
5	PFDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	30	< MDL	2,755	< MDL	0,367
6	PFUnDA	10	< MDL	0,771	< MDL	0,065	10	< MDL	2,070	< MDL	0,150
7	PFDoDA	20	< MDL	0,413	< MDL	0,064	30	< MDL	3,995	< MDL	0,839
8	PFTrDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	5	< MDL	0,620	< MDL	0,031
9	PFTeDA	10	< MDL	0,656	< MDL	0,052	20	< MDL	2,965	< MDL	0,371
10	PFHxS	85	< MDL	6,302	3,090	3,107	70	< MDL	12,960	0,521	2,770
11	PFOS	100	0,794	3,640	2,130	2,067	85	< MDL	3,205	1,724	1,648
12	PFDS	40	< MDL	63,54	< MDL	6,718	5	< MDL	0,615	< MDL	0,031
	Tổng PFC		**2,317**	**88,38**	**15,98**	**22,77**			**50,13**	**8,349**	**15,47**
	Tổng PFCA		**1,511**	**37,12**	**8,816**	**10,88**			**39,65**	**5,560**	**11,02**
	Tổng PFSA		**0,805**	**73,23**	**6,047**	**11,89**			**15,18**	**2,782**	**4,449**

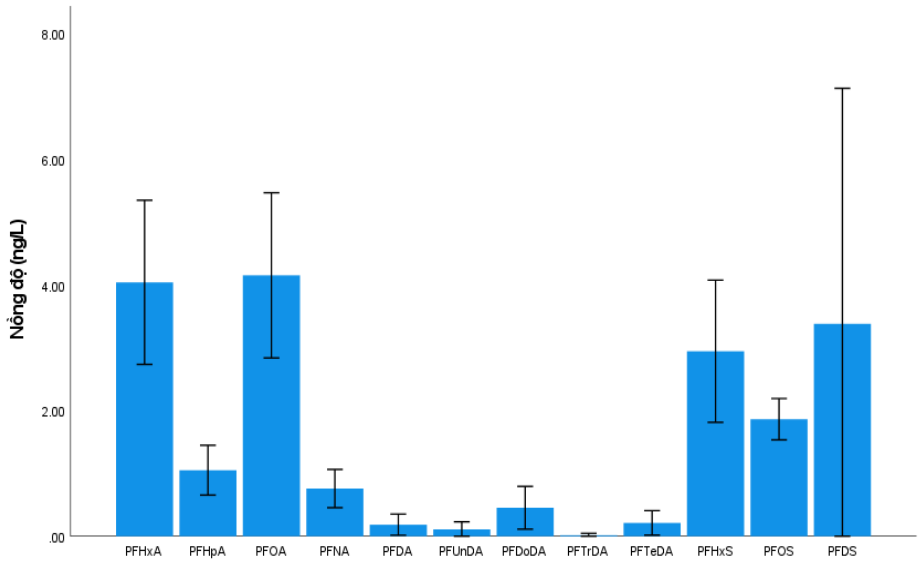
hai mùa, những chất ô nhiễm có tần suất phát hiện cao nhất là PFHxA, PFOA và PFOS (92,5%) và cả ba hợp chất này đều được phát hiện trong tất cả các mẫu nước mặt của mùa khô. Các chất có tần suất phát hiện cao tiếp theo là PFHpA (85,0%) và PFHxS (77,5%). Đáng chú ý, vào mùa khô, PFNA cũng được phát hiện trong 100% các mẫu nước mặt, tuy nhiên, hợp chất này chỉ được tìm thấy trong 15% số mẫu mùa mưa, dẫn tới tần suất phát hiện chung cho cả hai mùa là 57,5%. Các chất còn lại đều có tần suất phát hiện dưới 50%, trong đó thấp nhất là PFTrDA (2,5%), sau đó tới PFUnDA (10,0%), PFDA và PFTeDA (15,0%), PFDS (22,5%) và PFDoDA (25,0%). Trái ngược với các đồng đẳng mạch ngắn, tỉ lệ tìm thấy của các PFC mạch dài này trong mùa mưa (5 – 30%) cao hơn trong mùa khô (0 – 20%), ngoại trừ PFDS (mùa khô: 40%, mùa mưa: 5%).

Là những chất có tần suất phát hiện cao nhất khi được tìm thấy tại khu vực Phong Khê ở cả hai mùa, các PFC với số C ≤ 8 cũng là những chất có nồng độ trong nước mặt cao nhất (Hình 3.2). Cụ thể, nồng độ trung bình chung của PFOA trong cả hai mùa là 4,144 ng/L (với trung vị là 2,581 ng/L và khoảng nồng độ dao động từ < MDL – 16,25 ng/L), tiếp theo là PFHxA (trung bình: 4,032 ng/L, trung vị: 2,054 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 15,93 ng/L), PFHxS (trung bình: 2,938 ng/L; trung vị: 1,266 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 12,96 ng/L), PFOS (trung bình: 1,857 ng/L; trung vị: 2,014 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 3,640 ng/L) và PFHpA (trung bình: 1,048 ng/L; trung vị: 0,761 ng/L và khoảng nồng độ: < MDL – 4,805 ng/L).

Đáng lưu ý, nồng độ trung bình của PFDS rất cao trong mùa khô (6,718 ng/L) nhưng thấp hơn đáng kể trong mùa mưa (0,031 ng/L) và trung bình chung cho hai mùa là 3,374 ng/L (trung vị: < MDL ng/L). Nguyên nhân là do trong số 08 mẫu nước mặt mùa khô phát hiện được PFDS, có 04 mẫu (PK.SW.16-19) có nồng độ PFDS rất cao trong khoảng từ 7,608 – 63,54 ng/L, trong khi các mẫu còn lại có nồng độ thấp hơn nhiều, từ < MDL – 2,464 ng/L. Các mẫu có nồng độ cao này được thu thập trên kênh dẫn nước thải từ các cơ sở sản xuất giấy ra sông Ngũ Huyện Khê, cho thấy nước thải từ hoạt động sản xuất giấy có thể là một nguồn ô nhiễm PFC đáng kể. Kết quả phân tích của các mẫu tại vị trí kênh nước thải này thường là các dữ liệu ngoại lai

(outlier), không chỉ PFDS mà còn các PFC khác, đặc biệt là các PFCA mạch dài (PFNA, PFUnDA và PFTeDA). Tuy nhiên, đây có thể là sự khác biệt đặc trưng về nguồn gốc phát sinh PFC, do vậy các dữ liệu này vẫn được giữ lại và không bị loại bỏ khỏi tập dữ liệu khi thực hiện các so sánh thống kê.

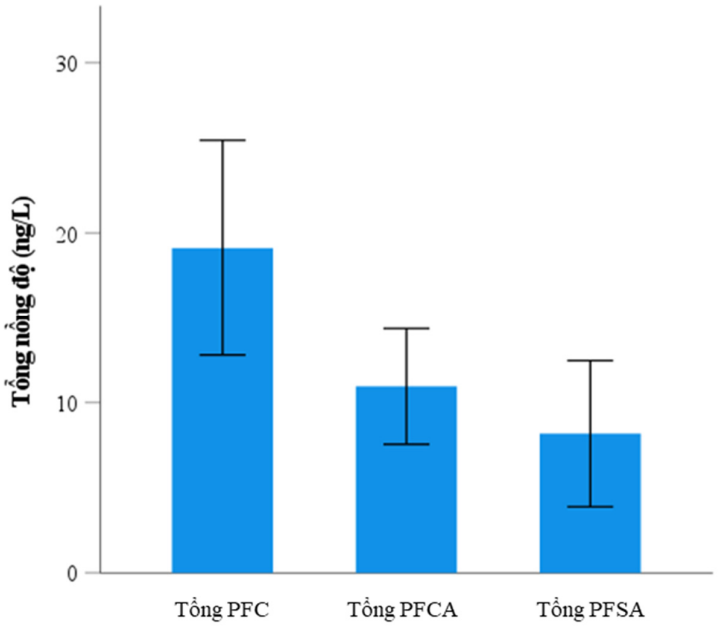
Các hợp chất mạch dài được phát hiện khác, gồm các PFCA với C9-C14 (PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA và PFTeDA), chỉ được tìm thấy với nồng độ khá thấp, nằm trong khoảng < MDL – 3,995 ng/L và giá trị nồng độ trung bình chung ở cả hai mùa từ 0,016 – 0,757 ng/L (trung vị: < MDL – 0,364 ng/L) (hình 3.2).



Hình 3.2. Nồng độ của 12 PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê

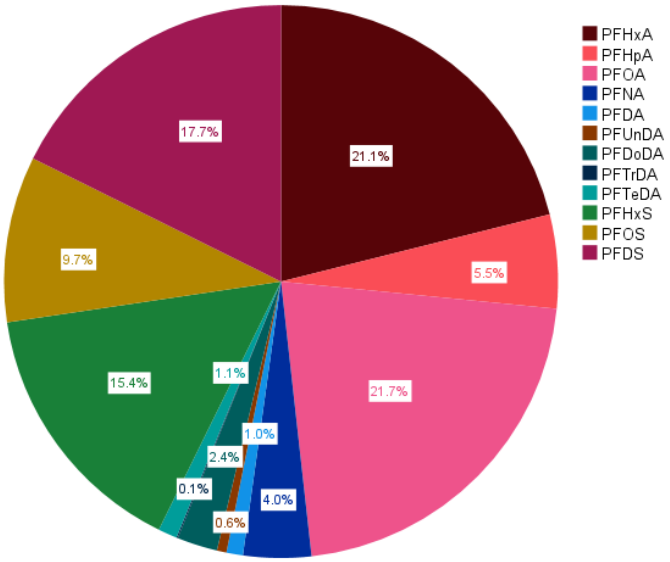
❖ ***Thành phần của các PFC trong nước mặt***

Tổng nồng độ PFC được tìm thấy trong nước mặt ở khu vực Phong Khê nằm trong khoảng từ < MDL – 88,38 ng/L với giá trị trung bình là 19,12 ng/L và trung vị là 9,329 ng/L cho cả hai mùa. Trong số này, các PFCA đóng góp 57,3% trong tổng lượng PFC, tương đương với tổng nồng độ là 10,95 ng/L (trung vị: 6,030 ng/L), trong khi các PFSA có tổng nồng độ là 8,170 ng/L (trung vị: 3,46 ng/L) và đóng góp 42,7% (Hình 3.3).



Hình 3.3. Tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước mặt tại khu vực Phong Khê

Năm hợp chất ≤ 8 C có tần suất phát hiện cao nhất trong cả hai mùa đóng góp tới 73,3% trong tổng PFC được tìm thấy trong nước mặt tại khu vực Phong Khê, trong khi 6 hợp chất PFCA mạch dài (C9 - C14) chỉ chiếm 9,0% tổng nồng độ PFC phân tích được. Trong số này, PFOA đóng góp cao nhất, chiếm 37,8% trong tổng nồng độ PFCA và 21,7% trong tổng nồng độ PFC. Các giá trị đóng góp của PFHxA trong tổng PFC và PFCA lần lượt là 36,8% và 21,1% và của PFHpA là 9,6% và 5,5% tương ứng. Bên cạnh đó, hai PFSA ≤ 8C, PFHxS và PFOS, đóng góp lần lượt 36,0% và 22,7% vào tổng PFSA và chiếm 15,4% và 9,7% tương ứng trong tổng PFC. Đối với hợp chất PFSA còn lại, do nồng độ rất cao trong các mẫu mùa khô, PFDS đóng góp tới 29,5% của tổng PFC và 56,5% trong tổng PFSA vào mùa khô và trung bình 17,6% và 41,3% tương ứng cho cả hai mùa (Hình 3.4).



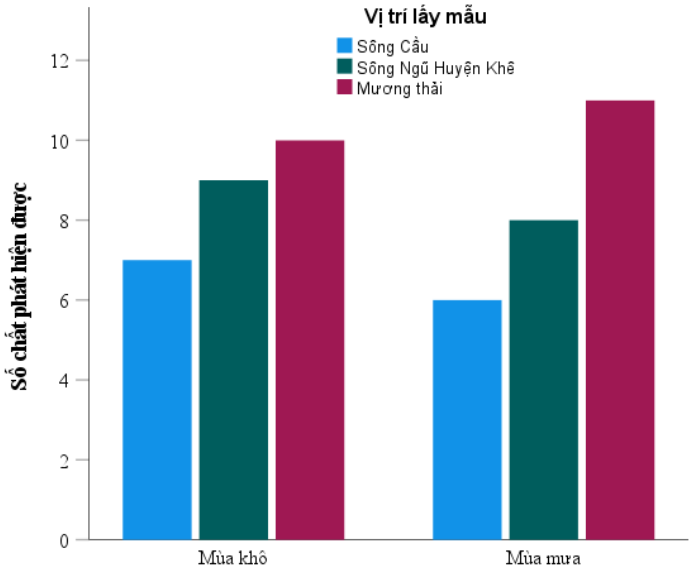
Hình 3.4. Phần trăm đóng góp của từng PFC trong tổng nồng độ PFC

Như vậy, một cách tổng quát, các PFC mạch ngắn được phát hiện trong nước mặt tại khu vực Phong Khê với tần suất cao hơn và nồng độ lớn hơn so với các PFC mạch dài (≥ C9). Kết quả này là khá hợp lí, phù hợp với sự biến đổi về độ tan trong nước của các PFC. Các hợp chất PFC với mạch carbon dài có độ tan thấp hơn nhiều so với các hợp chất mạch ngắn, chúng dễ bị kết tủa với các cation kim loại trong dung dịch và có xu hướng tích tụ chủ yếu ở trong trầm tích [33]. Đối với các hợp chất có cùng số C trong phân tử, các PFCA thường có mặt với tần suất và nồng độ cao hơn các PFSA, ngoại trừ PFDS như đã phân tích ở trên. Điều này là do các PFSA có hệ số hấp thụ bởi đất (K_{oc}) cao hơn so với các PFCA, cho thấy PFSA có xu hướng bị hấp phụ mạnh hơn bởi đất và trầm tích [24] trong khi PFCA có xu hướng được giữ lại trong nước.

3.1.2. Nồng độ PFC trong nước mặt theo địa điểm lấy mẫu và theo mùa

Trong số 20 mẫu nước mặt được thu thập ở mỗi mùa, các mẫu PK.SW.01 – 06 được lấy trên sông Cầu, các mẫu PK.SW.07 – 15 được thu thập trên sông Ngũ Huyện Khê và các mẫu PK.SW.16 – 20 được lấy từ mương dẫn nước thải từ làng nghề ra sông Ngũ Huyện Khê. Trong đó, vị trí PK.SW.04 là điểm giao cắt giữa sông

Cầu và sông Ngũ Huyện Khê, vị trí PK.SW.20 là điểm giao cắt giữa mương nước thải và sông Ngũ Huyện Khê. Nhìn chung, các mẫu được thu thập từ mương thải có số lượng và tần suất phát hiện PFC cao hơn các mẫu sông Ngũ Huyện Khê và thấp nhất là sông Cầu ở cả hai mùa. Cụ thể, vào mùa khô, có 10/12 PFC được phát hiện trong các mẫu nước lấy từ mương thải, trong khi số chất ô nhiễm được tìm thấy trong nước sông Ngũ Huyện Khê và nước sông Cầu lần lượt là 9 và 7 hợp chất. Tương tự, trong mùa mưa, số hợp chất có mặt trong các mẫu nước mương thải cũng là lớn nhất, 11/12 chất, trong khi các mẫu từ sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu chứa 8 và 6 chất tương ứng (Hình 3.5).



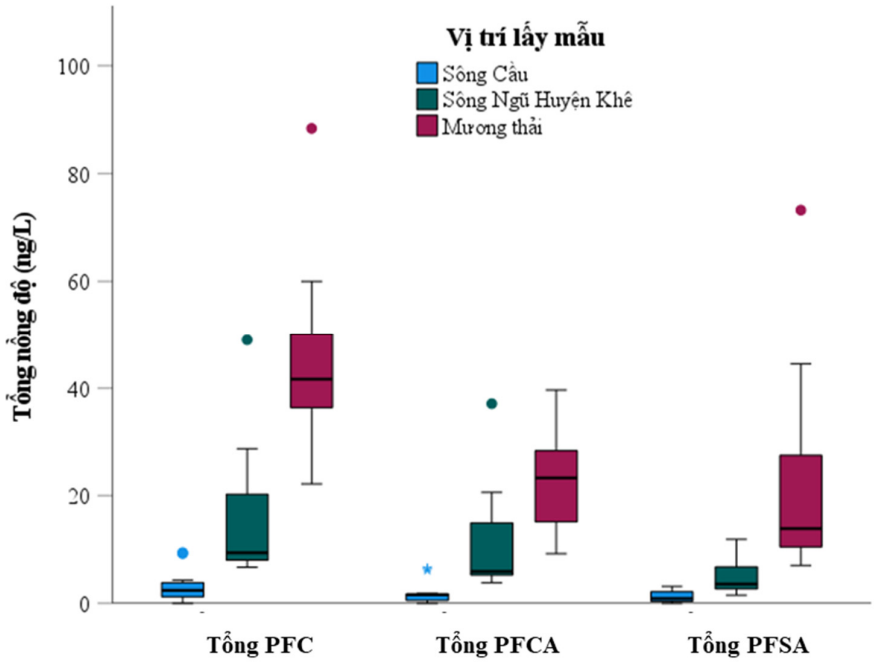
Hình 3.5. Số lượng PFC phát hiện được trong các mẫu nước mặt theo mùa và theo vị trí lấy mẫu tại khu vực Phong Khê

Trong mùa khô, tất cả các mẫu nước mặt đều phát hiện được PFC, nhưng trong mùa mưa, 2/6 (33,3%) mẫu nước sông Cầu không tìm thấy bất kì PFC nào. Các mẫu được thu thập tại các vị trí giao cắt là những vị trí tìm thấy số lượng PFC nhiều nhất, đặc biệt là trong mùa mưa (PK.SW.04 so với các điểm lấy mẫu trên sông Cầu và PK.SW.20 so với các điểm lấy mẫu trên sông Ngũ Huyện Khê). Kết quả này cho thấy nước thải từ hoạt động sản xuất giấy là một nguồn ô nhiễm PFC đáng quan tâm và

đóng góp lớn tới sự có mặt của các PFC ở sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu thuộc khu vực Phong Khê, Bắc Ninh.

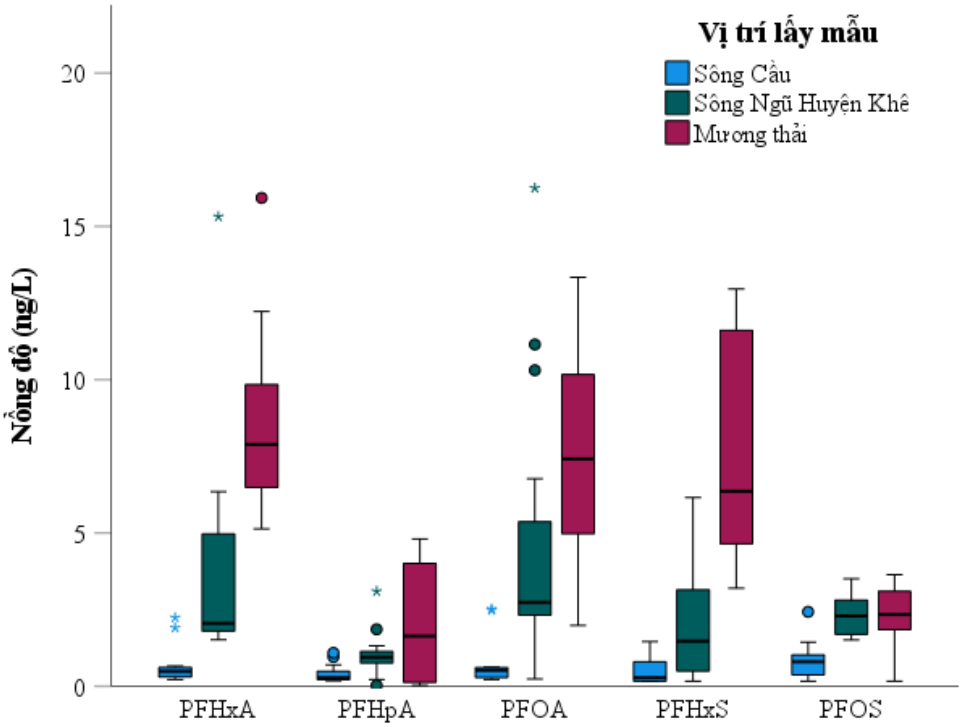
❖ ***Nồng độ của các PFC theo các nhóm địa điểm lấy mẫu***

Nồng độ PFC được tìm thấy trong các mẫu nước mương thải cũng cao hơn so với nước sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu (Hình 3.6). Tính chung cho cả hai mùa, giá trị trung vị của tổng PFC trong các mẫu nước mương thải là 41,69 ng/L (trung bình: 45,12 ng/L; khoảng nồng độ: 22,18 – 88,38 ng/L), trong khi giá trị trung vị đối với các mẫu nước sông Ngũ Huyện Khê là 9,385 ng/L (trung bình: 15,30 ng/L; khoảng nồng độ: 6,723 – 49,023 ng/L) và sông Cầu là 2,405 ng/L (trung bình: 3,180 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 9,416 ng/L). Điểm lấy mẫu PK.SW.17 có tổng nồng độ PFC (88,38 ng/L) cao đột biến được thu vào mùa khô tại mương thải gần khu vực sản xuất giấy tập trung. Điều đáng nói, nồng độ của hợp chất PFDS lên tới 63,54 ng/L, gợi ý nguồn đặc trưng trong nước thải mùa khô tại điểm này có thể liên quan đến PFDS.



Hình 3.6. So sánh tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước mặt giữa các nhóm vị trí lấy mẫu khác nhau tại khu vực nghiên cứu

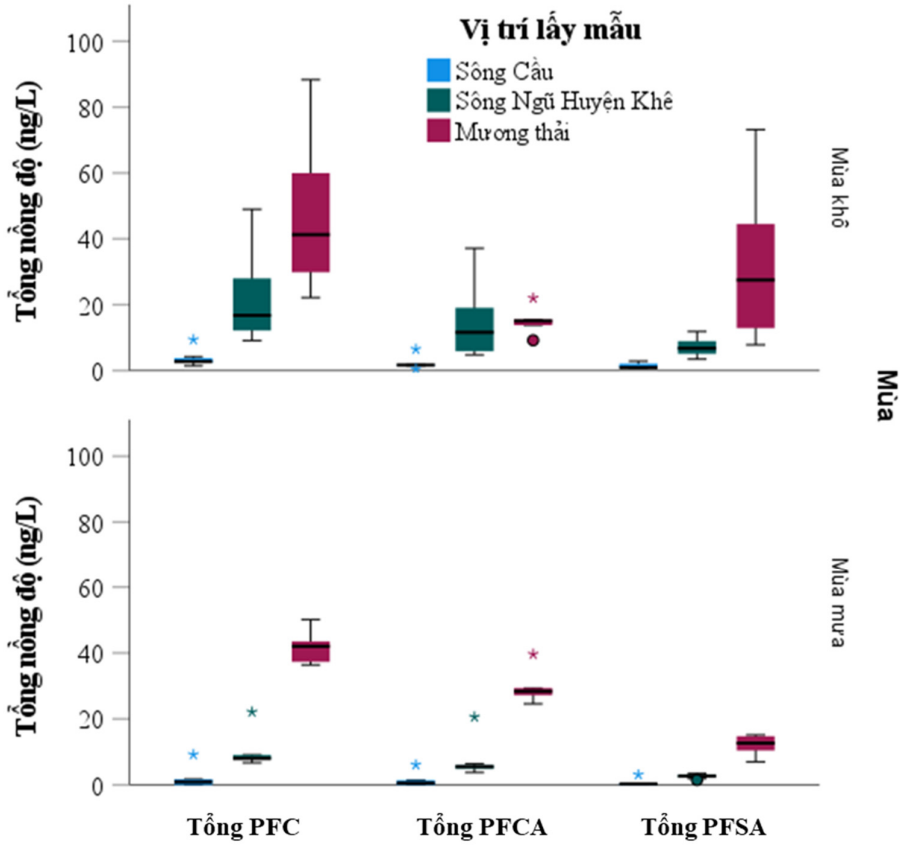
Phân tích Kruskal-Wallis H test được sử dụng để xác định sự khác biệt về tổng PFC của ba nhóm vị trí lấy mẫu khác nhau (sông Cầu (n = 12), sông Ngũ Huyện Khê (n = 18) và mương thải (n = 10)). Kết quả cho thấy sự khác biệt về tổng PFC của các cặp vị trí đều có ý nghĩa thống kê (sông Cầu – mương thải: $p < 0,001$; sông Cầu – sông Ngũ Huyện Khê: $p = 0,009$; và sông Ngũ Huyện Khê – mương thải: $p = 0,010$). Sự khác biệt có ý nghĩa thống kê tương tự ($p < 0,05$) cũng được tìm thấy đối với tổng PFCA và PFSA của các mẫu mương thải so với các mẫu sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu. Các điểm ngoại lại trong hình 3.7 đều ở những vị trí lấy mẫu tại mương thải và sông Ngũ Huyện Khê, điều này cho thấy nguồn tiềm năng dẫn tới nồng độ các hợp chất này cao đột biến có liên quan đến hoạt động sản xuất và xả thải.



Hình 3.7. Nồng độ của năm PFC chính trong nước mặt tại giữa các nhóm vị trí lấy mẫu khác nhau tại khu vực nghiên cứu

Khi xem xét sự biến đổi của từng hợp chất ô nhiễm theo nhóm địa điểm lấy mẫu, 5 PFC có tần suất phát hiện trên 50% ở cả hai mùa (bao gồm PFHxA, PFHpA, PFOA, PFHxS và PFOS) đều được tìm thấy với nồng độ theo thứ tự: mương thải >

sông Ngũ Huyện Khê > sông Cầu (Hình 3.7). Sự khác biệt về nồng độ của các chất này giữa các mẫu lấy trên sông Cầu với hai nhóm vị trí còn lại đều có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$), ngoại trừ PFHpA (cặp sông Cầu – mương thải: $p = 0,080$) và PFHxS (cặp sông Cầu – sông Ngũ Huyện Khê: $p = 0,207$). Trong khi đó, ngoại trừ PFHpA ($p = 0,016$) và PFHxS ($p = 0,002$), sự khác biệt giữa cặp sông Ngũ Huyện Khê – mương thải không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$) . Các kết quả này một lần nữa khẳng định lại về sự ảnh hưởng của các hoạt động sản xuất giấy tới sự hiện diện của các PFC trong nước mặt ở khu vực nghiên cứu.



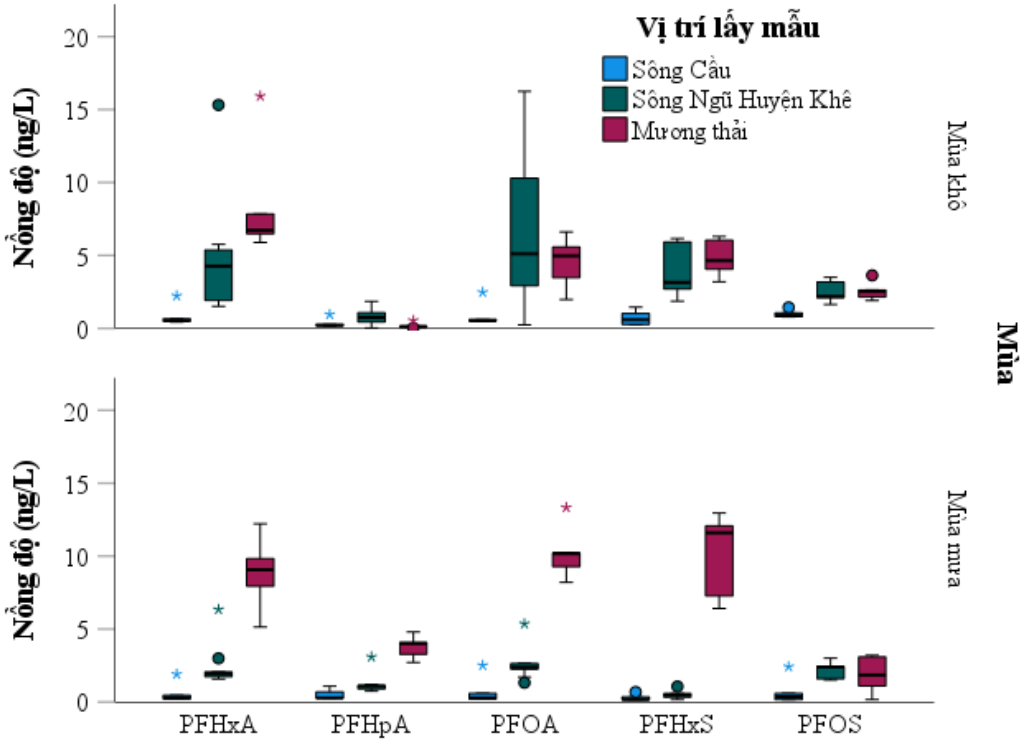
Hình 3.8. Tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước mặt tại khu vực nghiên cứu theo vị trí lấy mẫu và theo mùa

Khi xem xét theo từng mùa, sự biến đổi là phức tạp hơn (Hình 3.8). Cụ thể, trong mùa khô, tổng nồng độ PFC trong các mẫu nước sông Cầu (trung bình: 4,117 ng/L; trung vị: 3,096 ng/L) thấp hơn đáng kể so với giá trị tìm được của các mẫu nước

sông Ngũ Huyện Khê (trung bình: 21,00 ng/L; trung vị: 16,77 ng/L; p = 0,038) và mương thải (trung bình: 48,36 ng/L; trung vị: 41,32 ng/L; p = 0,001) nhưng sự khác biệt về tổng PFC giữa các mẫu sông Ngũ Huyện Khê và mương thải là không có ý nghĩa về mặt thống kê (p = 0,277). Tuy nhiên, vào mùa mưa, tổng PFC trong các mẫu nước sông Cầu (trung bình: 2,243 ng/L; trung vị: 1,212 ng/L) chỉ thấp hơn đáng kể so với nồng độ tìm thấy trong mương thải (trung bình: 41,89 ng/L; trung vị: 42,05 ng/L; p = 0,001), trong khi không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê khi so sánh với các mẫu của sông Ngũ Huyện Khê (trung bình: 9,606 ng/L; trung vị: 8,038 ng/L; p = 0,271). Bên cạnh đó, tổng PFC của các mẫu nước sông Ngũ Huyện Khê nằm trên ranh giới khác biệt so với các mẫu mương thải (p = 0,050). Các kết luận tương tự cũng được tìm thấy khi so sánh tổng nồng độ PFCA và PFSA giữa ba khu vực lấy mẫu.

Sự biến đổi về nồng độ của các PFC có tần suất phát hiện trên 50% trong cùng một mùa giữa các nhóm điểm lấy mẫu cũng được xem xét (Hình 3.9). Kết quả phân tích cho thấy, vào mùa khô, nồng độ các PFC trong các mẫu thu được giảm dần theo thứ tự: mương thải > sông Ngũ Huyện Khê > sông Cầu đối với PFHxA, PFHxS và PFOS; trong khi thứ tự này cho PFOA và PFNA là: sông Ngũ Huyện Khê > mương thải > sông Cầu. Sự khác biệt giữa cặp vị trí có nồng độ lớn nhất và nhỏ nhất (mương thải – sông Cầu trong trường hợp PFHxA, PFHxS và PFOS; sông Ngũ Huyện Khê – sông Cầu đối với PFOA và PFNA) đều có ý nghĩa thống kê (p < 0,05), trong khi không có sự khác biệt đáng kể giữa cặp mương thải – sông Ngũ Huyện Khê (p > 0,05). Đặc biệt, nồng độ PFHpA trong các mẫu mùa khô biến đổi theo thứ tự vị trí lấy mẫu như sau: sông Ngũ Huyện Khê > sông Cầu > mương thải và đây là chất duy nhất cho thấy sự khác biệt đáng kể về nồng độ giữa cặp vị trí sông Ngũ Huyện Khê và mương thải (p = 0,038). Ngược lại, trong mùa mưa, sự biến đổi diễn ra tương đối giống nhau giữa các chất, khi nồng độ tìm thấy của PFHxA, PFHpA, PFOA và PFHxS trong các mẫu mương thải là lớn nhất, tiếp theo là sông Ngũ Huyện Khê và nhỏ nhất là sông Cầu; trong đó, các sự khác biệt giữa cặp mương thải – sông Cầu đều có ý nghĩa thống kê (p < 0,05). Đối với PFOS, thứ tự biến đổi có đôi chút khác biệt: sông

Ngũ Huyện Khê > mương thải > sông Cầu và sự khác nhau về nồng độ giữa các nhóm vị trí lấy mẫu không có ý nghĩa thống kê (p > 0,05). Những khám phá này cho thấy sự ảnh hưởng của khu vực sản xuất (mương thải) tới chất lượng nước của các sông tiếp nhận nước thải khi sông Ngũ Huyện Khê là sông tiếp nhận trực tiếp nguồn nước thải bị ảnh hưởng mạnh hơn so với sông Cầu là sông tiếp nhận gián tiếp, đặc biệt là trong mùa khô khi tác động của nước mưa nhỏ hơn.



Hình 3.9. Nồng độ PFHxA, PFHpA, PFOA, PFHxS và PFOS trong nước mặt tại khu vực nghiên cứu theo vị trí lấy mẫu và theo mùa

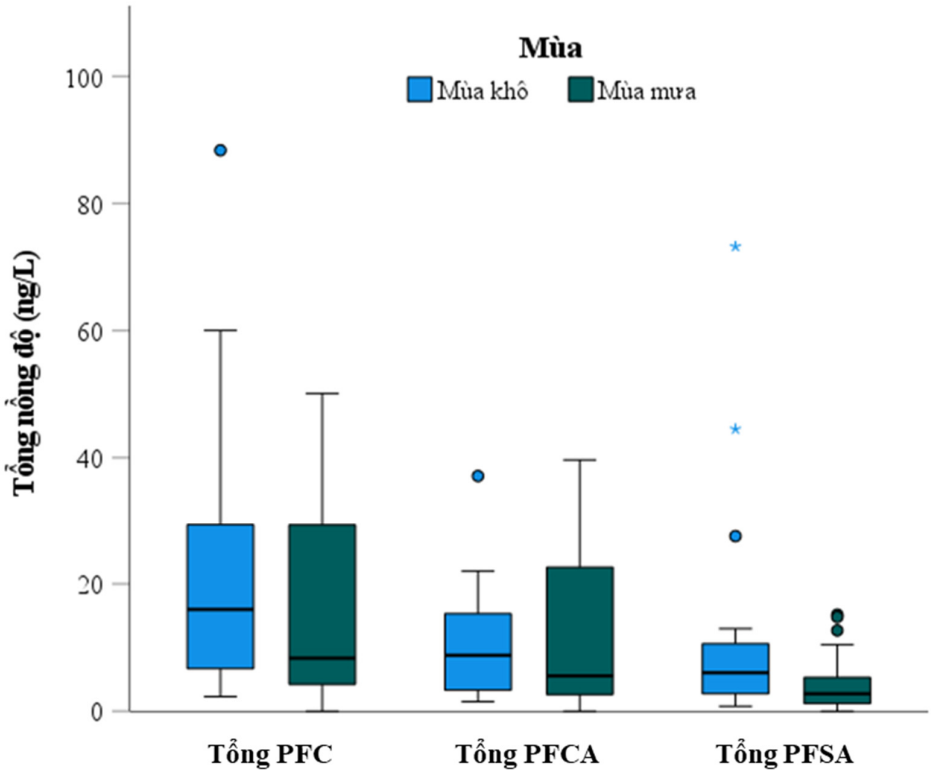
❖ ***Nồng độ của các PFC theo mùa khô và mùa mưa***

Khi so sánh sự ảnh hưởng của thời gian (hai mùa khô và mưa) tới hiện trạng ô nhiễm PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê bằng kiểm định Wilcoxon signed-rank, tổng PFC của các mẫu mùa khô (trung bình: 22,77 ng/L; trung vị: 15,98 ng/L) cao hơn đáng kể (p = 0,028) so với tổng PFC tìm thấy trong các mẫu mùa mưa (trung bình: 15,47 ng/L; trung vị: 8,349 ng/L). Sự khác biệt này chủ yếu là do tổng

PFSA của các mẫu mùa khô (trung bình: 11,89 ng/L; trung vị: 6,047 ng/L) cao hơn nhiều (p = 0,012) so với các mẫu mùa mưa (trung bình: 4,449 ng/L; trung vị: 2,782 ng/L), trong khi sự khác biệt về tổng PFCA giữa hai mùa (trung bình: 10,88 và 11,02 ng/L; trung vị: 8,816 và 5,560 ng/L tương ứng với mùa khô và mùa mưa) không có ý nghĩa thống kê (p = 0,236) (Hình 3.10). Mặt khác, lưu lượng nước trung bình tháng 4/2020 của sông Ngũ Huyện Khê (0,51 m^3/s) và sông Cầu (115,4 m^3/s) nhỏ hơn đáng kể so lưu lượng nước trung bình tháng 9/2020 (lần lượt là 8,67 m^3/s và 210,2 m^3/s). Điều này cho thấy vào mùa khô, lưu lượng nước nhỏ dẫn đến khả năng tự làm sạch kém, tạo điều kiện tốt cho việc lắng đọng và tích tụ chất ô nhiễm trong nước. Ngược lại, vào mùa mưa, lưu lượng nước tăng mạnh, góp phần pha loãng các chất ô nhiễm, đặc biệt là đối với nhóm chất tan tốt trong nước như PFC.

Khi xem xét theo các nhóm địa điểm lấy mẫu khác nhau, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về tổng PFC (p > 0,05) của các mẫu sông Cầu hoặc mương thải giữa mùa khô (trung bình: 4,117 và 48,35 ng/L; trung vị: 3,096 và 41,32 ng/L tương ứng) và mùa mưa (trung bình: 2,243 và 41,89 ng/L; trung vị: 1,212 và 42,05 ng/L tương ứng), tuy nhiên tổng PFC trong các mẫu sông Ngũ Huyện Khê mùa khô (trung bình: 21,00 ng/L; trung vị: 16,77 ng/L) cao hơn đáng kể (p = 0,008) so với các mẫu mùa mưa (trung bình: 9,606 ng/L; trung vị: 8,038 ng/L). Vị trí lấy mẫu thuộc sông Ngũ Huyện Khê cũng là nơi có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về tổng PFCA (p = 0,039) và PFSA (p = 0,008) giữa mùa khô (trung bình: 14,111 và 6,885 ng/L; trung vị: 11,630 và 6,771 ng/L tương ứng) và mùa mưa (trung bình: 6,946 và 2,660 ng/L; trung vị: 5,537 và 2,669 ng/L tương ứng). Ngược lại, không có sự khác biệt đáng kể (p > 0,05) về tổng PFCA và PFSA giữa hai mùa đối với các mẫu sông Cầu. Trong khi đó, với các mẫu mương thải, mặc dù tổng PFSA không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê (p = 0,225) giữa hai mùa, tổng PFCA trong mùa khô (trung bình: 15,14 ng/L; trung vị: 15,14 ng/L) thấp hơn đáng kể (p = 0,043) so với mùa mưa (trung bình: 29,85 ng/L; trung vị: 28,38 ng/L). Có thể nhận thấy rằng sông Ngũ Huyện Khê có đặc điểm thủy văn hoàn toàn khác biệt so với sông Cầu. Lưu lượng dòng chảy trung bình của sông Ngũ Huyện Khê trong mùa khô (0,51 m^3/s) và mùa mưa (8,67

m³/s) nhỏ hơn rất nhiều so với lưu lượng tương ứng của sông Cầu (115,4 m³/s và 210,2 m³/s). Sự chênh lệch lớn này phản ánh quy mô lưu vực cũng như chế độ thủy văn khác nhau giữa hai con sông. Với lưu lượng nhỏ, sông Ngũ Huyện Khê có khả năng pha loãng chất ô nhiễm hạn chế, dẫn đến nồng độ các chất ô nhiễm thường cao hơn trong mùa khô, khi dòng chảy suy giảm mạnh. Tuy nhiên, vào mùa mưa, lưu lượng nước tăng đột biến có thể làm thay đổi đáng kể nồng độ ô nhiễm do quá trình pha loãng và phát tán diễn ra mạnh hơn. Ngược lại, sông Cầu với lưu lượng lớn và ổn định hơn có khả năng pha loãng và phân tán các chất ô nhiễm tốt nên nồng độ ô nhiễm thường không biến động nhiều giữa hai mùa. Các kết quả này gợi ý rằng quá trình lắng đọng khí quyển (nước mưa) có ảnh hưởng mạnh hơn tới khu vực nước mặt có lưu lượng nhỏ như mương thải, sông Ngũ Huyện Khê và ít ảnh hưởng tới thủy vực lớn như sông Cầu.



Hình 3.10. Tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước mặt theo mùa tại khu vực nghiên cứu

❖ **So sánh nồng độ PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê với các khu vực khác tại Việt Nam, trên thế giới và tiêu chuẩn quốc tế hiện hành**

Trong nghiên cứu này, tổng nồng độ PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê nằm trong khoảng từ < MDL – 88,38 ng/L (trung bình: 19,12 ng/L và trung vị: 9,329 ng/L), cao hơn so với các kết quả thu được trong nước mặt (nước sông, nước ao và mương thải) tại một số làng nghề ở miền Bắc Việt Nam (khoảng nồng độ: 0,83 – 58,2 ng/L; trung bình: 10,68 ng/L; trung vị: 12,40 ng/L). Bên cạnh đó, tổng PFC trong nước sông Ngũ Huyện Khê cao hơn trong khi giá trị tìm được trong nước sông Cầu trong nghiên cứu này tương đương với các kết quả thu được đối với nước mặt từ hệ thống các sông lớn tại Việt Nam, bao gồm sông Hồng, Đồng Nai, Sài Gòn, Mê Kông, Mã, Đà Rằng, Cái, Quán Trường [52, 91] và sông Đáy [14]. Những khám phá này cho thấy hoạt động tái chế giấy là một nguồn phải thải PFC cần được quan tâm và sông Ngũ Huyện Khê chịu ảnh hưởng trực tiếp từ nguồn thải này có mức độ ô nhiễm PFC cao.

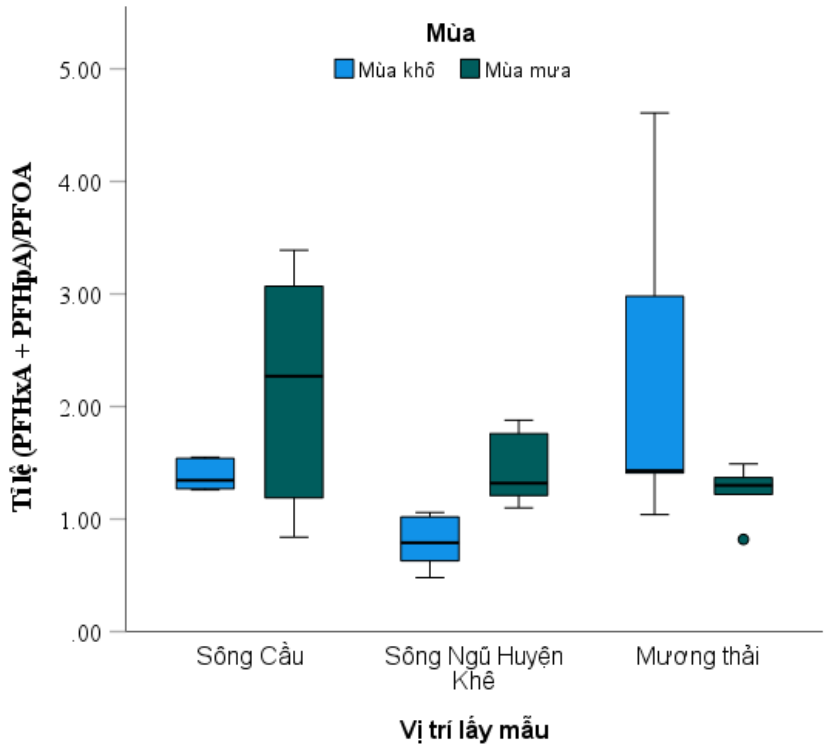
Mặc dù có mức độ ô nhiễm PFC cao hơn so với nước mặt tại các địa điểm khác ở Việt Nam, tổng PFC thu được trong nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với nồng độ tìm thấy trong nước mặt tại các lưu vực sông khác trên thế giới. Từ kết quả được thống kê trong bảng 1.5 có thể thấy nồng độ PFC trong nước mặt được phát hiện cao hơn nhiều tại các khu vực gần các nhà máy sản xuất công nghiệp hóa chất như Changsu, Trung Quốc (7,0 – 489 ng/L) [41]; sông Yuqiao, Trung Quốc (5,8 – 120,9 ng/L) [40]. Đặc biệt, nồng độ của các hợp chất được đưa vào danh mục hạn chế (PFOS) và loại bỏ (PFOA và PFHxS) trong sản xuất và sử dụng theo Công ước Stockholm trong nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với nồng độ tìm thấy trong nước mặt tại một số khu vực đặc thù khác trên thế giới. Nồng độ PFOA cao nhất trong nước mặt được thu thập tại sông Xiaoqing, Trung Quốc (gần khu công nghiệp) lên tới 320.000 ng/L [82], sông Keya, Đài Loan (gần khu công nghiệp) đạt 717 ng/L; sông Nanmen, Đài Loan đạt 517,3 ng/L [100]; sông Yodo, Nhật Bản đạt 2.600 ng/L [98] cao hơn nhiều so với nồng độ PFOA trong nghiên cứu này (cao nhất: 16,25 ng/L). Nồng độ PFOS cao nhất (3,64 ng/L) trong nghiên cứu ở mức tương đương so

với nồng độ PFOS tìm thấy tại sông Yuquiao (5,54 ng/L) [40] và Xiaoqing (5,3 ng/L) [82], Trung Quốc; sông Hằng (3,91 ng/L) [160], Ấn Độ nhưng ở mức thấp hơn nhiều so với sông Keya (4330 ng/L) và sông Nanmen (6050 ng/L), Đài Loan [100]; sông Yodo (123 ng/L), Nhật Bản [98]. Tương tự, nồng độ PFHxS trong nghiên cứu này thấp hơn so với kết quả của các nghiên cứu khác trên thế giới.

Khi so sánh với tiêu chuẩn của Liên minh châu Âu đối với PFOS trong nước mặt (0,65 ng/L), tất cả các mẫu mùa khô đều vượt tiêu chuẩn, trong đó 15/20 mẫu vượt gấp hơn hai lần. Ngoài ra, vào mùa mưa, 14/20 mẫu vượt tiêu chuẩn châu Âu. Điều này cho thấy nguy cơ tiềm ẩn đối với môi trường và sức khỏe con người và việc tính toán rủi ro sinh thái và rủi ro sức khỏe là rất cần thiết.

3.1.3. Đánh giá nguồn gốc các PFC trong nước mặt

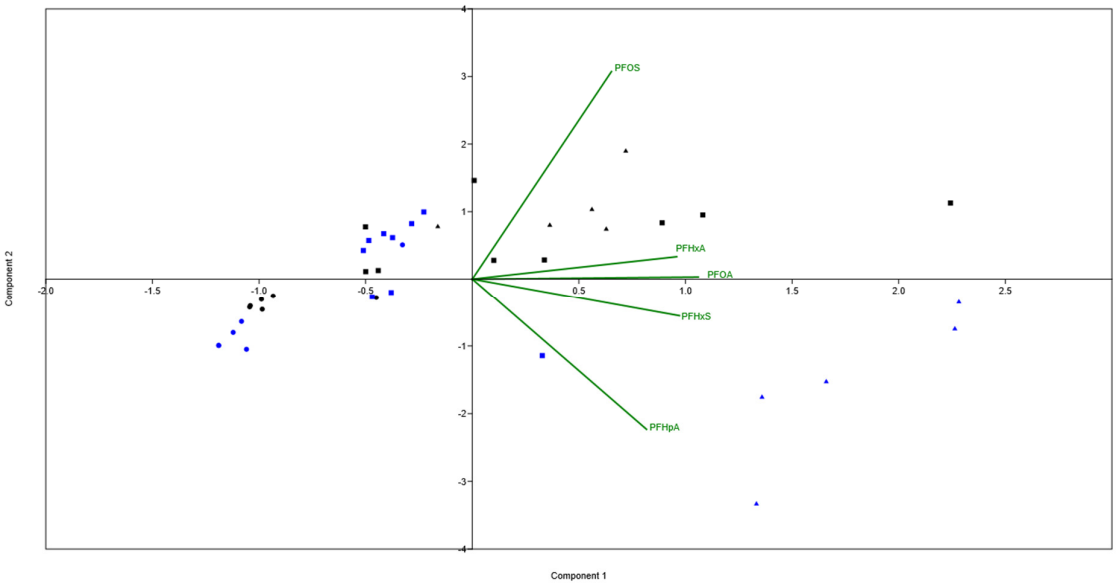
Thành phần của các PFC trong các mẫu môi trường có thể cung cấp một số thông tin quan trọng về nguồn ô nhiễm. Trong các nghiên cứu đã được công bố trước đây, tỉ lệ nồng độ giữa các chất như PFOS/PFOA, PFHxA/PFOA và PFHpA/PFOA đã được sử dụng để xác định các nguồn PFC tiềm năng [136]. Simcik và cộng sự (2005) đã phát hiện ra rằng, nồng độ cao của PFHxA và PFHpA trong nước mặt ở những khu vực hẻo lánh có nguồn gốc từ quá trình lắng đọng khí quyển như mưa; trong khi đó, nồng độ PFOA cao hơn trong nước mặt ở khu vực đô thị có nguyên nhân chính là các nguồn khác không phải từ khí quyển, bao gồm các nguồn từ hoạt động của con người như nước thải. Do đó, tỉ lệ PFHxA/PFOA và PFHpA/PFOA có thể được sử dụng để xác định nguồn gốc của các PFCA trong các mẫu nước môi trường, bao gồm cả nước ngầm. Tuy nhiên, tỉ lệ PFHxA/PFOA và PFHpA/PFOA không phải lúc nào cũng biến đổi cùng chiều, đặc biệt là khi hai chất PFHxA và PFHpA có nguồn gốc hỗn hợp từ cả sự lắng đọng trong khí quyển cùng hoạt động của con người. Do vậy, trong nghiên cứu này, tỉ lệ tổng (PFHxA + PFHpA)/PFOA được sử dụng. Ở một khu vực ít chịu tác động của con người, tỉ lệ này trong mùa mưa sẽ cao hơn trong mùa khô, do sự bổ sung của PFHxA và PFHpA từ nước mưa. Mặt khác, trong mùa mưa, các khu vực có nguồn PFC chính từ lắng đọng khí quyển sẽ có tỉ lệ này cao hơn các khu vực chịu ảnh hưởng của con người.



Hình 3.11. Tỉ lệ (PFHxA + PFHpA)/PFOA của các mẫu nước mặt tại khu vực Phong Khê

Nhìn chung, các mẫu nước mặt ở khu vực Phong Khê cho thấy giá trị tỉ lệ tổng (PFHxA + PFHpA)/PFOA thu được ở mùa khô (1,95) cao hơn ở mùa mưa (1,61) (Hình 3.11). Thứ tự biến đổi trong mùa khô như sau: mương thải (2,29) > sông Ngũ Huyện Khê (2,13) > sông Cầu (1,39); trong khi thứ tự này ngược lại trong mùa mưa: sông Cầu (2,17) > sông Ngũ Huyện Khê (1,44) > mương thải (1,24). Kết quả này chỉ ra rằng nước mặt ở khu vực Phong Khê chịu tác động ô nhiễm PFC chủ yếu từ các hoạt động của con người và mương thải chịu tác động mạnh nhất, sau đó tới sông Ngũ Huyện Khê và thấp nhất là sông Cầu. Mặc dù vậy, các sự so sánh trên đều không có ý nghĩa về mặt thống kê ($p > 0,05$) cho thấy sự ô nhiễm PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê tới từ cả hai nguồn, trong đó hoạt động của con người có tác động mạnh hơn, đặc biệt là các kênh dẫn nước thải và sông Ngũ Huyện Khê là nơi tiếp nhận trực tiếp của nguồn thải này.

Phân tích thành phần chính (PCA) là một công cụ phân tích đa biến đơn giản, hiệu quả và được sử dụng rộng rãi để giảm độ phức tạp của tập dữ liệu và khám phá các biến tiềm ẩn. Trong nghiên cứu này, phương pháp PCA được áp dụng để phân tích mối quan hệ giữa nồng độ của các PFC và các nhóm mẫu nước mặt được thu thập tại khu vực Phong Khê trong mùa mưa và mùa khô.



Hình 3.12. Kết quả phân tích PCA đối với các PFC trong hai mùa (hình tròn đại diện cho các mẫu sông Cầu, hình vuông đại diện cho các mẫu mương thải, hình tam giác đại diện cho các mẫu sông Ngũ Huyện Khê, màu đen đại diện cho mùa khô và màu xanh đại diện cho mùa mưa)

Trong tổng số 40 mẫu nước mặt được phân tích, các PFC mạch dài với số C > 9, bao gồm PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA và PFDS, chỉ được tìm thấy với tần suất phát hiện dưới 50%. Do đó, tập dữ liệu được sử dụng cho phân tích PCA bao gồm 5 chất: PFHxA, PFHpA, PFOA, PFHxS và PFOS. Năm thành phần chính đã được trích xuất bằng cách sử dụng phương pháp PCA kết hợp với phép xoay varimax, với hai thành phần đầu tiên đã giải thích được 83,8% tổng phương sai của tập dữ liệu. Cụ thể, PC1 bao gồm PFHxS và ba PFCA (PFHxA, PFHpA và PFOA), giải thích được 66,0% tổng phương sai. Ngược lại, PC2 bao gồm PFHxA và PFOS,

chiếm 17,8% tổng phương sai. Giá trị riêng của PC1 và PC2 lần lượt là 3,285 và 0,903, kết hợp với biểu đồ sụt giảm phương sai (scree plot) cho thấy việc lựa chọn PCA chỉ với hai thành phần chính này là phù hợp. Trong PC1, PFHpA có ảnh hưởng mạnh nhất, với hệ số tải trọng là 0,912, trong khi PFHxS và PFOA có ảnh hưởng gần tương đương, với hệ số tải trọng lần lượt là 0,818 và 0,812. Trong PC2, PFOS có ảnh hưởng lớn nhất, với hệ số tải trọng là 0,951, trong khi hệ số của PFHxA là 0,512.

Biểu đồ hai chiều trong Hình 3.12 cho thấy sự khác biệt tương đối rõ ràng giữa các thành phần của mẫu nước mặt thu được ở các nhóm địa điểm lấy mẫu khác nhau. Trong khi không có sự khác biệt rõ ràng về phân bố của các mẫu nước sông Cầu mùa khô và mùa mưa, các mẫu sông Ngũ Huyện Khê phân bố ở hai phần của PC2 trong khi các mẫu mương thải phân bố về hai phía của PC1. Điều này cho thấy sự khác biệt về nguồn gốc của các PFC trong nước mặt giữa hai mùa.

Làng nghề giấy Phong Khê, với lịch sử sản xuất giấy có từ hàng trăm năm trước, đang không ngừng phát triển về quy mô, sản lượng và chủng loại giấy. Trước đây, làng nghề giấy truyền thống này chủ yếu sản xuất giấy dó (không xử lý hóa chất). Ngày nay, làng nghề đã mở rộng sản xuất sang các sản phẩm giấy công nghiệp đa dạng để đáp ứng nhu cầu thị trường, chẳng hạn như giấy bìa carton và giấy học sinh. Tuy nhiên, các sản phẩm công nghiệp này có khả năng cao chứa các PFC được thêm vào để làm cho giấy chống thấm nước. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra sự hiện diện của nhiều PFC trong các vật liệu đóng gói [75] và các sản phẩm giấy [92]. Trước đây, các PFC được sử dụng trong bao bì thường là hỗn hợp của C8, C10 và C12. Tuy nhiên, chúng đã dần được thay thế bằng các PFC mạch ngắn, chủ yếu là các hợp chất C6, do áp lực pháp lý ngày càng tăng từ những năm 2000. Kết quả thu được trong nghiên cứu này cho thấy mặc dù các hợp chất C6 và C7 có đóng góp lớn vào thành phần của các PFC trong nước mặt tại khu vực Phong Khê, các hợp chất C8, C10 và C12 vẫn được phát hiện với tần suất và nồng độ tương đối cao, đặc biệt là PFOA và PFOS. Điều này cho thấy cần kiểm soát chặt chẽ hơn các vật liệu đầu vào trong quá trình sản xuất giấy. Hơn nữa, một nghiên cứu trước đây về mức độ ô nhiễm PFC trong nước mặt tại khu vực này cho thấy tổng nồng độ PFC cao hơn đáng kể so với khu

vực tham chiếu không có công nghiệp [15]. Do đó, ô nhiễm nước thải từ các hoạt động công nghiệp nói chung và các hoạt động sản xuất, tái chế giấy nói riêng có thể được coi là nguồn phát thải PFC chính vào nước mặt.

3.1.4. Đánh giá rủi ro sinh thái từ sự có mặt của các PFC trong nước mặt

Trong nghiên cứu này, các giá trị độc tính cấp tính (LC50 và EC50) và độc tính mãn tính (NOEC/LOEC) của các PFC được tham khảo từ các nghiên cứu trước đây và được trình bày trong bảng P8 phần phụ lục. Do tần suất phát hiện thấp hoặc dữ liệu về độc tính hạn chế nên giá trị rủi ro sinh thái RQ trong nước mặt không được tính đối với các hợp chất PFTrDA, PFTeDA, PFHxS và PFDS. Kết quả tính toán RQ tương ứng với các PFC trong nước mặt cho tất cả các nhóm điểm lấy mẫu ở khu vực Phong Khê (Sông Cầu, Sông Ngũ Huyện Khê và mương nước) được trình bày trong Bảng 3.2. Kết quả phân tích rủi ro sinh thái cho thấy phần lớn các giá trị đều nằm trong ngưỡng an toàn đối với các nhóm sinh vật thủy sinh, thể hiện qua màu xanh trên bảng dữ liệu. Đối với các hợp chất PFHxA, PFHpA, PFDoDA và PFOS, giá trị RQ tại tất cả các nhóm điểm ở cả hai mùa khô và mùa mưa đều nhỏ hơn 0,01 cho thấy chúng không gây rủi ro cho các loài sinh vật được đánh giá bao gồm các sinh vật phù du *Daphnia magna*, *Moina macrocopa*, *Moina micrura* và *Brachionus calyciflorus*. Tuy nhiên, một số hợp chất như PFOA, PFNA, PFDA và PFUnDA bắt đầu xuất hiện giá trị vượt ngưỡng an toàn sinh thái ở một số loài nhạy cảm, phản ánh qua các ô màu cam tương ứng với mức rủi ro thấp đến trung bình. Đặc biệt, loài *Chironomus plumosus* liên tục ghi nhận các giá trị trong ngưỡng rủi ro thấp và trung bình (0,02 – 0,1) đối với PFOA tại sông Ngũ Huyện Khê và mương nước ở cả hai mùa; mức rủi ro thấp (0,01 – 0,02) đối với PFNA tại sông Cầu và sông Ngũ Huyện Khê vào mùa khô, mương nước ở cả hai mùa. PFDA và PFUnDA trong mương nước vào mùa mưa cũng gây rủi ro thấp cho *Chironomus plumosus*. Bên cạnh đó, PFOA trong nước sông Ngũ Huyện Khê (mùa khô) và mương nước (cả hai mùa) còn cho thấy khả năng gây rủi ro ở mức thấp cho loài giáp xác *Moina micrura*. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy mức rủi ro thấp gây ra bởi PFUnDA đối với loài *Cyprinus carpio* tại tất cả các điểm ngoại trừ sông Cầu vào mùa khô.

Đối với ba nhóm điểm lấy mẫu, giá trị RQ > 0,01 được phát hiện với tần suất cao nhất tại mương nước vào cả mùa khô và mùa mưa, đặc biệt ở loài *Chironomus plumosus* (PFOA, PFNA, PFDA và PFUnDA), *Moina micrura* (PFOA) và loài *Cyprinus carpio* (PFUnDA). Điều này cho thấy mức độ rủi ro có xu hướng gia tăng tại những khu vực nước nông, tù đọng, có khả năng tích tụ PFC cao và ít khả năng pha loãng theo mùa. Tiếp theo là sông Ngũ Huyện Khê, ghi nhận giá trị rủi ro ở mức thấp đối với các nhóm sinh vật nhạy cảm trên với tần suất thấp hơn. Sông Cầu ở vị trí cách xa nguồn ô nhiễm hơn cho thấy các hợp chất PFC hầu như không gây rủi ro sinh thái. Nghiên cứu của Lin và cộng sự (2022) cho thấy PFHxA, PFOA, PFNA và PFOS gần như không gây rủi ro cho các sinh vật thủy sinh tại vịnh Dongshan (Trung Quốc) [101]. PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA không gây rủi ro sinh thái trong khi PFOA gây rủi ro cao đối với *Chironomus plumosus* (RQ = 1,96), *Chironomus riparius* (RQ = 1,96) tại sông Hoàng Hà (Trung Quốc). một số nghiên cứu công bố mức độ rủi ro sinh thái PFBA, PFPeA, PFOA và PFBS gây gửi ro thấp cho các hệ sinh thái ven biển tại vùng biển phía Nam Trung Quốc [149]. Mặc dù kết quả tính toán rủi ro sinh thái chưa đáng lo ngại nhưng vẫn cần tiếp tục nghiên cứu và quan trắc các hợp chất PFC nhằm kịp thời phát hiện những nguy cơ gây ảnh hưởng tới hệ sinh thái cũng như các sinh vật thủy sinh.

Bảng 3.2: Chỉ số rủi ro RQs của các hợp chất PFC đối với một số sinh vật thủy sinh

Hợp chất	Loài	Sông Cầu		Sông Ngũ Huyện Khê		Mương nước	
		Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa
PFHxA	*Daphnia magna*	$7,9 \times 10^{-7}$	$5,99 \times 10^{-7}$	$4,88 \times 10^{-6}$	$1,92 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-6}$	$8,04 \times 10^{-6}$
	Brachionus calyciflorus	$5,91 \times 10^{-6}$	$4,49 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-5}$	$5,47 \times 10^{-5}$	$6,02 \times 10^{-5}$
PFHpA	*Daphnia magna*	$3,43 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^{-7}$	$8,92 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}	$1,53 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-6}$
PFOA	*Brachionus calyciflorus*	$6,95 \times 10^{-4}$	$5,09 \times 10^{-4}$	$5,99 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$3,05 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-3}$
	Chironomus plumosus	$8,87 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-3}$	0,08	0,02	0,04	0,1
	Chydorus sphaericus	$4,94 \times 10^{-6}$	$3,61 \times 10^{-6}$	$4,25 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-5}$	$5,36 \times 10^{-5}$
	Cipangopaludina cathayensis	$1,17 \times 10^{-6}$	$8,59 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-5}$	3×10^{-6}	$5,15 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-5}$
	Cyclops sp.	$1,24 \times 10^{-6}$	$9,08 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$3,17 \times 10^{-6}$	$5,45 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-5}$
	Limnodrilus hoffmeisteri	$1,53 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-6}$	$6,72 \times 10^{-6}$	$1,66 \times 10^{-5}$
	Macrobrachium nipponense	$2,37 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-5}$	$6,04 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-5}$
	Moina macrocopa	$4,37 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$3,76 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$	$4,74 \times 10^{-5}$
	Moina micrura	$1,83 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-3}$	0,02	$4,67 \times 10^{-3}$	0,01	0,02
	Neocaridina denticulata	$1,54 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-5}$	$3,93 \times 10^{-6}$	$6,76 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-5}$
	Cyprinus carpio	$4,35 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{-4}$
PFNA	*Daphnia magna*	3×10^{-3}		$4,17 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-3}$	$2,59 \times 10^{-3}$

	Chironomus plumosus	0,01		0,02	$1,16 \times 10^{-3}$	0,01	0,01
	Chydorus sphaericus	$4,32 \times 10^{-5}$		6×10^{-5}	$4,01 \times 10^{-6}$	$4,81 \times 10^{-5}$	$3,72 \times 10^{-5}$
PFDA	*Daphnia magna*		$2,71 \times 10^{-7}$		$2,78 \times 10^{-7}$		$1,46 \times 10^{-6}$
	Chironomus plumosus		$2,15 \times 10^{-3}$		$2,21 \times 10^{-3}$		0,01
	Chydorus sphaericus		$5,09 \times 10^{-6}$		$5,22 \times 10^{-6}$		$2,74 \times 10^{-6}$
PFUnDA	*Daphnia magna*		$1,16 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^{-7}$	$8,71 \times 10^{-8}$	$4,46 \times 10^{-7}$	$8,94 \times 10^{-7}$
	Chironomus plumosus		$6,99 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-3}$	0,01
	Chydorus sphaericus		$1,15 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$8,64 \times 10^{-6}$	$4,43 \times 10^{-5}$	$8,88 \times 10^{-5}$
	Cyprinus carpio		0,01	0,01	0,01	0,03	0,05
PFDoDA	*Daphnia magna*	$4,21 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$	$1,85 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$3,53 \times 10^{-6}$
PFOS	*Moina macrocopa*	$5,47 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$9,99 \times 10^{-5}$
	Moina micrura	$1,79 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$4,63 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-3}$	$3,26 \times 10^{-3}$
	Daphnia magna	$4,2 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-4}$	$9,84 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$7,66 \times 10^{-5}$
	Brachionus calyciflorus	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$4,12 \times 10^{-5}$	$3,73 \times 10^{-5}$	$4,07 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-5}$

Chú thích: Không gây rủi ro; Rủi ro thấp; Rủi ro trung bình

3.2. Sự có mặt của các PFC trong nước ngầm và đánh giá rủi ro sức khỏe con người thông qua việc tiêu thụ nước ngầm

3.2.1. Sự có mặt của các PFC trong nước ngầm

❖ ***Tần suất và nồng độ của các PFC trong nước ngầm***

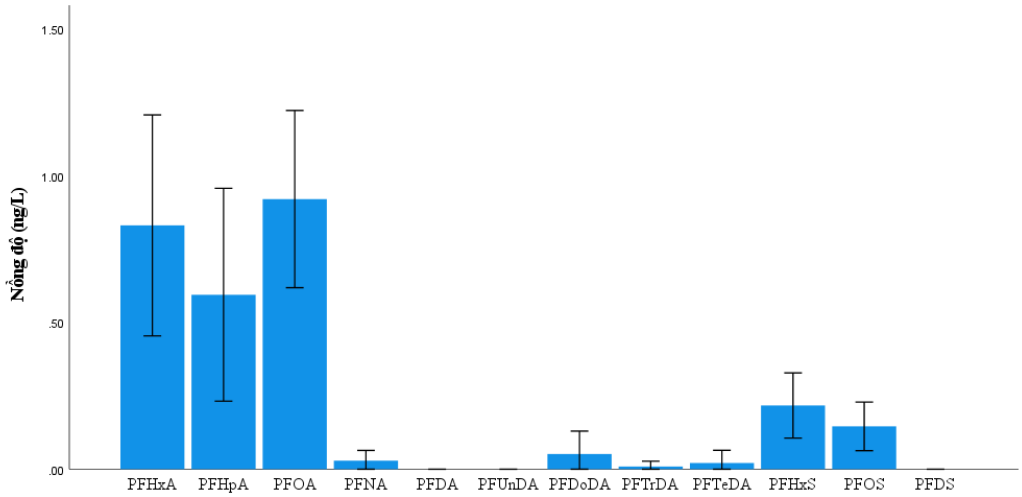
So với các mẫu nước mặt, tỉ lệ về số mẫu và số lượng PFC phát hiện được trong các mẫu nước ngầm được thu thập tại khu vực Phong Khê đều nhỏ hơn. Cụ thể, trong số 17 PFC được phân tích trong 40 mẫu nước ngầm ở cả hai mùa khô và mưa, có 9/17 PFC được tìm thấy trong 77,5% số mẫu. Trong số này, có 3 PFCA (bao gồm PFHxA, PFHpA và PFOA) và 2 PFSA (PFHxS và PFOS) được phát hiện trong cả 2 mùa. Trong khi đó, PFNA chỉ được phát hiện trong các mẫu nước ngầm thu thập trong mùa khô, còn PFDoDA, PFTrDA và PFTeDA chỉ được phát hiện trong các mẫu mùa mưa. Ba hợp chất PFDA, PFUnDA và PFDS không được tìm thấy trong nước ngầm ở cả hai mùa. Tần suất phát hiện (DF - %), khoảng nồng độ, giá trị trung vị và trung bình (ng/L) của các PFC trong nước ngầm hai mùa được trình bày trong Bảng 3.3.

Tương tự như các mẫu nước mặt, tính chung cho cả hai mùa, các PFCA với C6 - C8 là những hợp chất có mặt thường xuyên nhất trong các mẫu nước ngầm tại Phong Khê và tần suất phát hiện của chúng trong mùa khô cao hơn trong mùa mưa. Mặc dù vậy, tỉ lệ tìm thấy của các hợp chất này trong nước ngầm thấp hơn so với tần suất phát hiện của chúng trong nước mặt. PFOA (65,0%) là hợp chất có mặt phổ biến nhất trong nước ngầm, tiếp sau đó là PFHxA (60,0%) và PFHpA (57,5%). Mặc dù được tìm thấy tương đối phổ biến vào mùa khô với tần suất phát hiện trên 50%, tỉ lệ

Bảng 3.3. Tần suất phát hiện (DF - %), khoảng nồng độ, giá trị trung vị và trung bình (ng/L) của các PFC trong nước ngầm hai mùa

TT	Hợp chất	Mùa khô					Mùa mưa				
		DF (%)	Min	Max	Trung vị	Trung bình	DF (%)	Min	Max	Trung vị	Trung bình
1	PFHxA	66,7	< MDL	6,187	0,346	0,746	54,5	< MDL	2,954	0,782	0,898
2	PFHpA	61,1	< MDL	6,807	0,232	0,606	54,5	< MDL	2,161	0,671	0,583
3	PFOA	66,7	< MDL	2,377	0,422	0,627	63,6	< MDL	2,745	1,347	1,157
4	PFNA	16,7	< MDL	0,528	< MDL	0,064	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
5	PFDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
6	PFUnDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
7	PFDoDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	9,1	< MDL	1,421	< MDL	0,094
8	PFTrDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	4,5	< MDL	0,355	< MDL	0,016
9	PFTeDA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	4,5	< MDL	0,847	< MDL	0,039
10	PFHxS	55,6	< MDL	0,902	0,746	0,439	9,1	< MDL	0,424	< MDL	0,035
11	PFOS	50	< MDL	0,689	0,264	0,302	4,5	< MDL	0,401	< MDL	0,018
12	PFDS	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	Tổng PFC		< MDL	15,06	1,868	2,784		**< MDL**	**9,920**	**2,897**	**2,841**
	Tổng PFCA		< MDL	14,30	0,876	2,043		**< MDL**	**9,920**	**2,897**	**2,788**
	Tổng PFSA		< MDL	1,574	0,751	0,740		**< MDL**	**0,825**	**< MDL**	**0,053**

phát hiện của PFHxS và PFOS tương đối thấp trong mùa mưa, dưới 10%, dẫn tới tần suất phát hiện chung ở cả hai mùa của hai hợp chất này lần lượt là 30,0% và 25,0%. Các hợp chất còn lại đều ít được phát hiện. Cụ thể, trong mùa khô, PFNA được tìm thấy trong 16,7% số mẫu phân tích, trong khi ba PFCA mạch dài với C12 - C14 chỉ được phát hiện trong 1 – 2 mẫu trong mùa mưa, tương ứng với tần suất phát hiện 4,5 – 9,1%.



Hình 3.13. Nồng độ các PFC được tìm thấy trong nước ngầm tại khu vực Phong Khê

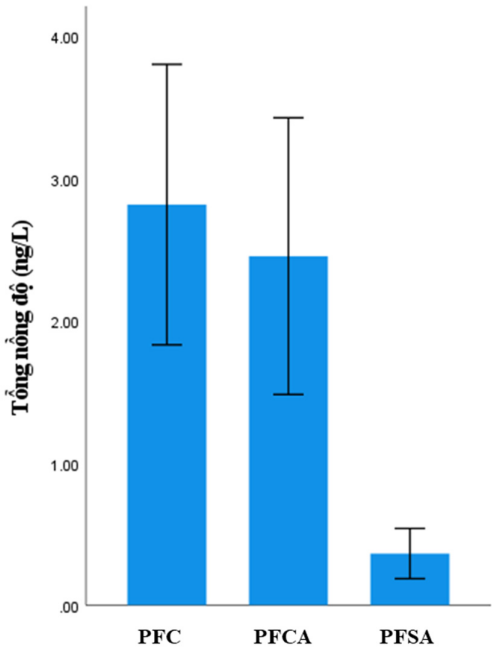
Là những chất có tần suất phát hiện cao nhất khi được tìm thấy tại khu vực Phong Khê ở cả hai mùa, các PFC với số C ≤ 8 cũng là những chất có nồng độ cao nhất trong nước ngầm. Cụ thể, PFOA có nồng độ trung bình chung trong cả hai mùa là 0,919 ng/L (với trung vị là 0,514 ng/L và khoảng nồng độ dao động từ < MDL – 2,745 ng/L), tiếp theo là PFHxA (trung bình: 0,830 ng/L, trung vị: 0,530 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 6,187 ng/L), PFHpA (trung bình: 0,593 ng/L; trung vị: 0,256 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 6,807 ng/L), PFHxS (trung bình: 0,217 ng/L; trung vị: < MDL; khoảng nồng độ: < MDL – 0,902 ng/L) và PFOS (trung bình: 0,146 ng/L; trung vị: < MDL; khoảng nồng độ: < MDL – 0,689 ng/L). Bốn hợp chất mạch dài được phát hiện khác, bao gồm PFNA, PFDoDA, PFTrDA và PFTeDA, chỉ được tìm thấy với nồng độ rất thấp, nằm trong khoảng < MDL – 1,421 ng/L với giá trị nồng độ trung

bình chung ở cả hai mùa từ 0,009 – 0,052 ng/L và giá trị trung vị đều là < MDL (Hình 3.13).

Như vậy, các PFCA có mặt trong nước ngầm tại khu vực Phong Khê với tần suất cao hơn và nồng độ lớn hơn so với các PFSA và các PFC mạch dài (≥ C9) hầu như không phát hiện được trong cả hai mùa. Kết quả này phù hợp với các quan sát thu được đối với sự hiện diện của các PFC trong nước mặt tại khu vực nghiên cứu và tương tự như những phát hiện trong nước ngầm ở khu vực nông thôn của Trung Quốc [41].

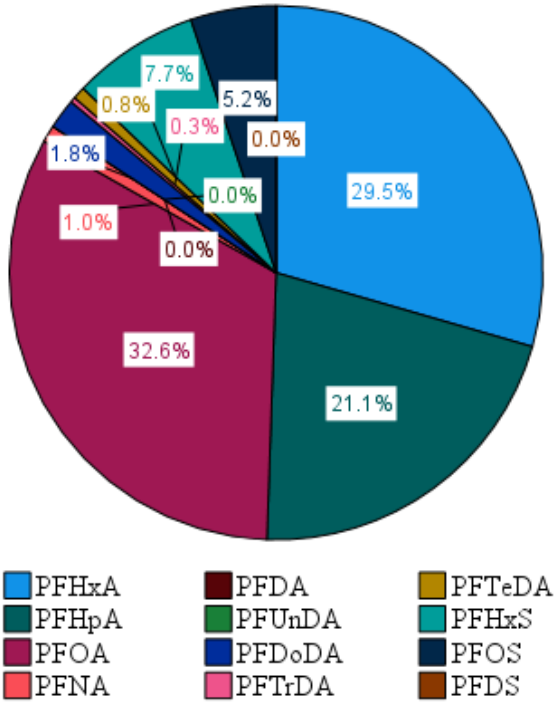
❖ ***Thành phần của các PFC trong nước ngầm***

Tổng nồng độ PFC được tìm thấy trong nước ngầm ở khu vực Phong Khê nằm trong khoảng từ 0 – 15,057 ng/L với giá trị trung bình là 2,815 ng/L và trung vị là 1,999 ng/L cho cả hai mùa. Trong số này, các PFCA đóng góp 87,1% trong tổng lượng PFC, tương đương với nồng độ tổng là 2,453 ng/L (trung vị: 1,183 ng/L), trong khi các PFSA có tổng nồng độ là 0,363 ng/L (trung vị: < MDL) và đóng góp 12,9% vào tổng PFC (Hình 3.14).



Hình 3.14. Tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước ngầm tại khu vực Phong Khê

Năm hợp chất ≤ 8C được phát hiện ở cả hai mùa đóng góp tới 96,1% trong tổng nồng độ PFC được tìm thấy trong các mẫu nước ngầm tại khu vực Phong Khê, trong khi bốn hợp chất mạch dài chỉ chiếm 3,9% tổng nồng độ PFC phân tích được. Trong số này, ba PFCA với mạch carbon ≤ 8C chiếm tới 95,0% của tổng PFCA và 83,0% tổng PFC được tìm thấy. Cụ thể, PFOA đóng góp 37,6% trong tổng nồng độ PFCA và 32,6% trong tổng nồng độ PFC. Các giá trị này của PFHxA lần lượt là 33,9% và 29,4% và của PFHpA là 24,1% và 20,9% tương ứng. Bên cạnh đó, hai PFSA, PFHxS và PFOS, đóng góp 59,8% và 40,2% vào tổng PFSA nhưng chỉ chiếm 7,7% và 5,2% tương ứng trong tổng PFC (Hình 3.15).



Hình 3.15. Thành phần của các PFC trong nước ngầm ở khu vực Phong Khê

3.2.2. Nồng độ PFC trong nước ngầm theo địa điểm lấy mẫu và theo mùa

❖ ***Sự có mặt của các PFC trong nước ngầm theo các nhóm địa điểm lấy mẫu khác nhau***

Các mẫu nước ngầm PK.GW.01 – 12 được lấy từ các giếng tại khu vực nằm ở phía Nam sông Ngũ Huyện Khê, nơi tập trung của các cơ sở sản xuất giấy; ngược

lại, các mẫu PK.GW.13 – 25 được thu thập từ các giếng nằm ở phía Bắc của sông Ngũ Huyện Khê, khu vực chủ yếu là các hộ gia đình và không tham gia vào hoạt động sản xuất giấy. Nhìn chung, các mẫu phía Nam sông có tần suất phát hiện PFC cao hơn các mẫu phía Bắc sông ở cả hai mùa. Cụ thể, vào mùa khô, chỉ có 1/10 mẫu (chiếm 10,0% số mẫu) thuộc khu vực phía Nam sông (mẫu PK.GW.05) không phát hiện được PFC, trong khi không có hợp chất nào được tìm thấy trong 2/8 mẫu (chiếm 25,0% số mẫu) thuộc khu vực phía Bắc sông (các mẫu PK.GW.18 và PK.GW.20). Tương tự, PFC được tìm thấy trong tất cả 11 mẫu ở khu vực phía Nam trong mùa mưa, trong khi có tới 6/11 mẫu (chiếm 54,5% số mẫu) ở khu vực phía Bắc không phát hiện được bất kì PFC nào (các mẫu PK.GW.16, 17, 19, 23-25).

❖ ***Nồng độ của các PFC trong nước ngầm theo các nhóm địa điểm lấy mẫu***

Sự khác biệt về tỉ lệ phát hiện của các PFC giữa hai nhóm địa điểm lấy mẫu dẫn tới tổng nồng độ PFC quan sát được ở khu vực phía Nam cao hơn ở khu vực phía Bắc của sông Ngũ Huyện Khê. Tính chung cho cả hai mùa, trung bình tổng PFC trong các mẫu nước ngầm phía Nam là 3,999 ng/L (trung vị: 3,740 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 15,057 ng/L), trong khi giá trị trung bình đối với các mẫu phía Bắc là 1,507 ng/L (trung vị: 0,745 ng/L; khoảng phát hiện: < MDL – 5,365 ng/L) và sự khác biệt này có ý nghĩa thống kê ($p = 0,003$) dựa trên kiểm định Mann-Whitney U. Sự khác biệt đáng kể tương tự cũng được tìm thấy đối với tổng PFCA ($p = 0,004$) giữa các mẫu phía Nam (trung bình: 3,534 ng/L; trung vị: 3,171 ng/L; khoảng nồng độ: < MDL – 14,30 ng/L) và các mẫu phía Bắc (trung bình: 1,257 ng/L; trung vị: < MDL; khoảng nồng độ: < MDL – 5,365 ng/L). Tuy nhiên, đối với tổng PFSA, mặc dù nồng độ trung bình của các mẫu ở khu vực phía Nam (trung bình: 0,465 ng/L; trung vị: < MDL; khoảng nồng độ: < MDL – 1,574 ng/L) cao hơn so với giá trị thu được cho các mẫu ở khu vực phía Bắc (trung bình: 0,249 ng/L; trung vị: < MDL; khoảng nồng độ: < MDL – 1,370 ng/L), sự khác biệt này không ý nghĩa thống kê ($p = 0,178$). Điều này chủ yếu là do tần suất phát hiện và nồng độ rất thấp của các PFSA trong mùa mưa ở cả hai phía của sông. Các kết quả này gợi ý về sự ảnh hưởng của các hoạt động sản

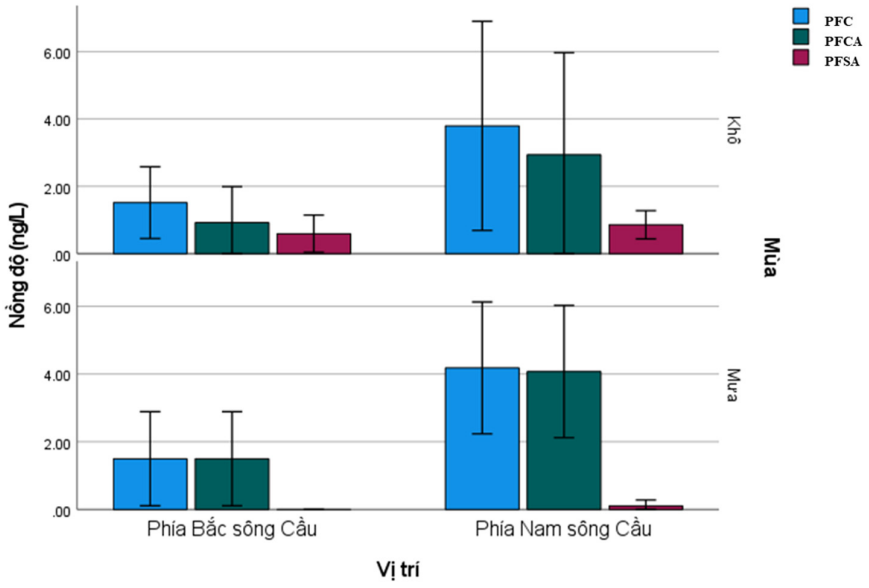
xuất giấy tới sự hiện diện của các PFC, đặc biệt là các PFCA, trong nước ngầm ở khu vực nghiên cứu.

Khi xem xét theo từng mùa, điều đáng lưu ý là không có sự khác biệt đáng kể ($p > 0,05$) về tổng PFC (trung bình: 3,798 ng/L và 1,516 ng/L; trung vị: 2,092 ng/L và 1,488 ng/L), PFCA (trung bình: 2,939 ng/L và 0,924 ng/L; trung vị: 1,183 ng/L và 0,178 ng/L) hay PFSA (trung bình: 0,859 ng/L và 0,592 ng/L; trung vị: 0,773 ng/L và 0,373 ng/L tương ứng) giữa hai khu vực phía Nam và phía Bắc sông Ngũ Huyện Khê trong mùa khô. Điều này cho thấy các hoạt động sản xuất không có ảnh hưởng rõ ràng tới mức độ ô nhiễm PFC trong nước ngầm khi các chất ô nhiễm này bị lưu giữ trong nước mặt và trầm tích là chủ yếu. Ngược lại, trong mùa mưa, tổng PFC và PFCA trong nước ngầm tại khu vực phía Nam (trung bình: 4,182 ng/L và 4,075 ng/L; trung vị: 5,247 ng/L và 5,085 ng/L) cao hơn đáng kể ($p = 0,007$ và $p = 0,016$) so với các giá trị đo được trong nước ngầm tại khu vực phía Bắc (trung bình: 1,500 ng/L và 1,500 ng/L; trung vị: < MDL và < MDL tương ứng), trong khi sự khác biệt về PFSA là không có ý nghĩa thống kê (trung bình (trung vị) phía Nam: 0,107 (< MDL) ng/L; phía Bắc: < MDL (< MDL) ng/L; $p = 0,478$). Kết quả này cho thấy hoạt động thủy văn và quá trình lắng đọng khí quyển như mưa trong mùa mưa có ảnh hưởng mạnh tới nồng độ của các PFC trong nước ngầm khi nước mưa có thể kéo theo các PFC, đặc biệt là các PFCA, từ nước mặt vào nước ngầm. Như đã trình bày, các PFSA có khả năng liên kết mạnh với đất và trầm tích, do vậy, chúng ít có khả năng thẩm thấu qua các tầng đất để di chuyển vào nước ngầm.

❖ ***Nồng độ của các PFC trong nước ngầm theo mùa khô và mùa mưa***

Sự biến đổi về tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu theo vị trí lấy mẫu và theo mùa được biểu diễn trong Hình 3.16. Kiểm tra sự khác biệt về tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA giữa hai mùa bằng kiểm định Mann-Whitney U cho thấy, tổng PFC và PFCA trong các mẫu nước ngầm thu thập vào mùa mưa (trung bình: 2,841 ng/L và 2,788 ng/L; trung vị: 2,897 ng/L và 2,897 ng/L) cao hơn không đáng kể so với giá trị xác định được trong các mẫu mùa khô

(trung bình: 2,784 ng/L và 2,043 ng/L; trung vị: 1,868 ng/L và 0,876 ng/L tương ứng) nhưng các sự khác biệt này không có ý nghĩa thống kê (p > 0,05). Ngược lại, tổng nồng độ PFSA tìm thấy trong các mẫu mùa khô (trung bình: 0,740 ng/L; trung vị: 0,751 ng/L) cao hơn đáng kể (p = 0,001) so với giá trị tìm được của các mẫu mùa mưa (trung bình: 0,053 ng/L; trung vị: < MDL). Kết quả tương tự cũng được tìm thấy khi xem xét ảnh hưởng của yếu tố địa lí. Cụ thể, tại từng khu vực (phía Nam hoặc phía Bắc sông Ngũ Huyện Khê), tổng PFC và PFCA trong mùa khô thấp hơn không có ý nghĩa thống kê (p > 0,05) so với nồng độ đo được trong các mẫu mùa mưa. Tuy nhiên, tổng PFSA trong các mẫu mùa khô (trung bình: 0,859 ng/L; trung vị: 0,773 ng/L) cao hơn đáng kể (p = 0,006) so với các mẫu mùa mưa (trung bình: 0,107 ng/L; trung vị: < MDL ng/L) đối với khu vực phía Nam của sông Ngũ Huyện Khê. Ngược lại, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê (p > 0,05) được tìm thấy khi so sánh tổng nồng độ PFC, PFCA hay PFSA giữa hai mùa ở khu vực phía Bắc sông Ngũ Huyện Khê. Như đã giải thích ở trên, các PFSA khó bị vận chuyển theo nước mưa qua các tầng đất để vào nước ngầm, trong khi mực nước ngầm mùa mưa cao hơn, dẫn tới nồng độ của các PFC giảm xuống.



Hình 3.16. Tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu theo vị trí lấy mẫu và theo mùa

❖ ***So sánh kết quả với các nghiên cứu khác trên thế giới và tiêu chuẩn quốc tế***

Trong nghiên cứu này, nồng độ PFOA dao động từ không phát hiện đến 2,745 ng/L (trung bình: 0,919 ng/L). So với các nghiên cứu khác (Bảng 3.4), giá trị PFOA trung bình cao gấp ba lần so với những kết quả thu được từ các nghiên cứu được thực hiện tại các thành phố lớn của Việt Nam (Hà Nội và Thành phố Hồ Chí Minh) [52] và Ấn Độ [133] và tương tự với mức độ PFOA được tìm thấy trong nước ngầm ở Trung Quốc [40], Malta [131], Pháp [112] và Úc [139]. Tuy nhiên, nồng độ PFOA thu được trong nghiên cứu này thấp hơn so với những kết quả được tìm thấy trong nước ngầm tại lưu vực sông Nakdong ở Hàn Quốc [162], các bãi chôn lấp ở Thái Lan [76] và khu vực nông thôn của Trung Quốc [41].

Bảng 3.4. Bảng so sánh nồng độ của các PFC theo trong Công ước Stockholm trong các mẫu nước ngầm thu được trong nghiên cứu này với các nghiên cứu khác

Quốc gia	PFOA	PFOS	PFHxS	Khu vực nghiên cứu	Tài liệu tham khảo
Việt Nam	< MDL-2,745 (0,919)	< MDL-0,689 (0,146)	< MDL-0,902 (0,217)	Làng nghề	Nghiên cứu này
Việt Nam	< MDL-4,5 (0,34)	0,19-8,2 (0,27)	< MDL-6 (2,27)	Đô thị	[52]
Thái Lan	0,65-34,96 (8,32)	0-25,88 (3,59)	< MDL-3,73 (0,31)	Bãi chôn lấp rác thải	[76]
Trung Quốc	7-175,2 (77,17)	<0,5-37 (19,2)	<0,5-1,9 (0,13)	Nông thôn	[41]
Trung Quốc	< MDL-5,11 (0,8)	< MDL-0,5 (0,17)	< MDL-0,23 (0,09)	Hồ chứa nước Yuqiao	[40]
Ấn Độ	< MDL-0,76 (0,46)	< MDL-1,13 (0,16)	< MDL-0,08 (0,02)	Lưu vực sông Hằng	[133]
Hàn Quốc	< MDL-6,72 (2,9)	< MDL-2,35 (0,2)	< MDL-10,39 (2,8)	Lưu vực sông Nakdong	[162]
Nhật Bản	<0,25-1800 (8,5)	<0,25-990 (5,7)	< MDL-56 (3,1)	Đô thị	[86]

Malta	0-8,03 (1,46)	0-2,63 (0,48)	(0,61)	Toàn quốc	[131]
Pháp	Max:14 (1,10)	Max: 38 (2,4)	Max: 143 (4,6)	Đô thị, khu công nghiệp, nông thôn và nông nghiệp	[112]
Mỹ	< MDL-31	< MDL-12	< MDL-10	Đô thị	[125]
Úc	<0,09-6,9 (2,2)	<0,03-34 (11)	<0,03-18 (5,9)	Khu nông nghiệp (nước từ nhà máy xử lí nước thải)	[139]

Trong các nghiên cứu khác, PFOS thường được phát hiện trong nước ngầm, nhưng trong nghiên cứu này, PFOS có tần suất phát hiện thấp với nồng độ dao động từ dưới giới hạn phát hiện đến 0,689 ng/L (trung bình: 0,146 ng/L). PFHxS, một hợp chất khác được liệt kê trong Công ước Stockholm, được tìm thấy trong nghiên cứu này với nồng độ từ không phát hiện đến 0,902 ng/L với tần suất phát hiện là 30%, cao hơn so với nồng độ được phát hiện tại hồ chứa Yuqiao, Trung Quốc [40] và lưu vực sông Hằng, Ấn Độ [133]. Tuy nhiên, nồng độ của hợp chất này ở mức thấp hơn nhiều so với những kết quả được tìm thấy trong nước ngầm ở Pháp [112] và Úc [139]. Nhìn chung, nồng độ của từng hợp chất PFC thấp hơn nhiều so với mức được tìm thấy trong nước ngầm tại các bãi chôn lấp ở Thái Lan [77], khu vực nông thôn ở Trung Quốc [41], khu vực đô thị tại Nhật Bản [86] và Mỹ [125].

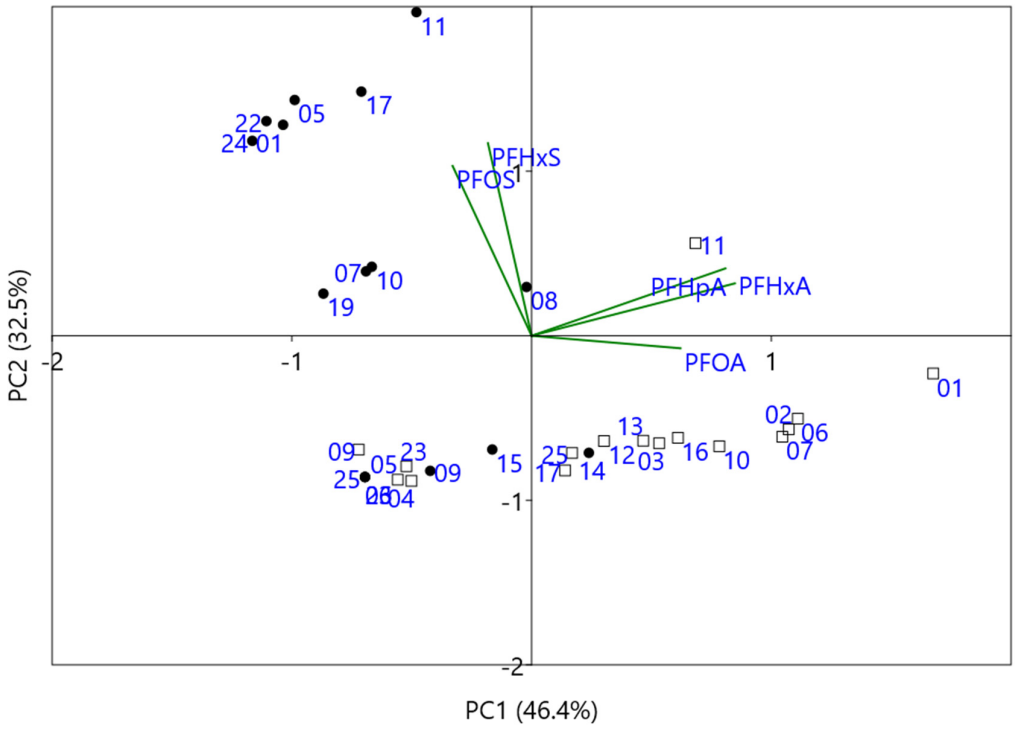
Khi so sánh với tiêu chuẩn của EPA đối với PFOA (4 ng/L), PFOS (4 ng/L), PFHxS (10 ng/L) và PFNA (10 ng/L) trong nước uống có thể thấy tất cả các mẫu nước ngầm trong nghiên cứu này đều nhỏ hơn giá trị theo tiêu chuẩn tuy nhiên không nên xem nhẹ tác động của những hợp chất này dù ở nồng độ nhỏ.

3.2.3. Đánh giá nguồn gốc các PFC trong nước ngầm

Trong nghiên cứu này, phương pháp PCA cũng được áp dụng để phân tích mối quan hệ giữa nồng độ của các PFC và các nhóm mẫu nước ngầm được thu thập từ các giếng trong khu vực Phong Khê trong mùa mưa và mùa khô. Trong số 22 mẫu mùa mưa và 18 mẫu mùa khô được phân tích, các PFC mạch dài, bao gồm PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA và PFDS, hầu như không phát hiện được

(chỉ tìm thấy trong 0 – 3/40 mẫu). Do đó, tập dữ liệu được sử dụng cho phân tích PCA chỉ bao gồm năm chất: PFHxA, PFHpA, PFOA, PFHxS và PFOS.

Năm thành phần chính đã được trích xuất bằng cách sử dụng phương pháp PCA không xoay, với hai thành phần đầu tiên đã giải thích được 78,9% tổng phương sai của tập dữ liệu. Cụ thể, PC1 bao gồm ba PFCA (PFHxA, PFHpA và PFOA), giải thích được 46,4% tổng phương sai. Ngược lại, PC2 chỉ bao gồm hai hợp chất PFSA (PFHxS và PFOS), chiếm 32,5% tổng phương sai. Giá trị riêng của PC1 và PC2 đều lớn hơn 1,0, lần lượt là 2,322 và 1,627, cho thấy việc lựa chọn PCA chỉ với hai thành phần chính này là phù hợp. Trong PC1, PFHxA và PFHpA có ảnh hưởng mạnh nhất, với hệ số tải trọng lần lượt là 0,615 và 0,587, trong khi PFOA có ảnh hưởng yếu hơn, với hệ số tải trọng là 0,451. Ngược lại, PFHxS và PFOS có ảnh hưởng gần như nhau trong PC2, với hệ số tải trọng lần lượt là 0,711 và 0,627.



Hình 3.17. Kết quả phân tích PCA đối với các PFC trong hai mùa (hình tròn màu đen đại diện cho các mẫu mùa khô và hình vuông rỗng màu trắng đại diện cho các mẫu mùa mưa)

Biểu đồ hai chiều trong Hình 3.17 cho thấy sự khác biệt tương đối rõ ràng giữa các thành phần của mẫu nước ngầm thu được trong mùa khô và mùa mưa. Hầu hết các mẫu mùa khô được phân bố dọc theo PC2, cho thấy các PFSA trở nên chiếm ưu thế trong nước ngầm trong mùa khô. Ngược lại, nồng độ của các PFCA cao hơn trong các mẫu nước ngầm của mùa mưa. Điều này cho thấy sự khác biệt về nguồn gốc của các PFC trong nước ngầm giữa hai mùa.

Nhìn chung, các mẫu nước ngầm ở khu vực Phong Khê cho thấy giá trị tỉ lệ tổng (PFHxA + PFHpA)/PFOA thu được ở mùa khô (2,33) cao hơn ở mùa mưa (1,69) và phía Bắc sông Ngũ Huyện Khê (1,94) cao hơn phía Nam sông (1,92). Kết quả này chỉ ra rằng nước ngầm ở khu vực Phong Khê chịu tác động ô nhiễm PFC chủ yếu từ cả hoạt động của con người và khu vực phía Nam chịu tác động mạnh hơn phía Bắc. Điều này cũng được minh họa rõ hơn khi phân tích tỉ lệ (PFHxA + PFHpA)/PFOA theo từng mùa và từng khu vực. Vào mùa mưa, tỉ lệ thu được với các mẫu nước ngầm phía Nam (1,25) nhỏ hơn so với của các mẫu phía Bắc (2,31). Các giá trị này biến đổi ngược lại vào mùa khô, khi khu vực phía Nam có tỉ lệ (2,66) cao hơn phía Bắc (1,69). Tại khu vực phía Bắc, các mẫu thu thập trong mùa mưa cho tỉ lệ (2,13) cao hơn các mẫu trong mùa khô (1,69) nhưng tại khu vực phía Nam thì các giá trị thu được biến đổi theo chiều ngược lại khi mẫu nước ngầm mùa khô ở phía Nam (2,66) có tỉ lệ lớn hơn mùa mưa (1,25). Mặc dù vậy, các sự so sánh trên đều không có ý nghĩa về mặt thống kê ($p > 0,05$) cho thấy sự ô nhiễm PFC trong nước ngầm tại khu vực Phong Khê tới từ cả hai nguồn, trong đó hoạt động của con người có tác động mạnh hơn, đặc biệt là vào mùa khô khu vực phía Nam sông Ngũ Huyện Khê, nơi tập trung của nhiều cơ sở sản xuất giấy.

3.2.4. Đánh giá rủi ro sức khỏe con người thông qua việc tiêu thụ nước ngầm

Trong nghiên cứu này, lượng PFC trung bình hấp thụ vào cơ thể người và giá trị tỉ lệ nguy cơ (HR) thông qua việc tiêu thụ nước ngầm được tính toán dựa trên nồng độ PFC được tìm thấy trong các mẫu được phân tích. Tổng nồng độ trung bình của PFCA và PFSA trong cả hai mùa lần lượt là 2,52 ng/L và 0,37 ng/L. Liều lượng tiếp

xúc hàng ngày trung bình (ADI) đối với người trưởng thành từ nước ngầm là 0,07 (ng/kg/ngày), với giá trị ADI đối với PFOA và PFOS lần lượt là 0,029 ng/kg/ngày và 0,004 ng/kg/ngày. Các giá trị HR được tính toán cho tổng PFC trong nghiên cứu này đều nhỏ hơn 1,0 thể hiện chưa thấy tiềm ẩn rủi ro sức khỏe liên quan đến việc sử dụng nước ngầm trong khu vực làng nghề giấy Phong Khê.

Một nghiên cứu trước đây được thực hiện tại một lưu vực sông ở Ấn Độ cho thấy ADI đối với PFOA và PFOS trong nước ngầm ở mức 0,04 ng/kg/ngày. Trong các nghiên cứu khác ở Trung Quốc, ADI đối với PFOA và PFOS trong nước ngầm được tìm thấy lần lượt là 0,024 và 0,001 ng/kg/ngày [45, 46]. Nhìn chung, giá trị ADI đối với cả PFOA và PFOS trong nghiên cứu này tương tự với các giá trị được tìm thấy trong các nghiên cứu được thực hiện ở Trung Quốc và Ấn Độ và thấp hơn giá trị ADI được tìm thấy ở Hàn Quốc (ADI đối với PFOA là 0,07 ng/kg/ngày) [32]. Giá trị HR đối với PFOA và PFOS < 1 cho thấy mặc dù chưa thấy tiềm ẩn rủi ro cho cư dân làng nghề giấy Phong Khê khi tiêu thụ nước ngầm nhưng vẫn cần quan trắc và nghiên cứu liên tục để đánh giá xu hướng biến đổi về nồng độ của chúng trong nước ngầm cũng như đánh giá rủi ro sức khỏe có liên quan.

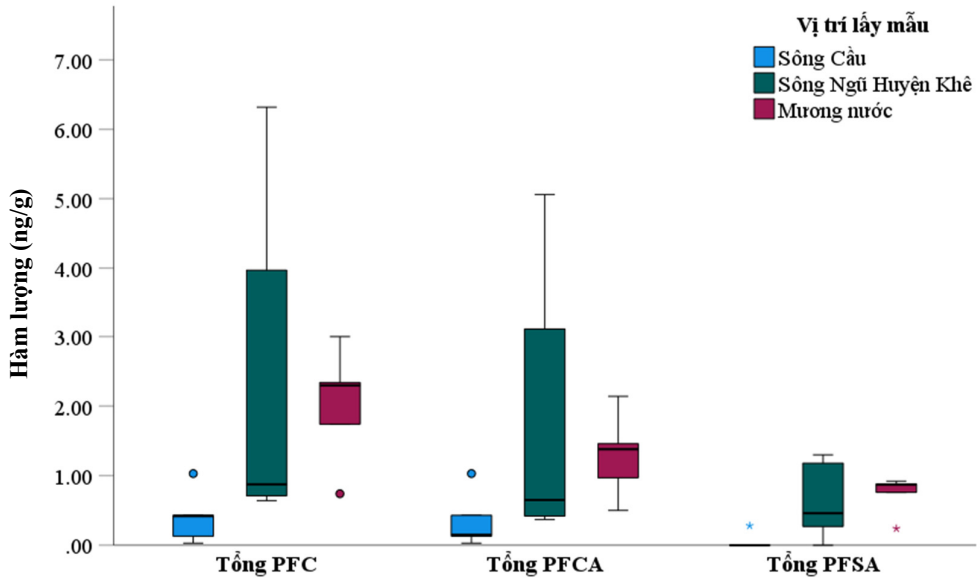
3.3. Sự có mặt của các PFC trong trầm tích và sự phân bố pha nước – trầm tích

3.3.1. Hàm lượng PFC trong trầm tích theo địa điểm lấy mẫu và theo mùa

Số liệu về hàm lượng của các PFC trong các mẫu trầm tích tại khu vực Phong Khê được trình bày cụ thể trong bảng P5 phần Phụ lục. Trong số 17 hợp chất PFC được khảo sát trong trầm tích, tần suất phát hiện dao động từ 0% đến 92%, phản ánh rõ sự khác biệt về đặc tính hóa lý và khả năng hấp phụ vào pha rắn của các hợp chất này. Nhìn chung, các hợp chất thuộc nhóm PFCA mạch ngắn như PFHxA, PFOA PFHpA và có tần suất phát hiện rất thấp, lần lượt là 16%, 8% và 4%, trong khi PFNA hoàn toàn không được phát hiện trong bất kỳ mẫu nào. Điều này có thể liên quan đến tính tan tốt trong nước và khả năng hấp phụ thấp vào pha rắn của các PFCA mạch ngắn, dẫn đến sự ưu thế phân bố ở pha nước hơn là trầm tích [73]. Ngược lại, các PFCA chuỗi dài như PFDA (C10), PFUnDA (C11), PFDoDA (C12), PFTrDA (C13) và PFTeDA (C14) lại có tần suất cao hơn đáng kể. Đặc biệt, PFTeDA có tỉ lệ phát

hiện cao nhất trong nhóm này (92%), theo sau là PFTrDA (64%) và PFDA (56%). Xu hướng này phản ánh rõ ràng mối tương quan thuận giữa chiều dài chuỗi fluorocarbon và khả năng tích lũy trong trầm tích do sự tăng lên của lực tương tác kỵ nước và khả năng hấp phụ vào vật chất hữu cơ. Trong nhóm PFSA, PFHxS (C6) và PFDS (C10) có tần suất phát hiện khá cao, lần lượt là 60%, trong khi PFOS (C8) có tỉ lệ phát hiện thấp hơn đạt 44%.

Tổng hàm lượng PFC được tìm thấy trong trầm tích sông Cầu, sông Ngũ Huyện Khê và mương nước tại khu vực Phong Khê vào mùa khô nằm trong khoảng 0,034 – 6,320 ng/g với giá trị trung bình là 1,728 ng/g và giá trị trung vị là 0,877 ng/g. Trong số này, các PFCA có đóng góp chủ yếu vào tổng PFC trong trầm tích, chiếm 71,1%, với giá trị trung bình là 1,228 ng/g (khoảng hàm lượng: 0,034 – 5,059 ng/g và trung vị: 0,647 ng/g). Trong khi đó, tổng hàm lượng của các PFSA nằm trong khoảng từ < MDL – 1,296 ng/g với giá trị trung bình và trung vị lần lượt là 0,499 và 0,323 ng/g, chiếm 28,9% của tổng hàm lượng PFC.

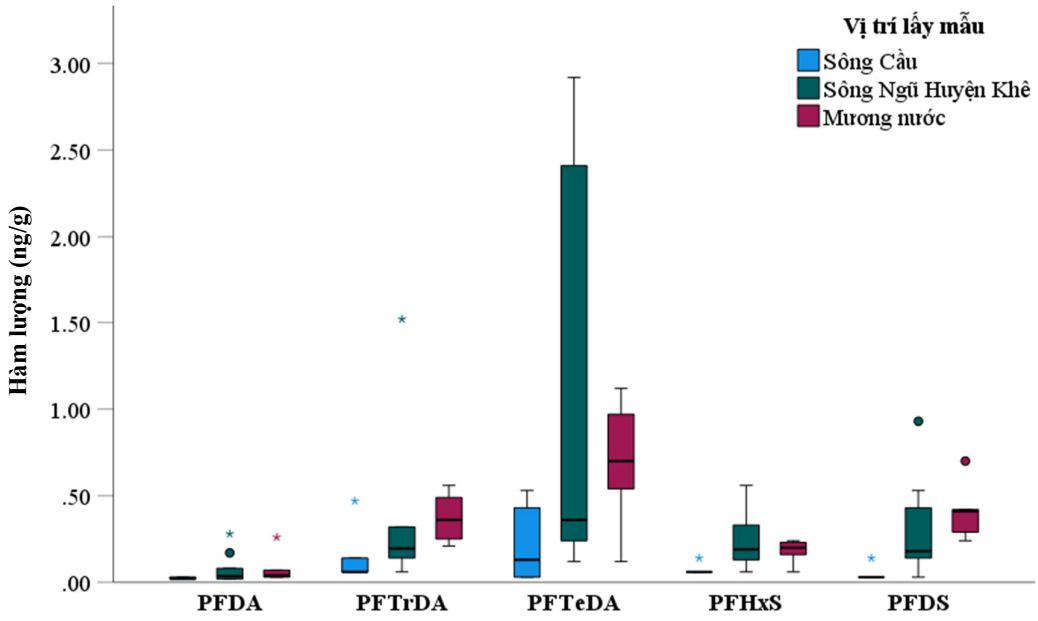


Hình 3.18. Tổng hàm lượng PFC, PFCA và PFSA trong các mẫu trầm tích được thu thập vào mùa khô tại khu vực Phong Khê

Tương tự như với các mẫu nước mặt trong mùa khô, tổng PFC được tìm thấy trong các mẫu trầm tích ở sông Cầu là thấp nhất (trung bình: 0,460 ng/g và trung vị: 0,428 ng/g), sau đó tới các mẫu thu thập ở sông Ngũ Huyện Khê (trung bình: 2,407 ng/g và trung vị: 0,994 ng/g) và mương nước (trung bình: 2,025 ng/g và trung vị: 2,300 ng/g) (Hình 3.18). Kiểm định Kruskal-Wallis H test cũng được sử dụng để xác định sự khác biệt về tổng PFC của ba nhóm vị trí lấy mẫu khác nhau (sông Cầu (n = 6), sông Ngũ Huyện Khê (n = 9) và mương nước (n = 5)). Kết quả cho thấy chỉ có sự khác biệt về tổng PFC của cặp vị trí sông Cầu – mương nước là đáng kể (p = 0,048), trong khi cặp vị trí sông Cầu – sông Ngũ Huyện Khê ở ranh giới khác biệt (p = 0,052) và cặp vị trí sông Ngũ Huyện Khê – mương nước không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê (p = 1,000). Sự khác biệt đáng kể cũng được tìm thấy đối với tổng PFSA của các mẫu trầm tích ở sông Cầu so với các mẫu ở sông Ngũ Huyện Khê và mương nước (p = 0,046 và p = 0,029 tương ứng), trong khi các giá trị PFCA tìm thấy giữa các nhóm vị trí lấy mẫu khác biệt không có ý nghĩa thống kê (p > 0,050). Các phát hiện này có sự khác biệt đôi chút so với kết quả quan sát được đối với mẫu nước mặt, khi sự khác biệt về tổng PFC và PFCA giữa các mẫu nước sông Cầu và sông Ngũ Huyện Khê là có ý nghĩa thống kê. Điều này có thể đến từ sự ảnh hưởng của quá trình vận động dòng chảy, trạng thái không cân bằng trong sự phân bố của các PFC giữa trầm tích và nước mặt, lịch sử tích lũy và các quá trình sinh địa hóa khác.

Trái ngược so với các mẫu nước mặt, trong trầm tích, tần suất phát hiện và tỉ lệ đóng góp của các PFC mạch dài trên C10 cao hơn so với số liệu của các đồng đẳng mạch ngắn. Tính chung cho cả ba vị trí lấy mẫu, PFTeDA là hợp chất có tần suất phát hiện cao nhất (90%), tiếp theo là PFTrDA (80%), PFDS (75%) và PFDA (65%). Điều này là phù hợp với quy luật phân bố pha giữa trầm tích và nước khi các PFC mạch dài có ái lực lớn hơn với trầm tích và hệ số phân bố K_d của các hợp chất mạch dài thường lớn hơn rõ rệt so với các hợp chất mạch ngắn. Bên cạnh đó, các kết quả và nguyên nhân tương tự cũng được quan sát thấy khi so sánh hai nhóm PFSA và PFCA khi các PFSA cũng có tần suất phát hiện cao hơn các PFCA có cùng số C trong phân tử (PFHxS: 65%; PFHxA: 20% và PFOS: 30%; PFOA: 5%). Trung bình tổng hàm

lượng của bốn hợp chất PFC mạch dài nói trên (PFDA, PFTrDA, PFTeDA và PFDS) là 1,37 ng/g, chiếm tới 79,5% của tổng PFC tìm thấy trong các mẫu trầm tích. Tính riêng trong từng nhóm, tổng PFDA, PFTrDA và PFTeDA (trung bình: 1,11 ng/g) cũng chiếm tới 90,7% của tổng PFCA và hàm lượng PFDS (trung bình: 0,26 ng/g) chiếm 52,2% của tổng PFSA.

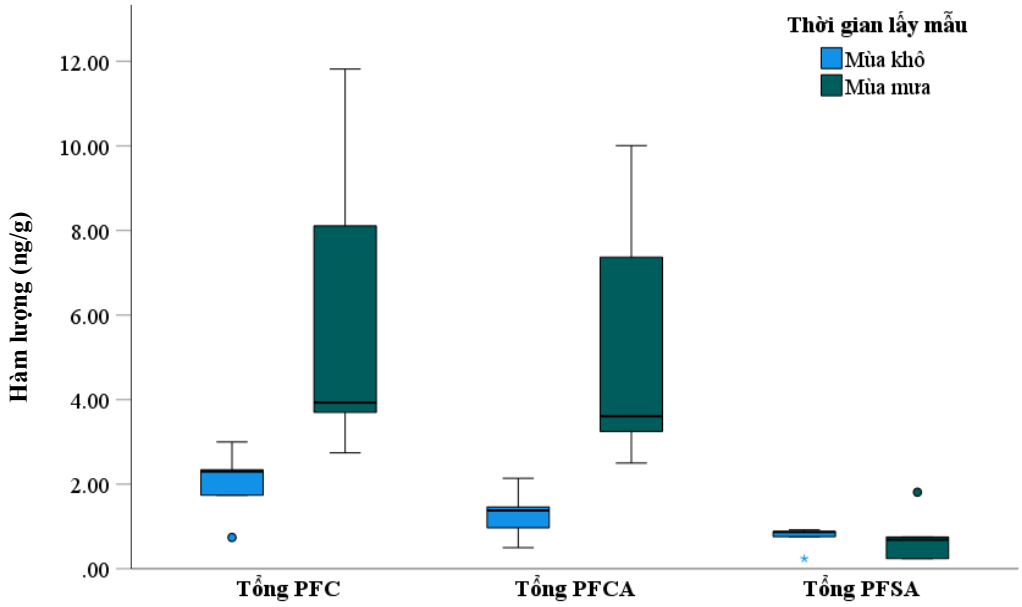


Hình 3.19. Hàm lượng của một số PFC có tần suất phát hiện cao trong các mẫu trầm tích được thu thập vào mùa khô tại khu vực Phong Khê

Hàm lượng của một số PFC có tần suất phát hiện cao trong các mẫu trầm tích được thu thập vào mùa khô tại khu vực Phong Khê được biểu diễn trong Hình 3.19. Tiến hành so sánh hàm lượng của PFDA, PFTrDA, PFHxS và PFDS trong các mẫu trầm tích sông Ngũ Huyện Khê và mương nước bằng kiểm định Mann-Whitney U cho thấy không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về hàm lượng các chất này giữa hai nhóm vị trí lấy mẫu ($p > 0,05$). Tương tự, kết quả phân tích với kiểm định Kruskal-Wallis cũng cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về hàm lượng PFTeDA giữa cả ba nhóm vị trí lấy mẫu ($p > 0,05$).

Do mực nước dâng cao và dòng chảy mạnh dẫn đến việc lấy mẫu trầm tích sông ở mùa mưa rất khó khăn, vì vậy chỉ có các mẫu trầm tích ở mương nước tại khu

vực Phong Khê được thu thập trong mùa mưa. Điều đáng lưu ý là tổng hàm lượng PFC, bao gồm cả tổng PFCA và PFSA, xác định được trong các mẫu trầm tích mùa mưa cao hơn nhiều so với các giá trị tìm được trong các mẫu trầm tích mùa khô (Hình 3.20). Cụ thể, vào mùa mưa, tổng PFC tính được nằm trong khoảng 2,744 – 11,82 ng/g với giá trị trung bình và trung vị lần lượt là 6,064 và 3,935 ng/g. Trong khi đó, tổng PFC trong mùa khô, như đã trình bày ở trên, nằm trong khoảng 0,74 – 3,00 ng/g với trung bình là 2,02 ng/g và trung vị là 2,32 ng/g. Kiểm định Wilcoxon Signed Rank cho thấy sự khác biệt về tổng PFC trong trầm tích mương nước giữa hai mùa là có ý nghĩa thống kê (p = 0,043). Lí do là bởi các PFCA có đóng góp mạnh trong tổng PFC (mùa khô: 63,7% và mùa mưa: 88,2%) và tổng PFCA trong trầm tích mùa mưa cũng cao hơn đáng kể (p = 0,036) so với hàm lượng tìm được trong trầm tích mùa khô, dựa trên kết quả t-test theo cặp. Ngược lại, sự khác biệt về tổng PFSA trong trầm tích mùa khô (trung bình: 0,73 ng/g) và mùa mưa (trung bình: 0,72 ng/g) là không có ý nghĩa thống kê (p = 0,500).

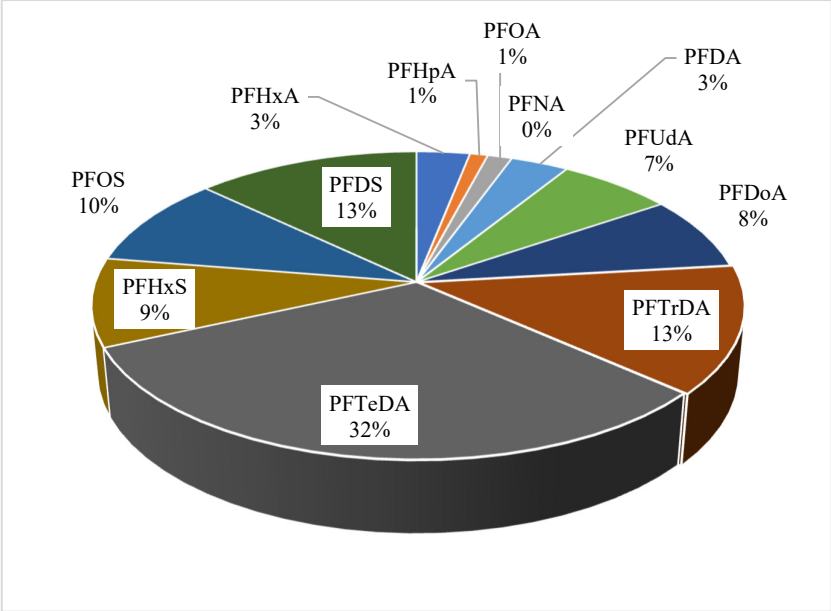


Hình 3.20. Tổng hàm lượng PFC, PFCA và PFSA trong các mẫu trầm tích thu thập trong mùa khô và mùa mưa ở mương nước tại khu vực Phong Khê

Khi xem xét hàm lượng của từng PFC trong trầm tích mương nước ở hai mùa, có thể thấy rằng sự khác biệt về tổng PFC chủ yếu tới từ PFDoDA. Trong khi hợp chất này chỉ được tìm thấy với tần suất phát hiện và hàm lượng thấp trong mùa khô (2/6 mẫu, từ 0 – 0,183 ng/g) thì chất này lại được phát hiện trong 100% số mẫu trầm tích mùa mưa với hàm lượng rất cao, từ 2,220 – 8,805 ng/g và trung bình là 3,898 ng/g. Phát hiện này có sự tương đồng với sự biến đổi về hàm lượng PFDoDA trong nước mặt ở hai mùa, khi tần suất và hàm lượng tìm thấy của chất này trong nước ở mương thải mùa mưa (100% và 2,865 ng/L) cao hơn nhiều so với số liệu mùa khô (40% và 0,083 ng/L). Điều này cho thấy sự đóng góp lớn của một nguồn phát thải chứa nhiều PFDoDA chỉ xuất hiện vào mùa mưa tại khu vực nghiên cứu.

3.3.2. Thành phần của các PFC trong trầm tích

Thành phần của các PFC trong trầm tích được trình bày trong Hình 3.21. Kết quả cho thấy sự phân bố rõ rệt của một số hợp chất chuỗi dài trong trầm tích. Đáng chú ý, PFTeDA (C14) là hợp chất đóng góp lớn nhất, chiếm khoảng 32% tổng hàm lượng PFC, cho thấy xu hướng tích lũy mạnh của hợp chất này trong pha rắn. Điều này phù hợp với cơ chế phân bố của các PFCA mạch dài, vốn có khả năng tương tác mạnh với vật chất hữu cơ trong trầm tích thông qua tương tác kỵ nước và lực Van der Waals. Tiếp theo là PFTrDA (C13) và PFDS (C10) với tỉ lệ đóng góp khoảng 13%, củng cố nhận định rằng các PFC có mạch carbon dài và nhóm chức sulfonate thường có khả năng hấp phụ vượt trội so với các đồng đẳng mạch ngắn [73].



Hình 3.21. Thành phần của các PFC trong trầm tích tại khu vực Phong Khê

Các hợp chất PFOS và PFHxS, đại diện tiêu biểu cho nhóm PFSA truyền thống, cũng đóng góp lần lượt 10% và 9% vào tổng lượng PFC, phản ánh sự tồn tại phổ biến của chúng trong trầm tích. Trong khi đó, các PFCA chuỗi ngắn như PFHxA, PFHpA, và PFOA chỉ chiếm tỉ lệ rất nhỏ (< 3%), cho thấy mức độ hấp phụ hạn chế, phù hợp với đặc tính tan tốt trong nước và khả năng di động cao của những hợp chất này trong môi trường thủy sinh.

❖ **So sánh hàm lượng PFC trong trầm tích tại khu vực Phong Khê với các khu vực khác tại Việt Nam và trên thế giới**

Nhờ các đặc tính lý hóa của chúng, hầu hết PFC đều ở trong pha nước thay vì hấp phụ vào pha rắn, điều này khiến hàm lượng của PFC trầm tích thường được tìm thấy ở hàm lượng không cao [113]. Tổng hàm lượng của các hợp chất PFC trong 20 mẫu trầm tích vào mùa khô nằm trong khoảng từ 0,034 đến 6,320 ng/g (trung bình: 1,728 ng/g). So sánh kết quả với một số nghiên cứu khác tại Việt Nam cho thấy mức độ cao hơn so với hàm lượng của PFC tìm thấy trong trầm tích sông Cái, sông Quán Trường (< MDL đến 1,41 ng/g) [91], sông Nhuệ, Đáy (0,06 – 2,6 ng/g) [14], hồ Tây (10 PFC, khoảng hàm lượng: 0,03 – 0,26 ng/g) và hồ Yên Sở (10 PFC, khoảng hàm

lượng: 0,08 – 2,01) [4]. Nhìn chung, hàm lượng của PFC trong nghiên cứu này ở mức tương đương so với trầm tích sông Yuquiao (0,232 – 1,210 ng/g) [40]; sông Jiulong, Trung Quốc (0,24 – 1,9 ng/g) [150], các sông hồ ở Hàn Quốc (0,35 (0,03 – 1,09) ng/g) [90] nhưng thấp hơn rất nhiều so với sông Truckee (1,8 – 183,8 ng/g), sông Las Vegas Wash, Mỹ (3,9 – 134,2 ng/g) [26] và sông Victoria, Kenya (1,4 – 99,1 ng/g).

Hàm lượng PFOA (0,025 (< MDL – 0,255) ng/g) trong trầm tích tương đương hàm lượng ở sông Yuquiao (0,08 (0,02 – 0,47) ng/g) [40], các sông hồ ở Hàn Quốc (0,05 (< MDL – 0,28 ng/g) [90] nhưng thấp hơn so với hàm lượng ở sông Jucar, Tây Ban Nha (2,47; max: 6,69 ng/g) [36]; Sông Kyoto, Nhật Bản (1,30 – 3,90 ng/g) [132]; sông Jiulong, Trung Quốc (0,51 (0,12 – 0,83) ng/g) [150]. Đối với PFOS (0,414 (< MDL – 1,812) ng/g), hàm lượng phát hiện trong trầm tích tương đương với hàm lượng ở sông Yuquiao, Trung Quốc (0,07 (< MDL – 0,36) ng/g) [40], Hồ Taihu, Trung Quốc (0,11 (0,09 – 0,14) ng/g) [159], sông Jiulong, Trung Quốc (0,27 (0,02 – 0,95) ng/g) [150], các sông hồ ở Hàn Quốc (0,12 (0,01 – 0,48) ng/g) [90] nhưng thấp hơn ở Vịnh San Francisco, Hoa Kỳ (< MDL – 3,76 ng/g) [73] và sông Jucar, Tây Ban Nha (2,57; max: 9,83 ng/g) [36].

3.3.3. Sự phân bố pha nước – trầm tích

Hệ số phân bố giữa pha nước và trầm tích (log K_d) là chỉ số quan trọng trong việc đánh giá xu hướng hấp phụ của các hợp chất PFC trong môi trường nước. Trong nghiên cứu này, log K_d của các hợp chất PFC được xác định tại các điểm lấy mẫu. Kết quả cho thấy log K_d dao động từ 0,561 đến 3,974, phản ánh sự biến động lớn về phân bố pha giữa các hợp chất. Chiều dài mạch carbon là một yếu tố ảnh hưởng rõ rệt đến log K_d. Cụ thể, log K_d của các PFC mạch ngắn như PFHxA (0,561 – 2,037) và PFHpA (1,795 – 2,508) thấp hơn đáng kể so với PFUnDA (2,043 – 3,974) và PFTeDA (1,912 – 3,233). Tương tự, log K_d của PFHxS (C6) thấp hơn PFOS (C8). Kết quả này khẳng định xu hướng tăng tính kỵ nước và khả năng hấp phụ theo chiều dài mạch carbon [73]. Tuy nhiên, một số ngoại lệ ở một số mẫu được quan sát, ví dụ như log K_d của PFOS (C8) trong một số mẫu lại cao hơn log K_d của PFDS (C10) hoặc log K_d của PFUnDA (C11) lại cao hơn log K_d của PFDoDA (C12) và PFTeDA (C13).

Điều này cho thấy ảnh hưởng đồng thời của nhóm chức và hiệu ứng cản trở lập thể (steric hindrance). Do khi chuỗi PFC quá dài, chúng có thể bị cản trở tiếp cận các vị trí hấp phụ nhỏ và hẹp trong vật chất hữu cơ của trầm tích, một số vị trí hấp phụ chỉ phù hợp với các phân tử nhỏ hơn. Các tác động kết hợp của sự cản trở lập thể và tương tác kỵ nước dẫn đến một số ngoại lệ này [96]. Ngoài ra, nghiên cứu của Zhou và cộng sự năm 2020 tại các lưu vực sông ở Trung Quốc cũng ghi nhận log K_d của PFOS và PFDS vượt quá 3,0 tại nhiều điểm có hàm lượng chất hữu cơ cao, gợi ý vai trò quan trọng của vật chất hữu cơ trong việc phân bố PFC. Tuy vậy, trong nghiên cứu hiện tại, sự khác biệt về log K_d giữa mẫu cho thấy không có một cơ chế đơn lẻ nào chi phối quá trình hấp phụ, mà là kết quả của sự tương tác phức tạp giữa nhiều yếu tố như thành phần trầm tích, hàm lượng carbon hữu cơ, pH, độ mặn và cấu trúc phân tử PFC [79]. Về nhóm chức, các PFSA (như PFOS, PFDS, PFHxS) có xu hướng hấp phụ mạnh hơn so với PFCA có cùng số nguyên tử carbon. Điều này được giải thích bởi nhóm sulfonate có kích thước lớn hơn, có độ phân cực cao hơn và liên kết mạnh hơn với các bề mặt khoáng và vật chất hữu cơ trong trầm tích, làm tăng tương tác với pha trầm tích. Kết quả từ nghiên cứu này nhất quán với kết luận của Ahrens và cộng sự năm 2011, khi nhóm tác giả báo cáo log K_d của PFOS cao hơn PFOA trong trầm tích, đồng thời cho thấy PFSA ưu tiên tích lũy trong trầm tích hơn so với PFCA [20]. So sánh giá trị log K_d giữa hai mùa tại mương nước, log K_d có xu hướng cao hơn vào mùa mưa, đặc biệt với các PFC mạch dài như PFTeDA, PFDS, và PFOS. Sự thay đổi này do không có biến động nhiều về hàm lượng các hợp chất này trong trầm tích giữa hai mùa trong khi hàm lượng trong nước vào mùa khô cao hơn mùa mưa.

Phân tích tương quan bằng kiểm định Pearson cho thấy mối tương quan dương mức trung bình ($r = 0,52$) giữa giá trị log K_d và log K_{ow} nhưng không có ý nghĩa thống kê ($p = 0,08$).

3.4. Sự có mặt của các PFC trong cá và đánh giá rủi ro sức khỏe con người thông qua việc tiêu thụ cá

3.4.1. Sự có mặt của các PFC trong cá

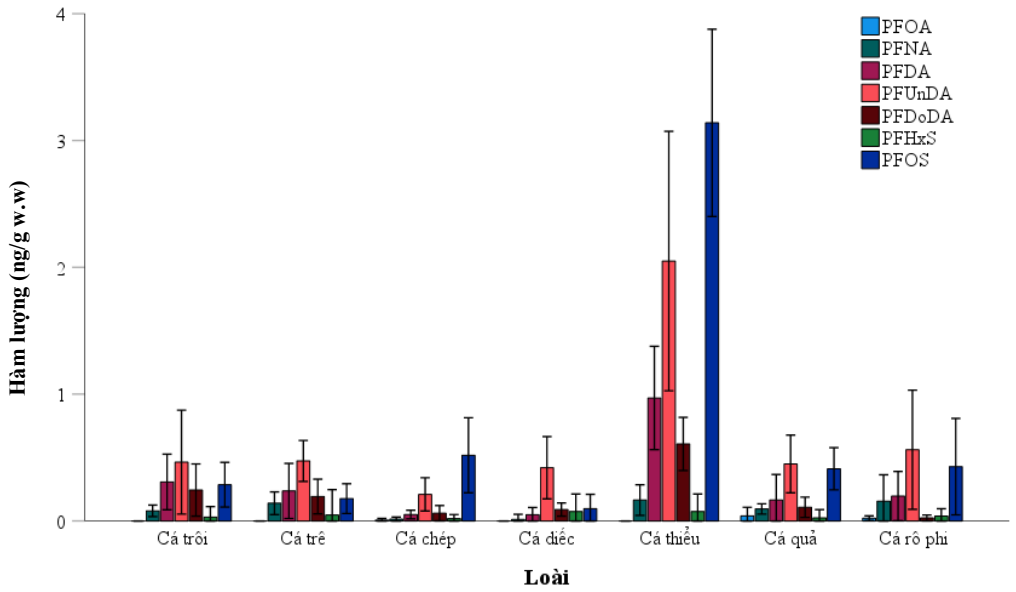
Trong nghiên cứu này, 7/17 hợp chất PFC mục tiêu được tìm thấy trong các loài cá nước ngọt được thu thập ở khu vực Phong Khê, bao gồm PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFHxS và PFOS, trong khi PFHxA không được phát hiện trong bất kì mẫu cá nào. PFUnDA và PFOS là những hợp chất được tìm thấy nhiều nhất trong bảy loài cá được nghiên cứu, với tần suất phát hiện lần lượt là 97,9 và 91,5%. Ba hợp chất PFCA mạch dài là PFNA, PFDA và PFDoDA cũng được tìm thấy với tần suất từ 66,0 – 74,5%. Hai hợp chất được tìm thấy nhiều trong nước mặt là PFOA và PFHxS chỉ được phát hiện trong 17,0 và 25,5% mẫu cá. Tần suất phát hiện (DF - %), khoảng nồng độ, giá trị trung vị và trung bình (ng/L) của các PFC trong cá được trình bày trong Bảng **3.5**.

Bảng 3.5. Tần suất phát hiện (DF - %), khoảng nồng độ, giá trị trung vị và trung bình (ng/g) của các PFC trong cá

TT	Hợp chất	Cá				
		DF (%)	Min	Max	Trung vị	Trung bình
1	PFBA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
2	PFHxA	0	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
3	PFOA	18,4	< MDL	0,153	< MDL	0,013
4	PFNA	71,4	< MDL	1,377	0,055	0,094
5	PFDA	77,6	< MDL	1,283	0,085	0,226
6	PFUnDA	98,0	< MDL	2,871	0,350	0,564
7	PFDoDA	65,3	< MDL	0,734	0,075	0,133
8	PFHxS	28,6	< MDL	0,358	< MDL	0,038
9	PFOS	89,8	< MDL	3,524	0,286	0,619
	Tổng PFC		**0,078**	**8,062**	**1,015**	**1,686**
	Tổng PFCA		**< MDL**	**4,867**	**0,608**	**1,030**
	Tổng PFSA		**< MDL**	**3,524**	**0,298**	**0,656**

Hàm lượng PFC tìm thấy trong các loài cá khác nhau tại khu vực Phong Khê được trình bày trong Hình 3.22. Là những hợp chất được phát hiện nhiều nhất, PFOS và PFUnDA cũng là những PFC có hàm lượng lớn nhất trong các mẫu cá với giá trị trung bình (khoảng hàm lượng) lần lượt là 0,619 (< MDL – 3,524 ng/g w.w) và 0,564 (< MDL – 2,871 ng/g w.w). PFOS đóng góp từ 12,9% (ở cá diếc) tới 59,7% (ở cá chép) và trung bình 36,1% trong tổng PFC tìm được, trong khi tỉ lệ đóng góp của PFUnDA trong tổng PFC trong hai loài này biến đổi theo chiều hướng ngược lại, nhỏ nhất ở cá chép (26,6%) và lớn nhất ở cá diếc (56,8%). Các hợp chất còn lại có hàm lượng trung bình trong khoảng từ 0,013 (PFOA) tới 0,226 ng/g w.w (PFDA) và chỉ chiếm dưới 10% tổng PFC, ngoại trừ PFDA (11,9%). Việc PFUnDA chiếm phần lớn trong nhóm PFC phù hợp với một nghiên cứu trước đó ở Việt Nam [91], tương tự hồ sơ ô nhiễm với PFUnDA và PFDA ở cá tại các hồ châu Âu [143], nhưng khác với kết quả PFHxA đóng vai trò hợp chất chủ đạo tại hồ Chaohu, Trung Quốc [156] và các hợp chất PFOS hiện diện chủ yếu trong cá nước ngọt ở New Jersey, Hoa Kỳ [65]. Cần lưu ý, các nghiên cứu trước đó về sông và hồ tại Hà Nội cho thấy các PFC hiện diện với hàm lượng cao là các hợp chất mạch ngắn PFOA và PFNA thay vì PFUnDA và PFDA. Sự khác biệt này gợi ý về khả năng tích lũy sinh học cao hơn của các chất PFC mạch dài hơn trong mô cá.

Khi so sánh hàm lượng PFOS trong cá với tiêu chuẩn của Liên minh châu Âu (9,1 µg/kg), tất cả các mẫu cá trong nghiên cứu này đều có hàm lượng PFOS nhỏ hơn tiêu chuẩn. Mặc dù vậy vẫn cần tiếp tục nghiên cứu và theo dõi để đánh giá sự thay đổi về nồng độ của các hợp chất PFC trong cá theo thời gian.



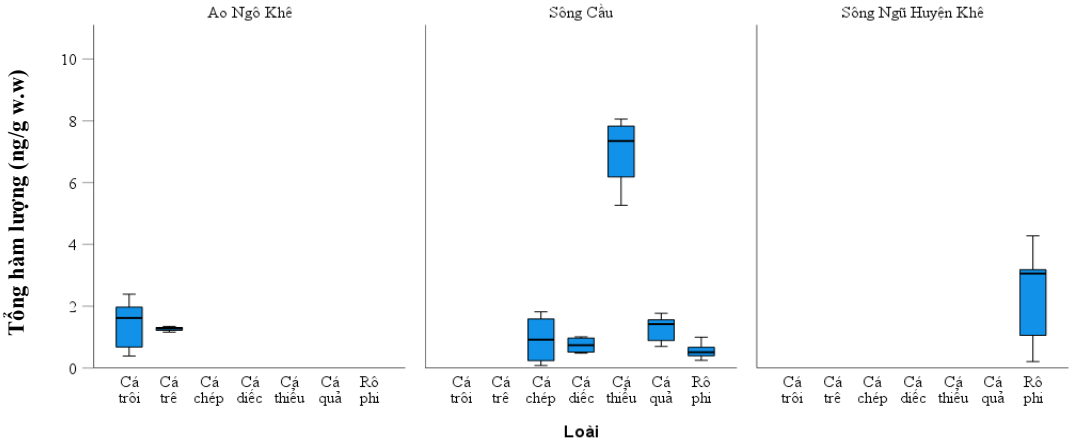
Hình 3.22. Hàm lượng PFC tìm thấy trong các loài cá khác nhau tại khu vực Phong Khê

3.4.2. Hàm lượng PFC giữa các loài cá khác nhau

Tổng hàm lượng PFC trong bảy loài cá nước ngọt nằm trong khoảng từ 0,078 đến 8,062 ng/g khối lượng ướt (w.w) với giá trị trung vị là 1,015 ng/g w.w và hàm lượng trung bình là 1,686 ng/g w.w (Hình 3.23). Hàm lượng trung bình của tổng PFC (ng/g w.w) tăng dần theo thứ tự: diếc (0,743) < chép (0,882) < trê (1,267) < quả (1,292) < trôi (1,412) < rô phi (1,424) < thiểu (7,009). Hàm lượng này thấp hơn các mức được báo cáo trên các nghiên cứu về cá nước ngọt khác, chẳng hạn ở sông Jiulong, Trung Quốc (25 – 100 ng/g w.w) [150], các hồ ở châu Âu (0,35 – 60,4, trung vị 14,2 ng/g w.w) [143] và các sông ở New Jersey, Hoa Kỳ (3,8 – 129,8 ng/g w.w) [65]. Mức PFC trong rô phi thu được từ nghiên cứu này cao hơn những gì được ghi nhận tại châu Phi (< MDL - 0,13, trung bình 0,24 ng/g w.w) [23].

Phân tích ANOVA một chiều được sử dụng để xác định sự khác biệt về PFC tổng giữa các loài loài khác nhau. Kết quả ANOVA Welch $F_{6;\ 13,286} = 14,176$ và $p < 0,001$ cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về PFC tổng giữa các loài cá. Phân tích sâu Games-Howell tiếp tục chỉ ra rằng tổng hàm lượng PFC trong cá thiểu lớn hơn đáng kể so với các loài khác ($p = 0,003 – 0,014$). Các kết quả tương tự cũng được

quan sát thấy khi so sánh tổng PFCA và PFSA được tìm thấy trong cá thiểu với các loài cá khác ($p < 0,05$). Hàm lượng PFC cao trong cá thiểu có thể xuất phát từ tiềm năng tích lũy sinh học lớn hơn ở loài này, vốn đã được báo cáo là có khả năng tích lũy cao các chất ô nhiễm hữu cơ như HCHs, PCBs, DDTs, hay PBDEs so với các loài cá nước ngọt khác [105].



Hình 3.23. Tổng hàm lượng PFC giữa các loài cá và nhóm địa điểm lấy mẫu khác nhau

Hai loài cá trôi và cá trê đều được thu thập từ ao nuôi cá tại làng Ngô Khê và mặc dù tổng hàm lượng PFC được phát hiện trong các mẫu cá trôi cao hơn trong các mẫu cá trê, kiểm định t-test chỉ ra rằng sự khác biệt này là không có ý nghĩa thống kê ($p = 0,721$). Bên cạnh đó, các mẫu cá chép, cá diếc, cá thiểu, cá quả và 50% số mẫu cá rô phi đều được đánh bắt trong tự nhiên trên sông Cầu. Ngoại trừ các mẫu cá thiểu có tổng PFC cao hơn đáng kể so với hàm lượng tìm được trong các loài cá khác như đã đề cập ở trên, tổng PFC được tìm thấy trong các mẫu cá quả (1,292 ng/g w.w) cũng cao hơn có ý nghĩa thống kê ($p = 0,031$) so với giá trị xác định được đối với cá rô phi (0,555 ng/g w.w). Các loài này (chép, diếc, quả và rô phi) đều là các sinh vật tầng đáy và là loài ăn tạp. Hàm lượng PFC cao hơn trong cá quả có thể là do đây là một loài cá săn mồi, ở vị trí cao hơn trong chuỗi thức ăn, nơi các chất ô nhiễm hữu cơ vốn có đặc thù là khuếch đại sinh học trong môi trường nước ngọt [135]. Bên cạnh đó, các mẫu cá rô phi được đánh bắt trong tự nhiên từ hai sông: sông Cầu và sông Ngũ Huyện Khê. Kiểm định t-test chỉ ra rằng các mẫu cá rô phi được đánh bắt trên

sông Ngũ Huyện Khê có tổng hàm lượng PFC (2,293 ng/g w.w) cao hơn đáng kể (p = 0,023) so với các mẫu thu thập trên sông Cầu (0,555 ng/g w.w). Kết quả này phù hợp với các kết quả phân tích nước mặt khi nước sông Ngũ Huyện Khê có mức độ ô nhiễm PFC cao hơn so với sông Cầu. Điều này cũng cho thấy khả năng tích lũy sinh học của các PFC trong cá cao hơn ở nơi có hàm lượng lớn hơn.

Nghiên cứu cũng khảo sát mối tương quan giữa tổng hàm lượng PFC trong các loài cá nước ngọt và dữ liệu sinh học của cá (trọng lượng và lượng lipid). Không có mối quan hệ đáng kể nào giữa hàm lượng PFC và trọng lượng cơ thể ghi nhận ở ba loài cá nước ngọt có số lượng mẫu lớn nhất (trắm đen, trắm cỏ và trắm giếc). Kết quả tương tự cũng được báo cáo ở cá nước ngọt từ Canada, Hoa Kỳ [57, 60] và cá biển từ Phần Lan [85], Trung Quốc [118]. Ở cá nước ngọt, tỉ lệ phần trăm lipid nằm trong khoảng 0,9% (cá thiểu) đến 9,1% (trắm cỏ). Phép thử Pearson cho thấy mối tương quan nghịch (r = -0,394) giữa PFC và hàm lượng lipid của các loài cá nhưng không có ý nghĩa thống kê (p = 0,382). Điều này có thể được giải thích rằng PFC khó tích lũy vào các mô mỡ như các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững khác do đặc tính vừa kỵ nước vừa kỵ dầu. Ngược lại, các hóa chất này kết dính với protein và tồn tại trong các cơ quan có hệ tuần hoàn phát triển như gan, phổi và thận nhiều hơn là trong mô mỡ. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đó cho thấy lipid có thể làm giảm hàm lượng của một số hóa chất PFC như PFOA và PFNA [114], nhưng cơ chế chính xác vẫn chưa được làm rõ.

3.4.3. Rủi ro tới sức khỏe con người thông qua việc tiêu thụ cá

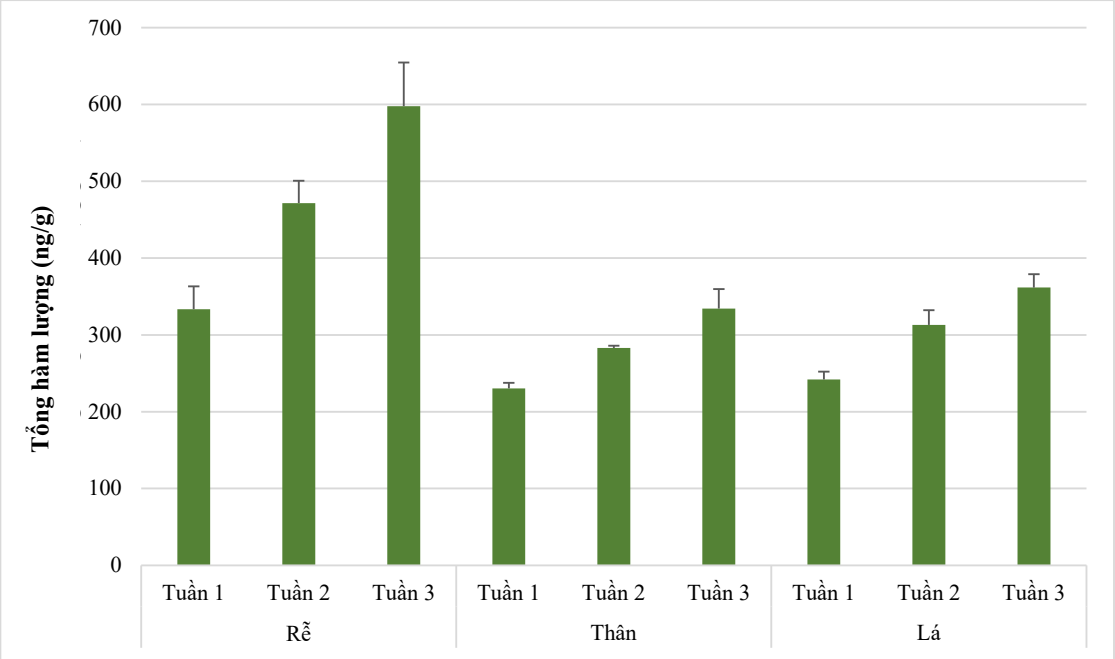
Phơi nhiễm PFC thông qua tiêu thụ cá được tính toán bằng mô hình của EPA. Sau khi tính toán, các giá trị HR của tổng PFC trong tất cả các loài cá nước ngọt tại khu vực Phong Khê nhỏ hơn 1, dao động lần lượt từ 0,024 đến 0,216. Lượng hấp thu hàng ngày ADI của cá nước ngọt ở mức thấp, nằm trong phạm vi từ 0,51 đến 4,76 ng/kg trọng lượng cơ thể/ngày, trong khi cùng chỉ số về cá nước ngọt tại Trung Quốc đạt từ 18,3 đến 77,7 ng/kg trọng lượng cơ thể/ngày [150]. Cần lưu ý rằng trong nghiên cứu này, các giá trị HR được tính toán dựa trên dữ liệu tiêu thụ riêng biệt của cá nước ngọt, trong khi ở các công bố khác, mức tiêu thụ cá thường được gộp chung. Do đó,

các giá trị ADI và HR được tính toán trong nghiên cứu này nhỏ hơn các nghiên cứu khác do hàm lượng PFC thấp hơn cũng như mức tiêu thụ cá không đáng kể. Các phát hiện này cho thấy ngay cả khi các PFCA và PFSA khác có độc tính tương đương với PFOA và PFOS, phơi nhiễm tích lũy PFC chưa gây ảnh hưởng tiêu cực đến dân cư địa phương. Tuy nhiên vẫn cần quan trắc liên tục các hợp chất PFC trong các mẫu môi trường để đưa ra cảnh báo rủi ro kịp thời khi phát hiện nguy cơ tiềm ẩn.

3.5. Kết quả nghiên cứu khả năng loại bỏ PFC bằng cây bèo tây

3.5.1. Sự tích lũy PFC trong các bộ phận khác nhau của cây bèo tây

Kết quả thu được trong nghiên cứu này cho thấy các bộ phận khác nhau của cây bèo tây, bao gồm rễ, thân và lá, có khả năng khác nhau trong việc tích lũy các PFC từ dung dịch nước, như được minh họa trong Hình 3.24. Trong đó, rễ là bộ phận có khả năng tích lũy các PFC nhiều nhất, tiếp đến là lá và cuối cùng là thân bèo. Nhìn chung, tổng hàm lượng PFC trong các bộ phận của cây bèo tăng lên theo thời gian tiếp xúc với các chất ô nhiễm. Cụ thể, mức độ tích lũy các PFC trong rễ tăng từ 333,4 ng/g trọng lượng khô trong tuần đầu tiên lên 597,7 ng/g trọng lượng khô ở tuần thứ ba. Trong khi đó, tổng hàm lượng PFC tích lũy trong thân cây bèo tây dao động từ 230,3 đến 334,3 ng/g trọng lượng khô và hàm lượng PFC trong lá thể hiện sự gia tăng ổn định, bắt đầu ở mức 241,9 ng/g trọng lượng khô vào tuần đầu tiên và đạt lần lượt 313,1 và 361,6 ng/g trọng lượng khô sau hai và ba tuần.

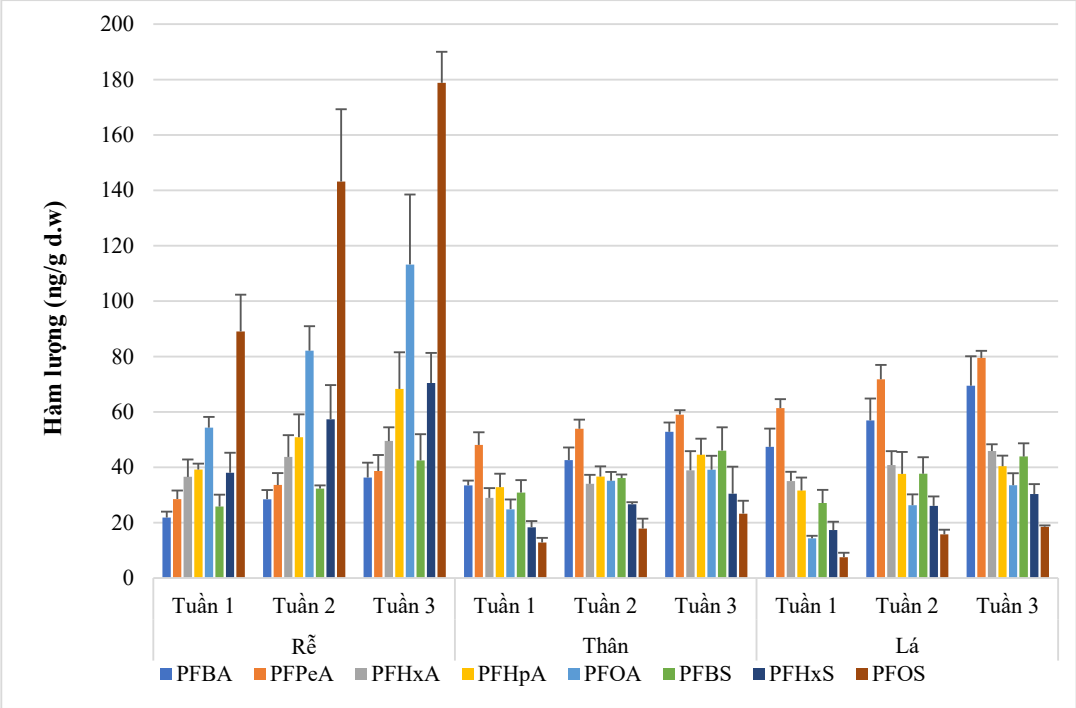


Hình 3.24. Tổng hàm lượng của các PFC trong các bộ phận khác nhau (rễ, thân và lá) của cây bèo tây ở các tuần khác nhau của thí nghiệm.

Sự phân bố của các PFC trong các bộ phận được tìm thấy trong nghiên cứu này phản ánh quá trình tích lũy và vận chuyển PFC trong cây bèo tây. Đối với các thực vật nổi như bèo tây, rễ là bộ phận tiếp xúc trực tiếp với chất ô nhiễm trong môi trường nước và đóng vai trò cửa ngõ trong việc hấp thụ các PFC từ môi trường và các chất này phải đi qua rễ trước khi được vận chuyển đến thân và lá. Phân tích tương quan bằng kiểm định Pearson cũng cho thấy mối quan hệ dương mạnh giữa tổng hàm lượng PFC trong rễ với tổng hàm lượng PFC trong thân ($r = 0,911$, $p = 0,001$) và lá ($r = 0,863$, $p = 0,003$). Kiểm định Pearson cũng được sử dụng để kiểm tra mối tương quan giữa khối lượng của cây và tổng PFC được tìm thấy trong các mẫu bèo tây. Tuy nhiên, kết quả thu được cho thấy không có mối quan hệ có ý nghĩa thống kê nào được tìm thấy giữa khối lượng cây bèo tây tươi hay khối lượng khô của từng bộ phận với tổng hàm lượng PFC (các giá trị $p > 0,05$).

3.5.2. Thành phần của các PFC trong các bộ phận của cây bèo tây

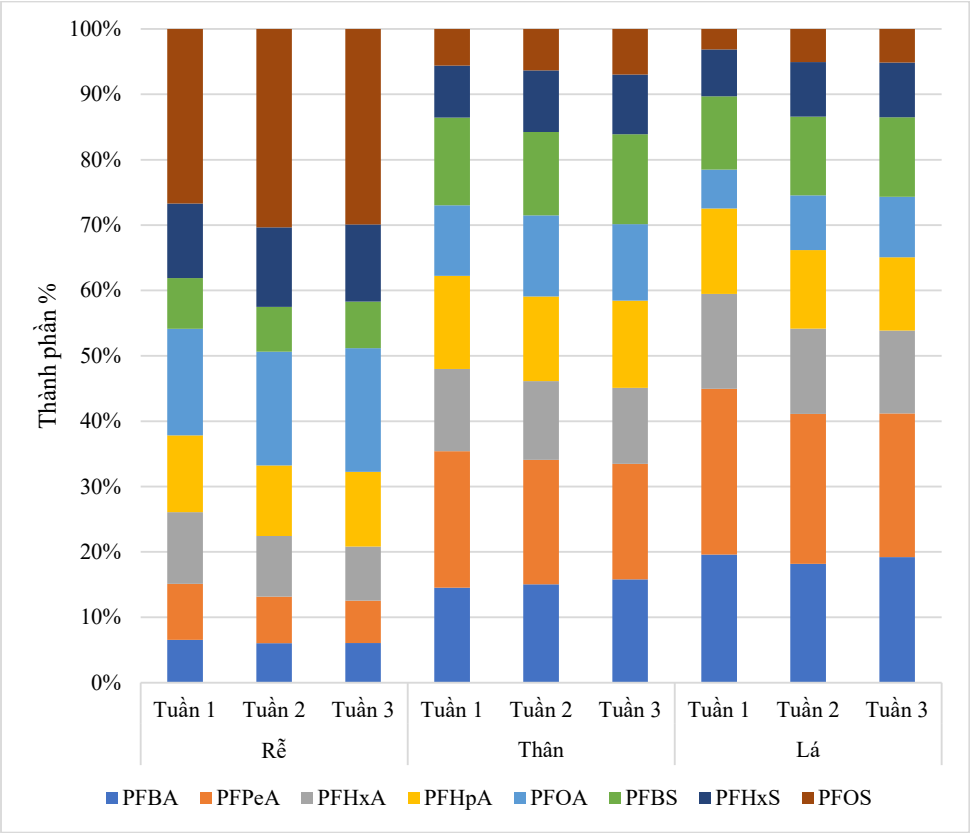
Hàm lượng của từng PFC trong các bộ phận khác nhau của bèo tây theo thời gian được trình bày trong Hình 3.25 và thành phần % của các PFC trong mỗi bộ phận được minh họa trong Hình 3.26. Như đã đề cập, rễ là bộ phận có khả năng hấp thụ PFC mạnh nhất và trong số tám PFC được khảo sát, PFOS thể hiện mức độ hấp thụ cao nhất bởi rễ, với hàm lượng dao động từ 89,06 đến 178,8 ng/g dw. Vào cuối thí nghiệm, lượng PFOS được phát hiện trong rễ cao gấp 1,6 – 4,9 lần so với các PFC khác. PFOA là hợp chất phổ biến thứ hai trong rễ cây bèo tây, với khoảng hàm lượng từ 54,35 – 113,2 ng/g dw.



Hình 3.25. Hàm lượng của các PFC trong các bộ phận khác nhau (rễ, thân và lá) của cây bèo tây ở các tuần khác nhau của thí nghiệm

Nhìn chung, trong mỗi nhóm PFCA và PFSA, các đồng đẳng với mạch carbon dài hơn được tìm thấy với hàm lượng trong rễ cao hơn so với các đồng đẳng có mạch carbon ngắn hơn. Kết quả này cho thấy các PFC mạch dài có khả năng tích lũy sinh học cao hơn trong rễ cây bèo tây so với các hợp chất mạch ngắn. Bên cạnh đó, rễ cũng cho thấy tốc độ hấp thụ các chất PFSA cao hơn các chất PFCA có cùng số lượng

carbon trong phân tử, cho thấy ảnh hưởng khác nhau của các nhóm chức khác nhau tới khả năng tích lũy sinh học. Ví dụ, hàm lượng của PFBA dao động từ 21,83 đến 36,28 ng/g dw, trong khi hàm lượng của PFBS dao động từ 25,86 đến 42,50 ng/g dw. Các kết quả tương tự cũng đã được ghi nhận trong nghiên cứu của Pi và cộng sự (2017b) [121].



Hình 3.26. Sự phân bố của các PFC trong các bộ phận khác nhau (rễ, thân và lá) của cây bèo tây ở các tuần khác nhau của thí nghiệm.

Sự phân bố của các PFC trong các bộ phận khác nhau (rễ, thân và lá) của cây bèo tây ở các tuần khác nhau của thí nghiệm được trình bày trong Hình 3.26. Mặc dù được hấp thụ mạnh bởi rễ, PFOS lại là chất có hàm lượng thấp nhất trong thân và lá của cây bèo tây, lần lượt là 12,87 – 23,28 và 7,575 – 18,55 ng/g dw. Ngược lại, PFPeA là chất chiếm ưu thế trong hai bộ phận này, với hàm lượng được tìm thấy nằm trong khoảng 48,09 – 59,04 ng/g dw trong thân và 61,37 – 79,53 ng/g dw trong lá. Khác

với xu hướng quan sát được trong rễ, sự thay đổi về hàm lượng của các PFC trong thân và lá của cây bèo tây phức tạp hơn nhưng nhìn chung hàm lượng của các PFC mạch dài thấp hơn so với các chất mạch ngắn và các PFCA có hàm lượng cao hơn so với PFSA với cùng số cacbon. Hàm lượng của các PFC trong thân cây bèo tây giảm theo thứ tự PFPeA > PFBA > PFBS > PFHpA > PFOA > PFHxA > PFHxS > PFOS, và thứ tự giảm dần của chúng trong lá là PFPeA > PFBA > PFHxA > PFBS > PFHpA > PFOA > PFOS. Sự gia tăng đáng kể về hàm lượng các PFC mạch ngắn, cụ thể là PFBA, PFPeA và PFBS, trong thân và lá cho thấy xu hướng di chuyển của chúng theo quá trình vận chuyển nước. Ngược lại, các hợp chất mạch dài là PFOS và PFOA thể hiện ái lực liên kết với tế bào rễ mạnh hơn. Cần lưu ý rằng ba hợp chất được nhắc tới trước đó có trọng lượng phân tử nhỏ nhất và độ tan trong nước lớn nhất trong số tám PFC được nghiên cứu, trong khi hai chất sau có trọng lượng phân tử cao hơn và độ tan thấp hơn đáng kể. So với các công bố từ nhóm nghiên cứu của Liang [163, 164, 166, 167], sự khác biệt trong thứ tự thu được từ nghiên cứu này có thể là do sự khác biệt về hàm lượng đầu của các PFC trong dung dịch nước.

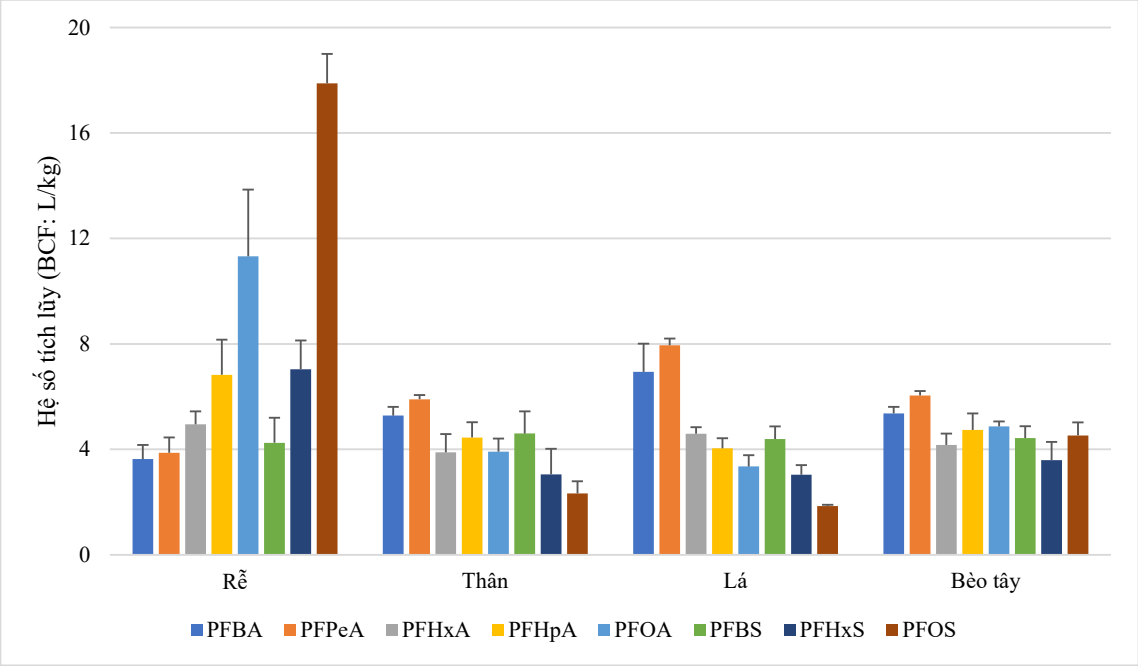
Bên cạnh đó, xu hướng biến đổi về hàm lượng PFC trong rễ được quan sát thấy trong nghiên cứu này cũng phù hợp với sự thay đổi của $\log K_{oc}$ và $\log K_{ow}$. Kiểm định tương quan Pearson chỉ ra mối quan hệ dương mạnh giữa hàm lượng PFC trong rễ bèo tây sau ba tuần với $\log K_{oc}$ ($r = 0,910$, $p = 0,002$) và $\log K_{ow}$ ($r = 0,760$, $p = 0,029$). Ngoài ra, dữ liệu thu được từ các kiểm định Pearson cũng cho thấy mối tương quan âm đáng kể giữa $\log K_{oc}$ và tổng hàm lượng PFC ở cả thân và lá ($r = -0,881$, $p = 0,004$; và $r = -0,902$, $p = 0,002$, tương ứng). Tuy nhiên, không có mối tương quan có ý nghĩa thống kê nào được quan sát giữa $\log K_{ow}$ và dữ liệu PFC từ thân và lá ($p > 0,05$). Những phát hiện này chỉ ra rằng $\log K_{ow}$ không phải là một yếu tố dự đoán đáng tin cậy cho lượng PFC trong các bộ phận của cây bèo tây, ngoại trừ rễ.

Điều thú vị là tỉ lệ phần trăm PFC trong các bộ phận khác nhau của cây bèo tây cho thấy sự thay đổi rất nhỏ. Ví dụ, sự thay đổi cao nhất chỉ là 3,6% ở PFOS, 3,2% đối với PFPeA và 3,4% đối với PFHxA trong rễ, thân và lá. Sự ổn định này cho

thấy sự hấp thụ PFC của cây bèo tây tương đối ổn định và gần như tuyến tính trong điều kiện phòng thí nghiệm và dinh dưỡng đầy đủ.

3.5.3. Sự tích lũy của các PFC trong cây bèo tây

Các giá trị BCF của từng PFC trong các bộ phận khác nhau của cây bèo tây được trình bày trong Hình 3.27. Trong đó, các PFC với nhiều carbon trong phân tử có xu hướng được tích lũy chủ yếu ở rễ với $BCF_{rễ}$ thay đổi từ 3,63 L/kg đối với PFBA đến 17,88 L/kg đối với PFOS. BCF ở thân và lá của cây bèo tây tương đối nhỏ hơn so với rễ, nằm trong khoảng 2,33 - 5,90 L/kg và 1,85 - 7,95 L/kg tương ứng. Mặc dù PFOS có giá trị $BCF_{rễ}$ cao nhất, giá trị $BCF_{thân}$ và $BCF_{lá}$ của hợp chất này lại là thấp nhất, chỉ bằng khoảng 1/8 và 1/10 so với ở rễ. Ngược lại, các BCF của PFPeA thể hiện giá trị thấp thứ hai ở rễ (3,87 L/kg) nhưng cao nhất ở thân và lá. Ngoài ra, dù có $BCF_{rễ}$ thấp nhất, PFBA lại xếp thứ hai về $BCF_{thân}$ và $BCF_{lá}$ của cây bèo tây.



Hình 3.27. Hệ số tích lũy (BCFs: L/kg) đối với rễ, thân, lá và toàn bộ cây bèo tây

Sự hấp thụ PFC thường phụ thuộc vào hàm lượng của chúng trong dung dịch nước, với hàm lượng cao hơn thường dẫn đến sự tích lũy lớn hơn trong thực vật. Do đó, điều dễ hiểu là BCF của tám hợp chất mục tiêu trong rễ và lá bèo tây thu được

trong nghiên cứu này thấp hơn so với những gì được báo cáo bởi Pi và cộng sự. (2017b), do hàm lượng của các PFC trong nghiên cứu đó cao hơn (20 µg/L) và được giữ gần như không đổi trong suốt pha phơi nhiễm [121]. Mặc dù vậy, xu hướng biến đổi của BCF giữa các PFC trong cây bèo tây trong nghiên cứu này tương tự như các kết quả từ nghiên cứu của Pi. Cụ thể, trong khi các giá trị $BCF_{rễ}$ của các PFC mạch dài lớn hơn so với các đồng đẳng mạch ngắn của chúng, và các giá trị được ghi nhận cho các PFSA lớn hơn các giá trị của các PFCA có độ dài mạch carbon, một xu hướng ngược lại đã được quan sát thấy trong sự thay đổi của các giá trị $BCF_{lá}$. Điều thú vị là xu hướng biến đổi của BCF ở các loài thực vật ngập nước giống nhau cho cả rễ và lá, cho thấy khả năng hấp thụ PFC đồng đều trên tất cả các bộ phận tiếp xúc của cây, mặc dù rễ đã được chứng minh là có khả năng tích lũy cao hơn. Trong các hệ ba thành phần thực vật - đất - nước, sự biến đổi của các hệ số tích lũy sinh học (BAF) thường cho thấy một xu hướng ngược lại do sự lưu giữ mạnh của các PFC mạch dài, đặc biệt là PFOS, trong đất. BAF của PFOA trong rễ và chồi của *Juncus sarophorus* cao hơn so với BAF được quan sát đối với PFOS, trong khi BAF của PFHxS là cao nhất [169]. Kết quả tương tự cũng được công nhận trong nghiên cứu của He và cộng sự. (2023), với các giá trị BCF thấp nhất ở rễ và chồi của PFOS [70].

Tương tự như kết quả thu được khi xem xét mối quan hệ đặc tính hóa lý PFC với hàm lượng ở các bộ phận khác nhau của cây bèo tây, $logK_{oc}$ có tương quan dương với $BCF_{rễ}$ ($r = 0,967$, $p < 0,0005$) và tương quan âm với $BCF_{thân}$ và $BCF_{lá}$ ($r = -0,883$, $p = 0,004$ và $r = -0,945$, $p < 0,0005$). Ngoài ra, chỉ tìm thấy mối tương quan dương mạnh giữa $logK_{ow}$ và $BCF_{rễ}$ ($r = 0,839$, $p = 0,009$), trong khi mối tương quan giữa thông số này và $BCF_{thân}$ và $BCF_{lá}$ là âm và không có ý nghĩa thống kê ($r = -0,556$, $p = 0,153$ và $r = -0,630$, $p = 0,094$). Mối tương quan tương tự cũng được tìm thấy giữa $logD_{mw}$ và $logD_{pw}$ với dữ liệu về $BCF_{rễ}$, $BCF_{thân}$ và $BCF_{lá}$.

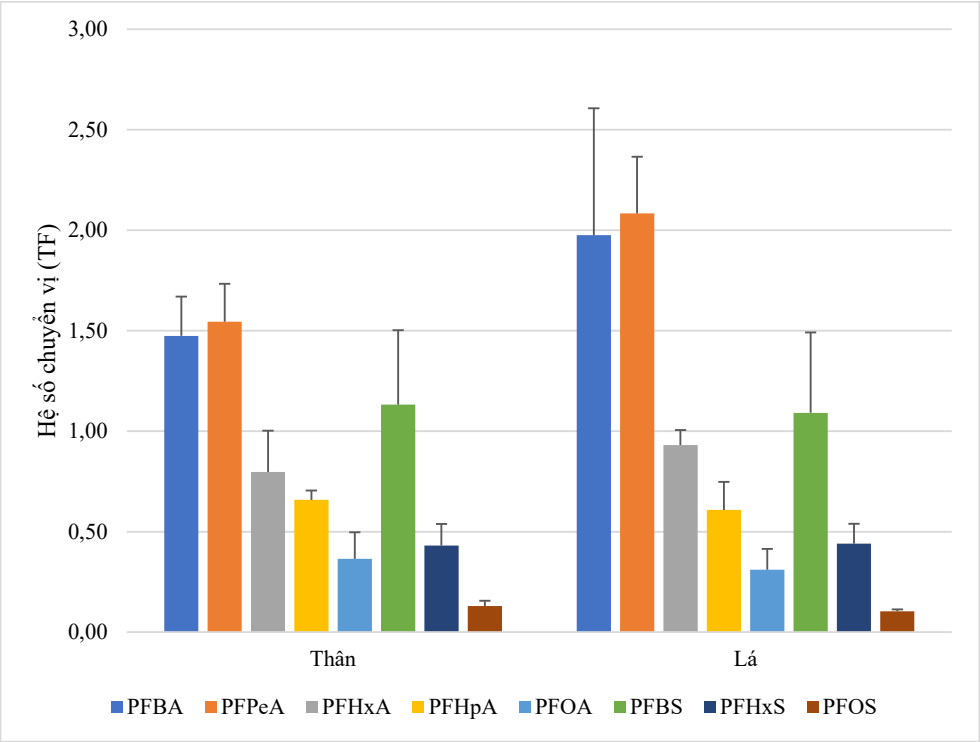
Khi xem xét toàn bộ cây, giá trị BCF toàn cây của các PFC mục tiêu nằm trong khoảng từ 3,59 đến 6,04 L/kg, trong đó giá trị lớn nhất được tìm thấy đối với PFPeA, trong khi giá trị nhỏ nhất được ghi nhận đối với PFHxS. So với PFSA, PFCA cho thấy xu hướng tích tụ lớn hơn trong cây bèo tây. Phân tích tương quan Pearson chỉ ra

rằng không có mối liên hệ có ý nghĩa thống kê nào giữa $logBCF_{cây}$ và $logK_{oc}$, $logK_{ow}$, $logD_{mw}$ hoặc $logD_{pw}$ ($p > 0,05$). Điều này là do các thông số $logK_{ow}$, $logD_{mw}$ và $logD_{pw}$ có tác động rất nhỏ đến các thành phần BCF, ngoại trừ BCF rễ. Bên cạnh đó, mặc dù có ảnh hưởng mạnh mẽ đến cả ba thành phần BCF, mối tương quan của $logK_{oc}$ với $BCF_{rễ}$ (tương quan dương) lại ngược chiều với $BCF_{thân}$ và $BCF_{lá}$ (tương quan âm). Do đó, kết quả cuối cùng cho thấy $logK_{oc}$ không ảnh hưởng đến BCF toàn cây.

Có thể nói rằng những kết quả trên không phù hợp với những phát hiện từ Pi và cộng sự. (2017b), vốn chứng minh mối tương quan dương chặt chẽ giữa các thông số hóa lý ($logK_{oc}$, $logD_{mw}$ và $logD_{pw}$) và BCF [121]. Tuy nhiên, nghiên cứu của Pi được thực hiện bằng cách sử dụng nhiều PFCA mạch dài với số lượng carbon trong các phân tử từ C9 đến C14, và các hợp chất mạch dài này đã được chứng minh là có tiềm năng tích lũy sinh học cao hơn. Ngoài ra, các PFC mạch dài có giá trị $logK_{oc}$, $logD_{mw}$ và $logD_{pw}$ lớn hơn so với các đồng đẳng mạch ngắn của chúng. Kết quả là, các mối tương quan dương đáng kể đã được tìm thấy giữa BCF và các thông số này. Trong trường hợp các PFCA mạch dài từ dữ liệu của Pi không được xem xét, phân tích thống kê chỉ ra rằng các kết quả được tính toán lại tương tự như trong nghiên cứu này, chỉ có $logK_{oc}$ cho thấy mối tương quan có ý nghĩa thống kê với các giá trị BCF của rễ, lá, và toàn cây. Tuy nhiên, các mối tương quan được tìm thấy có xu hướng trái ngược (mối quan hệ dương) so với những gì được quan sát trong nghiên cứu này. Những khác biệt này trong kết quả thu được có thể là do sự khác biệt trong thiết kế thí nghiệm. Ví dụ, hàm lượng của PFC trong nước được giữ gần như không đổi ở mức 20 µg/L trong suốt 14 ngày của giai đoạn phơi nhiễm trong nghiên cứu đó. Ngoài ra, một nghiên cứu khác của He và cộng sự (2023) đã minh họa tác động tiêu cực của $logK_{ow}$ và $logD_{mw}$ đối với các BCF của bảy loài cỏ dại, cho thấy rằng các thiết kế thí nghiệm khác nhau có thể dẫn đến các kết luận khác biệt [70].

Hệ số chuyển vị (TF) của từng PFC theo thời gian trong thân và lá của cây bèo tây được trình bày trong Hình 3.28. Chỉ có ba chất có giá trị TF lớn hơn một, cụ thể là PFPeA, PFBA và PFBS do chúng là các hợp chất có hàm lượng cao nhất trong thân và lá. Cụ thể, giá trị TF của ba hợp chất này lần lượt là 1,55, 1,47 và 1,13 đối

với thân, và 2,08, 1,98 và 1,09 đối với lá. Quan sát này phù hợp với kết quả do Pi và cộng sự báo cáo (Pi và cộng sự, 2017b), gợi ý rằng các PFC có trọng lượng phân tử thấp hơn thể hiện những thay đổi đáng kể hơn trong quá trình chuyển vị so với các chất đồng đẳng có trọng lượng phân tử cao hơn [121]. Trong số các PFC, giá trị TF của PFOS và PFOA thấp nhất ở thân (0,13 và 0,36) và ở lá (0,10 và 0,31), điều này ngụ ý rằng các PFC mạch dài hơn được hấp thụ và giữ lại chặt chẽ hơn trong rễ. Cả bốn thông số hóa lý, $logK_{oc}$, $logK_{ow}$, $logD_{mw}$ và $logD_{pw}$, đều có tác động tiêu cực đáng kể đến các giá trị TF thân và TF lá ($p < 0,05$), trong đó $logK_{oc}$ có tương quan cao nhất ($p < 0,01$). Kết quả tương tự cũng được trình bày trong nghiên cứu của He và các cộng sự (2023) [70].

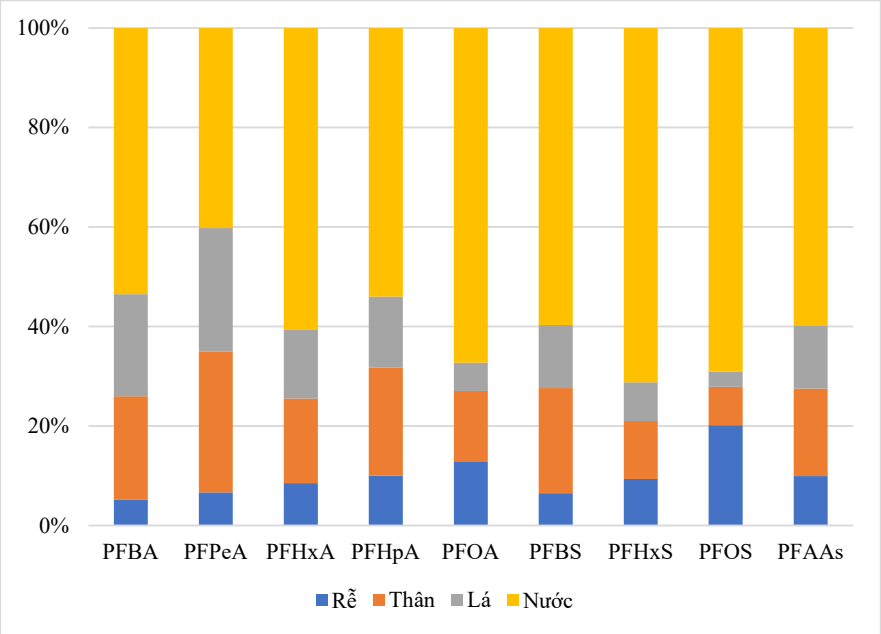


Hình 3.28. Hệ số chuyển vị (TFs: L/kg) của các PFC đối với thân và lá của cây bèo tây. Các thanh error bar đại diện cho các giá trị độ lệch chuẩn của tập dữ liệu (n = 3)

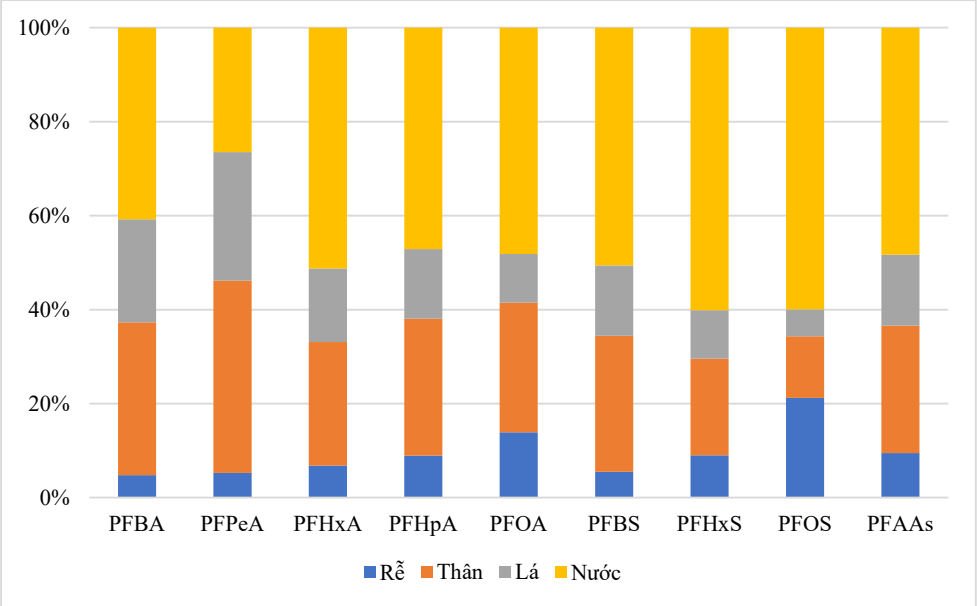
3.5.4. Cân bằng khối lượng và hiệu quả loại bỏ PFC

Các tính toán về cân bằng khối lượng được thực hiện bằng cách xem xét khối lượng của PFC có trong dung dịch nước và trong các thành phần khác nhau của cây

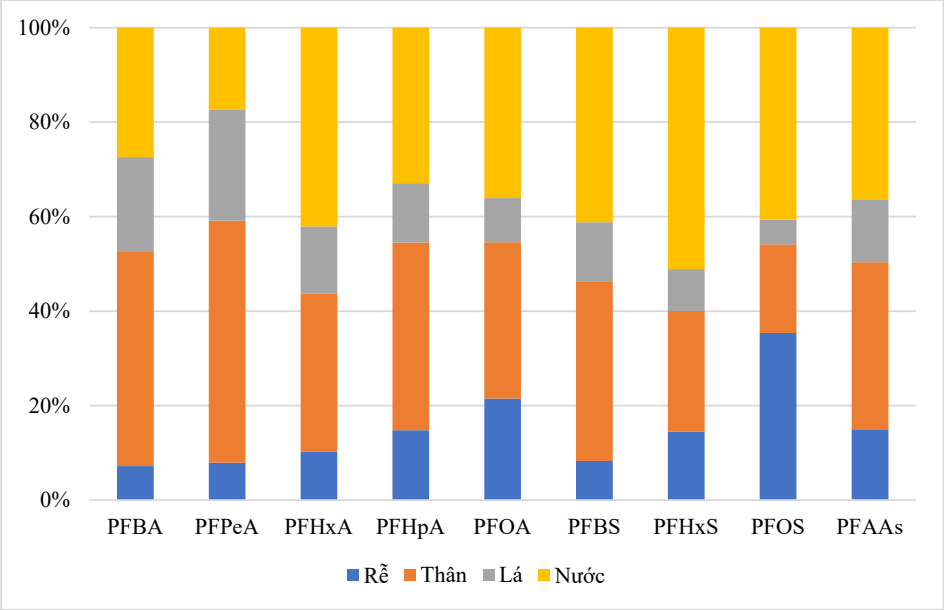
bèo tây, bao gồm rễ, thân và lá. Hình 3.29, Hình 3.30, Hình 3.31 thể hiện sự phân bố tạm thời của khối lượng PFC trong pha nước và các bộ phận của cây. Trong tuần đầu tiên của thí nghiệm, một phần đáng kể các PFC vẫn tồn tại trong dung dịch nước, dao động từ 40,2% đối với PFPeA đến 69,1% đối với PFHxS và chiếm khoảng 59,7 ± 8,2% tổng số PFC. Tuy nhiên, khi thời gian tiếp xúc kéo dài, sự hấp thụ PFC đáng kể của cây bèo tây đã được ghi nhận. Tỉ lệ loại bỏ của từng PFC vào tuần thứ ba dao động từ 48,9% đến 82,6% và đạt 63,5 ± 4,5% tổng lượng PFC. Trong số các PFC, PFHxS thể hiện tỉ lệ loại bỏ thấp nhất (28,8 - 48,9%), trong khi PFPeA cho thấy hiệu quả cao nhất trong việc loại bỏ (59,8 - 82,6%).



Hình 3.29. Phân bố khối lượng của các PFC trong dung dịch nước và trong các bộ phận khác nhau của cây bèo tây ở tuần thứ nhất của thí nghiệm



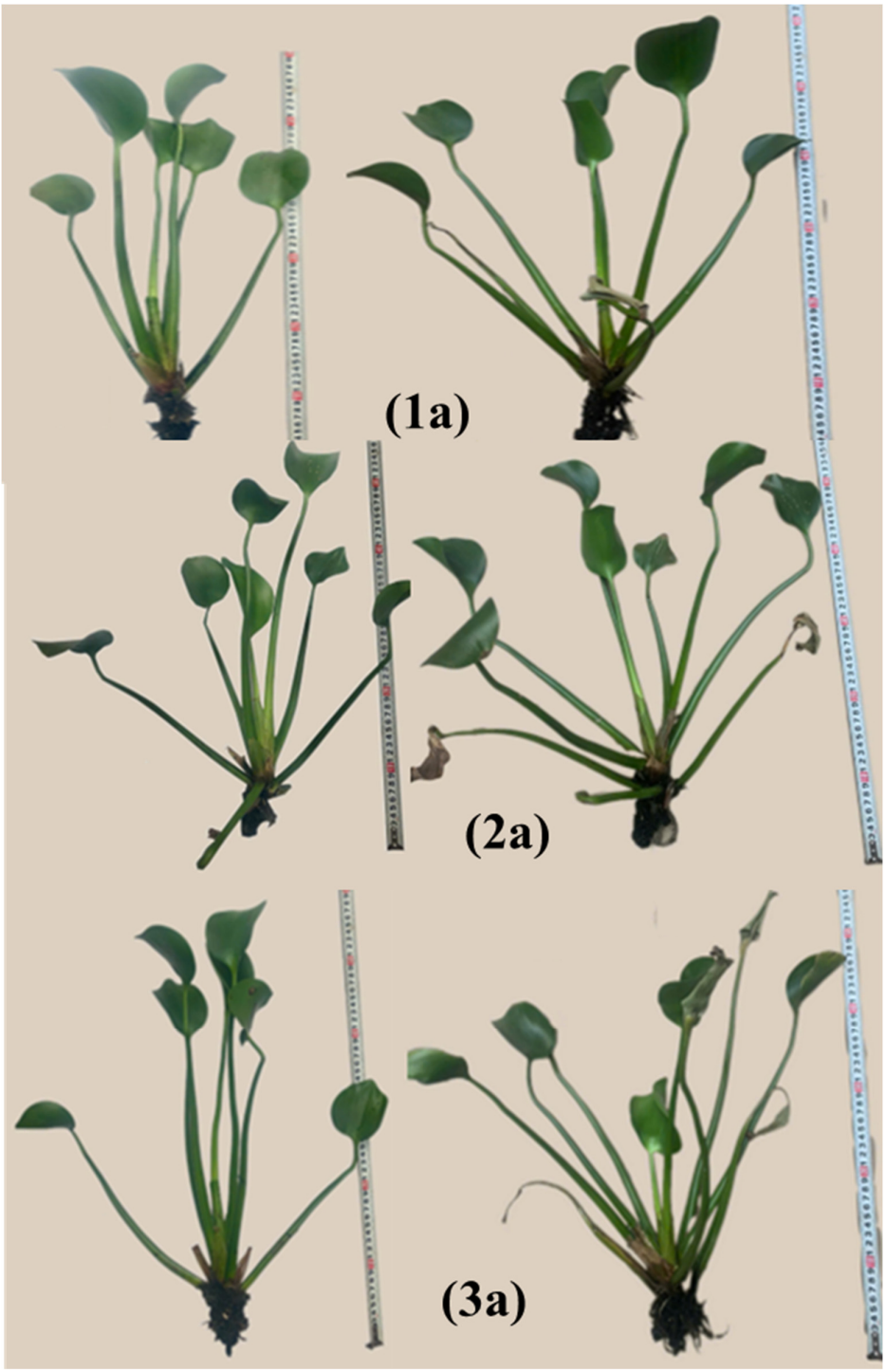
Hình 3.30. Phân bố khối lượng của các PFC trong dung dịch nước và trong các bộ phận khác nhau của cây bèo tây ở tuần thứ hai của thí nghiệm



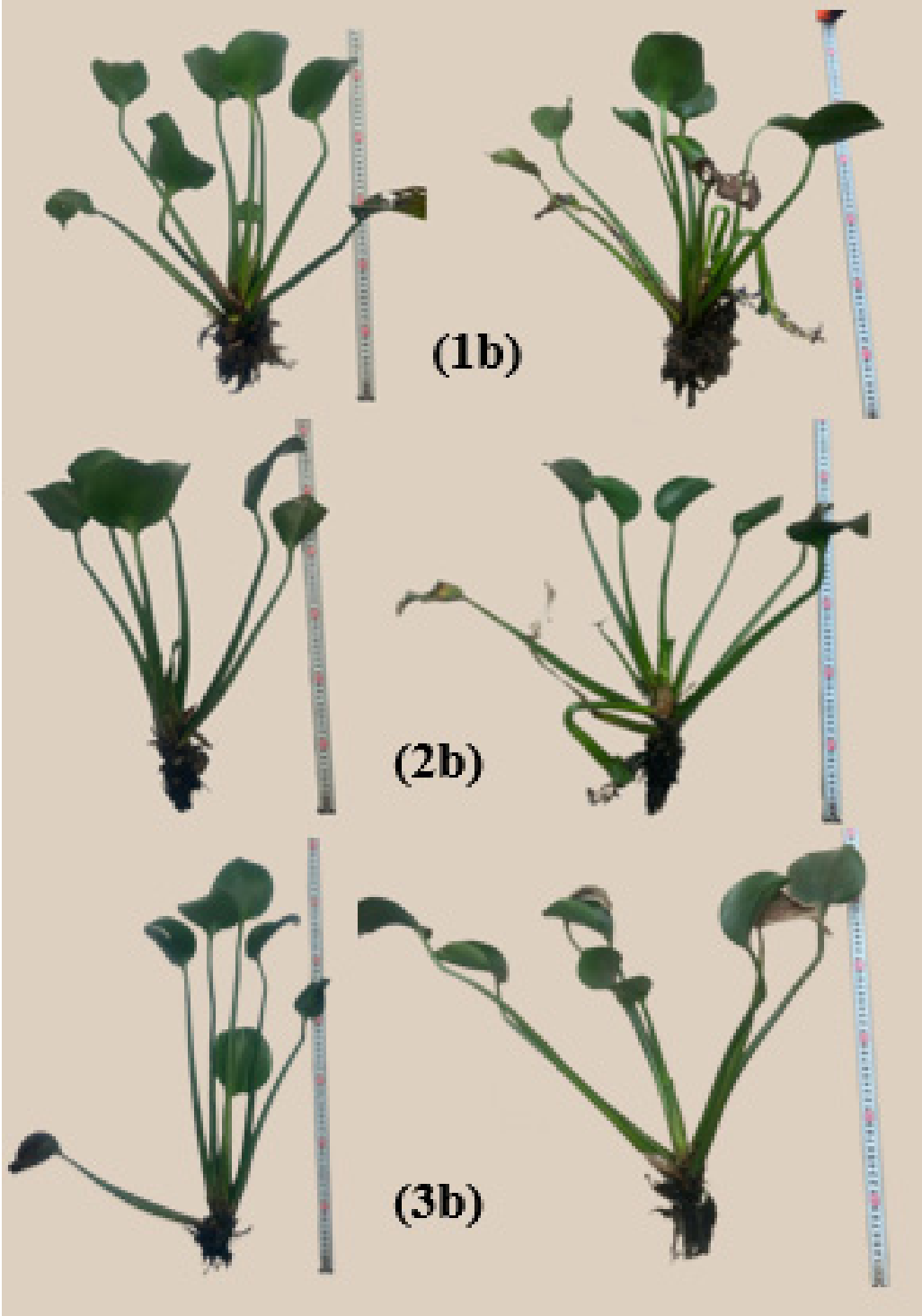
Hình 3.31. Phân bố khối lượng của các PFC trong dung dịch nước và trong các bộ phận khác nhau của cây bèo tây ở tuần thứ ba của thí nghiệm

Nhìn chung, hiệu quả loại bỏ PFC mạch ngắn như PFBA, PFPeA và PFBS được phát hiện vượt trội hơn so với các đồng đẳng mạch dài hơn. Hiện tượng này có

thể được giải thích bởi sự tích lũy đáng kể của các đồng đẳng mạch ngắn này ở thân và lá, những bộ phận phổ biến hơn về khối lượng so với rễ. Mặt khác, rễ có khối lượng khô thấp lại có khả năng tích lũy PFC mạch dài cao hơn. Đáng lưu ý, rễ bộc lộ năng lực loại bỏ PFOS đáng kể, hấp thụ hiệu quả 20,1 - 35,4% tổng lượng PFOS trong suốt thí nghiệm. Thân cây cũng có tỉ lệ tích tụ PFC cao hơn, chiếm khoảng 17,6 - 35,3% tổng lượng PFC. Như đã nêu trong nghiên cứu này, hiệu quả loại bỏ PFC của cây bèo tây vượt qua các nghiên cứu xử lý sinh học khác tập trung vào hệ thống đất-cây-nước do đặc thù cạnh tranh hấp thụ của đất. Ví dụ, trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự (2019a), cây *J. effusus* loại bỏ 30 - 40% trong tám PFC được chọn với hàm lượng thấp trong 21 ngày, và hiệu quả loại bỏ thấp nhất vào khoảng 20% là đối với PFOS [164]. Trong một nghiên cứu khác của Zhang và cộng sự (2020), sự hấp thu của cây T. angustifolia chiếm 28,9 - 49,2% lượng PFC [163]. Khi xem xét việc loại bỏ PFC bằng các loài thực vật thủy sinh nổi, Zhang và cộng sự (2019b) đã phát hiện ra rằng hiệu quả loại bỏ cao nhất (11,4%) của PFC bổ sung bởi cây *J. effusus* được ghi nhận sau 21 ngày [167]. Ngoài ra, ngoại trừ PFOS, tất cả các PFC khác đều có tỉ lệ loại bỏ dưới 0,5% khi sử dụng bèo tấm không sục khí [166]. Những phát hiện này đã minh chứng khả năng hấp thụ nội tại vượt trội của loài bèo tây.



Hình 3.32. Hình ảnh mẫu bèo đối chứng sau: (1a) một tuần, (2a) hai tuần và (3a) ba tuần



Hình 3.33. Hình ảnh đại diện mẫu bèo có hóa chất sau: (1b) một tuần, (2b) hai tuần, (3b) ba tuần

Trong suốt quá trình thí nghiệm ở cả mẫu đối chứng và mẫu có hóa chất, một số lá chuyển sang màu vàng nhưng không ghi nhận hiện tượng cây chết (Hình 3.32, Hình 3.33). Vì lá bèo tây thường phát triển mạnh trong khoảng từ 5 đến 6 tuần, thời gian thu hoạch tối đa được khuyến nghị là 6 tuần để tránh một số lá của cây bèo tây bị héo và rơi xuống nước, dẫn đến việc giải phóng ngược PFC. Bên cạnh đó, rất ít nghiên cứu về xử lý sinh học thảo luận về cách quản lý thực vật bị nhiễm các hóa chất mà chúng hấp thụ. Đối với các hợp chất mục tiêu trong nghiên cứu này, PFC là các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững với độ ổn định hóa học cao, khiến việc xử lý cây bèo tây bị nhiễm PFC trở thành một vấn đề nan giải. Mặc dù cây bèo tây có một số lợi ích kinh tế, chẳng hạn như sử dụng trong sản xuất phân trộn, khí sinh học, nhiên liệu sinh học hoặc than sinh học nhưng sự hiện diện của PFC trong cây bèo tây có thể gây ô nhiễm các sản phẩm này và làm giảm tính ứng dụng của chúng. Chiết xuất PFC từ cây bèo tây thông qua các quy trình chiết tách thường tốn nhiều thời gian và chi phí. Do đó, các giải pháp phù hợp có thể bao gồm chôn lấp có bịt kín bằng đất sét hoặc thiêu hủy. Chôn lấp có thể được thực hiện một cách hiệu quả nhưng đòi hỏi diện tích đất đáng kể và phải đảm bảo rằng PFC không bị rò rỉ ra môi trường đất. Thiêu hủy có thể mang lại giải pháp toàn diện hơn, vì nhiệt độ cao trong quá trình này có khả năng phá hủy PFC. Mặc dù việc sấy khô bèo tây trước khi đốt cháy đòi hỏi năng lượng nhưng một phần năng lượng này có thể được thu hồi trong quá trình đốt.

Trong các nghiên cứu tiếp theo về xử lý PFC bằng bèo tây, cần xem xét các yếu tố môi trường chi phối hiệu quả hấp thu của loài thực vật này như mật độ bèo tây, hàm lượng chất hữu cơ hòa tan, ánh sáng, nhiệt độ và dinh dưỡng. Cụ thể, mật độ bèo tây càng lớn thì diện tích bề mặt tiếp xúc càng tăng, giúp hấp thu PFC tốt hơn. Hàm lượng lớn các chất hữu cơ hòa tan có thể làm giảm khả năng hấp thu của PFC do cạnh tranh trên các vị trí hấp phụ. Ánh sáng và nhiệt độ cao có xu hướng thúc đẩy thoát hơi nước, sinh trưởng và quá trình vận chuyển PFC từ rễ lên thân lá, qua đó có thể nâng hiệu suất xử lý. pH của nước ở vùng kiềm yếu thuận lợi hơn cho sự phân ly dạng anion của PFC, làm tăng khả năng vận chuyển qua màng tế bào. Ngoài ra, dinh dưỡng đầy đủ giúp bèo tây sinh trưởng tốt, từ đó tăng khả năng tích lũy các chất PFC.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

1.1. Đánh giá được hiện trạng nồng độ và thành phần của các hợp chất PFC trong các mẫu nước mặt, nước ngầm, trầm tích và cá thu thập tại khu vực Phong Khê.

- Đối với nước mặt, các PFC với số C ≤ 8 cũng là những chất có tần suất phát hiện cao nhất nồng độ trong nước mặt cao nhất. Tổng nồng độ PFC trong nước mặt cả hai mùa dao động từ < MDL – 88,38 ng/L. Các hợp chất mạch dài được phát hiện khác, gồm các PFCA với C9-C14 chỉ được tìm thấy với nồng độ khá thấp. Xét theo vị trí lấy mẫu, nồng độ PFC được tìm thấy trong các mẫu nước mương thải cũng cao hơn so với nước sông Ngũ Huyện Khê và sông Cầu. Xét theo mùa, tổng PFC của các mẫu mùa khô cao hơn đáng kể so với tổng PFC tìm thấy trong các mẫu mùa mưa. Kết quả phân tích rủi ro sinh thái cho thấy phần lớn các giá trị rủi ro đều nằm trong ngưỡng an toàn đối với các nhóm sinh vật thủy sinh. Hầu hết các mẫu nước mặt đều có nồng độ PFOS vượt ngưỡng tiêu chuẩn cho phép trong nước mặt của Liên minh châu Âu.
- Đối với nước ngầm, tần suất phát hiện các PFC thấp hơn so với trong nước mặt. Các PFCA với C6 - C8 là những hợp chất có mặt thường xuyên nhất trong các mẫu nước ngầm và tần suất phát hiện trong mùa khô cao hơn trong mùa mưa. Các mẫu phía Nam sông Ngũ Huyện Khê có tần suất phát hiện PFC cao hơn các mẫu phía Bắc sông ở cả hai mùa. Các giá trị rủi ro được tính toán cho tổng PFC trong nghiên cứu này đều nhỏ hơn 1,0 cho thấy chưa xuất hiện nguy cơ tiềm ẩn về rủi ro sức khỏe liên quan đến việc sử dụng nước ngầm trong khu vực nghiên cứu.
- Đối với trầm tích, các hợp chất PFCA mạch ngắn có tần suất và hàm lượng thấp trong khi các PFCA mạch dài được phát hiện ở tần suất và hàm lượng cao hơn. Sự khác biệt về tổng PFC của cặp vị trí sông Cầu – mương nước là đáng kể, trong khi cặp vị trí sông Cầu – sông Ngũ Huyện Khê ở ranh giới khác biệt và cặp vị trí sông Ngũ Huyện Khê – mương nước không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê. Hệ số phân bố giữa pha nước và trầm tích log K_d dao động từ

0,561 đến 3,974, phản ánh sự biến động lớn về phân bố pha giữa các hợp chất phụ thuộc vào nhiều yếu tố.

- Đối với cá, PFOS và PFUnDA là những PFC có tần suất phát hiện và nồng độ lớn nhất trong các mẫu cá. Nồng độ trung bình của tổng PFC (ng/g w.w) tăng dần theo thứ tự: diếc (0,743) < chép (0,882) < trê (1,267) < quả (1,292) < trôi (1,412) < rô phi (1,424) < thiểu (7,009). Tổng nồng độ PFC, PFCA và PFSA trong cá thiểu lớn hơn đáng kể so với các loài khác. Tính toán rủi ro cho thấy việc phơi nhiễm PFC không ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của người dân địa phương.

1.2. Luận án đã đánh giá được sơ bộ tiềm năng tích lũy các PFC của bèo tây từ dung dịch nước.

- Các bộ phận khác nhau của cây bèo tây, bao gồm rễ, thân và lá có khả năng khác nhau trong việc tích lũy các PFC từ dung dịch nước. Trong đó, rễ là bộ phận có khả năng tích lũy các PFC nhiều nhất, tiếp đến là lá và cuối cùng là thân bèo. Các PFC mạch dài có khả năng tích lũy sinh học cao hơn trong rễ cây bèo tây so với các hợp chất mạch ngắn.
- Kiểm định tương quan Pearson chỉ ra mối quan hệ dương mạnh giữa nồng độ PFC trong rễ bèo tây sau ba tuần với $\log K_{oc}$ và $\log K_{ow}$, mối tương quan âm đáng kể giữa $\log K_{oc}$ và tổng nồng độ PFC ở cả thân và lá.
- Tỉ lệ loại bỏ của từng PFC vào tuần thứ ba dao động từ 48,9% đến 82,6% và đạt 63,5 ± 4,5% tổng lượng PFC. Trong số các PFC, PFHxS thể hiện tỉ lệ loại bỏ thấp nhất (28,8 - 48,9%), trong khi PFPeA cho thấy hiệu quả cao nhất trong việc loại bỏ (59,8 - 82,6%). Hiệu quả loại bỏ PFC mạch ngắn như PFBA, PFPeA và PFBS được phát hiện vượt trội hơn so với các đồng đẳng mạch dài hơn.

2. Kiến nghị

- Tiếp tục triển khai hướng nghiên cứu sử dụng bèo tây để xử lý ô nhiễm các hợp chất PFC trong nước ở các nồng độ khác nhau.
- Nghiên cứu tiềm năng loại bỏ các hợp chất PFC của một số loại thực vật khác tại Việt Nam.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Phung Thi Vi**, Nguyen Thuy Ngoc, Phan Dinh Quang, Nguyen Thanh Dam, Nguyen Minh Tue, Le Huu Tuyen, Pham Hung Viet, Duong Hong Anh (2022), "Perfluoroalkyl substances in freshwater and marine fish from northern Vietnam: Accumulation levels, profiles, and implications for human consumption", *Marine Pollution Bulletin* Vol. 182, 113995. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113995. **Tạp chí WoS/Q1, IF = 4.9**.
2. **Phung Thi Vi**, Truong Thi Kim, Le Thanh Huyen, Pham Hung Viet, Duong Hong Anh (2023), "Determination of perfluorinated compounds in Eichhornia crassipes(Mart.) Solms using LC-MS/MS in combination with sample preparation by ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction", *Journal of Science and Technology - Nguyen Tat Thanh University* Vol. 6, No. 4, pp. 8-14. https://doi.org/10.55401/rd9y5295.
3. **Phung Thi Vi**, Nguyen Thuy Ngoc, Nguyen Thanh Dam, Pham Hung Viet, Duong Hong Anh (2024), "Levels, profiles and distribution of perfluoroalkyl substances in groundwater in Bac Ninh province, Vietnam", *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 63, No. 1, pp. 123-137. https://doi.org/10.15625/2525-2518/19196. **Tạp chí Scopus.**
4. **Thi Vi Phung**, Thanh Dam Nguyen, Thuy Ngoc Nguyen, Thi Kim Truong, Hung Viet Pham, Hong Anh Duong (2024), "Removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): Uptake, accumulation, and translocation", *Science of the Total Environment* Vol. 926, 172029. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172029. **Tạp chí WoS/Q1, IF = 8.00**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Trần Sỹ Hải, Nguyễn Minh Hưng, Nguyễn Văn Ga, Nguyễn Đức Trung, Nguyễn Bá Trung (2022), "Nghiên cứu sức chịu tải của một số sông nội tỉnh Bắc Ninh", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* Tập 65(6), tr. 52-57.
2. Hiệp hội Giấy và Bột giấy Việt Nam (2024). *Hội thảo Kỹ thuật ngành Công nghiệp Giấy*, https://vppa.vn/hiep-hoi-giay-va-bot-giay-viet-nam-to-chuc-thanh-cong-chuoi-su-kien-lon/.
3. Trần Hoài Lê, Huỳnh Trung Hải Vũ Đức Thảo, Liên Hoàng Thị (2021), "Khảo sát sơ bộ sự có mặt của các hợp chất PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông Cầu", *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* Tập 63(11), tr. 23-27.
4. Nguyễn Thúy Ngọc, Phan Đình Quang, Trương Thị Kim, Phùng Thị Vĩ, Phạm Hùng Việt, Dương Hồng Anh (2018), "Sự phân bố và tích lũy các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong nước và trầm tích tại hai hồ lớn của thành phố Hà Nội", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* Tập 34(1), tr. 31-37.
5. Vũ Thị Nguyệt, Trần Văn Tựa, Nguyễn Trung Kiên, Đặng Đình Kim (2014), "Nghiên cứu sử dụng Bèo tây (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) để xử lý nitơ và phôtpho trong nước thải chăn nuôi lợn sau công nghệ biogas", *Tạp chí Sinh học* Tập 37(1), tr. 53-59.
6. Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh (2019), *Báo cáo hiện trạng môi trường tỉnh Bắc Ninh 5 năm (2015 - 2019)*.
7. TCVN 6663-6:2018 (ISO 5667-6:2014) (2018), *Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối*: Bộ Khoa học và Công nghệ.
8. TCVN 6663-11:2011 (ISO 5667-11:2009) (2011), *Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 11: Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm*: Bộ Khoa học và Công nghệ.

9. TCVN 6663-15:2004 (ISO 5667-15:1999) (2004), *Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu bùn và trầm tích*: Bộ Khoa học và Công nghệ.
10. Bùi Thị Thư, Nguyễn Văn Huy (2018), "Đánh giá chất lượng môi trường nước mặt tại huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh năm 2018", *Tạp chí Nông nghiệp và Môi trường (online)*.
11. Lê Thị Thương (2020), "Nghiên cứu sử dụng Bèo tây (Eichhornia crassipes) và cây sậy (Phragmites australis) xử lý nước ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn, Cu)", *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Hồng Đức* Tập 51, tr. 133-142.
12. Bộ Nông nghiệp và Môi trường (2023), *Dự thảo hướng dẫn kỹ thuật về kiểm kê nhóm chất PFOS trong nguyên liệu, nhiên liệu, vật liệu, sản phẩm, hàng hóa, thiết bị tại Việt Nam*.
13. Trịnh Ngọc Tuấn (2022), "Nghiên cứu hiện trạng sản xuất môi trường làng nghề tái chế giấy Phong Khê và đề xuất các giải pháp công nghệ phát triển bền vững", *Tạp chí Công thương* Tập 3, tr. 304-309.
14. Phùng Thị Vĩ, Nguyễn Thúy Ngọc, Bùi Thị Thúy, Phan Đình Quang, Phạm Hùng Việt, Dương Hồng Anh (2022), "Hiện trạng ô nhiễm các hợp chất perflo hóa (PFCs) trong nước mặt và trầm tích thu thập tại sông Nhuệ và sông Đáy", *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* Tập 64(8), tr. 17-21.
15. Phùng Thị Vĩ, Lê Hữu Tuyến, Nguyễn Thúy Ngọc, Phan Đình Quang, Phạm Thị Chung, Nguyễn Thị Thu Hương, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt (2015), "Khảo sát sơ bộ hàm lượng của các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong nước mặt tại một số làng nghề dệt nhuộm phía Bắc Việt Nam", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* Tập 31, Số 4, tr. 90-97.

Tiếng Anh

16. European Environment Agency (2024). *PFAS pollution in European waters*, https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/pfas-pollution-in-european-waters.

17. Atiye Ahmadireskety, Bianca F. Da Silva, Jill A. Awkerman, Joe Aufmuth, Richard A. Yost, John A. Bowden (2021), "Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sediments collected from the Pensacola Bay System watershed", *Environmental Advances* Vol. 5, pp. 100088.
18. Lutz Ahrens, Habiba Gashaw, Margareta Sjöholm, Solomon Gebreyohannis Gebrehiwot, Abebe Getahun, Ermias Derbe, Kevin Bishop, Staffan Åkerblom (2016), "Poly- and perfluoroalkylated substances (PFASs) in water, sediment and fish muscle tissue from Lake Tana, Ethiopia and implications for human exposure", *Chemosphere* Vol. 165, pp. 352-357.
19. Lutz Ahrens, Karin Norström, Tomas Viktor, Anna Palm Cousins, Sarah Josefsson (2015), "Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish", *Chemosphere* Vol. 129, pp. 33-38.
20. Lutz Ahrens, Leo W. Y. Yeung, Sachi Taniyasu, Paul K. S. Lam, Nobuyoshi Yamashita (2011), "Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment", *Chemosphere* Vol. 85(5), pp. 731-737.
21. Huynh The An, Chen Yi-Ching, Tran Thi Ngoc Bich (2022), "A comparative study of evaluating the ability on Eichhornia crassipes and Enydra fluctuans to remove heavy metals in water in Vietnam", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* Vol. 1087(1), pp. 012025.
22. Timothy D. Appleman, Eric R. V. Dickenson, Christopher Bellona, Christopher P. Higgins (2013), "Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 260, pp. 740-746.
23. K. Arinaitwe, A. Koch, A. Taabu-Munyaho, K. Marien, T. Reemtsma, U. Berger (2020), "Spatial profiles of perfluoroalkyl substances and mercury in fish from northern Lake Victoria, East Africa", *Chemosphere* Vol. 260, pp. 127536.

24. Muhammad Arslan, Mohamed Gamal El-Din (2021), "Removal of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) by wetlands: Prospects on plants, microbes and the interplay", *Science of The Total Environment* Vol. 800, pp. 149570.
25. Cathrine Carlsen Bach, Anne Vested, Kristian Tore Jørgensen, Jens Peter Ellekilde Bonde, Tine Brink Henriksen, Gunnar Toft (2016), "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and measures of human fertility: a systematic review", *Critical Reviews in Toxicology* Vol. 46(9), pp. 735-755.
26. Xuelian Bai, Yeongkwon Son (2021), "Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA", *Science of The Total Environment* Vol. 751, pp. 141622.
27. Sarah Balgooyen, Christina K. Remucal (2022), "Tributary Loading and Sediment Desorption as Sources of PFAS to Receiving Waters", *ACS ES&T Water* Vol. 2(3), pp. 436-445.
28. Jonathan L Barber, Urs Berger, Chakra Chaemfa, Sandra Huber, Annika Jahnke, Christian Temme, Kevin C Jones (2007), "Analysis of per-and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe", *Journal of environmental monitoring* Vol. 9(6), pp. 530-541.
29. Ajibola A. Bayode, Stephen Sunday Emmanuel, Amos O. Akinyemi, Odunayo T. Ore, Samson O. Akpotu, Daniel T. Koko, David E. Momodu, Eduardo Alberto López-Maldonado (2024), "Innovative techniques for combating a common enemy forever chemicals: A comprehensive approach to mitigating per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) contamination", *Environmental Research* Vol. 261, pp. 119719.
30. Andrea C. Blaine, Courtney D. Rich, Erin M. Sedlacko, Lakhwinder S. Hundal, Kuldip Kumar, Christopher Lau, Marc A. Mills, Kimberly M. Harris, Christopher P. Higgins (2014), "Perfluoroalkyl Acid Distribution in Various Plant Compartments of Edible Crops Grown in Biosolids-Amended soils", *Environmental Science & Technology* Vol. 48(14), pp. 7858-7865.

31. Sophie A. H. Boesen, Manhai Long, Maria Wielsøe, Vicente Mustieles, Mariana F. Fernandez, Eva C. Bonefeld-Jørgensen (2020), "Exposure to Perflouroalkyl acids and foetal and maternal thyroid status: a review", *Environmental Health* Vol. 19(1), pp. 107.
32. Richard A. Brase, Elizabeth J. Mullin, David C. Spink (2021), *Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Analytical Techniques, Environmental Fate, and Health Effects*, International Journal of Molecular Sciences, 22, DOI: 10.3390/ijms22030995.
33. Robert C Buck, James Franklin, Urs Berger, Jason M Conder, Ian T Cousins, Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen, Kurunthachalam Kannan, Scott A Mabury, Stefan PJ van Leeuwenkk (2011), "Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins", *Integrated Environmental Assessment and Management* Vol. 7(4), pp. 513-541.
34. Thi Kim Anh; Dang Bui, Dinh Kim; Nguyen , Trung Kien; Nguyen , Ngoc Minh; Nguyen, Quang Trung; Nguyen, Hong Chuyen (2014), "Phytoremediation of heavy metal polluted soil and water in Vietnam", *Journal of Vietnamese Environment* Vol. 6(1), pp. 47-51.
35. Stephanie Campbell, Masooma Raza, Anna Z. Pollack (2016), "Perfluoroalkyl substances and endometriosis in US women in NHANES 2003–2006", *Reproductive Toxicology* Vol. 65, pp. 230-235.
36. Julian Campo, María Lorenzo, Francisca Pérez, Yolanda Picó, Marinel la Farré, Damià Barceló (2016), "Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics", *Environmental Research* Vol. 147, pp. 503-512.
37. Environment and Climate Change Canada (2019 01/09/2025]). *Perfluorooctane sulfonate in fish and water*, https://www.canada.ca/en/environment-climate-

change/services/environmental-indicators/perfluorooctane-sulfonate-fish-water.html.

38. Health Canada (2024 01/09/2025]). *Objective for Canadian drinking water quality- per- and polyfluoroalkyl substances*, https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/objective-drinking-water-quality-per-polyfluoroalkyl-substances/objective-for-canadian-drinking-water-quality-en-final.pdf.
39. Linping Cao, Yu Guo, Yuanchen Chen, Jiawei Hong, Jian Wu, Jin Hangbiao (2022), "Per-/polyfluoroalkyl substance concentrations in human serum and their associations with liver cancer", *Chemosphere* Vol. 296, pp. 134083.
40. Xianghui Cao, Chenchen Wang, Yonglong Lu, Meng Zhang, Kifayatullah Khan, Shuai Song, Pei Wang, Cong Wang (2019), "Occurrence, sources and health risk of polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil, water and sediment from a drinking water source area", *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 174, pp. 208-217.
41. Shu Chen, Xing-Chun Jiao, Nan Gai, Xiao-Jie Li, Xiao-Chun Wang, Guo-Hui Lu, Hai-Tao Piao, Zhu Rao, Yong-Liang Yang (2016), "Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China", *Environmental Pollution* Vol. 211, pp. 124-131.
42. Shuqin Chen, Yunqiao Zhou, Jing Meng, Tieyu Wang (2018), "Seasonal and annual variations in removal efficiency of perfluoroalkyl substances by different wastewater treatment processes", *Environmental Pollution* Vol. 242, pp. 2059-2067.
43. Ying-Chin Chen, Shang-Lian Lo, Yu-Chi Lee (2012), "Distribution and fate of perfluorinated compounds (PFCs) in a pilot constructed wetland", *Desalination and Water Treatment* Vol. 37(1), pp. 178-184.
44. S. P. Chetverikov, D. A. Sharipov, T. Yu Korshunova, O. N. Loginov (2017), "Degradation of perfluorooctanyl sulfonate by strain Pseudomonas

plecoglossicida 2.4-D", *Applied Biochemistry and Microbiology* Vol. 53(5), pp. 533-538.

45. Nathan J. Cohen, Meizhen Yao, Vishal Midya, Sandra India-Aldana, Tomer Mouzica, Syam S. Andra, Srinivasan Narasimhan, Anil K. Meher, Manish Arora, Jerry Kok Yen Chan, Shiao-Yng Chan, See Ling Loy, Lidia Minguez-Alarcon, Youssef Oulhote, Jonathan Huang, Damaskini Valvi (2023), "Exposure to perfluoroalkyl substances and women's fertility outcomes in a Singaporean population-based preconception cohort", *Science of The Total Environment* Vol. 873, pp. 162267.
46. European Commission (2003), *Final report on the ecological risk assessment of chemicals*.
47. Australian National Health and Medical Research Council (2011 01/09/2025]). *Australian Drinking Water Guidelines 6 2011, updated June 2025*, https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-drinking-water-guidelines#download.
48. Hieu Minh Dang, Cong Huu Vo, Yoshihiko Inagaki, Nhung Thi Dao, Trinh Dinh Tran, Thao Minh Tran, Thinh Thi Nguyen, Hang Thi Thuy Ho, Vien Duc Tran, Yutaka Sakakibara (2022), "Phyto-Fenton remediation of a dichloro-diphenyl-trichloroethane contaminated site in Ha Tinh Province, Vietnam", *Scientific Reports* Vol. 12(1), pp. 16460.
49. Sébastien Denys, Sandrine Fraize-Frontier, Oumar Moussa, Bruno Le Bizec, Bruno Veyrand, Jean-Luc Volatier (2014), "Is the fresh water fish consumption a significant determinant of the internal exposure to perfluoroalkylated substances (PFAS)?", *Toxicology Letters* Vol. 231(2), pp. 233-238.
50. Andrea Di Nisio, Iva Sabovic, Umberto Valente, Simone Tescari, Maria Santa Rocca, Diego Guidolin, Stefano Dall'Acqua, Laura Acquasaliente, Nicola Pozzi, Mario Plebani, Andrea Garolla, Carlo Foresta (2019), "Endocrine Disruption of Androgenic Activity by Perfluoroalkyl Substances: Clinical

and Experimental Evidence", *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism* Vol. 104(4), pp. 1259-1271.

51. Guanghui Ding, Willie J. G. M. Peijnenburg (2013), "Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* Vol. 43(6), pp. 598-678.
52. H. T. Duong, K. Kadokami, H. Shirasaka, R. Hidaka, H. T. C. Chau, L. Kong, T. Q. Nguyen, T. T. Nguyen (2015), "Occurrence of perfluoroalkyl acids in environmental waters in Vietnam", *Chemosphere* Vol. 122, pp. 115-124.
53. Mohammad Nazmul Ehsan, Mumtahina Riza, Md Nahid Pervez, Chi-Wang Li, Antonis A. Zorpas, Vincenzo Naddeo (2024), "PFAS contamination in soil and sediment: Contribution of sources and environmental impacts on soil biota", *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* Vol. 9, pp. 100643.
54. EPA (2016), " Health Effects Support Document for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)".
55. EPA (2016), "Health Effects Support Document for Perfluorooctanoic Acid (PFOA). Office of Water Washington, DC, USA".
56. EPA (2025). *Ecological Risk Assessment*, https://www.epa.gov/risk/ecological-risk-assessment.
57. Patricia A. Fair, Beth Wolf, Natasha D. White, Stephen A. Arnott, Kurunthachalam Kannan, Rajendiran Karthikraj, John E. Vena (2019), "Perfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fish species from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: Exposure and risk assessment", *Environmental Research* Vol. 171, pp. 266-277.
58. FAO (2019), "FAOSTAT - Food Balances".
59. Yan Gao, Yong Liang, Ke Gao, Yingjun Wang, Chang Wang, Jianjie Fu, Yawei Wang, Guibin Jiang, Yousheng %J Chemosphere Jiang (2019), "Levels, spatial

distribution and isomer profiles of perfluoroalkyl acids in soil, groundwater and tap water around a manufactory in China"Vol. 227, pp. 305-314.

60. Sarah B. Gewurtz, Satyendra P. Bhavsar, Steve Petro, Chris G. Mahon, Xiaoming Zhao, Dave Morse, Eric J. Reiner, Sheryl A. Tittlemier, Eric Braekevelt, Ken Drouillard (2014), "High levels of perfluoroalkyl acids in sport fish species downstream of a firefighting training facility at Hamilton International Airport, Ontario, Canada", *Environment International* Vol. 67, pp. 1-11.
61. John P Giesy, Kurunthachalam Kannan (2001), "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife", *Environmental science & technology* Vol. 35(7), pp. 1339-1342.
62. Juliane Glüge, Martin Scheringer, Ian T Cousins, Jamie C DeWitt, Gretta Goldenman, Dorte Herzke, Rainer Lohmann, Carla A Ng, Xenia Trier, Zhanyun %J Environmental Science: Processes Wang, Impacts (2020), "An overview of the uses of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)"Vol. 22(12), pp. 2345-2373.
63. Beatriz Gomez-Ruiz, Paula Ribao, Nazely Diban, Maria J. Rivero, Inmaculada Ortiz, Ane Urtiaga (2018), "Photocatalytic degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a composite TiO2 −rGO catalyst", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 344, pp. 950-957.
64. Jesse A. Goodrich, Douglas Walker, Xiangping Lin, Hongxu Wang, Tiffany Lim, Rob McConnell, David V. Conti, Lida Chatzi, Veronica Wendy Setiawan (2022), "Exposure to perfluoroalkyl substances and risk of hepatocellular carcinoma in a multiethnic cohort", *JHEP Reports* Vol. 4(10), pp. 100550.
65. Sandra M. Goodrow, Bruce Ruppel, Robert L. Lippincott, Gloria B. Post, Nicholas A. Procopio (2020), "Investigation of levels of perfluoroalkyl substances in surface water, sediment and fish tissue in New Jersey, USA", *Science of The Total Environment* Vol. 729, pp. 138839.

66. Ana M. Gorito, Ana R. Ribeiro, Carlos Rocha Gomes, C. Marisa R. Almeida, Adrián M. T. Silva (2018), "Constructed wetland microcosms for the removal of organic micropollutants from freshwater aquaculture effluents", *Science of The Total Environment* Vol. 644, pp. 1171-1180.
67. Japan Government (2020), *The provisional target values of PFAS for drinking water*.
68. Rui Guo, Xiaolei Liu, Jie Liu, Yan Liu, Xiaocui Qiao, Mengyu Ma, Binghui Zheng, Xingru Zhao (2020), "Occurrence, partition and environmental risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in water and sediment from the Baiyangdian Lake, China", *Scientific Reports* Vol. 10(1), pp. 4691.
69. Line S. Haug, Sandra Huber, Georg Becher, Cathrine Thomsen (2011), "Characterisation of human exposure pathways to perfluorinated compounds — Comparing exposure estimates with biomarkers of exposure", *Environment International* Vol. 37(4), pp. 687-693.
70. Qiang He, Zheng Yan, Shenhua Qian, Tiantian Xiong, Khara D. Grieger, Xiaoming Wang, Caihong Liu, Yue Zhi (2023), "Phytoextraction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by weeds: Effect of PFAS physicochemical properties and plant physiological traits", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 454, pp. 131492.
71. Emily Hepburn, Casey Madden, Drew Szabo, Timothy L. Coggan, Bradley Clarke, Matthew Currell (2019), "Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct", *Environmental Pollution* Vol. 248, pp. 101-113.
72. Nguyen Thuc Hien, Nguyen Minh Khuyen (2016), "Experimental Model to Treat BOD5, COD in Wastewater by Eichhornia Crassipes Raft, and Propose a Plan to Restore Water Source of To Lich River, Hanoi, Vietnam", *Journnal of Environmental Science and Engineering B* Vol. 5, pp. 161-166.
73. Christopher P. Higgins, Jennifer A. Field, Craig S. Criddle, Richard G. Luthy (2005), "Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and

Domestic Sludge", *Environmental Science & Technology* Vol. 39(11), pp. 3946-3956.

74. Nguyen Thi Quynh Hoa, Tran Thi Lieu, Hoang Quoc Anh, Nguyen Thi Anh Huong, Nguyen Trong Nghia, Nguyen Thi Chuc, Phan Dinh Quang, Phung Thi Vi, Le Huu Tuyen (2022), "Perfluoroalkyl substances (PFAS) in freshwater fish from urban lakes in Hanoi, Vietnam: concentrations, tissue distribution, and implication for risk assessment", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 29(34), pp. 52057-52069.
75. Anh Quoc Hoang, Thi Lieu Tran, Le Huu Tuyen, Thi Anh Huong Nguyen, Dang Minh Pham, Thi Chuc Nguyen, Trong Nghia Nguyen, Dinh Quang Phan, Manh Khai Nguyen, Van Quy Tran, Chau Thuy Pham, Quang Do Bui, Thi Quynh Hoa Nguyen (2023), "Perfluoroalkyl substances in food contact materials: preliminary investigation in Vietnam and global comparison", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 30(47), pp. 104181-104193.
76. C. Hongkachok, S. K. Boontanon, N. Boontanon, S. Sukeesan, C. Polprasert, S. Fujii (2023), "Per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater in Thailand: occurrence, source identification and spatial distribution", *International Journal of Environmental Science and Technology* Vol. 20(11), pp. 12437-12448.
77. Chanidaporn Hongkachok, Suwanna Kitpati Boontanon, Narin Boontanon, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Yuji Suzuki (2018), "Levels of perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater around improper municipal and industrial waste disposal sites in Thailand and health risk assessment", *Water Science and Technology* Vol. 2017(2), pp. 457-466.
78. Shan Huang, Peter R. Jaffé (2019), "Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. Strain A6", *Environmental Science & Technology* Vol. 53(19), pp. 11410-11419.

79. Junho Jeon, Kurunthachalam Kannan, Byung J. Lim, Kwang Guk An, Sang Don Kim (2011), "Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles", *Journal of Environmental Monitoring* Vol. 13(6), pp. 1803-1810.
80. Yi He Jin, Wei Liu, Itaru Sato, Shoji F. Nakayama, Kazuaki Sasaki, Norimitsu Saito, Shuji Tsuda (2009), "PFOS and PFOA in environmental and tap water in China", *Chemosphere* Vol. 77(5), pp. 605-611.
81. Ulla Nordström Joensen, Bruno Veyrand, Jean-Philippe Antignac, Martin Blomberg Jensen, Jørgen Holm Petersen, Philippe Marchand, Niels Erik Skakkebæk, Anna-Maria Andersson, Bruno Le Bizec, Niels Jørgensen (2013), "PFOS (perfluorooctanesulfonate) in serum is negatively associated with testosterone levels, but not with semen quality, in healthy men", *Human Reproduction* Vol. 28(3), pp. 599-608.
82. Hanna Joerss, Thekla-Regine Schramm, Linting Sun, Chao Guo, Jianhui Tang, Ralf Ebinghaus (2020), "Per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and German river water - Point source- and country-specific fingerprints including unknown precursors", *Environmental Pollution* Vol. 267, pp. 115567.
83. Michiel T. O. Jonker (2024), "Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water (2008-2022) and Fish (2015-2022) in The Netherlands: Spatiotemporal Trends, Fingerprints, Mass Discharges, Sources, and Bioaccumulation Factors", *Environ Toxicol Chem* Vol. 43(5), pp. 965-975.
84. Joon-Woo Kim, Nguyen Minh Tue, Tomohiko Isobe, Kentaro Misaki, Shin Takahashi, Pham Hung Viet, Shinsuke Tanabe (2013), "Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam", *Environmental Monitoring and Assessment* Vol. 185(4), pp. 2909-2919.
85. Eva Kumar, Jani Koponen, Panu Rantakokko, Riikka Airaksinen, Päivi Ruokojärvi, Hannu Kiviranta, Pekka J. Vuorinen, Timo Myllylä, Marja

Keinänen, Jari Raitaniemi, Jaakko Mannio, Ville Junttila, Janne Nieminen, Eija-Riitta Venäläinen, Marika Jestoi (2022), "Distribution of perfluoroalkyl acids in fish species from the Baltic Sea and freshwaters in Finland", *Chemosphere* Vol. 291, pp. 132688.

86. Keisuke Kuroda, Michio Murakami, Kumiko Oguma, Hideshige Takada, Satoshi Takizawa (2014), "Investigating sources and pathways of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in aquifers in Tokyo using multiple tracers", *Science of The Total Environment* Vol. 488-489, pp. 51-60.
87. Sudarshan Kurwadkar, Jason Dane, Sushil R. Kanel, Mallikarjuna N. Nadagouda, Ryan W. Cawdrey, Balram Ambade, Garrett C. Struckhoff, Richard Wilkin (2022), "Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution", *Science of The Total Environment* Vol. 809, pp. 151003.
88. Bum Gun Kwon, Hye-Jung Lim, Suk-Hyun Na, Bong-In Choi, Dong-Soo Shin, Seon-Yong Chung (2014), "Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant", *Chemosphere* Vol. 109, pp. 221-225.
89. Monika Shobhna Lal, Mallavarapu Megharaj, Ravi Naidu, Md Mezbaul Bahar (2020), "Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by common home-grown vegetable plants and potential risks to human health", *Environmental Technology & Innovation* Vol. 19, pp. 100863.
90. Nguyen-Hoang Lam, Chon-Rae Cho, Jung-Sick Lee, Ho-Young Soh, Byoung-Cheun Lee, Jae-An Lee, Norihisa Tatarozako, Kazuaki Sasaki, Norimitsu Saito, Katsumi Iwabuchi, Kurunthachalam Kannan, Hyeon-Seo Cho (2014), "Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: A nationwide survey", *Science of The Total Environment* Vol. 491-492, pp. 154-162.
91. Nguyen Hoang Lam, Chon-Rae Cho, Kurunthachalam Kannan, Hyeon-Seo Cho (2017), "A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam:

Distributions and bioconcentration profiles", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 323, pp. 116-127.

92. Håkon A. Langberg, Hans Peter H. Arp, Gijs D. Breedveld, Gøril A. Slinde, Åse Høiseter, Hege M. Grønning, Morten Jartun, Thomas Rundberget, Bjørn M. Jenssen, Sarah E. Hale (2021), "Paper product production identified as the main source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in a Norwegian lake: Source and historic emission tracking", *Environmental Pollution* Vol. 273, pp. 116259.
93. Young-Min Lee, Ji-Young Lee, Moon-Kyung Kim, Heedeuk Yang, Jung-Eun Lee, Yeongjo Son, Younglim Kho, Kyungho Choi, Kyung-Duk Zoh (2020), "Concentration and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 381, pp. 120909.
94. Hans-Joachim Lehmler (2005), "Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants—a review", *Chemosphere* Vol. 58(11), pp. 1471-1496.
95. Asa J. Lewis, Xiaoyan Yun, Daniel E. Spooner, Marie J. Kurz, Erica R. McKenzie, Christopher M. Sales (2022), "Exposure pathways and bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in freshwater aquatic ecosystems: Key considerations", *Science of The Total Environment* Vol. 822, pp. 153561.
96. Jiafu Li, Jiahui He, Zhiguang Niu, Ying Zhang (2020), "Legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: Present implications of replacing legacy PFASs", *Environment International* Vol. 135, pp. 105419.
97. Rui Li, Shefa Alomari, Robert Stanton, Megan C. Wasson, Timur Islamoglu, Omar K. Farha, Thomas M. Holsen, Selma Mededovic Thagard, Dhara J. Trivedi, Mario Wriedt (2021), "Efficient Removal of Per- and

Polyfluoroalkyl Substances from Water with Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks", *Chemistry of Materials* Vol. 33(9), pp. 3276-3285.

98. Nguyen Pham Hong Lien, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Munehiro Nozoe, Hiroaki Tanaka (2008), "Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan)", *Desalination* Vol. 226(1-3), pp. 338-347.
99. Angela Yu-Chen Lin, Sri Chandana Panchangam, Cheng-Yi Chang, P. K. Andy Hong, Han-Fang Hsueh (2012), "Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 243, pp. 272-277.
100. Angela Yu-Chen Lin, Sri Chandana Panchangam, Pei-Sen Ciou (2010), "High levels of perfluorochemicals in Taiwan's wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems", *Chemosphere* Vol. 80(10), pp. 1167-74.
101. Xiaoping Lin, Siquan Wang, Qin Li, Yongyu Li, Eriko Yamazaki, Nobuyoshi Yamashita, Xinhong Wang (2022), "Occurrence, partitioning behavior and risk assessments of per- and polyfluoroalkyl substances in water, sediment and biota from the Dongshan Bay, China", *Chemosphere* Vol. 291, pp. 132812.
102. Andrew B. Lindstrom, Mark J. Strynar, E. Laurence Libelo (2011), "Polyfluorinated compounds: past, present, and future", *Environmental Science and Technology* Vol. 45(19), pp. 7954-61.
103. Jie Liu, Xingru Zhao, Yan Liu, Xiaocui Qiao, Xing Wang, Mengyu Ma, Xiaoling Jin, Chengyou Liu, Binghui Zheng, Jinshan Shen, Rui Guo (2019), "High contamination, bioaccumulation and risk assessment of perfluoroalkyl substances in multiple environmental media at the Baiyangdian Lake", *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 182, pp. 109454.
104. J. Lyngsø, C. H. Ramlau-Hansen, B. B. Høyer, H. Støvring, J. P. Bonde, B. A. G. Jönsson, C. H. Lindh, H. S. Pedersen, J. K. Ludwicki, V. Zviezdai, G. Toft

(2014), "Menstrual cycle characteristics in fertile women from Greenland, Poland and Ukraine exposed to perfluorinated chemicals: a cross-sectional study", *Human Reproduction* Vol. 29(2), pp. 359-367.

105. Jinjing Ma, Xiangnan Li, Shengtao Ma, Xiaolan Zhang, Guiying Li, Yingxin Yu (2020), "Temporal trends of “old” and “new” persistent halogenated organic pollutants in fish from the third largest freshwater lake in China during 2011–2018 and the associated health risks", *Environmental Pollution* Vol. 267, pp. 115497.
106. Nicolas Macorps, Pierre Labadie, François Lestremau, Azziz Assoumani, Hélène Budzinski (2023), "Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: Occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments", *Science of The Total Environment* Vol. 874, pp. 162493.
107. Y. Manojkumar, Sridhar Pilli, P. Venkateswara Rao, Rajeshwar Dayal Tyagi (2023), "Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)", *Neurotoxicology and Teratology* Vol. 97, pp. 107174.
108. Jonathan W. Martin, Scott A. Mabury, Keith R. Solomon, Derek C. G. Muir (2003), "Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)", *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 22(1), pp. 196-204.
109. Michela Mazzoni, Angela Buffo, Francesca Cappelli, Simona Pascariello, Stefano Polesello, Sara Valsecchi, Pietro Volta, Roberta Bettinetti (2019), "Perfluoroalkyl acids in fish of Italian deep lakes: Environmental and human risk assessment", *Science of The Total Environment* Vol. 653, pp. 351-358.
110. Philip McCleaf, Sophie Englund, Anna Östlund, Klara Lindegren, Karin Wiberg, Lutz Ahrens (2017), "Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated

carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests", *Water Research* Vol. 120, pp. 77-87.

111. Bealemlay Abebe Melake, Lieven Bervoets, Bossissi Nkuba, Thimo Groffen (2022), "Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in water, sediment, and fish tissue, and the potential human health risks due to fish consumption in Lake Hawassa, Ethiopia", *Environmental Research* Vol. 204, pp. 112033.

112. Gabriel Munoz, Pierre Labadie, Fabrizio Botta, François Lestremau, Benjamin Lopez, Emmanuel Geneste, Patrick Pardon, Marie-Hélène Dévier, Hélène Budzinski (2017), "Occurrence survey and spatial distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl surfactants in groundwater, surface water, and sediments from tropical environments", *Science of The Total Environment* Vol. 607-608, pp. 243-252.

113. Haruhiko Nakata, Kurunthachalam Kannan, Tetsuya Nasu, Hyeon-Seo Cho, Ewan Sinclair, Akira Takemura (2006), "Perfluorinated Contaminants in Sediments and Aquatic Organisms Collected from Shallow Water and Tidal Flat Areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental Fate of Perfluorooctane Sulfonate in Aquatic Ecosystems", *Environmental Science & Technology* Vol. 40(16), pp. 4916-4921.

114. W. Nelson Jessica, E. Hatch Elizabeth, F. Webster Thomas (2010), "Exposure to Polyfluoroalkyl Chemicals and Cholesterol, Body Weight, and Insulin Resistance in the General U.S. Population", *Environmental Health Perspectives* Vol. 118(2), pp. 197-202.

115. Tung V. Nguyen, Martin Reinhard, Huiting Chen, Karina Y. H. Gin (2016), "Fate and transport of perfluoro- and polyfluoroalkyl substances including perfluorooctane sulfonamides in a managed urban water body", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 23(11), pp. 10382-10392.

116. OECD (2018), *Considerations for assessing the risks of combined exposure to multiple chemicals*, *Series on Testing and Assessment No. 296*. tr. 78.

117. Chang-Gui Pan, Guang-Guo Ying, Jian-Liang Zhao, You-Sheng Liu, Yu-Xia Jiang, Qian-Qian Zhang (2014), "Spatiotemporal distribution and mass loadings of perfluoroalkyl substances in the Yangtze River of China", *Science of The Total Environment* Vol. 493, pp. 580-587.

118. Chang-Gui Pan, Ke-Fu Yu, Ying-Hui Wang, Rui-Jie Zhang, Xue-Yong Huang, Chao-Shuai Wei, Wei-Quan Wang, Wei-Bin Zeng, Zhen-Jun Qin (2018), "Species-specific profiles and risk assessment of perfluoroalkyl substances in coral reef fishes from the South China Sea", *Chemosphere* Vol. 191, pp. 450-457.

119. Xu Pan, Jing Ye, Hui Zhang, Jun Tang, Dandan Pan (2019), *Occurrence, Removal and Bioaccumulation of Perfluoroalkyl Substances in Lake Chaohu, China*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 16, DOI: 10.3390/ijerph16101692.

120. Emiliano Panieri, Katarina Baralic, Danijela Djukic-Cosic, Aleksandra Buha Djordjevic, Luciano Saso (2022), *PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment*, Toxics, 10, DOI: 10.3390/toxics10020044.

121. N. Pi, J. Z. Ng, B. C. Kelly (2017), "Uptake and elimination kinetics of perfluoroalkyl substances in submerged and free-floating aquatic macrophytes: Results of mesocosm experiments with Echinodorus horemanii and Eichhornia crassipes", *Water Research* Vol. 117, pp. 167-174.

122. Somrutai Poothong, Cathrine Thomsen, Juan Antonio Padilla-Sanchez, Eleni Papadopoulou, Line Småstuen Haug (2017), "Distribution of Novel and Well-Known Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Human Serum, Plasma, and Whole Blood", *Environmental Science & Technology* Vol. 51(22), pp. 13388-13396.

123. Marta Popovic, Roko Zaja, Tvrtko Smital (2010), "Organic anion transporting polypeptides (OATP) in zebrafish (Danio rerio): Phylogenetic analysis and tissue distribution", *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology* Vol. 155(3), pp. 327-335.
124. Gloria B. Post, Perry D. Cohn, Keith R. Cooper (2012), "Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature", *Environmental Research* Vol. 116, pp. 93-117.
125. Gloria B. Post, Judith B. Louis, R. Lee Lippincott, Nicholas A. Procopio (2013), "Occurrence of Perfluorinated Compounds in Raw Water from New Jersey Public Drinking Water Systems", *Environmental Science & Technology* Vol. 47(23), pp. 13266-13275.
126. Omid Rahmanian, Yadolah Fakhri, Moayed Adiban, Rasul Nasiri, Leila Monjazeb Marvdashti, Amirhossein Mahmoudizeh (2024), "Concentration and human health risk attribute to per-and polyfluoroalkyl substances in fillet of carp and tilapia fish: Systematic review and meta-analysis", *Journal of Food Composition and Analysis* Vol. 135, pp. 106671.
127. James H. Raymer, Larry C. Michael, William B. Studabaker, Geary W. Olsen, Carol S. Sloan, Timothy Wilcosky, David K. Walmer (2012), "Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) and their associations with human semen quality measurements", *Reproductive Toxicology* Vol. 33(4), pp. 419-427.
128. Penelope Rice (2018), *Human Health Risk Assessment of Perfluorinated Chemicals*. Perfluoroalkyl Substances in the Environment, CRC Press, Taylor & Francis Group.
129. Marcel Riegel, Brigitte Haist-Gulde, Frank Sacher (2023), "Sorptive removal of short-chain perfluoroalkyl substances (PFAS) during drinking water treatment using activated carbon and anion exchanger", *Environmental Sciences Europe* Vol. 35(1), pp. 12.

130. Melany Ruiz-Urigüen, Weitao Shuai, Shan Huang, Peter R. Jaffé (2022), "Biodegradation of PFOA in microbial electrolysis cells by Acidimicrobiaceae sp. strain A6", *Chemosphere* Vol. 292, pp. 133506.
131. G. Sammut, E. Sinagra, M. Sapiano, R. Helmus, P. de Voogt (2019), "Perfluoroalkyl substances in the Maltese environment – (II) sediments, soils and groundwater", *Science of The Total Environment* Vol. 682, pp. 180-189.
132. Kurunthachalam Senthilkumar, Etsumasa Ohi, Kenneth Sajwan, Takumi Takasuga, Kurunthachalam Kannan (2007), "Perfluorinated Compounds in River Water, River Sediment, Market Fish, and Wildlife Samples from Japan", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* Vol. 79(4), pp. 427-431.
133. Brij Mohan Sharma, Girija K. Bharat, Shresth Tayal, Thorjørn Larssen, Jitka Bečanová, Pavlína Karásková, Paul G. Whitehead, Martyn N. Futter, Dan Butterfield, Luca Nizzetto (2016), "Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: Emissions and implications for human exposure", *Environmental Pollution* Vol. 208(Part B), pp. 704-713.
134. Wenshan Shi, Zengli Zhang, Mei Li, Huiyu Dong, Jiafu Li (2024), "Reproductive toxicity of PFOA, PFOS and their substitutes: A review based on epidemiological and toxicological evidence", *Environmental Research* Vol. 250, pp. 118485.
135. Renato Azevedo Matias Silvano, Alpina Begossi (2016), "From Ethnobiology to Ecotoxicology: Fishers' Knowledge on Trophic Levels as Indicator of Bioaccumulation in Tropical Marine and Freshwater Fishes", *Ecosystems* Vol. 19(7), pp. 1310-1324.
136. Matt F. Simcik, Kelly J. Dorweiler (2005), "Ratio of Perfluorochemical Concentrations as a Tracer of Atmospheric Deposition to Surface Waters", *Environmental Science & Technology* Vol. 39(22), pp. 8678-8683.

137. The International Organization for Standardization (2019), "ISO 21675:2019, Water quality - Determination of perfluoroalkyl and polyfluoralkyl substances (PFAS) in water - Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)".
138. Elsie M. Sunderland, Xindi C. Hu, Clifton Dassuncao, Andrea K. Tokranov, Charlotte C. Wagner, Joseph G. Allen (2019), "A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects", *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* Vol. 29(2), pp. 131-147.
139. Drew Szabo, Timothy L. Coggan, Timothy C. Robson, Matthew Currell, Bradley O. Clarke (2018), "Investigating recycled water use as a diffuse source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to groundwater in Melbourne, Australia", *Science of The Total Environment* Vol. 644, pp. 1409-1417.
140. Lin Tao, Jing Ma, Tatsuya Kunisu, E. Laurence Libelo, Shinsuke Tanabe, Kurunthachalam Kannan (2008), "Perfluorinated compounds in human breast milk from several Asian countries, and in infant formula and dairy milk from the United States", *Environmental Science and Technology* Vol. 42(22), pp. 8597-602.
141. Hoang Quoc Anh Tran Thi Lieu, Nguyen Thi Anh Huong, Tu Minh Nhat, Nguyen Trong Nghia, Nguyen Thi Chuc, Nguyen Thi Quynh Hoa, Le Huu Tuyen (2022), "Assessment of contamination levels and exposure risk of perfluoroalkyl substances (PFOS and PFOA) in Vietnamese fish", *Vietnam Journal of Food Control* Vol. 5(4), pp. 658-665.
142. UNEP (2017), "Global monitoring plan for persistent organic pollutants under the Stockholm Convention Article 16 on Effectiveness Evaluation ", pp. 1-129.
143. Sara Valsecchi, Marc Babut, Michela Mazzoni, Simona Pascariello, Claudia Ferrario, Beatrice De Felice, Roberta Bettinetti, Bruno Veyrand, Philippe

Marchand, Stefano Polesello (2021), "Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Fish from European Lakes: Current Contamination Status, Sources, and Perspectives for Monitoring", *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 40(3), pp. 658-676.

144. Chad D. Vecitis, Yajuan Wang, Jie Cheng, Hyunwoong Park, Brian T. Mader, Michael R. Hoffmann (2010), "Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams", *Environmental Science & Technology* Vol. 44(1), pp. 432-8.
145. Alice Vidal, Florent Lafay, Gaelle Daniele, Emmanuelle Vulliet, Eric Rochard, Jeanne Garric, Marc Babut (2019), "Does water temperature influence the distribution and elimination of perfluorinated substances in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)?", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 26(16), pp. 16355-16365.
146. Bingyu Wang, Linda S. Lee, Chenhui Wei, Heyun Fu, Shourong Zheng, Zhaoyi Xu, Dongqiang Zhu (2016), "Covalent triazine-based framework: A promising adsorbent for removal of perfluoroalkyl acids from aqueous solution", *Environmental Pollution* Vol. 216, pp. 884-892.
147. Min-Jian Wang, Kevin C. Jones (1994), "Uptake of Chlorobenzenes by Carrots from Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil", *Environmental Science & Technology* Vol. 28(7), pp. 1260-1267.
148. Pei Wang, Meng Zhang, Yonglong Lu, Jing Meng, Qifeng Li, Xiaotian Lu (2019), "Removal of perfluoalkyl acids (PFAAs) through fluorochemical industrial and domestic wastewater treatment plants and bioaccumulation in aquatic plants in river and artificial wetland", *Environment International* Vol. 129, pp. 76-85.
149. Qi Wang, Mirabelle M. P. Tsui, Yuefei Ruan, Huiju Lin, Zhen Zhao, Jonas P. H. Ku, Hongwen Sun, Paul K. S. Lam (2019), "Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the seawater and sediment of the South China sea coastal region", *Chemosphere* Vol. 231, pp. 468-477.

150. Siquan Wang, Yizhi Cai, Liya Ma, Xiaoping Lin, Qin Li, Yongyu Li, Xinhong Wang (2022), "Perfluoroalkyl substances in water, sediment, and fish from a subtropical river of China: Environmental behaviors and potential risk", *Chemosphere* Vol. 288(Pt 1), pp. 132513.

151. Tieyu Wang, Pei Wang, Jing Meng, Shijie Liu, Yonglong Lu, Jong Seong Khim, John P. Giesy (2015), "A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China", *Chemosphere* Vol. 129, pp. 87-99.

152. Xiubao Wang, Wenjing Chen, Qingwei Guo, Zheng Peng, Qian Sun, Chuanming Zhao, Ruirui Zhang (2025), "Current status and risk assessment of perfluoroalkyl acids in surface water and sediments of the Yellow River in Shandong, China", *Emerging Contaminants* Vol. 11(1), pp. 100391.

153. Wu Wen, Xinghui Xia, Diexuan Hu, Dong Zhou, Haotian Wang, Yawei Zhai, Hui Lin (2017), "Long-Chain Perfluoroalkyl acids (PFAAs) Affect the Bioconcentration and Tissue Distribution of Short-Chain PFAAs in Zebrafish (Danio rerio)", *Environmental Science & Technology* Vol. 51(21), pp. 12358-12368.

154. Rachel Rogers Worley, Susan McAfee Moore, Bruce C. Tierney, Xiaoyun Ye, Antonia M. Calafat, Sean Campbell, Million B. Woudneh, Jeffrey Fisher (2017), "Per- and polyfluoroalkyl substances in human serum and urine samples from a residentially exposed community", *Environment International* Vol. 106, pp. 135-143.

155. Dan Wu, Xukai Li, Jingxian Zhang, Weirui Chen, Ping Lu, Yiming Tang, Laisheng Li (2018), "Efficient PFOA degradation by persulfate-assisted photocatalytic ozonation", *Separation and Purification Technology* Vol. 207, pp. 255-261.

156. Jing-Yi Wu, Wen-Xiu Liu, Wei He, Fu-Liu Xu (2019), "Comparisons of tissue distributions and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in two fish

species with different trophic levels from Lake Chaohu, China", *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 185, pp. 109666.

157. Kaiting Xiao, Xiaotong Li, Nu Xu, Xiaodan Wang, Lili Hao, Huihui Bao, Lei Zhang, Yali Shi, Yaqi Cai (2024), "Carry-over rate of per- and polyfluoroalkyl substances to raw milk and human exposure risks in different regions of China", *Science of The Total Environment* Vol. 944, pp. 173902.
158. Bentuo Xu, Shuai Liu, John L. Zhou, Chunmiao Zheng, Jin Weifeng, Bei Chen, Ting Zhang, Wenhui Qiu (2021), "PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 412, pp. 125159.
159. Liping Yang, Lingyan Zhu, Zhengtao Liu (2011), "Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China", *Chemosphere* Vol. 83(6), pp. 806-814.
160. Leo W.Y. Yeung, Nobuyoshi Yamashita, Sachi Taniyasu, Paul K.S. Lam, Ravindra K. Sinha, Dnyandev V. Borole, Kurunthachalam Kannan (2009), "A survey of perfluorinated compounds in surface water and biota including dolphins from the Ganges River and in other waterbodies in India", *Chemosphere* Vol. 76(1), pp. 55-62.
161. Tingru Yin, Huiting Chen, Martin Reinhard, Xinzhu Yi, Yiliang He, Karina Yew-Hoong Gin (2017), "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate", *Water Research* Vol. 125, pp. 418-426.
162. Zhi Yuan Yong, Ki Yong Kim, Jeong-Eun Oh (2021), "The occurrence and distributions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater after a PFAS leakage incident in 2018", *Environmental Pollution* Vol. 268, pp. 115395.
163. Dong Qing Zhang, Mo Wang, Qiaochong He, Xiaojun Niu, Yanna Liang (2020), "Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in aquatic plant-based

systems: From soil adsorption and plant uptake to effects on microbial community", *Environmental Pollution* Vol. 257, pp. 113575.

164. Dongqing Zhang, Weilan Zhang, Yanna Liang (2019), "Distribution of eight perfluoroalkyl acids in plant-soil-water systems and their effect on the soil microbial community", *Science of The Total Environment* Vol. 697, pp. 134146.
165. Jiaxin Zhang, Hassan Naveed, Keping Chen, Liang Chen (2025), *Toxicity of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Their Substitutes to Terrestrial and Aquatic Invertebrates—A Review*, Toxics, 13, 47.
166. Weilan Zhang, Yanna Liang (2020), "Removal of eight perfluoroalkyl acids from aqueous solutions by aeration and duckweed", *Science of The Total Environment* Vol. 724, pp. 138357.
167. Weilan Zhang, Dongqing Zhang, Dmitri V. Zagorevski, Yanna Liang (2019), "Exposure of Juncus effusus to seven perfluoroalkyl acids: Uptake, accumulation and phytotoxicity", *Chemosphere* Vol. 233, pp. 300-308.
168. Zi-Yi Zheng, Jing-Xuan Zhou, Zhao-Xing Peng, Yuan Meng, Wang-Bo Yuan, Qing Sun, Hong-Gang Ni (2025), "Conflicting results of ecological and health risk assessment of perfluorinated compounds in major river basins in China", *Journal of Environmental Sciences* Vol. In press.
169. Jiawen Zhu, Ilka Wallis, Huade Guan, Kirstin Ross, Harriet Whiley, Howard Fallowfield (2022), "Juncus sarophorus, a native Australian species, tolerates and accumulates PFOS, PFOA and PFHxS in a glasshouse experiment", *Science of The Total Environment* Vol. 826, pp. 154184.

PHỤ LỤC

Bảng P1. Các thông số MRM của chất phân tích

STT	Tên hợp chất	Công thức	Mảnh mẹ m/z	Mảnh con m/z	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)	Thời gian lưu (s)
1	PFBA	$F_3C(CF_2)_2CO_2H$	212,85	169,05	22	10	28	2,98
				18,9	22	42	16	
2	PFPeA	$F_3C(CF_2)_3CO_2H$	262,85	219,1	27	8	19	6,52
				19,2	27	45	18	
3	PFHxA	$F_3C(CF_2)_4CO_2H$	312,8	269	22	9	25	9,27
				118,95	22	21	18	
4	PFHpA	$F_3C(CF_2)_5CO_2H$	362,8	319	25	9	30	11,15
				169,15	25	18	29	
5	PFOA	$F_3C(CF_2)_6CO_2H$	412,8	368,95	20	10	22	12,57
				169,05	20	19	28	
6	PFNA	$F_3C(CF_2)_7CO_2H$	462,8	418,95	22	10	26	13,73
				219,05	22	17	20	
7	PFDA	$F_3C(CF_2)_8CO_2H$	512,85	469,2	24	11	30	14,70
				219,1	24	19	12	
8	PFUnDA	$F_3C(CF_2)_9CO_2H$	562,8	518,95	40	12	34	15,53

				269,1	40	17	26	
9	PFDoDA	$F_3C(CF_2)_{10}CO_2H$	612,8	568,95	22	12	38	16,24
				318,75	22	20	29	
10	PFTrDA	$F_3C(CF_2)_{11}CO_2H$	662,8	618,95	32	13	40	16,87
				169,25	32	31	29	
11	PFTeDA	$F_3C(CF_2)_{12}CO_2H$	712,8	669	34	13	30	17,41
				169,3	34	36	26	
12	PFHxDA	$F_3C(CF_2)_{14}CO_2H$	812,85	769	40	15	36	18,29
13	PFODA	$F_3C(CF_2)_{16}CO_2H$	912,8	868,6	24	19	38	18,98
				169,15	24	45	28	
14	PFBS	$F_3C(CF_2)_3SO_3^-$	298,85	80,05	20	40	29	7,17
				99,05	20	35	15	
15	PFHxS	$F_3C(CF_2)_5SO_3^-$	398,8	79,95	27	46	28	11,27
				98,95	27	35	16	
16	PFOS	$F_3C(CF_2)_7SO_3^-$	498,85	80,15	24	50	28	13,73
				99,05	24	43	15	
17	PFDS	$F_3C(CF_2)_9SO_3^-$	598,85	79,9	30	50	29	15,49
				98.85	30	51	13	

Bảng P2. Hiệu suất thu hồi của chất đồng hành, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

TT	Loại mẫu	Hiệu suất thu hồi (%)	Giới hạn phát hiện (ng/L hoặc ng/g)	Giới hạn định lượng (ng/L hoặc ng/g)
1	Mẫu nước	87% - 112%	0,02 – 0,22	0,06 – 0,66
2	Mẫu trầm tích	80% - 121%	0,01 – 0,02	0,01 – 0,06
3	Mẫu cá	70% - 120%	0,01 – 0,02	0,01 – 0,06
4	Mẫu bèo	69% - 123%	0,09 – 0,16	0,30 – 0,54

Bảng P3. Kết quả phân tích các hợp chất PFC trong nước mặt (ng/L)

Mùa khô:

STT	Hợp chất	PK.SW.01	PK.SW.02	PK.SW.03	PK.SW.04	PK.SW.05	PK.SW.06	PK.SW.07	PK.SW.08	PK.SW.09	PK.SW.10	PK.SW.11	PK.SW.12	PK.SW.13	PK.SW.14	PK.SW.15	PK.SW.16	PK.SW.17	PK.SW.18	PK.SW.19	PK.SW.20
1	PFHxA	0,569	0,453	0,663	0,499	2,237	0,546	1,524	4,270	1,798	5,380	4,967	15,32	5,770	1,925	3,025	6,732	7,848	6,494	5,900	15,93
2	PFHpA	0,180	0,206	0,199	0,282	0,960	0,230	0,454	0,928	0,516	1,076	1,322	1,863	0,761	0,217	< MDL	0,128	0,144	0,551	< MDL	0,097
3	PFOA	0,534	0,518	0,560	0,621	2,481	0,502	2,821	5,120	2,928	6,774	11,15	16,25	10,31	4,496	0,236	6,621	5,576	4,983	1,992	3,479
4	PFNA	0,405	0,334	0,284	0,394	0,837	0,399	0,592	1,312	0,692	1,706	1,967	3,324	1,978	1,779	0,807	1,621	1,576	1,783	0,136	2,124
5	PFDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
6	PFUnDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,771	< MDL	< MDL	< MDL	0,532	< MDL
7	PFDoDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,231	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,363	0,278	< MDL	< MDL	0,413	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
8	PFTrDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
9	PFTeDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,656	0,386
10	PFHxS	< MDL	< MDL	0,909	< MDL	1,460	1,028	1,868	3,032	1,994	3,148	6,059	5,930	6,157	3,583	2,711	6,302	6,052	4,646	3,200	4,055
11	PFOS	0,805	0,806	0,794	0,985	1,440	1,062	1,637	2,108	1,702	2,176	3,267	3,508	2,783	3,188	2,189	2,638	3,640	2,543	2,152	1,921
12	PFDS	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,516	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	2,464	< MDL	< MDL	2,464	35,57	63,54	20,32	7,608	1,883
	Tổng PFC	**2,493**	**2,317**	**3,409**	**2,782**	**9,416**	**4,284**	**9,126**	**16,77**	**9,630**	**20,26**	**28,73**	**49,02**	**28,04**	**15,19**	**12,20**	**60,02**	**88,38**	**41,32**	**22,18**	**29,88**
	PFCA	**1,688**	**1,511**	**1,706**	**1,797**	**6,515**	**1,678**	**5,621**	**11,63**	**5,934**	**14,94**	**19,40**	**37,12**	**19,10**	**8,417**	**4,839**	**15,56**	**15,14**	**13,81**	**9,216**	**22,02**
	PFSA	**0,805**	**0,806**	**1,703**	**0,985**	**2,901**	**2,606**	**3,505**	**5,140**	**3,696**	**5,324**	**9,326**	**11,90**	**8,939**	**6,771**	**7,364**	**44,51**	**73,23**	**27,51**	**12,96**	**7,859**

Mùa mưa:

STT	Hợp chất	PK.SW.01	PK.SW.02	PK.SW.03	PK.SW.04	PK.SW.05	PK.SW.06	PK.SW.07	PK.SW.08	PK.SW.09	PK.SW.10	PK.SW.11	PK.SW.12	PK.SW.13	PK.SW.14	PK.SW.15	PK.SW.16	PK.SW.17	PK.SW.18	PK.SW.19	PK.SW.20
1	PFHxA	0,466	0,387	< MDL	1,908	< MDL	< MDL	3,002	2,070	1,743	1,973	2,037	6,345	1,961	1,593	1,737	7,940	9,065	9,835	5,140	12,23
2	PFHpA	< MDL	0,704	< MDL	1,089	< MDL	< MDL	1,135	1,207	1,101	0,761	1,117	3,100	0,960	0,905	0,838	2,715	4,805	4,085	3,275	4,010
3	PFOA	< MDL	0,356	0,597	2,517	< MDL	< MDL	2,316	2,644	2,411	2,266	2,383	5,370	2,663	1,331	1,719	8,210	9,280	10,17	10,23	13,34
4	PFNA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	1,910	3,335	0,965
5	PFDA	< MDL	< MDL	< MDL	0,612	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	2,755	< MDL	< MDL	< MDL	0,700	0,910	1,090	< MDL	1,280
6	PFUnDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,935	2,070
7	PFDoDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	2,450	< MDL	< MDL	< MDL	3,995	3,690	1,290	2,565	2,785
8	PFTrDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,620	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
9	PFTeDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	1,070	1,615	< MDL	1,765	2,965
10	PFHxS	0,364	< MDL	< MDL	0,689	< MDL	< MDL	1,071	0,344	0,593	0,544	0,583	< MDL	< MDL	0,498	0,376	11,61	6,420	12,08	12,96	7,280
11	PFOS	0,599	0,348	0,398	2,427	< MDL	< MDL	1,598	1,552	2,812	2,421	3,019	1,505	2,454	2,396	2,174	1,095	< MDL	3,100	1,850	3,205
12	PFDS	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,615	< MDL	< MDL	< MDL
	Tổng PFC	**1,430**	**1,794**	**0,995**	**9,242**	**< MDL**	**< MDL**	**9,122**	**7,817**	**8,660**	**7,965**	**9,139**	**22,15**	**8,038**	**6,723**	**6,844**	**37,33**	**36,40**	**43,55**	**42,05**	**50,13**
	PFCA	**0,466**	**1,447**	**0,597**	**6,126**	**< MDL**	**< MDL**	**6,453**	**5,921**	**5,255**	**5,000**	**5,537**	**20,64**	**5,584**	**3,829**	**4,294**	**24,63**	**29,37**	**28,38**	**27,24**	**39,64**
	PFSA	**0,963**	**0,348**	**0,398**	**3,116**	**< MDL**	**< MDL**	**2,669**	**1,896**	**3,405**	**2,965**	**3,602**	**1,505**	**2,454**	**2,894**	**2,550**	**12,70**	**7,035**	**15,18**	**14,81**	**10,49**

Ghi chú: Mẫu PK.SW.01 - PK.SW.06 là các mẫu thu thập tại sông Cầu, PK.SW.07 - PK.SW.15 là các mẫu thu thập tại sông Ngũ Huyện Khê, PK.SW.16 - PK.SW.20 là các mẫu thu thập tại mương nước.

Bảng P4. Kết quả phân tích các hợp chất PFC trong nước ngầm (ng/L)

Mùa khô:

TT	Hợp chất	PK.GW.01	PK.GW.02	PK.GW.03	PK.GW.04	PK.GW.05	PK.GW.06	PK.GW. 07	PK.GW. 08	PK.GW.09	PK.GW. 10	PK.GW.13	PK.GW.14	PK.GW.15	PK.GW.16	PK.GW.17	PK.GW.18	PK.GW.19	PK.GW.20
1	PFHxA	0,199	0,217	0,746	1,115	< MDL	0,196	0,606	6,187	0,476	0,716	1,163	1,179	0,632	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
2	PFHpA	0,082	0,218	0,580	0,867	< MDL	0,266	0,270	6,807	< MDL	0,779	0,409	0,246	0,377	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
3	PFOA	0,489	0,313	1,348	2,377	< MDL	0,520	0,509	1,306	< MDL	1,671	1,389	0,316	0,699	< MDL	0,355	< MDL	< MDL	< MDL
4	PFNA	< MDL	< MDL	0,528	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,409	0,220	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
5	PFDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
6	PFUnDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
7	PFDoDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
8	PFTrDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
9	PFTeDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
10	PFHxS	0,791	0,789	0,902	0,884	< MDL	< MDL	< MDL	0,757	0,762	< MDL	< MDL	< MDL	0,759	0,745	0,763	< MDL	0,747	< MDL
11	PFOS	0,586	< MDL	0,669	0,689	< MDL	< MDL	0,652	< MDL	0,536	0,573	< MDL	< MDL	0,611	< MDL	0,584	< MDL	0,527	< MDL
12	PFDS	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	Tổng PFC	2,147	1,537	4,774	5,933	< MDL	0,981	2,037	15,057	1,774	3,740	3,371	1,961	3,078	0,745	1,702	< MDL	1,274	< MDL
	PFCA	0,771	0,747	3,202	4,359	< MDL	0,981	1,385	14,300	0,476	3,167	3,371	1,961	1,707	< MDL	0,355	< MDL	< MDL	< MDL
	PFSAs	1,377	0,789	1,572	1,574	< MDL	< MDL	0,652	0,757	1,298	0,573	< MDL	< MDL	1,370	0,745	1,347	< MDL	1,274	< MDL

Mùa mưa:

TT	Hợp chất	PK.GW.01	PK.GW.02	PK.GW.03	PK.GW.04	PK.GW.05	PK.GW.06	PK.GW. 07	PK.GW. 08	PK.GW.09	PK.GW. 11	PK.GW.12	PK.GW.15	PK.GW.16	PK.GW.17	PK.GW.18	PK.GW.19	PK.GW.20	PK.GW.21	PK.GW.22	PK.GW.23	PK.GW.24	PK.GW.25
1	PFHxA	< MDL	1,780	2,267	0,980	2,080	< MDL	1,044	1,734	2,954	1,222	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,584	< MDL	1,784	1,521	1,815	< MDL	< MDL	< MDL
2	PFHpA	< MDL	0,855	1,364	0,951	1,193	< MDL	1,025	1,138	2,161	0,819	< MDL	0,729	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,965	0,613	1,023	< MDL	< MDL	< MDL
3	PFOA	0,481	2,745	1,454	1,240	2,308	< MDL	2,536	2,597	2,182	1,808	0,645	1,895	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	1,534	1,509	2,528	< MDL	< MDL	< MDL
4	PFNA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
5	PFDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
6	PFUnDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
7	PFDoDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,642	< MDL	1,421	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
8	PFTrDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,355	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
9	PFTeDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,847	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
10	PFHxS	< MDL	< MDL	0,424	< MDL	< MDL	0,351	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
11	PFOS	< MDL	< MDL	0,401	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
12	PFDS	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	Tổng PFC	**0,481**	**5,380**	**5,909**	**3,171**	**5,581**	**0,351**	**5,247**	**5,468**	**9,920**	**3,850**	**0,645**	**2,623**	**< MDL**	**< MDL**	**0,584**	**< MDL**	**4,283**	**3,642**	**5,365**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**
	PFCA	**0,481**	**5,380**	**5,085**	**3,171**	**5,581**	**< MDL**	**5,247**	**5,468**	**9,920**	**3,850**	**0,645**	**2,623**	**< MDL**	**< MDL**	**0,584**	**< MDL**	**4,283**	**3,642**	**5,365**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**
	PFSAs	**< MDL**	**< MDL**	**0,825**	**< MDL**	**< MDL**	**0,351**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**

Bảng P5. Kết quả phân tích các hợp chất PFC trong trầm tích (ng/g)

Mùa khô:

TT	Hợp chất	PK.S .01	PK.S .02	PK.S .03	PK.S .04	PK.S .05	PK.S .06	PK.S .07	PK.S .08	PK.S .09	PK.S .10	PK.S .11	PK.S .12	PK.S .13	PK.S .14	PK.S .15	PK.S .16	PK.S .17	PK.S .18	PK.S .19	PK.S .20
1	PFHxA	< MDL	< MDL	< MDL	0,006	< MDL	0,033	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,243	0,048	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
2	PFHpA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,028	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
3	PFOA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,038	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
4	PFNA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
5	PFDA	0,029	0,034	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,166	0,027	0,076	0,081	< MDL	0,039	< MDL	0,285	0,025	0,265	0,042	0,030	0,071
6	PFUnDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,212	< MDL	< MDL	0,270	< MDL	< MDL	< MDL	0,183	< MDL	0,234	< MDL	0,059	0,113
7	PFDoDA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,410	< MDL	< MDL	< MDL	0,126	< MDL	0,108	0,183	< MDL	< MDL
8	PFTrDA	0,467	< MDL	< MDL	0,141	< MDL	0,213	0,170	0,317	< MDL	0,319	1,516	0,291	0,140	0,120	0,183	0,358	0,558	0,211	0,250	0,492
9	PFTeDA	0,533	< MDL	0,432	< MDL	0,129	0,320	0,196	2,414	0,395	2,917	2,755	0,117	0,241	0,327	1,126	0,119	0,973	0,538	1,121	0,701
10	PFHxS	< MDL	< MDL	< MDL	0,142	< MDL	< MDL	0,128	0,385	0,149	0,333	0,329	0,153	0,230	< MDL	0,562	< MDL	0,243	0,162	0,200	0,225
11	PFOS	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,361	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,180	< MDL	0,202	< MDL	0,332	0,190	0,269	< MDL
12	PFDS	< MDL	< MDL	< MDL	0,136	< MDL	0,145	0,144	0,434	0,144	0,327	0,932	0,200	0,164	< MDL	0,532	0,240	0,291	0,412	0,415	0,697
	Tổng PFC	**1,029**	**0,034**	**0,432**	**0,425**	**0,129**	**0,712**	**0,638**	**4,290**	**0,714**	**3,973**	**6,320**	**0,760**	**0,994**	**0,728**	**3,248**	**0,741**	**3,003**	**1,737**	**2,343**	**2,300**
	Tổng PFCA	**1,029**	**0,034**	**0,432**	**0,147**	**0,129**	**0,566**	**0,366**	**3,110**	**0,422**	**3,312**	**5,059**	**0,408**	**0,420**	**0,728**	**1,952**	**0,501**	**2,137**	**0,974**	**1,460**	**1,377**
	Tổng PFSA	**< MDL**	**< MDL**	**< MDL**	**0,278**	**< MDL**	**0,145**	**0,272**	**1,180**	**0,293**	**0,661**	**1,261**	**0,353**	**0,574**	**< MDL**	**1,296**	**0,240**	**0,866**	**0,763**	**0,883**	**0,922**

Mùa mưa:

TT	Hợp chất	PK.S.16	PK.S.17	PK.S.18	PK.S.19	PK.S.20
1	PFHxA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
2	PFHpA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
3	PFOA	< MDL	< MDL	0,255	< MDL	< MDL
4	PFNA	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
5	PFDA	< MDL	< MDL	< MDL	0,174	< MDL
6	PFUnDA	< MDL	2,848	0,438	< MDL	< MDL
7	PFDoDA	2,736	3,415	2,311	8,805	2,220
8	PFTeDA	0,876	1,102	0,242	1,034	0,281
9	PFHxS	< MDL	0,206	0,067	< MDL	< MDL
10	PFOS	0,091	0,542	0,622	1,812	0,242
	Tổng PFC	**3,703**	**8,113**	**3,935**	**11,825**	**2,744**
	Tổng PFCA	**3,612**	**7,365**	**3,245**	**10,013**	**2,501**
	Tổng PFSA	**0,091**	**0,748**	**0,690**	**1,812**	**0,242**

Bảng P6. Nồng độ các hợp chất PFC trong cá (ng/g)

Loại cá	Địa điểm	Vị trí lấy mẫu	Khối lượng (g)	PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFHxS	PFOS
Cá Trôi	Làng Ngô Khê	1	1580	< MDL	< MDL	< MDL	0,085	0,377	0,496	0,245	< MDL	0,422
	Làng Ngô Khê	1	1818	< MDL	< MDL	< MDL	0,117	0,338	0,751	0,423	< MDL	0,342
	Làng Ngô Khê	1	1460	< MDL	< MDL	< MDL	0,114	0,545	0,810	0,396	0,148	0,380
	Ao Ngô Khê	1	804	< MDL	< MDL	< MDL	0,063	0,132	0,064	0,056	< MDL	0,072
	Ao Ngô Khê	1	740	< MDL	< MDL	< MDL	0,025	0,144	0,201	0,098	< MDL	0,215
Cá Trê	Làng Ngô Khê	1	3800	< MDL	< MDL	< MDL	0,110	0,311	0,413	0,219	< MDL	0,228
	Làng Ngô Khê	1	3000	< MDL	< MDL	< MDL	0,126	0,136	0,470	0,131	0,139	0,163
	Làng Ngô Khê	1	2800	< MDL	< MDL	< MDL	0,180	0,259	0,544	0,227	< MDL	0,144
Cá Chép	Sông Cầu	2	554	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,077	0,641	0,247	< MDL	0,628
	Sông Cầu	2	524	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,135	0,153	< MDL	0,724
	Sông Cầu	2	482	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,085	0,459	0,182	0,146	0,716
	Sông Cầu	2	270	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,158	< MDL	< MDL	0,106
	Sông Cầu	2	188	< MDL	< MDL	< MDL	0,084	0,119	0,350	0,055	< MDL	1,114
	Bến đò Quả Cảm	2	1709	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,104	< MDL	< MDL	0,087
	Bến đò Quả Cảm	2	1118	< MDL	< MDL	< MDL	0,020	0,069	0,064	< MDL	< MDL	0,133
	Bến đò Quả Cảm	2	1272	< MDL	< MDL	< MDL	0,035	< MDL	0,052	< MDL	< MDL	0,136

	Sông Cầu	2	599	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,078
	Sông Cầu	2	376	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,095	0,178	< MDL	< MDL	0,651
	Sông Cầu	2	440	< MDL	< MDL	0,074	0,032	0,108	0,176	0,049	0,062	1,318
Cá Diếc	Sông Cầu	2	100	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,051	0,271	0,049	< MDL	0,109
	Sông Cầu	2	98	< MDL	< MDL	< MDL	0,046	0,066	0,512	0,134	0,150	0,107
	Sông Cầu	2	100	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,313	0,088	0,148	< MDL
	Sông Cầu	2	102	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,082	0,588	0,089	< MDL	0,172
Cá Thiểu	Sông Cầu	2	94	< MDL	< MDL	< MDL	0,270	1,053	1,880	0,430	< MDL	3,471
	Sông Cầu	2	68	< MDL	< MDL	< MDL	0,096	0,595	1,316	0,588	0,151	2,521
	Sông Cầu	2	120	< MDL	< MDL	< MDL	0,167	1,095	2,871	0,734	0,146	3,049
	Sông Cầu	2	90	< MDL	< MDL	< MDL	0,123	1,142	2,134	0,680	< MDL	3,524
Cá Quả	Sông Cầu	2	1214	< MDL	< MDL	0,093	0,055	< MDL	0,219	0,037	< MDL	0,482
	Sông Cầu	2	1300	< MDL	< MDL	0,153	0,085	< MDL	0,438	0,041	0,148	0,698
	Sông Cầu	2	1354	< MDL	< MDL	< MDL	0,172	0,211	0,626	0,194	< MDL	0,275
	Sông Cầu	2	496	< MDL	< MDL	< MDL	0,072	< MDL	0,221	0,039	< MDL	0,365
	Sông Cầu	2	414	< MDL	< MDL	< MDL	0,085	0,384	0,762	0,187	< MDL	0,354
	Sông Cầu	2	504	< MDL	< MDL	< MDL	0,090	0,401	0,432	0,147	< MDL	0,286
Cá Rô phi	Đống Cao_NHK	3	112	< MDL	< MDL	< MDL	0,075	0,226	0,608	< MDL	0,126	2,024
	Đống Cao_NHK	3	132	< MDL	< MDL	0,050	1,377	< MDL	2,857	< MDL	< MDL	< MDL
	Đống Cao_NHK	3	125	< MDL	< MDL	0,056	< MDL	1,283	1,917	< MDL	< MDL	< MDL
	Đống Cao_NHK	3	116	< MDL	< MDL	< MDL	0,307	0,450	0,511	< MDL	< MDL	1,844

	Ngũ Huyện Khê	3	115	< MDL	< MDL	< MDL	0,039	0,060	0,322	< MDL	< MDL	0,314
	Ngũ Huyện Khê	3	154	< MDL	< MDL	0,058	0,105	0,066	0,478	0,079	< MDL	0,605
	Ngũ Huyện Khê	3	114	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,099	0,075	< MDL	0,038
	Sông Cầu	2	240	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0,170	0,131	< MDL	< MDL	0,298
	Sông Cầu	2	211	< MDL	< MDL	< MDL	0,055	0,256	0,227	< MDL	< MDL	0,198
	Sông Cầu	2	225	< MDL	< MDL	0,088	< MDL	0,075	0,228	< MDL	< MDL	0,123
	Sông Cầu	2	178	< MDL	< MDL	0,047	0,047	0,046	0,131	< MDL	0,061	0,102
	Sông Cầu	2	167	< MDL	< MDL	< MDL	0,062	0,058	0,148	0,086	< MDL	< MDL
	Bến đò Quả Cảm	2	67	< MDL	< MDL	< MDL	0,068	0,042	0,146	0,090	0,358	0,296
	Bến đò Quả Cảm	2	142	< MDL	< MDL	< MDL	0,043	< MDL	0,047	< MDL	< MDL	0,157

Ghi chú: *Các mẫu cá lấy tại ao là cá nuôi và các mẫu thu thập được từ các sông là cá tự nhiên. Vị trí lấy mẫu (1): Ao Ngô Khê; vị trí lấy mẫu (2): sông Cầu và vị trí lấy mẫu (3): Sông Ngũ Huyện Khê.*

Bảng P7. Kết quả phân tích các hợp chất PFC trong nước (ng/L) và bèo tây (ng/g dw) (dw: trọng lượng khô)

Tuần 1	WH1				WH2				WH3			
	$C_{nước}$ (µg/L)	$C_{rễ}$ (ng/g dw)	$C_{thân}$ (ng/g dw)	$C_{lá}$ (ng/g dw)	$C_{nước}$ (µg/L)	$C_{rễ}$ (ng/g dw)	$C_{thân}$ (ng/g dw)	$C_{lá}$ (ng/g dw)	$C_{nước}$ (µg/L)	$C_{rễ}$ (ng/g dw)	$C_{thân}$ (ng/g dw)	$C_{lá}$ (ng/g dw)
PFBA	4,66	24,35	35,33	54,92	4,40	20,70	31,91	44,61	6,12	20,45	33,11	42,64
PFPeA	4,00	32,01	52,05	64,67	5,40	27,48	43,14	61,29	2,78	26,13	49,09	58,14
PFHxA	7,77	29,32	26,86	37,97	5,60	40,79	27,05	35,80	5,31	39,57	33,03	31,46
PFHpA	5,31	39,45	27,33	35,37	5,31	41,19	36,50	26,38	3,91	36,93	34,68	33,17
PFOA	7,21	50,24	27,43	13,67	8,96	57,88	20,82	15,36	4,97	54,94	26,30	14,06
PFBS	6,67	27,31	25,70	21,84	4,88	29,21	32,76	28,54	4,31	21,06	34,09	31,02
PFHxS	7,30	36,71	20,46	15,99	6,99	45,82	18,62	15,20	5,43	31,55	16,08	20,78
PFOS	7,96	81,02	11,68	9,32	6,00	104,36	14,73	7,23	6,79	81,79	12,21	6,17
Tuần 2	**WH4**				**WH5**				**WH6**			
	$C_{nước}$ (µg/L)	$C_{rễ}$ (ng/g dw)	$C_{thân}$ (ng/g dw)	$C_{lá}$ (ng/g dw)	$C_{nước}$ (µg/L)	$C_{rễ}$ (ng/g dw)	$C_{thân}$ (ng/g dw)	$C_{lá}$ (ng/g dw)	$C_{nước}$ (µg/L)	$C_{rễ}$ (ng/g dw)	$C_{thân}$ (ng/g dw)	$C_{lá}$ (ng/g dw)
PFBA	2,45	32,17	47,23	65,95	4,37	25,73	42,48	53,86	5,87	27,54	38,17	50,95
PFPeA	2,51	29,34	53,65	77,72	2,03	37,97	50,73	68,18	3,61	33,53	57,32	69,48
PFHxA	5,92	36,33	30,62	43,95	4,56	51,96	37,01	43,47	5,06	43,00	34,60	35,04
PFHpA	3,30	60,42	39,12	45,22	6,46	46,10	32,36	29,46	4,28	46,07	38,40	38,21
PFOA	3,62	89,00	38,28	28,13	5,32	85,15	35,22	29,00	5,31	72,15	31,97	21,77
PFBS	4,93	33,08	35,73	31,09	3,86	31,03	37,57	39,40	6,12	32,88	35,09	42,64
PFHxS	4,72	43,14	25,94	28,44	5,92	65,46	26,57	27,64	7,80	63,43	27,47	22,22

PFOS	6,32	114,82	14,98	14,05	6,44	148,37	21,88	16,08	6,29	166,30	16,86	17,33
Tuần 3	**WH7**				**WH8**				**WH9**			
	$C_{nước}$ (µg/L)	**$C_{rễ}$ (ng/g dw)**	**$C_{thân}$ (ng/g dw)**	**$C_{lá}$ (ng/g dw)**	**$C_{nước}$ (µg/L)**	**$C_{rễ}$ (ng/g dw)**	**$C_{thân}$ (ng/g dw)**	**$C_{lá}$ (ng/g dw)**	**$C_{nước}$ (µg/L)**	**$C_{rễ}$ (ng/g dw)**	**$C_{thân}$ (ng/g dw)**	**$C_{lá}$ (ng/g dw)**
PFBA	2,64	30,18	51,18	81,62	1,62	40,39	56,68	64,93	4,27	38,28	50,68	61,77
PFPeA	1,48	37,65	59,83	82,15	0,52	44,88	60,10	79,28	3,48	33,50	57,19	77,15
PFHxA	5,25	47,88	34,61	43,25	3,82	55,04	35,20	48,12	3,57	45,58	46,91	46,29
PFHpA	2,10	72,30	46,80	36,38	3,21	53,50	37,96	41,01	4,55	79,08	48,85	43,86
PFOA	2,77	84,05	43,28	35,77	3,28	128,36	40,62	36,29	5,67	127,28	33,53	28,52
PFBS	4,55	31,57	47,54	49,01	3,89	48,35	37,02	43,06	4,39	47,59	53,59	39,59
PFHxS	4,04	61,51	30,78	29,98	7,40	67,21	20,60	34,09	4,54	82,56	40,09	27,02
PFOS	2,81	167,04	20,69	19,06	5,40	189,40	20,50	18,06	4,93	180,02	28,65	18,52

Bảng P8: Các giá trị độc tính, AF, PNEC của các PFC đối với một số sinh vật [152, 165]

Hợp chất	Loài	Phân loại	Giá trị độc tính	Nồng độ gây ảnh hưởng (mg/L)	AF	PNEC (ng/L)	Nồng độ trung bình (ng/L)					
							Sông Cầu		Sông Ngũ Huyện Khê		Mương nước	
							Khô	Mưa	Khô	Mưa	Khô	Mưa
PFHxA	*Daphnia magna*	giáp xác	EC_{50}	1048	1000	1048000	0,83	0,63	5,12	2,01	7,66	8,43
	Brachionus calyciflorus	luân trùng	LC_{50}	140	1000	140000	0,83	0,63	5,12	2,01	7,66	8,43
PFHpA	*Daphnia magna*	giáp xác	LC_{50}	1000	1000	1000000	0,34	0,30	0,89	1,00	0,15	3,67
PFOA	*Brachionus calyciflorus*	luân trùng	NOEC	0,125	100	1250	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Chironomus plumosus	muỗi	NOEC	0,0098	100	98	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Chydorus sphaericus	giáp xác	EC_{50}	176	100	176000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Cipangopalu-dina cathayen-sis	nhuyễn thể	LC_{50}	740	1000	740000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Cyclops sp.	giáp xác	LOEC	70	100	700000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Limnodrilus hoffmeisteri	giun	LC_{50}	568	1000	568000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43

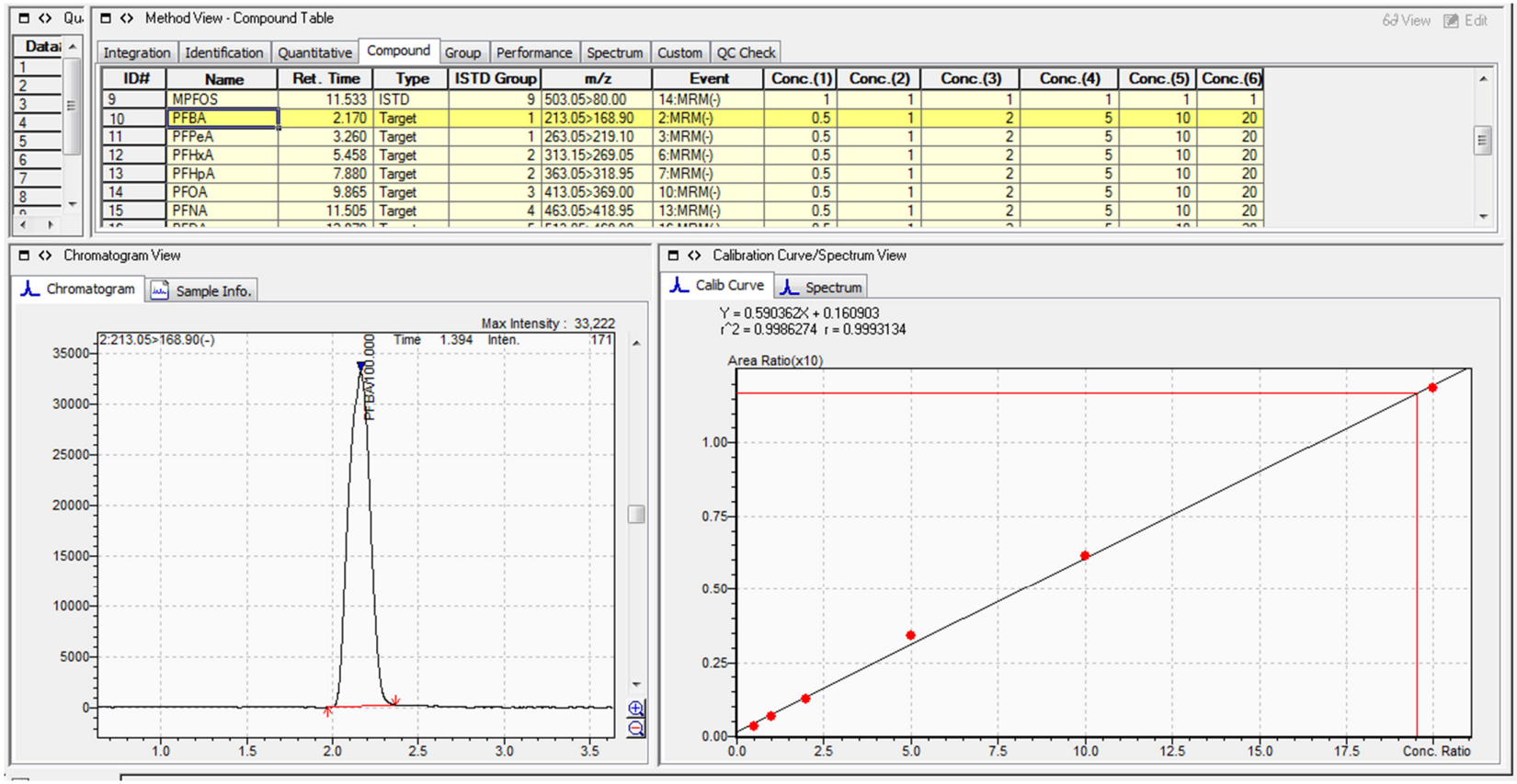
	Macrobra-chium nippo-nense	giáp xác, tôm	LC_{50}	367	1000	367000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Moina macro-copa	giáp xác	EC_{50}	199	1000	199000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Moina micrura	giáp xác	LC_{50}	0,4747	1000	474,70	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Neocaridina denticulata	giáp xác, tôm	LC_{50}	564	1000	564000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
	Cyprinus car-pio	cá	LOEC	2	100	20000	0,87	0,64	7,48	2,22	3,81	9,43
PFNA	*Daphnia magna*	giáp xác	NOEC	0,04	100	400	1,20	0,00	1,67	0,11	1,34	1,04
	Chironomus plumosus	muỗi	NOEC	0,0096	100	96	1,20	0,00	1,67	0,11	1,34	1,04
	Chydorus sphaericus	giáp xác	EC_{50}	27,80	1000	27800	1,20	0,00	1,67	0,11	1,34	1,04
	Perna viridis	Vẹm	EC_{50}	0,195	1000	195	1,20	0,00	1,67	0,11	1,34	1,04
PFDA	*Daphnia magna*	giáp xác	NOEC	77,10	100	771000	0,00	0,21	0,00	0,21	0,00	1,12
	Chironomus plumosus	muỗi	NOEC	0,0097	100	97	0,00	0,21	0,00	0,21	0,00	1,12
	Chydorus sphaericus	giáp xác	NOEC	41	1000	41000	0,00	0,21	0,00	0,21	0,00	1,12
PFUnDA	*Daphnia magna*	giáp xác	NOEC	56	100	560000	0,00	0,07	0,12	0,05	0,25	0,50

	Chironomus plumosus	muỗi	NOEC	0,0093	100	93	0,00	0,07	0,12	0,05	0,25	0,50
	Chydorus sphaericus	giáp xác	NOEC	5,64	1000	5640	0,00	0,07	0,12	0,05	0,25	0,50
	Cyprinus carpio	cá	NOEC	0,00095	100	9,50	0,00	0,07	0,12	0,05	0,25	0,50
PFDoDA	*Daphnia magna*	giáp xác	EC_{50}	792,20	1000	792200	0,03	0,02	0,15	0,22	0,09	2,80
PFOS	*Moina macrocopa*	giáp xác	LC_{50}	17,95	1000	17950	0,98	0,70	2,55	2,30	2,51	1,79
	Moina micrura	giáp xác	LC_{50}	0,5496	1000	549,60	0,98	0,70	2,55	2,30	2,51	1,79
	Daphnia magna	giáp xác	EC_{50}	23,41	1000	23410	0,98	0,70	2,55	2,30	2,51	1,79
	Brachionus calyciflorus	luân trùng	LC_{50}	61,80	1000	61800	0,98	0,70	2,55	2,30	2,51	1,79

Bảng P9: Lượng tiêu thụ trung bình mỗi ngày và tỉ lệ rủi ro sức khỏe khi tiêu thụ cá

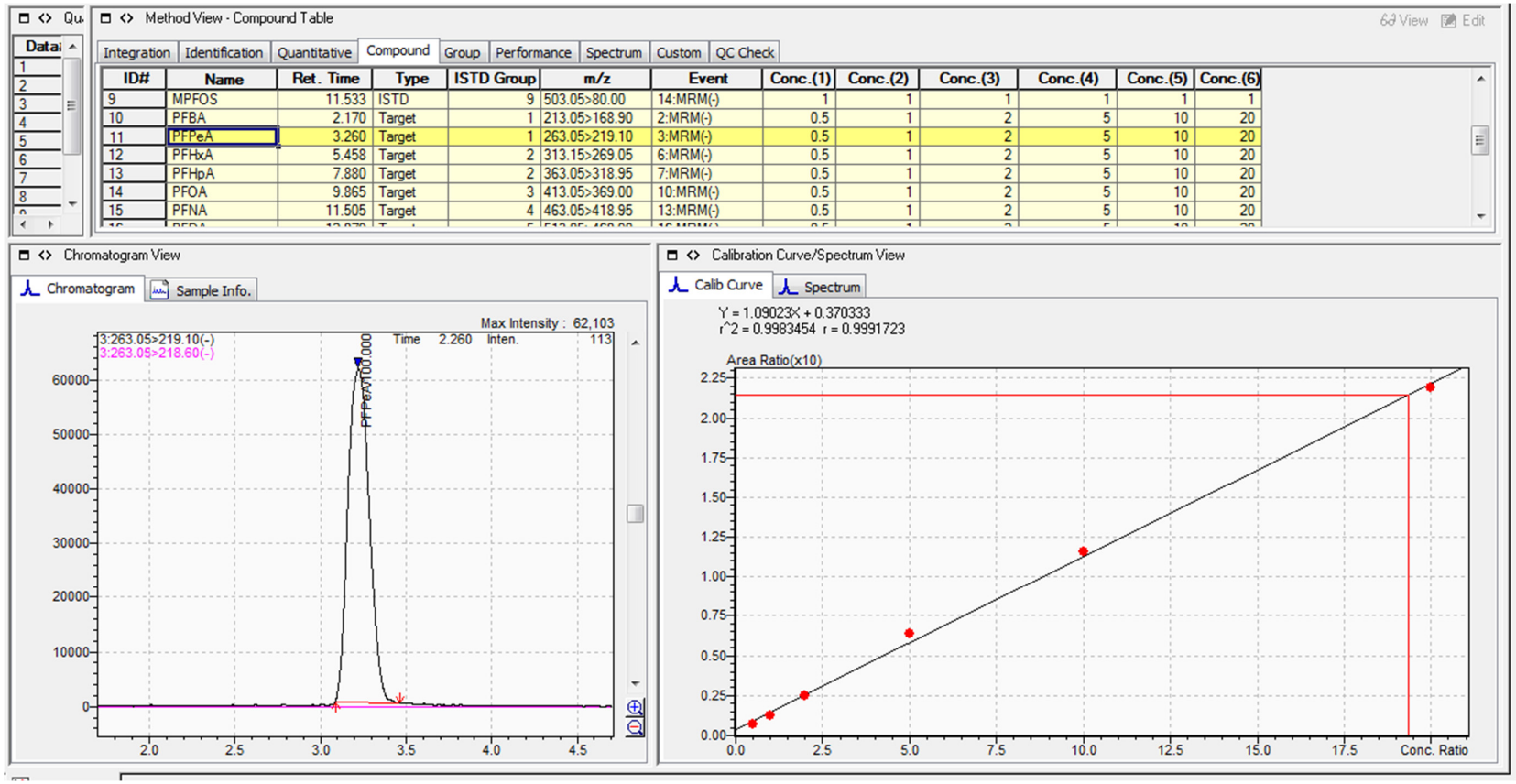
Loài	PFOA	PFOS	PFCA	PFSA	Tổng
Lượng tiêu thụ trung bình mỗi ngày (ADI - ng/kg/ngày)					
Trôi	0,00	0,19	0,74	0,21	0,96
Trê	0,00	0,12	0,71	0,15	0,86
Chép	0,00	0,35	0,23	0,36	0,60
Diếc	0,00	0,07	0,39	0,12	0,51
Thiểu	0,00	2,13	2,58	2,18	4,76
Quả	0,03	0,28	0,58	0,30	0,88
Rô phi	0,01	0,29	0,65	0,32	0,97
Tỉ lệ rủi ro (HR)					
Trôi	0,000	0,008	0,037	0,009	0,046
Trê	0,000	0,005	0,035	0,006	0,041
Chép	0,000	0,014	0,012	0,015	0,026
Diếc	0,000	0,003	0,019	0,005	0,024
Thiểu	0,000	0,085	0,129	0,087	0,216
Quả	0,001	0,011	0,029	0,012	0,041
Rô phi	0,001	0,012	0,032	0,013	0,045

PHỤ LỤC HÌNH

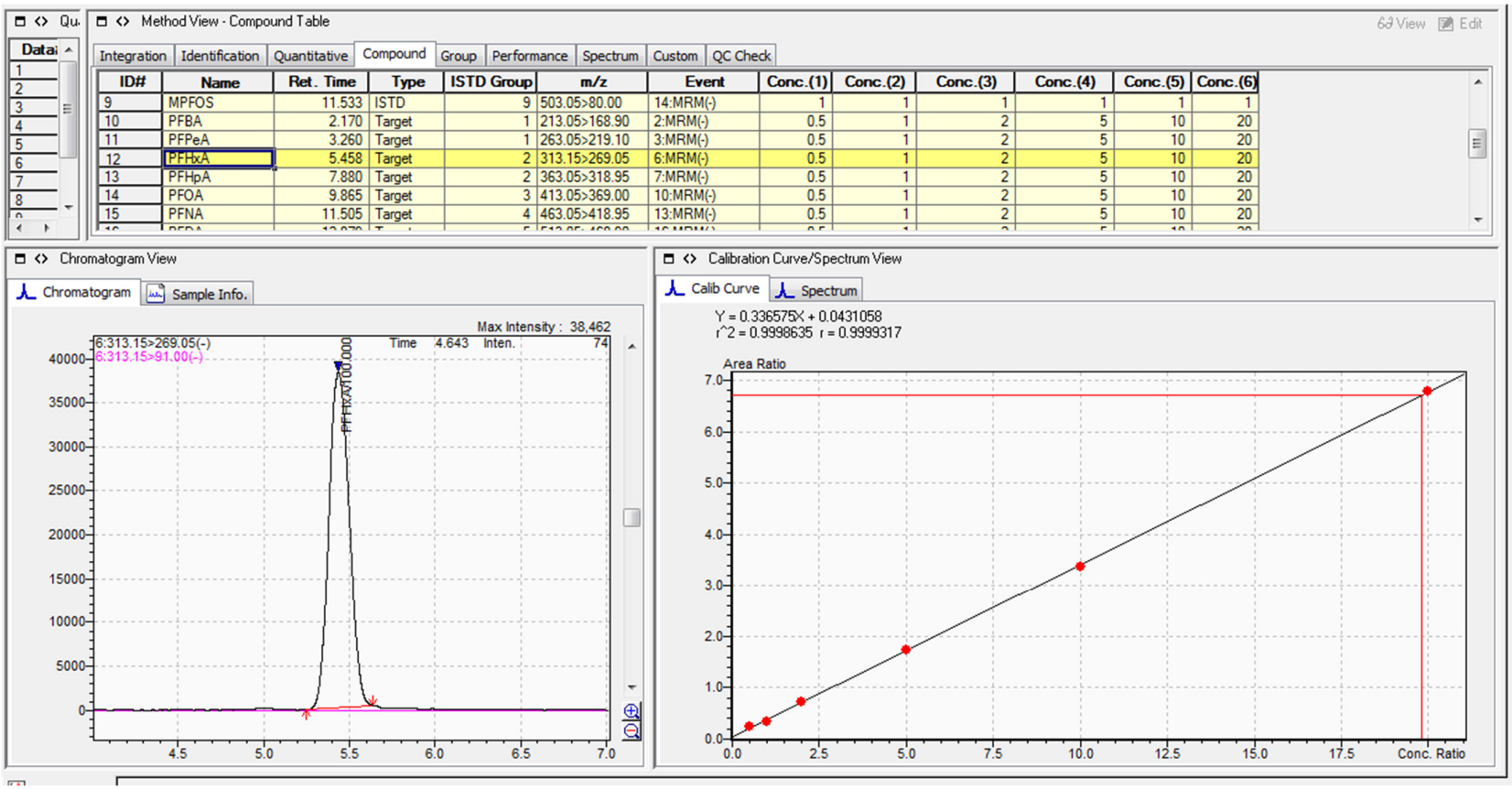


ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
9	MPFOS	11.533	ISTD	9	503.05>80.00	14:MRM(-)	1	1	1	1	1	1
10	PFBA	2.170	Target	1	213.05>168.90	2:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
11	PFPeA	3.260	Target	1	263.05>219.10	3:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
12	PFHxA	5.458	Target	2	313.15>269.05	6:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
13	PFHpA	7.880	Target	2	363.05>318.95	7:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
14	PFOA	9.865	Target	3	413.05>369.00	10:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
15	PFNA	11.505	Target	4	463.05>418.95	13:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 1: Sắc đồ và đường chuẩn của PFBA

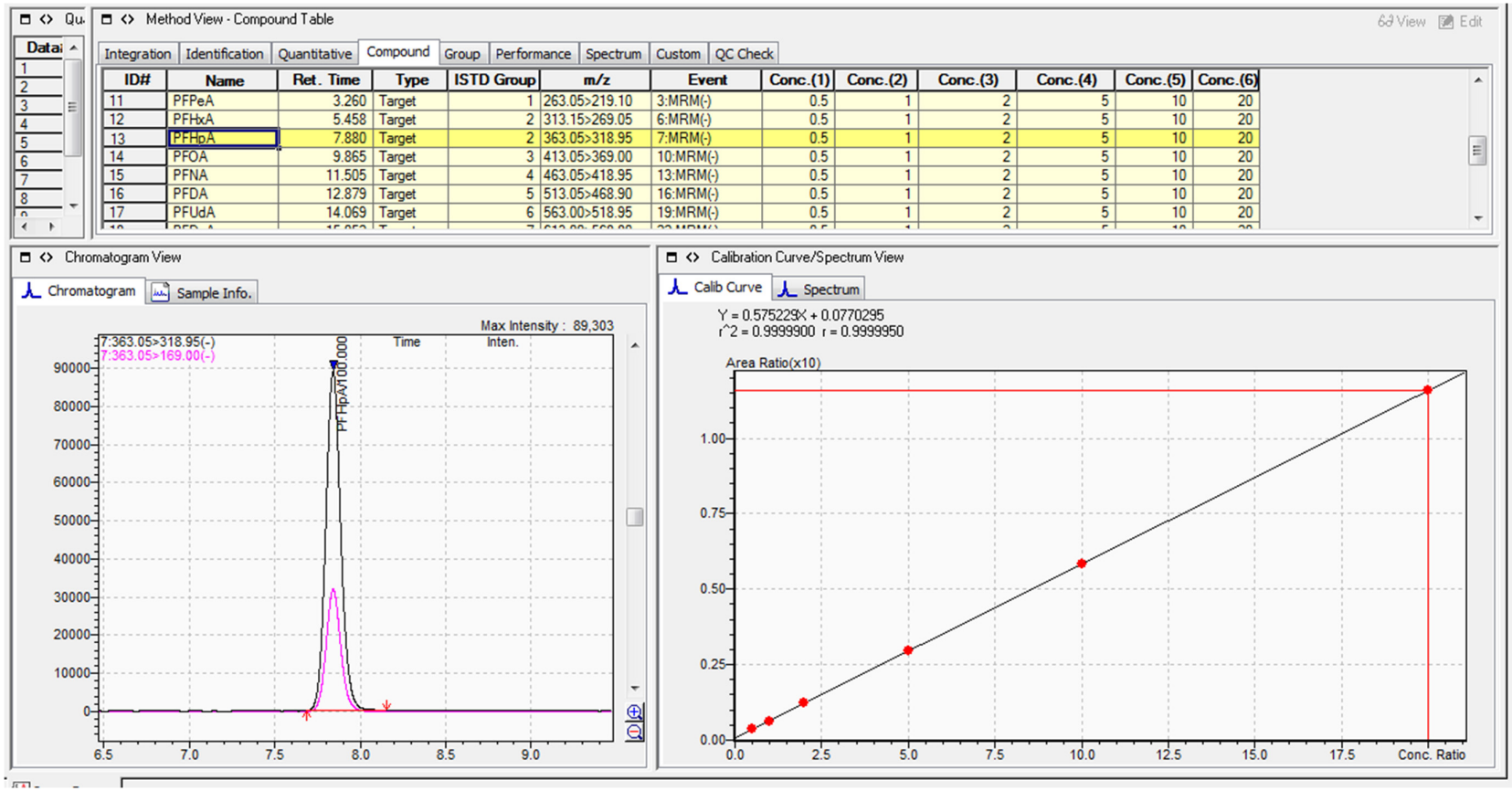


Hình 2: Sắc đồ và đường chuẩn của PFPeA

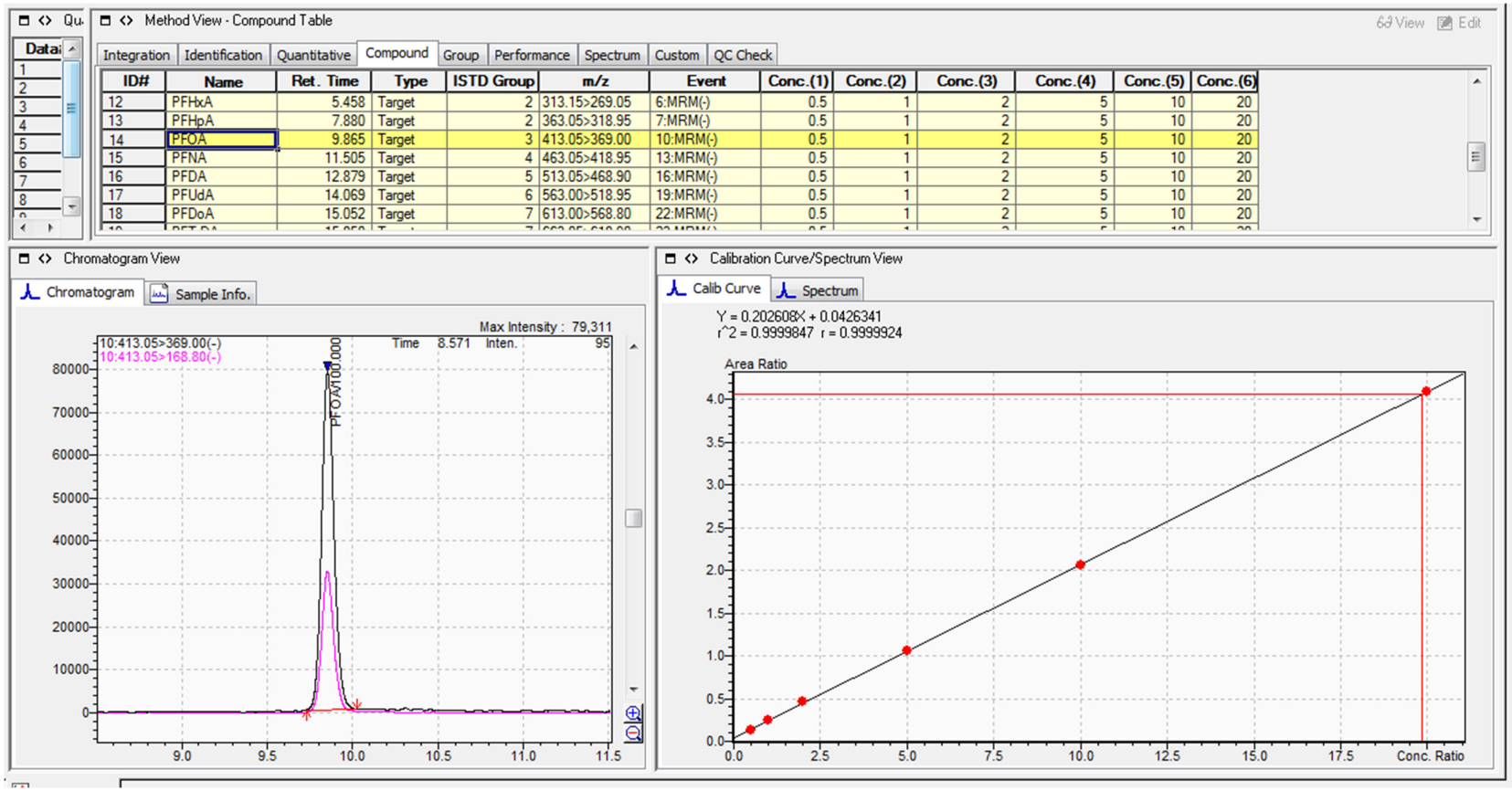


ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
9	MPFOS	11.533	ISTD	9	503.05>80.00	14:MRM(-)	1	1	1	1	1	1
10	PFBA	2.170	Target	1	213.05>168.90	2:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
11	PFPeA	3.260	Target	1	263.05>219.10	3:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
12	PFHxA	5.458	Target	2	313.15>269.05	6:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
13	PFHpA	7.880	Target	2	363.05>318.95	7:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
14	PFOA	9.865	Target	3	413.05>369.00	10:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
15	PFNA	11.505	Target	4	463.05>418.95	13:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

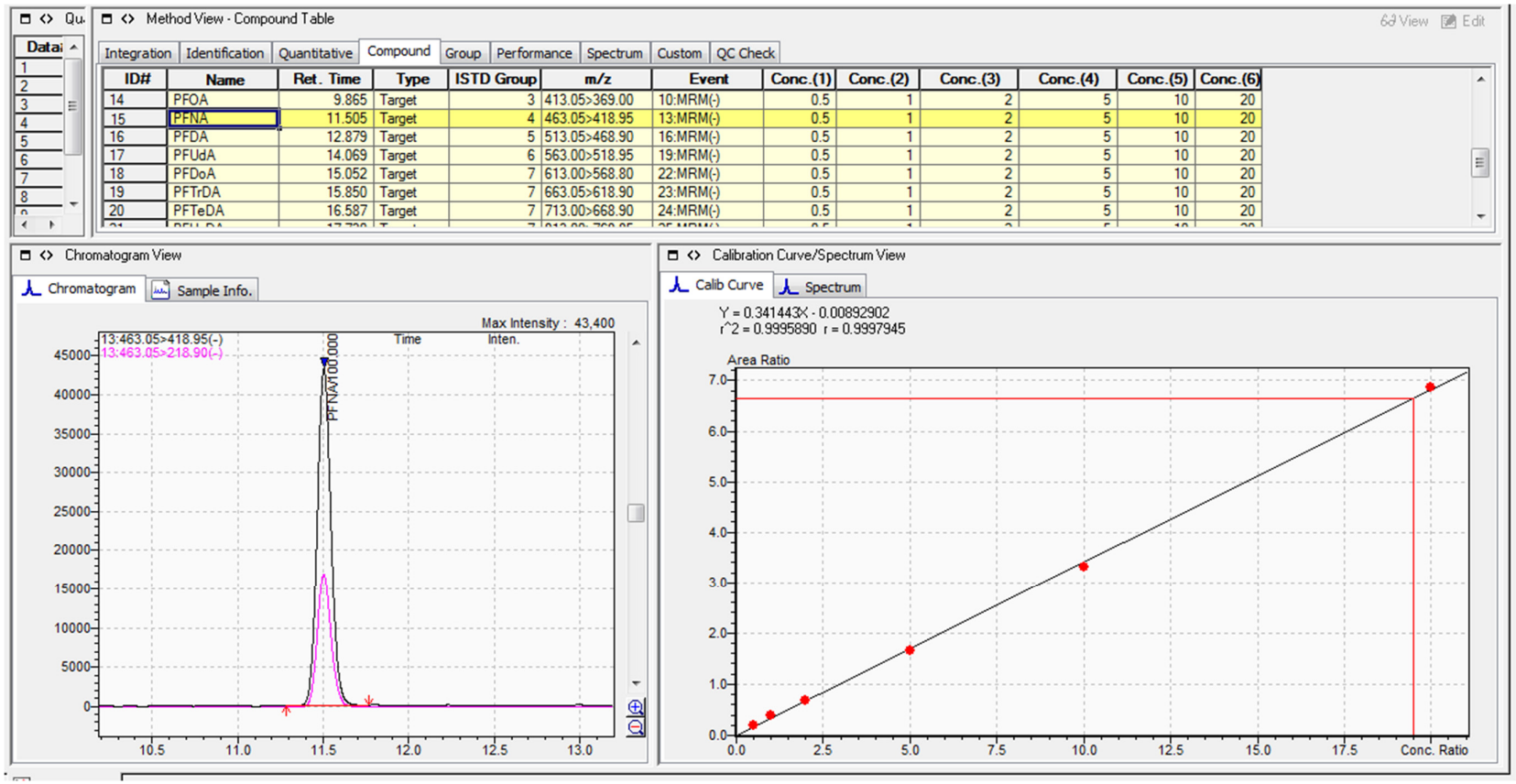
Hình 3: Sắc đồ và đường chuẩn của PFHxA



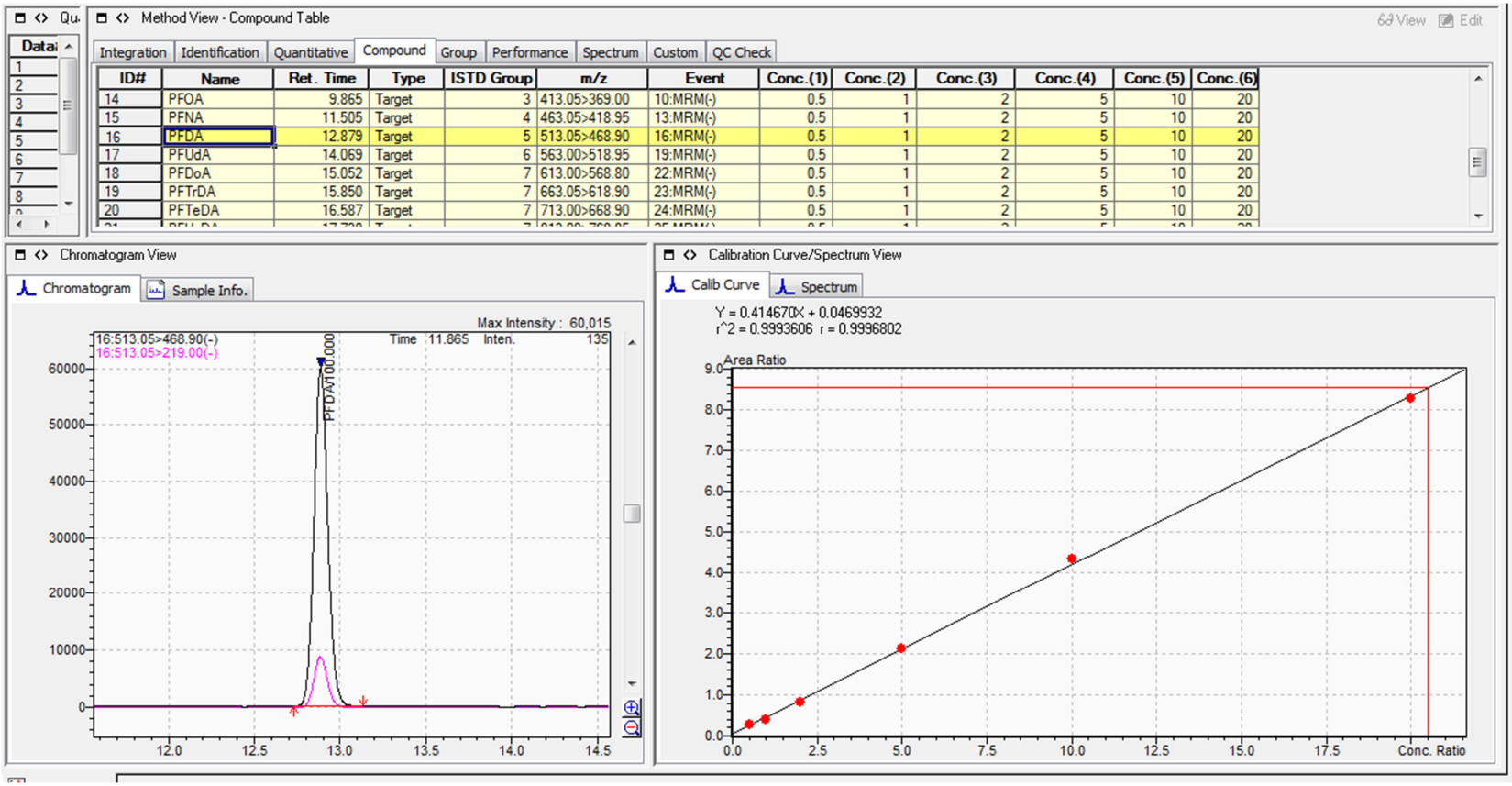
Hình 4: Sắc đồ và đường chuẩn của PFHpA



Hình 5: Sắc đồ và đường chuẩn của PFOA

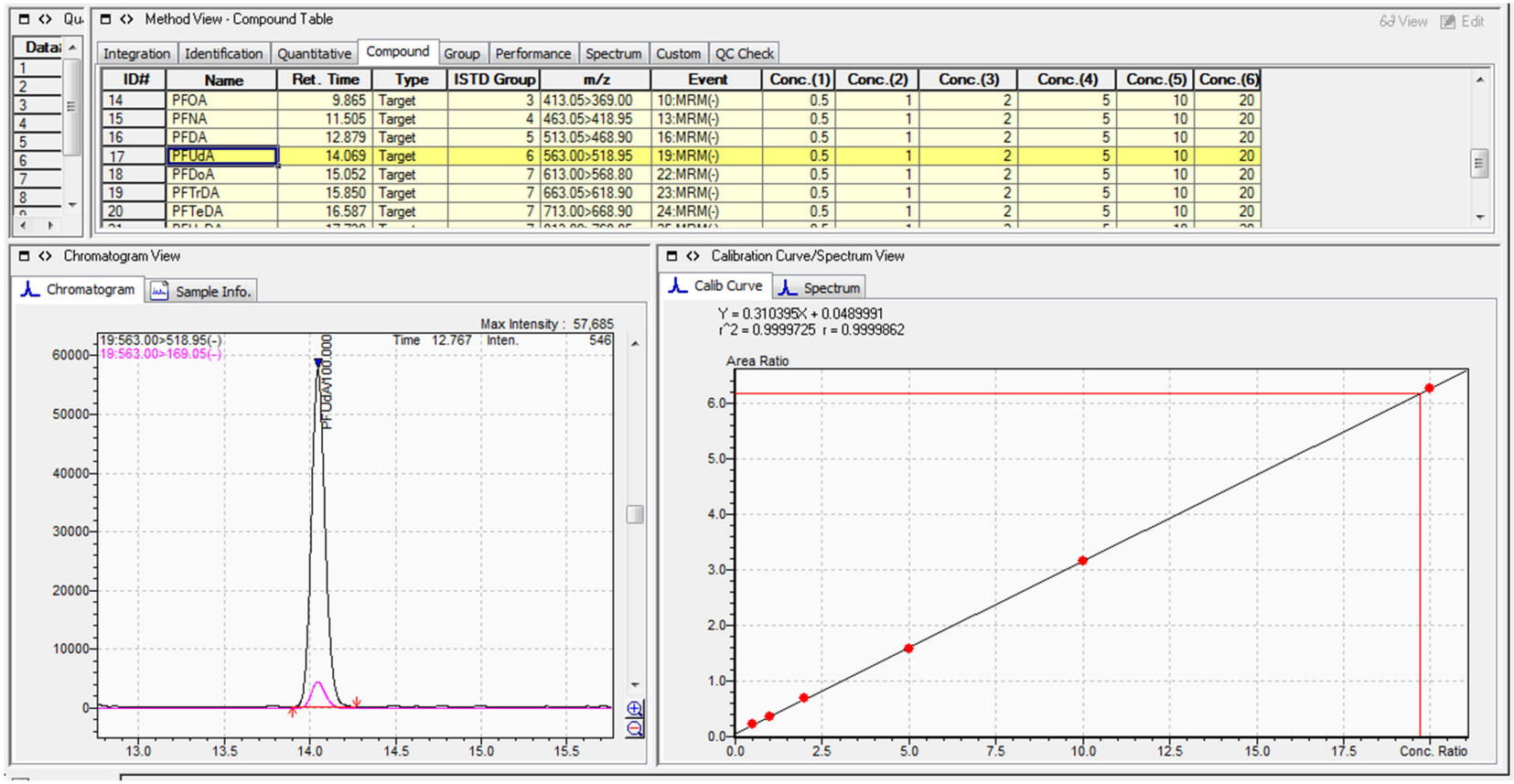


Hình 6: Sắc đồ và đường chuẩn của PFNA



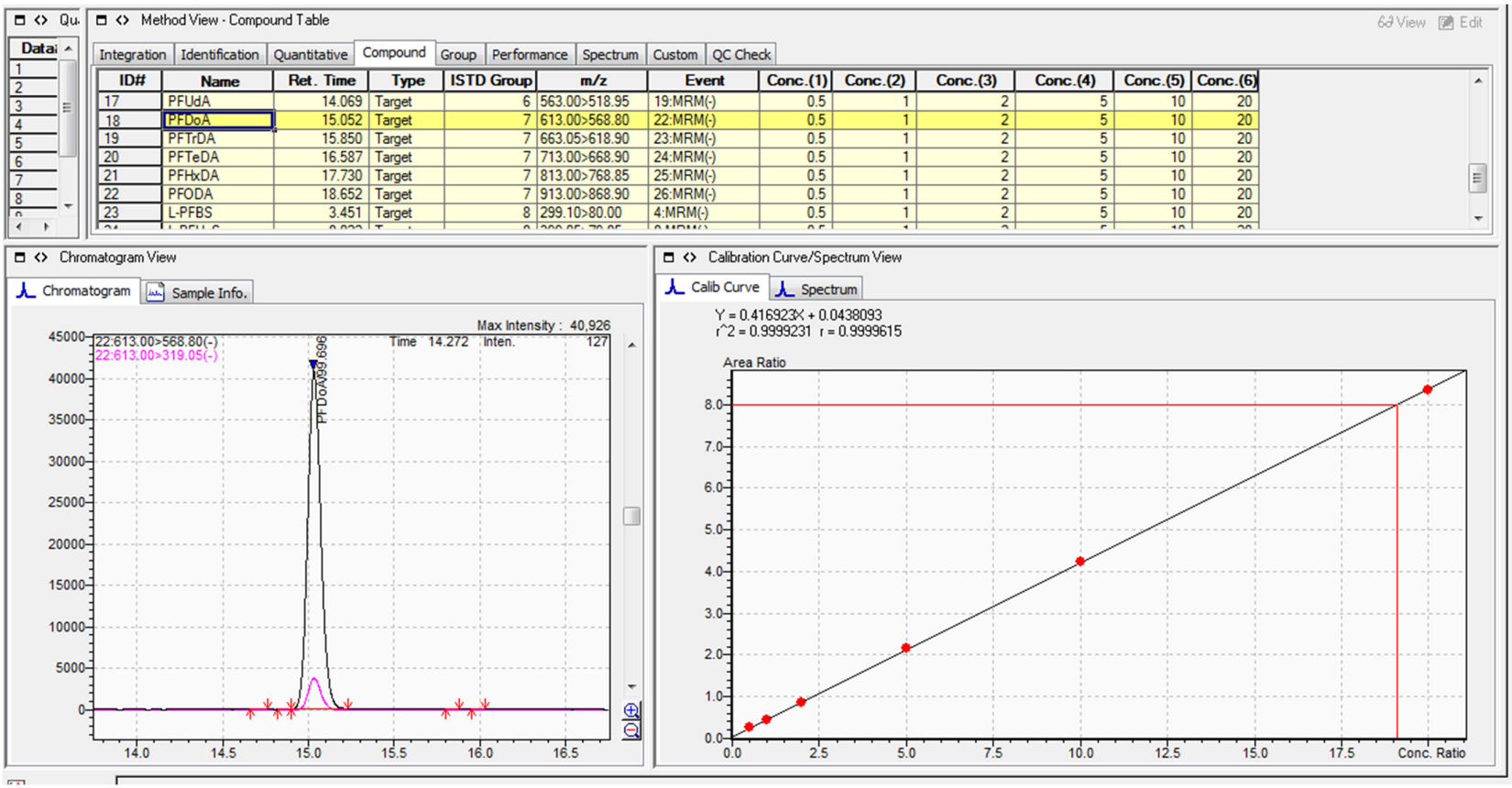
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
14	PFOA	9.865	Target	3	413.05>369.00	10:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
15	PFNA	11.505	Target	4	463.05>418.95	13:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
16	PFDA	12.879	Target	5	513.05>468.90	16:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
17	PFUdA	14.069	Target	6	563.00>518.95	19:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
18	PFDoA	15.052	Target	7	613.00>568.80	22:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
19	PFTrDA	15.850	Target	7	663.05>618.90	23:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 7: Sắc đồ và đường chuẩn của PFDA



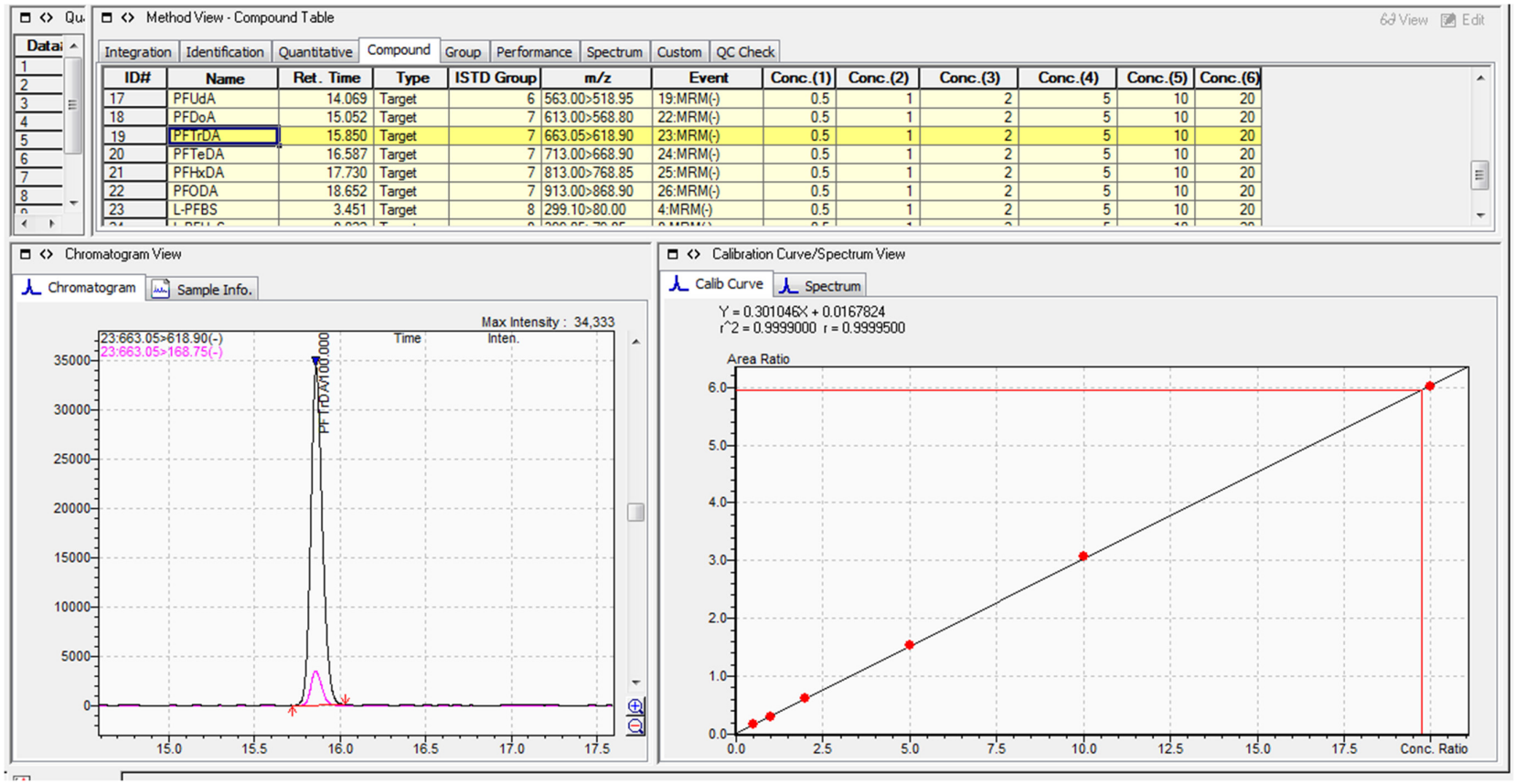
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
14	PFOA	9.865	Target	3	413.05>369.00	10:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
15	PFNA	11.505	Target	4	463.05>418.95	13:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
16	PFDA	12.879	Target	5	513.05>468.90	16:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
17	PFUdA	14.069	Target	6	563.00>518.95	19:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
18	PFDoA	15.052	Target	7	613.00>568.80	22:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
19	PFTrDA	15.850	Target	7	663.05>618.90	23:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 8: Sắc đồ và đường chuẩn của PFUnDA



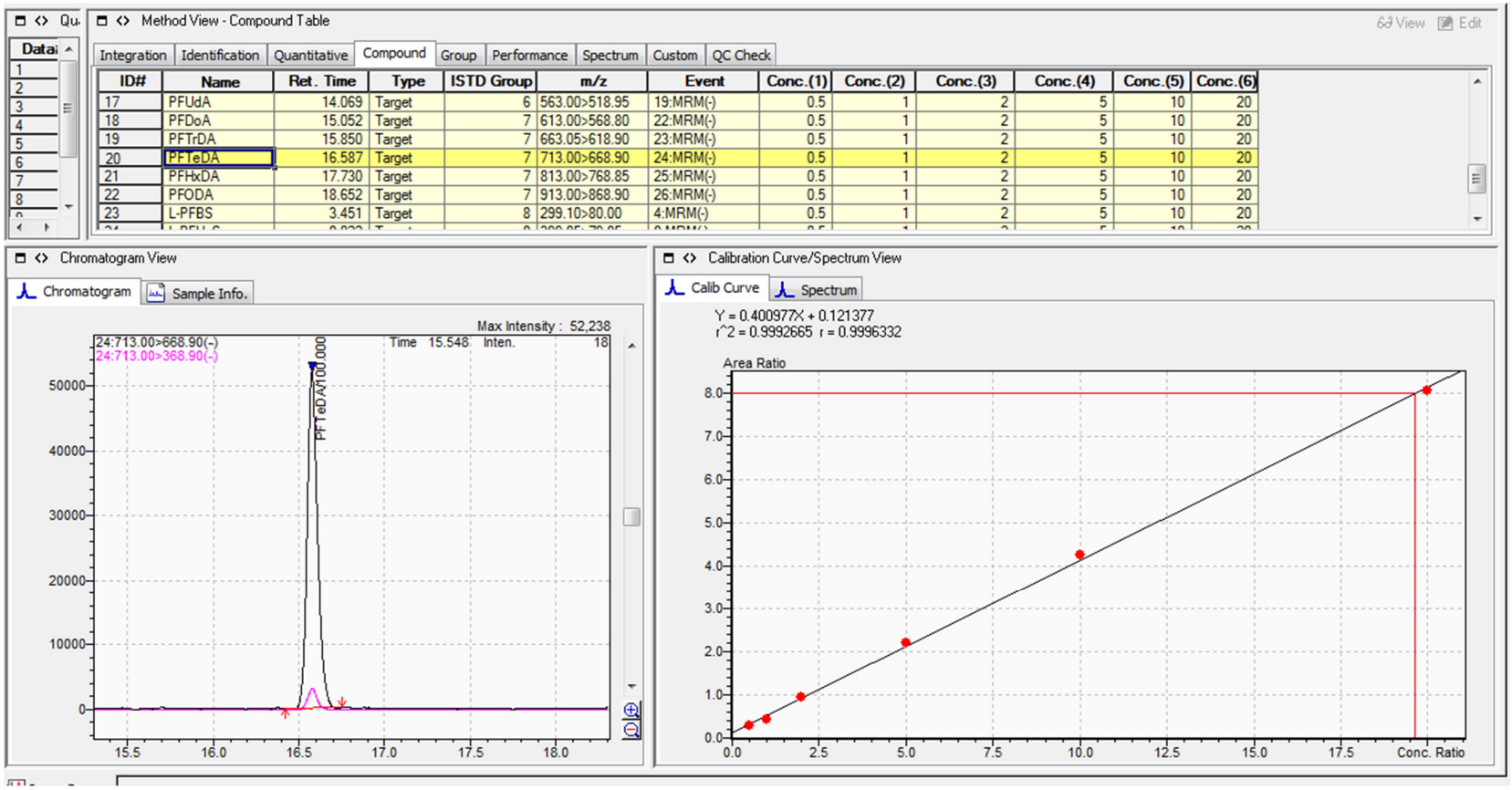
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
17	PFUdA	14.069	Target	6	563.00>518.95	19:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
18	PFDoA	15.052	Target	7	613.00>568.80	22:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
19	PFTrDA	15.850	Target	7	663.05>618.90	23:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 9: Sắc đồ và đường chuẩn của PFDoDA

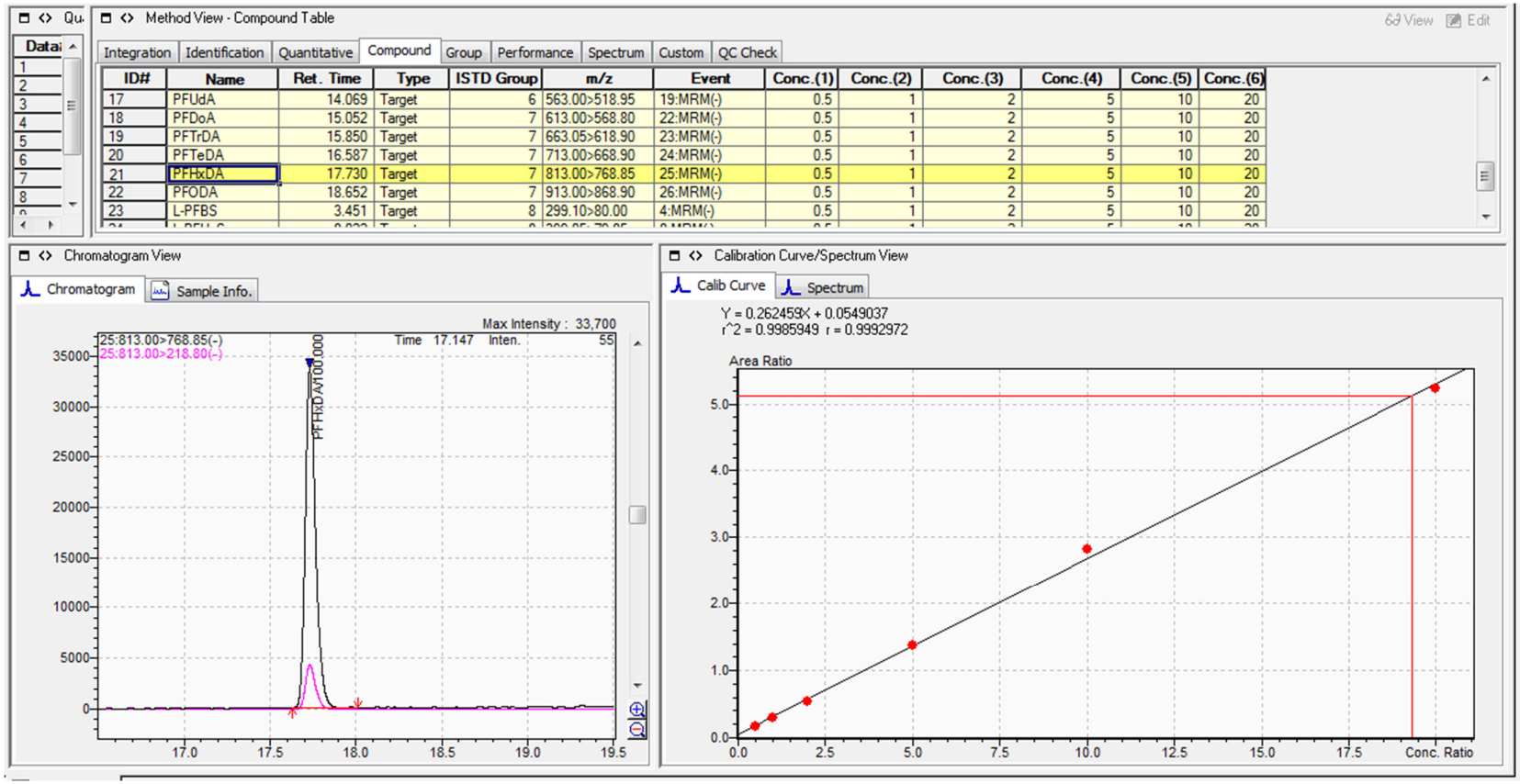


ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
17	PFUdA	14.069	Target	6	563.00>518.95	19:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
18	PFDoA	15.052	Target	7	613.00>568.80	22:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
19	PFTrDA	15.850	Target	7	663.05>618.90	23:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

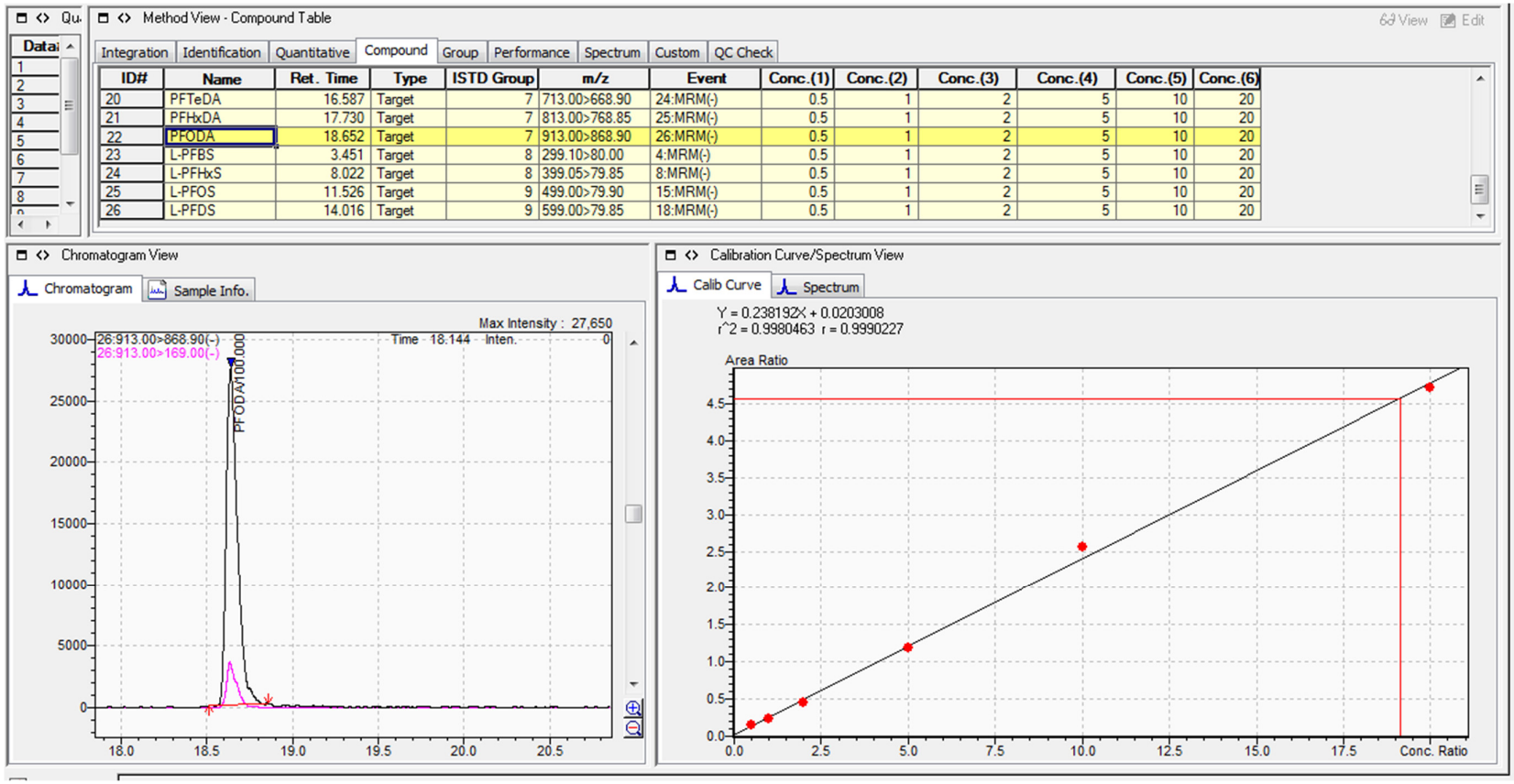
Hình 10: Sắc đồ và đường chuẩn của PFTrDA



Hình 11: Sắc đồ và đường chuẩn của PFTeDA

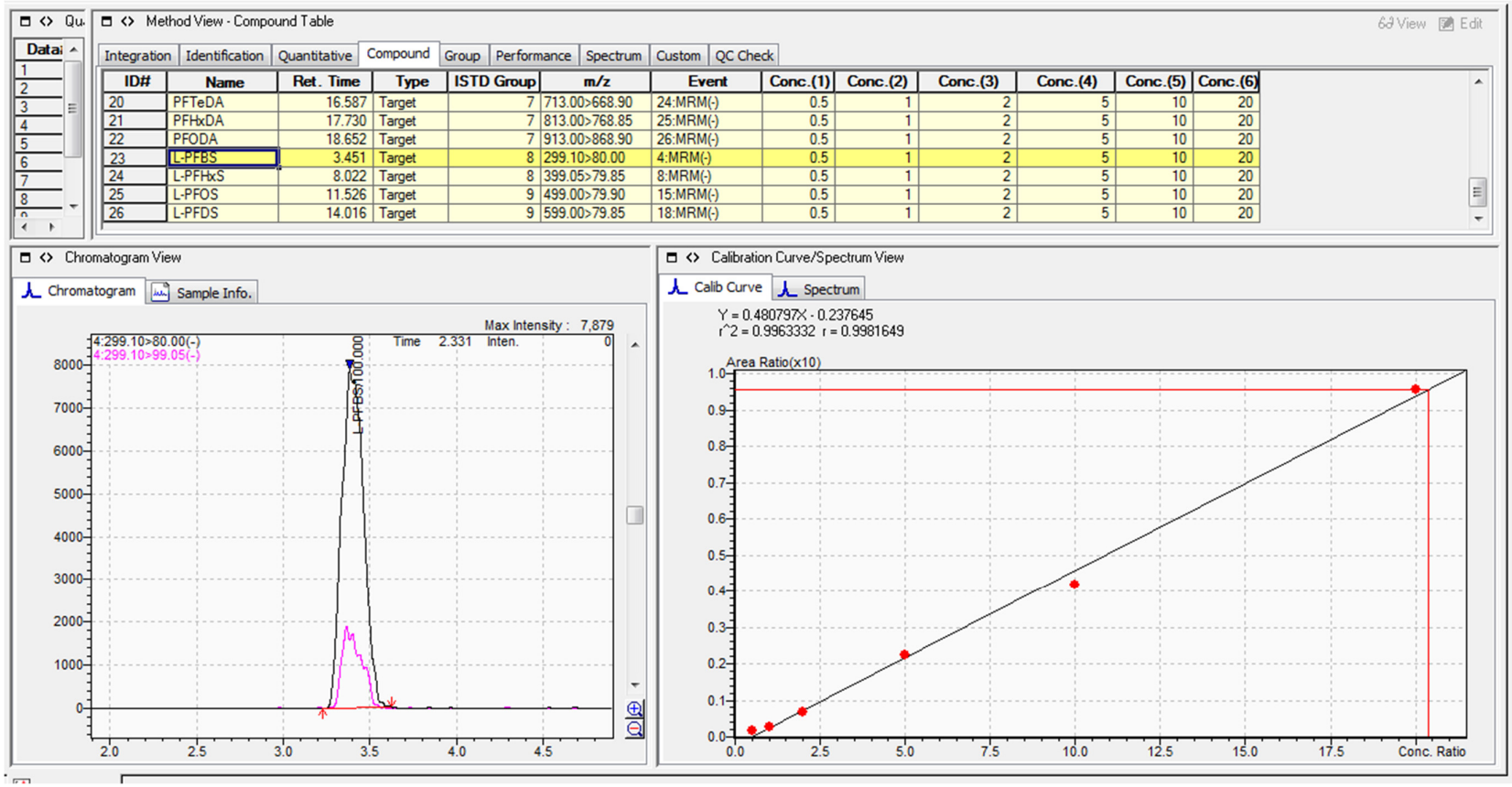


Hình 12: Sắc đồ và đường chuẩn của PFHxDA



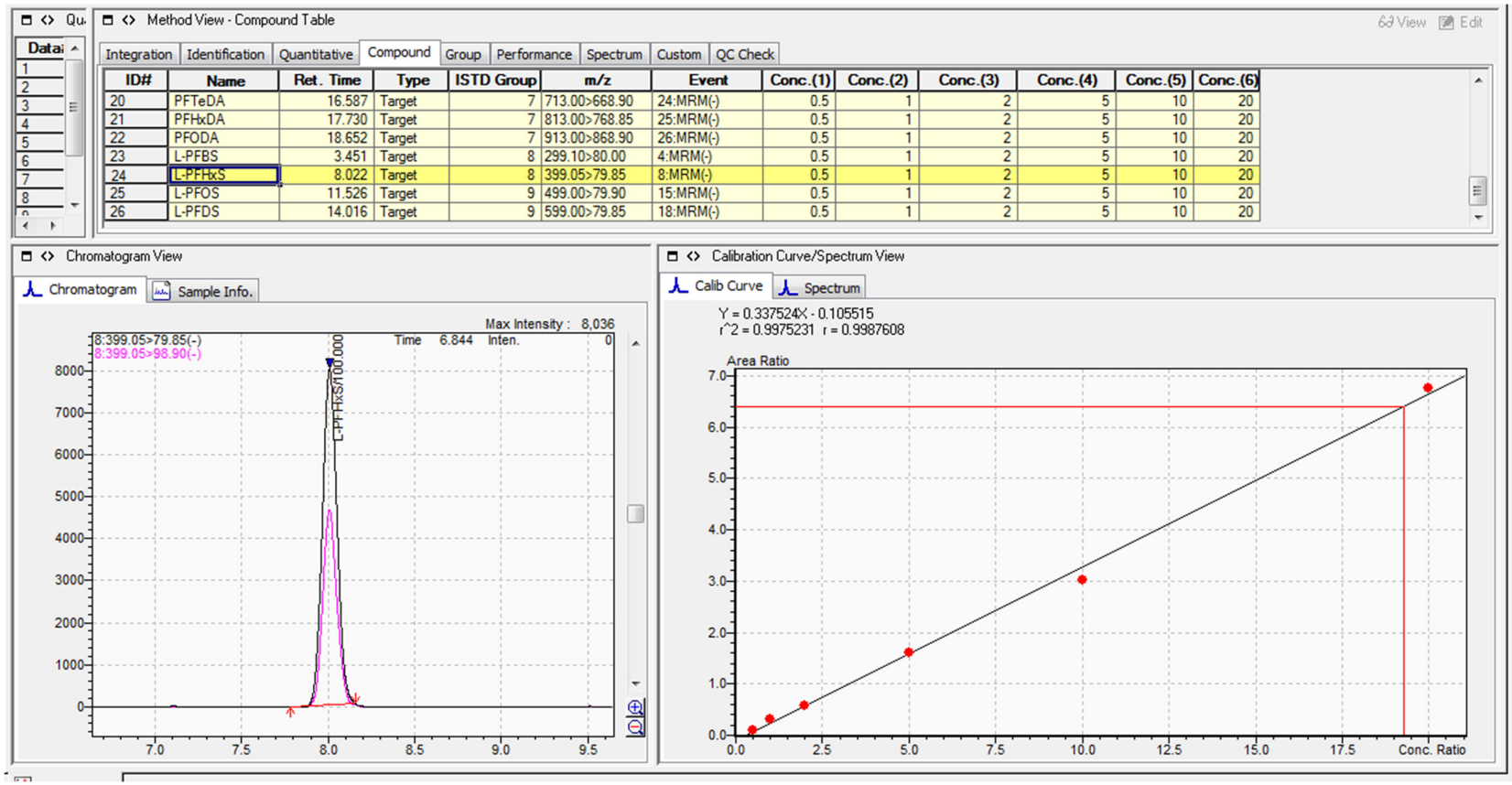
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
24	L-PFHxS	8.022	Target	8	399.05>79.85	8:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
25	L-PFOS	11.526	Target	9	499.00>79.90	15:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
26	L-PFDS	14.016	Target	9	599.00>79.85	18:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 13: Sắc đồ và đường chuẩn của PFODA



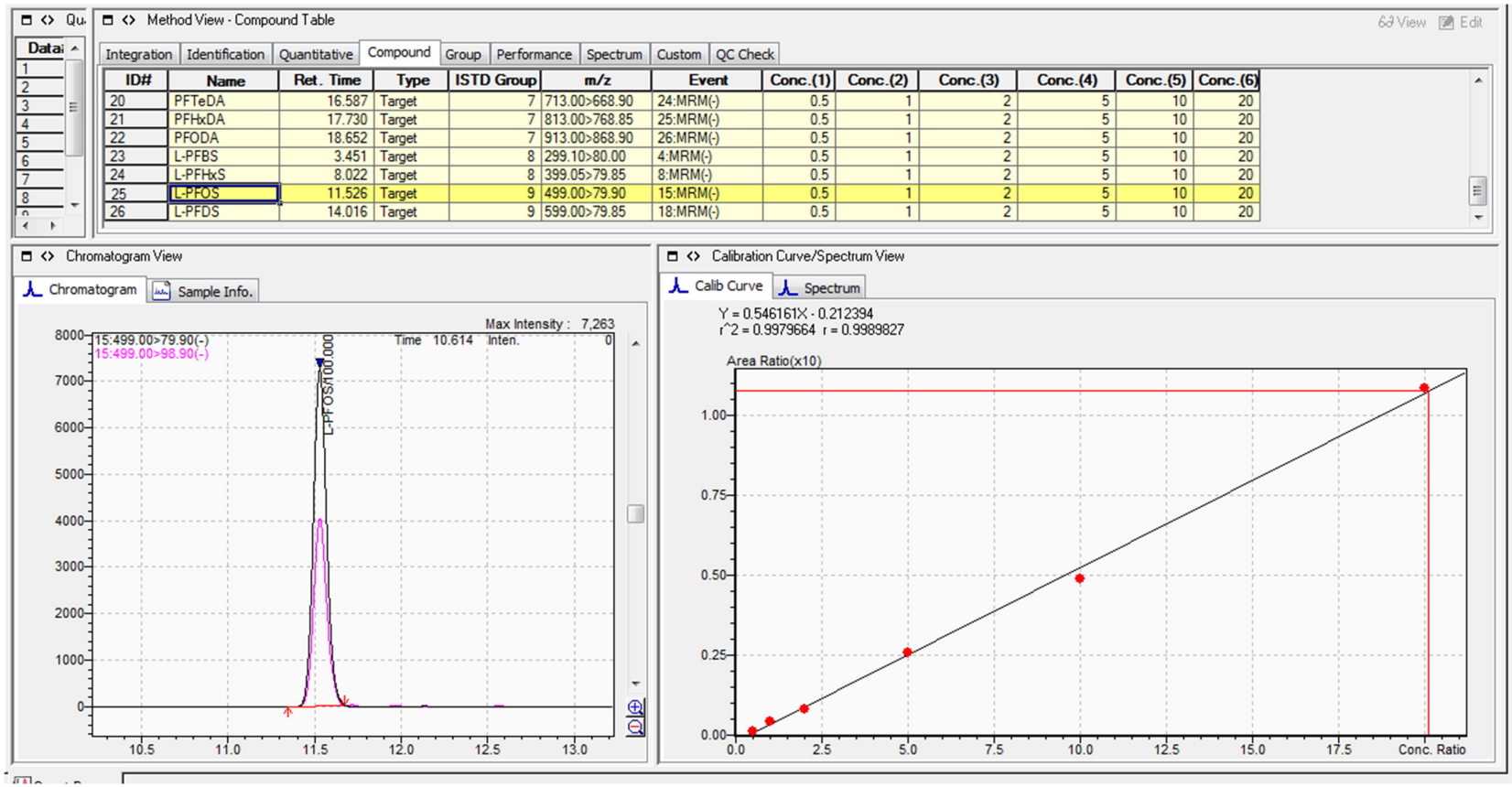
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
24	L-PFHxS	8.022	Target	8	399.05>79.85	8:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
25	L-PFOS	11.526	Target	9	499.00>79.90	15:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
26	L-PFDS	14.016	Target	9	599.00>79.85	18:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 14: Sắc đồ và đường chuẩn của PFBS



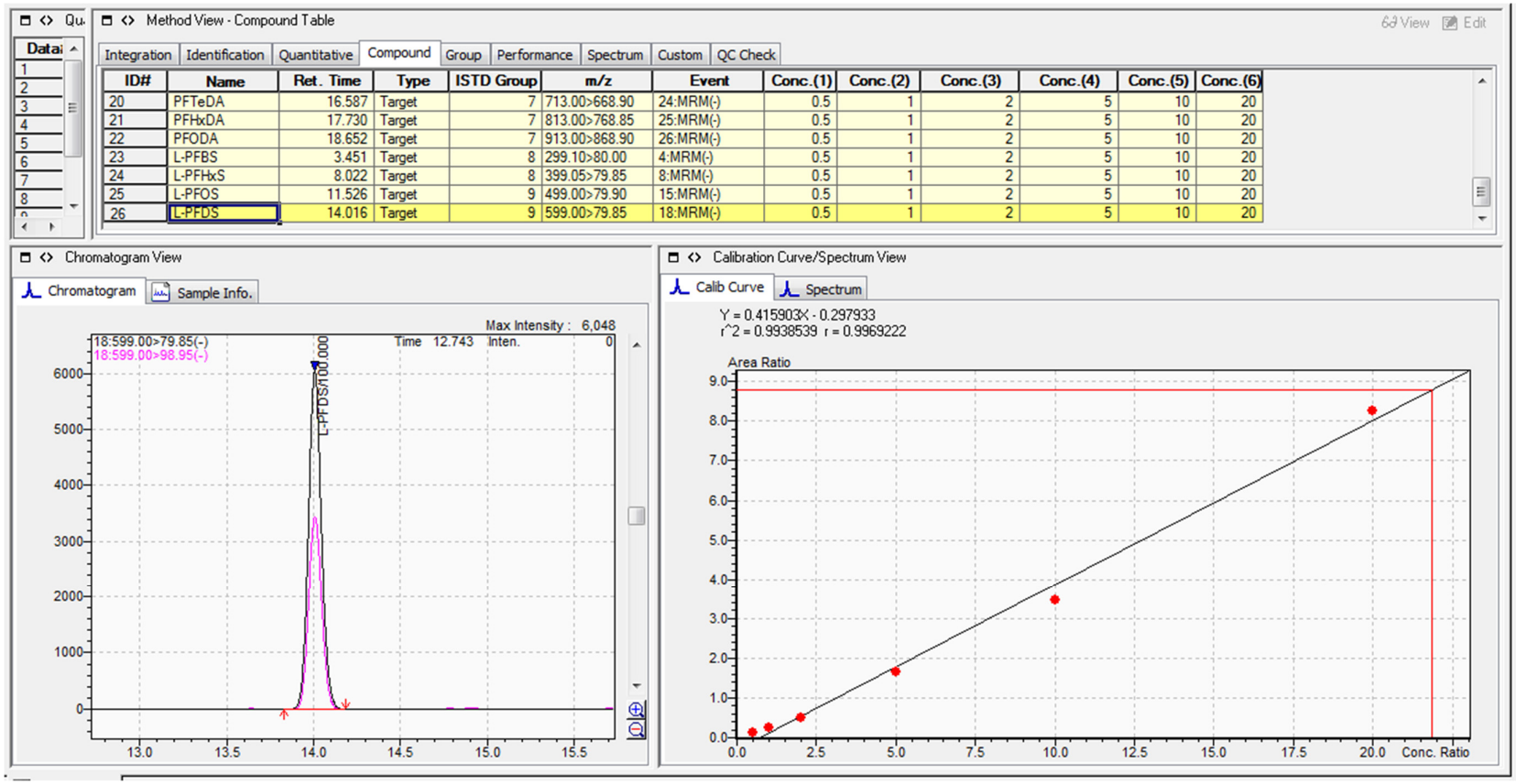
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
24	L-PFHxS	8.022	Target	8	399.05>79.85	8:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
25	L-PFOS	11.526	Target	9	499.00>79.90	15:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
26	L-PFDS	14.016	Target	9	599.00>79.85	18:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 15: Sắc đồ và đường chuẩn của PFHxS



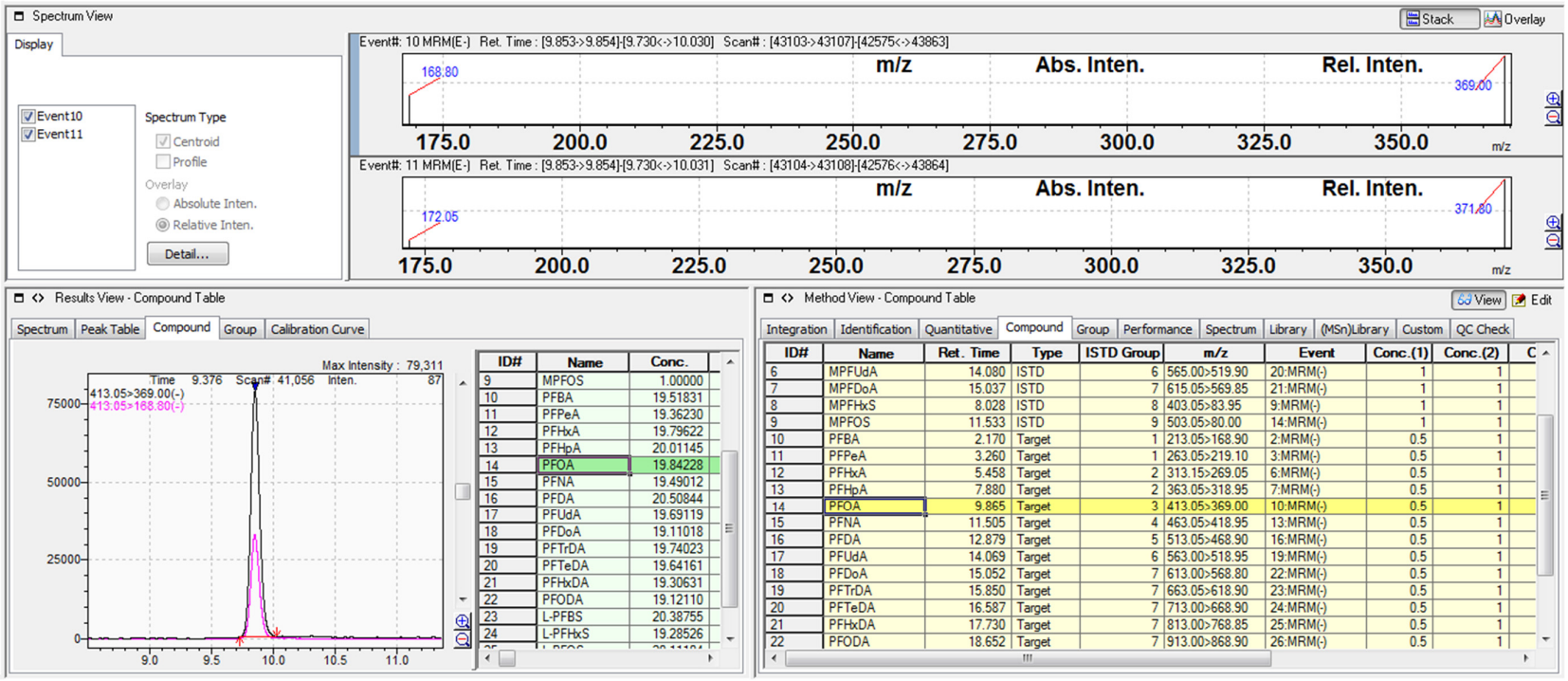
ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
24	L-PFHxS	8.022	Target	8	399.05>79.85	8:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
25	L-PFOS	11.526	Target	9	499.00>79.90	15:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
26	L-PFDS	14.016	Target	9	599.00>79.85	18:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

Hình 16: Sắc đồ và đường chuẩn của PFOS

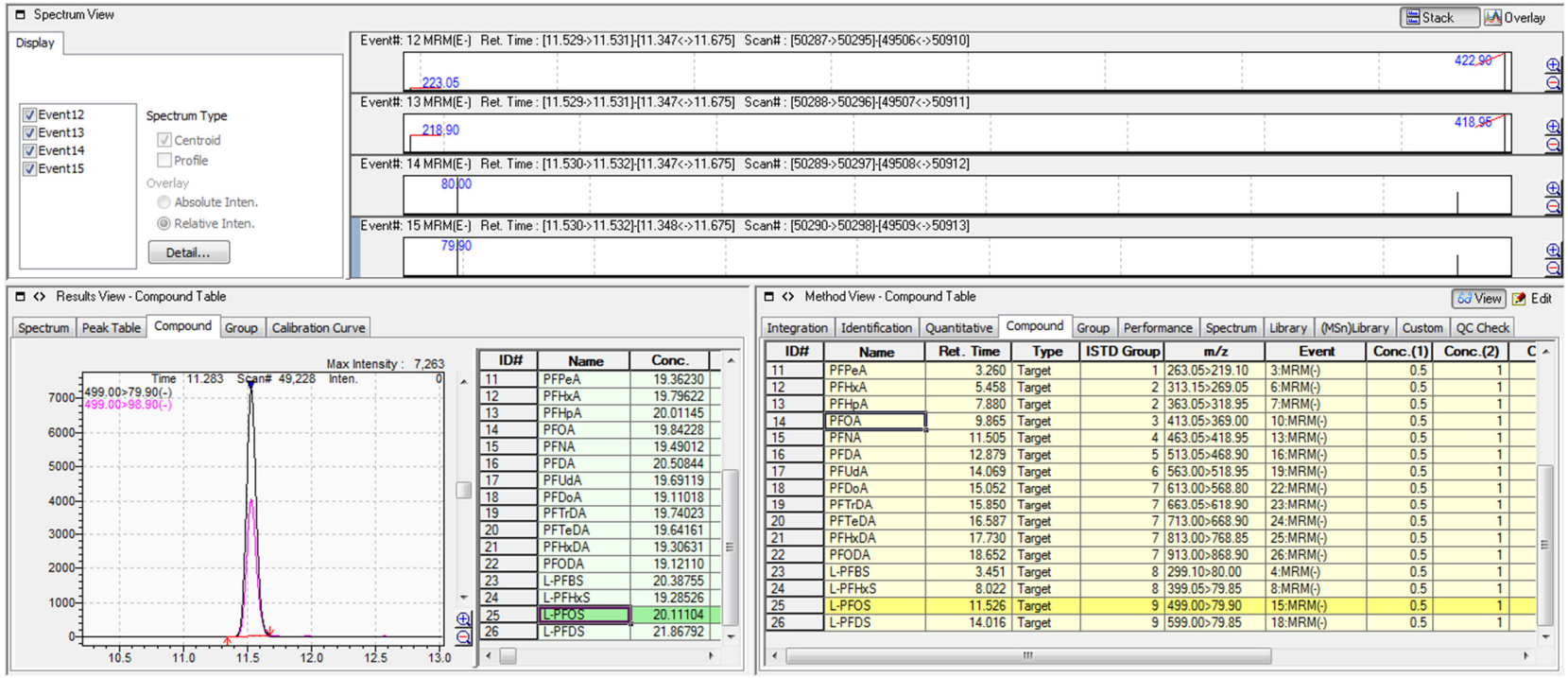


ID#	Name	Ret. Time	Type	ISTD Group	m/z	Event	Conc.(1)	Conc.(2)	Conc.(3)	Conc.(4)	Conc.(5)	Conc.(6)
20	PFTeDA	16.587	Target	7	713.00>668.90	24:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
21	PFHxDA	17.730	Target	7	813.00>768.85	25:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
22	PFODA	18.652	Target	7	913.00>868.90	26:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
23	L-PFBS	3.451	Target	8	299.10>80.00	4:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
24	L-PFHxS	8.022	Target	8	399.05>79.85	8:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
25	L-PFOS	11.526	Target	9	499.00>79.90	15:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20
26	L-PFDS	14.016	Target	9	599.00>79.85	18:MRM(-)	0.5	1	2	5	10	20

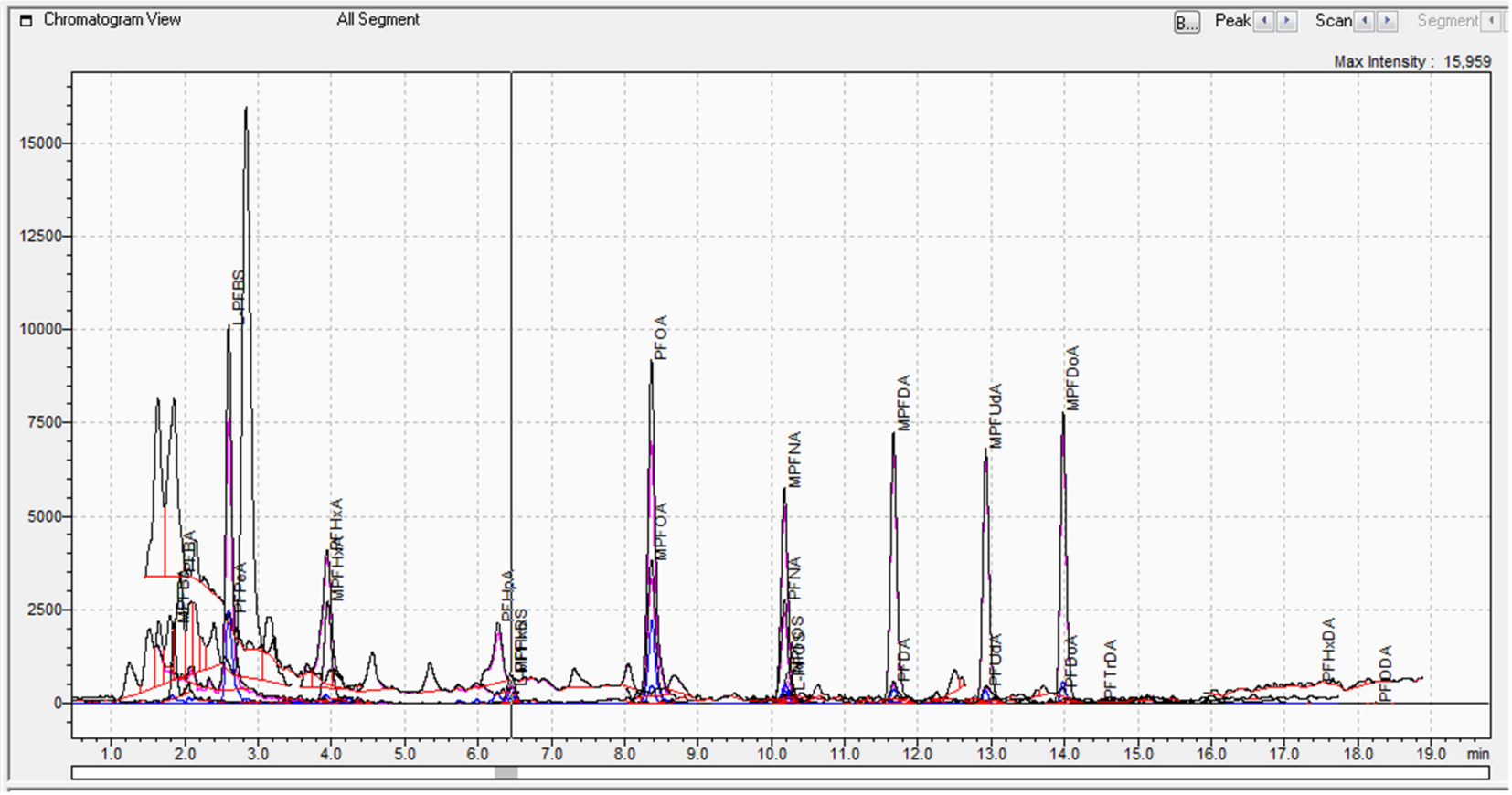
Hình 17: Sắc đồ và đường chuẩn của PFDS



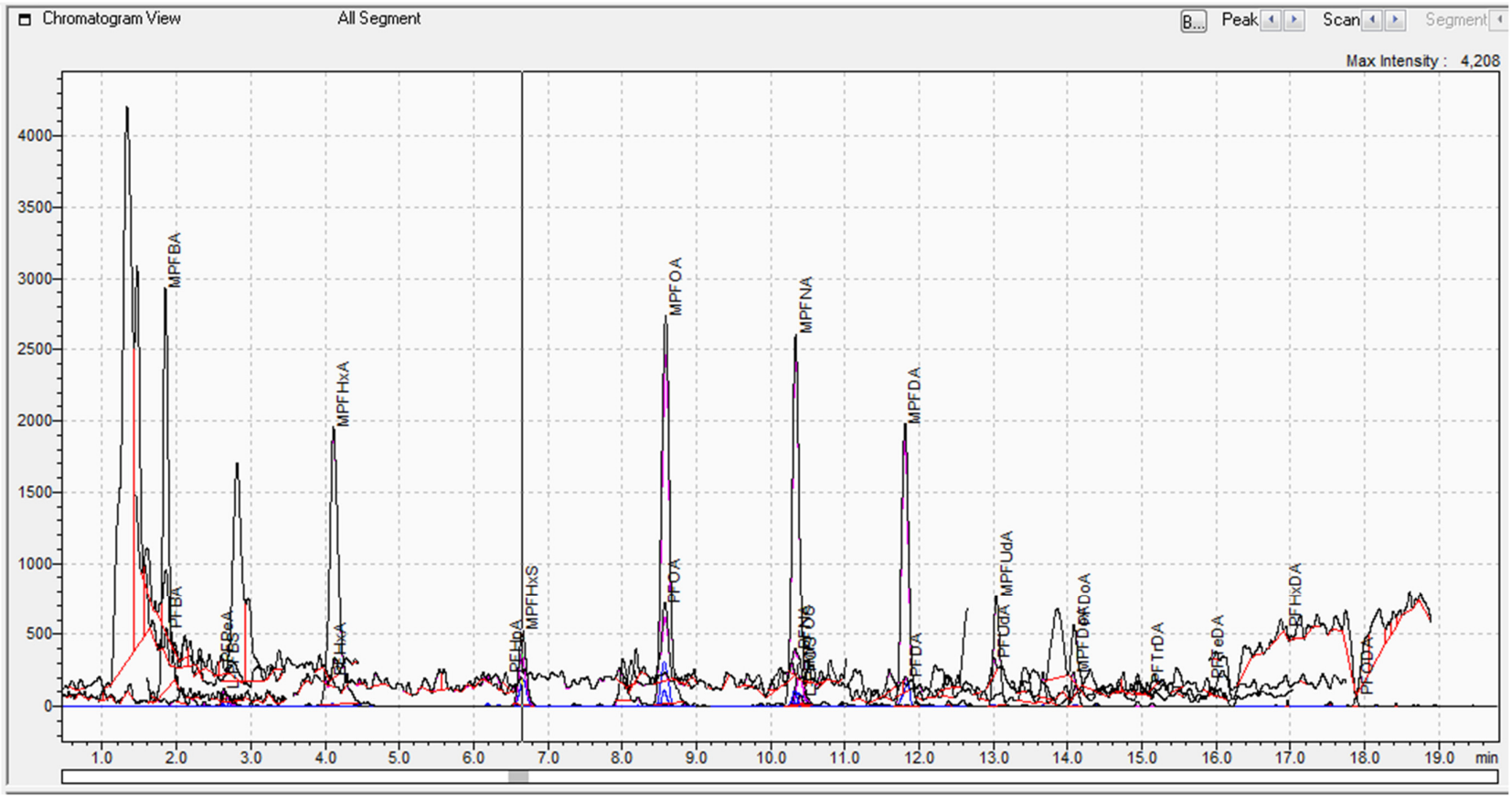
Hình 18: Khối phổ đồ của PFOA



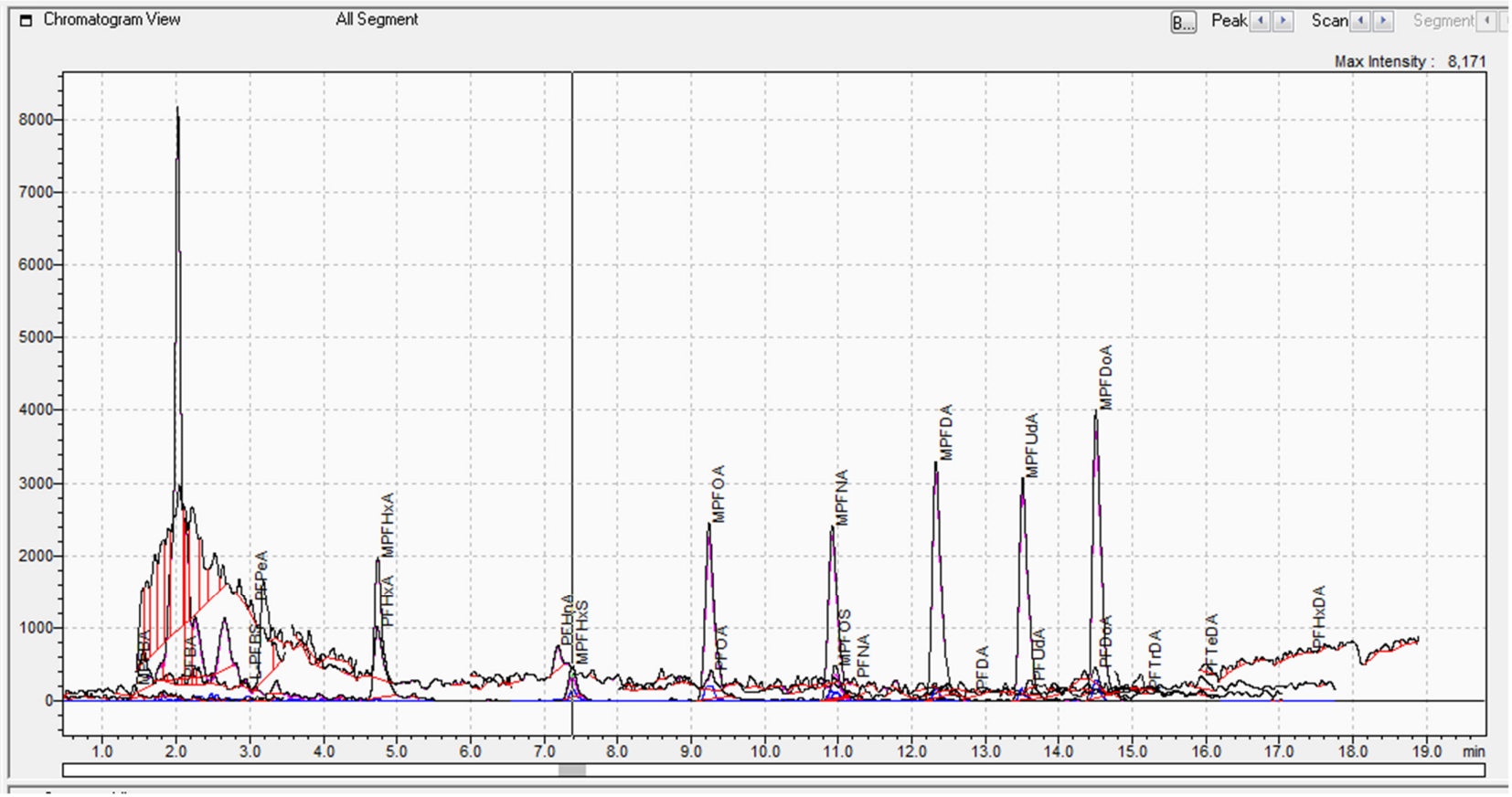
Hình 19: Khối phổ đồ của PFOS



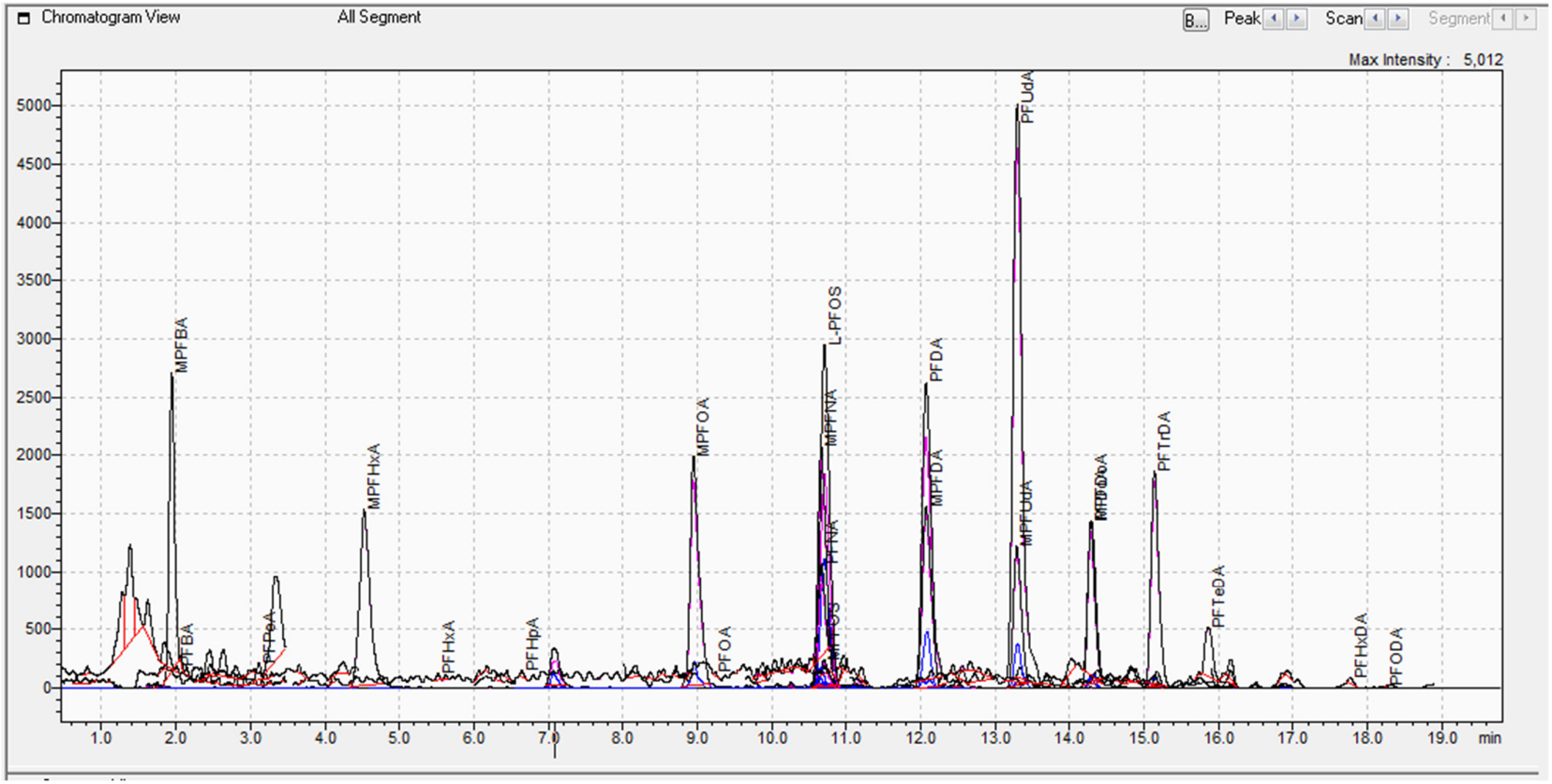
Hình 20: Sắc đồ mẫu nước mặt PK.SW.10 (mùa khô)



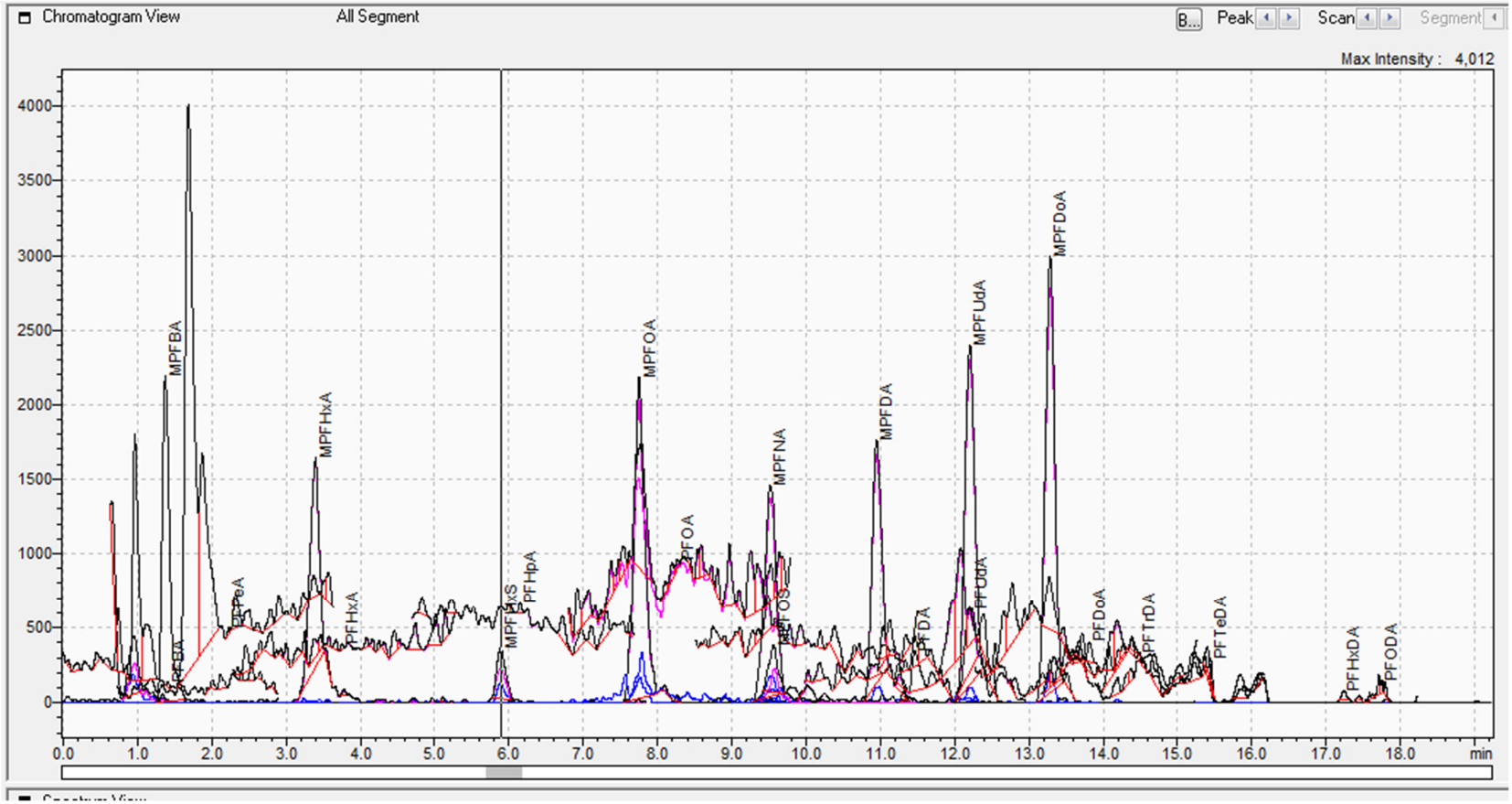
Hình 21: Sắc đồ mẫu trầm tích PK.S.11 (mùa khô)



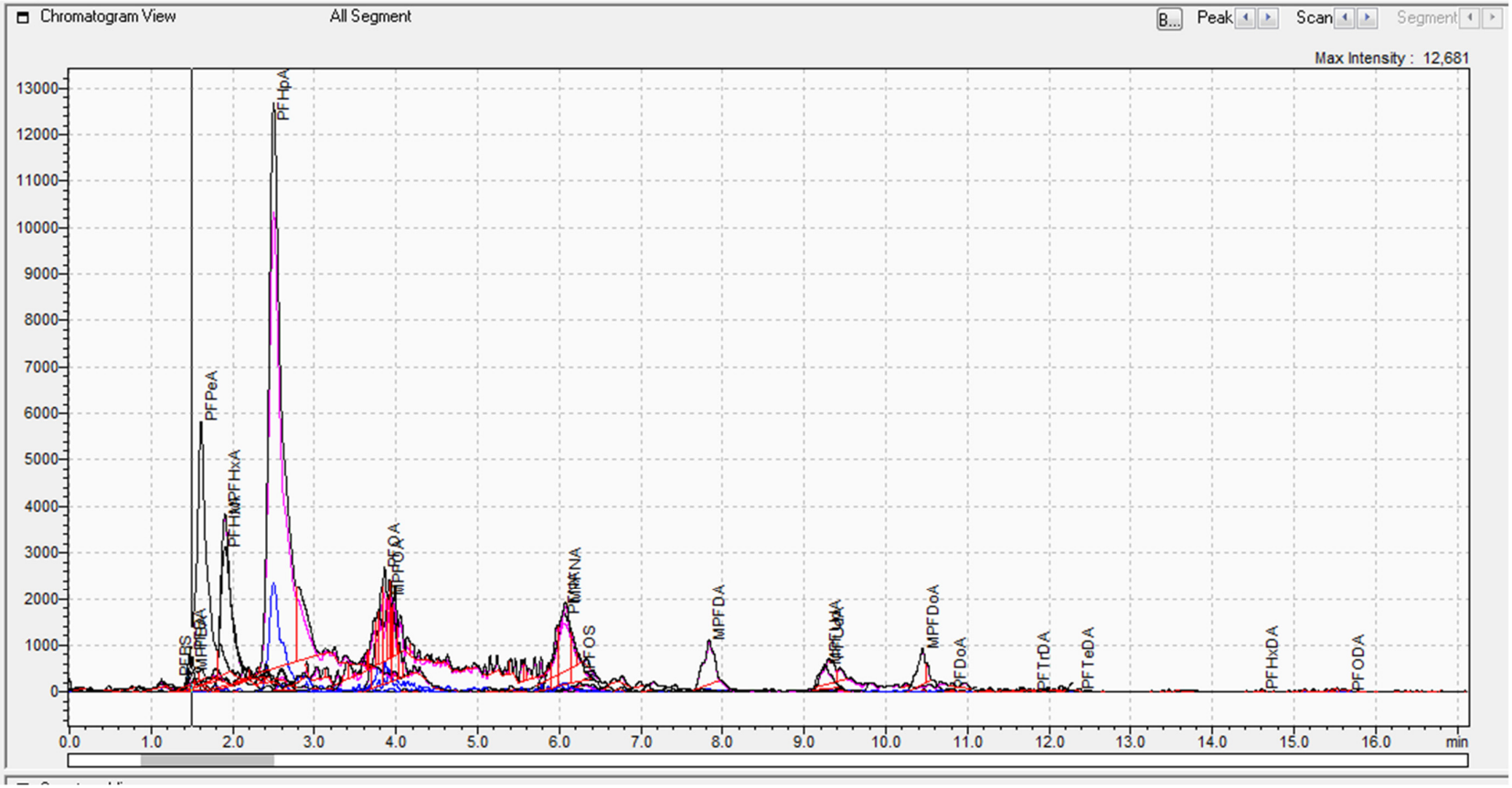
Hình 22: Sắc đồ mẫu nước ngầm PK.GW.01 (mùa khô)



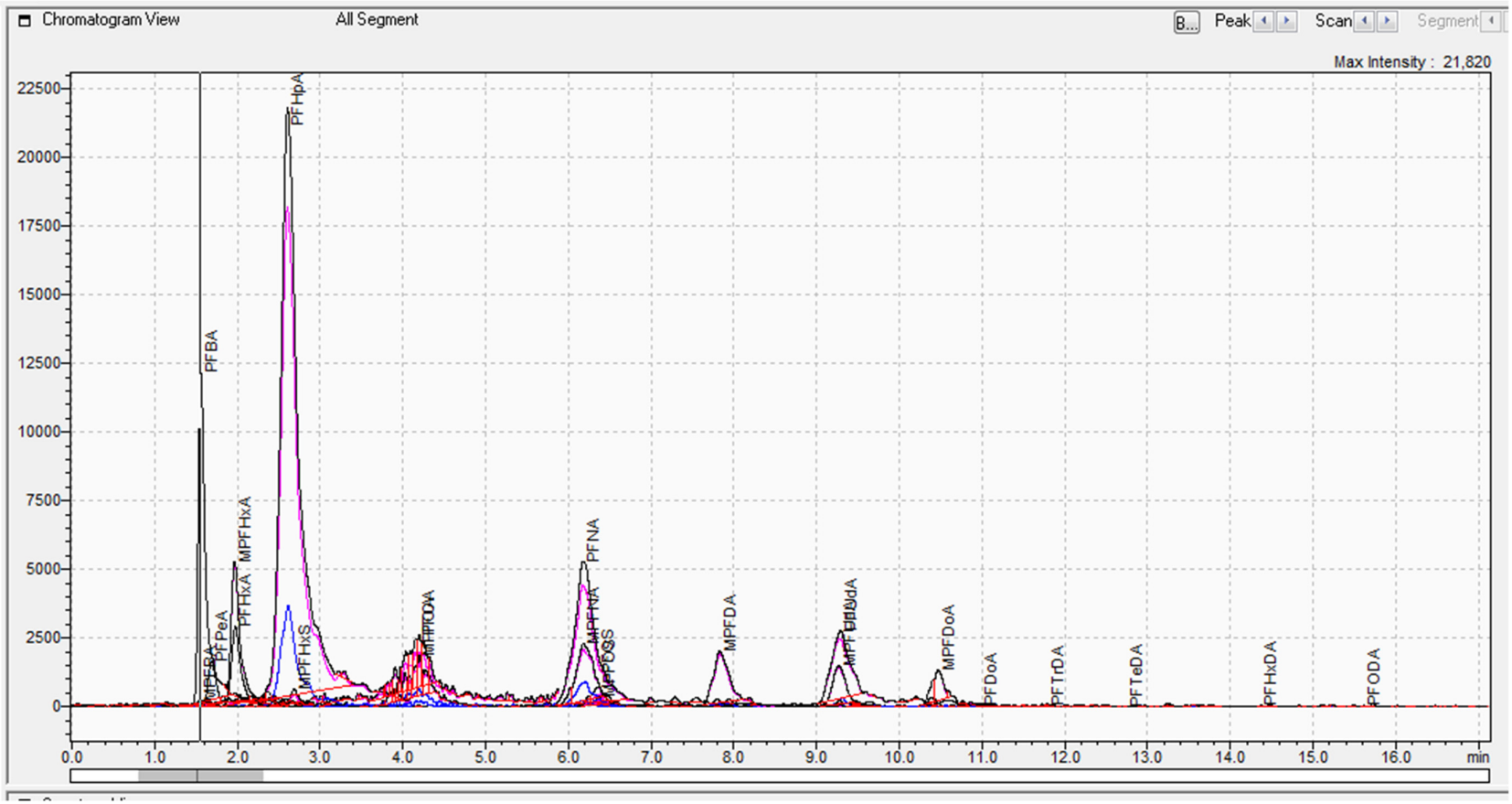
Hình 23: Sắc đồ mẫu cá thiểu PK.F.16



Hình 24: Sắc đồ mẫu cá rô phi PK.F.17



Hình 25: Sắc đồ rễ bèo tây (có hóa chất) sau 1 tuần



Hình 26: Sắc đồ thân bèo tây sau 2 tuần

Hình 27: Ảnh lấy mẫu mương thải

Hình 28: Ảnh lấy mẫu sông Ngũ Huyện Khê

Hình 29: Ảnh lấy mẫu sông Cầu