

Đại học Quốc gia Hà Nội
Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á

Đề tài nghiên cứu khoa học

**Đánh giá sự tồn dư và tích lũy của các hợp chất ô nhiễm cơ clo khó phân
hủy tại các vùng cửa sông và đầm phá Thừa Thiên Huế, miền Trung,
Việt Nam**
(Báo cáo tổng hợp)

Hà Nội, tháng 08 năm 2007

Đại học Quốc gia Hà Nội
Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á

Đề tài nghiên cứu khoa học

**Đánh giá sự tồn dư và tích lũy của các hợp chất ô nhiễm cơ clo khó phân
hủy tại các vùng cửa sông và đầm phá Thừa Thiên Huế, miền Trung,
Việt Nam
(Báo cáo tổng hợp)**

Chủ nhiệm: PGS. TS. Trần Thị Vân Thi

Cơ quan chủ trì: Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

**Đề tài này được hoàn thành với sự tài trợ toàn bộ kinh phí của Trung
tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á, ĐHQGHN**

Hà Nội, tháng 08 năm 2007

Danh sách những người thực hiện đề tài

- 1 . PGS.TS. Trần Thị Vân Thi
- 2 . CN. Trần Hữu Bằng
- 3 . PGS.TS. Nguyễn Văn Hiệp
- 4 . TS. Nguyễn Xuân Khoa
- 5 . ThS. Nguyễn Văn Trung
- 6 . ThS. Đào Lê Minh Tuấn
- 7 . Cn. Nguyễn Đình Hưng
- 8 . CN. Hồ Nguyễn Phương Thảo

Lời cảm ơn

Đề hoàn thành đề tài này, trước hết, nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn sự tài trợ toàn bộ kinh phí của Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á, Đại học Quốc gia Hà Nội và Quỹ Giáo dục Cao học Hàn Quốc - The Korea Foundation for Advanced Studies.

Xin cảm ơn về sự hợp tác của Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, đại diện là Giám đốc, GS. TS. Phạm Hùng Việt) và Trung tâm Phân tích, Đại học Huế (đại diện là Giám đốc, PGS. TS. Nguyễn Văn Hợp) về việc phân tích mẫu.

Phòng thí nghiệm Hóa học các hợp chất thiên nhiên và Bộ môn Hóa Hữu cơ, khoa Hóa, trường Đại học Khoa học Huế đã tạo điều kiện trong quá trình xử lý mẫu, phân tích lipit, phân tích cacbon hữu cơ

Phòng thí nghiệm Hóa Môi trường đã tạo điều kiện giúp đỡ về các thiết bị lấy mẫu và thiết bị cầm tay để đo các thông số chất lượng nước tại điểm lấy mẫu .

Xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ để định danh mẫu sinh vật của PGS. TS. Võ Văn Phú, TS. Lê Trọng Sơn và Bộ môn Thực vật, khoa Sinh học, Đại học Khoa học Huế. Xin cảm ơn ThS. Nguyễn Hải Phong, Bộ môn Hóa phân tích về việc xử lý số liệu phân tích

NHÓM NGHIÊN CỨU

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

HCBVTV : Hoá chất bảo vệ thực vật

POPs	: chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (Persistent Organic Pollutants)
DDT	: DichloroDiphenylTrichloroethane
DDE	: DichloroDiphenylDichloroEthylene
DDD	: DichloroDiphenylDichloroethane
Tổng DDT	: gồm <i>p,p'</i> - DDT, <i>p,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDD
HCH	: HexachloroCycloHexane
Tổng HCH	: gồm α -HCH, β -HCH, γ -HCH và δ -HCH
TLV	: ngưỡng tối hạn (Threshold Limit Value)
Kphđ	: Không phát hiện được
TBA-sulfit	: TetraButylAmoni sulfit
GC	: Gas Chromatography (sắc ký khí)
ECD	: bộ phận phát hiện bằng bắt giữ điện tử (Electron Capture Detector)
MSD	: bộ phận phát hiện bằng phổ khối (Mass Spectroscopy Detector)
WQC	: Tiêu chuẩn chất lượng nước (Water Quality Criteria)
SQC	: Tiêu chuẩn chất lượng trầm tích (Sediment Quality Criteria)
EPA	: Cơ quan bảo vệ môi trường (Environmental Protection Agency)
HHB	: Có ảnh hưởng tích lũy sinh học đối với sức khỏe người (Human Health Bioaccumulation)
WB	: Có ảnh hưởng tích lũy sinh học đối với động vật hoang dã (Widelife Bioaccumulation)
BALCT	: có ảnh hưởng gây độc mãn tính đối với động vật thủy sinh (Benthic Aquatic Life Chronic Toxicity)
BALAT:	có ảnh hưởng gây độc cấp tính đối với động vật thủy sinh (Benthic Aquatic Life Acute Toxicity)

MỤC LỤC

Danh sách những người thực hiện đề tài

Lời Cảm ơn

Danh mục các ký hiệu viết tắt

MỤC LỤC

Danh mục các bảng

Danh mục các hình, đồ thị

ĐẶT VẤN ĐỀ	1
Chương 1 - TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. SƠ LƯỢC VỀ HCBVTV CƠ CLO	4
1.1.1. Khái niệm	4
1.1.2. Cấu trúc và tính chất của một số nhóm HCBVTV tiêu biểu	4
1.1.3. Tác động hóa sinh của DDT và HCH	7
1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH, LÀM GIÀU VÀ LÀM SẠCH THƯỜNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH HCBVTV.....	10
1.2.1. Các phương pháp tách và làm giàu	10
1.2.2. Các phương pháp làm sạch	10
1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HCBVTV	13
1.3.1. Sắc kí lớp mỏng.....	13
1.3.2. Sắc kí khí.....	14
1.4. SƠ LƯỢC HIỆN TRẠNG ĐÀM PHÁ TAM GIANG - CẦU HAI VÀ CÁC NGHIÊN CỨU VỀ HCBVTV CƠ CLO TẠI VÙNG NÀY	16
1.4.1. Giới thiệu về hệ đầm phá Tam Giang - Cầu Hai	16
1.4.2. Những vấn đề cấp bách về môi trường	17
1.4.3. Các nghiên cứu về HCBVTV cơ clo tại vùng này	18
Chương 2 - MỤC TIÊU, ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	20
2.1. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU.....	20
2.2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	20
2.3. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	20
2.4. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ, THIẾT BỊ.....	21
2.5. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	22
2.5.1. Xác định khoảng thời gian lấy mẫu	22
2.5.2. Xác định vị trí lấy mẫu	22

2.5.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu	22
2.5.4. Phương pháp xử lý mẫu	23
2.5.5. Phương pháp xác định hàm lượng các HCBVTV cơ clo	28
2.5.6. Phương pháp xác định hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu trầm tích.....	30
2.5.7. Phương pháp xác định hàm lượng lipid trong mẫu sinh vật	31
2.5.8. Phương pháp đánh giá mức độ ô nhiễm HVBVTV cơ clo	31
Chương 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	34
3.1. QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH MẪU	34
3.1.1. Nhận xét về quá trình phân tích mẫu	34
3.1.2. Các thông số đặc trưng.....	34
3.1.3. Thời gian lưu của một số hợp chất cơ clo.....	35
3.2. LẤY MẪU	35
3.2.1. Sơ đồ lấy mẫu.....	35
3.2.2. Mô tả đặc điểm của các vị trí lấy mẫu	35
3.3. HÀM LƯỢNG CÁC HCBVTV CƠ CLO TRONG MẪU NƯỚC	38
3.3.1. Các thông số chất lượng nước tại vị trí lấy mẫu	38
3.3.2. Thực trạng và đánh giá về dư lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu nước.....	38
3.4. HÀM LƯỢNG MỘT SỐ HCBVTV CƠ CLO TRONG MẪU TRẦM TÍCH.....	41
3.4.1. Thực trạng về HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích	41
3.4.2. Đánh giá tình trạng ô nhiễm trầm tích và khả năng gây ảnh hưởng về mặt sinh học	56
3.5. HÀM LƯỢNG MỘT SỐ HCBVTV CƠ CLO TRONG MẪU SINH VẬT	56
3.5.1. Thực trạng ô nhiễm HCBVTV cơ clo trong sinh vật tại đầm phá Tam Giang - Cầu Hai	59
3.5.2. Tỷ lệ các đồng phân hay dẫn xuất	72
3.5.3. Đánh giá rủi ro sinh thái	74
KẾT LUẬN	77
TÀI LIỆU THAM KHẢO	80
CÁC KẾT QUẢ CÓ LIÊN QUAN ĐẾN ĐỀ TÀI PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Các đồng phân phổ biến của nhóm DDT	5
Bảng 1.2. Các đồng phân quan trọng của nhóm HCH	6
Bảng 1.3. Công thức cấu tạo của aldrin, endrin và dieldrin	7
Bảng 1.4. Phân loại độc tính của chất độc theo WHO	8
Bảng 1.5. Một số giá trị gây độc qua đường tiêu hoá và da đối với DDT	8
Bảng 1.6. Ngưỡng giới hạn tối đa cho phép của một số HCBVTV cơ clo trong nước và trong toàn bộ cơ thể cá [7]	8
Bảng 1.7. Hiệu suất thu hồi một số HCBVTV cơ clo sau khi làm sạch trên cột Florisil	12
Bảng 1.8. Hiệu suất thu hồi một số HCBVTV cơ clo sau khi làm sạch sulfua bằng phoi đồng và thủy ngân	12
Bảng 1.9. Bảng giá trị R_f trong sắc ký lớp mỏng của một số HCBVTV	14
Bảng 1.10. Các kết quả nghiên cứu trước đây về sự tồn lưu HCBVTV cơ clo tại Thừa Thiên Huế	18
Bảng 3.1. Thời gian lưu của một số HCBVTV cơ clo chuẩn trên GC-MS	35
Bảng 3.2. Đặc điểm của các vị trí lấy mẫu	36
Bảng 3.3. Các thông số chất lượng nước ⁽¹⁾ tại mỗi vị trí vào thời điểm lấy mẫu (từ 15/4 đến 15/05, mùa khô các năm 2005, 2006, 2007)	38
Bảng 3.4. Hàm lượng trung bình của một số HCBVTV cơ clo (ng/l) trong mẫu nước tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) 2005, 2006, 2007	39
Bảng 3.5. Đối chiếu hàm lượng HCBVTV trong các mẫu nước với tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ, 1999	40
Bảng 3.6. Hàm lượng trung bình của một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (2005 - 2007)	43
Bảng 3.7. Khoảng hàm lượng HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong trầm tích tại mỗi vị trí khảo sát qua 3 năm 2005, 2006, 2007	44
Bảng 3.8. Khoảng hàm lượng của các tổng HCH, tổng DDT, tổng xiclodien qua các năm 2005, 2006, 2007	48
Bảng 3.9. Phương trình biểu diễn biến thiên HCBVTV cơ clo theo thời gian	50
Bảng 3.10. Đối chiếu hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích tại Tam Giang - Cầu Hai với các mức có thể gây ảnh hưởng về mặt sinh học	56
Bảng 3.11. Giá trị xác định được đối với mỗi nhóm HCBVTV cơ clo năm 2007 và tiêu chuẩn cho trầm tích tại từng vị trí (SQC)	58
Bảng 3.12. Đặc điểm của các mẫu sinh vật được khảo sát	60
Bảng 3.13. Các mẫu sinh vật và hàm lượng lipid trong mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông thuộc đầm phá Tam Giang - cầu Hai	64
Bảng 3.14. Hàm lượng trung bình một số HCBVTV cơ clo (ng/g lipid) trong mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai	65

Bảng 3.15. Hàm lượng tổng HCH, tổng DDT và tổng xiclodien (ng/g mẫu) trong một số loài 2 mảnh vỏ đã khảo sát được trên thế giới và ở Việt Nam	68
Bảng 3.16. Hàm lượng tổng HCH, tổng DDT và tổng xiclodien (ng/g mẫu ướt) trong một số loài cá đã khảo sát	70
Bảng 3.17. Hệ số tích lũy của HCBVTV cơ clo trong mẫu nước, trầm tích và sinh vật	71
Bảng 3.18. Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong các mẫu sinh vật thuộc loài khác	72
Bảng 3.19. Đánh giá mức độ rủi ro sinh thái theo các uy định của các cơ quan Bảo vệ Môi trường quốc tế	75

DANH MỤC CÁC HÌNH, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Kỹ thuật làm sạch HCBVTV cơ clo trên cột florasil	11
Hình 1.2. Sơ đồ quá trình xử lý bằng sulfua	13
Hình 1.3. Sơ đồ khối của máy sắc kí khí	14
Hình 2.1. Qui trình xử lý mẫu nước	24
Hình 2.2. Qui trình xử lý mẫu trầm tích	25
Hình 2.3. Qui trình xử lý mẫu sinh vật	26
Hình 2.4. Cột Florisil dùng trong kỹ thuật làm sạch	28
Hình 2.5. Các bước trong phương pháp làm sạch bằng Florisil	29
Hình 2.6. Các bước trong phương pháp làm sạch bằng phoi đồng hoạt hoá	30
Hình 3.1. Chương trình nhiệt độ trong quá trình phân tích trên GC-MS	34
Hình 3.2. Vị trí các điểm lấy mẫu trên bản đồ tổng thể	37
Hình 3.3. Khoảng giá trị và giá trị trung bình của hàm lượng HCBVTV trong các mẫu trầm tích Tam Giang - Cầu Hai so với các vùng cửa sông của một số nước lân cận	42
Hình 3.4. Sự phân bố dư lượng của một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) theo các vùng khảo sát tại các cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai	46
Hình 3.5. Thành phần các nhóm HCBVTV cơ clo tại các vị trí khảo sát	47
Hình 3.6. Sự biến động của hàm lượng HCBVTV cơ clo qua các năm 2005, 2006, 2007	49
Hình 3.7. Thành phần DDT và các sản phẩm phân hủy DDE, DDD trong tổng DDT trong từng năm 2005, 2006, 2007	51
Hình 3.8. Tỷ lệ DDT và các sản phẩm phân hủy DDE, DDD trong tổng DDT tại từng vị trí khảo sát	52
Hình 3.9. Thành phần của các đồng phân trong tổng HCH qua các năm 2005, 2006, 2007	54
Hình 3.10. Thành phần của các đồng phân trong tổng HCH tại các vị trí khảo sát	55
Hình 3.11. Thành phần của aldrin, dieldrin, endrin trong tổng xiclodien tại các vị trí khảo sát	55
Hình 3.12. Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích tại các cửa sông và đầm phá Tam Giang-Cầu Hai đối chiếu với tiêu chuẩn của EPA	59

Hình 3.13. Tổng DDT và tổng HCH trong các mẫu sinh vật của Việt Nam và một số nước trên thế giới	66
Hình 3.14. Tỷ lệ p,p' - DDT và các sản phẩm phân hủy trong các mẫu sinh vật	72
Hình 3.15. Thành phần các đồng phân HCH trong các mẫu sinh vật	74
Hình 3.16. Thành phần các hợp chất trong nhóm xiclodien	74

ĐẶT VẤN ĐỀ

1. Tính cấp thiết của đề tài

Hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) đã đem lại nhiều lợi ích cho kinh tế xã hội: kích thích sinh trưởng, nâng cao năng suất cây trồng, diệt côn trùng có hại, diệt muỗi chống sốt rét... Theo thống kê, trong những năm 1986 – 1990, lượng HCBVTV được sử dụng ở Việt Nam lên đến 13 nghìn – 15 nghìn tấn, phổ biến nhất là các HCBVTV cơ clo [38]. Thế nhưng, HCBVTV cũng là các hoạt chất gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng xấu đến hệ sinh thái, gây rối loạn nội tiết cho động vật và người, dẫn đến nhiều căn bệnh nan y [5], lại còn đang ảnh hưởng rất nhiều đến chất lượng sản phẩm từ canh tác nông lâm nghiệp và nuôi trồng thủy hải sản. . Nhóm chất thải HCBVTV cơ clo khó phân hủy là một trong những chất thải nguy hiểm nhất do thời gian phân hủy quá chậm, rất ít tan trong nước nên liên kết trong phân hữu cơ của đất hay tích lũy trong lipid sinh vật và gây nên sự khuếch đại sinh học theo dây chuyền thức ăn [20]. Trên thế giới đã cấm sử dụng nhiều loại hóa chất này từ những năm 70 (Việt Nam có lệnh cấm từ tháng 6/1994), nhưng đến nay chúng vẫn tồn lưu trong môi trường. Vì vậy, việc đánh giá lượng tồn lưu của chúng trong môi trường có tầm quan trọng đặc biệt, nhằm bảo vệ hệ sinh thái, bảo vệ nguồn gen, nâng cao chất lượng cuộc sống và sức khỏe con người, nâng cao nhận thức của cộng đồng dân cư, đồng thời đưa ra phương thức sử dụng HCBVTV hợp lý hơn.

Đầm phá Tam Giang - Cầu Hai là hệ đầm phá nước lợ ven bờ lớn nhất Đông Nam Á, có vai trò to lớn về mặt sinh thái, điều hoà khí hậu, phát triển kinh tế... của tỉnh Thừa Thiên Huế. Hiện nay, trên 300 000 người dân (chiếm khoảng 30% dân số của tỉnh) sinh sống dựa trên khai thác, nuôi trồng thủy sản ở vùng này (*Nguồn: Công ty Thủy sản Thừa Thiên Huế, 2003*). Với đặc điểm là vùng đổ về chung của nhiều con sông lớn ở khu vực: Ô Lâu, Bồ, Hương, Đại Giang, Truồi, Cầu Hai..., hệ đầm phá này là nơi trực tiếp nhận tất cả các nguồn thải sinh hoạt, canh tác nông-lâm nghiệp, y tế... của cư dân toàn tỉnh Thừa Thiên Huế và cả một phần lớn cư dân tỉnh Quảng Trị. Mỗi năm, tỉnh Thừa Thiên Huế sử dụng 150-200 tấn HCBVTV cơ clo (*Nguồn: Trung tâm Bảo vệ Thực vật, 2005*). Phần lớn địa hình tỉnh Thừa Thiên Huế là các đồi núi, rất dốc, mặt khác lượng mưa hàng năm khá lớn (3200 mm, có năm lên đến 5800 mm) nên một lượng lớn HCBVTV thường xuyên được thải ra các cửa sông tiếp giáp vùng đầm phá Tam Giang - Cầu Hai.

2. Quan hệ với các công trình nghiên cứu khác

Từ 1967 đến 1999, trên thế giới đã có đến 1675 công trình nghiên cứu và đánh giá các tác động của DDT và aldrin, dieldrin, endrin đối với môi trường, đặc biệt tại các nước phát triển (Handbook) []. Tuy nhiên, các nghiên cứu về vấn đề

này vẫn chưa được quan tâm nhiều ở Việt Nam. Năm 2002, Việt Nam là một trong 50 nước tham gia ký kết công ước Stockholm về việc kiểm soát 12 chất ô nhiễm hữu cơ tồn lưu (khó phân hủy) – POPs [7]. Từ năm 2003 đến nay, việc điều tra tồn lưu các chất POPs và các HCBVTV cơ clo nói riêng trong môi trường đã được chính phủ quan tâm nhằm tham gia có hiệu quả công ước Stockholm về bảo vệ và phát triển môi trường bền vững.

Cho đến nay, chỉ có vài nghiên cứu về sự tồn dư của HVBVTV cơ clo trong nước mặt và đất nông nghiệp tại Thừa Thiên Huế và chỉ đơn lẻ, nhất thời một vài vị trí khi lấy mẫu chung trên cả nước (xem phần 1.5). Chỉ duy nhất công trình [5] của tác giả N.X. Khoa khảo sát HCBVTV cơ clo trong lòng hệ đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (không khảo sát tại vùng cửa sông) trong giai đoạn 1998-2000, nhưng chỉ mới quan tâm tổng DDT là chủ yếu.

3. Mục tiêu và phạm vi của đề tài - các nét tiếp cận chính (trích dẫn Đề cương)

Với mục tiêu góp phần xây dựng hệ thống dữ liệu về sự phân bố của lượng tồn dư các HCBVTV cơ clo khó phân hủy trong môi trường và đánh giá tác hại của sự tồn dư này đến chất lượng môi trường và sức khỏe cộng đồng, đề tài **“Đánh giá sự tồn dư và tích lũy của các hợp chất ô nhiễm cơ clo khó phân hủy tại các vùng cửa sông và đầm phá Thừa Thiên Huế, miền Trung Việt Nam”** có các nhiệm vụ cơ bản như sau:

1. Xác định toạ độ các điểm lấy mẫu nước, trầm tích và chọn lựa sinh vật chỉ thị đại diện cho các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, Thừa Thiên Huế. Lấy mẫu theo đúng quy cách và tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (US-EPA). Xác định các thông số chất lượng nước tại điểm lấy mẫu: pH, độ mặn, độ đục, độ trong, chất rắn lơ lửng, độ dẫn điện...

2. Xử lý, bảo quản mẫu nước, trầm tích và sinh vật để xác định hàm lượng các HCBVTV cơ clo đã được sử dụng tại địa phương: DDT và các dẫn xuất, HCH và các đồng phân, nhóm xiclodien (aldrin, dieldrin, endrin) theo tiêu chuẩn của US-EPA. Phân tích các chỉ tiêu: hàm lượng carbon hữu cơ trong trầm tích, hàm lượng lipid trong sinh vật.

3. Cập nhật số liệu, đánh giá mức độ tồn dư và thực trạng ô nhiễm các HCBVTV cơ clo trong các đối tượng khảo sát tại vùng đầm phá sau 13 năm (1994-2007) có lệnh cấm sử dụng DDT, HCH. So sánh với một số nước lân cận, so với các vùng cửa sông khác trong nước, so với các nghiên cứu trước đây.

4. Đánh giá sự phân bố của các HCBVTV cơ clo theo địa điểm, thời gian để làm rõ vai trò phát thải của các vị trí cửa sông đối với đầm phá cũng như đánh giá mức độ tích lũy sinh học HCBVTV trong các mẫu sinh vật.

5. Đánh giá mức độ phân hủy của HCBVTV cơ clo tồn dư trong môi trường để làm rõ tình hình phát thải HCBVTV trong thời gian gần đây.

6. Đánh giá khả năng ảnh hưởng về mặt sinh học và sức khỏe cộng đồng do sự tồn dư và tích lũy HCBVTV căn cứ trên các tiêu chuẩn của các cơ quan bảo vệ môi trường.

Chương 1

TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.1. SƠ LƯỢC VỀ HCBVTV CƠ CLO

1.1.1. Khái niệm

HCBVTV là những hợp chất hữu cơ được sử dụng nhằm mục đích bảo vệ thực vật hoặc động vật. Hiện nay có khoảng hơn 50000 hóa chất khác nhau, chúng được phân thành: thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, thuốc diệt nấm mốc và một số loại khác như thuốc diệt loài gặm nhấm, thuốc diệt côn trùng [3].

HCBVTV cơ clo chủ yếu là dẫn xuất clo của hydrocarbon đa nhân, xicloparafin, tecpen... Đặc tính của HCBVTV cơ clo là phân giải rất chậm sau khi được phun hay rải vào môi trường. Sản phẩm chuyển hoá của chúng thường ít độc hơn chất ban đầu (trừ nhóm cyclodiene như dieldrin). Chúng hoà tan tốt trong các acid béo, không tan trong nước, một số bị phân huỷ ở nhiệt độ cao [1]. Phần lớn các hợp chất này rất bền vững trong thực vật, cơ thể động vật, tích lũy lâu dài trong mô mỡ, lipoprotein, sữa [1].

1.1.2. Cấu trúc và tính chất của một số nhóm HCBVTV tiêu biểu

1.1.2.1. Các HCBVTV nhóm DDT (bảng 1.1)

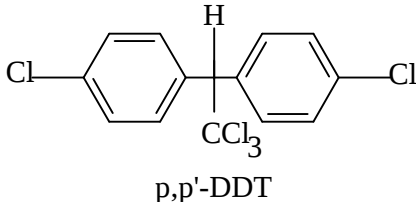
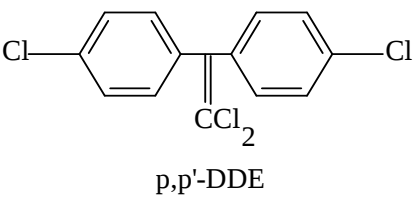
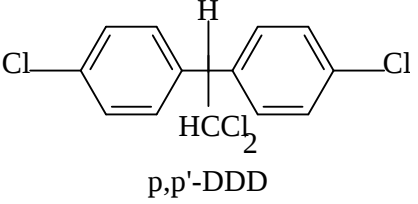
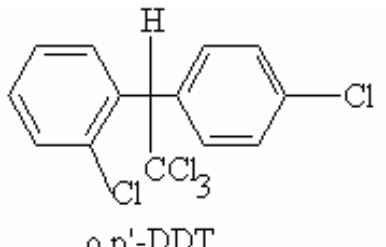
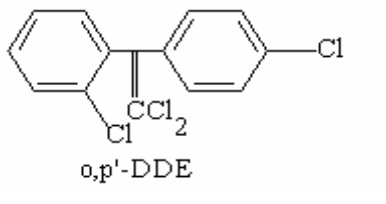
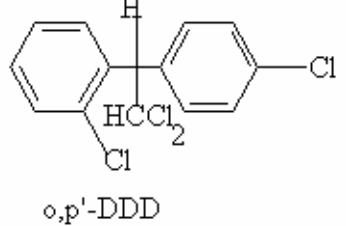
Khi đề cập đến DDT người ta thường quan tâm đến p,p' -DDT, nó là thành phần chính của thuốc trừ sâu đưa vào môi trường. Các thành phần khác trong DDT kỹ thuật gồm o,p' -DDT; p,p' -DDD; o,p' -DDD; p,p' -DDE và o,p' -DDE [13].

DDT bị khử clo trong điều kiện yếm khí tạo thành DDD, đây cũng là một chất diệt côn trùng. DDT bị khử clo và hydro trong điều kiện hiếu khí lại chuyển thành DDE (tính độc DDT > DDE > DDD). Độ bền DDE > DDD > DDT, vì vậy DDE thường có nồng độ cao hơn DDT và DDD trong môi trường. Cả ba loại hợp chất này có nhiều đồng phân nhưng quan trọng hơn cả là các đồng phân p,p' - [1].

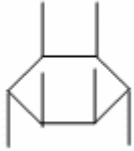
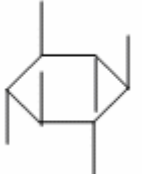
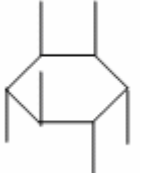
1.1.2.2. Các HCBVTV nhóm HCH (bảng 1.2)

Nhóm HCH gồm tám đồng phân, nhưng chỉ có α -HCH, β -HCH, δ -HCH, γ -HCH là quan trọng về mặt thương mại và được quan tâm nhiều. Thuốc bảo vệ thực vật Lindan được sản xuất có chứa trên 98% γ -HCH, còn lại là α -HCH [20]. HCH kỹ thuật được sử dụng trong nông nghiệp là hỗn hợp của nhiều đồng phân gồm 60-70% α -HCH, 5-12% β -HCH, 10-15% γ -HCH và 3-4% ε -HCH [20]. Trong tự nhiên, β -HCH là đồng phân bền nhất: β -HCH (6 liên kết equatorial) > δ -HCH (5 liên kết e, 1 liên kết a), α -HCH (4 liên kết e, 2 liên kết a) > γ -HCH (3 liên kết e, 3 liên kết a).

Bảng 1.1. Các đồng phân phổ biến của nhóm DDT [13], [33]

STT	Công thức cấu tạo	Tên IUPAC	Tên khác	T _{1/2} (*) (ngày)
1	 p,p'-DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl)ethane	4, 4'- DDT	1000
2	 p,p'-DDE	1,1-dichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl)ethylene	4,4'- DDE	1000
3	 p,p'-DDD	1,1-dichloro-2,2-bis (p- chlorophenyl)ethane	4,4'- DDD	-
4	 o,p'-DDT	1,1,1-trichloro-2-(o- chlorophenyl)-2-(p- chlorophenyl)ethane	2,4'- DDT	-
5	 o,p'-DDE	1,1-dichloro-2-(o- chlorophenyl)-2-(p- chlorophenyl)ethylene	2,4'- DDE	-
6	 o,p'-DDD	1,1-dichloro-2,2-bis(p- chlorophenyl)ethane	2,4'- DDD	-

Bảng 1.2. Các đồng phân quan trọng của nhóm HCH [20], [33]

STT	Công thức cấu tạo	Tên IUPAC	Tên khác	T _{1/2} (*) (ngày)
1	 γ -HCH	1 α , 2 α , 3 β , 4 α , 5 α , 6 β -hexachlorocyclohexane	Lindan, γ -BHC	4000
2	 β -HCH	1 α , 2 β , 3 α , 4 β , 5 α , 6 β -hexachlorocyclohexane	β -BHC	-
3	 α -HCH	1 α , 2 α , 3 β , 4 β , 5 α , 6 β -hexachlorocyclohexane	α -BHC	-
4	 δ -HCH	1 α , 2 α , 3 α , 4 β , 5 α , 6 β -hexachlorocyclohexane	δ -BCH	-

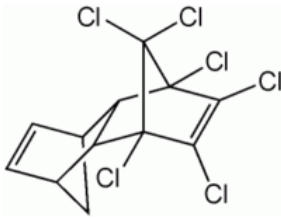
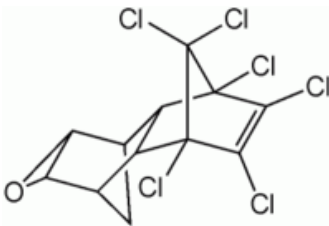
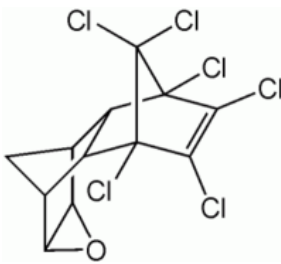
(*) T_{1/2} : chu kỳ bán hủy trong đất

1.1.2.3. Các HCBVTV nhóm aldrin, dieldrin và endrin (bảng 1.3)

Aldrin, dieldrin và endrin cũng là các hợp chất cơ clo khó phân huỷ được dùng làm thuốc trừ sâu. Dưới tác dụng của ánh sáng và vi khuẩn, aldrin rất dễ dàng biến đổi thành dieldrin [36], vì vậy mà trong môi trường tồn tại chủ yếu là dieldrin có tính độc cao hơn aldrin.

Endrin là một đồng phân của dieldrin. Endrin là chất rắn, màu trắng hầu hết có mùi thơm và được sử dụng làm thuốc diệt các loại sâu bọ, gặm nhấm và chim. Trong tự nhiên, tùy thuộc vào điều kiện môi trường mà endrin có thời gian tồn lưu khác nhau, endrin tồn tại trong đất khoảng 10 năm. [37]

Bảng 1.3. Công thức cấu tạo của aldrin, endrin và dieldrin [34], [35], [36]

STT	Công thức cấu tạo	Tên IUPAC	Tên khác
1		1,2,3,4,10',10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene	aldrin
2		1,2,3,4,10',10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro- <i>endo,exo</i> -1,4:5,8-dimethanonaphthalene	dieldrin
3		1,2,3,4,10',10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4- <i>endo,endo</i> -5,8-dimethanonaphthalene	endrin

1.1.3. Tác động hoá sinh của DDT, HCH, aldrin, dieldrin và endrin

1.1.3.1. Một số thông số đánh giá về mặt độc học

a. Liều lượng độc (dose): là một đơn vị của sự xuất hiện các tác nhân hoá học, vật lý hay sinh học. Liều lượng độc được biểu diễn qua g hay mg trên một đơn vị khối lượng cơ thể hoặc trên một đơn vị bề mặt cơ thể, trong không khí có thể được biểu diễn qua đơn vị ppm, mg, g trên m³ không khí, trong nước là ppm hay ppb [1], [31].

b. LD₅₀ (Median Lethal Dose): là liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm, đơn vị là mg/kg đối với động vật sống trên cạn [1], [31].

c. LC₅₀ (Median Lethal Concentration): nồng độ gây chết 50% động vật thí nghiệm, đơn vị là mg/l dung dịch hoá chất, thường dùng để đánh giá độc tính của chất độc dạng lỏng hoà tan trong nước hay nồng độ hơi hoặc bụi trong môi trường không khí ô nhiễm có thể gây chết 50% số động vật thí nghiệm [1], [31].

d. Trị số ngưỡng giới hạn (Threshold Limit Value-TLV): TLV là nồng độ của một hoá chất (tính theo ppm) không tạo ra ảnh hưởng xấu cho sinh vật trong một khoảng thời gian nào đó. TLV thường áp dụng để khảo sát đối tượng nông dân:

TLV là nồng độ hoá chất mà nông dân phải chịu đựng trong 8 giờ và trong 5 ngày liên tiếp [1], [31].

Tổ chức Y tế thế giới (WHO) đã dựa vào giá trị LD_{50} và LC_{50} để phân loại độc tính của các chất. Giá trị này càng nhỏ thì độc tính càng cao.

Bảng 1.4. Phân loại độc tính của chất độc theo WHO [31]

Cấp độc (qui ước quốc tế)	Cấp độc (qui ước quốc tế)	Cấp độc (qui ước quốc tế)	Cấp độc (qui ước quốc tế)	Cấp độc (qui ước quốc tế)
Đường xâm nhập	Đường xâm nhập	Đường xâm nhập	Đường xâm nhập	Đường xâm nhập
Tiêu hoá LD_{50} mg/kg.wb	Tiêu hoá LD_{50} mg/kg.wb	Tiêu hoá LD_{50} mg/kg.wb	Tiêu hoá LD_{50} mg/kg.wb	Tiêu hoá LD_{50} mg/kg.wb
Hô hấp LC_{50} (mg/l nước, không khí)	Hô hấp LC_{50} (mg/l nước, không khí)	Hô hấp LC_{50} (mg/l nước, không khí)	Hô hấp LC_{50} (mg/l nước, không khí)	Hô hấp LC_{50} (mg/l nước, không khí)
Qua da LD_{50} g/kg .wb	Qua da LD_{50} g/kg .wb	Qua da LD_{50} g/kg .wb	Qua da LD_{50} g/kg .wb	Qua da LD_{50} g/kg .wb
Tác hại đến mắt	Tác hại đến mắt	Tác hại đến mắt	Tác hại đến mắt	Tác hại đến mắt

Nếu ở cuối thí nghiệm không gây chết động vật thí nghiệm mà các nồng độ liều lượng thí nghiệm dẫn đến các tác động khác nhau đối với 50% động vật thí nghiệm thì gọi là liều lượng ảnh hưởng 50% ED_{50} (median effect dose) hay nồng độ ảnh hưởng 50% EC_{50} (median effect concentration) [1], [30].

Bảng 1.5. Một số giá trị gây độc qua đường tiêu hoá và da đối với DDT [23]

Đường tiếp xúc	Động vật	Liều lượng ($mg\ kg^{-1}$)
Tiêu hoá LD_{50}	Chuột	100 - 800
Tiêu hoá LD_{50}	Thỏ	500 - 750
Tiêu hoá LD_{50}	Cừu	Trên 1000
Qua da LD_{50}	Chuột	2500 - 3000
Qua da LD_{50}	Thỏ	3000

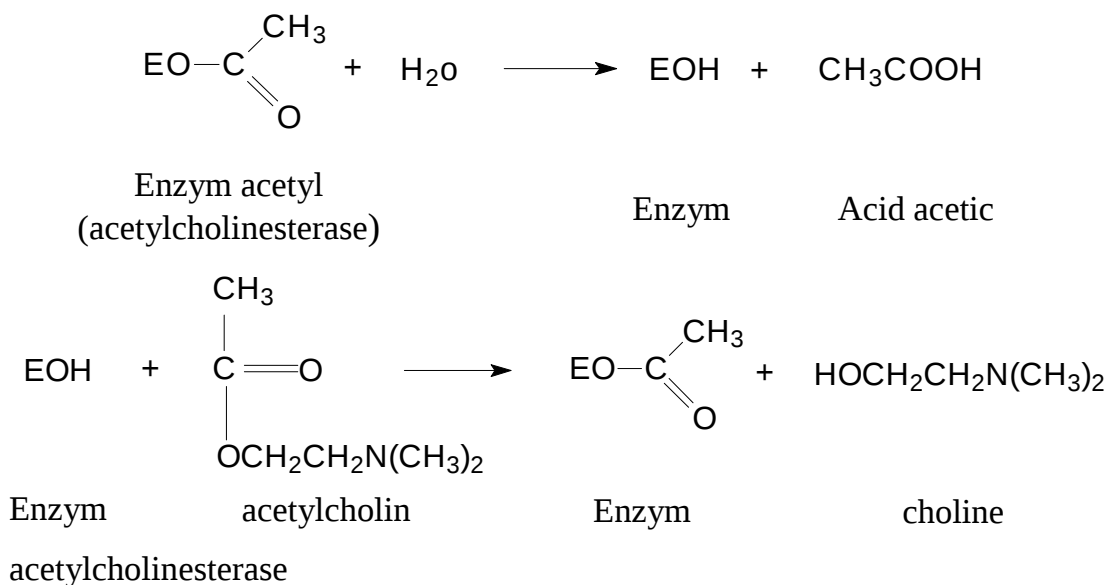
Bảng 1.6. Ngưỡng giới hạn tối đa cho phép của một số HCBVTV cơ clo trong nước và trong toàn bộ cơ thể cá [7]

Tên hợp chất	Nồng độ giới hạn trong nước ($\mu g/l$)	Nồng độ giới hạn trong toàn bộ cá ($\mu g/g$)	Đối tượng tiêu thụ
Tổng DDT	0,003	1,0	Chim
Lindan (γ)	0,01	0,1	Người
Aldrin/dieldrin	0,001	0,3	Người
Endrin	0,002	0,3	Người

1.1.3.2. Tác động hoá sinh của DDT, HCH, aldrin, dieldrin và endrin

Người ta cho rằng cơ chế tác động hoá sinh của DDT là do DDT tan trong các mô mỡ bao quanh các dây thần kinh và can thiệp vào sự vận chuyển của các ion vào trong hay ra ngoài của các dây thần kinh, điều này dẫn đến sự dịch chuyển của các rung động thần kinh, kết quả làm xuất hiện các cơn co giật dẫn tới tử vong [3].

DDT gây ức chế enzym acetylcholinesterase theo sơ đồ phản ứng:



Người hít thở không khí ô nhiễm γ -HCH có hiện tượng rối loạn máu, choáng váng, đau đầu và có sự thay đổi lượng hormone giới tính, nuốt phải một lượng lớn γ -HCH sẽ co giật và chết. Ở động vật, người ta nhận thấy tất cả các đồng phân của HCH đều có ảnh hưởng đến gan và thận. Tổ chức DHHS (The Department of Health and Human Service) đã xác nhận rằng tất cả các đồng phân của HCH đều có khả năng gây ung thư ở người, IARC (The International Agency for Research on Cancer) cũng xếp HCH vào nhóm chất có khả năng gây ung thư ở người [3].

Aldrin, dieldrin hoà tan một phần trong nước, do vậy chúng tồn tại chủ yếu trong đất, không khí và nước, còn endrin ít hoà tan trong nước, nên tồn tại ở trên mặt nước và lớp bùn dưới đáy sông, suối và hồ. Thực vật nhận aldrin, dieldrin và endrin từ đất, nước rồi theo các chuỗi thức ăn đi vào trong cơ thể sinh vật và người, chúng tích lũy chủ yếu ở mỡ và gan, ngoài ra endrin còn có trong máu và sữa mẹ. Sự có mặt của aldrin, dieldrin và endrin gây ra các triệu chứng: nhức đầu, buồn nôn, cáu gắt và gây tổn thương đến hệ thần kinh.

1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH, LÀM GIÀU VÀ LÀM SẠCH THƯỜNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH HCBVTV

1.2.1. Các phương pháp tách và làm giàu

1.2.1.1. *Chưng cất*

Chưng cất là phương pháp thường dùng để tách biệt và tinh chế các chất có nhiệt độ sôi khác nhau bằng cách đun sôi chất lỏng rồi ngưng tụ lại thành những chất lỏng tinh khiết. Có thể tiến hành chưng cất theo cất đơn, cất phân đoạn hoặc cất lôi cuốn theo hơi nước [6].

1.2.1.2. *Chiết*

Chiết là phương pháp dùng dung môi để tách các cấu tử từ hỗn hợp rắn hoặc lỏng. Cơ sở của phương pháp là định luật phân bố Nerst: ở một nhiệt độ nhất định, tỉ lệ nồng độ một chất hòa tan trong hai dung môi A và B không trộn lẫn ở trạng thái cân bằng được gọi là hằng số phân bố K [6].

$$K = \frac{a_A}{a_B}$$

a_A : hoạt độ chất tan trong dung môi A

a_B : hoạt độ chất tan trong dung môi B

a. *Chiết lỏng - lỏng*

Phương pháp được sử dụng khi cấu tử cần tách tồn tại trong pha lỏng. Trong phân tích HCBVTV cơ clo, phương pháp được sử dụng khi phân tích mẫu nước. Mẫu được chiết bằng phễu chiết và dung môi hữu cơ thường dùng là *n*-hexan [4].

b. *Chiết rắn - lỏng*

Phương pháp được sử dụng để tách các cấu tử trong hỗn hợp rắn bằng dung môi thích hợp. Thường thì chất rắn được chiết nhờ thiết bị chiết kiểu soxhlet, đây là phương pháp chiết có hiệu quả, quá trình chiết diễn ra liên tục và tiết kiệm dung môi. Thường áp dụng phương pháp này để làm giàu HCBVTV trong mẫu trầm tích và sinh vật [17], [25], [26].

1.2.2. Các phương pháp làm sạch

1.2.2.1. *Dùng cột florisil*

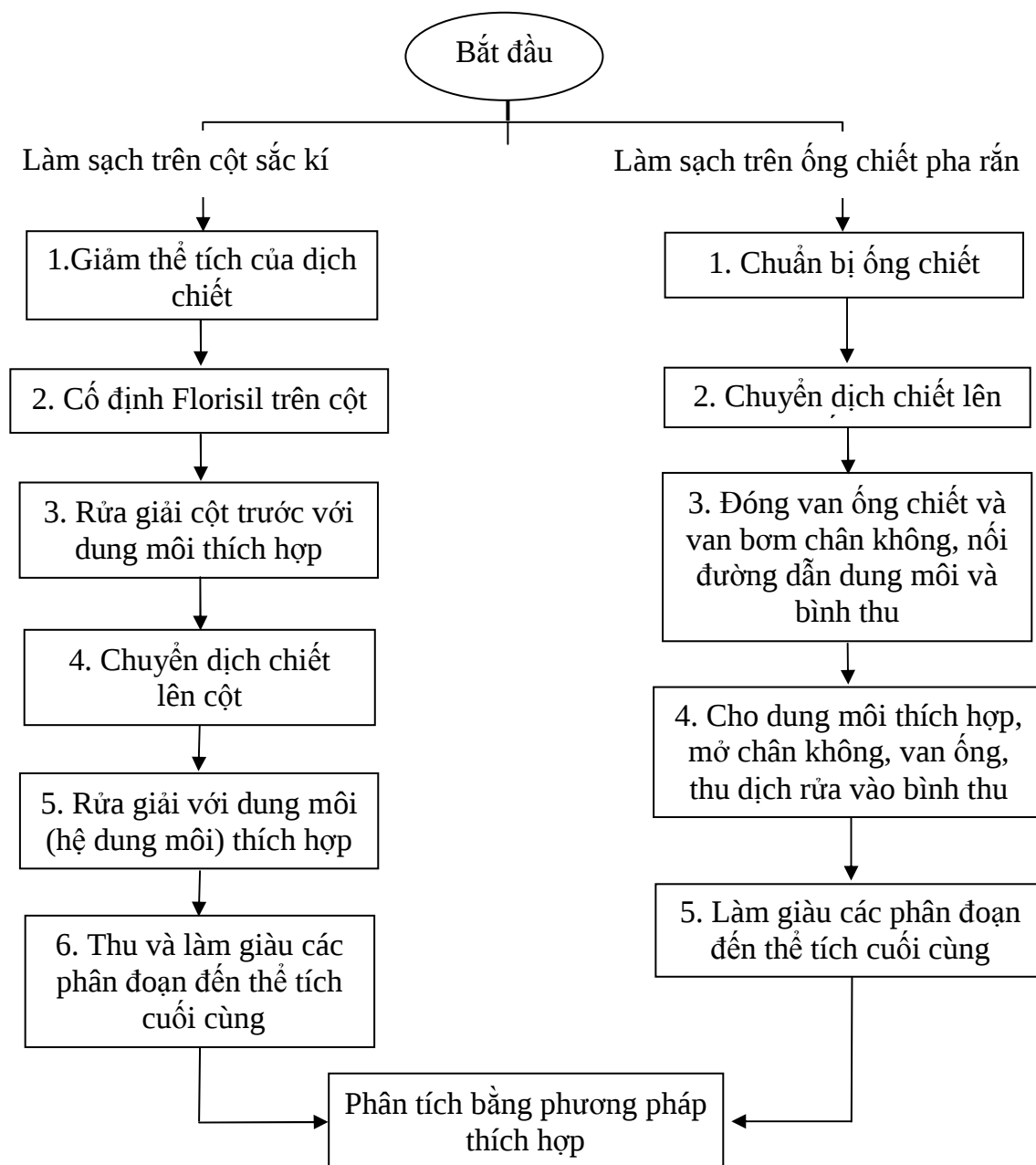
Đây là phương pháp hấp phụ trên pha rắn, sau đó chất cần phân tích được rửa giải bằng các dung môi có độ phân cực khác nhau. Có hai kỹ thuật làm sạch trên cột florisil được trình bày bằng sơ đồ ở hình 1.7.

1.2.2.2. *Xử lý acid*

Thường sử dụng acid H_2SO_4 đậm đặc. Mục đích của công đoạn này là loại bỏ những hợp chất có tính base, mỡ... nhờ khả năng oxy hóa mạnh của H_2SO_4 đậm đặc. Kỹ thuật này không phá hủy những hợp chất như dẫn xuất cơ clo của benzen,

naphtalen và các HCBVTV cơ clo. Phương pháp này đặc biệt thích hợp để làm sạch mẫu trước khi phân tích PCB [19].

Người ta còn sử dụng dung dịch KMnO_4 để tiếp tục làm sạch mẫu, nếu sau khi làm sạch bằng H_2SO_4 không loại bỏ được màu của dịch chiết [19].



Hình 1.1. Kỹ thuật làm sạch HCBVTV cơ clo trên cột florisol

Hiệu suất thu hồi một số HCBVTV cơ clo khi làm sạch trên cột florisol được trình bày ở bảng 1.7.

Thành phần dung môi rửa giải trong kỹ thuật làm sạch với florisol:

- Phân đoạn 1: 200 ml dietylete 6% trong *n*-hexan.

- Phân đoạn 2: 200 ml dietylete 15% trong *n*-hexan.
- Phân đoạn 3: 200 ml dietylete 50% trong *n*-hexan.

Bảng 1.7. Hiệu suất thu hồi một số HCBVTV cơ clo sau khi làm sạch trên cột Florisil [9], [27], [32]

Tên hợp chất	Hiệu suất thu hồi (%) trong mỗi phân đoạn		
	1	2	3
aldrin	100		
α -HCH	100		
β -HCH	97		
δ -HCH	98		
γ -HCH	100		
<i>p,p'</i> -DDT	100		
<i>p,p'</i> -DDE	100		
<i>p,p'</i> -DDD	98		
dieldrin	0	100	
endrin	0	68	26

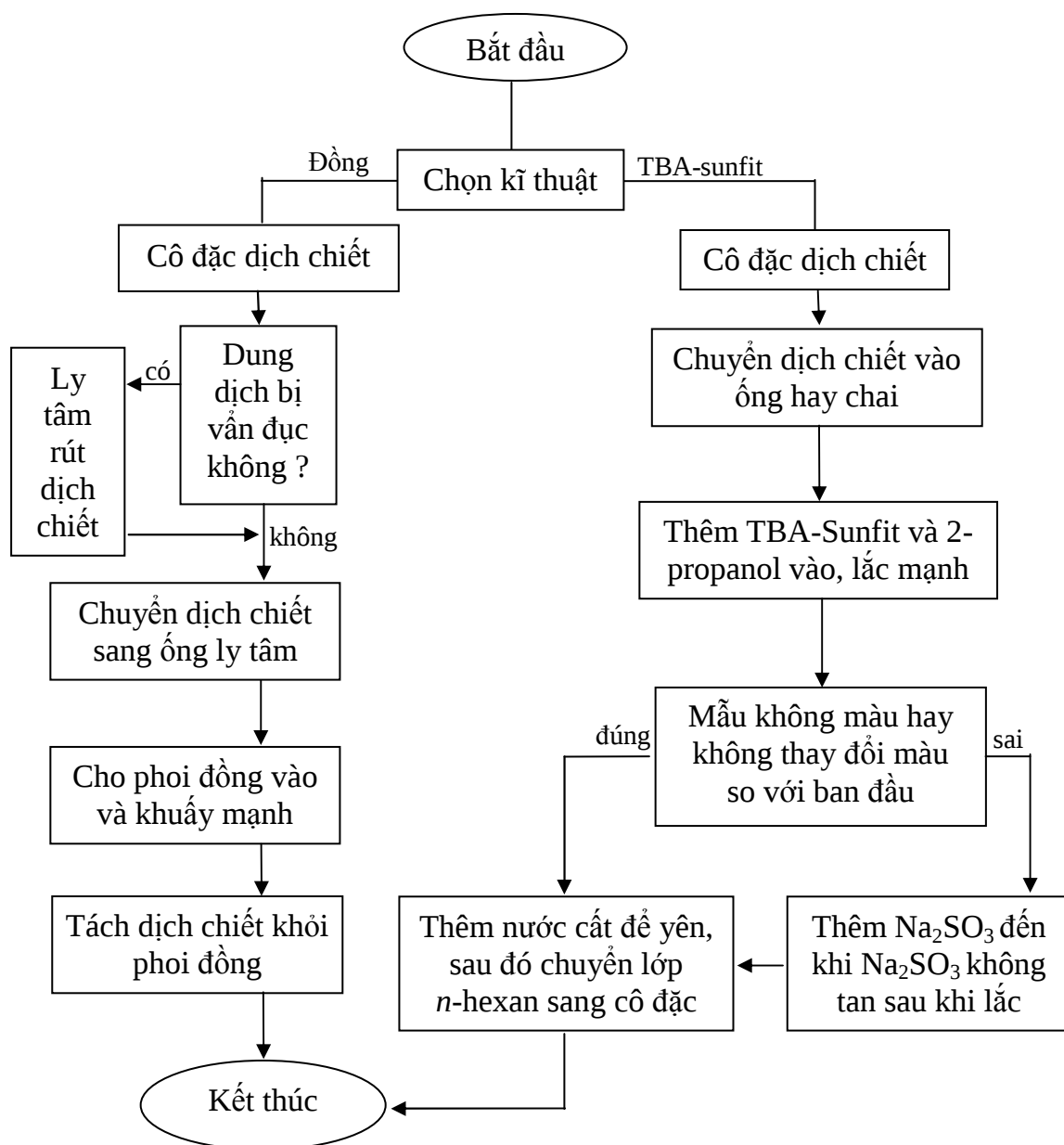
1.2.2.3. Các phương pháp loại sulfua

Sulfua có trong nhiều mẫu trầm tích, hòa tan tốt trong nhiều dung môi tương tự các HCBVTV cơ clo. Vì vậy sulfua đi theo HCBVTV qua các quá trình chiết và làm sạch; phần lớn sulfua sẽ bị rửa giải hoàn toàn ở phân đoạn 1 trong kỹ thuật làm sạch với Florisil [18].

Có hai kỹ thuật chủ yếu được dùng để loại hết sulfua còn lại là sử dụng phoi đồng và TetraButylAmoni sulfit (TBA-sulfit). Ngoài phoi đồng và TBA-sulfit, người ta còn dùng thủy ngân để loại sulfua. Sơ đồ quá trình xử lý sulfua nói chung được trình bày ở hình 1.8.

Bảng 1.8. Hiệu suất thu hồi một số HCBVTV cơ clo sau khi làm sạch sulfua bằng phoi đồng và thủy ngân [18]

Tên hợp chất	Hiệu suất thu hồi (%)	
	Đồng	Thủy ngân
aldrin	94,83	95,5
DDE	102,91	92,1
DDT	85,10	79,8
lindan	94,83	75,7
endrin	89,26	90,8



Hình 1.2. Sơ đồ quá trình xử lý bằng sulfua [18]

1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HCBVTV

1.3.1. Sắc kí lớp mỏng

1.3.1.1. Nguyên lý

Sắc kí lớp mỏng là kỹ thuật tách trong đó các cấu tử của hỗn hợp được tách ra khỏi nhau nhờ khả năng di chuyển khác nhau theo pha động trên một pha tĩnh cho trước, pha động di chuyển trên pha tĩnh nhờ lực mao quản [24]. Các cấu tử trên lớp mỏng được phát hiện nhờ thuốc thử hiện màu, phát huỳnh quang hoặc soi UV và dựa vào giá trị R_f để nhận biết các cấu tử [9].

1.3.1.2. Xác định DDT, HCH, aldrin, dieldrin và endrin bằng sắc ký lớp mỏng (SKLM) [9]

Có thể tách DDT, HCH, aldrin, dieldrin và endrin trên lớp mỏng với chất hấp phụ là nhôm oxit và pha động là *n*-hexan. Hiện sắc đồ bằng dung dịch AgNO_3 trong amoniac và aceton, sau đó chiếu tia tử ngoại. Trong môi trường kiềm, nguyên tử clo trong phân tử thuốc trừ sâu cơ clo tách ra tạo thành AgCl và sau đó AgCl bị phân hủy thành Ag dưới ánh sáng tử ngoại. Định lượng theo diện tích vết sắc ký.

Do sắc ký lớp mỏng ít nhạy (giới hạn phát hiện là 0,5 g) và dễ mắc sai số nên trong phân tích HCBVTV, người ta chỉ dùng để định tính, tách chất, làm giàu và bán định lượng [9].

Bảng 1.9. Bảng giá trị R_f trong sắc ký lớp mỏng của một số HCBVTV cơ clo [9]

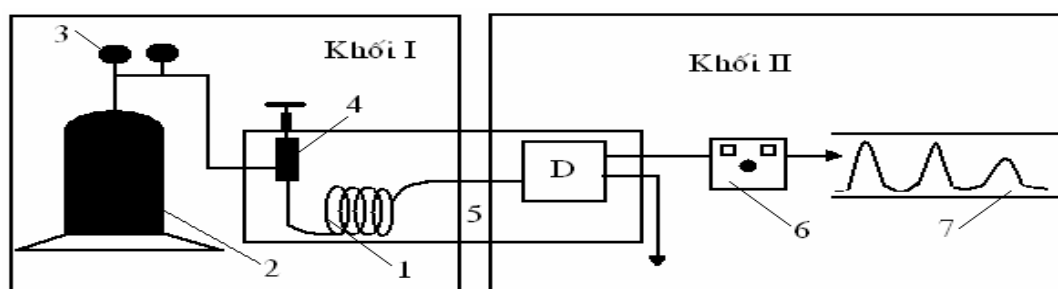
Tên hợp chất	DDT	HCH	aldrin	dieldrin	endrin
Giá trị R_f	0,65	0,42	-	-	-

1.3.2. Sắc ký khí

1.3.2.1. Nguyên lý

Đây là kỹ thuật tách chất từ hỗn hợp các cấu tử ở dạng hơi nhờ vào sự di chuyển khác nhau của chúng thông qua cột chứa pha tĩnh là chất lỏng hoặc rắn. Các chất cần tách di chuyển qua cột nhờ pha động ở dạng khí và chúng sẽ được phát hiện từ pha khí sau khi được rửa giải ra ở cuối cột. Bộ phận phát hiện tín hiệu sẽ sinh ra một tín hiệu điện, được khuếch đại và được ghi lại dưới dạng sắc đồ biểu diễn nồng độ các cấu tử cần tách theo thời gian [24].

3.2.2. Sơ đồ khối thiết bị sắc ký khí (hình 1.3)



Hình 1.3. Sơ đồ khối của máy sắc ký khí [9]

Khối I: khối này gồm các thiết bị dùng để tách các cấu tử trong hỗn hợp cần phân tích ra khỏi nhau, gồm hệ sắc ký và các bộ phận vận hành sắc ký.

Hệ sắc ký gồm:

- 1- Cột sắc ký
- 2- Bơm chứa pha động (khí mang)

Các bộ phận vận hành sắc kí:

- 3- Bộ phận điều chỉnh tốc độ pha động
- 4- Bộ phận bơm mẫu và buồng bơm mẫu
- 5- Bộ phận điều nhiệt

Khối II: bao gồm các thiết bị và bộ phận nhận biết cấu tử ra khỏi cột và nhận biết kết quả. Trong đó:

D: Detector (bộ phận nhận biết chất), là một máy phân tích hoàn chỉnh, cho biết từng chất hoặc nhóm chất ra khỏi cột với tín hiệu tỉ lệ với hàm lượng tương ứng.

- 6- Bộ phận phân tích sắc đồ
- 7- Bộ phận ghi sắc đồ

1.3.2.3. Nguyên tắc vận hành của sắc kí khí

Bộ phận quan trọng nhất của máy phân tích sắc kí là hệ thống cột tách và detector. Nhờ có khí mang chứa trong bom mà mẫu từ buồng bay hơi được dẫn vào cột tách nằm trong buồng điều nhiệt. Quá trình sắc kí diễn ra tại đây, sau khi các cấu tử rời bỏ cột tại các thời điểm khác nhau, các cấu tử lần lượt đi vào detector, tại đó chúng chuyển thành tín hiệu điện, các tín hiệu điện được khuếch đại tại bộ phận khuếch đại rồi chuyển sang bộ phận ghi hoặc chuyển sang phân tích kế có máy tính, tín hiệu được xử lý ở đó và chuyển sang bộ phận ghi kết quả. Trên sắc đồ nhận được từ bộ phận ghi, ta có các tín hiệu ứng với các cấu tử cần tách ra gọi là peak [9].

Thời gian lưu là đại lượng đặc trưng cho các cấu tử cần tách, được dùng để định tính, còn diện tích peak là thước đo định lượng cho từng cấu tử trong hỗn hợp nghiên cứu. Trong sắc kí khí, người ta cần dạng peak không bị biến dạng nhiều nhằm xác định chính xác đỉnh peak, đối với phân tích định lượng, yêu cầu đặt ra cao hơn: độ lặp lại, độ so sánh tốt, độ chính xác cao [9].

1.3.2.4. Các loại detector dùng trong sắc ký khí

Detector là thiết bị có nhiệm vụ chuyển hoá nồng độ, lượng chất thành tín hiệu điện. Mặc dù có nhiều loại detector sắc kí khí được nghiên cứu, nhưng chỉ có bốn kiểu được sử dụng rộng rãi, trình bày ở bảng 1.9 [24].

Hai loại detector thường được sử dụng trong phân tích HCBVTV cơ clo là ECD và MS.

a. Nguyên tắc hoạt động của detector cộng kết điện tử (ECD- Electron Capture Detector) [9]

ECD hoạt động dựa trên đặc tính các chất có khả năng cộng kết điện tử trong pha khí. ECD là một dạng của detector ion hoá, các ion được tạo ra bởi một nguồn phóng xạ như ^3H hoặc ^{63}Ni , chúng phá ra các hạt β , các hạt này ion hoá các chất (chẳng hạn như khí mang $\text{N}_2 + \beta \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}$) và tạo ra một dòng điện nền. Khi các

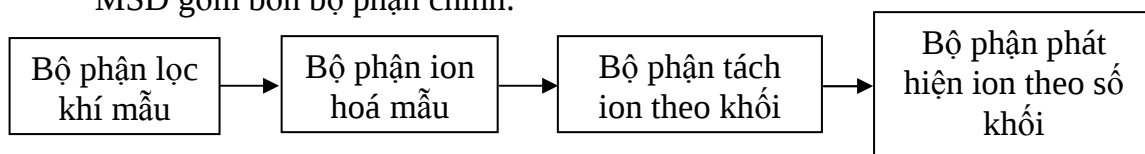
chất có khả năng bắt điện tử đi qua, chúng sẽ bắt giữ điện tử làm giảm đường nền và gây ra các tín hiệu tương ứng. ECD rất chọn lọc với các nguyên tố có độ âm điện cao như halogen, sulfur và những chất có cấu trúc chưa no [24].

Độ nhạy của detector phụ thuộc vào: độ lớn của dòng điện nền, mức năng lượng của các electron của nguồn phát xạ, độ âm điện của các nguyên tố gắn lên chất cần phân tích, điện thế đặt vào hai cực của detector, bản chất khí mang [9].

b. Nguyên tắc hoạt động của detector MS (MSD- Mass Spectroscopy Detector) [9]

Các chất ra khỏi cột được chuyển hoàn toàn thành dạng khí và được tách khỏi khí mang, sau đó dùng các nguồn ion hoá cực mạnh để phá vỡ các phân tử thành các mảnh ion, các mảnh ion này được tách ra khỏi nhau theo một trật tự nhất định về khối lượng và cuối cùng nhận biết các ion ra khỏi bộ phận phân tách theo số khối (tỷ lệ giữa khối lượng và điện tích ion).

MSD gồm bốn bộ phận chính:



Độ nhạy phụ thuộc vào hiệu suất phân mảnh của bộ phận ion hoá mẫu, điện trường của tứ cực.

1.4. HIỆN TRẠNG VỀ ĐÀM PHÁ TAM GIANG - CẦU HAI VÀ CÁC NGHIÊN CỨU VỀ HCBVTV CƠ CLO TẠI VÙNG NÀY TRƯỚC ĐÂY

1.4.1. Giới thiệu về hệ đầm phá Tam Giang - Cầu Hai [5]

1.4.1.1. Vị trí địa lý

Nằm trong tọa độ vào khoảng $16^{\circ}14' - 16^{\circ}42'$ vĩ Bắc và $107^{\circ}22' - 107^{\circ}57'$ kinh Đông, hệ đầm phá Tam Giang - Cầu Hai là hệ đầm phá nước lợ ven bờ lớn nhất Đông Nam Á, có diện tích $246,5 \text{ km}^2$, kéo dài 70 km dọc theo bờ biển tỉnh Thừa Thiên Huế theo hướng Tây Bắc - Đông Nam, chiều rộng thay đổi từ 0,3 km đến 10 km; ngăn cách với biển Đông bằng dải cát có chiều rộng từ 1 km đến 4 km.

Hệ đầm phá thông với biển qua các cửa Thuận An ở phía Bắc, cửa Tư Hiền ở phía Nam và nhận nước từ 5 con sông chính: sông Ô Lâu, sông Bồ, sông Hương, sông Truồi và sông Đại Giang.

Do nằm giữa bờ phía Tây vịnh Bắc bộ và khu ven biển miền Trung, giữa biển và lục địa mà hệ động thực vật ở đầm phá Tam Giang - Cầu Hai có nguồn gốc phức tạp. Vì vậy tài nguyên thủy sinh đa dạng, phong phú cả về sinh cảnh và nguồn gen.

Có 6 kiểu sinh cảnh cơ bản:

- Cửa sông;
- Đầm phá;

- Bãi triều;
- Đầm lầy cỏ;
- Rừng ngập mặn;
- Cỏ biển.

Có 661 loài động và thực vật, phân bố thành 8 nhóm:

- Nhóm thực vật phù du: 171 loài
- Nhóm động vật phù du: 37 loài
- Nhóm thực vật nhỏ đáy: 54 loài
- Nhóm rong: 43 loài
- Nhóm cỏ nước : 15 loài
- Nhóm thực vật cạn: 31 loài
- Nhóm động vật đáy: 37 loài
- Nhóm cá: 223 loài

1.4.1.2. Giá trị, chức năng và vai trò của đầm phá Tam Giang - Cầu Hai

– Nhiều loại sinh vật vùng đầm phá có giá trị kinh tế cao, phân thành 4 nhóm cơ bản là cỏ thủy sinh, tôm, cua, thân mềm và cá. Có 12 loài tôm, 18 loài cua và 23 loài cá có giá trị kinh tế cao.

– Có chức năng cực kỳ quan trọng về môi trường liên quan đến đời sống của người dân trong tỉnh:

+ Điều hoà khí hậu cho vùng đồng bằng cát có khí hậu khắc nghiệt, điều hòa lũ lụt và làm giảm khả năng ngập lụt cho vùng đồng bằng.

+ Duy trì nước ngầm vùng đồng bằng ven bờ, duy trì nguồn nước sinh hoạt cho nhân dân.

– Chức năng sinh thái

+ Vùng đầm phá là nơi tích lũy và lưu giữ chất dinh dưỡng từ lục địa qua các con sông đổ vào đầm phá.

+ Chế độ mặn thay đổi theo mùa, sự phong phú của sông, đầm lầy cỏ, thảm cỏ biển vùng đáy bùn ... tạo tính đa dạng sinh học cao.

+ Là vùng đệm giữa biển và lục địa, ngăn xâm nhập mặn sâu vào lục địa, có vai trò rất quan trọng trong việc cân bằng sinh thái ven bờ.

1.4.2. Những vấn đề cấp bách về môi trường

– Độ mặn đầm phá trong khoảng 0,1-33‰, độ pH 6,8-8,0; thay đổi mạnh theo không gian và thời gian. Ô nhiễm dầu là hiện tượng phổ biến trong vùng đất ngập nước đầm phá với hàm lượng cao 0,13-0,50 mg/l, đó là kết quả hoạt động của quá nhiều phương tiện cơ giới, tàu thuyền nhỏ lạc hậu và các dịch vụ mua bán xăng dầu thiếu kiểm soát, sự khai thác quá mức của con người: khai thác thủy sản, sản xuất

nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản, việc sử dụng nò sáo, tàu thuyền đánh bắt vận chuyển.... Chỉ số Coliform khá cao: 930-4600 MNP/1000 do sự ô nhiễm từ cộng đồng cư dân sinh hoạt quanh vùng.

– Việc xây dựng các đập để ngăn mặn giữ ngọt cũng làm ảnh hưởng lớn đến việc thay đổi môi trường sinh thái của hệ Tam Giang - Cầu Hai, đặc biệt là các vùng cửa sông. Bên cạnh đó, do ảnh hưởng của thiên tai như lũ lụt, nhiễm mặn, sự biến động của cửa sông đã và đang diễn ra ngày càng phức tạp làm cho các hoạt động sản xuất và nuôi trồng thủy sản ở đây vốn đã bấp bênh ngày càng bấp bênh hơn. Đây là vùng thường ngập lũ, ngọt hóa về mùa mưa bão, hạn hán và nhiễm mặn vào mùa khô. Ngoài ra, còn có hiện tượng chuyển cửa, lấp cửa những nơi thông từ đầm phá ra biển, điều này cũng làm ảnh hưởng lớn đến việc biến đổi môi trường sinh thái của hệ đầm phá.

1.4.3. Các nghiên cứu về HCBVTV cơ clo tại vùng này trước đây

Trong khi khắp nơi trên thế giới đã có hàng ngàn công trình nghiên cứu về HCBVTV cơ clo (Handbook...), thì các công trình này ở Việt Nam không nhiều, chủ yếu lấy mẫu ra nước ngoài để nghiên cứu [39], [40], [44]... Các nghiên cứu về Thừa Thiên Huế lại càng ít hơn. Nguyên nhân chủ yếu là việc lấy mẫu (đặc biệt là trầm tích đáy đầm phá), xử lý và bảo quản mẫu, điều kiện phân tích các HCBVTV cơ clo đòi hỏi các điều kiện quá khắt khe, hiện đại và phức tạp.

Bảng 1.10. Các kết quả nghiên cứu trước đây về sự tồn lưu HCBVTV cơ clo tại Thừa Thiên Huế (nước: ng/l, trầm tích: ng/g mẫu khô, sinh vật: ng/g mẫu ướt)

Vùng	Năm	Đối tượng	Σ HCH	Σ DDT	Tài liệu
Bình Trị Thiên	1992	Đất nông nghiệp	182,00	2,56	Thao V.D. và cs., 1993
Ngoại thành Huế	1992	Nước mặt	1,9	1,1	Thao V.D. và cs., 1993
Lăng Cô	1997	Vệ sinh xanh	2,4	310,0	Monirith L. và cs., 2003 []
Tam Giang - Cầu Hai	1997-2000	Nước	vết	10-90	N.X.Khoa, 2005 [5]
		Trầm tích	0,32-2,85	9,77-41,58	
		Sinh vật (Vệ sinh xanh, Cá Dày, Cá Dìa)		111,58-1069,93	
	2004	Nước		2,0-5,8	Viet và cs., 2000

Trong mười năm trở lại đây, lác đác đã có một vài công trình nghiên cứu về dư lượng HCBVTV cơ clo trong môi trường: đất nông nghiệp, đất trồng rau, đất đồi núi... tại Thừa Thiên Huế (V.Đ.Thảo và cs., 1993 [44]) (bảng 1.10). Các công trình khác chỉ khảo sát một vài vị trí đơn lẻ trong tổng thể chung của cả nước. Bảng 1.10 cũng cho thấy chỉ mới có công trình của tác giả N. X. Khoa [5] nghiên cứu tại vùng đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (1998 - 2000), nhưng chủ yếu là số liệu tổng DDT và một phần tổng HCH. Cho đến nay, chưa có công trình nào đề cập đến HCBVTV cơ clo tại các vùng cửa sông. Các báo cáo tại Hội thảo quốc gia về bảo tồn và phát triển bền vững đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, Thừa Thiên Huế (12/2005), hầu như không có mảng số liệu về tình hình ô nhiễm HCBVTV tại vùng này, trong khi đây chính là một phần không thể thiếu khi quy hoạch phát triển bền vững các hệ sinh thái.

Chương 2

MỤC TIÊU, ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

- Góp phần xây dựng hệ thống dữ liệu về sự phân bố của lượng tồn dư các HCBVTV cơ clo khó phân hủy trong môi trường tỉnh Thừa Thiên Huế.
- Đánh giá tác hại của sự tồn dư này đến chất lượng môi trường và sức khỏe cộng đồng.

2.2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

Nước, trầm tích (bùn đáy), sinh vật hai mảnh vỏ có tập quán ăn tầng đáy (trìa, hến), các loài cá có giá trị kinh tế cao (cá dìa, cá dầy) tại đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, được chia thành 3 vùng lớn: vùng Ô Lâu - Tam Giang, vùng sông Hương - Tam Giang và vùng sông Truồi- Cầu Hai.

2.3. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.3.1. Xác định tọa độ các điểm lấy mẫu nước, trầm tích và chọn lựa sinh vật chỉ thị đại diện cho các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, Thừa Thiên Huế. Lấy mẫu theo đúng quy cách và tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (US-EPA) [5]. Xác định các thông số chất lượng nước tại điểm lấy mẫu: pH, độ mặn, độ đục, độ trong, chất rắn lơ lửng, độ dẫn điện.

2.3.2. Xử lý, bảo quản mẫu nước, trầm tích và sinh vật và xác định hàm lượng các HCBVTV cơ clo đã được sử dụng tại địa phương: DDT và các dẫn xuất, HCH và các đồng phân, nhóm xiclodien (aldrin, dieldrin, endrin) theo tiêu chuẩn của US-EPA cho phân tích lượng vết (ppb). Phân tích các chỉ tiêu: hàm lượng carbon hữu cơ trong trầm tích, hàm lượng lipid trong sinh vật.

2.3.3. Cập nhật số liệu, đánh giá mức độ tồn dư và thực trạng ô nhiễm các HCBVTV cơ clo trong các đối tượng khảo sát tại vùng đầm phá sau 13 năm (1994-2007) có lệnh cấm sử dụng DDT, HCH. So sánh với một số nước lân cận, so với các vùng cửa sông khác trong nước, so với các nghiên cứu trước đây.

2.3.4. Đánh giá sự phân bố của các HCBVTV cơ clo theo địa điểm, thời gian để làm rõ vai trò phát thải của các vị trí cửa sông đối với đầm phá cũng như đánh giá mức độ tích lũy sinh học HCBVTV trong các mẫu sinh vật.

2.3.5. Đánh giá mức độ phân hủy của HCBVTV cơ clo tồn dư trong môi trường để làm rõ tình hình phát thải HCBVTV trong thời gian gần đây.

2.3.6. Đánh giá khả năng ảnh hưởng về mặt sinh học và sức khỏe cộng đồng do sự tồn dư và tích lũy HCBVTV căn cứ trên các tiêu chuẩn của các cơ quan bảo vệ môi trường.

2.3.7. Nhận xét về mối tương quan giữa hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích với hàm lượng carbon hữu cơ, mất khi nung, hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu sinh vật với hàm lượng lipid.

2.4. HÓA CHẤT, DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ

2.4.1. Hoá chất

- Na₂SO₄ khan: nung ở 400 °C và bảo quản trong bình hút ẩm ngay trước khi sử dụng.

- Florisil (Merck) chuyên dùng cho phân tích các hợp chất cơ clo.

- *n*-hexan (Trung Quốc): cất phân đoạn với cột dài 1,2 m, thu ở 68 °C. Kết quả phân tích sắc ký khí của dung môi *n*-hexan sau khi đã chưng cất (mẫu trắng) cho đường nền ổn định.

- Chất chuẩn: *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Aldrin, Dieldrin, Endrin.

- Các hóa chất khác: H₂SO₄ đậm đặc, HNO₃ đậm đặc, H₃PO₄ đậm đặc, phoi đồng,...

2.4.2. Dụng cụ, thiết bị

- Bộ chiết soxhlet: 125 ml và 250 ml.

- Bộ cất phân đoạn 500 ml.

- Bộ cất chân không giảm áp.

- Các dụng cụ thủy tinh cần thiết: buret, ống đong, ống mao quản, bình định mức các cỡ...

- Máy xay, tủ sấy, lò nung...

- Cân kỹ thuật điện tử hiện số Satorius (độ chính xác 0,1 g), cân phân tích điện tử hiện số Satorius (độ chính xác 0,0001 g).

- Thiết bị sắc ký GC-MS QP-2010 (Trung tâm nghiên cứu Công nghệ, Môi trường và phát triển bền vững, Đại học Quốc gia Hà Nội). Máy sắc ký GC-ECD-Hewlett - Packard 6890, Trung tâm Phân tích, đại học Khoa học Huế.

2.4.3. Chuẩn bị dụng cụ

Các dụng cụ thủy tinh được rửa sạch bằng xà phòng, sau đó rửa lại bằng nước nóng, tráng nước cất hai lần, sấy khô và tráng kỹ bằng dung môi chiết (*n*-hexan). Các dụng cụ định mức không được sấy mà chỉ tráng kỹ bằng dung môi.

Lưu ý các hợp chất hữu cơ bền nhiệt như nhóm PCB có thể không bị loại khỏi dụng cụ ở nhiệt độ này, vì vậy trước khi sử dụng cần tráng kỹ bằng dung môi.

2.5. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.5.1. Xác định khoảng thời gian lấy mẫu trong năm

Mẫu được lấy vào mùa khô (từ ngày 15/04 đến ngày 15/05) trong 3 năm liên tiếp 2005, 2006 và 2007.

2.5.2. Xác định vị trí lấy mẫu

– Xác định vị trí lấy mẫu tại các cửa sông (vùng bắt đầu đổ ra đầm phá), vị trí các mẫu phân bố theo chiều dọc từ phá Tam Giang - đầm Thủy Tú xuống đầm Cầu Hai. Các vị trí lấy mẫu được trình bày trên bản đồ tổng thể ở hình 2, chương 3 (hình 3.2).

– Tại mỗi vị trí, lấy mẫu theo quy cách chung để đặc trưng cho toàn vùng. Các loại mẫu: mẫu nước, mẫu trầm tích và mẫu sinh vật chỉ thị.

– Xác định các thông số đặc trưng tại chỗ của mẫu: nhiệt độ, pH, độ đục, độ muối, độ dẫn điện... bằng thiết bị cầm tay TOA-WQC 22A.

2.5.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

Tất cả các mẫu đều được lấy vào lúc thủy triều lên và ở cuối dòng chảy.

Mẫu được thu thập, bảo quản và xử lý theo phương pháp EPA của Mỹ đối với phân tích các hợp chất cơ clo bằng GC-MS (USA-EPA-Method 508, 3540C, 3620B, 3660, 3665A, 1996). Đây cũng là quy trình đã được nghiên cứu và áp dụng cho một số đối tượng phân tích tại miền Trung Việt Nam trước đây [4] (1998 - 2000).

2.5.3.1. Mẫu nước

Tại mỗi vị trí đã xác định trên bản đồ, mẫu nước được thu thập là tổ hợp mẫu tại nhiều điểm lân cận để đặc trưng cho vị trí đó.

Tại mỗi điểm, mẫu nước lại là tổ hợp (với thể tích bằng nhau) từ hai lớp nước với độ sâu khác nhau: lớp thứ nhất cách mặt nước 30 - 50 cm, lớp thứ hai cách lớp thứ nhất 50 cm theo hướng xuống dưới đáy sông.

Mẫu được thu thập vào chai nâu có nút lie với thể tích cuối cùng của mẫu tổ hợp là 2 lít và được bảo quản ở 4 °C không quá 7 ngày [16].

2.5.3.2. Mẫu trầm tích

Tại mỗi vị trí đã xác định trên bản đồ, mẫu trầm tích cũng được thu thập là tổ hợp mẫu tại nhiều điểm lân cận để đặc trưng cho vị trí đó. Tại mỗi điểm, mẫu trầm tích được lấy lại là tổ hợp của 3 điểm tương ứng với 3 đỉnh của một tam giác đều, khoảng cách giữa các đỉnh là 2 m. Ví dụ: mẫu số 1- OL (vùng đang được đề nghị

thực hiện dự án bảo tồn chim) là tổ hợp của 6 điểm lân cận trong vùng, tại mỗi điểm lại lấy tổ hợp của 3 đỉnh hình tam giác đều cạnh 2 m. Mẫu 2-OLTG là tổ hợp của 3 điểm lân cận trong vùng, tại mỗi điểm lại lấy tổ hợp của 3 đỉnh hình tam giác đều cạnh 2 m.

Sau khi gạt bỏ lớp bùn nhão bề mặt (dày khoảng 2 cm), phần trầm tích được lấy cách bề mặt từ 0 - 5 cm, tỉ lệ trộn mẫu tại 3 đỉnh của tam giác đều là 1:1:1 theo khối lượng. Mẫu được bảo quản trong giấy nhôm ngay sau khi lấy. Khối lượng cuối cùng của mẫu tổ hợp là 1 kg, bảo quản ở -15°C không quá 30 ngày.

2.5.3.3. Mẫu sinh vật

Mẫu sinh vật được chọn trên toàn vùng là loài sinh vật hai mảnh vỏ, có tập quán ăn ở tầng đáy (hên, trìa) và các loài cá có giá trị kinh tế cao. Sinh vật được thu bắt trực tiếp tại các vị trí khảo sát, mỗi vị trí lấy hai mẫu sinh vật cùng loài với kích cỡ khác nhau. Khối lượng mỗi mẫu 1kg, mẫu ngay sau khi vớt lên khỏi mặt nước được gói trong giấy nhôm, đem về phòng thí nghiệm và bảo quản ở (-20°C) không quá 30 ngày cho đến khi xử lý mẫu. Việc định danh và xác định đặc điểm của các mẫu sinh vật được tiến hành nhờ sự giúp đỡ của TS. Võ Văn Phú, Trưởng Bộ môn Tài nguyên - Môi trường, TS. Lê Trọng Sơn, Trưởng Bộ môn Động vật-Sinh thái và các tài liệu lưu trữ tại Bộ môn Thực vật, Khoa Sinh học, Đại học Khoa Học Huế.

2.5.4. Phương pháp xử lý mẫu

Qua tham khảo và đối chiếu các tài liệu, chúng tôi chọn quy trình phân tích theo sơ đồ trên hình 2.1- 2.3. Quy trình này thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững, Đại học Quốc gia Hà Nội. Một số mẫu được đối chứng trên máy sắc ký GC-ECD-690- Hewlett- Packard, Trung tâm Phân tích, Đại học Khoa học Huế.

Trước khi phân tích, mẫu được xử lý theo quy trình của US-EPA [50], [51] đối với phân tích hàm lượng vết (ppb) của HCBVTVCơ clo.

2.5.4.1. Xử lý sơ bộ

a. Mẫu nước

Đưa trực tiếp vào quá trình chiết không qua xử lý sơ bộ.

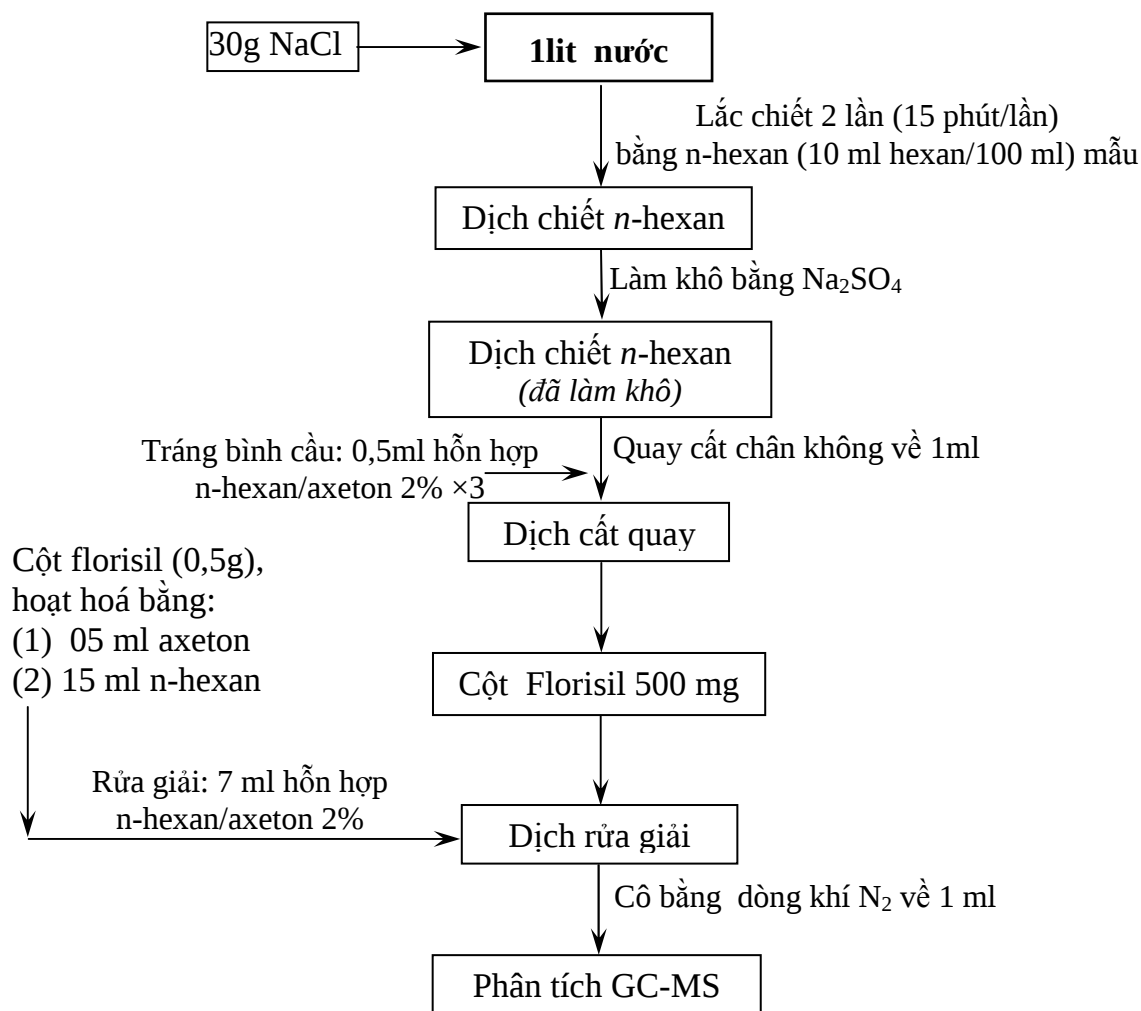
b. Mẫu trầm tích

Mẫu trầm tích sau khi lấy về được phơi khô tự nhiên ở nơi sạch và kín gió tại nhiệt độ phòng từ 3 đến 4 ngày, tránh ánh sáng, bụi và gió. Đem xay mịn và trộn đều, rây bằng rây có kích thước lỗ 1 mm. Mẫu sau khi rây mịn được bảo quản trong giấy nhôm và cho vào tủ lạnh -20°C . Trộn mẫu với Na_2SO_4 với tỉ lệ 1:1 theo khối lượng.

c. Mẫu sinh vật

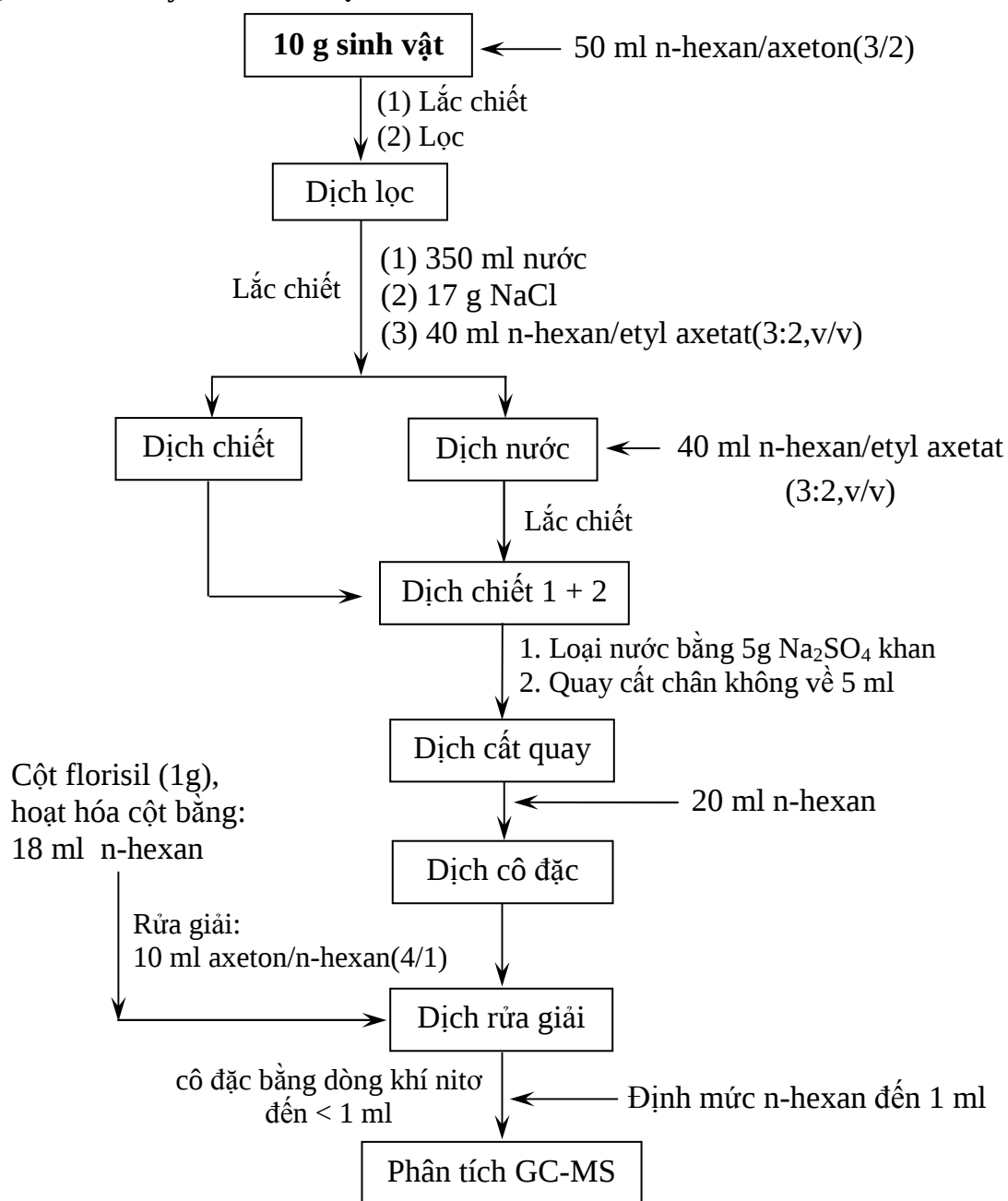
Toàn bộ mẫu được bỏ vỏ, tách lấy phần thịt, làm khô bằng giấy lọc, sau đó xay mịn. Tiếp tục làm khô bằng cách trộn với Na_2SO_4 theo tỉ lệ 1:5 về khối lượng, bọc giấy nhôm và bảo quản lạnh sâu trước khi tiến hành chiết soxhlet.

Quy trình xử lý mẫu nước:



Hình 2.1. Quy trình xử lý mẫu nước.

Qui trình xử lý mẫu sinh vật:



Hình 2.3. Qui trình xử lý mẫu sinh vật.

2.5.4.2. Chiết và làm giàu mẫu

a. Mẫu nước

Thể tích nước đem chiết là 2 lít, chiết lỏng- lỏng bằng phễu chiết, dung môi chiết: *n*-hexan. Mẫu được chiết 3 lần, mỗi lần chiết với tỷ lệ thể tích nước: *n*-hexan là 10:1 (v/v) [15], [16].

b. Mẫu trầm tích

Hỗn hợp gồm 10 g mẫu được chiết siêu âm bằng 30 ml axeton. Thời gian chiết: 10 phút. Dịch lọc thu được thêm 300 ml nước, 15g NaCl và 40 ml *n*-hexan/etyl axetat (3:2, v/v) chiết tiếp bằng phễu chiết. [16], [17].

c. Mẫu sinh vật

Hỗn hợp gồm 10 g mẫu được chiết bằng thiết bị lắc dọc với dung môi *n*-hexan/axeton(3/2). Thời gian chiết: 10 phút. Dịch lọc thu được thêm 350 ml nước, 17g NaCl và 40 ml *n*-hexan/etyl axetat (3:2,v/v) chiết tương tự như mẫu trầm tích.

Tất cả dịch chiết thu được làm khô bằng Na_2SO_4 , sau đó tiến hành cô đặc dịch chiết bằng cô quay chân không ở nhiệt độ 30 - 40 °C đến thể tích cuối cùng từ 2-5 ml. Bảo quản lạnh sâu (-20 °C), sau đó đem tiến hành làm sạch.

2.5.4.3. Làm sạch mẫu

Dịch chiết được làm sạch trên cột florisil, sau đó rửa giải bằng dung môi *n*-hexan. Dịch rửa giải được cô đuổi dung môi và định mức đến thể tích 2 - 5 ml. Xử lý với H_2SO_4 đậm đặc, sau đó xử lý bằng phoi đồng (đã hoạt hoá bằng acid nitric 2 M) trước khi bơm vào cột.

a. Làm sạch với florisil

Florisil được hoạt hoá ở 670 °C trong thời gian 8 giờ và sấy tiếp 2 giờ ở 130 °C. Sau đó bảo quản trong chai nút mài, đặt trong bình hút ẩm trước khi nhồi cột.

Sử dụng cột sắc kí nhồi florisil (hình 2.2). Chuẩn bị cột: cho 8-10 g florisil vào cốc có chứa 20ml *n*-hexan và khuấy đều, sau đó chuyển florisil dạng vữa lên cột, thỉnh thoảng gõ nhẹ vào thành cột để làm chặt cột. Chiều cao lớp florisil khoảng 10 - 12 cm. Thêm Na_2SO_4 khan vào phía trên lớp florisil (3 - 4 cm) để loại nước. Trong quá trình nhồi cột *n*-hexan luôn ngập florisil và Na_2SO_4 .

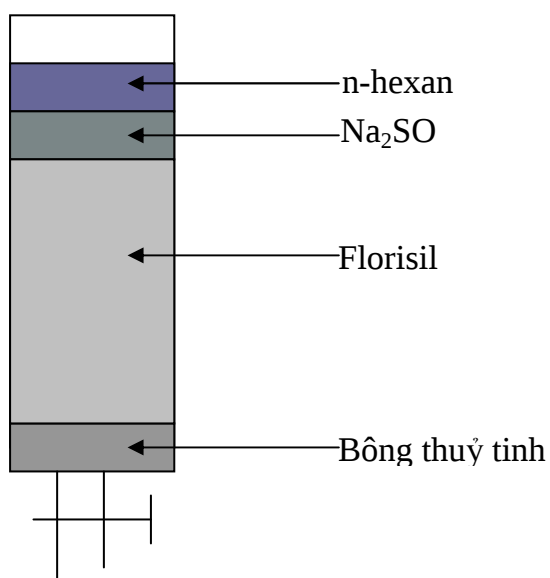
Các bước tiến hành theo sơ đồ 2.3. Sau khi nhồi cột xong:

- Chuyển toàn bộ dịch chiết lên cột.
- Rửa giải cột với 100 ml *n*-hexan, tốc độ rửa giải 4-5 ml/phút.
- Toàn bộ dịch rửa được cất quay chân không ở 35 - 40 °C, đến thể tích 2 - 5 ml.

b. Làm sạch bằng acid

Thêm từ từ 2 ml H_2SO_4 đậm đặc vào mẫu, lắc mạnh khoảng 5 phút, để lắng, lớp acid lắng xuống dưới, dùng ống mao quản rút phần acid ra ngoài và tiến hành rửa nước.

Rửa nước: mục đích của quá trình này là loại bỏ phần acid còn lại trong mẫu, ngăn ngừa khả năng gây ăn mòn thiết bị của acid khi chạy sắc kí. Thêm 5 ml nước cất vào mẫu, lắc mạnh nhiều lần, để lắng, dùng mao quản rút phần nước. Lặp lại quá trình trên 5 lần. Cho Na_2SO_4 vào để làm khan đến khi dung dịch trong suốt và tiến hành xử lý bằng đồng hoạt hoá.



Hình 2.4. *Cột Florisil dùng trong kỹ thuật làm sạch*

c. Làm sạch bằng đồng hoạt hoá

Phoi đồng được hoạt hoá bằng dung dịch HNO_3 loãng và được làm khô bằng giấy lọc, cho vào cốc đã chứa sẵn *n*-hexan, lấy ra cho vào mẫu. Nếu trong mẫu có chứa sulfua thì phoi đồng sẽ sẫm màu. Tiếp tục cho phoi đồng vào đến khi phoi vừa thêm vào không đổi màu. Các bước tiến hành theo sơ đồ trên hình 2.6.

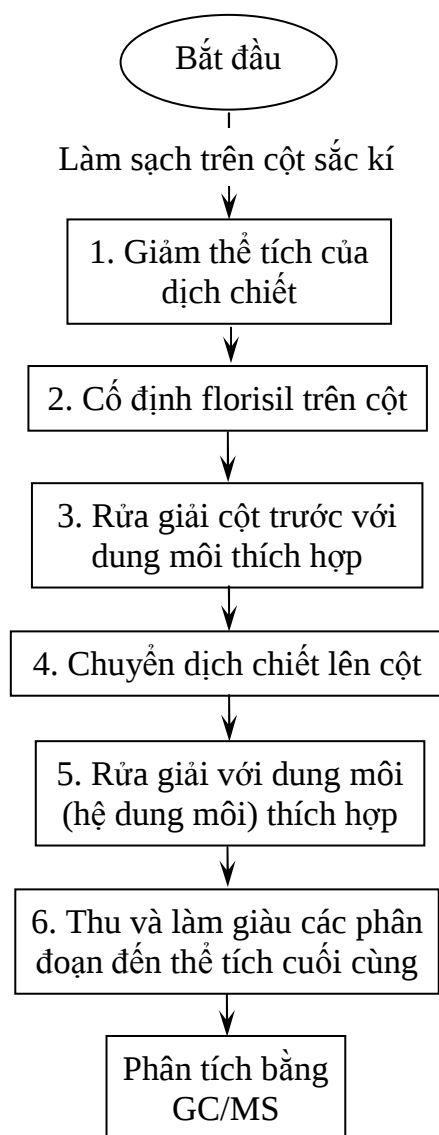
2.5.5. Phương pháp xác định hàm lượng các HCBVTV cơ clo

Dịch chiết bảo quản ở -20°C không quá 40 ngày, thường thì được phân tích sắc ký ngay sau khi xử lý xong.

Việc định tính và định lượng các nhóm cơ clo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững, Đại học Quốc gia Hà Nội. Một số mẫu được đối chứng trên máy GC-ECD-6890-Hewlett - Packard, Trung tâm Phân tích, Đại học Khoa học Huế.

Các đồng phân cơ clo được định tính bằng cách đối chiếu thời gian lưu của chất chuẩn, đồng thời đối chiếu phổ đồ MS với phổ thư viện. Mặt khác, để phân tích định lượng, còn sử dụng chất nội chuẩn α -pyren-d10.

Hàm lượng HCBVTV được quy về ng/l đối với mẫu nước, ng/g khối lượng khô đối với mẫu trầm tích và ng/g lipid đối với mẫu sinh vật.

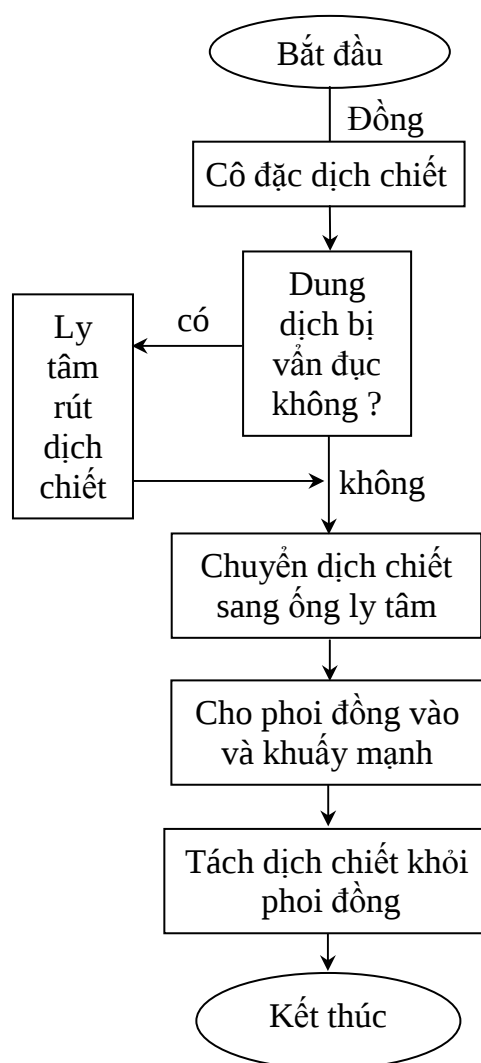


Hình 2.5. Các bước trong phương pháp làm sạch bằng Florisil

Thiết bị sử dụng là GC-MS nhãn hiệu QP-2010

Điều kiện ghi mẫu:

- + Cột DB-1, kích thước 30 m x 0,32 mm; film 0,25 μ m
- + Nhiệt độ đầu cột: 70 $^{\circ}$ C
- + Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 250 $^{\circ}$ C
- + Nhiệt độ detector: 280 $^{\circ}$ C
- + Chế độ dòng: không chia (splitless)
- + Kỹ thuật bơm mẫu: kim nóng
- + Thể tích mẫu bơm vào buồng bơm mẫu: 1 μ l
- + Chạy chương trình nhiệt độ



Hình 2.6. Các bước trong phương pháp làm sạch bằng phoi đồng hoạt hoá

2.5.6. Phương pháp xác định hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu trầm tích

2.5.6.1. Phương pháp mất khi nung [10]

Lấy 15 g mẫu trầm tích đem sấy ở 105°C đến khối lượng không đổi, đặt trong bình hút ẩm. Lấy một cốc sứ khác đem nung ở 500°C đến khối lượng không đổi. Cân vào cốc sứ 2 g mẫu trầm tích đã sấy ở trên, cân lại cốc và mẫu, ghi lại khối lượng. Đem nung cốc và mẫu ở 500°C trong 4 giờ, lấy ra đặt trong bình hút ẩm cho nguội. Cân lại cốc, tính độ chênh lệch khối lượng trước và sau khi nung. Khối lượng mất đi được xem là khối lượng hợp chất hữu cơ có trong mẫu trầm tích [10].

2.5.6.2. Phương pháp Walkley-Black [10]

Cân 1 g mẫu khô, cho vào bình tam giác 500 ml, thêm vào đó 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N, 20 ml H_2SO_4 đậm đặc, lắc nhẹ và giữ 30 phút. Sau đó tiếp tục thêm vào 200 ml nước cất và 10 ml H_3PO_4 85%, 1 ml chỉ thị diphenylamin. Chuẩn độ bằng dung dịch muối Mohr 0,4 N đến khi dung dịch có màu xanh lá cây, ghi nhận thể tích muối Mohr

đã sử dụng (V_1). Thực hiện tương tự với mẫu trắng, ghi nhận thể tích muối Mohr cần thiết (V_0).

$$C (\%) = 0,39.K.N(V_0 - V_1)/a$$

0,39 = $3.1,3.10^{-3}.100$ với 3 là đương lượng gam của cacbon; 1,3 là hệ số bù cho quá trình oxi hoá chưa hoàn toàn chất hữu cơ trong phương pháp này.

K: hệ số chuyển đổi từ mẫu khô trong không khí sang mẫu khô tuyệt đối (xác định độ ẩm của mẫu bằng phương pháp khối lượng)

N: nồng độ đương lượng của dung dịch muối Mohr.

V_0, V_1 : thể tích muối Mohr dùng để chuẩn độ mẫu trắng và mẫu thực tương ứng.

a: khối lượng mẫu

$$\text{Hàm lượng chất hữu cơ (\%)} = 2 \times C$$

Trước đây đã dùng hệ số 1,72; nhưng nay hệ số 2 được chứng minh là thích hợp hơn (ISRIC, 1986) [10].

2.5.7. Phương pháp xác định hàm lượng lipid trong mẫu sinh vật [10]

Cân 5 g mẫu, đem sấy ở nhiệt độ 70°C và xác định độ ẩm của mẫu. Rửa sạch bộ phận bình chứa của Soxhlet, đem sấy bình đến khối lượng không đổi, ghi lại khối lượng (M_0). Mẫu sau sấy được chiết Soxhlet với dung môi ete, bằng cách đun cách thủy ở nhiệt độ $40 - 50^\circ\text{C}$, thời gian chiết 8 giờ. Khi quá trình chiết kết thúc, lấy bình chứa dịch chiết đem đuổi dung môi ở nhiệt độ $50 - 60^\circ\text{C}$. Sấy bình chứa ở nhiệt độ 70°C đến khối lượng không đổi, ghi lại kết quả cân (M_1).

$$\text{Lượng lipid trong mẫu (g)} = M_1 - M_0 = m$$

$$\text{Hàm lượng lipid trong mẫu: } X (\%) = 100m.K/a$$

Trong đó:

X: hàm lượng lipid trong mẫu (%)

m : khối lượng lipid (g)

K: hệ số chuyển đổi từ mẫu khô trong không khí sang mẫu khô tuyệt đối (xác định độ ẩm của mẫu bằng phương pháp khối lượng)

a : khối lượng mẫu (g)

2.5.8. Phương pháp đánh giá mức độ ô nhiễm của HCBVTV CO CLO

2.5.8.1. Đánh giá trên cơ sở các tiêu chuẩn đã được công bố

Đánh giá theo các tiêu chuẩn đã được công bố của các Cơ quan Bảo vệ Môi trường và Sức khoẻ con người của các nước đối với:

– Hàm lượng BCBVTV cơ clo trong nước: nước uống, môi trường nước cho động vật thủy sinh.

– Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong trầm tích: tiêu chuẩn cho trầm tích, các mức cho phép để không gây ra ảnh hưởng sinh học đối với động vật thủy sinh và sức khoẻ người (nhiễm độc cấp tính, nhiễm độc mãn tính, tích lũy sinh học).

– Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu sinh vật theo tiêu chuẩn thực phẩm.

2.5.8.2. Đánh giá hàm lượng HCBVTV trong trầm tích trên cơ sở phương pháp phân bố cân bằng (Equilibrium Partitioning methodology, EP)

a. Nguyên tắc

Tiêu chuẩn chất lượng trầm tích (SQC) đối với mỗi hóa chất ô nhiễm được định nghĩa là hàm lượng của hoá chất đó trong trầm tích có khả năng gây ra các ảnh hưởng sinh học tiêu cực. Theo các quy định về chất lượng nước của Mỹ (US-EPA - Water Quality Criteria, WQC) được ban hành tại New York năm 1991, có 5 mức cơ bản của hàm lượng HCBVTV cho phép trong nước đã được xác định (tính theo ng/l nước) (6NYCRR, 1991). Trên cơ sở 5 mức cơ bản đối với WQC, người ta thiết lập 5 mức cơ bản tương ứng cho SQC (tính theo ng/g carbon hữu cơ trong trầm tích). SQC đối với các hợp chất hữu cơ không phân cực được thiết lập bằng phương pháp phân bố cân bằng.

Khi một chất ô nhiễm hữu cơ không phân cực đi vào trong trầm tích, nó sẽ được phân bố giữa trầm tích và nước trong lỗ xốp và chia thành 3 phần:

– Phần thứ nhất được hấp thụ vào lượng carbon hữu cơ trong trầm tích.

– Phần thứ hai được hấp thụ vào lượng carbon hoà tan trong nước của các lỗ và khe xốp của trầm tích.

– Phần thứ ba được hoà tan trong nước của lỗ xốp.

Một cân bằng động sẽ được thiết lập, và khi nồng độ của chất ô nhiễm trong mỗi phần trên có bất kỳ một sự thay đổi nào, sẽ gây ra sự thay đổi tương ứng của hàm lượng chất ô nhiễm đó trong hai phần còn lại.

Cơ sở của phương pháp này là tính độc của một chất ô nhiễm trong trầm tích là do hàm lượng của phần chất ô nhiễm hoà tan trong nước trong các lỗ và khe xốp (phần thứ ba), phần nước này được xem như là phần trực tiếp gây ra các ảnh hưởng sinh học [EPA]. Thực tế thì các sinh vật ăn trực tiếp mùn bã hữu cơ có thể phải tiếp nhận trực tiếp thêm hàm lượng chất ô nhiễm trong cả hai phần còn lại.

b. Tính toán

– Tiêu chuẩn chất ô nhiễm cho phép trong trầm tích tính cho 1 g carbon hữu cơ (The organic carbon normalized contaminant quality sediment criterion SQC_{OC}):

$$SQC_{OC} = WQC \times K_{ow}$$

WQC : Tiêu chuẩn chất lượng nước đối với chất ô nhiễm ($\mu\text{g/l}$) theo US-EPA

K_{OW} : Hệ số phân bố octanol/water, đã được chứng minh là sai lệch không đáng kể so với hệ số phân bố trong carbon hữu cơ trầm tích/nước đối với các chất ô nhiễm hữu cơ không phân cực (l/kg)

SQC_{OC} : tiêu chuẩn hàm lượng chất ô nhiễm trong trầm tích quy về cho 1 g carbon hữu cơ ($\mu\text{g/gOC}$; OC: carbon hữu cơ)

Ví dụ: WQC của tổng DDT đối với mức cần thiết để bảo vệ các động vật hoang dã không bị tích lũy sinh học (Widelife Bioaccumulation Level, WB) là $0,001 \mu\text{g/l}$, hệ số K_{OW} của tổng DDT là 10^6 l/kg . Tiêu chuẩn hàm lượng tổng DDT trong trầm tích quy về cho 1 g carbon hữu cơ là:

$$\text{DDT } SQC_{OC} = 0,001 \mu\text{g/l} \times 1\,000\,000 \text{ l/kg} \times 1\text{kg}/1\,000 \text{ g OC} = 1 \mu\text{g/gOC}$$

1 kg/1 000 g OC: hệ số chuyển đổi thứ nguyên

OC: hàm lượng carbon hữu cơ

Ý nghĩa của tiêu chuẩn này là: Trên cơ sở sự phân bố cân bằng xét riêng đối với tổng DDT, để không vượt quá tiêu chuẩn chất lượng nước WQC là $0,001 \mu\text{g/l}$ trong lỗ xộp, hàm lượng của tổng DDT trong trầm tích phải không vượt quá $1 \mu\text{g}$ tính cho mỗi gam carbon hữu cơ trong trầm tích.

– Tiêu chuẩn chất lượng trầm tích tại từng vị trí khảo sát đối với mỗi chất ô nhiễm (SQC)

Khi đánh giá hàm lượng HCBVTV cơ clo trong trầm tích, trên cơ sở tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (US-EPA - Sediment Quality Criteria, SQC, 1999) [56], cần xác định mức cho phép tại mỗi vị trí khảo sát tương ứng với hàm lượng carbon hữu cơ có trong trầm tích tại vị trí đó.

Ví dụ: Nếu mẫu trầm tích tại 1-OL có chứa 1,62% carbon hữu cơ, thì giá trị SQC của DDT tại vị trí 1-OL sẽ là:

$$SQC = SQC_{OC} \times f_{OC}$$

$$f_{OC} = 1,62\% \text{OC/kg sediment} = 16,2 \text{ gOC/kg (chuyển đổi thứ nguyên)}$$

$$\text{DDT } SQC = 1 \mu\text{g/gOC} \times 16,2 \text{ gOC/kg} = 16,2 \mu\text{g tổng DDT/ kg trầm tích}$$

Tiêu chuẩn này có nghĩa là: mẫu 1-OL có chứa 1,62% carbon hữu cơ thì phải có ít hơn $16,2 \mu\text{g}$ tổng DDT/kg trong trầm tích, hàm lượng này không có nguy cơ gây ra ảnh hưởng có hại cho động vật hoang dã khi tiêu thụ cá hoặc các động vật thủy sinh khác sinh sống tại vùng nước của 1-OL.

Chương 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH MẪU

3.1.1. Nhận xét về quá trình phân tích mẫu

Trong quá trình thực hiện quy trình phân tích, chúng tôi có một số nhận xét:

– *Giai đoạn chiết*

Trong quá trình chiết có hiện tượng xuất hiện nhũ tương của nước và *n*-hexan, vì vậy chúng tôi để lắng hệ tối thiểu là 15 phút để đạt được sự phân lớp rõ ràng.

– *Giai đoạn xử lý bằng acid sulfuric đậm đặc*

Khi cho axit sunfuric vào để chiết, chúng tôi nhận thấy lớp acid có lẫn tạp chất lắng xuống dưới có màu vàng, dùng ống mao quản rút phần này ra ngoài và tiến hành rửa nước.

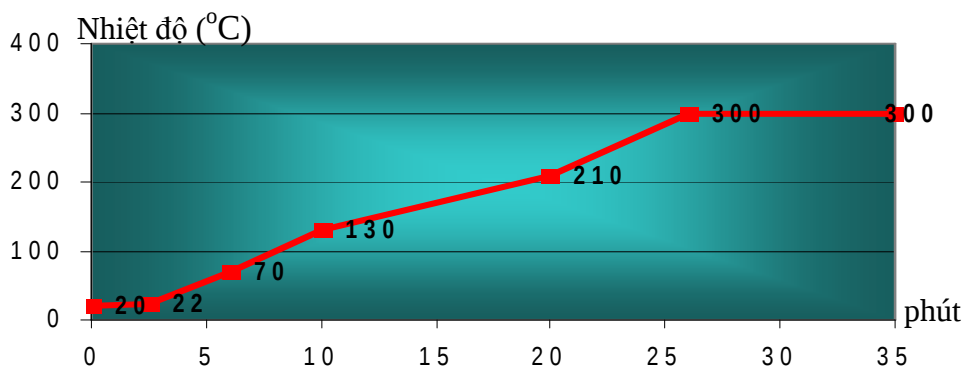
Khi tiến hành rửa nước để loại acid (lặp lại quá trình trên 5 lần), dung dịch thường bị đục do nhũ tương, chúng tôi để lắng rồi cho Na_2SO_4 vào làm khan đến khi dung dịch trong suốt mới tiến hành xử lý bằng đồng hoạt hoá.

3.1.2. Các thông số đặc trưng trong quá trình phân tích mẫu

Điều kiện phân tích trên GC-MS- QP2010 đã được trình bày trong chương 2.

Chương trình nhiệt độ được biểu diễn trên hình 3.1. Tổng thời gian phân tích tính từ khi đạt nhiệt độ 70°C là 39 phút.

Tốc độ nâng nhiệt ($^\circ\text{C}/\text{phút}$)	Nhiệt độ đạt đến ($^\circ\text{C}$)	Thời gian giữ nhiệt (phút)
	70	01
20	130	00
5	210	00
6	300	00
0	300	04



Hình 3.1. Chương trình nhiệt độ trong quá trình phân tích trên máy GC-MS-QP2010

3.1.3. Thời gian lưu của một số HCBCTV cơ clo ở điều kiện phân tích

Khoảng thời gian lưu của các cấu tử tại điều kiện phân tích được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thời gian lưu của một số HCBVTV cơ clo chuẩn trên GC-MS-QP2010

Tên hợp chất	Thời gian lưu (phút)
α -HCH	12,23 - 12,27
β -HCH	13,32 - 13,33
γ -HCH	13,50 - 13,70
δ -HCH	14,40 - 14,50
aldrin	17,30 - 17,40
dieldrin	20,82 - 20,88
p,p' -DDE	21,00 - 21,80
endrin	21,53 - 21,57
p,p' -DDD	21,85 - 22,05
p,p' -DDT	22,70 - 22,80

3.2. VỊ TRÍ LẤY MẪU

3.2.1. Sơ đồ lấy mẫu

Vùng nghiên cứu (thể hiện qua bản đồ tổng thể trên hình 3.2) trải dài từ phá Tam Giang – đầm Thủy Tú đến đầm Cầu Hai, bao gồm ba vùng với 11 vị trí lấy mẫu:

- Vùng cửa sông Ô Lâu - phá Tam Giang (3 vị trí)
- Vùng cửa sông Hương - phá Tam Giang - đầm Thủy Tú (3 vị trí)
- Vùng cửa sông Truồi - cửa sông Đại Giang - đầm Thủy Tú - đầm Cầu Hai (5 vị trí).

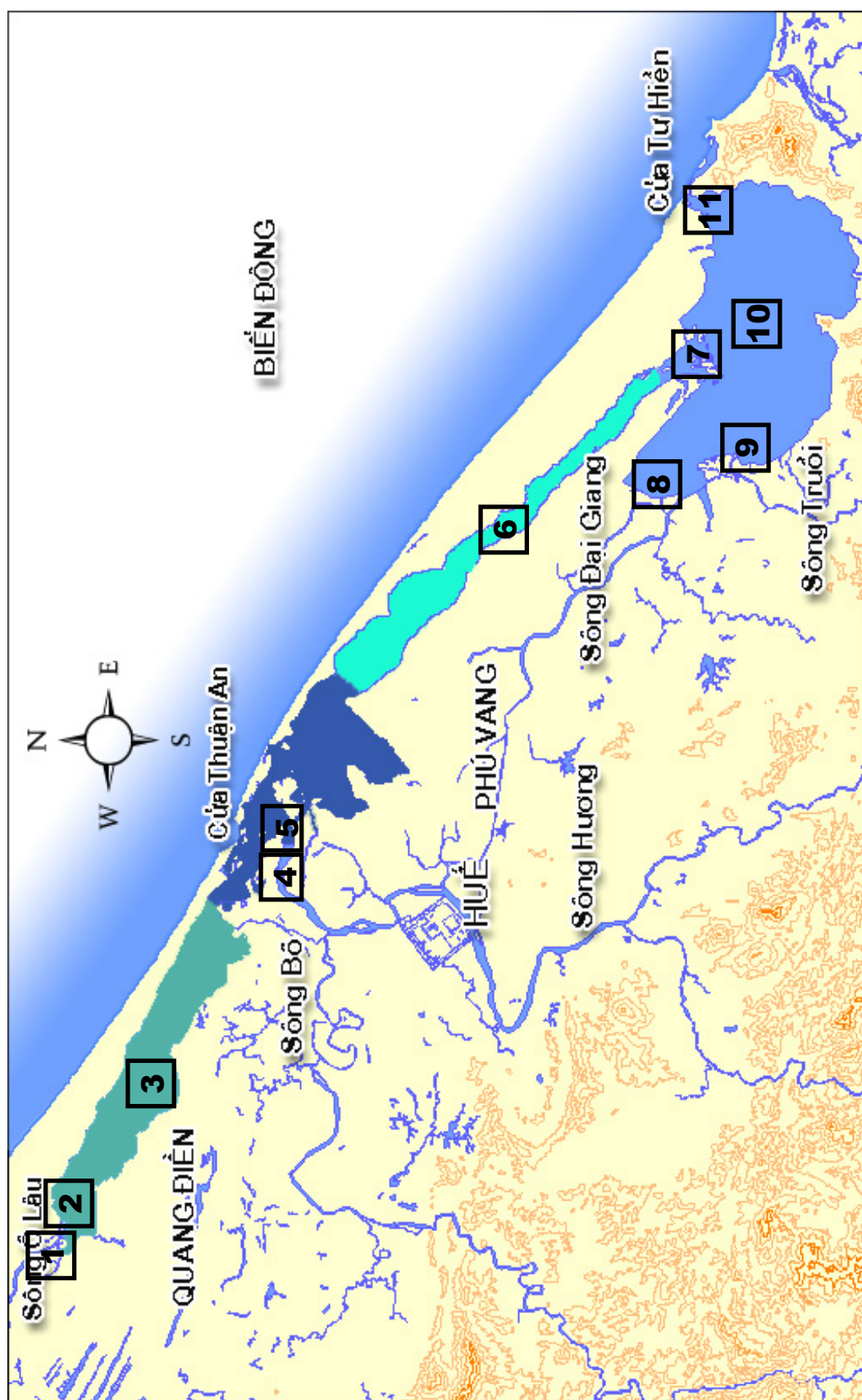
Khi nghiên cứu chi tiết, mỗi vị trí lấy mẫu có thể chia thành các vị trí nhỏ hơn, số lượng vị trí nhỏ hơn tùy thuộc vào đặc điểm địa hình, các nhánh sông, thủy triều, dòng chảy...

3.2.2. Mô tả đặc điểm của các vị trí lấy mẫu

Đặc điểm của mỗi vị trí lấy mẫu được mô tả ở bảng 3.2. Cơ sở chung để chọn vị trí lấy mẫu là: vị trí trong và vị trí ngoài vùng tiếp giáp giữa các cửa sông với đầm phá, vị trí giữa đầm hay phá (tính theo tọa độ).

Bảng 3.2. Đặc điểm của các vị trí lấy mẫu

Vị trí	Vùng	Vĩ độ	Kinh độ	Đặc điểm của vị trí lấy mẫu	Ký hiệu vị trí
1	Sông Ô Lâu	16 ⁰ 40'	107 ⁰ 25'	Bên trong đập, cách đập cửa Lát khoảng 500 m về phía thượng nguồn	1-OL
2	Sông Ô Lâu -Tam Giang	16 ⁰ 39'	107 ⁰ 26'	Sông Ô Lâu tiếp giáp phá Tam Giang; bên ngoài đập, cách đập cửa Lát khoảng 500 m	2-OLTG
3	Giữa Tam Giang	16 ⁰ 35'	107 ⁰ 32'	Vùng giữa phá Tam Giang	3-TG
4	Sông Hương	16 ⁰ 32'	107 ⁰ 36'	Bên trong đập, cách đập Thảo Long 500 m về phía thượng nguồn	4-SH
5	Sông Hương - Tam Giang	16 ⁰ 32'	107 ⁰ 37'	Sông Hương tiếp giáp phá Tam Giang; bên ngoài đập, cách đập Thảo Long 500 m	5-SHTG
6	Thủy Tú	16 ⁰ 26'	107 ⁰ 45'	Giữa đầm Thủy Tú	6-TT
7	Thủy Tú - Cầu Hai	16 ⁰ 21'	107 ⁰ 50'	Đầm Thủy Tú tiếp giáp đầm Cầu Hai	7-TTCH
8	Sông Đại Giang– Cầu Hai	16 ⁰ 22'	107 ⁰ 46'	Sông Đại Giang tiếp giáp đầm Cầu Hai	8-ĐGCH
9	Sông Truồi – Cầu Hai	16 ⁰ 19'	107 ⁰ 47'	Sông Truồi tiếp giáp đầm Cầu Hai; bên ngoài đập, cách đập tràn 200 m	9-STCH
10	Cầu Hai	16 ⁰ 19'	107 ⁰ 51'	Vùng giữa đầm Cầu Hai	10-CH
11	Tư Hiền	16 ⁰ 21'	107 ⁰ 55'	Đầm Cầu Hai tập trung đổ ra biển	11-TH



Hình 3.2. Vị trí các điểm lấy mẫu trên bản đồ tổng thể

3.3. CÁC HCBVTV CƠ CLO TRONG MẪU NƯỚC

3.3.1. Các thông số chất lượng nước tại vị trí lấy mẫu

Các thông số chất lượng nước tại vị trí lấy mẫu được xác định nhờ các thiết bị cầm tay và được trình bày trên bảng 3.3.

Bảng 3.3. Các thông số chất lượng nước ⁽¹⁾ tại mỗi vị trí vào thời điểm lấy mẫu (từ 15/4 đến 15/05, mùa khô các năm 2005, 2006, 2007)

Vị trí	Độ sâu ⁽²⁾ (cm)	Nhiệt độ (°C)	Độ đục (NTU)	Độ trong (cm)	Chất rắn lơ lửng (mg/l)	DO (mg/l)	pH	Độ mặn (‰)	Độ dẫn điện (ms/cm)
1-OL	70/300	30,2	10	80	9	7,40	6,70	0,10	9,00
2-OLTG	70/100	29,4	10	72	9	6,60	6,94	0,96	13,90
3-TG	70/300 70/200	27,2 31,2	2	112	2	7,06	7,91	8,67	17,50
4-SH	50/250	25,5	3	94	2	8,30	7,50	0,70	11,90
5-SHTG	50/300	29,2	3	95	2	7,27	7,93	8,50	12,30
6-TT	70/400	30,7	4	175	3	7,27	8,20	17,39	28,54
7-TTCH	70/200	32,4	4	80	3	6,95	7,82	14,47	24,00
8-ĐGCH	-	31,0	-	-	-	-	7,90	-	-
9-STCH	70/500	31,3	2	150	2	6,37	7,97	13,27	28,30
10-CH	70/300	31,6	2	160	1	7,40	8,10	17,07	28,20
11-TH	70/500	28,1	8	225	7	7,50	7,80	31,08	47,70

⁽¹⁾ : giá trị trung bình (3÷6 lần đo ở các thời điểm lấy mẫu)

⁽²⁾ : Độ sâu tại vị trí xác định thứ nhất/độ sâu tại vị trí xác định thứ hai (cm) (mỗi lần xác định tại hai vị trí và lấy số liệu trung bình)

Các thông số này có thể ảnh hưởng đến sự phân bố của HCBVTV cơ clo trong nước, trầm tích và sinh vật trong vùng khảo sát.

3.3.2. Thực trạng và đánh giá về dư lượng HCBVTV cơ clo trong các mẫu nước

Kết quả định lượng các hợp chất cơ clo trong 21 mẫu nước tại các vùng cửa sông và trong đầm phá Tam Giang - Cầu Hai qua 3 mùa khô từ năm 2005 đến 2007 được chỉ ra ở phụ lục 1 và giá trị trung bình hàng năm được trình bày trên bảng 3.4. Các khoảng giá trị xác định được trên bảng 3.4 cho thấy: nước mặt của các vùng cửa sông đổ ra đầm phá Tam Giang- Thủy Tú -Cầu Hai đều có hàm lượng HCBVTV cơ clo nhỏ hơn giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn nước mặt của Việt Nam TCVN-5941-1995 (tổng DDT cho phép < 0,01 mg/l, tổng các HCBVTV khác < 0,15 mg/l). Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây của tác giả N. X. Khoa [5] và cho thấy việc cấm sử dụng HCBVTV cơ clo đã được các địa phương

thực hiện tốt hơn trong những năm gần đây, nhất là từ khi có sự quan tâm điều tra, nghiên cứu của các cơ quan bảo vệ môi trường.

Bảng 3.4. Hàm lượng trung bình của một số HCBVTV cơ clo (ng/l) trong mẫu nước tại các vùng cửa sông và đầm phá

Tam Giang - Cầu Hai vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) 2005, 2006, 2007

Vị trí	Năm	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	P,p' -DDE	P,p' -DDD	P,p' -DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
2- OLTG	2005 (n=2)	10,8	kphđ	8,0	12,8	31,6	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n=3)	74,4	kphđ	kphđ	59,2	133,6	1,8	kphđ	kphđ	1,8	kphđ	kphđ	2,9
	2007 (n=2)	21,0	kphđ	kphđ	12,1	33,1	kphđ	2,5	kphđ	2,5	kphđ	kphđ	kphđ
5- SHTG	2005 (n=2)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n=3)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n=2)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
9- STCH	2005 (n=2)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n=3)	135,7	kphđ	kphđ	2,1	137,8	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n=2)	33,4	kphđ	kphđ	3,0	36,4	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
Trung bình		30,6	kphđ	kphđ	9,9	41,4	kphđ	kphđ	0,5	0,5	kphđ	kphđ	kphđ
Giới hạn phát hiện		1,6	1,7	1,3	1,0		0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5

Tuy nhiên, số liệu chi tiết trên phụ lục 1 và bảng 3.4 cho thấy vẫn còn một lượng HCBVTV cơ clo tiếp tục bị rửa trôi vào môi trường nước qua các vùng cửa sông, đáng chú ý là tổng HCH: dao động trong khoảng nhỏ hơn giới hạn phát hiện ÷ 413,4 ng/l, trung bình 41,4 ng/l, tập trung nhiều nhất ở vùng cửa sông Ô Lâu và hàm lượng thấp hơn ở cửa sông Truồi, cao nhất vào năm 2006. Hàm lượng tổng DDT xác định được thấp hơn nhiều so với HCH và chỉ trong mẫu nước tại cửa sông Ô Lâu. Ngoài ra, chỉ có lượng vết endrin trong một mẫu nước ở 2-OLTG (8,7 ng/l). Trước đây, tác giả N.X.Khoa [5] cũng đã phát hiện được tổng DDT là 5÷90 ng/l trong mẫu nước trên toàn đầm phá, và lượng vết β -HCH, α -HCH, endrin vào tháng 3/1998 và tháng 1/2000 tại cửa sông Ô Lâu. Mặt khác, tổng DDT trong nước trên toàn đầm phá vào mùa khô có xu hướng giảm theo thời gian [5]. Xu hướng này hoàn toàn phù hợp với hàm lượng DDT mà chúng tôi ghi nhận được (từ nhỏ hơn giới hạn phát hiện ÷ 4,0 ng/l, trung bình 0,5 ng/l) trong các mùa khô 2005-2007. Như vậy, lượng DDT được sử dụng đã giảm theo thời gian từ 1998 đến nay, khẳng định trong thời gian gần đây, các địa phương thượng nguồn và hạ nguồn các con sông đổ vào đầm phá không sử dụng DDT vào bất kỳ mục đích nào, kể cả khi ở một vài vùng của hai huyện Nam Đông và A Lưới vẫn còn bị bệnh sốt rét (nguồn: Trung tâm Y tế dự phòng tỉnh Thừa Thiên Huế, 7/2002). Thế nhưng, điều đáng lo ngại là hàm lượng HCH trong nước vào mùa khô 2005, 2006, 2007 lại tăng lên so với 1998-2000.

Bảng 3.5. Đối chiếu hàm lượng HCBVTV trong các mẫu nước với tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ, 1999 [45]

HCBVTV cơ clo	Tiêu chuẩn chất lượng nước (WQC) ($\mu\text{g/l}$) (US-EPA, 1999)				Kết quả xác định ($\mu\text{g/l}$)
	HHB	BALAT	BALCT	WB	
DDT, DDD và DDE	0,00001 (N) 0,00001 (M)	1,1 (N) 0,13 (M)	0,001 (N) 0,001 (M)	0,001 (N) 0,001 (M)	kphđ-0,004
HCH	0,009 (N) 0,009 (M)	2,0 (N) 0,16 (M)	0,01 (N) 0,004 (M)	0,23 (N) 0,23 (M)	kphđ-0,41
Aldrin và dieldrin	0,001 (N) 0,001 (M)			0,0077 (N) 0,0077 (M)	khpđ
Endrin	0,002 (N) 0,002 (M)		0,1 (N) 0,018 (M)	0,0019 (N) 0,0019 (M)	kphđ-0,0087

HHB: Human Health Bioaccumulation Level (mức tích lũy sinh học đối với sức khỏe người)

BALAT: Benthic Aquatic Life Acute Toxicity Level (mức gây độc cấp tính đối với động vật thủy sinh)

BALCT: Benthic Aquatic Life Chronic Toxicity Level (mức gây độc mãn tính với động vật thủy sinh)

WB: Wildlife Bioaccumulation Level (Mức tích lũy sinh học đối với động vật hoang dã)

(N): nước ngọt; (M): nước mặn

Đối chiếu với 4 mức tiêu chuẩn dành cho các đối tượng khác nhau theo quy định của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (bảng 3.5), chúng tôi nhận thấy: sự ô nhiễm của HCH là đáng lo ngại nhất do có những kết quả cao hơn cả 4 mức quy định, thậm chí có

thể gây độc cấp tính đối với động vật thủy sinh. Endrin cũng vượt trên các mức quy định này. Giá trị hàm lượng DDT cao nhất không có nguy cơ gây ngộ độc cấp tính, tuy nhiên vẫn có thể tích lũy và gây ngộ độc mãn tính.

Bảng 3.4 cho thấy thành phần đồng phân HCH nhiều nhất là α -HCH (73,9%), sau đó là δ -HCH (24%) và lượng vết γ -HCH (2,1%) ở một mẫu tại 2-OLTG, không phát hiện thấy β -HCH. Như vậy, các dẫn xuất HCH vẫn chưa chuyển về dạng β -HCH là dạng bền nhất thường chiếm đa số trong tổng HCH sau thời gian dài không sử dụng HCH, mà chủ yếu vẫn ở dạng thường được sử dụng ban đầu trong thuốc trừ sâu kỹ thuật (α -HCH) hoặc Lindan (γ -HCH). Đó cũng là một yếu tố cho thấy HCH đã được sử dụng cách đây không lâu. Điều đáng mừng là trong các mẫu nước không phát hiện thấy dẫn xuất p,p' -DDT mà chỉ có lượng vết của p,p' -DDE và p,p' -DDD. Điều này một lần nữa chứng tỏ dạng p,p' -DDT trong nước đã phân hủy hết và không có sự tiếp nhận DDT vào nước tại vùng khảo sát trong thời gian gần đây.

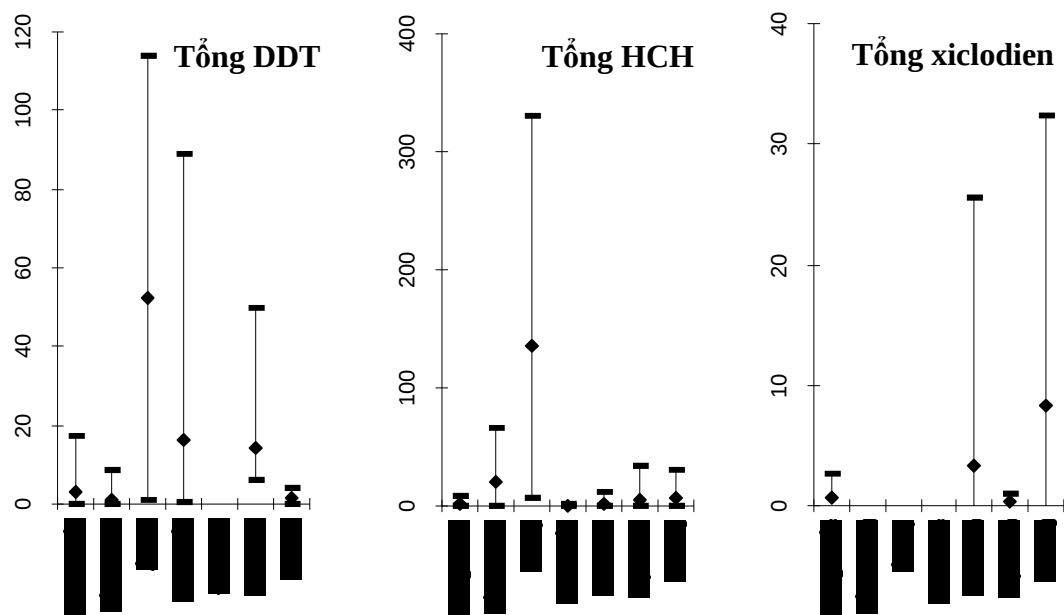
3.4. CÁC HCBVTV CƠ CLO TRONG MẪU TRẦM TÍCH

3.4.1. Thực trạng về HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích

Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong 55 mẫu trầm tích đã khảo sát được trình bày ở phụ lục 2.

3.4.1.1. Hàm lượng HCBVTV trong mẫu trầm tích của vùng cửa sông và đầm phá Thừa Thiên Huế so với các vùng cửa sông của một số nước lân cận

Hình 3.3. cho thấy các HCBVTV cơ clo thường được phát hiện tại các vùng cửa sông của các nước trên thế giới như DDT, HCH, aldrin, dieldrin and endrin đều có mặt trong các mẫu trầm tích vùng cửa sông và trong đầm phá Tam Giang - Cầu Hai. Trong đó, DDT có hàm lượng thấp nhất, trong khi hàm lượng HCH khá cao. Hàm lượng tổng DDT ở trong khoảng từ 0,15 ng/g (ở 4-SH) đến 3,17 ng/g (ở 3-TG), giá trị trung bình 1,50 ng/g. Giá trị nhỏ nhất của tổng HCH là 0,3 ng/g, giá trị lớn nhất là 31,2 ng/g và trung bình là 7,2 ng/g. Giá trị trung bình của aldrin, dieldrin và endrin lần lượt là 1,0; 7,2 và 3,5 ng/g. So sánh với hàm lượng tương ứng trong trầm tích của một số vùng cửa sông tại các nước lân cận, trầm tích tại các vùng cửa sông Thừa Thiên Huế có hàm lượng DDT thấp hơn, nhưng lại bị ô nhiễm nặng hơn về HCH, aldrin, dieldrin and endrin so với Trung quốc, Hàn quốc, Đài Loan. So với các cửa sông ở miền Bắc Việt Nam năm 1997 (cửa Balat ở Hải Phòng đến Móng Cái) thì giá trị DDT thấp hơn, HCH tương đương nhưng đặc biệt nhóm xiclodien trong trầm tích đầm phá Tam Giang - Cầu Hai lại rất cao.



Hình 3.3. Khoảng giá trị và giá trị trung bình của hàm lượng HCBVTV trong các mẫu trầm tích Tam Giang - Cầu Hai so với các vùng cửa sông của một số nước lân cận (một số nước không có số liệu xiclodien)

Nguồn:

Trung quốc: Dongxing Yuan và cs., 2001 [20]

Hồng Kông: Hong H. và cs., 1995 [29]

Ấn độ: Sarkar A. và cs., 1994 [41]; Badal B., 2003 [12]

Đài Loan: Doong R.A. và cs., 2002 [21]

Bắc Việt Nam: Nhân Đ.Đ. và cs., 1999 [40].

Kết quả này cũng phù hợp với hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mẫu nước đã trình bày ở phần 3.3: sự ô nhiễm HCH là đáng lo ngại hơn DDT, aldrin, dieldrin và endrin. Tại các nước nông nghiệp, mặc dù HCH được sử dụng nhiều hơn DDT, nhưng do áp suất hơi của HCH cao hơn DDT nên thông thường tại các vùng có khí hậu nhiệt đới nóng ẩm như miền Trung nước ta, HCH khuếch tán trong không khí nhanh hơn, nên dư lượng của HCH trong nước và trong đất đa số đều thấp hơn DDT (Khaled A. et al, 2004) [32]. Thế nhưng, kết quả khảo sát ở đây là ngược lại, trong khi lệnh cấm DDT và HCH tại Thừa Thiên Huế được đưa ra cùng thời điểm (6/1994). Như vậy, hoặc là do trước đó lượng HCH đã được sử dụng quá lớn so với DDT, hoặc là mới có sự phát thải của HCH vào môi trường.

3.4.1.2. Sự phân bố HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích theo các vùng khảo sát

Kết quả ở bảng 3.6 và hình 3.5 cho thấy hàm lượng HCBVTV ở các vùng lân cận cửa sông Ô Lâu - Tam Giang (1-OL, 2-OLTG và 3-TG) và vùng lân cận cửa sông Truồi - Cầu Hai (7-TTCH, 9-STCH và 10-CH) cao hơn nhiều so với vùng cửa sông Hương-Tam Giang (4-SH, 5-SHTG). Sông Ô Lâu và sông Truồi đều chảy qua các vùng canh tác nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản nhiều hơn sông Hương, vì vậy trầm tích hai vùng này chịu sự ô nhiễm HCBVTV nhiều hơn là hợp lý.

Bảng 3.6. Hàm lượng trung bình của một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) tại các vùng của sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (2005 - 2007)

Vị trí	Số mẫu	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	p,p' - DDE	p,p' - DDD	p,p' - DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Σ HCBVTV
1-OL	9	0,51	kphđ	0,17	8,85	9,53	2,18	0,30	0,24	2,72	kphđ	4,60	8,87	25,72
2-OLTG	8	kphđ	kphđ	1,81	1,15	2,96	0,93	0,22	0,13	1,28	kphđ	0,12	kphđ	4,36
3-TG	4	25,34	1,30	2,48	2,11	31,23	1,16	1,13	0,88	3,17	kphđ	1,27	9,14	44,81
4-SH	3	0,10	kphđ	4,26	kphđ	4,36	0,15	kphđ	kphđ	0,15	0,51	0,23	kphđ	5,25
5-SHTG	4	kphđ	kphđ	1,81	0,21	2,02	0,36	0,44	0,60	1,40	kphđ	kphđ	kphđ	3,41
6-TT	5	kphđ	kphđ	1,38	2,26	3,64	0,59	0,15	0,48	1,22	kphđ	0,08	kphđ	4,94
7-TTCH	4	8,95	1,27	0,18	1,98	12,38	0,36	0,34	0,40	1,10	5,79	21,43	6,63	47,33
8-ĐGCH	3	kphđ	kphđ	0,30	kphđ	0,30	0,19	kphđ	kphđ	0,19	kphđ	1,26	kphđ	1,75
9-STCH	5	0,69	0,65	1,32	2,18	4,84	0,76	0,36	0,29	1,41	kphđ	36,95	9,29	52,49
10-CH	5	1,30	1,40	0,28	2,07	5,05	2,39	0,38	0,33	3,10	4,57	8,11	1,30	22,13
11-TH	5	0,56	0,09	0,19	2,01	2,85	0,31	0,19	0,29	0,79	kphđ	5,58	3,41	12,63
Giới hạn phát hiện		0,10	0,03	0,10	0,16		0,04	0,11	0,09		0,13	0,07	0,11	

Bảng 3.7. Khoảng hàm lượng HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong trầm tích tại mỗi vị trí khảo sát qua 3 năm 2005, 2006, 2007

Vị trí	Tổng HCH	Tổng DDT	Tổng aldrin-diieldrin	Endrin	Tổng HCBVTV
1-OL	6,38 ± 7,06	1,58 ± 2,02	3,58 ± 2,40	3,46 ± 8,32	15,01 ±17,62
2-OLTG	2,85 ± 3,31	1,38 ± 1,24	0,09 ± 0,26	0,00 ± 0,00	4,32 ± 3,70
3-TG	23,58 ±45,87	3,19 ± 3,16	0,93 ± 1,86	6,86 ± 13,71	34,56 ±63,40
4-SH	4,35 ± 3,71	0,30 ± 0,01	0,74 ± 0,73	0,00 ± 0,00	5,39 ± 4,45
5-SHTG	1,74 ± 2,14	2,02 ± 2,33	0,03 ± 0,06	0,00 ± 0,00	3,79 ± 2,37
6-TT	3,04 ± 3,01	1,69 ± 1,74	0,05 ± 0,11	0,10 ± 0,09	4,87 ± 3,24
7-TTCH	9,47 ± 17,51	1,03 ± 1,21	28,05 ± 19,04	7,64 ± 5,20	46,19 ±36,08
8-DGCH	0,30 ± 0,30	0,19 ± 0,19	1,26 ± 1,08	0,00 ± 0,00	1,75 ± 0,97
9-STCH	3,22 ± 4,64	1,11 ± 1,39	22,17 ±49,08	5,57 ± 12,46	32,07 ±67,43
10-CH	3,73 ± 5,10	2,19 ± 3,37	7,61 ±16,90	2,09 ± 2,07	15,63 ±24,47
11-TH	2,44 ± 2,50	0,89 ± 0,76	3,35 ± 7,32	3,75 ± 2,34	12,78 ±11,53

a- Vùng cửa sông Ô Lâu - phá Tam Giang

Vùng Ô Lâu – Tam Giang là vùng có hàm lượng DDT và HCH cao nhất trong ba vùng cửa sông được khảo sát. Vùng này có 3 vị trí lấy mẫu trầm tích: 1-OL là vùng canh tác nông nghiệp (đang được đề nghị thực hiện dự án bảo tồn chim), 2-OLTG tiếp giáp với phá Tam Giang và 3-TG nằm giữa phá Tam Giang. 1-OL và 2-OLTG được ngăn cách nhau bởi đập tràn cửa Lác. Hình 3.5 cho thấy hàm lượng HCBVTV cơ clo tại 1-OL cao hơn hẳn 2-OLTG: điều này có thể do tác dụng của đập tràn. Nước của vùng 1-OL chỉ tràn qua đập này trong vài tháng mùa mưa, vì vậy các HCBVTV cơ clo tồn lưu trong đất vùng canh tác dọc hai bờ sông Ô Lâu bị rửa trôi, sa lắng chủ yếu tại vùng 1-OL. Chỉ vào mùa mưa, nước lớn, HCBVTV cơ clo mới được nước cuốn theo tràn qua đập cửa Lác, vì vậy lượng HCBVTV cơ clo tại vùng 1-OL cao hơn nhiều so với vùng 2-OLTG.

Thế nhưng, sau khi qua đập tràn, hàm lượng HCBVTV cơ clo tại vùng 3-TG lại cao hơn hẳn so với 2-OLTG. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng, sự phân bố, thời gian bán hủy và dạng dẫn xuất bền của mỗi HCBVTV cơ clo tồn lưu trong trầm tích phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố của môi trường: cơ học (địa hình, tốc độ dòng chảy của nước), hóa học (độ mặn của nước, bản chất của đất: hàm lượng cacbon hữu cơ và thành phần khác trong đất gây ra các loại liên kết khác nhau giữa đất và HCBVTV cơ clo: liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết hydro, lực Van der Waals, sự trao đổi phối tử, phức chuyển điện tích, sự phân bố do tính ưa dầu / kỵ nước... [Gevao B. và cs., 2000) [23], khí hậu (thời tiết, sức gió, nhiệt độ dẫn đến sự

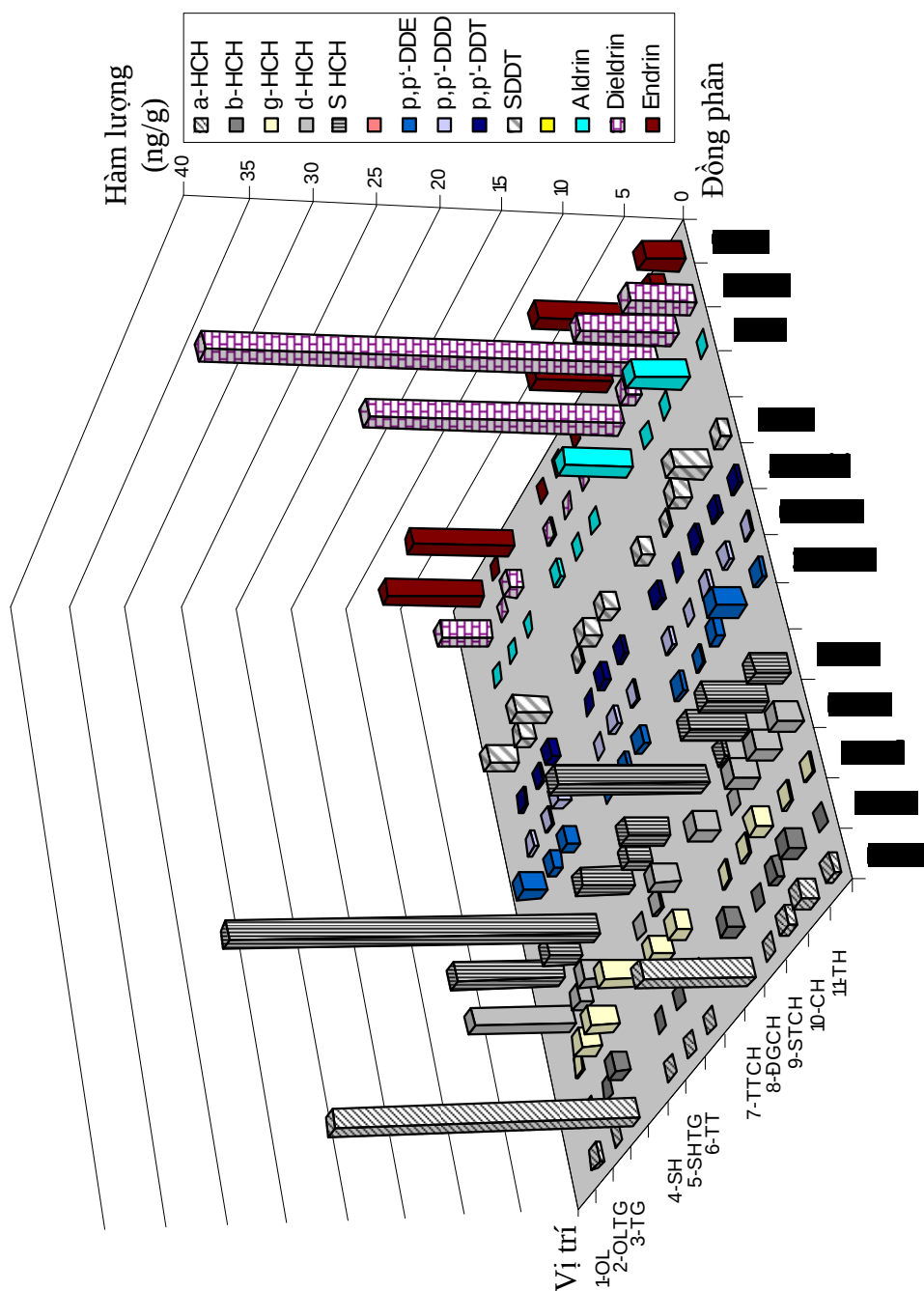
bay hơi của các HCBVTV cơ clo khác nhau). Theo chúng tôi, ở đây yếu tố địa hình có thể đã góp phần ảnh hưởng quan trọng đến sự chênh lệch lớn của dư lượng HCBVTV tại hai vùng gần nhau: vùng 2-OLTG là vùng nước nông (độ sâu trung bình 1 – 1,5 m) và là vùng cửa sông, chịu ảnh hưởng nhiều hơn của sóng và thủy triều lên xuống hàng ngày, nên lớp trầm tích bề mặt thường xuyên được cuốn trôi và bồi đắp (thường xuyên được “làm mới”), còn vùng 3-TG là vùng nước sâu hơn (độ sâu trung bình 3 – 3,5 m), lớp bề mặt trầm tích ở đáy phá Tam Giang ít chịu tác động hơn bởi thủy triều. Khuynh hướng chung là hàm lượng HCBVTV trong trầm tích giảm theo thời gian (phần 3.4.3), hàm lượng HCBVTV tồn lưu ở 3-TG giảm chậm hơn 2-OLTG theo thời gian và vì vậy cao hơn hẳn so với 2-OLTG.

Cho đến nay, chúng tôi chưa tìm thấy tài liệu nào công bố về hàm lượng của HCBVTV cơ clo tại vùng đang được đề nghị thực hiện dự án bảo tồn chim 1-OL, Số liệu mà chúng tôi thu được cho thấy tại vùng này, hàm lượng HCBVTV cơ clo là khá lớn trong mẫu trầm tích, đồng thời cũng phát hiện được trong nước và trong mẫu sinh vật chỉ thị. Thành phần HCBVTV cơ clo tại đây bao gồm cả DDT, HCH, dieldrin và endrin, trong đó cao nhất là dieldrin và HCH. Xét về vị trí địa lý, mẫu 1-OL là tổ hợp của các điểm lấy mẫu ở 3 nhánh sông, đi qua nhiều cồn canh tác nhỏ dọc bờ sông, có lẽ vì thế nên hàm lượng HCBVTV cơ clo tồn lưu vẫn còn khá cao.

b- Vùng cửa sông Hương – phá Tam Giang – đầm Thủy Tú

Cửa sông Hương có 2 vị trí lấy mẫu, bao gồm: 4-SH ở phía trong đập Thảo Long và 5-SHTG ở ngoài đập Thảo Long tiếp giáp phá Tam Giang. Hàm lượng HCBVTV cơ clo tại 4-SH cao hơn 5-SHTG. 4-SH cũng là vùng trong và 5-SHTG là vùng ngoài cửa sông, là nơi tiếp giáp giữa hai vùng nước ngọt và nước mặn như 1-OL và 2-OLTG và được ngăn cách nhau bởi đập Thảo Long. Thế nhưng khác hẳn với vùng Ô Lâu- Tam Giang, sự chênh lệch giữa 4-SH và 5-SHTG không lớn lắm. Điều này có thể do tác dụng của đập Thảo Long khác hẳn với đập cửa Lác: có thể đóng mở đập Thảo Long bằng tay được, nên chỉ cần mực nước đủ lớn, người ta mở cửa đập để nước tràn qua. Trong một năm, nước hai vùng 4-SH và 5-SHTG có thời gian liên thông dài hơn hẳn hai vùng 1-OL và 2-OLTG, vì vậy hàm lượng HCBVTV cơ clo tại hai vùng này chênh lệch nhau không nhiều. Và cũng tương tự vùng Ô Lâu - Tam Giang, ở đây khi ra đến đầm Thủy Tú (6-TT), hàm lượng HCBVTV lại cao hơn nhiều.

Nói chung, tại cả hai vùng cửa sông Ô Lâu và sông Hương, đập chắn có vai trò nhất định trong việc phân bố hàm lượng HCBVTV cơ clo: phía trong đập có xu hướng cao hơn phía ngoài, gần chân đập. Các vùng lân cận dọc theo cửa sông có hàm lượng HCBVTV thấp hơn trong vùng giữa đầm phá.



Hình 3.4. Sự phân bố dư lượng của một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) theo các vùng khảo sát tại các cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (2005 - 2007)

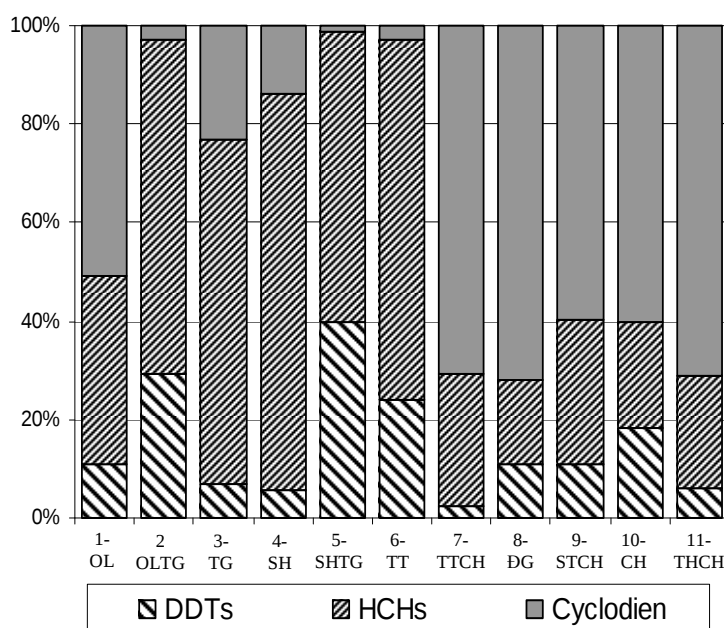
c- Vùng cửa sông Đại Giang- cửa sông Truồi – đầm Thủy Tú – đầm Cầu Hai

Vùng cửa sông Truồi - Thủy Tú - Cầu Hai có hàm lượng DDT và HCH thấp hơn vùng Ô Lâu – Tam Giang, nhưng lại có mặt dieldrin và endrin với hàm lượng khá cao. Cả 4 mẫu trầm tích chung quanh vùng Cầu Hai đều có hàm lượng dieldrin lớn hơn hẳn so với toàn bộ các vùng khảo sát.

Hàm lượng HCBVTV cơ clo ở cửa sông Truồi (9-STCH) thấp, trong khi đó ở đầm Thủy Tú (7-TTCH) và đầm Cầu Hai (10-CH) rất cao, sau đó giảm hẳn khi ra đến cửa Tư Hiền (11-TH).

Như vậy, tại các vùng lân cận cửa sông dọc theo đầm phá (1-OL, 2-OLTG, 4-SH, 5-SHTG, 8-ĐGCH, 9-STCH), hàm lượng HCBVTV thấp, tăng dần khi ra đến vùng giữa đầm phá (3-TG, 6-TT, 7-TTCH, 10-CH), nhưng sau đó lại giảm dần khi ra đến cửa biển (11-TH). DDT và HCH đã được sử dụng rộng rãi ở Thừa Thiên Huế cho đến đầu năm 1994, và bị cấm bắt đầu từ tháng 6/1994. Hàm lượng HCBVTV trong trầm tích tại các cửa sông thấp là do việc ngừng sử dụng các HCBVTV, nhưng sự phân bố không đồng đều như trên chứng tỏ rằng các cửa sông vẫn tiếp tục nhận một lượng lớn HCBVTV do sự rửa trôi dư lượng HCBVTV tồn lưu trong đất liền và theo dòng chảy, khuếch tán vào trong đầm phá.

Về thành phần của các nhóm HCBVTV cơ clo, hình 3.5 cho thấy các mẫu trầm tích ở vùng cửa sông Ô Lâu - Tam Giang có hàm lượng HCH rất cao, còn trong các mẫu ở vùng cửa sông Truồi, đáng chú ý lại là endrin, ngoài ra còn có dieldrin, aldrin và HCH.



Hình 3.5. Thành phần các nhóm HCBVTV cơ clo tại các vị trí khảo sát

3.4.1.3. Sự biến động HCBVTV cơ clo trong mẫu trầm tích theo thời gian

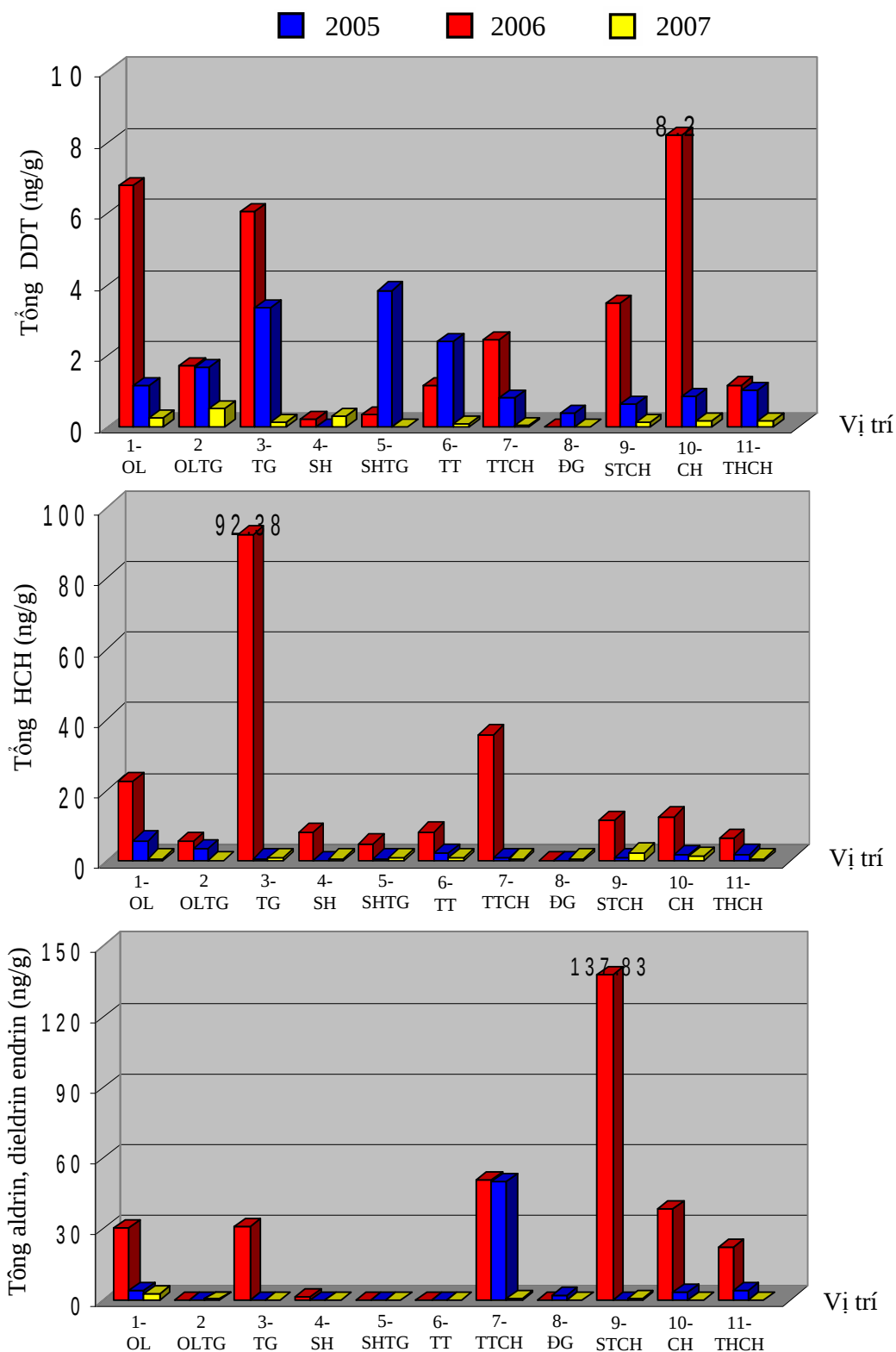
Bảng 3.8 cho thấy sự biến động của dư lượng HCBVTV trong trầm tích theo thời gian qua các mùa khô 2005, 2006 và 2007. So sánh với số liệu của tác giả N. X. Khoa trong thời gian 1998 -2000 [5] cho thấy từ 1998 đến 2005, hàm lượng HCBVTV cơ clo trong trầm tích không giảm, đặc biệt là HCH. Thế nhưng các kết quả của chúng tôi lại chứng tỏ rằng, chỉ tại 3/33 số mẫu (5-SHTG, 6-TT, 8-ĐGCH) là có lượng DDT tăng từ 2005 -2006, còn tại các vị trí khác, cả HCH, DDT và xiclodien đều giảm theo thời gian từ 2005 -2006 - 2007. Điều đặc biệt là tất cả các mẫu năm 2007 đều cho các giá trị HCBVTV cơ clo thấp hơn hẳn các năm trước. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với hàm lượng cơ clo rất thấp trong các mẫu nước ở phần 3.3. Đây là tín hiệu rất khả quan về tình hình sử dụng HCBVTV cơ clo tại tỉnh Thừa Thiên Huế.

Bảng 3.8 . Khoảng hàm lượng của các tổng HCH, tổng DDT, tổng xiclodien qua các năm 2005, 2006, 2007

Nhóm HCBVTV	Khoảng hàm lượng (ng/g mẫu khô)		
	Năm 2005	Năm 2006	Năm 2007
Tổng HCH	0,30 -92,38 (18,87 ± 26,28)	kphđ - 11,67 (2,54 ± 2,87)	kphđ - 2,37 (0,70 ± 0,59)
Tổng DDT	0,19 - 8,20 (2,89 ± 2,86)	kphđ - 5,76 (1,50 ± 1,47)	kphđ - 0,52 (0,20 ± 0,17)
Tổng aldrin & dieldrin	kphđ - 41,73 (19,78 ± 37,2)	kphđ - 39,54 (3,07 ± 9,23)	kphđ - 5,07 (0,63 ± 1,36)
Endrin	kphđ - 27,87 (8,78 ± 12,04)	kphđ - 11,69 (1,60 ± 2,94)	kphđ - 0,65 (0,05 ± 0,18)
Tổng HCBVTV	50,32 ± 53,31	8,71 ± 11,12	1,58 ± 1,77

Bảng 3.8 và hình 3.6 cũng cho thấy: tuy chỉ khảo sát qua thời gian chưa dài (2005-2007), nhưng các kết quả nhận được trên hình thể hiện đúng với một quy luật đã được xác minh qua nhiều công trình nghiên cứu: trước tiên, HCH tích lũy nhanh hơn DDT trong trầm tích, nhưng sau đó HCH lại có tốc độ giảm nhanh hơn DDT do khả năng khuếch tán trong không khí lớn hơn (US-EPA, 1993) [56]. Tuy giảm nhanh hơn DDT, nhưng đến nay (2007), hàm lượng HCH vẫn còn cao hơn DDT. Như chúng tôi đã nhận xét ở trên, hoặc là do trước đó lượng HCH đã được sử dụng quá lớn so với DDT, hoặc là mới có sự phát thải của HCH vào môi trường.

Tốc độ giảm của tổng xiclodien (aldrin, dieldrin và endrin) cũng chậm tương tự DDT và đến 2007 vẫn còn khá lớn trong trầm tích.



Hình 3.6. Sự biến động của hàm lượng HCBVTV cơ clo qua các năm 2005,2006, 2007

Mặc dù chúng tôi chỉ có được số liệu trong 3 năm, nhưng hầu hết các phương trình biểu diễn sự biến thiên hàm lượng HCBVTV cơ clo (bảng 3.9) theo

các năm đều có hệ số góc âm, cho thấy hàm lượng của các nhóm HCBVTV cơ clo đều giảm theo thời gian. Tuy nhiên, có 8/33 giá trị hệ số tương quan rất nhỏ, cho thấy xu hướng giảm này không có quan hệ tuyến tính. Các hệ số góc của phương trình biểu diễn hàm lượng DDT nhỏ hơn nhiều so với HCH, như vậy tốc độ giảm của HCH theo thời gian là nhanh hơn DDT.

Bảng 3.9. Phương trình biểu diễn biến thiên HCBVTV cơ clo theo thời gian (n=3)

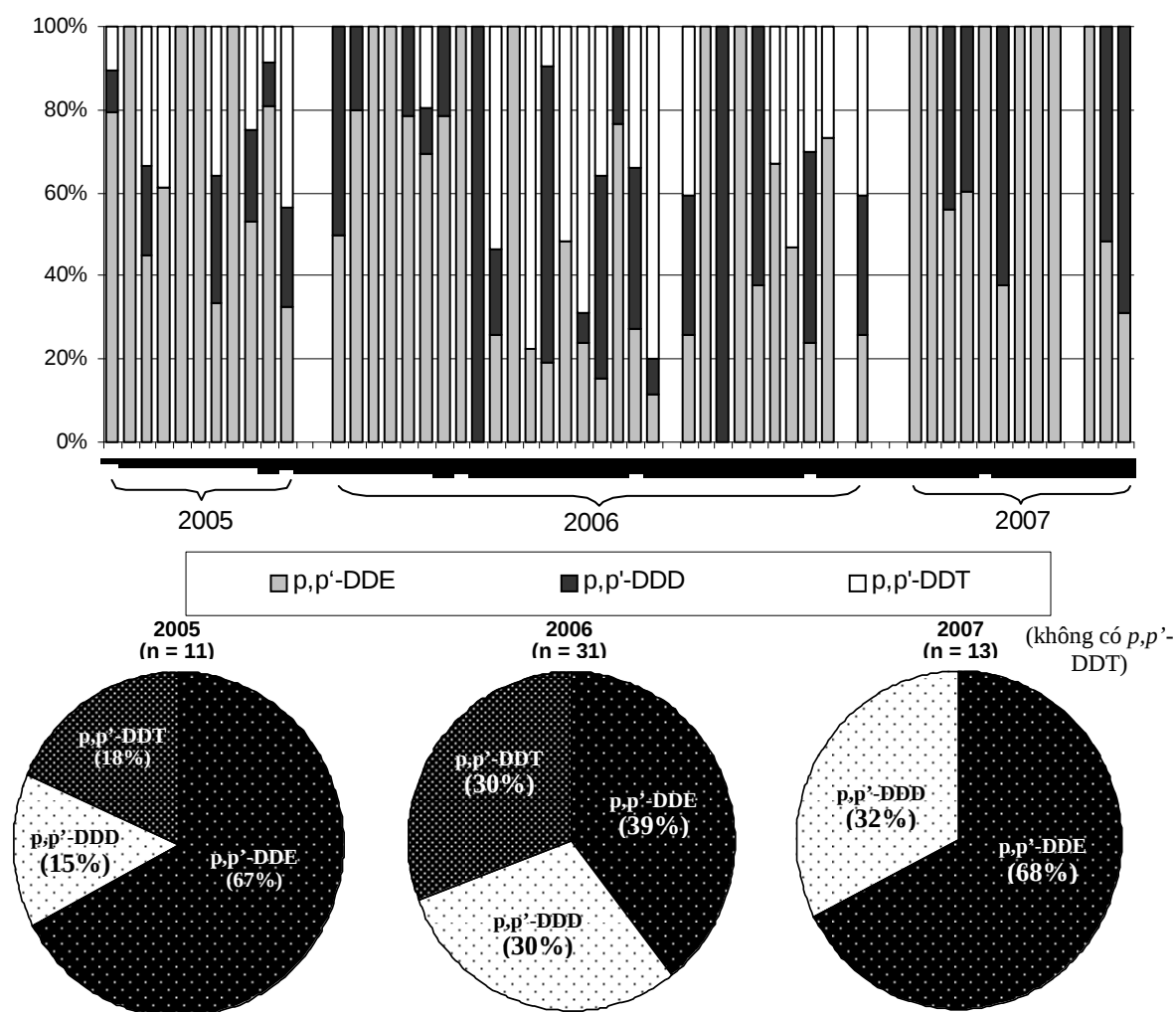
Vị trí	Tổng DDT	Tổng HCH	Tổng aldrin, dieldrin và endrin
1- OL	$y = -3,28x + 6572,40$ ($R^2 = 0,85$)	$y = -10,92x + 21905,0$ ($R^2 = 0,91$)	$y = -13,88x + 27856,0$ ($R^2 = 0,80$)
2-OLTG	$y = -0,61x + 1225,00$ ($R^2 = 0,79$)	$y = -2,78x + 579,70$ ($R^2 = 0,99$)	$y = +0,18x - 365,97$ ($R^2 = 0,75$)
3-TG	$y = -2,99x + 5991,00$ ($R^2 = 0,997$)	$y = -45,85x + 91996,0$ ($R^2 = 0,75$)	$y = -15,57x + 31244,0$ ($R^2 = 0,75$)
4-SH	$y = -0,01x + 20,36$ ($R^2 = 0,75$)	$y = -3,71x + 7436,60$ ($R^2 = 0,9997$)	$y = -0,73x + 1465,10$ ($R^2 = 0,9994$)
5-SHTG	$y = -0,13x + 252,16$ ($R^2 = 0,004$)	$y = -2,03x + 4194,60$ ($R^2 = 0,74$)	$y = +0,06x - 110,29$ ($R^2 = 0,75$)
6-TT	$y = -0,53x + 1054,40$ ($R^2 = 0,20$)	$y = -3,69x + 7395,80$ ($R^2 = 0,88$)	$y = +0,12x - 240,59$ ($R^2 = 0,96$)
7-TTCH	$y = -1,2x + 2408,30$ ($R^2 = 0,96$)	$y = -17,60x + 35318,0$ ($R^2 = 0,76$)	$y = -25,26x + 50704,0$ ($R^2 = 0,26$)
8-DGCH	$y = -0,10x + 190,76$ ($R^2 = 0,25$)	$y = +0,15x - 300,60$ ($R^2 = 0,25$)	$y = -0,55x + 1094,50$ ($R^2 = 0,9974$)
9-STCH	$y = -1,02x + 2041,30$ ($R^2 = 0,49$)	$y = -4,51x + 9041,90$ ($R^2 = 0,62$)	$y = -14,04x + 28164,00$ ($R^2 = 0,73$)
10-CH	$y = -2,29x + 4590,50$ ($R^2 = 0,38$)	$y = -5,63x + 11299,0$ ($R^2 = 0,79$)	$y = -19,14x + 38399$ ($R^2 = 0,81$)
11-TH	$y = -0,51x + 1013,80$ ($R^2 = 0,85$)	$y = -2,82x + 5659,80$ ($R^2 = 0,90$)	$y = -11,05x + 22175,0$ ($R^2 = 0,88$)

3.4.1.4. Tỷ lệ của các đồng phân trong mỗi nhóm cơ clo

a. Tỷ lệ của DDT và các sản phẩm phân hủy DDE, DDD trong tổng DDT

Khi được phát thải vào môi trường, DDT bị phân hủy chậm tạo thành DDE và DDD do tác động của các yếu tố sinh hoá hay tác nhân hóa học trong môi trường. Các tỷ lệ DDT/DDE, DDT/DDD và DDT/(DDE +DDD) được sử dụng để đánh giá mức độ phân hủy của DDT sau khi được phát thải vào môi trường. Các tỷ lệ này cao sẽ chứng tỏ sự phân hủy chậm của DDT hay sự phát thải DDT mới vào vị trí khảo sát vẫn còn tiếp tục. Theo số liệu ở phụ lục 2, 22/55 mẫu trầm tích đã khảo sát có tỷ lệ DDT/(DDE +DDD) bằng 0,00 trong đó điều đáng quan tâm là tỷ lệ DDT/(DDE +DDD) của tất cả (13 mẫu) trầm tích thu thập vào 15/4 -15/5/2007 đều bằng 0,00 (nhỏ hơn giới hạn phát hiện) so với các giá trị khá cao của DDE và DDD

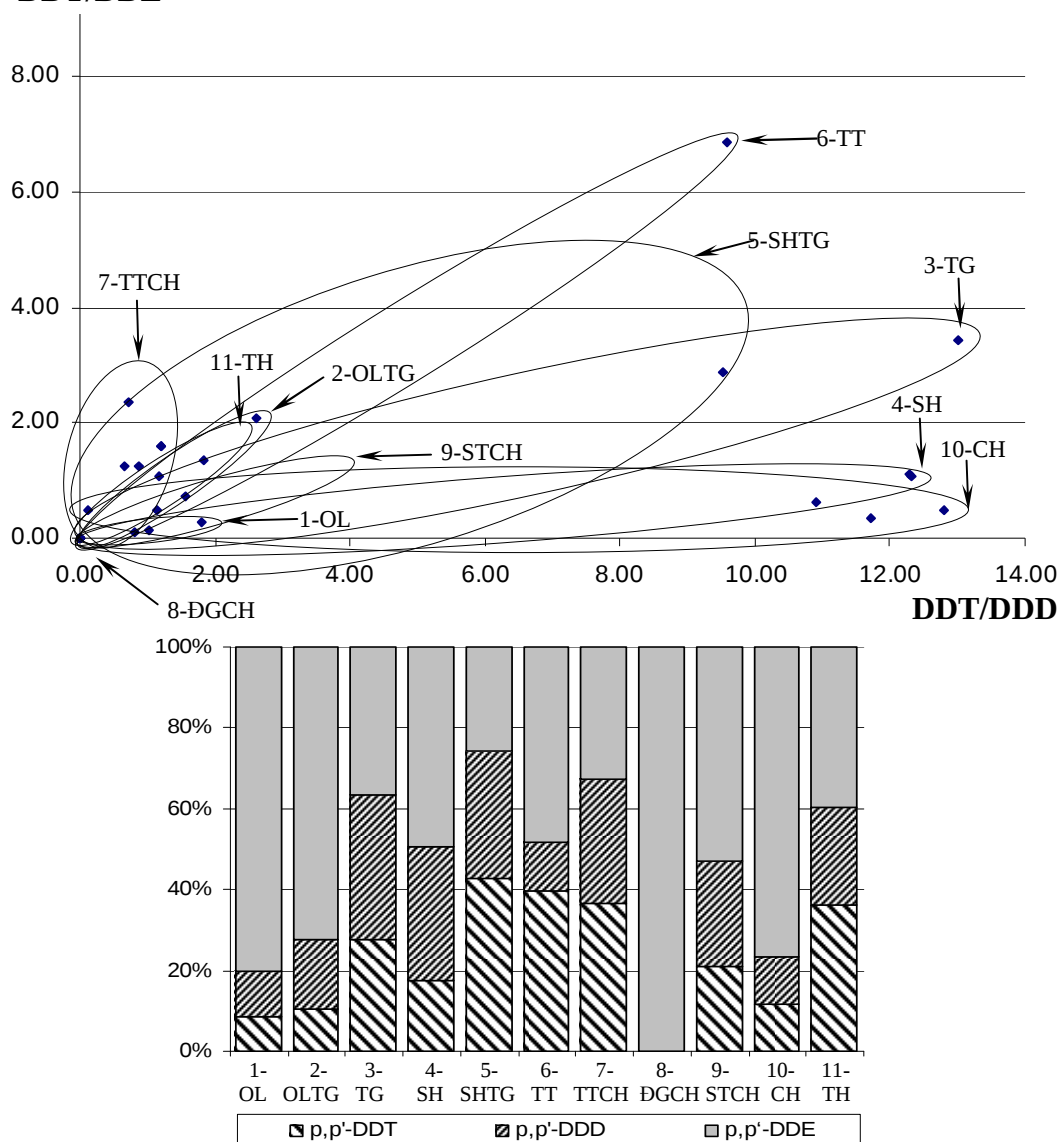
tương ứng trong cùng mẫu khảo sát (hình 3.8). Cần chú ý thời gian bán hủy của p,p' - DDT trong đất có thể lên đến 10 - 20 năm hay hơn nữa, vì vậy khi khảo sát trong khoảng thời gian 3 năm (2005-2007) thì sự thay đổi hàm lượng p,p' - DDT trong vòng 3 năm này chủ yếu là do tốc độ tiếp nhận và tốc độ rửa trôi p,p' - DDT tại mỗi vị trí chứ không phải là do tốc độ phân hủy. Có thể nói rằng, so với 2005-2006, sự tiếp nhận p,p' -DDT mới vào các vị trí lấy mẫu của sông trong 2006-2007 đã chậm hơn tốc độ chuyển tải p,p' -DDT từ cửa sông ra đầm phá, vì vậy tổng DDT tại vị trí khảo sát chủ yếu là các sản phẩm phân hủy DDE, DDD (hình 3.7). Chi tiết này cũng phù hợp với các thảo luận về hàm lượng tổng DDT trong nước thấp hơn giới hạn phát hiện và trong trầm tích giảm từ năm 2005 đến 2007 ở phần trên, đều phản ánh sự phát thải DDT vào môi trường trong đất liền có giảm xuống và lệnh cấm sử dụng DDT từ 6/1994 đã được thực hiện khá tốt.



Hình 3.7. Thành phần DDT và các sản phẩm phân hủy DDE, DDD trong tổng DDT trong từng năm 2005, 2006, 2007

Mặt khác, tốc độ phân hủy của DDT và thành phần các sản phẩm phân hủy có mặt trong tổng DDT được kiểm soát bởi các điều kiện của môi trường. Vì thế, các tỷ lệ của các sản phẩm phân hủy này phản ánh các ảnh hưởng của điều kiện môi trường trong quá trình phân hủy và do đó, có thể sử dụng các tỷ lệ này trong đánh giá và quản lý môi trường (Tavares et al, 1999) [43]. Nếu không còn có sự phát thải DDT mới vào môi trường, thì sự khác nhau về thành phần của các sản phẩm phân hủy trong trầm tích sẽ cho thấy sự khác nhau về điều kiện môi trường mà DDT đã chịu phân hủy để tạo các sản phẩm này. Sự phân hủy DDT dưới tác dụng của vi khuẩn để tạo thành DDE đòi hỏi những điều kiện hiếu khí của một hệ mở về thủy động lực năng động, với môi trường nước thường xuyên liên thông và trao đổi với biển bên ngoài (Angulian, 1984) [11]. Ngược lại, quá trình khử clo của DDT thành DDD lại xảy ra dưới các điều kiện oxy hóa khử yếm khí với môi trường nước ít thông thương với biển bên ngoài (Baxtor, 1999) [13].

DDT/DDE



Hình 3.8. Tỷ lệ DDT và các sản phẩm phân hủy DDE, DDD trong tổng DDT tại từng vị trí khảo sát

Các kết quả mà chúng tôi nhận được còn cho thấy hàm lượng vượt trội của DDE so với DDD trong các mẫu trầm tích (hình 3.8) Như vậy đa số các vị trí lấy mẫu có điều kiện thuận lợi cho sự phân hủy DDT nhờ vi khuẩn hiếu khí thành DDE. Chúng tôi có nhận xét: tại một số vùng lân cận, chẳng hạn từ trong cửa sông Ô Lâu ra đến ngoài cửa sông và ngoài đầm phá (1-OL, 2-OLTG và 3-TG), mức độ thông thương với nước biển tăng lên, môi trường hoạt động hơn, theo các tài liệu trước đây khi khảo sát ở ven biển (với độ mặn gần như nhau) thì khả năng tạo DDE tăng lên so với DDD, nhưng ở đây thì ngược lại. Đối với 4-SH (DDE cao hơn) và 5-SHTG (DDD cao hơn) cũng hoàn toàn tương tự. 1-OL là vùng nước ngọt (độ mặn chỉ 0,10‰) so với 2-OLTG (0,96‰) và 3-TG (8,67‰). 4-SH cũng là vùng nước ngọt (độ mặn 0,70‰) trong khi độ mặn của 5-SHTG là 8,50‰. Với độ mặn như vậy, 3-TG và 5-SHTG là vùng giao thoa mạnh giữa hai vùng nước ngọt (đổ từ sông ra) và nước mặn (từ cửa biển Thuận An đổ vào), là vùng trao đổi nước mạnh nhất lại có tỷ lệ DDE thấp hơn. Như vậy ngoài yếu tố trao đổi nước, có thể là độ mặn thấp (nước ngọt) lại ưu tiên cho quá trình phân hủy của DDT thành DDE, còn độ mặn cao hơn lại thích hợp hơn để DDT chuyển thành DDD. Các vị trí khác (6-TT, 7-TTCH, 8-ĐGCH, 9-STCH, 10-CH, 11-TH) có độ mặn lớn hơn (13‰-17‰) và trao đổi nước với biển thông qua cửa Tư Hiền đều có hàm lượng DDE cao hơn DDD.

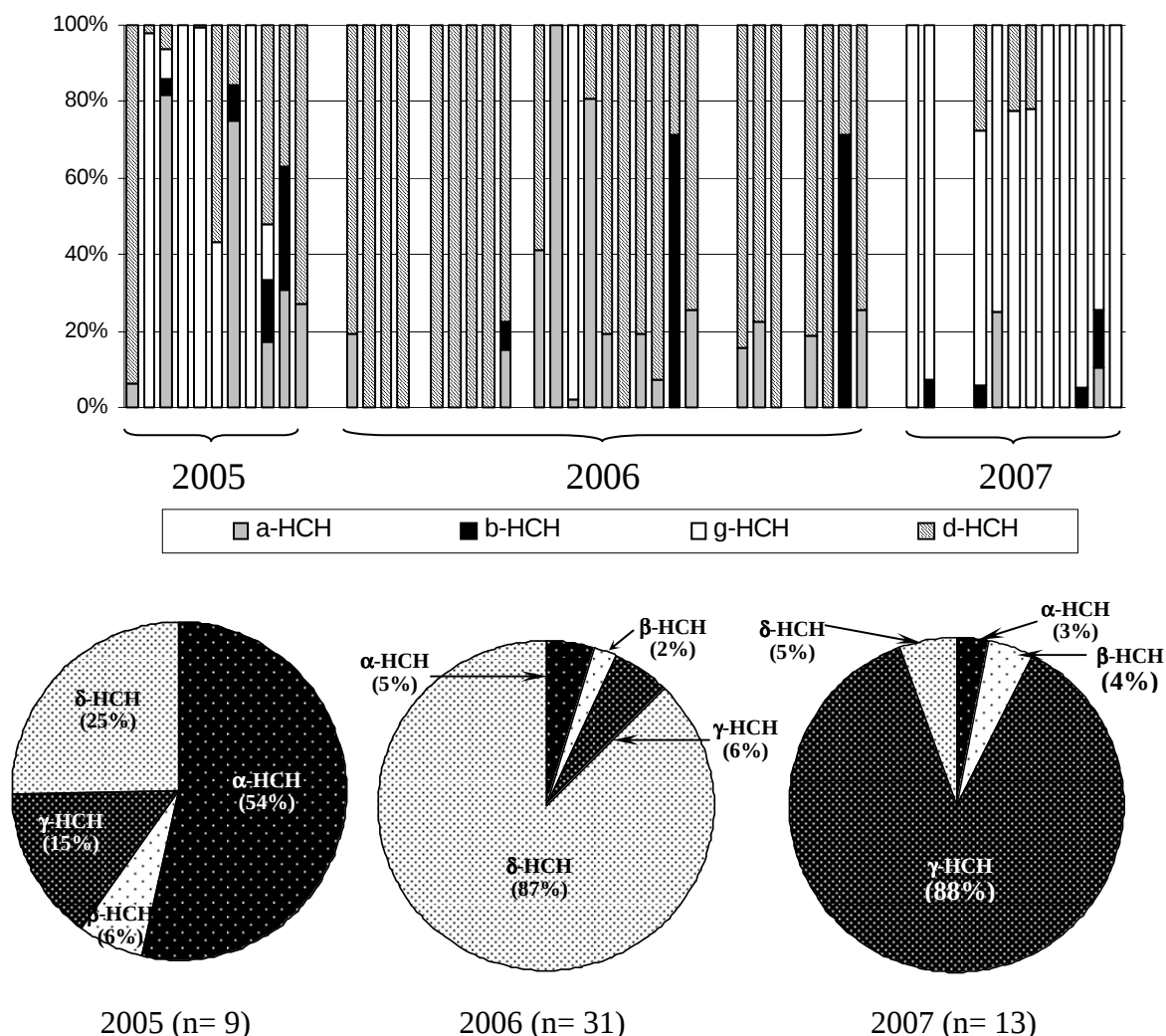
Hình 3.8 và 3.9 cũng cho thấy đa số các mẫu trầm tích trên đầm phá Tam Giang - Cầu Hai tại 11 vị trí đều có tỷ lệ p,p' -DDE/ tổng DDT cao hơn các dẫn xuất còn lại. Điều này chứng tỏ phần lớn DDT đã bị phân hủy thành DDE, là đồng phân có tính độc cao nhất trong các đồng phân của DDT. p,p' - DDT cũng chỉ vừa mới được phân hủy hết tại các vị trí lấy mẫu từ 2006- 2007, trước đó 5-SHTG, 6-TT, 7-TTCH, 8-TH là các vị trí DDT phân hủy chậm nhất.

b. Tỷ lệ của các đồng phân HCH trong tổng HCH

Có hai loại HCH thường được sử dụng trong nông nghiệp trước đây: loại thứ nhất là hỗn hợp HCH kỹ thuật, gồm 65-70% α -HCH, 7-10% β -HCH, 14-15% γ -HCH, khoảng 7% δ -HCH (α -HCH và γ -HCH là các cấu tử chính); loại thứ hai là lindane, trên 99% of γ -HCH và khoảng 1% of α -HCH (γ -HCH tinh khiết). Mặt khác, β -HCH, với các nhóm Cl đều ở vị trí equatorial, là đồng phân bền nhất, còn γ -HCH là đồng phân có hoạt tính sinh học cao nhất.

Phân tích tỷ lệ các đồng phân HCH trong các mẫu trầm tích (hình 3.9), có thể thấy trong các mẫu năm 2005, dạng đồng phân chủ yếu là α -HCH (53,58%), tiếp đến là δ -HCH (25,22%) và γ -HCH (14,89%) và β -HCH (6,31%). Thành phần này khá tương ứng với thành phần của hỗn hợp HCH kỹ thuật, trong đó một phần α -HCH đã chuyển thành δ -HCH. Năm 2006, δ -HCH lại là cấu tử chính (87,45%).

Điều quan trọng là trong các mẫu khảo sát năm 2007, thành phần của γ -HCH lại quá cao (87,71%) so với thành phần của nó trong HCH kỹ thuật.

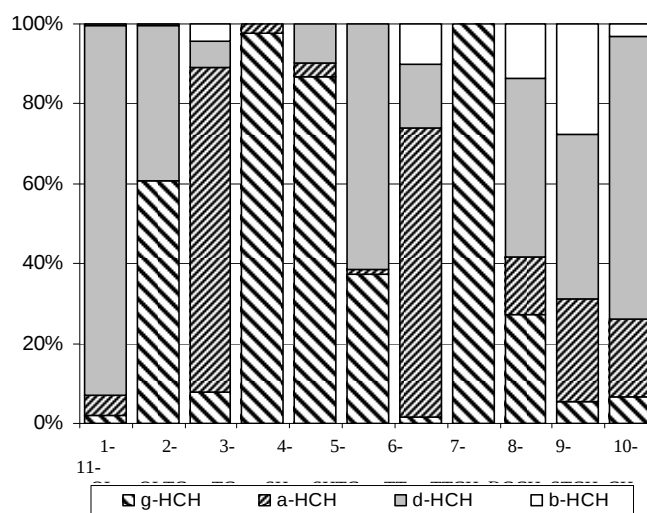


Hình 3.9. Thành phần của các đồng phân trong tổng HCH qua các năm 2005, 2006, 2007

Cũng như DDT, HCH đã được cấm sử dụng từ năm 1994, vì vậy sự có mặt một lượng lớn γ -HCH trong các mẫu trầm tích là điều không mong muốn. Kết quả này cho thấy đã có sự phát thải Lindane trong đất liền vào thời gian rất gần đây, và dạng chủ yếu tồn tại ở các vị trí khảo sát hiện nay là γ -HCH. Trong cả 3 năm, dạng β -HCH đều chiếm tỷ lệ thấp nhất, có thể xem là các đồng phân khác chưa chuyển hóa về dạng β -HCH bền nhất này.

Hình 3.10 cho thấy: tại các vùng vào sâu trong đầm phá (3-TG, 7-TTCH, 10-CH) và cửa biển (11-TH), năm 2005 trước đó đã tiếp nhận HCH kỹ thuật với tỷ lệ α -HCH cao hơn và đã giảm do tạo thành δ -HCH trong mẫu khảo sát năm 2006. Tỷ lệ γ -HCH cao (tiếp nhận vào các vị trí khảo sát trong thời gian 2006-2007) tập trung

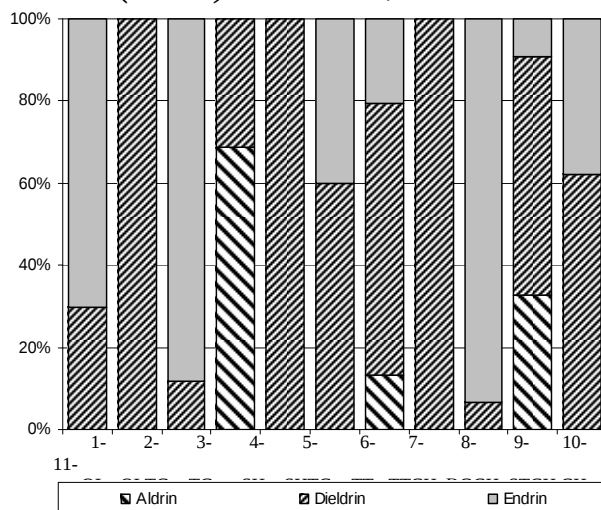
tại các vị trí cửa sông (2-OLTG, 4-SH, 5-SHTG, 8-ĐGCH và 9-STCH) và hầu hết đến nay (2007) vẫn chưa được phân hủy.



Hình 3.10. Thành phần của các đồng phân trong tổng HCH tại các vị trí khảo sát

Kết quả này phù hợp với việc phát hiện HCH trong các mẫu nước, sự ô nhiễm HCH cao hơn nhiều so với DDT trong các mẫu trầm tích và cho thấy, tuy đã giảm theo thời gian, nhưng hiện tượng phát thải HCH vào môi trường vẫn còn xảy ra cho đến rất gần đây, vì vậy tại các vị trí cửa sông cho đến năm 2007 vẫn còn tiếp nhận một lượng lớn γ -HCH (Lindan) và các đồng phân HCH khác vẫn chưa chuyển hóa về dạng β -HCH bền nhất.

c. Tỷ lệ của xiclodien (aldrin) và dieldrin, endrin



Hình 3.11. Thành phần của aldrin, dieldrin, endrin trong tổng xiclodien tại các vị trí khảo sát

Hình 3.12 cho thấy hàm lượng dieldrin > endrin > aldrin. Trong môi trường, aldrin dễ dàng bị phân hủy dưới tác dụng của vi khuẩn và chuyển thành dielrin bền hơn aldrin, nên các mẫu khảo sát đều có hàm lượng dieldrin chiếm ưu thế so với

aldrin, trừ mầu 4-SH. Mặt khác, độ độc của dieldrin cũng cao hơn. Cũng như DDT, sự có mặt của aldrin là dấu hiệu cho thấy có sự phát thải của aldrin vào môi trường trong thời gian gần đây. Dấu hiệu này được ghi nhận ở 4-SH, 10-CH và 7-TTCH. Endrin được sử dụng làm thuốc trừ sâu hại nên được đưa trực tiếp vào môi trường và vẫn còn khá nhiều trong một số mầu (1-OL, 3-TG, 9-CH).

Như vậy, mặc dù hàm lượng HCBVTV cơ clo tại cửa sông Hương - Tam Giang rất thấp so với hai vùng Ô Lâu và sông Truồi- Cầu Hai, nhưng tỷ lệ *p,p'*-DDT (hình 3.9), γ -HCH (hình 3.11), aldrin (hình 3.12) lại chiếm phần lớn. Do lượng tổng HCH và xiclodien tại cửa sông Hương thấp, nên hàm lượng này cũng không lớn, tuy nhiên tỷ lệ lớn của *p,p'*-DDT, γ -HCH, aldrin chứng tỏ lượng DDT, HCH và aldrin này được đưa vào môi trường muộn hơn so với nhiều vị trí ở hai vùng cửa sông còn lại.

3.4.2. Đánh giá tình trạng ô nhiễm trầm tích và khả năng gây ảnh hưởng về mặt sinh học tại vùng khảo sát theo các tiêu chuẩn môi trường

3.4.2.1. Đánh giá theo các mức quy định của các tổ chức môi trường quốc tế

Bảng 3.10 tóm tắt các mức hàm lượng HCBVTV cơ clo theo các quy định mà một số Cơ quan quản lý môi trường đưa ra đối với trầm tích có thể gây ảnh hưởng về mặt sinh học.

Bảng 3.10. Đối chiếu hàm lượng HCBVTV cơ clo trong mầu trầm tích tại Tam Giang - Cầu Hai với các mức có thể gây ảnh hưởng về mặt sinh học

Cơ quan, tổ chức	Hóa chất	Mức cho phép	Giá trị tại vùng khảo sát và kết luận
Long và cs., US-EPA, 1990	Tổng DDT	ER-L: 3ppb ER-M: 350ppb	kphđ - 8,20 ng/g < ER-M 9/33 mầu > ER-L
	<i>p,p'</i> -DDT	ER-L: 1ppb ER-M: 7ppb	kphđ - 3,64 ng/g < ER-M 5/33 mầu > ER-L
	<i>p,p'</i> -DDE	ER-L: 2ppb ER-M: 15ppb	kphđ - 6,65 ng/g < ER-M 3/33 mầu > ER-L
	<i>p,p'</i> -DDD	ER-L: 2ppb ER-M: 20ppb	kphđ - 4,11 ng/g < ER-M 2/33 mầu > ER-L
	dieldrin	ER-L: 0,02ppb ER-M: 8ppb	kphđ - 33,32 ng/g 27/33 mầu >>ER-L 5/33 mầu > ER-M ở 7-TTCH (1 mầu/2005 và 2 mầu /2006), ở 9-STCH (2005) và ở 11-TH (2005)
	endrin	ER-L: 0,02ppb ER-M: 45ppb	kphđ - 27,87 ng/g < ER-M 20/33 mầu > ER-L

US-EPA: Cơ quan Môi trường Mỹ

ER-L (Effects Range Low): khoảng ảnh hưởng thấp

ER-M (Effects Range Median): khoảng ảnh hưởng trung bình

Như vậy, hàm lượng các dẫn xuất DDT trong trầm tích đều ở dưới ER-M, chỉ một số mẫu cao hơn ER-L. Trái lại, dieldrin có hàm lượng cao hơn giá trị ER-M, cho thấy rằng dieldrin trong các mẫu trầm tích 2005 và 2006 có nguy cơ gây ảnh hưởng có hại về mặt sinh học đối với các sinh vật trong môi trường nước, đặc biệt là dieldrin ở vùng Thủy Tú- Cầu Hai, sông Truôi- Cầu Hai và Tư Hiền.

3.4.2.2. Đánh giá ảnh hưởng sinh học của hàm lượng HCBVTV trong trầm tích trên cơ sở phương pháp phân bố cân bằng (Equilibrium Partitioning methodology, EP) của US-EPA, 1999

Như đã thấy, hàm lượng của tất cả các nhóm HCBVTV cơ clo trong trầm tích đều giảm theo thời gian qua các năm 2005, 2006, 2007. Vì vậy, để đánh giá các ảnh hưởng sinh học do hàm lượng HCBVTV cơ clo trong trầm tích có thể gây ra, thay vì lấy số liệu trung bình của 3 năm (lớn hơn nhiều), chúng tôi lấy số liệu mới nhất (tháng 5/2007) và cũng là các giá trị thấp nhất trong 3 năm để đánh giá. Kết quả nhận được sẽ phản ánh tình trạng ô nhiễm cơ clo trong trầm tích trong thời điểm hiện nay có nguy cơ gây ảnh hưởng về mặt sinh học hay không.

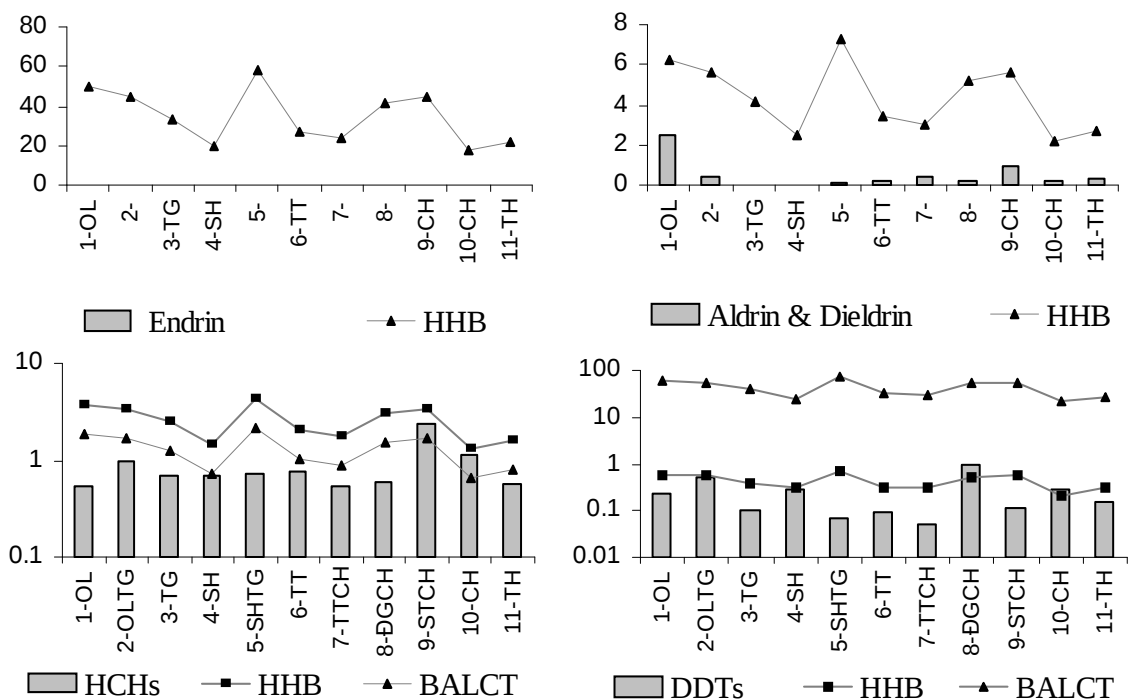
Bảng 3.11 trình bày các giá trị của mỗi nhóm HCBVTV cơ clo xác định được tại mỗi vị trí cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai và các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích (SQC) đã được tính toán theo hàm lượng carbon hữu cơ tương ứng tại vị trí đó. Trên cơ sở này, chúng tôi có hình 3.12. Hình 3.12 cho thấy trong năm 2007, mặc dù hàm lượng DDT đã giảm nhiều, nhưng do độ độc của các dẫn xuất DDT cao nên theo tiêu chuẩn SQC, hàm lượng của chúng tại các vị trí 2-OLTG, 4-SH, 8-DGCH và 10-CH vẫn lớn hơn mức HHB, nghĩa là có khả năng gây tích lũy sinh học trong cơ thể người. Hàm lượng HCH trong mẫu trầm tích cũng gây ảnh hưởng ở mức BALCT (ảnh hưởng gây độc mãn tính đối với các động vật thủy sinh) tại 4-SH, 9-STCH và 10-CH. Mặc dù dieldrin trong các mẫu 2005, 2006 khá cao, nhưng kết quả phân tích trong năm 2007 cho kết quả khả quan hơn nhiều: aldrin, dieldrin và endrin đều thấp hơn mức HHB cũng như mức BALCT và như vậy không có nguy cơ gây ảnh hưởng về mặt sinh học. Cần chú ý là việc đánh giá ảnh hưởng về mặt sinh học theo tiêu chuẩn này còn phụ thuộc vào hàm lượng carbon hữu cơ trong trầm tích tại từng vị trí. Mặt khác, theo chúng tôi, tiêu chuẩn US-EPA 1999 vẫn chưa đánh giá hết ảnh hưởng về mặt sinh học, bởi vì khi tính SQC theo WQC dựa trên K_{OW} , tiêu chuẩn này chỉ đánh giá độc hại do phần HCBVTV cân bằng tan ở trong nước mà chưa đánh giá ảnh hưởng của phần HCBVTV hấp thụ vào phần carbon hữu cơ tan trong nước cũng như phần HCBVTV cơ clo hấp thụ vào phần carbon hữu cơ trong các hạt lơ lửng hay phần mùn bã hữu cơ mà các động vật thủy sinh thường ăn vào.

Bảng 3.11. Giá trị xác định được đối với mỗi nhóm HCBTV cơ clo năm 2007 và tiêu chuẩn cho trầm tích tại từng vị trí (SQC)

Vị trí	OC%	f _{OC} (gOC/kg mẫu khô)	Tổng DDTs (µg/kg) (giá trị xác định)	SQC đối với DDT (µg/kg mẫu khô)				Tổng HCH (µg/kg) (giá trị xác định)	TCTT đối với HCHs (µg/kg mẫu khô)			
				HHB	BALAT	BALCT	WB		HHB	BALAT	BALCT	WB
1-OL	6,24	62,4	0,24	0,6	68640 (N) 8112 (M)	62,4	62,4	0,55	3,74	786,2 (N) 62,4 (M)	3,74 (N) 1,87 (M)	93,6
2-OLTG	5,61	56,1	0,50	0,6	69710 (N) 7293 (M)	56,1	56,1	0,00	3,37	706,9 (N) 56,1 (M)	3,37 (N) 1,68 (M)	84,2
3-TG	4,18	41,8	0,10	0,4	45980 (N) 5434 (M)	41,8	41,8	0,69	2,51	526,7 (N) 41,8 (M)	2,51 (N) 1,25 (M)	62,7
4-SH	2,47	24,7	0,29	0,3	27170 (N) 3211 (M)	24,7	24,7	0,69	1,48	311,2 (N) 24,7 (M)	1,48 (N) 0,74 (M)	37,05
5-SHTG	7,26	72,6	0,07	0,7	79860 (N) 9438 (M)	72,6	72,6	0,71	4,36	914,8 (N) 72,6 (M)	4,36 (N) 2,18 (M)	108,9
6-TT	3,42	34,2	0,09	0,3	37620 (N) 4446 (M)	34,2	34,2	0,78	2,05	430,9 (N) 34,2 (M)	2,05 (N) 1,03 (M)	51,3
7-TTCH	3,00	30,0	0,05	0,3	33000 (N) 3900 (M)	30,0	30,0	0,53	1,80	378,0 (N) 30,0 (M)	1,80 (N) 0,90 (M)	45,0
8-DGCH	5,19	51,9	0,00	0,5	57090 (N) 6747 (M)	51,9	51,9	0,60	3,11	653,9 (N) 51,9 (M)	3,11 (N) 1,56 (M)	77,9
9-STCH	5,60	56,0	0,11	0,6	61600 (N) 7280 (M)	56,0	56,0	2,37	3,36	705,6 (N) 56,0 (M)	3,36 (N) 1,68 (M)	84,0
10-CH	2,16	21,6	0,27	0,2	23760 (N) 2808 (M)	21,6	21,6	1,13	1,30	272,2 (N) 21,6 (M)	1,30 (N) 0,65 (M)	32,4
11-TH	2,69	26,9	0,16	0,3	29590 (N) 3497 (M)	26,9	26,9	0,57	1,61	338,9 (N) 26,9 (M)	1,61 (N) 0,81 (M)	40,4
Vị trí	OC%	f _{OC} (gOC/kg mẫu khô)	Aldrin và Dieldrin (µg/kg) (giá trị xác định)	SQC đối với Aldrin và Dieldrin (µg/kg mẫu khô)				Endrin (µg/kg) (giá trị xác định)	SQC đối với endrin (µg/kg mẫu khô)			
				HHB	BALAT	BALCT	WB		HHB	BALAT	BALCT	WB
1-OL	6,24	62,4	2,54	6,2			48,0	0,33	49,9		249,6 (N) 45,5 (M)	49,9
2-OLTG	5,61	56,1	0,37	5,6			43,2	0,00	44,9		224,4 (N) 41,0 (M)	44,9
3-TG	4,18	41,8	0,00	4,2			32,2	0,00	33,4		167,2 (N) 30,5 (M)	33,4
4-SH	2,47	24,7	0,00	2,5			19,0	0,00	19,8		98,8 (N) 18,0 (M)	19,8
5-SHTG	7,26	72,6	0,11	7,3			55,9	0,00	58,1		290,4 (N) 53,0 (M)	58,1
6-TT	3,42	34,2	0,24	3,4			35,0	0,00	27,4		136,8 (N) 25,0 (M)	27,4
7-TTCH	3,00	30,0	0,44	3,0			23,1	0,00	24,0		120,0 (N) 21,9 (M)	24,0
	5,19	51,9	0,18	5,2			40,0	0,00	41,5		207,6 (N) 37,9 (M)	41,5
8-STCH	5,60	56,0	0,89	5,6			43,1	0,00	44,8		224,0 (N) 40,9 (M)	44,8
9-CH	2,16	21,6	0,21	2,2			16,6	0,00	17,3		86,4 (N) 15,8 (M)	17,3
10-TH	2,69	26,9	0,30	2,7			20,7	0,00	21,5		107,6 (N) 19,6 (M)	21,5

HHB : mức bắt đầu gây tích lũy sinh học đối với sức khỏe người (Human Health Bioaccumulation Level);
BALAT: mức bắt đầu gây độc cấp tính đối với động vật thủy sinh (Benthic Aquatic Life Acute Toxicity Level);
BALCT: mức bắt đầu gây độc mãn tính đối với động vật thủy sinh (Benthic Aquatic Life Chronic Toxicity Level)

WB: mức bắt đầu gây tích lũy sinh học đối với động vật hoang dã (Wideliffe Bioaccumulation Level)



Hình 3.12. Hàm lượng HCBVTVC cơ clo trong mẫu trầm tích tại các cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai đối chiếu với tiêu chuẩn của US-EPA, 1999

3.5. HÀM LƯỢNG CÁC HCBVTVC CƠ CLO TRONG CÁC MẪU SINH VẬT

3.5.1. Thực trạng ô nhiễm HCBVTVC cơ clo trong sinh vật tại đầm phá Tam Giang - Cầu Hai

Các mẫu sinh vật được lựa chọn để khảo sát là loài hai mảnh vỏ và có tập quán ăn ở tầng đáy, hoặc là các loài cá đặc hữu của mỗi vùng trên đầm phá. Đặc điểm của các mẫu sinh vật khảo sát được mô tả trong bảng 3.12. Loài hai mảnh vỏ được chọn ở đây là hến nước ngọt (Ô Lâu) và trìa nước mặn (Tam Giang, sông Hương - Tam Giang và Thủy Tú). Các loài hai mảnh vỏ đã được chọn làm chỉ thị sinh vật và được nghiên cứu khắp nơi trên thế giới để đánh giá và so sánh tình trạng ô nhiễm môi trường (Monirith, I., 2003 [35]). Bên cạnh đó, các loài cá được chọn để nghiên cứu là các loài cá đặc hữu của Tam Giang - Cầu Hai: cá Dầy, Cá Dìa, Cá Hanh đen đều là các loài có giá trị kinh tế cao và chỉ sống trong vùng nước lợ của đầm phá, lại có tập quán kiếm ăn ở tầng đáy và ăn bã mùn hữu cơ nên chúng là các chỉ thị sinh vật phù hợp để kiểm soát mức độ ô nhiễm cục bộ tại địa phương. Trìa, hến và các loài cá này đều là các loại thủy sản nổi tiếng của đầm phá Thừa Thiên Huế.

Kích thước, khối lượng các cá thể mẫu vật và kết quả phân tích hàm lượng lipid trong các mẫu sinh vật được trình bày trên bảng 3.13. Hàm lượng HCH, DDT, aldrin, dielrin, endrin của 20 mẫu sinh vật đã khảo sát được trình bày ở phụ lục 7. Từ đó, chúng tôi có bảng 3.14 biểu diễn hàm lượng trung bình mỗi hợp chất cơ clo trong sinh vật tính theo 1 g lipid.

Bảng 3.12. Đặc điểm của các mẫu sinh vật được khảo sát

Vị trí	Tên gọi	Hình ảnh mẫu sinh vật	Định danh	Đặc điểm
1-OL	Hén (Ô Lâu)		-Tên Việt Nam: Hén (Ô Lâu) -Tên loài: <i>Corbiculamoretiana</i> -Tên họ: <i>Corbiculidae</i> Phân bố: sông Ô Lâu	Hén nước ngọt Sống ở tầng đáy
3-TG	Cá Dầy (Tam Giang)		-Tên Việt Nam: Cá Dầy (Tam Giang) -Tên loài: <i>Cyprinus centralus</i> (Nguyen et Mai) -Tên họ: cá Chép <i>Cyprinidae</i> -Tên bộ: cá Chép <i>Cypriformes</i> Phân bố: Đầm Cầu Hai	Sống ở vùng nước lơ Ăn các tảo phù du, thực vật thủy sinh, mùn bã hữu cơ, động vật không xương sống

Vị trí	Tên gọi	Mẫu	Định danh	Đặc điểm
3TG	Cá Hanh (Tam Giang)		-Tên Việt Nam: Cá Hanh đen (Tam Giang) -Tên loài: <i>Acanthopagrus berda</i> -Tên họ: <i>Acanthopagridae</i> Phân bố: Phá Tam Giang	Sống ở tầng giữa và tầng đáy Ăn các sinh vật nhỏ có xương sống
	Trà (Tam Giang)		-Tên Việt Nam: Trà (Tam Giang) -Tên loài: <i>Meretric tamgiangensis</i> Phân bố: Phá Tam Giang	Trà nước mặn Sống ở tầng đáy

Vị trí	Tên gọi	Mẫu	Định danh	Đặc điểm
5-SHTG	Trìa (sông Hương - Tam Giang)		-Tên Việt Nam: Trìa (sông Hương - Tam Giang) -Tên loài: <i>Meretric meretrix</i> -Tên họ: <i>Veneridae</i> Phân bố: sông Hương tiếp giáp phá Tam Giang	Trìa nước mặn Sống ở tầng đáy
6-TT	Trìa (Thủy Tú)		-Tên Việt Nam: Trìa (Thủy Tú) -Tên loài: <i>Cyrenobatisa subsuleata</i> -Tên họ: <i>Corbiculidae</i> Phân bố: Đàm Thủy Tú	Trìa nước mặn Sống ở tầng đáy

Vị trí	Tên gọi	Mẫu	Định danh	Đặc điểm
9-STCH	Cá Dầy (Sông Truôi - Cầu Hai)		-Tên Việt Nam: Cá Dầy (Sông Truôi-Cầu Hai) -Tên loài: <i>Cyprinus centralus</i> (Nguyen et Mai) -Tên họ: cá Chép <i>Cyprinidae</i> -Tên bộ: cá Chép <i>Cypriformes</i> Phân bộ: Đầm Cầu Hai	Sống ở vùng nước lợ Ăn các tảo phù du, thực vật thủy sinh, mùn bã hữu cơ, động vật không xương sống
10-CH	Cá Dìa (Cầu Hai)		-Tên Việt Nam: Cá Dìa công (Cầu Hai) -Tên loài: <i>Siganus oramin</i> (Bloch et Schlegel) -Tên họ: cá Dìa <i>Siganidae</i> -Tên bộ: cá Vược <i>Perciformes</i> Phân bộ: Đầm Cầu Hai	Sống chủ yếu ở tầng đáy Ăn tạp: tảo silic, mùn, bã hữu cơ, động vật nhỏ không xương sống.

Bảng 3.13. Các mẫu sinh vật và hàm lượng lipid trong mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông thuộc đầm phá Tam Giang - cầu Hai (khảo sát từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Vị trí	Mẫu sinh vật (khối lượng mẫu: 2,0 ÷ 2,5 kg)	Ký hiệu mẫu	Kích thước cá thể ± 0,5 (cm x cm)	Khối lượng cá thể (g)	Hàm lượng lipid (%)
1-OL	Hến nhỏ (Ồ Lâu)	Hennho	1,5 x 1,8	1,3 ÷ 1,5	1,26 ÷ 4,03
	Hến to (Ồ Lâu)	Hento	3,0 x 3,4	3,9 ÷ 4,0	1,72 ÷ 5,71
3-TG	Trìa nhỏ (Tam Giang)	Trianho	3,1 x 3,4	29,3 ÷ 30,7	5,18
	Trìa to (Tam Giang)	Triato	5,9 x 6,8	87,5 ÷ 90,1	6,03
	Cá dây nhỏ (Tam Giang)	Cadaynho	19,8 x 9,3	130,5 ÷ 142,4	5,02
	Cá dây to (Tam Giang)	Cadayto	28,6 x 13,6	850,6 ÷ 887,5	6,18
	Cá hanh (Tam Giang)	Cahanh	25,1 x 15,6	745,3 ÷ 756,3	6,02
5-SHTG	Trìa nhỏ (Sông Hương-Tam Giang)	Trianho	3,0 x 3,5	33,2 ÷ 34,0	2,93 ÷ 5,19
	Trìa to (Sông Hương-Tam Giang)	Triato	6,0 x 8,0	90,1 ÷ 92,0	5,22 ÷ 6,60
6-TT	Trìa to (Thủy Tú)	Triato	3,9 x 4,5	110,0 ÷ 124,2	2,93
9-STCH	Cá dây nhỏ (Sông Truồi-Cầu Hai)	Cadaynho	21,0 x 10,0	145,7 ÷ 156,4	5,17
	Cá dây to (Sông Truồi-Cầu Hai)	Cadayto	24,0 x 12,0	667,0 ÷ 680,0	6,79
10-CH	Cá dĩa nhỏ (Cầu Hai)	Cadianho	10,2 x 17,8	100,9 ÷ 113,7	6,08
	Cá dĩa to (Cầu Hai)	Cadiato	14,3 x 26,4	712,0 ÷ 722,3	12,95

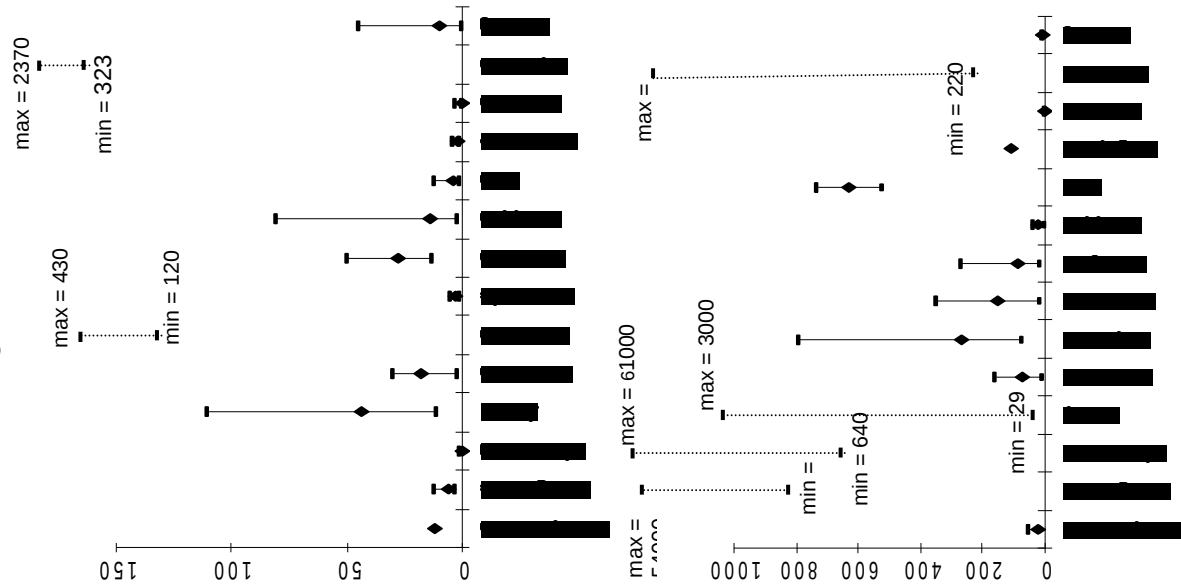
Bảng 3.14. Hàm lượng trung bình một số HCBVTV cơ clo (quy về ng/g lipid) trong mẫu sinh vật tại các vùng của sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Mẫu sinh vật	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	P,p'- DDE	P,p'- DDD	P,p'- DDT	Σ DDT	aldrin	dieldrin	endrin	Σ HCBVTV
Hến nhỏ nước ngọt (3)	99,56	kphđ	61,38	133,98	294,92	51,27	9,05	16,70	77,02	39,84	4,63	5,71	422,12
Hến to nước ngọt (3)	165,43	kphđ	31,40	135,68	332,51	36,95	1,40	7,56	45,91	122,10	1,69	476,36	978,57
Tràia nhỏ nước mặn (3)	kphđ	kphđ	kphđ	101,56	101,56	18,00	63,39	11,13	92,52	30,58	56,65	44,35	325,62
Tràia to nước mặn (4)	28,10	0,61	130,40	21,70	190,81	69,24	88,20	5,85	163,29	20,39	9,90	18,49	402,88
Cá Dầy nhỏ (2)	kphđ	kphđ	kphđ	124,95	124,95	290,18	38,11	4,29	332,58	4,94	kphđ	kphđ	462,45
Cá Dầy to ()	13,11	kphđ	1438,32	kphđ	1451,43	216,26	60,20	kphđ	276,46	6,35	4,35	16,05	1754,62
Cá Dìa nhỏ (1)	157,90	kphđ	kphđ	243,59	401,49	70,89	kphđ	kphđ	70,89	kphđ	kphđ	kphđ	472,38
Cá Dìa to (1)	148,65	kphđ	kphđ	127,65	276,30	91,51	58,30	49,19	199,00	kphđ	kphđ	256,45	731,75
Cá Hanh (1)	47,34	kphđ	kphđ	kphđ	47,34	307,14	162,46	87,54	557,14	kphđ	kphđ	kphđ	604,48

Trong ngoặc đơn là số mẫu khảo sát

3.5.1.1. So sánh với tình trạng ô nhiễm HCBVTV cơ clo của các sinh vật đã được khảo sát ở các nước trên thế giới và ở Việt Nam

a. Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong các mẫu sinh vật



Nguồn: Campuchia (Monirith, I. và cs., 2003 [36])

Thái Lan (Boonyatumanond, R. và cs., 2002 [15])

Việt Nam (Nhân Đ.Đ. và cs., 1999 [29])

Việt Nam và các nước khác (Monirith, I. và cs., 2003 [36])

Hình 3.13 cho thấy hàm lượng HCBVTV khảo sát được trong nghiên cứu của chúng tôi ở trong khoảng gần giống hàm lượng HCBVTV trong sinh vật của nhiều nước trên thế giới, không có mẫu nào có giá trị đột biến quá cao như mẫu Vẹm xanh ở Trung Quốc, Hồng Kông hay vẹm xanh Lăng Cô ở Việt Nam. Các giá trị đột biến này chỉ xuất hiện ở một vị trí nghiên cứu nào đó so với toàn vùng khảo sát, vì vậy hình 3.14 cho thấy giá trị đặc biệt cao này quá lớn so với giá trị trung bình.

b. Hàm lượng HCBVTV trong các loài hai mảnh vỏ (Hén và Trìa)

Các loài hai mảnh vỏ được khảo sát rộng rãi để đánh giá nhanh mức tích lũy sinh học của nhiều chất ô nhiễm hữu cơ trong nước biển do sự phân bố rộng rãi của chúng về mặt địa lý khắp các lục địa trên thế giới. Điều này giúp cho số liệu nhận được từ các vùng khác nhau có thể so sánh được với nhau. Các loài này chịu được nhiều độ mặn khác nhau, bền với các tác động của môi trường, có tập quán ăn mùn, bã hữu cơ ở tầng đáy và có khả năng tích lũy cao đối với các chất ô nhiễm hóa học trong những thời gian dài (Farrington và cs., 1987) [22]. Trong cơ thể sinh vật hai mảnh vỏ, các HCBVTV thường chỉ được tích lũy mà khó bị phân hủy do thiếu các enzym oxygenase Cytochrome P450 và phenobarbital (Nakata và cs., 1997) [37]. Đặc

biệt, đối với các vùng châu Á, chúng còn là nguồn hải sản có giá trị kinh tế và dinh dưỡng cao (hàm lượng protein cao, trung bình 67% so với cơ thể) (Monirith I. và cs., 2003) [36].

Bảng 3.15 cho thấy hàm lượng HCH trong các mẫu sinh vật hai mảnh vỏ tại Tam Giang - Cầu Hai cao hơn trong sinh vật ở vùng biển nhiều nước khác trên thế giới, còn DDT thì thấp hơn. Như đã trình bày ở trên, trong nước và trầm tích, tình trạng ô nhiễm HCH là vấn đề đáng lo ngại đối với đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, điều này cũng thể hiện đối với các mẫu sinh vật. Tuy nhiên, hàm lượng HCBVTV thấp hơn hẳn so với một số mẫu sinh vật ở một vài vị trí cá biệt có hàm lượng HCBVTV cơ clo cao gấp hàng chục lần (HCH trong vẹm xanh ở Trung Quốc, Hồng Kông hoặc DDT trong vẹm xanh ở Lăng Cô, Thừa Thiên Huế trước đây).

Bảng 3.15. Hàm lượng tổng HCH, tổng DDT và tổng xiclodien (ng/g mẫu) trong một số loài 2 mảnh vỏ đã khảo sát được trên thế giới và ở Việt Nam

Vùng, năm lấy mẫu	Loài hai mảnh vỏ	Σ HCH	Σ DDT	Σ xiclodien	Nguồn tài liệu
Bờ biển Địa Trung hải	Vẹm <i>Mytilus galloprovincialis</i>	Lindan 0,8-3,1	20-630	Dieldrin 1,8-36,0	Villeneuve và cs., 1999 [53]
Pháp	Vẹm <i>Mytilus galloprovincialis</i>		7,4-733,0		Claisse, 1989 [18]
Hy Lạp	<i>Mullus barbatus</i>	2,0-4,3	11,9-22,3		Giouranovits-Psyllidou và cs., 1994 [24]
Đan Mạch	<i>Mytilus edulis</i>	0,6-7,4	2,4-67,0		Granby và cs., 1995 [25]
Biển Adriatic	5 giống trai khác nhau		1-2048		Miaden, 2000 [34]

Vùng, năm lấy mẫu	Loài hai mảnh vỏ	Σ HCH	Σ DDT	Σ iclodien	Nguồn tài liệu
Mỹ	<i>Mytilus edulis</i>		6,7-960,0		Sericano và cs., 1995 [42]
Hàn quốc	<i>Mytilus edulis</i>	0,06-1,19	1,1 - 19,5		Khim và cs., 2000 [33]
	<i>Mytilus edulis</i> (1998)	0,1-1,0	0,7-7,5		Monirith, I., và cs., 2003 [36]
Nga (1999)	Vẹm <i>Crenomytilus grayanus</i>)	11-14	0,7-1,1		
Thái lan (1994,1995)	Vẹm	kphđ - 0,24	0,5-30,0		
Nhật bản	Vẹm		590		Nakata và cs., 2002 [38]
	Vẹm xanh <i>Mytilus galloprovincialis</i> (1994)	0,2-0,6	0,8-12,0		Monirith, I., và cs., 2003 [36]
Singapo (1999)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	0,30	3,0		
Indonexia (1998)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	kphđ-0,1	0,1-3,1		
Malaisia (1998, 1999)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	kphđ-0,2	0,2-5,7		
Philipin (1998)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	kphđ-0,05	0,06-0,80		

Vùng, năm lấy mẫu	Loài hai mảnh vỏ	Σ HCH	Σ DDT	Σ iclodien	Nguồn tài liệu
Ấn độ (1998)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	0,2-7,7	0,6-15,0		
Campuchia (1998)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	kphđ	0,2-1,0		
Hongkong (1998,1999)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	0,02-0,60	7-1000		
Trung quốc (1999, 2001)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i> và <i>Mytilus edulis</i>	0,1-2,0	15-640		
Việt Nam (1997)	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i>	0,03-0,10	2,4-310,0		
Miền Bắc Việt Nam	Móng Cái - Hạ Long	1,45 – 46,67	12,00 – 23,33		Nhân Đ.Đ. và cs., 1999 [40]
Miền Trung Việt Nam	Vẹm xanh <i>Perna viridis</i> (1997)	0,09	310		Monirith, I., và cs., 2003 [36]
	Vẹm xanh (nuôi) <i>Mytilus marraquinus</i>		543,47-1069,93	Aldrin 18,83-24,94	N. X. Khoa, 2005 [5]
	Hén nước ngọt (2005, 2006, 2007) (n=6)	2,35-44,25	0,24-5,35	Aldrin Dieldrin 0,00-73,04	nguyên cứu này

Vùng, năm lấy mẫu		Loài hai mảnh vỏ	Σ HCH	Σ DDT	Σ xiclodien	Nguồn tài liệu
	Tam Giang - Thủy Tú	Trìa nước lợ (2005, 2006, 2007) (n=7)	0,73-20,70	0,26-8,57	Aldrin Dieldrin 0,00-20,96	

3.5.1.2. So sánh với các kết quả nghiên cứu trước đây tại đầm phá Thừa Thiên Huế

a. Loài hai mảnh vỏ (Hén và Trìa)

Một công trình nghiên cứu lớn về hàm lượng HCBVTV cơ lo trong vẹm xanh tại 12 nước thuộc châu Á- Thái Bình Dương được thực hiện trong khoảng 1994 đến 2001 (Monirith I. và cs., 2003) [36] đã cho thấy tại Việt Nam, hàm lượng DDT trong vẹm (2,4 đến 310 ng/g, tương ứng với 220 - 34 000 ng/g lipid) lớn hơn nhiều so với HCH (0,03-0,10 ng/g, tương ứng với 3- 12 ng/g lipid). Đặc biệt vẹm xanh tại Lăng Cô, Thừa Thiên Huế có hàm lượng DDT lớn nhất Việt Nam (34 000 ng/g lipid).(Monirith I. và cs. 2003 [36]. Công trình của tác giả N.X. Khoa, 2005 [5] lấy mẫu từ 1998-2000 cũng cho thấy hàm lượng DDT trong vẹm xanh Lăng Cô quá cao (543,47-1069,93 ng/g mẫu), trong khi đó không phát hiện thấy HCH.

Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, cùng là loài hai mảnh vỏ, nhưng hàm lượng DDT và HCH trong Hén nước ngọt Ô Lâu và Trìa nước mặn Tam Giang - Thủy Tú thấp hơn nhiều và không cao đột biến như vẹm xanh Lăng Cô; hàm lượng HCBVTV cơ clo của chúng ở trong khoảng gần với hàm lượng HCBVTV của các loài hai mảnh vỏ ở nhiều nơi trên thế giới.

Bảng 3.16. Hàm lượng tổng HCH, tổng DDT và tổng xiclodien (ng/g mẫu ướt) trong một số loài cá đã khảo sát

Vùng	Loài cá	Tổng HCH	Tổng DDT	Tổng Aldrin& Dieldrin	Endrin	Nguồn tài liệu
Lăng Cô	Cá Dầy	-	190,07-376,39	Aldrin 24,97-	-	N.X. Khoa, 2005 [5]

					63,87		
	Cá Dày	kphđ- 100,11	kphđ- 34,17	kphđ- 0,98	kphđ-1,10	nghiên cứu này	
Tam Giang - Cầu Hai	Cá Dìa	-	111,58 - 223,85	Aldrin 7,31- 14,61	-	N.X. Khoa, 2005 [5]	
	Cá Dìa	24,41- 35,78	4,31- 25,77	28,72- 127,97	6,08- 12,95	nghiên cứu này	
	Cá Hanh	2,85	33,54	36,39	6,02	nghiên cứu này	

Ghi chú: “-“ không có số liệu

Số liệu HCBVTVCơ clo trong các mẫu cá cũng theo xu hướng chung (bảng 3.16): có giá trị HCH cao hơn, DDT thấp hơn so với các kết quả trước đây của tác giả N.X. Khoa [5]. Ngoài ra, trong các mẫu đều có mặt aldrin, dieldrin và endrin.

3.5.1.3. So sánh với hàm lượng HCBVTVCơ clo trong nước và trầm tích

Do các loài sinh vật, đặc biệt là các loài cá, có thể di chuyển từ vùng này sang vùng khác nên so sánh hàm lượng HCBVTVCơ clo trong sinh vật và trầm tích tại từng vị trí là ít có ý nghĩa. Xét trên toàn đầm phá, điểm tương đồng giữa các mẫu trầm tích và sinh vật là trong hầu hết các mẫu, sự có mặt của tổng HCH > xiclodien > tổng DDT. Các kết quả khảo sát trước đây đã cho thấy, tại các nước nông nghiệp, mặc dù HCH được sử dụng làm thuốc trừ sâu nhiều hơn DDT, nhưng tỷ lệ HCH/DDT trong sinh vật lại thường thấp hơn do các loài hai mảnh vỏ vùng nước mặn như trìa, vẹm xanh thường có khả năng tích lũy sinh học cao hơn đối với DDT và ngược lại, bài tiết HCH nhanh hơn (với cùng khoảng thời gian tích lũy vào cơ thể sinh vật) (Azza Khaled và cs., 2004) [32]. Tỷ lệ HCH/DDT trung bình trong trầm tích (≈ 4 lần) trong đầm phá Tam Giang - Cầu Hai lớn hơn nhiều so với tỷ lệ HCH/DDT trung bình trong các mẫu sinh vật (≈ 2 lần) một lần nữa chứng tỏ sự phát thải HCH trong môi trường vẫn được tiếp tục trong thời gian gần đây trong khi sự phát thải DDT đã giảm hẳn.

Bảng 3.17 . Hệ số tích lũy của HCBVTV cơ clo trong mẫu nước, trầm tích và sinh vật

Hàm lượng	Trong nước (ng/l)	Trong trầm tích (ng/g mẫu khô)	Trong sinh vật (ng/g mẫu không vỏ)	Hệ số tích lũy nước: trầm tích: sinh vật
Tổng HCH	kphđ ÷ 413,4 (48,87)*	0,3 - 31,2 (5,37)	kphđ- 100,11 (19,52)	1 : 110 : 400
Tổng DDT	kphđ - 5,3 (0,51)	0,15 - 3,17 (1,45)	kphđ - 34,17 9,07)	1 : 2850 : 17780
Tổng aldrin & dieldrin	kphđ (0,00)	kphđ - 41,73 (3,86)	kphđ - 11,76 (1,66)	rất lớn
Endrin	kphđ- 8,7 (0,41)	kphđ -27,87 (2,67)	kphđ - 73,04 (6,30)	1 : 6500 : 15360

(*) Trong ngoặc là giá trị trung bình

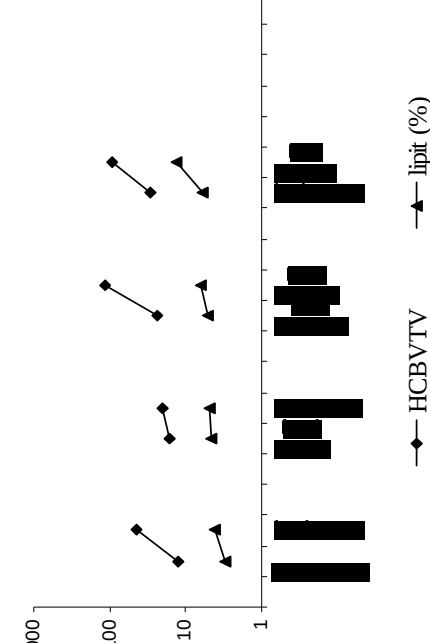
Hệ số tích lũy sinh học được chỉ ra trên bảng 3.17 cho thấy, có sự tích lũy đáng kể và khá lâu dài của hàm lượng HCBVTV cơ clo từ môi trường nước của sông (chứa HCBVTV cơ clo rửa trôi từ đất liền) vào trong trầm tích và sau đó, tích lũy vào cơ thể sinh vật sống trong đầm phá.

3.5.1.4. Hàm lượng HCBVTV cơ clo và lượng lipid trong cá thể sinh vật

Quá trình tích lũy sinh học của các chất ô nhiễm trong sinh vật phụ thuộc vào: loài sinh vật, tuổi, giới tính và mức dinh dưỡng (Crosly và cs., 1998) [71]. Trong mỗi loài mà chúng tôi đã khảo sát, chúng tôi nhận thấy khi kích cỡ (khối lượng) của cá thể sinh vật tăng (có tuổi lớn hơn), hàm lượng lipid trong cá thể đó cao hơn và hàm lượng HCBVTV cũng cao hơn (hình 3.15), điều đó cho thấy có sự tích lũy 1000
vật. Tuy nhiên, tốc độ tăng tương
giống nhau, cho thấy tốc độ tích lũy
khác nhau.

3.5.1.5. Hàm lượng HCBVTV cơ clo

nhau



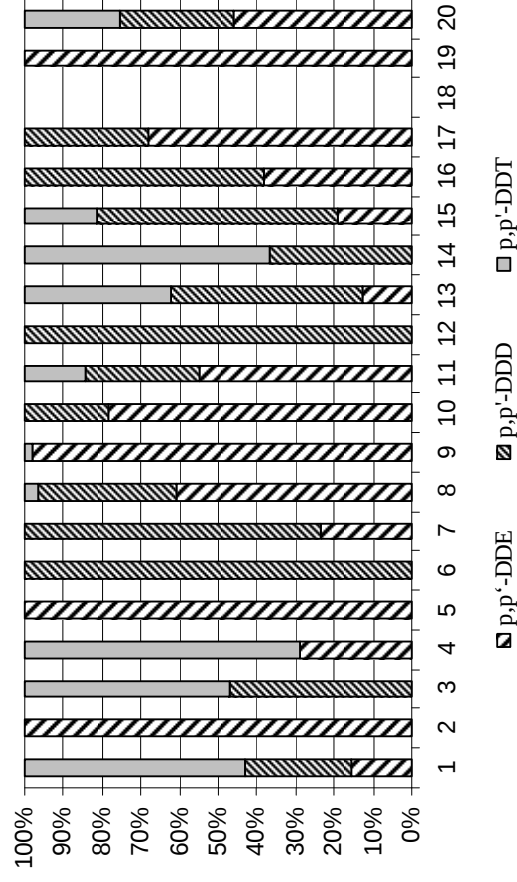
Bảng 3.18 cho thấy mỗi loài sinh vật có khả năng tích lũy HCBVTV khác nhau. Hàm lượng HCBVTV cơ clo cao nhất trong cá Dầy, tiếp đến là Hén nước ngọt, sau đó là cá Dĩa và cá Hanh, cuối cùng là Trìa nước mặn. Giá trị HCH trong các mẫu cá dầy to đều rất cao (lên đến 1428 - 1474 ng/g lipid) và đều ở dạng γ -HCH (chưa bị phân hủy). Mặt khác, tại vùng Ô Lâu, Tam Giang, sông Truôi - Cầu Hai là vùng có HCBVTV trong trầm tích cao, thì các mẫu sinh vật tại vùng này: hén Ô Lâu, cá Dầy Tam Giang, Cá Dầy sông Truôi- Cầu Hai đều có hàm lượng HCBVTV cao hơn hẳn, ngược lại các mẫu Trìa tại sông Hương- Tam Giang (vùng có dư lượng HCBVTV thấp hơn trong 3 vùng) thì có dư lượng HCBVTV thấp hơn.

Bảng 3.18 . Hàm lượng HCBVTV cơ clo trong các mẫu sinh vật thuộc loài khác nhau

Mẫu sinh vật	Tổng HCH	Tổng DDT	Tổng aldrin& dieldrin	endrin	Tổng HCBVTV
Hén nước ngọt Ô Lâu (n=6)	313,72	61,47	84,13	241,04	700,35
Trìa nước mặn sông Hương - Tam Giang (n= 7)	146,19	127,91	58,76	31,32	364,25
Cá Dầy Tam Giang và sông Truôi- Cầu Hai (n=4)	788,19	304,52	7,82	8,03	1108,54
Cá Dĩa Cầu Hai (n =2)	338,90	134,90	kphđ	128,23	602,07
Cá Hanh Cầu Hai (n=1)	47,34	557,14	kphđ	kphđ	604,48

3.5.2. Tỷ lệ các đồng phân hay dẫn xuất

3.5.2.1. Tỷ lệ p,p' -DDT và các sản phẩm phân hủy (p,p' -DDD, p,p' -DDE)



Hình 3.14. Tỷ lệ p,p' -DDT và các sản phẩm phân hủy trong các mẫu sinh vật

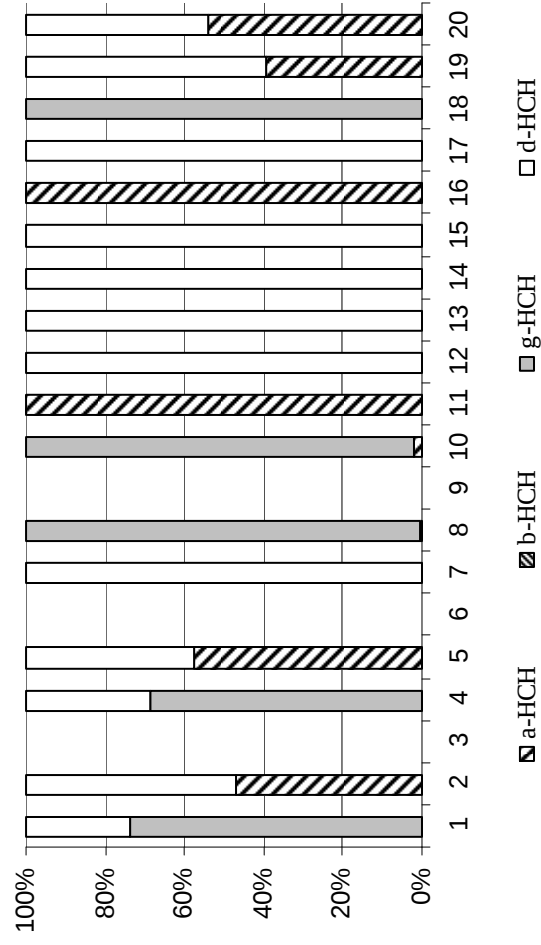
Kết quả khảo sát năm 1997 về Vẹm xanh Lăng Cô (Monirith và cs., [36]) và năm 2000 (N.X. Khoa, 2005) [5] cho thấy có DDT (khoảng 40%) lớn hơn DDE và DDD (khoảng 25%). Ngược lại, các kết quả của chúng tôi cho thấy hàm lượng DDT chiếm từ 0,00 đến 31,11% trong tổng DDT, trung bình 10,13%, giá trị này cho thấy phần lớn DDT trong cơ thể sinh vật đã được phân hủy. Trong các sản phẩm phân hủy, DDE có giá trị từ 0,00 đến 100,00%, trung bình 49,64%, còn DDD ở trong khoảng 0,00 đến 76,51%, trung bình là 31,84%. Tỷ lệ trội hơn của DDE cho thấy trong hén nước ngọt và cá, DDT có xu hướng bị phân hủy vì sinh thành DDE và DDE bền hơn DDD. Điều này đúng với tất cả các mẫu của loài hén nước ngọt Ô Lâu và các loài cá Dầy Tam Giang, cá Dầy sông Truôi, cá Dĩa, cá Hanh. Điều ngược lại chỉ có đối với các mẫu trìa nước mặn. Trong đa số các mẫu sinh vật đã khảo sát, dẫn xuất chiếm tỷ lệ cao cũng là dẫn xuất có tính độc cao nhất, DDE. Rất nhiều công trình nghiên cứu đã chứng minh rằng DDE là nguyên nhân gây ra hiện tượng làm mỏng vỏ, làm hỏng trứng, làm giảm độ cứng của xương động vật, dẫn đến giảm dân số và diệt chủng nhiều loài chim quý trên thế giới. Khi hàm lượng p,p' -DDE trong mẫu đạt đến

1000 ng/g (mẫu ướt) sẽ làm giảm trên 5% độ dày của vỏ trứng (Burger và cs., 1995) [14]. Hàm lượng p,p' - DDE khảo sát được cao nhất ở đây là trong cá Dầy Tam Giang (chỉ 26,73 ng/g) nên không có nguy cơ này.

3.5.2.2. Tỷ lệ các đồng phân trong tổng HCH

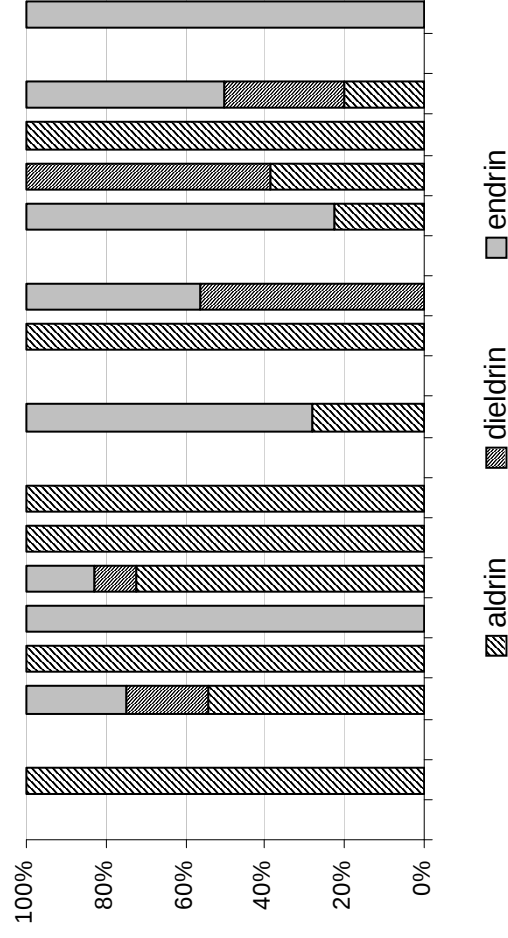
Trong các mẫu khảo sát, đồng phân có hàm lượng cao nhất là δ -HCH, sau đó là γ -HCH. Hệ số tích lũy sinh học trong cá α -HCH : γ -HCH là 130 : 1400 (US-EPA,1993) [56]. Tương tự trong trầm tích, đồng phân bền nhất trong môi trường cũng như dưới tác dụng của các enzym trong cơ thể sinh vật là β -HCH lại có tỷ lệ gần như không đáng kể, nghĩa là các dạng HCH được sử dụng ban đầu chưa bị phân hủy về β -HCH.

Trái với thành phần trong trầm tích, trong mẫu sinh vật tỷ lệ aldrin > endrin > dieldrin, cho thấy khả năng oxy hóa để phân hủy aldrin thành dieldrin trong cơ thể sinh vật dưới tác dụng của enzym chậm hơn rất nhiều so với trong trầm tích. Hệ số tích lũy sinh học trong cá của dieldrin : endrin là 4670 :13000 (US-EPA,1993 [56]) , vì vậy tỷ lệ tích lũy endrin từ môi trường nước và trầm tích vào sinh vật thường lớn hơn dieldrin. Như vậy, trong thời gian tới, dù không được sử dụng nữa, các hóa chất này vẫn còn tồn lưu và được chuyển hóa rất chậm trong cơ thể sinh vật.



Hình 3.15. Thành phần các đồng phân HCH trong các mẫu sinh vật

3.5.2.3. Thành phần của nhóm xiclodien (aldrin, dieldrin và endrin)



Hình 3.16. Thành phần các hợp chất trong nhóm xiclodien (*aldrin, dieldrin và endrin*)

3.5.2. Đánh giá mức độ rủi ro sinh thái

Với mức xác định được trong các sinh vật hai mảnh vỏ và cá tại đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, các kết quả đánh giá trên bảng 3.19 cho thấy hàm lượng của DDT và dẫn xuất, tổng aldrin và dieldrin nhỏ hơn mức cho phép của tất cả các cơ quan Bảo vệ Môi trường. Ngược lại, γ -HCH thì có giá trị khá cao. Tuy chỉ có 01/20 mẫu (Cá Dây sông Truôi - Cầu Hai vượt quá quy định cho thực phẩm, nhưng các giá trị còn lại đều khá lớn và đáng lo ngại vì có thể gây tích lũy cho động vật ăn cá. Hàm lượng của endrin thấp hơn, tuy có 02/20 mẫu có nguy cơ gây tích lũy cho động vật ăn cá, nhưng các mẫu còn lại đều nhỏ hơn nhiều và dưới mức cho phép của quy định cho thực phẩm. Mặt khác, nếu so với giá trị có thể gây ngộ độc mãn tính do US-EPA quy định (rất bé: $5 \cdot 10^{-4}$ mg/kg, tức là 0,5 ng/g), thì hầu hết các mẫu đều có nguy cơ này.

Bảng 3.19. Đánh giá mức độ rủi ro sinh thái theo các quy định của các cơ quan Bảo vệ Môi trường quốc tế

Tổ chức/Quy định	Loại hóa chất	Đối tượng	Mức cho phép	Giá trị xác định và đánh giá
(1) Trung Quốc	Tổng DDT	Cá	0,1 mg/kg (10.000 ng/g)	≤ 34,17 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
(2) Thụy sĩ	Tổng DDT	Thực phẩm	5.000 ng/g	≤ 34,17 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
(3) NAS-NAE, Thụy sĩ	Xiclodien	Cá làm thực phẩm	100 ng/g cơ thể	≤ 73,04 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
(4) EPA, Hoa Kỳ	α-HCH (CAS No: 319-84-6)	Cá làm thực phẩm	-	-
	γ-HCH (CAS No: 58-89-9)	Thực phẩm	0,1-0,5ppm	1/20 mẫu (Cá Dầy STCH là 100,11 ng/g), còn lại ≤ 86,66 ng/g
	<i>p,p'</i> -DDE (CAS No: 72-55-9)	Cá làm thực phẩm	0,05ppm Ung thư: 0,24ppm	≤ 26,73 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
		Động vật hoang dã ăn cá	Tích lũy: 0,2ppm Ung thư: 0,226ppm	≤ 26,73 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép

	<i>p,p'</i> -DDT (CAS No: 50-29-3)	Cá làm thực phẩm	Ung thư 0,34ppm	≤ 6,37 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
	<i>p,p'</i> -DDD (CAS No: 72-54-8)	Cá làm thực phẩm	Ung thư 0,34ppm	≤ 9,78 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
	Aldrin & Dieldrin (CAS No: 60-57-1)	Cá làm thực phẩm	0,3ppm	≤ 11,76 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
	Dieldrin	Động vật hoang dã ăn cá	Tích lũy: 0,12ppm Ung thư: 0,22ppm	≤ 11,76 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
	Endrin (CAS No: 72-20-8)	Cá làm thực phẩm	0,3ppm	≤ 73,44 ng/g Nhỏ hơn mức cho phép
		Động vật hoang dã ăn cá	Tích lũy: 0,025ppm	2/20 mẫu (Hén - OL: 73,54 ng/g và Cá Dià- CH: 33,21 ng/g), còn lại ≤ 9,20 ng/g

(1) Tiêu chuẩn thực phẩm thiên nhiên của Trung quốc (Natural Food Standard of China) (Hong,H., 1995) [29]

(2) Quy định về thực phẩm của Thụy sĩ (Swedish Food Regulation, SFR) (1983) [56]

- (3) Viện Khoa học Quốc gia và Viện Công nghệ Quốc gia (National Academy of Sciences and National Academy of Engineering (NAS-NAE) (1972) [56].
- (4) Cơ quan Dược phẩm và Thực phẩm Hoa Kỳ (the US Food and Drug Administration Action Level (FDA), US-EPA, 1993 [56].

KẾT LUẬN

Trong ba mùa khô 2005, 2006 và 2007, qua khảo sát 09 mẫu nước, 55 mẫu trầm tích và 20 mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông và trong đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, chúng tôi rút ra các kết luận sau:

1. Thực trạng về ô nhiễm HCBVTV cơ clo tại các cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai

1.1. Hàm lượng

- Nước mặt của các vùng cửa sông đổ ra đầm phá Tam Giang- Thủy Tú -Cầu Hai đều có hàm lượng HCBVTV cơ clo nhỏ hơn giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn nước mặt của Việt Nam TCVN-5941-1995 (tổng DDT cho phép $< 0,01$ mg/l, tổng các HCBVTV khác $< 0,15$ mg/l). Tuy nhiên, vẫn còn một lượng HCBVTV cơ clo tiếp tục bị rửa trôi vào môi trường nước qua các vùng cửa sông, đáng chú ý là tổng HCH: $\text{kphđ} \div 413,4$ ng/l ở vùng cửa sông Ô Lâu và cửa sông Truôi, tăng lên so với 1998-2000. Ngoài ra, chỉ có lượng vết DDT ($\text{kphđ} - 5,3$ ng/g), giảm nhiều so với 1998-2000 và lượng vết endrin ở cửa sông Ô Lâu - Tam Giang.
- Trầm tích: hàm lượng tổng HCH ở trong khoảng từ $0,3 - 31,2$ ng/g, tổng DDT là $0,15 - 3,17$ ng/g, tổng aldrin và dieldrin là $\text{kphđ} - 41,73$ ng/g, endrin là $\text{kphđ} - 27,87$ ng/g. Trầm tích tại các vùng cửa sông Thừa Thiên Huế có hàm lượng DDT thấp hơn, nhưng lại bị ô nhiễm nhiều hơn về HCH, aldrin, dieldrin and endrin so với các nước lân cận: Trung Quốc, Hàn Quốc, Đài Loan. So với các cửa sông ở miền Bắc Việt Nam năm 1997 thì tổng DDT thấp hơn, tổng HCH tương đương nhưng đặc biệt nhóm xiclodien trong trầm tích tại vùng Thủy Tú - Cầu Hai và cửa sông Truôi- Cầu Hai lại cao hơn rất nhiều.
- Các mẫu sinh vật hai mảnh vỏ: Hén nước ngọt và Trìa nước mặn, các loài Cá đặc hữu nổi tiếng của đầm phá Tam Giang - Cầu Hai đều có chứa dư lượng HCBVTV cơ clo. Tổng HCH trong sinh vật dao động trong khoảng $\text{kphđ}-100,11$ ng/g (tương ứng $\text{kphđ}- 1474,37$ ng/g lipid) và tổng DDT là $\text{kphđ} - 34,17$ ng/g (tương ứng $\text{kphđ} - 557,14$ ng/g lipid) đều cao nhất ở cá Dầy Tam Giang và cá Dầy sông Truôi- Cầu Hai, tổng aldrin và dieldrin là $\text{kphđ}- 11,76$ ng/g ($\text{kphđ}- 226,59$ ng/g lipid), endrin: $\text{kphđ} - 73,04$ ng/g ($\text{kphđ}-1421,01$ ng/g lipid) cao nhất ở Hén nước ngọt Ô Lâu. Các giá trị này nằm trong khoảng gần

với hàm lượng HCBVTV của sinh vật (vệ, cá) các nước khác trên thế giới, không có giá trị cao đột biến như vệ xanh Lăng Cô trước đây (DDT cao gấp giá trị của nghiên cứu này khoảng vài chục lần).

- Nước, trầm tích và sinh vật đều cho thấy một xu hướng tương tự nhau: sự ô nhiễm HCH là lớn nhất, kế tiếp là nhóm cyclodien, còn hàm lượng DDT thấp hơn.
- Hệ số tích lũy trong nước: trầm tích: sinh vật của tổng HCH là 1 : 110 : 400, tổng HCH là 1 : 2850 : 17780, tổng aldrin và dieldrin là rất lớn (trong nước: kphđ) và endrin là 1 : 6500 : 15360, cho thấy đã có sự tích lũy HCBVTV cơ clo trong thời gian dài từ môi trường nước cửa sông vào trầm tích và sinh vật trong đầm phá.

1.2. Sự phân bố

Theo vị trí

Hàm lượng HCBVTV trong trầm tích ở các vùng lân cận cửa sông Ô Lâu - Tam Giang (1-OL, 2-OLTG và 3-TG) và vùng lân cận cửa sông Truồi - Cầu Hai (7-TTCH, 9-STCH và 10-CH) cao hơn nhiều so với vùng cửa sông Hương-Tam Giang. Tại cả hai vùng cửa sông Ô Lâu và sông Hương, đập chắn có vai trò nhất định trong việc phân bố hàm lượng HCBVTV cơ clo: phía trong đập cao hơn phía ngoài, gần chân đập. Các vùng lân cận cửa sông dọc theo đầm phá có hàm lượng HCBVTV thấp hơn trong vùng giữa đầm phá, nhưng sau đó lại giảm dần khi ra đến cửa biển.

Tại các vùng có HCBVTV trong trầm tích cao, thì các mẫu sinh vật cũng có hàm lượng HCBVTV cao hơn.

Theo thời gian

Trong nước mặt và trong trầm tích, tổng HCH cao hơn, tổng DDT thấp hơn với 1997-2000. Trong mùa khô từ 2005-2006-2007, cả HCH, DDT và tổng xiclodien đều giảm theo thời gian, đặc biệt là tất cả các mẫu năm 2007 đều cho các giá trị HCBVTV cơ clo thấp hơn hẳn các năm trước. Hàm lượng HCH giảm nhanh hơn DDT và tổng cyclodien, nhưng đến nay (7/2007), hàm lượng HCH và dieldrin, endrin vẫn còn cao hơn DDT trong trầm tích, hoặc là do trước đó lượng HCH, dieldrin, endrin đã được sử dụng quá lớn so với DDT, hoặc là mới có sự phát thải vào môi trường.

Theo loài sinh vật

Trong cùng một loài, các cá thể sinh vật lớn hơn thường có hàm lượng lipid cao hơn và hàm lượng HCBVTV cũng cao hơn. Trong các loài sinh vật khác nhau đã khảo sát, cá Dầy có hàm lượng HCBVTV tích lũy cao nhất (lên đến 1428 - 1474 ng/g lipid), tiếp đến là Hến nước ngọt, sau đó là cá Dìa và cá Hanh, cuối cùng là Trìa nước mặn.

2. Đánh giá tình hình phát thải

Trong nước, không phát hiện thấy *p,p'*-DDT, aldrin, dieldrin, β -HCH, chỉ có α -HCH, γ -HCH, δ -HCH và endrin.

Trong trầm tích và sinh vật, khác với công bố trong giai đoạn 1998-2000 với tỷ lệ đồng phân *p,p'*-DDT cao nhất, các mẫu 2005-2007 có thành phần *p,p'*-DDT đều thấp nhất trong tổng DDT và đến năm 2007 thì đã phân hủy gần hết, chỉ còn *p,p'*-DDE và *p,p'*-DDD, cho thấy không có sự phát thải mới của DDT vào môi trường trong khoảng chục năm gần đây. Trong đó, DDT chủ yếu bị phân hủy vì sinh thành DDE (đồng phân có tính độc cao nhất) và bền hơn DDD. Trong năm 2007, các dẫn xuất HCH trong trầm tích và sinh vật chủ yếu vẫn ở dạng được sử dụng ban đầu trong thuốc trừ sâu kỹ thuật (α -HCH) và phần lớn là Lindan (γ -HCH), như vậy HCH vừa được phát thải vào vùng khảo sát cách đây không lâu. Ngoài trừ vùng Thủy Tú- Cầu Hai, tại đa số các vị trí khảo sát, aldrin đã bị oxy hóa phân hủy dưới tác dụng của vi khuẩn chuyển thành dieldrin bền hơn và chiếm ưu thế. Trái với thành phần aldrin rất thấp trong trầm tích, khả năng phân hủy aldrin trong cơ thể sinh vật chậm hơn nên vẫn còn chiếm tỷ lệ khá cao.

3. Đánh giá ảnh hưởng về mặt sinh học

Đối với mẫu nước (theo quy định của US-EPA, 1999), sự ô nhiễm của HCH cao hơn cả 4 mức quy định dành cho chỉ số chất lượng nước, thậm chí có thể gây độc cấp tính đối với động vật thủy sinh. Hàm lượng DDT không có nguy cơ gây ngộ độc cấp tính, tuy nhiên vẫn có thể tích lũy và gây ngộ độc mãn tính.

Đối với mẫu trầm tích năm 2007 (theo quy định của US-EPA, 1999), tại các điểm 2-OLTG, 4-SH, 8-DGCH và 10-CH, dư lượng DDT hiện có vẫn có khả năng gây tích lũy sinh học trong cơ thể người. Hàm lượng HCH trong mẫu trầm tích cao nhất nên có thể gây độc mãn tính đối với các động vật thủy sinh tại 4-SH, 9-STCH và 10-CH. Aldrin, dieldrin và endrin thấp hơn, không có nguy cơ gây ảnh hưởng về mặt sinh học.

Đối với mẫu sinh vật (đều khảo sát 2007): DDT và dẫn xuất, tổng aldrin và dieldrin đều nhỏ hơn mức cho phép của tất cả các cơ quan Bảo vệ Môi trường (Trung quốc, Thụy điển, Hoa kỳ). Có 01/20 mẫu (Cá Dầy sông Truồi - Cầu Hai) vượt quá quy định γ -

HCH cho thực phẩm và các giá trị còn lại khá lớn, có khả năng gây tích lũy cho động vật ăn cá. Nếu so với giá trị có thể gây ngộ độc mãn tính do US-EPA ,1993 quy định (rất bé: $5 \cdot 10^{-4}$ mg/kg, tức là 0,5 ng/g), thì hầu hết giá trị HCBVTV cơ clo đều có nguy cơ này.

KIẾN NGHỊ

Tình trạng sử dụng HCBVTV cơ clo đã được kiểm soát tốt, đặc biệt là DDT, aldrin và dieldrin. Mức độ ô nhiễm HCBVTV tại đầm phá Tam Giang - Cầu Hai không quá nghiêm trọng và đang giảm theo thời gian. Cần chú ý tình trạng phát thải HCH trong thời gian gần đây. Tiếp tục kiểm tra chất chẽ việc sử dụng HCBVTV cơ clo, chú ý các nguồn HCH (Lindan) dưới dạng thuốc trừ sâu Trung Quốc nhập lậu bất hợp pháp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

TIẾNG VIỆT

1. Lê Huy Bá. *Độc học môi trường*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh (2002).
2. Đoàn Văn Bộ. *Các phương pháp phân tích hoá học nước biển*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội (2001).
3. Đặng Kim Chi. *Hoá học môi trường*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1999).
4. Nguyễn Đình Hưng. *Đánh giá sự tồn dư của một số hoá chất bảo vệ thực vật cơ clo tại một số vùng cửa sông thuộc tỉnh Thừa Thiên Huế*, Khoa luận tốt nghiệp cử nhân Hoá học, Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học Huế (2005).
5. Nguyễn Xuân Khoa. *Đánh giá sự tồn lưu của một số hoá chất bảo vệ thực vật có nguồn gốc cơ clo trong một số đối tượng sinh học và môi trường ở đầm phá Thừa Thiên Huế*, Luận án Tiến sĩ Hoá học, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (2005).
6. Thái Doãn Tĩnh, Ngô Thị Cẩm Tú. *Thực hành Hoá học Hữu cơ (T1)*, Nhà xuất bản Giáo dục (1983).
7. Thủy Châu Tờ. *Xác định dư lượng một số hoá chất bảo vệ thực vật cơ clo trong cá Diêu, cá Dầy vùng đầm phá Tam Giang - Cầu Hai*, Khoa luận tốt nghiệp cử nhân Hoá học, Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học Huế (2001).
8. Phạm Hùng Việt, Trần Tử Hiếu, Nguyễn Văn Nội. *Hoá học môi trường cơ sở*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội (1999).
9. Đào Hữu Vinh, Nguyễn Xuân Dũng. *Các phương pháp sắc kí*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1985).

10. Lê Văn Khoa, Nguyễn Xuân Cự, Lê Đức, Trần Khắc Hiệp, Cái Văn Tranh. *Phương pháp phân tích đất - nước - phân bón - cây trồng*, Nhà xuất bản Giáo dục (1996).

TIẾNG ANH

11. Angulihar, A. Relationship of DDE/DDT in marine mammals to the chronology of DDT input to the ecosystem, *Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences* 41(1984) 840-844.
12. Badal, B., Santosh. K.S., Nilanjana M. Organochlorine pesticide residues in sediments of a tropical mangrove estuary, India: implications for monitoring, *Environment International* 29 (2003) 587-592.
13. Baxtor, R.M. Reductive dechlorination of certain chlorinated organic compounds by reduced haematin compared with their behaviour in the environment, *Chemosphere* 21(1990) 451-458.
14. Burger, J., Viscido, K., Gochfeld, M. Eggshell thickness in marine birds in the New York Bight-1970s to 1990s, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29 (1995) 187-191.
15. Boonyatumanond, R., Jaksakul, A., Pancharoen, P. Tubucanon, M.S. Monitoring of organochlorines residues in Green mussels (*Perna viridis*) from coastal area of Thailand, *Environmental Pollution* 119 (2002) 245-252.
16. Canadian Council of the Ministers of the Environment. *Canadian Environmental Quality Guidelines 1999, updated 2001, 2002; Canadian sediment quality guideline for the protection of aquatic life, Summary table updated 2002* (2002).
17. Centre of Environmental Chemistry (CEC). *Workshop on Management, Use and Assessment of Environmental Pollution of Pesticide*, Ha noi (2000).
18. Claisse, D. Chemical contamination of French coast. The results of ten year mussel watch, *Mar. Pollut. Bul.* 20 (1989) 523-528.
19. Crosly, R.W., Donald, D.B., Block H.O..Trends and seasonality in α - and γ -hexachlorocyclohexane in western Canadian surface waters (1975-1994), *Environ. Pollut.* 103 (1998) 277-285.
20. DongXing Yuan, Dongning Yang, Terry L. Wade, Yaorong Qian. Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China, *Environmental Pollution* 114 (2001) 101-111.
21. Doong R.A., Peng C.K., Sun Y.C., Liao P.L. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan, *Marine Pollution Bulletin* 45 (2002) 246-253.

22. Farrington, J.W., Davis, A.G., Trip, B.W., Phelps, D.K., Galloway, W.B. Mussel watch measurements of chemical pollutants in bivalves as one indicator of coastal environment quality, *ASTM STP 940 American Society for Testing of Materials*, Philadelphia (1987) 125-139. .
23. Gevas, B., Semple, K.T., Jones, K.C. Bound pesticide residues in soils: a review, *Environmental Pollution* 108 (2000) 3-14.
24. Giouranovits- Psyllidou, R., Georgakopoulos-Gregoriades, E., Vassilopoulou, V. Monitoring of organochlorine residues in Red Mullet (*Mullus barbatus*) from greek waters, *Mar. Pollut. Bull.* 28 (1994) 121-123.
25. Granby, K., Spliid, N.H. Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from the Kattegat and the belts and their relation to condition indices, *Mar. Pollut. Bull.* 30(1995) 78-82.
26. Guruge, K.S., Tanabe, S. Contamination by persistent organochlorines and butylin compounds in the west coast of Sri Lanka, *Mar. Pollut. Bull.* 42(3) (2001) 179-186.
27. Handbook of Environmental Chemistry, *Persistent Organochlorine Pollutants* (2002).
28. Hisato Iwata, Shinsuke Tanabe, Norio Sakai. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediment from Asia and oceania and their implications for global redistribution from lower latitudes, *Environmental Pollution* 85 (1994) 15-33.
29. Hong, H., Xu, L., Zhang, L., Chen, J.C., Wong, Y.S., Wan TSM. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria harbors, *Mar. Pollut. Bull.* 31 (1995) 229-236.
30. John Wight. *Environmental Chemistry*, First published, Routledge (2003).
31. Kealey, D., Hainer P.J. *Analytical Chemistry*, BIOS, Scientific Publishers Limited (2002).
32. Khaled, A., Nemr, A.E., Said T.O., El-Sikaily, A., Abd-Alla A.M.A. Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in mussels from the Egyptian Red Sea coast, *Chemosphere* 54 (2004) 1407-1412.
33. Khim, J.S., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Hu, W.Y., Giesy, J.P., Kang, S.G., Song, K.J., Koh, C.H. Instrumental and bioanalytical measures of persistent organochlorines in blue mussel (*Mytilus edulis*) from Korean coastal waters, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39 (2000) 360-368.

34. Miaden, P. DDTs and PCBs in the Adriatic Sea Croatia, *Chem. Acta* 73 (2000) 123-186.
35. Monirith, I., Kunisue, T., Iwata, H., Tanabe, S., Tana, T.S. Accumulation of persistent organochlorines in resident white-breasted waterhens (*Amaurornis Phoenicurus*) from Cambodia, *Marine Pollution Bulletin* 46 (2003) 1341-1358.
36. Monirith, I., Uneno, D. et al. Asian-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in Coastal waters of Asian countries, *Marine Pollution Bulletin* 46 (2003) 281-300.
37. Nakata, H., Tanabe, S., Tatsukawa, R., Amano, M., Miyazaki, N., Petrov, E.A. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls including conat congeners and possible toxicological implications in baikal seal (*Phoca sibirica*), *Environ. Pollut.* 95 (1997) 57-65.
38. Nakata, H., Sakai, Y., Miyawaki, T. Growth-dependent and species-specific accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in tidal flat organisms collected from the Ariake Sea, *Jpn. Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42 (2002) 222-228.
39. Dang Duc Nhan, Nguyen Manh Am, Chu Van Noi. Organochlorines and PCBs in Red river delta, North Viet Nam, *Marine Pollution Bulletin* 36 (1998) 742-749.
40. Dang Duc Nhan, Nguyen Manh Am, F.D. Carvalho. Organochlorine pesticide and PCBs along the coast of North Viet Nam, *The Science of Total Environmental* 237/238 (1999) 363-371.
41. Sarkar, A. Occurrence and distribution of persistent chlorinated hydrocarbons in the seas around India, *The oceans: physical - chemical dynamics and human impact* (1994) 444-458.
42. Sericano, J.L., Wade, T.L., Jackson, T.J., Brooks, J.M., Villeneuve, J.P. Goldberg, E.D. *Trace organic contamination in the American overview of the US national status & trends* (1995).
43. Tavares, T.M., Beretta, M., Costa, M.C. Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management, *Chemosphere* 38 (1999) 1445-1452.
44. Thao V.D., Kawano, M., Tasokawa, R. Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical Asian countries, *Environmental Pollution* 81 (1993) 61-71.

45. United States Environmental Protection Agency. *Technical Guidance For Screening Contaminated Sediments*, New York State, *Department of Environmental Conservation, Division of Fish, Wildlife and Marine Resources*, U.S. Environmental Protection Agency (Nov. 1993, reprinted July 1994, March 1998, January 1999).
46. US Department of Health and Human Services. *The Agency for Toxic substances and disease registry (ASTSDR)*, Public Health Services, Atlanta, GA (12/2004). ..
47. US-EPA-Method and Guidance for analysis of water, *Method 508: Determination of chlorine pesticide in water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector*, Revision 3.0 (1989).
48. US-EPA-Method and Guidance for analysis of water, *Method 3620B: Florisil clean-up*, Revision 2 (1996).
49. US-EPA-Method and Guidance for analysis of water, *Method 3540C: Soxhlet extraction*, Revision 3 (1996).
50. US-EPA-Method and Guidance for analysis of water, *Method 3660: Sulfur clean-up*, Revision 2 (1996).
51. US-EPA-Method and Guidance for analysis of water, *Method 3665A: Sulfuric acid/ Permanganate clean-up*, Revision 2 (1996).
52. Viet P.H., Hoai P.H., Minh N.H., Ngoc N.T., Hung P.T. Preliminary study on soil and sedimentation contamination by organochlorine pesticides and PCBs in some selected areas of Northern Vietnam, *Proceedings Workshop on Management, Use and Assessment of Environmental Pollution of Pesticides*, Hanoi (2000) 1-7.
53. Villeneuve, J. P., Carvalho, F.P., Fowler, S.W., Cattini, G. Levels and trends of PCBs, chlorinated pesticide and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast: comparison of concentration in 1973/1974 and 1988/1989, *Sci. Total. Environ.* 237/238 (1999) 57-65.
54. Zhulidov, A.V., Robarts, R.D., Headley, J.V., Liber, K., Zhulidov, D.A., Zhulidova, O.V., Pavlov, D.F. Levels of DDT and hexachlorocyclohexane in burbot (*Lota lota* L.) from Russian Arctic rivers., *The Science of the Total Environment* 292 (2002) 231-246.

TRANG WEB

55. <http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe>. Canadian Environmental Quality Guidelines (Canadian EQG 2002). *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*, Winnipeg, Canada (2002).
56. <http://www.epa.gov/oeca/disclaimer.html>. *National study of chemical residues in fish*, Vol.II, Third printing, United States Environmental Protection Agency. Washington, DC 20460 (9/1993)
57. www/atsdr/cdc.gov/toxprofiles/tp35-c3.pdf. DDT, DDE, DDD, Health Effect.
58. en.wikipedia.org/wiki/Aldrin
59. en.wikipedia.org/wiki/Dieldrin
60. en.wikipedia.org/wiki/Endrin
61. www/atsdr/cdc.gov/toxprofiles/tp43.html. HEXACHLOROCYCLOHEXANE. Chemical and Physical information.
62. www/atsdr/cdc.gov/toxpro/files/tp42.html. HEXACHLOROCYCLOHEXANE. Health Effect. .
63. www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3500C.pdf. Method 3500C: Organic extraction and sample preparation. .
64. www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3535a.pdf. Method 3535A: Solid-phase extraction (SPE).
65. www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3620C.pdf. Method 3620C: Florisil clean- up. .
66. www.atsdr.cdc.gov/tfacts1.html
67. www.atsdr.cdc.gov/tfacts89.html
68. www.luc.edu/chemistry/faculty/fitch/GLIC/GLIC
69. www.nea.gov/nIndex.asp?vi&gl=vn&ct=clnk&cd=2.
70. www.silicol.com/florisil.html.

Phụ lục 1. Hàm lượng một số HCBVTV cơ clo (ng/l) trong mẫu nước tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Vị trí	Năm	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
2-OLTG (n = 7)	2/05	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/05	21,6	kphđ	16,0	25,6	63,2	0,5	kphđ	kphđ	0,5	kphđ	kphđ	kphđ
	2/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/06	223,1	kphđ	kphđ	177,6	400,7	5,3	kphđ	kphđ	5,3	kphđ	kphđ	8,7
	8/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/07	22,7	kphđ	kphđ	20,2	42,9	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	8/07	19,3	kphđ	kphđ	14,0	33,3	kphđ	5,0	kphđ	5,0	kphđ	kphđ	kphđ
5-SHTG (n = 7)	2/05	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/05	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	8/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/07	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	8/07	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
9-STCH (n = 7)	2/05	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/05	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	2/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/06	407,2	kphđ	kphđ	6,2	413,4	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	8/06	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	5/07	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
	8/07	66,8	kphđ	kphđ	6,0	72,8	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ
Giới hạn phát hiện		1,6	1,7	1,3	1,0		0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5

Phụ lục 2. Hàm lượng một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05) của các năm 2005, 2006, 2007

Vị trí	Năm	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
1-OL	2005 (n = 1)	1,36	kphđ	kphđ	21,05	22,41	5,38	0,70	0,71	6,79	kphđ	5,18	25,44
	2006 (n = 6)	0,93	kphđ	kphđ	3,87	4,80	0,52	0,52	kphđ	1,04	kphđ	2,31	kphđ
		kphđ	kphđ	kphđ	6,64	6,64	0,63	0,16	kphđ	0,79	kphđ	2,16	kphđ
		kphđ	kphđ	kphđ	11,67	11,67	1,59	kphđ	kphđ	1,59	kphđ	7,66	kphđ
		kphđ	kphđ	kphđ	5,56	5,56	0,67	kphđ	kphđ	0,67	kphđ	2,54	1,96
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	1,14	0,31	kphđ	1,45	kphđ	5,58	3,10
		kphđ	kphđ	kphđ	5,28	5,28	0,96	0,15	0,27	1,38	kphđ	1,76	kphđ
	2007 (n = 2)	kphđ	kphđ	0,26	kphđ	0,26	0,10	kphđ	kphđ	0,10	kphđ	kphđ	kphđ
	2005 (n = 1)	kphđ	0,06	0,77	kphđ	0,83	0,38	kphđ	kphđ	0,38	kphđ	5,07	0,65
		kphđ	kphđ	5,43	0,13	5,56	1,72	kphđ	kphđ	1,72	kphđ	kphđ	kphđ
2-OLTG	2006 (n=5)	kphđ	kphđ	kphđ	9,54	9,54	0,90	0,25	kphđ	1,15	kphđ	kphđ	kphđ
		kphđ	kphđ	kphđ	2,40	2,40	0,25	kphđ	kphđ	0,25	kphđ	kphđ	kphđ
		kphđ	kphđ	kphđ	2,54	2,54	1,31	1,29	kphđ	2,60	kphđ	kphđ	kphđ
		0,42	0,19	kphđ	2,13	2,74	0,97	0,77	2,01	3,75	kphđ	kphđ	kphđ
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,54	kphđ	kphđ	0,54	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n = 2)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,29	0,23	kphđ	0,52	kphđ	kphđ	kphđ
	2005 (n = 1)	75,68	3,86	6,98	5,86	92,38	2,74	1,30	2,03	6,07	kphđ	3,72	27,42
3-TG	2006	0,36	kphđ	kphđ	0,52	0,88	0,19	kphđ	0,65	0,84	kphđ	kphđ	kphđ

Vị trí	Năm	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
4-SH		0,31	kphđ	kphđ	kphđ	0,37	1,10	4,11	0,55	5,76	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n = 1)	kphđ	0,04	0,46	0,19	0,69	0,10	kphđ	kphđ	0,10	kphđ	kphđ	kphđ
	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	8,10	kphđ	8,10	0,19	kphđ	0,12	0,31	1,01	0,45	kphđ
	2006 (n = 1)	0,10	kphđ	4,17	kphđ	4,27	0,15	kphđ	0,16	0,31	0,52	0,24	kphđ
5-SHTG	2007 (n = 1)	0,17	kphđ	0,51	kphđ	0,68	0,11	0,18	kphđ	0,29	kphđ	kphđ	kphđ
	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	4,89	0,03	4,92	0,32	kphđ	kphđ	0,32	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n = 2)	0,21	kphđ	kphđ	0,05	0,26	0,63	0,19	1,81	2,63	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,55	0,16	0,71	0,77	2,47	1,81	5,05	kphđ	kphđ	kphđ
6-TT	2005	kphđ	kphđ	3,52	4,63	8,15	1,14	kphđ	kphđ	1,14	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n = 3)	kphđ	kphđ	kphđ	3,07	3,07	0,52	0,16	kphđ	0,68	kphđ	kphđ	0,16
		0,18	kphđ	kphđ	0,75	0,93	0,54	0,77	0,68	1,99	kphđ	kphđ	0,20
	2007 (n = 1)	0,16	kphđ	kphđ	2,10	2,26	0,53	0,38	3,64	4,55	kphđ	kphđ	0,12
7-TTCH	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,61	0,17	0,78	0,09	kphđ	kphđ	0,09	kphđ	0,24	kphđ
	2006 (n = 2)	26,74	3,40	kphđ	5,59	35,73	0,82	0,75	0,88	2,45	8,41	33,32	9,23
		kphđ	0,83	kphđ	0,33	1,16	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	8,96	30,58	9,63
	2007 (n = 1)	0,12	kphđ	kphđ	0,35	0,47	0,41	0,54	0,65	1,60	kphđ	30,50	11,69
		kphđ	kphđ	0,53	kphđ	0,53	0,05	kphđ	kphđ	0,05	kphđ	0,44	kphđ

Vị trí	Năm	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
8-ĐGCH	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,30	kphđ	0,30	0,19	kphđ	kphđ	0,19	kphđ	1,27	kphđ
	2006 (n = 1)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,38	kphđ	kphđ	0,38	kphđ	2,33	kphđ
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,60	kphđ	0,60	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,18	kphđ
9-STCH	2005 (n = 1)	1,93	1,84	1,71	5,90	11,38	1,84	0,76	0,87	3,47	kphđ	1,09	27,87
	2006 (n = 3)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,21	kphđ	0,21	kphđ	kphđ	kphđ
		0,21	kphđ	kphđ	1,15	1,36	0,50	kphđ	kphđ	0,50	kphđ	kphđ	kphđ
		0,22	kphđ	kphđ	0,76	0,98	0,47	0,78	kphđ	1,25	kphđ	kphđ	kphđ
10-CH	2007 (n = 1)	kphđ	0,12	2,25	kphđ	2,37	0,11	kphđ	kphđ	0,11	kphđ	0,89	kphđ
	2005 (n = 1)	3,79	4,03	kphđ	4,57	12,39	6,65	0,85	0,70	8,20	13,72	24,13	0,63
	2006 (n = 3)	kphđ	kphđ	kphđ	4,23	4,23	0,65	kphđ	0,32	0,97	kphđ	kphđ	3,28
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,24	kphđ	0,27	0,51	kphđ	kphđ	1,50
		0,17	kphđ	kphđ	0,73	0,90	0,24	0,46	0,30	1,00	kphđ	kphđ	5,06
11-TH	2007 (n = 1)	0,12	0,17	0,84	kphđ	1,13	0,13	0,14	kphđ	0,27	kphđ	0,21	kphđ
	2005 (n = 1)	1,67	kphđ	kphđ	4,54	6,21	0,38	0,28	0,51	1,17	kphđ	16,43	5,97
	2006 (n = 3)	kphđ	kphđ	kphđ	3,78	3,78	1,13	kphđ	0,41	1,54	kphđ	kphđ	4,26
		kphđ	0,83	kphđ	0,33	1,16	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	3,21
		0,12	kphđ	kphđ	0,35	0,47	0,41	0,54	0,65	1,60	kphđ	kphđ	5,31
Giới hạn phát hiện	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,57	kphđ	0,57	0,05	0,11	kphđ	0,16	kphđ	0,30	kphđ
		0,10	0,03	0,10	0,16		0,04	0,11	0,09		0,13	0,07	0,11

Phụ lục 3. Hàm lượng trung bình của một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích vào mùa khô (từ 15/04 đến 15/05) của từng năm 2005, 2006, 2007 tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai

Vị trí	Năm	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
1-OL	2005 (n = 1)	1,36	kphđ	kphđ	21,05	22,41	5,38	0,70	0,71	6,79	kphđ	5,18	25,44
	2006 (n = 6)	0,16	kphđ	kphđ	5,50	5,66	0,92	0,19	kphđ	1,15	kphđ	3,37	0,84
	2007 (n = 2)	kphđ	0,03	0,52	kphđ	0,55	0,24	kphđ	kphđ	0,24	kphđ	2,54	0,33
2-OLTG	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	5,43	0,13	5,56	1,72	kphđ	kphđ	1,72	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n=5)	kphđ	0,12	kphđ	3,32	3,44	0,79	0,46	0,40	1,65	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n = 2)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,29	0,21	kphđ	0,50	kphđ	0,37	kphđ
3-TG	2005 (n = 1)	75,68	3,86	6,98	5,86	92,38	2,74	1,30	2,03	6,07	kphđ	3,72	27,42
	2006 (n=2)	0,34	kphđ	kphđ	0,28	0,62	0,65	2,10	0,60	3,35	kphđ	kphđ	kphđ

Vị trí	Năm	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	Σ HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
	2007 (n = 1)	kphđ	0,04	0,46	0,19	0,69	0,10	kphđ	kphđ	0,10	kphđ	kphđ	kphđ
4-SH	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	8,10	kphđ	8,10	0,19	0,12	kphđ	0,31	1,01	0,45	kphđ
	2006 (n = 1)	0,11	kphđ	4,17	kphđ	4,28	0,15	kphđ	0,16	0,31	0,52	0,24	kphđ
	2007 (n = 1)	0,18	kphđ	0,51	kphđ	0,69	0,11	0,18	kphđ	0,29	kphđ	kphđ	kphđ
5-SHTG	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	4,89	kphđ	4,92	0,32	kphđ	kphđ	0,32	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n = 2)	0,21	kphđ	kphđ	0,46	0,67	0,70	1,33	1,81	3,84	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,55	0,16	0,71	0,07	kphđ	kphđ	0,07	kphđ	0,11	kphđ
6-TT	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	3,52	4,63	8,15	1,14	kphđ	kphđ	1,14	kphđ	kphđ	kphđ
	2006 (n = 3)	0,11	kphđ	kphđ	1,97	2,08	0,53	0,44	1,44	2,41	kphđ	kphđ	0,16
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,61	0,17	0,78	0,09	kphđ	kphđ	0,09	kphđ	0,24	kphđ
7-TTCH	2005 (n = 1)	26,74	3,40	kphđ	5,59	35,73	0,82	0,75	0,88	2,45	8,41	33,32	9,23
	2006 (n = 2)	0,11	0,42	kphđ	0,34	0,87	0,21	0,27	0,33	0,81	8,96	30,54	10,66
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,53	kphđ	0,53	0,05	kphđ	kphđ	0,05	kphđ	0,44	kphđ

Vị trí	Năm	α_{HCH}	β_{HCH}	γ_{HCH}	δ_{HCH}	Σ_{HCH}	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Σ_{DDT}	Aldrin	Dieldrin	Endrin
8-DGCH	2005 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,30	kphđ	0,30	0,19	kphđ	kphđ	0,19	kphđ	1,27	kphđ
	2006 (n = 1)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,38	kphđ	kphđ	0,38	kphđ	2,33	kphđ
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,60	kphđ	0,60	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,18	kphđ
9-STCH	2005 (n = 1)	1,93	1,84	1,71	5,90	11,38	1,84	0,76	0,87	3,47	kphđ	1,09	27,87
	2006 (n = 3)	0,14	kphđ	kphđ	0,64	0,78	0,32	0,33	kphđ	0,65	kphđ	kphđ	kphđ
	2007 (n = 1)	kphđ	0,12	2,25	kphđ	2,37	0,11	kphđ	kphđ	0,11	kphđ	0,89	kphđ
10-CH	2005 (n = 1)	3,79	4,03	kphđ	4,57	12,39	6,65	0,85	0,70	8,20	13,72	24,13	0,63
	2006 (n = 3)	kphđ	kphđ	kphđ	1,65	1,71	0,38	0,15	0,30	0,83	kphđ	kphđ	3,28
	2007 (n = 1)	0,12	0,17	0,84	kphđ	1,13	0,13	0,14	kphđ	0,27	kphđ	0,21	kphđ
11-TH	2005 (n = 1)	1,67	kphđ	kphđ	4,54	6,21	0,38	0,28	0,51	1,17	kphđ	16,43	5,97
	2006 (n = 3)	kphđ	0,28	kphđ	1,49	1,77	0,51	0,18	0,35	1,04	kphđ	kphđ	4,26
	2007 (n = 1)	kphđ	kphđ	0,57	kphđ	0,57	0,05	0,11	kphđ	0,16	kphđ	0,30	kphđ
Giới hạn phát hiện		0,10	0,03	0,10	0,16		0,04	0,11	0,09		0,13	0,07	0,11

Phụ lục 4. Sự phân bố dư lượng của một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu khô) trong mẫu trầm tích vào mùa khô (15/04 -15/05) theo các vùng khảo sát tại các cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (2005 - 2007) (thể hiện: hình 3.5)

Vị trí	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	p,p' - DDE	p,p' - DDD	p,p' - DDT	Σ DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Σ HCBVTV
1-OL	0,51	kphđ	0,17	8,85	9,53	2,18	0,30	0,24	2,72	kphđ	4,60	8,87	25,72
2-OLTG	kphđ	kphđ	1,81	1,15	2,96	0,93	0,22	0,13	1,28	kphđ	0,12	kphđ	4,36
3-TG	25,34	1,30	2,48	2,11	31,23	1,16	1,13	0,88	3,17	kphđ	1,27	9,14	44,81
4-SH	0,10	kphđ	4,26	kphđ	4,36	0,15	kphđ	kphđ	0,15	0,51	0,23	kphđ	5,25
5-SHTG	kphđ	kphđ	1,81	0,21	2,02	0,36	0,44	0,60	1,40	kphđ	kphđ	kphđ	3,41
6-TT	kphđ	kphđ	1,38	2,26	3,64	0,59	0,15	0,48	1,22	kphđ	0,08	kphđ	4,94
7-TTCH	8,95	1,27	0,18	1,98	12,38	0,36	0,34	0,40	1,10	5,79	21,43	6,63	47,33
8-DGCH	kphđ	kphđ	0,30	kphđ	0,30	0,19	kphđ	kphđ	0,19	kphđ	1,26	kphđ	1,75
9-STCH	0,69	0,65	1,32	2,18	4,84	0,76	0,36	0,29	1,41	kphđ	0,66	9,29	16,20
10-CH	1,30	1,40	0,28	2,07	5,05	2,39	0,38	0,33	3,10	4,57	8,11	1,30	22,13
11-TH	0,56	0,09	0,19	2,01	2,85	0,31	0,19	0,29	0,79	kphđ	5,58	3,41	12,63
Giới hạn phát hiện	0,10	0,03	0,10	0,16		0,08	0,22	0,15		0,06	kphđ	0,11	

Phụ lục 5. Hàm lượng cacbon hữu cơ và mất khi nung của các mẫu trầm tích (trong 100 g mẫu khô)

Vị trí	Năm 2005		Năm 2006		Năm 2007	
	Cacbon hữu cơ (%)	Mất khi nung (%)	Cacbon hữu cơ (%)	Mất khi nung (%)	Cacbon hữu cơ (%)	Mất khi nung (%)
1-OL	3,24	6,25	3,30	3,75	5,14	4,78
			3,74	4,05		
			5,17	5,31		
			0,85	3,77	7,34	7,73
			3,47	1,23		
			5,41	6,12		
2-OLTG	2,73	3,50	2,48	3,20	4,67	5,63
			4,30	4,82		
			3,32	3,63	6,55	7,78
3-TG	4,30	6,50	4,20	4,45	4,18	4,39
4-SH	2,17	3,50	3,98	3,76	2,47	5,34
5-SHTG	1,52	3,00	2,88	4,09	7,26	6,30
6-TT	4,46	4,62	5,40	5,57	6,23	6,78
7-TTCH	2,31	3,68	4,12	4,77	3,00	3,52
8-DGCH	2,67	3,12	2,70	2,88	5,19	5,33
9-STCH	2,29	3,12	2,84	3,44	5,60	7,48
10-CH	2,07	2,88	1,22	1,36	2,16	2,68

11-TH	0,57	1,25	1,88	2,09	2,69	2,42
-------	------	------	------	------	------	------

Phụ lục 6. Hàm lượng một số HCBVTV cơ clo (ng/g mẫu ướt) và lipit (%) trong các mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Vị trí	Mẫu	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	p,p'- DDE	p,p'- DDD	p,p'- DDT	Σ DDT	aldrin	dieldrin	endrin	Σ HCBVTV	lipit (%)
1-OL	Hennho (3)	kphđ	kphđ	2,32	0,83	3,15	0,15	0,27	0,55	0,97	1,04	kphđ	kphđ	5,16	1,26
		11,26	kphđ	kphđ	12,67	23,93	5,35	kphđ	kphđ	5,35	kphđ	kphđ	kphđ	29,28	3,77
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,23	0,26	0,49	1,49	0,56	0,69	3,23	4,03
Hento (3)		kphđ	kphđ	1,62	0,73	2,35	0,16	kphđ	0,39	0,55	5,71	kphđ	kphđ	8,61	1,72
		25,51	kphđ	kphđ	18,74	44,25	5,22	kphđ	kphđ	5,22	kphđ	kphđ	73,04	122,51	5,14
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,24	kphđ	0,24	1,96	0,29	0,46	2,95	5,71
3-TG	Trianh (1)	kphđ	kphđ	kphđ	5,27	5,27	1,48	4,82	kphđ	6,30	2,16	kphđ	kphđ	13,73	5,18
	Triato (1)	kphđ	0,11	23,59	kphđ	23,70	5,17	3,04	0,28	8,49	1,57	kphđ	kphđ	33,76	6,03
	Cadaynho(1)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	20,88	kphđ	0,43	21,31	kphđ	kphđ	kphđ	21,31	5,02
	Cadayto (1)	1,62	kphđ	86,66	kphđ	88,28	26,73	7,44	kphđ	34,17	0,43	kphđ	1,10	123,98	6,18
	Cahanh (1)	2,85	kphđ	kphđ	kphđ	2,85	18,49	9,78	5,27	33,54	kphđ	kphđ	kphđ	36,39	6,02
5-SHTG	Trianh (2)	kphđ	kphđ	kphđ	0,73	0,73	kphđ	0,26	kphđ	0,26	1,14	kphđ	kphđ	2,13	2,93
		kphđ	kphđ	kphđ	9,23	9,23	0,77	3,04	2,31	6,12	kphđ	11,76	9,20	36,31	5,19
	Triato (2)	kphđ	kphđ	kphđ	5,76	5,76	kphđ	0,21	0,36	0,57	kphđ	kphđ	kphđ	6,33	5,22
6-TT	Triato (1)	kphđ	kphđ	kphđ	5,27	5,27	1,28	4,22	1,25	6,75	2,16	kphđ	7,32	21,50	6,60
		2,47	kphđ	kphđ	kphđ	2,47	3,29	5,28	kphđ	8,57	0,55	0,87	kphđ	12,46	2,93
9-STCH	Cadaynho(1)	kphđ	kphđ	kphđ	12,92	12,92	8,50	3,94	kphđ	12,44	0,51	kphđ	kphđ	25,87	5,17
	Cadayto (1)	kphđ	kphđ	100,11	kphđ	100,11	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	0,39	0,59	0,97	102,06	6,79
10-CH	Cadianho (1)	9,60	kphđ	kphđ	14,81	24,41	4,31	kphđ	kphđ	4,31	kphđ	kphđ	kphđ	28,72	6,08
	Cadiato (1)	19,25	kphđ	kphđ	16,53	35,78	11,85	7,55	6,37	25,77	kphđ	kphđ	33,21	94,76	12,95
Giới hạn phát hiện		0,14	0,04	0,13	0,22		0,06	0,14	0,12		0,17	0,10	0,40		

Trong ngoặc đơn “()” là số mẫu được phân tích

Phụ lục 7. Hàm lượng một số HCBVTV cơ clo (ng/g lipid) trong mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Vị trí	Mẫu	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	p,p'- DDE	p,p'- DDD	p,p'- DDT	Σ DDT	aldrin	dieldrin	endrin	Σ HCBVTV
1-OL	Hennho (3)	kphđ	kphđ	184,13	65,87	250,00	11,90	21,43	43,65	76,98	82,54	kphđ	kphđ	409,52
		298,67	kphđ	kphđ	336,07	634,74	141,91	kphđ	kphđ	141,91	kphđ	kphđ	kphđ	776,65
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	5,71	6,45	12,16	36,97	13,90	17,12	80,15
	Hento (3)	kphđ	kphđ	94,19	42,44	136,63	9,30	kphđ	22,67	31,97	331,98	kphđ	kphđ	500,58
		496,30	kphđ	kphđ	364,59	860,89	101,56	kphđ	kphđ	101,56	kphđ	kphđ	1421,01	2383,46
		kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	4,20	kphđ	4,20	34,33	5,08	8,06	51,67
3-TG	Trianh (1)	kphđ	kphđ	kphđ	101,74	101,74	28,57	93,05	kphđ	121,62	41,70	kphđ	kphđ	265,06
	Triato (n=1)	kphđ	1,82	391,21	kphđ	393,03	85,74	50,41	4,64	140,79	26,04	kphđ	kphđ	559,86
	Cadayno(1)	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	415,94	kphđ	8,57	424,51	kphđ	kphđ	kphđ	424,51
	Cadayto (1)	26,21	kphđ	1402,27	kphđ	1428,48	432,52	120,39	kphđ	552,91	6,96	kphđ	17,80	2006,15
	Cahanh (1)	47,34	kphđ	kphđ	kphđ	47,34	307,14	162,46	87,54	557,14	kphđ	kphđ	kphđ	604,48
5-SHTG	Trianh (2)	kphđ	kphđ	kphđ	24,91	24,91	kphđ	8,87	kphđ	8,87	38,91	kphđ	kphđ	72,69
		kphđ	kphđ	kphđ	177,84	177,84	14,84	58,57	44,51	117,92	kphđ	226,59	177,26	699,61
	Triato (2)	kphđ	kphđ	kphđ	110,34	110,34	kphđ	4,02	6,90	10,92	kphđ	kphđ	kphđ	121,26
6-TT	Triato (1)	kphđ	kphđ	kphđ	79,85	79,85	19,39	63,94	18,94	102,27	32,73	kphđ	110,91	325,76
9-STCH	Triato (1)	84,30	kphđ	kphđ	kphđ	84,30	112,29	180,20	kphđ	292,49	18,77	29,69	kphđ	425,25
	Cadayno	kphđ	kphđ	kphđ	249,90	249,90	164,41	76,21	kphđ	240,62	9,87	kphđ	kphđ	500,39
10-CH	Cadayto(1)	kphđ	kphđ	1474,37	kphđ	1474,37	kphđ	kphđ	kphđ	kphđ	5,74	8,69	14,29	1503,09
	Cadianho	157,90	kphđ	kphđ	243,59	401,49	70,89	kphđ	kphđ	70,89	kphđ	kphđ	kphđ	472,38
	Cadiato (1)	148,65	kphđ	kphđ	127,65	276,30	91,51	58,30	49,19	199,00	kphđ	kphđ	256,45	731,75
Giới hạn phát hiện		0,14	0,04	0,13	0,22		0,06	0,14	0,12		0,17	0,10	0,40	

Trong ngoặc đơn “()” là số mẫu được phân tích

Phụ lục 8. Hàm lượng trung bình một số HCBVTV cơ clo (quy về ng/g lipid) trong mẫu sinh vật tại các vùng cửa sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Mẫu sinh vật	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	p,p'- DDE	p,p'- DDD	p,p'- DDT	Σ DDT	aldrin	dieldrin	endrin	Σ HCBVTV
Hến nhỏ nước ngọt (3)	99,56	kphđ	61,38	133,98	294,92	51,27	9,05	16,70	77,02	39,84	4,63	5,71	422,12
Hến to nước ngọt (3)	165,43	kphđ	31,40	135,68	332,51	36,95	1,40	7,56	45,91	122,10	1,69	476,36	978,57
Trà nhỏ nước mặn (3)	kphđ	kphđ	kphđ	101,56	101,56	18,00	63,39	11,13	92,52	30,58	56,65	44,35	325,62
Trà to nước mặn (4)	28,10	0,61	130,40	21,70	190,81	69,24	88,20	5,85	163,29	20,39	9,90	18,49	402,88
Cá Dầy nhỏ(2)	kphđ	kphđ	kphđ	124,95	124,95	290,18	38,11	4,29	332,58	4,94	kphđ	kphđ	462,45
Cá Dầy to (2)	13,11	kphđ	1438,32	kphđ	1451,43	216,26	60,20	kphđ	276,46	6,35	4,35	16,05	1754,62
Cá Dìa nhỏ (1)	157,90	kphđ	kphđ	243,59	401,49	70,89	kphđ	kphđ	70,89	kphđ	kphđ	kphđ	472,38
Cá Dìa to (1)	148,65	kphđ	kphđ	127,65	276,30	91,51	58,30	49,19	199,00	kphđ	kphđ	256,45	731,75
Cá Hanh (1)	47,34	kphđ	kphđ	kphđ	47,34	307,14	162,46	87,54	557,14	kphđ	kphđ	kphđ	604,48

Trong ngoặc đơn “()” là số mẫu được phân tích

Phụ lục 9. Thành phần phần trăm (%) các dẫn xuất HCBVTV cơ clo (quy về ng/g lipid) trong mẫu sinh vật tại các vùng của sông và đầm phá Tam Giang - Cầu Hai (từ 15/04 đến 15/05 của các năm 2005, 2006, 2007)

Vị trí	Mẫu	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	Σ HCH	P,p'- DDE	P,p'- DDD	P,p'- DDT	Σ DDT
1-OL	Hennho (3)	33,76	0,00	20,81	45,43	100,00	66,57	11,75	21,68	100,00
	Hento (3)	49,73	0,00	9,45	40,82	100,00	80,48	3,05	16,47	100,00
3-TG	Trianho (1)	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	23,49	76,51	0,00	100,00
	Triato (1)	0,00	0,46	99,54	0,00	100,00	60,90	35,80	3,30	100,00
	Cadaynho(1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	97,97	0,00	2,03	100,00
	Cadayto (1)	1,84	0,00	98,17	0,00	100,00	78,23	21,77	0,00	100,00
	Cabanh (1)	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	55,13	29,16	15,71	100,00
5-SHTG	Trianho (2)	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	11,70	53,19	35,11	100,00
	Triato (2)	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	17,13	60,04	22,83	100,00
6-TT	Triato (1)	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	38,39	61,61	0,00	100,00
	Cadaynho (1)	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	68,33	31,67	0,00	100,00
9-STCH	Cadayto (1)	0,00	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10-CH	Cadianho (1)	39,33	0,00	0,00	60,67	100,00	100,00	0,00	0,00	100,00
	Cadiato (1)	53,80	0,00	0,00	46,20	100,00	45,99	29,30	24,72	100,00
		13,88	0,04	17,61	15,16		49,64	31,84	10,91	

Trong ngoặc đơn “()” là số mẫu được phân tích

