

Khảo sát sơ bộ sự có mặt của các hợp chất PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông Cầu

Trần Hoài Lê^{1,2*}, Vũ Đức Thảo¹, Huỳnh Trung Hải¹, Hoàng Thị Liên³

¹Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Khoa Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Xây dựng

³Phòng Phân tích môi trường Dioxin và độc chất, Trung tâm Quan trắc Môi trường miền Bắc

Ngày nhận bài 6/5/2021; ngày chuyển phản biện 14/5/2021; ngày nhận phản biện 16/6/2021; ngày chấp nhận đăng 23/6/2021

Tóm tắt:

Hợp chất Perfluoro-octane sulfonate (PFOS) và Perfluoro-octanoic acid (PFOA) được xác định là những hợp chất ô nhiễm môi trường mới vì tính bền vững của chúng trong các thành phần môi trường và khả năng gây độc đối với con người và động vật. Nghiên cứu này đánh giá sơ bộ sự ô nhiễm PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông Cầu tại thành phố Thái Nguyên. Kết quả ghi nhận nồng độ PFOS và PFOA trong nước lần lượt dao động <LOQ-0,67 ng/l và 0,05-8,11 ng/l, trong trầm tích 1,19-4,73 ng/g và 0,17-1,78 ng/g. Tổng nồng độ của PFOS và PFOA cao nhất cả trong mẫu nước và trầm tích đều được ghi nhận ở các khu vực tiếp nhận nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Hệ số phân bố nước - trầm tích (K_d) khác nhau đáng kể đối với PFOS và PFOA, giá trị K_d dao động 20,51-72,83 l/g cho PFOS và 1,21-20,31 l/g với PFOA. Kết quả này gợi ý về sự phân bố của PFOS và PFOA giữa nước và trầm tích, trong đó PFOS sẽ ưu tiên lưu giữ trong trầm tích, còn PFOA có xu hướng phân bố trong pha lỏng.

Từ khóa: hệ số phân bố, nước, PFOA, PFOS, sông Cầu, Thái Nguyên, trầm tích.

Chỉ số phân loại: 1.5

Giới thiệu

Các hợp chất hydrocarbon perfluor hóa (PFCs) là nhóm hợp chất nhân tạo được sản xuất từ những năm 1950. PFCs sở hữu các đặc tính độc đáo và hữu ích như cực kỳ bền vững, trơ về mặt hóa học, không thấm nước, không bị phân hủy sinh học, vì vậy chúng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp và sản phẩm tiêu dùng. Các nguồn phát thải của PFCs ra môi trường bao gồm nước thải từ sản xuất công nghiệp, các sản phẩm tiêu dùng, các bãi chôn lấp chất thải, các trạm xử lý nước thải [1]. PFCs cũng được biết đến là những hợp chất có tính độc và khả năng tích lũy sinh học. Nhiều kết quả nghiên cứu đã công bố về những tác động tiêu cực của PFCs đối với sức khỏe con người dựa trên mối tương quan giữa sự phơi nhiễm PFCs và các bệnh lý như hàm lượng cholesterol cao, các bệnh tuyến giáp, huyết áp cao khi mang thai, ung thư thận và tinh hoàn [2]. PFCs đã được xem như là một nhóm chất mới của "Các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy - POPs", trong đó PFOS và PFOA là những chất tiêu biểu nhất cho nhóm hợp chất PFCs đã được bổ sung vào Công ước Stockholm từ năm 2009 và năm 2017.

Sự tồn tại của PFCs trong môi trường chủ yếu ở các dạng sau: (1) tan trong nước; (2) hấp phụ lên các hạt rắn trong không khí và nước; (3) lắng đọng trong trầm tích, đất; và (4) tích lũy sinh học trong cơ thể động vật và con người [1]. Các nghiên cứu về sự ô nhiễm của PFCs đã ghi nhận sự hiện diện của PFCs trong nước và trầm tích với nồng độ dao động trong khoảng từ ppb đến ppm [3, 4]. Sự tồn tại của PFCs trong nước và trầm tích phụ thuộc vào sự phân bố trầm tích - nước. Sự phân bố này rất phức tạp và phụ thuộc vào đặc tính lý hóa của hợp chất PFCs, đặc tính môi trường nước

và trầm tích. Vì vậy, việc xác định sự phân bố của PFCs trong nước và trầm tích là rất cần thiết để hiểu được cơ chế vận chuyển và chuyển hóa của các hợp chất này trong môi trường.

Cũng như các quốc gia đang phát triển khác, các nghiên cứu về các hợp chất POPs tại Việt Nam bao gồm PFCs chỉ mới được chú ý trong những năm gần đây. Nghiên cứu đầu tiên về PFOS và PFOA trong nước mặt ở Việt Nam vào năm 2007, trong đó PFOS và PFOA được phát hiện với nồng độ cao nhất lần lượt là 6,6 ng/l và 1,27 ng/l trong các sông, mương thải và hồ ở Hà Nội [5]. Nghiên cứu Nguyễn Thúy Ngọc và cộng sự [6] đã ghi nhận mức ô nhiễm PFOS và PFOA trong các kênh nước thải của các làng nghề dệt nhuộm tại Hà Nội và Bắc Ninh dao động trong khoảng 7,68-11,5 ng/l, với PFOS và PFHxA (perfluorohexanoic acid) là những chất ô nhiễm chiếm ưu thế. Một nghiên cứu ở quy mô toàn quốc đầu tiên về sự ô nhiễm của 16 hợp chất PFCs trong các kênh thoát nước đô thị tại 4 thành phố lớn của Việt Nam gồm Hà Nội, Huế, Đà Nẵng và thành phố Hồ Chí Minh được thực hiện bởi nhóm nghiên cứu của H.T. Duong và cộng sự [7]. Các kết quả cho thấy PFOS, PFOA và PFNA (perfluorononanoic acid) là những chất ô nhiễm điển hình với nồng độ cao nhất lần lượt là 5,3, 18,0 và 0,93 ng/l. Nghiên cứu của nhóm tác giả N.H. Lam và cộng sự [8] đã đo được nồng độ của PFOA và PFOS trong các mẫu nước mặt của các kênh thoát nước tiếp nhận nước thải của trạm xử lý nước thải lần lượt là 53,5 và 40,2 ng/l, PFOS và PFHxS (perfluorohexanoic sulfonate) là những chất ô nhiễm điển hình trong trầm tích. Có thể thấy, cho đến nay dữ liệu về sự ô nhiễm PFCs trong nước và trầm tích tại Việt Nam còn khá ít ỏi.

* Tác giả liên hệ: Email: leth@nuce.edu.vn

Preliminary investigation of the presence of PFOS and PFOA in water and sediment in Cau river

Hoai Le Tran^{1,2*}, Duc Thao Vu¹, Trung Hai Huynh¹, Thi Lien Hoang³

¹School of Environmental Science and Technology,
Hanoi University of Science and Technology

²Faculty of Environmental Engineering,
National University of Civil Engineering

³Analytical Laboratory for Environment, Dioxin and Toxics;
Northern Center for Environmental Monitoring

Received 6 May 2021; accepted 23 June 2021

Abstract:

Perfluoro-octane sulfonate (PFOS) and Perfluoro-octanoic acid (PFOA) are recognised as emerging environmental pollutants because of their high persistence in various environmental matrices and toxic effects on humans and animals. The objectives of this study were to preliminarily investigate the occurrence of PFOS and PFOA in the water and sediment of the Cau river in Thai Nguyen city. The concentration of PFOS and PFOA in water ranged from <LOQ-0.67 ng/l and 0.05-8.11 ng/l; 1.19-4.73 ng/g, and 0.17-1.78 ng/g in sediment, respectively. The highest total concentrations of PFOS and PFOA were recorded in the areas that directly received wastewater from domestic and industrial activities. The water-sediment distribution coefficient (K_d) was relatively different for PFOS and PFOA, with K_d ranged from 20.51-72.83 l/g and 1.21-20.31 l/g for PFOS and PFOA, respectively. This result suggested the distribution of PFOS and PFOA between water and sediment, in which PFOS will preferentially deposit in the sediment, and PFOA will tend to distribute in the liquid phase of the aquatic environment.

Keywords: Cau river, distribution coefficient, PFOA, PFOS, sediment, Thai Nguyen, water.

Classification number: 1.5

Như vậy, sự có mặt của các hợp chất PFCs nói chung và PFOS, PFOA nói riêng trong môi trường đã được ghi nhận tại Việt Nam. Tuy nhiên, các nghiên cứu mới chỉ được thực hiện tại một số khu vực nhỏ hoặc đặc thù, nên chưa đưa ra được bức tranh tổng quát về hiện trạng ô nhiễm các hợp chất này trong các thành phần môi trường. Đặc biệt là sự phân bố giữa nước và trầm tích vẫn chưa được mô tả và nghiên cứu đầy đủ, đây là một trong những khoảng trống lớn trong các nghiên cứu về PFCs ở Việt Nam. Vì vậy, nghiên cứu này của chúng tôi được thực hiện với mục tiêu: (1) khảo sát sơ bộ sự ô nhiễm của hợp chất PFOS và PFOA trong nước và trầm

tích sông Cầu; (2) so sánh mức độ ô nhiễm tại sông Cầu với các nghiên cứu khác tại Việt Nam và (3) đánh giá sơ bộ sự phân bố của PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Hợp chất PFOS và PFOA được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu. Hai hợp chất này là các đại diện tiêu biểu của nhóm hợp chất PFCs, chúng thường được phát hiện với nồng độ cao nhất trong tất cả các mẫu môi trường như nước, trầm tích, bùn cặn... đồng thời độc tính, khả năng tích tụ sinh học của chúng đã được báo cáo trong rất nhiều kết quả nghiên cứu [3, 4, 9-11].

Nghiên cứu được thực hiện tại sông Cầu, đoạn chảy qua thành phố Thái Nguyên. Lưu vực sông Cầu là một trong những lưu vực sông lớn ở Việt Nam với tổng diện tích là 6.030 km², đồng chính là sông Cầu (chiều dài 290 km); có vị trí địa lý quan trọng; tài nguyên đa dạng và phong phú... Trong các địa phương thuộc lưu vực sông, tỉnh Thái Nguyên là nơi tập trung nhiều nhất các nguồn thải ra sông Cầu, trong đó thành phố Thái Nguyên là vùng kinh tế phát triển năng động nhất của tỉnh, là trung tâm công nghiệp lâu đời và là nơi tập trung chủ yếu các khu công nghiệp và nhà máy lớn.

Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

Các chất chuẩn *Perfluoro-n-octanoic acid* (PFOA-001S) và *Perfluorooctane-n-sulfonic acid* (PFOS-001S) được mua từ AccuStandard, Inc. (Mỹ). Các chất nội chuẩn MPFOS (*Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4-13C₄] octane sulfonate*) và MPFOA (*Perfluoro-n-[1,2,3,4-13C₄] octanoic acid*) được mua từ Wellington Laboratories (Canada). Các dung dịch methanol và acetonitrile với cấp độ tinh khiết HPLC của Merck (Đức). Tất cả các dụng cụ trong quá trình lấy mẫu, xử lý và phân tích mẫu đều được tráng rửa bằng methanol và nước Milli-Q trước khi sử dụng. Hợp chất PFOS và PFOA trong mẫu nước và trầm tích được phân tích bằng hệ thống sắc ký lỏng ghép nối khối phổ song song Agilent 6430A Triple Quadrupole HPLC-MS/MS System (Agilent, Mỹ), với cột sắc ký là Eclipse Agilent XDB-C18, 2,1 x 150 mm, 5 µm narrow-bore (Agilent, Mỹ).

Lấy mẫu, chuẩn bị và phân tích mẫu

22 mẫu nước và 5 mẫu trầm tích đã được lấy tại sông Cầu đoạn chảy qua thành phố Thái Nguyên vào tháng 10/2019. Các vị trí lấy mẫu được lựa chọn nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm các hợp chất PFOS và PFOA của sông Cầu từ thượng lưu, hạ lưu và các khu vực tiếp nhận nước thải từ các kênh, suối chính đổ ra sông. Mẫu nước được đựng trong các chai nhựa Polypropylen dung tích 1,5 l. Mẫu trầm tích được lấy bằng gầu lấy mẫu, đựng trong các hộp nhựa Polypropylen. Mẫu nước và trầm tích được bảo quản trong thùng lạnh khi vận chuyển về phòng thí nghiệm và được xử lý trong vòng 24 giờ.

Mẫu nước và trầm tích được xử lý sơ bộ theo quy trình phát triển bởi C. Kunacheva và cộng sự [12]. Tại phòng thí nghiệm, 1.000 ml mẫu nước được lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh GF/B (Whatman, Anh) với kích thước lỗ 1 µm để tách chất rắn lơ lửng.

Dung dịch chứa các chất nội chuẩn MPFOS và MPFOA (nồng độ 10 µg/l) được bơm vào dung dịch sau lọc trước khi thực hiện quá trình chiết pha rắn SPE nhằm đánh giá độ thu hồi của mẫu. Quy trình xử lý mẫu như sau: dung dịch sau lọc được đưa qua một cột chiết PresepC-Agri C18 (Wako, Nhật Bản) ghép nối với một cột chiết Oasis HLB C18 (Water, Mỹ). Trước đó, các cột chiết được hoạt hoá bằng 10 ml methanol, tiếp theo là 20 ml Milli-Q. Tốc độ dòng là 10 ml/phút được duy trì trong toàn bộ quá trình chiết mẫu. Hợp chất PFOS và PFOA được rửa giải ra khỏi cột chiết bằng 4 ml methanol, dung dịch thu được được chuyển vào ống polypropylene có dung tích 20 ml, làm khô bằng dòng khí nitơ tinh khiết, rồi hoàn nguyên bằng dung dịch acetonitrile 40% thu được thể tích cuối cùng là 1 ml. Mẫu trầm tích được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó, mẫu được cân với khối lượng xác định (0,2-0,3 g), bổ sung dung dịch nội chuẩn MPFOS và MPFOA (nồng độ 10 µg/l), rồi đưa vào cell chiết của hệ chiết dung môi nhanh ASE 350 (Thermo Fisher, Mỹ) với dung môi chiết là methanol. Quá trình chiết được thực hiện trong hai vòng ở áp suất 2.000 psi và nhiệt độ 100°C. Dịch chiết thu được có dung tích 60-90 ml, được định mức đến 1.000 ml bằng nước Milli-Q, và tiếp tục thực hiện quá trình chiết pha rắn giống như mẫu nước. Như vậy, quá trình chiết xuất trên đã giúp làm sạch và làm giàu dung dịch mẫu. 1.000ml dung dịch mẫu được cô đặc xuống thể tích cuối cùng là 1 ml. 5 µl dung dịch chiết xuất cuối cùng được tiêm vào cột sắc ký, phân tích bằng hệ HPLC-MS/MS. Pha động bao gồm kênh (A) 5 mM amoni axetat trong nước Milli-Q và kênh (B) 100% acetonitrile.

Kiểm soát chất lượng

Các đường chuẩn định lượng được dựng từ 5 điểm nằm trong dải nồng độ 0,1-100 µg/l. Hệ số xác định (R^2) của các đường chuẩn tuyến tính đều lớn hơn 0,99. Giới hạn định lượng (LOQ) được tính bằng tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) là 10:1, giá trị LOQ cho mỗi chất phân tích được tóm tắt trong bảng 1. Độ thu hồi được kiểm tra bằng việc phân tích nồng độ các chất chuẩn nội MPFOS và MPFOA. Kết quả độ thu hồi của tất cả các mẫu dao động trong khoảng 78,5-116%.

Bảng 1. Giá trị giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích PFCs trong mẫu nước và trầm tích.

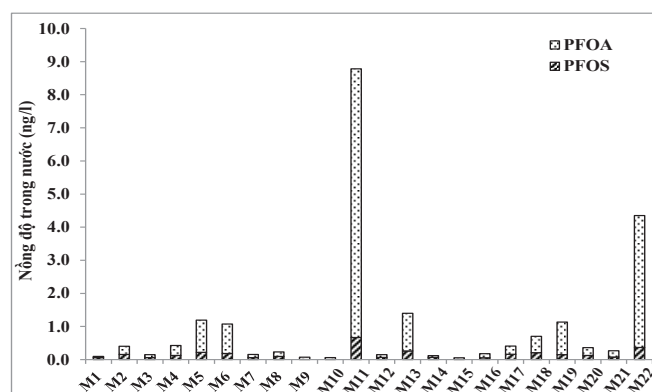
Hợp chất	LOQ (ng/l)	Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL)	
		Mẫu nước (ng/l)	Mẫu trầm tích (ng/g)
PFOS	0,02	0,02	0,04
PFOA	0,05	0,05	0,10

Kết quả và thảo luận

Hàm lượng PFOS và PFOA trong nước sông Cầu

Kết quả khảo sát hiện trạng ô nhiễm PFOS và PFOA trong nước sông Cầu được biểu diễn trên hình 1.

PFOA được phát hiện tại 22/22 vị trí khảo sát, với nồng độ dao động trong khoảng 0,05-8,11 ng/l, PFOS được tìm thấy trong 19/22 vị trí với nồng độ dao động <LOQ-0,67 ng/l. Độ thu hồi cho tất cả các mẫu nước dao động 78,5-115,3% cho PFOS và 79,7-



Hình 1. Nồng độ PFOS và PFOA trong nước (ng/l).

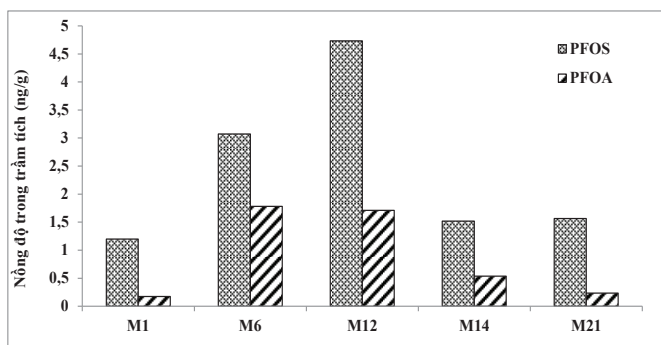
116% cho PFOA. Giá trị tổng nồng độ của PFOS và PFOA cao nhất là 8,7 ng/l được ghi nhận tại vị trí M11, tiếp theo là M22 với tổng nồng độ đo được là 4,34 ng/l. Các giá trị cao nhất đều được tìm thấy tại những vị trí xung quanh Nhà máy xử lý nước thải của thành phố Thái Nguyên. Nhà máy xử lý nước thải nằm cách sông Cầu khoảng 700 m về phía đông nam. Nước thải sau xử lý của nhà máy được đổ vào suối Xương Rồng, rồi chảy vào sông Cầu. Suối Xương Rồng đoạn đầu chủ yếu đi qua đồng ruộng, đoạn sau đi qua khu vực tập trung đông dân cư sinh sống, có nhiều đoạn lòng suối bị người dân lấn chiếm. Theo báo cáo Đánh giá tác động môi trường dự án “Hệ thống thoát nước và xử lý nước thải thành phố Thái Nguyên”, lưu lượng dòng chảy lớn nhất tại suối Xương Rồng là 18,93 m³/s, tốc độ dòng trung bình 3,96 m/s [13]. M11 và M22 đều là những vị trí nằm trên suối Xương Rồng, M22 nằm trước điểm xả, cách điểm xả 425 m, M11 là vị trí nằm sau điểm xả, cách điểm xả 185 m. Ngoài ra, Nhà máy xử lý nước thải Thái Nguyên hiện sử dụng các công đoạn gồm lắng cát, tách dầu mỡ, xử lý sinh học bằng mương oxy hóa, khử trùng bằng clo để xử lý nước thải. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, chỉ những nhà máy có tích hợp các công nghệ xử lý tiên tiến như quá trình oxy hóa nâng cao (quang phân bằng tia UV, quang xúc tác...), lọc màng, quá trình xử lý hóa lý kết hợp siêu âm mới có thể loại bỏ hiệu quả các hợp chất PFCs ra khỏi môi trường nước [14, 15].

Mức nồng độ thấp hơn được ghi nhận tại các vị trí M5 và M6 với tổng nồng độ PFOS và PFOA lần lượt là 1,19 và 1,08 ng/l. Đây là khu vực trung tâm thành phố Thái Nguyên, có mật độ dân số cao. Các vị trí có nồng độ thấp nhất được ghi nhận ở khu vực thượng lưu của sông (M1), khu vực sản xuất nông nghiệp (M9, M10, M14, M15) và hạ lưu sông (M21). Các kết quả này gợi ý rằng, các nhà máy xử lý nước thải đô thị với các công nghệ truyền thống sẽ là một trong những nguồn phát thải chính các hợp chất PFOS và PFOA ra môi trường nước. Kết luận tương tự cũng được khẳng định bởi các nhóm tác giả J. Yu và cộng sự [16], B.R. Shivakoti và cộng sự (2010) [17], C. Kunacheva và cộng sự (2011) [12].

Hàm lượng PFOS và PFOA trong trầm tích sông Cầu

Các kết quả đo đạc về nồng độ của PFOS và PFOA trong trầm tích tại sông Cầu, thành phố Thái Nguyên được trình bày trong hình 2. Nồng độ của PFOS và PFOA dao động lần lượt trong khoảng 1,19-4,73 ng/g và 0,17-1,78 ng/g, với độ thu hồi cho các mẫu dao

động từ 87,5-115,4% với PFOS và 86,1-115,5% với PFOA. Tương tự như với mẫu nước, tổng nồng độ của PFOS và PFOA trong trầm tích lớn nhất được ghi nhận tại vị trí M12 là 6,44 ng/g. Đây là vị trí sông Cầu tiếp nhận nước thải từ mương thoát nước của Nhà máy xử lý nước thải thành phố Thái Nguyên. Nồng độ cao thứ hai được tìm thấy tại vị trí M6, với giá trị tổng nồng độ đo được là 4,85 ng/g, trong đó nồng độ của PFOS và PFOA lần lượt là 3,07 ng/g và 1,78 ng/g. Trong khi đó, các vị trí còn lại là M1, M14, M21 là các vị trí thuộc khu vực thượng lưu, điểm hợp lưu giữa sông Cầu và mương thủy lợi, và hạ lưu sông đều có mức nồng độ tương đối thấp với tổng nồng độ PFOS và PFOA đo được lần lượt là 1,37, 2,06 và 1,80 ng/g. Các kết quả này khẳng định rằng, nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp không được xử lý hoặc xử lý không hiệu quả sẽ là những nguồn có khả năng gây ô nhiễm các hợp chất PFOS và PFOA đến trầm tích sông. Kết quả này cũng tương đồng với các kết luận được đưa ra trong các nghiên cứu của các nhóm tác giả Bao và cộng sự (2010) [18], Pan và cộng sự (2015) [19].



Hình 2. Nồng độ PFOS và PFOA trong trầm tích (ng/g).

So sánh nồng độ PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông Cầu

Hợp chất PFOS và PFOA đã xuất hiện trong các mẫu nước sông Cầu, song hàm lượng của chúng còn tương đối thấp nếu so sánh với mẫu nước mặt (sông, hồ) tại các thành phố lớn như Hà Nội, thành phố Hồ Chí Minh hay Đà Nẵng, tuy nhiên vẫn cao hơn nếu so sánh với mẫu nước các sông lớn tại các tỉnh/thành phố như Thanh Hoá, Phú Yên hay Ninh Thuận. Với trầm tích, nồng độ của cả PFOS và PFOA trong trầm tích sông Cầu tại thành phố Thái Nguyên đều ghi nhận có mức nồng độ cao hơn đáng kể so với hàm lượng trong trầm tích được ghi nhận một số sông lớn ở Việt Nam (bảng 2). Sự khác nhau về nồng độ PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông giữa các kết quả nghiên cứu có thể được lý giải là do sự khác nhau của các nguồn phát thải ô nhiễm, phương pháp xử lý nước thải, lưu lượng xả thải, số lượng, vị trí và thời gian lấy mẫu, đặc điểm địa chất thủy văn của sông và đặc tính hóa lý của nước và trầm tích sông. Tuy nhiên, do dữ liệu về nồng độ các chất PFOS và PFOA trong nước và đặc biệt trong trầm tích tại Việt Nam hiện vẫn còn khá hạn chế, nên sự so sánh này sẽ có tính chính xác hơn khi các dữ liệu về sự ô nhiễm trong nước và trầm tích đầy đủ và chi tiết hơn.

Bảng 2. Nồng độ PFOS và PFOA trong nước và trầm tích tại các khu vực ở Việt Nam.

Tỉnh/thành phố	Địa điểm lấy mẫu	PFOS	PFOA	TLTK
Nồng độ PFOS và PFOA trong mẫu nước (ng/l)				
Hà Nội	Mẫu nước (sông Hồng, sông Nhuệ)	ND-0,14	ND-1,00	[5]
	Mẫu nước hồ (hồ Tây, hồ Hoàn Kiếm)	0,17-0,81	1,40-6,60	
	Mẫu nước sông Tô Lịch	ND-1,30	ND-6,10	
	Mẫu nước gần Trạm xử lý nước thải Yên Sở	ND-0,80	ND-7,70	
	Mẫu nước tại mương thoát nước của bãi chôn lấp chất thải rắn Nam Sơn	ND-2,50	ND-11,00	[20]
	Mẫu nước mặt tại làng nghề dệt nhuộm Hà Đông	(0,05)	(3,31)	[21]
	Mẫu nước sông Hồng	ND-0,04	0,13-0,40	[8]
	Mẫu nước hồ Tây	(0,42)	(2,48)	[22]
	Mẫu nước hồ Yên Sở	(0,46)	(2,93)	
Hưng Yên	Mẫu nước mặt tại làng nghề tái chế chì Đông Mai	ND-2,70	2,50-5,60	[20]
	Mẫu nước mặt tại làng nghề tái chế rác thải điện tử Bù Đầu	ND-1,80	3,30-35,00	
Bắc Ninh	Mẫu nước mặt tại làng nghề dệt nhuộm Hối Quan	(0,33)	(2,81)	[21]
Thanh Hóa	Mẫu nước sông Mã	ND	ND	[8]
Huế	Mẫu nước sông Bồ và sông Hương	ND-0,19	0,09-0,32	[8]
Đà Nẵng	Mẫu nước sông (sông Cầu Đỏ, sông Hàn) và hồ (hồ Bàu Trâm)	ND-3,80	ND-104,50	[23]
	Mẫu nước sông Cu Đê, sông Túy Loan	ND-0,84	0,32-9,80	
Phú Yên	Mẫu nước sông Đà Rằng, Đà Nồng	ND-0,05	ND-0,22	[8]
Ninh Thuận	Mẫu nước sông Cái, sông Quán Trường	ND-0,05	ND-0,16	[8]
Đồng Nai	Mẫu nước sông Đồng Nai	ND-0,20	ND-1,06	[8]
TP Hồ Chí Minh	Mẫu nước sông Sài Gòn	ND-1,62	0,92-6,39	[8]
	Mẫu nước sông Đồng Nai, sông Sài Gòn	ND-5,30	0,21-18,00	[7]
TP Thái Nguyên	Mẫu nước sông Cầu	ND-0,67	0,05-8,11	
Nồng độ PFOS và PFOA trong mẫu trầm tích (ng/g)				
Hà Nội	Trầm tích hồ Tây	(0,05)	(0,05)	[22]
	Trầm tích hồ Yên Sở	(0,13)	(0,14)	
Phú Yên	Trầm tích sông Đà Rằng, Đà Nồng	ND-0,17	ND	[8]
Ninh Thuận	Trầm tích sông Cái, sông Quán Trường	ND	ND	[8]
Đồng Nai	Trầm tích sông Đồng Nai	ND	ND	[8]
TP Hồ Chí Minh	Trầm tích sông Sài Gòn	ND	ND	[8]
TP Thái Nguyên	Trầm tích sông Cầu	1,19-4,73	0,17-1,78	

Ghi chú: trong ngoặc là giá trị trung bình. ND - không phát hiện được.

Sự phân bố giữa nước và trầm tích của PFOS và PFOA

Sự phân bố của PFOS và PFOA giữa nước và trầm tích được đánh giá qua hệ số phân bố K_d . Hệ số K_d được xác định bằng tỷ số giữa nồng độ trong trầm tích (C_s) và nồng độ trong nước (C_w) theo công thức: $K_d = C_s / C_w$. Kết quả tính toán hệ số K_d cho nước và trầm tích sông Cầu tại các vị trí nghiên cứu được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Hệ số phân bố (K_d) giữa nước và trầm tích sông Cầu.

Vị trí	PFOS		PFOA		K_d	$\log K_d$	$\log K_{ow}$	$\log K_{ow} - \log K_d$
	C_s (ng/g)	C_w (ng/l)	C_s (ng/g)	C_w (ng/l)				
M1	1,199	0,056	0,175	0,041	21,42	4,31		
M6	3,773	0,184	1,783	0,892	20,51	1,99		
M12	4,734	0,065	1,710	0,084	72,83	20,31	3,4	4,59
M14	1,519	0,063	0,538	0,053	24,11	10,19		
M21	1,565	0,074	0,235	0,194	21,15	1,21		

Ghi chú: (*) [24].

Kết quả tính toán cho thấy giá trị K_d tương đối khác nhau giữa PFOS và PFOA, giá trị K_d dao động trong khoảng 20,51-72,83 g/l với PFOS và 1,21-20,31 g/l với PFOA. Hệ số phân bố Octanol-Nước (K_{ow}) là thông số thường được sử dụng để ước tính mức độ kỵ nước của một hợp chất. Giá trị $\log K_{ow}$ của PFOS là 5,26, cao hơn so với $\log K_{ow}$ của PFOA là 4,59. Giá trị này chỉ ra rằng, PFOS có tính kỵ nước hơn so với PFOA. Ngoài ra, PFOS có độ tan trong nước rất thấp (0,57 g/l), trong khi đó PFOA có độ tan trong nước tương đối cao (3,4 g/l). Các giá trị này gợi ý rằng, PFOS có ái lực hấp phụ lên trầm tích cao hơn đáng kể so với PFOA mặc dù hai hợp chất này có cùng độ dài chuỗi carbon trong phân tử. Điều đó giúp khẳng định rằng, một trong những cơ chế chính của quá trình hấp phụ lên trầm tích là dựa trên tương tác kỵ nước giữa phân tử hợp chất PFCs và bề mặt của trầm tích. Với cùng độ dài chuỗi carbon trong phân tử thì nhóm chức sulfonate (đại diện là PFOS) có đặc tính kỵ nước cao hơn so với nhóm chức carboxylate (đại diện là PFOA) [25]. Kết quả này cũng gợi ý về sự tồn tại và đặc tính sinh khả dụng của các hợp chất nghiên cứu trong môi trường nước. PFOS với ái lực hấp phụ cao lên trầm tích nên chúng sẽ ưu tiên lưu giữ trong trầm tích hơn là trong pha nước. Ngược lại, PFOA với khả năng hấp phụ yếu, cộng với độ hòa tan trong nước cao, chúng sẽ có xu hướng phân bố trong pha lỏng khi xuất hiện trong môi trường nước.

Kết luận

Nghiên cứu đã xác định mức độ ô nhiễm hợp chất PFOS và PFOA trong nước và trầm tích sông Cầu (đoạn qua thành phố Thái Nguyên). Nồng độ PFOS và PFOA trong nước lần lượt dao động <LOQ-0,67 ng/l và 0,05-8,11 ng/l, trong trầm tích là 1,19-4,73 ng/g và 0,17-1,78 ng/g. Tổng nồng độ của PFOS và PFOA cao nhất ghi nhận ở các khu vực tiếp nhận nước thải sinh hoạt và công nghiệp của thành phố. Hệ số phân bố nước - trầm tích (K_d) dao động 20,51-72,83 l/g cho PFOS và 1,21-20,31 l/g với PFOA. Kết quả nghiên cứu cũng gợi ý về sự tồn tại và phân bố của PFOS và PFOA giữa nước và trầm tích, trong đó PFOS ưu tiên lắng đọng trong trầm tích, còn PFOA có xu hướng phân bố trong pha lỏng. Tuy nhiên, cần có thêm các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của đặc tính hóa lý của môi trường nước, của trầm tích, đặc điểm của hợp chất PFCs đến sự phân bố giữa nước và trầm tích, để có sự hiểu biết rõ ràng và chặt chẽ hơn về cơ chế phân bố và chuyển hóa các hợp chất này trong môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N.P. Cheremisinoff (2017), *Perfluorinated Chemicals (PFCs) - Contaminants of Concern*, Scrivener Publishing.
- [2] C. Lau, et al. (2007), "Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings", *Toxicol. Sci.*, **99**(2), pp.366-394.
- [3] C. Gomez, et al. (2011), "Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain)", *Mar. Pollut. Bull.*, **62**(5), pp.948-955.
- [4] N.H. Lam, et al. (2014), "Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: a nationwide survey", *Sci. Total. Environ.*, **491-492**, pp.154-162.
- [5] N.P.H. Lien (2007), *Study on Distribution and Behavior of PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Perfluorooctanoate) in Water Environment*, Department of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of

Engineering, Kyoto University, Japan.

- [6] Nguyễn Thủy Ngọc và cộng sự (2017), "Phân tích nhóm hợp chất perfluor hóa trong các mẫu môi trường: nước, trầm tích, cá bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ hai lần", *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **33**(3), tr.87-93.
- [7] H.T. Duong, et al. (2015), "Occurrence of perfluoroalkyl acids in environmental waters in Vietnam", *Chemosphere*, **122**, pp.115-124.
- [8] N.H. Lam, et al. (2017), "A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: distributions and bioconcentration profiles", *J. Hazard. Mater.*, **323**(A), pp.116-127.
- [9] A.M. Becker, et al. (2008), "Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany", *Environ. Pollut.*, **156**(3), pp.818-820.
- [10] F. Li, et al. (2011), "Perfluorinated compounds in Haihe river and Dagou Drainage canal in Tianjin, China", *Chemosphere*, **84**(2), pp.265-271.
- [11] Y. Pico, et al. (2012), "Occurrence of perfluorinated compounds in water and sediment of L'Albufera Natural Park (Valencia, Spain)", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **19**(4), pp.946-957.
- [12] C. Kunacheva, et al. (2011), "Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand", *Chemosphere*, **83**(6), pp.737-744.
- [13] Ban Quản lý dự án thoát nước và xử lý nước thải thành phố Thái Nguyên (2008), *Báo cáo Đánh giá tác động môi trường dự án thoát nước và xử lý nước thải thành phố Thái Nguyên*.
- [14] Y. Yao, et al. (2014), "Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water", *Water Sci. Technol.*, **70**(12), pp.1983-1991.
- [15] O.S. Arvaniti, et al. (2015), "Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment", *Sci. Total. Environ.*, **524-525**, pp.81-92.
- [16] J. Yu, et al. (2009), "Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants", *Water Res.*, **43**(9), pp.2399-2408.
- [17] B.R. Shivakoti, et al. (2010), "Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand", *J. Environ. Monit.*, **12**(6), pp.1255-1264.
- [18] J. Bao, et al. (2010), "Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China", *Chemosphere*, **80**(2), pp.123-130.
- [19] C.G. Pan, et al. (2015), "Spatial distribution of perfluoroalkyl substances in surface sediments of five major rivers in China", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **68**(3), pp.566-576.
- [20] J.W. Kim, et al. (2013), "Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam", *Environ. Monit. Assess.*, **185**(4), pp.2909-2919.
- [21] Phùng Thị Vĩ và cộng sự (2015), "Khảo sát sơ bộ hàm lượng của các hợp chất perfluor hóa (PFCs) trong nước mặt tại một số làng nghề dệt nhuộm phía Bắc Việt Nam", *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **31**(4), tr.90-97.
- [22] Nguyễn Thủy Ngọc và cộng sự (2018), "Sự phân bố và tích lũy các hợp chất perfluor hóa (PFCs) trong nước và trầm tích tại hai hồ lớn của thành phố Hà Nội", *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **34**(1), tr.31-37.
- [23] D.Q. Hung (2015), *Development of a Rapid and Easy Measurement Protocol for Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) by a Continuous Flow Analysis*, The Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Japan.
- [24] S. Deng, et al. (2012), "Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes", *Environ. Pollut.*, **168**, pp.138-144.
- [25] Z. Du, et al. (2014), "Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents - a review", *J. Hazard. Mater.*, **274**, pp.443-454.