

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN XUÂN ĐẠT

**ĐÁNH GIÁ SỰ TỒN LƯU CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ THƠM ĐA
VÒNG (PAHs) VÀ MỐI TƯƠNG QUAN GIỮA CHÚNG TRONG
TRẦM TÍCH SÔNG CỦA MỘT SỐ TỈNH BIÊN GIỚI PHÍA BẮC –
VIỆT NAM**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU,
LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

Hà Nội - 2026

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Xuân Đạt

**ĐÁNH GIÁ SỰ TỒN LƯU CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ THƠM ĐA
VÒNG (PAHs) VÀ MỐI TƯƠNG QUAN GIỮA CHÚNG TRONG
TRẦM TÍCH SÔNG CỦA MỘT SỐ TỈNH BIÊN GIỚI PHÍA BẮC –
VIỆT NAM**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU,
LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

1. GS.TS.NCVCC. Nguyễn Thị Huệ

A blue ink signature of Nguyễn Thị Huệ, consisting of a stylized 'N' and 'H' followed by a horizontal line.

2. TS. Đặng Thị Thơm

A blue ink signature of Đặng Thị Thơm, featuring a stylized 'D' and 'T' followed by a horizontal line.

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài luận văn: “Đánh giá sự tồn lưu các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) và mối tương quan giữa chúng trong trầm tích sông của một số tỉnh biên giới phía Bắc – Việt Nam” là do tôi thực hiện với sự hướng dẫn của GS.TS.NCVCC Nguyễn Thị Huệ và TS. Đặng Thị Thơm. Luận văn không trùng lặp và sao chép với bất kỳ công trình khoa học nào khác.

Các kết quả nghiên cứu trong luận văn là trung thực, chính xác và chưa được tác giả khác công bố.

Tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về những nội dung mà tôi đã trình bày trong luận văn này.

Hà Nội, ngày 19 tháng 05 năm 2026

Học viên



Nguyễn Xuân Đạt

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn tới GS.TS.NCVCC Nguyễn Thị Huệ – Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường và TS Đặng Thị Thơm – Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong thời gian qua đã tận tình hướng dẫn và định hướng cho em những hướng nghiên cứu quan trọng trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Em xin gửi lời cảm ơn tới Phòng Nghiên cứu và phát triển - Viện KHCN Năng lượng và Môi trường đã hỗ trợ em hoàn thiện luận văn: **“Đánh giá sự tồn lưu các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) và mối tương quan giữa chúng trong trầm tích sông của một số tỉnh biên giới phía Bắc – Việt Nam”**.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn tới thầy (cô) giáo Khoa Công nghệ Môi Trường và Năng lượng, Phòng Đào tạo Học viện Khoa học và Công nghệ đã tận tình giúp đỡ em trong quá trình học tập và nghiên cứu tại học viện.

Em cũng xin trân thành cảm ơn tới Học viện Khoa học và Công nghệ đã cho chúng em một môi trường học tập hiện đại, giàu kiến thức và trải nghiệm, giúp những học viên như chúng em có điều kiện tốt nhất để hoàn thiện bản thân trên con đường học thuật.

Cuối cùng em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới gia đình và bạn bè đã giúp đỡ, tạo mọi điều kiện để em hoàn thành tốt mọi công việc trong nghiên cứu và học tập.

Hà Nội, ngày 19 tháng 05 năm 2026

Học viên



Nguyễn Xuân Đạt

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC BẢNG	vii
DANH MỤC HÌNH	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU.....	3
1.1. Tổng quan về PAHs	4
1.1.1. PAHs	4
1.1.2. Tính chất vật lý của PAHs	6
1.1.3. Tính chất hoá học của các PAHs	10
1.1.4. Một số phương pháp phân tích PAHs	10
1.1.5. Ảnh hưởng của PAHs đối với sức khỏe con người	13
1.1.6. Sự tồn lưu của PAHs trong trầm tích sông	15
1.2. Điều kiện kinh tế, xã hội các tỉnh biên giới phía Bắc Việt Nam	16
1.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu ô nhiễm PAHs trong trầm tích trên thế giới và tại Việt Nam	18
1.3.1 Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	18
1.3.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước.....	23
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	28
2.1. Đối tượng và khu vực nghiên cứu.....	28
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	30
2.2.1. Phương pháp thu tập tài liệu	30
2.2.2. Phương pháp phân tích PAHs trên thiết bị GC/MS	30
2.3. Điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý và phân tích 16 PAHs	33
2.3.1. Điều kiện xử lý mẫu	33
2.3.2. Điều kiện phân tích bằng GC/MS	33
2.3.3 Xây dựng đường chuẩn	34
2.3.4. Khảo sát mẫu trắng.....	41
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	43
3.1. Kết quả đánh giá nồng độ PAHs trong trầm tích tại các thượng lưu sông các tỉnh biên giới phía Bắc Việt Nam	43

3.1.1. Ô nhiễm PAHs trong trầm tích tại 4 khu vực nghiên cứu	43
3.1.2. Phân bố theo cấu trúc	49
3.2. Mối tương quan giữa các thành phần PAHs trong trầm tích 4 sông thượng nguồn phía bắc Việt Nam.....	50
3.3. Đánh giá nguồn gốc PAHs trong môi trường	52
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	55
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	56
PHỤ LỤC	62

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Việt	Tên tiếng Anh hoặc tên khoa học
PAH	Hydrocacbon đa vòng thơm	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
QCVN	Quy chuẩn quốc gia Việt Nam	Vietnamese National Standard
TLC	Sắc ký lớp mỏng	Thin Layer Chromatography
HPLC	Sắc kí lỏng hiệu năng cao	High Performance Liquid Chromatography
GC/MS	Sắc ký khí – quang khối phổ	Gas chromatography – Mass spectrometry
EPA	Cơ quan Bảo vệ Môi trường	Environmental Protection Agency
MDLs	Giới hạn phát hiện phương pháp	Method Detection Limits
MQLs	Giới hạn định lượng phương pháp	Method Quantification Limits
SD	Độ lệch chuẩn tương đối	Standard Deviation
Pyr	Pyrene	Pyrene
Flt	Fluoranthene	Fluoranthene
Naph	Naphthalene	Naphthalene
BkF	Benzo(k)fluoranthene	Benzo(k)fluoranthene
Phe	Phenanthrene	Phenanthrene
BaP	Benzo(a)pyrene	Benzo(a)pyrene
Ace	Acenaphthene	Acenaphthene

DahA	Dibenzo(a,h)anthracene	Dibenzo(a,h)anthracene
Flu	Fluorene	Fluorene
Chr	Chrysene	Chrysene
Acy	Acenaphthylene	Acenaphthylene
BbF	Benzo(b)fluoranthene	Benzo(b)fluoranthene
IcdP	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
Ant	Anthracene	Anthracene
BghiP	Benzo(g,h,i)perylene	Benzo(g,h,i)perylene
BaA	Benzo(a)anthracene	Benzo(a)anthracene

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số tính chất của 16 PAHs điển hình.....	7
Bảng 1.2. Hệ số tương đương độc hại của các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng.....	9
Bảng 2.1. Vị trí và số lượng mẫu trầm tích.....	29
Bảng 2.2. Điều kiện phân tích PAHs trên thiết bị GC-MS Agilent 8890.....	34
Bảng 2.3. Cách pha các dung dịch chuẩn	35
Qua quá trình xây dựng đường chuẩn thu được đường chuẩn của 16 PAH...	35
Bảng 2.4. Đường chuẩn của 16 hợp chất PAHs.....	35
Bảng 2.5. Nồng độ của chuẩn đồng hành tại các nồng độ chuẩn PAHs.....	39
Bảng 2.6. Giới hạn định lượng và Giới hạn phát hiện của phương pháp	40
Bảng 2.7. Khảo sát mẫu trắng	41
Bảng 2.8. Nồng độ các PAH và chuẩn đồng hành.....	41
Bảng 3.1 So sánh kết quả PAHs trong trầm tích các sông mùa mưa và mùa khô với QCVN 43: 2025 BNNMN	46
Bảng 3.2. So sánh kết quả PAHs trong trầm tích các sông mùa mưa và mùa khô với một số hướng dẫn quốc tế.....	48

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu tạo của một số hợp chất PAHs.....	4
Hình 2.1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu.....	28
Hình 2.2. Sơ đồ hệ thống sắc kí lỏng hiệu năng cao HPLC	11
Hình 2.3. Sơ đồ cấu tạo của thiết bị GC/MS.....	13
Hình 3.1. PAHs trong trầm tích khu vực thượng lưu sông Hồng (a), sông Lô (b), sông Đà (c) và sông Ka Long (d) vào mùa mưa	43
Hình 3.2. PAHs trong trầm tích khu vực thượng lưu các sông khảo sát vào mùa khô: Sông Hồng (a); Sông Lô (b); Sông Đà (c) và	45
Hình 3.3. Hàm lượng của các PAHs có số vòng thơm khác nhau trong các mẫu trầm tích khảo sát vào mùa mưa (a) và mùa khô (b).....	50
Hình 3.4. Tổng hàm lượng các PAHs trong trầm tích thượng lưu các sông 500	
Hình 3.5. Tương quan giữa các PAHs thuộc các khu vực đã khảo sát vào mùa mưa.....	51
Hình 3.6. Tương quan giữa các PAHs thuộc các khu vực đã khảo sát vào mùa khô.....	52

MỞ ĐẦU

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) là các hợp chất hóa học trong cấu tạo bao gồm các vòng thơm không chứa các dị tố hay mang theo nhóm thế và có thể có hai hay nhiều vòng thơm gắn với nhau trong cấu trúc phân tử, tạo thành các hợp chất hữu cơ bền. PAHs được sinh ra bởi các quá trình nhiệt phân hoặc đốt cháy không hoàn toàn các vật liệu hữu cơ, nhiên liệu hóa thạch như than đá, dầu mỏ, xăng, nhựa và các chất hữu cơ khác như rác thải, nhựa, cả thực phẩm ở nhiệt độ cao trong điều kiện thiếu oxy [1].

Khi các PAH xâm nhập vào trầm tích sông, chúng có thể gây ra những tác động tiêu cực đối với các loài thủy sinh thông qua tích lũy sinh học. Chúng có khả năng tích tụ trong cơ thể sinh vật, từ đó đi xâm nhập vào chuỗi thức ăn gây ra các loại ung thư trên các cơ quan khác nhau của cơ thể người.

Hiện trạng ô nhiễm PAHs trong trầm tích những năm gần đây tại Việt Nam đang được chú ý do sự gia tăng về rác thải nhựa hữu cơ, các quá trình khai thác khoáng sản, quá trình sinh hoạt của con người,...nhất là tại các tỉnh biên giới phía Bắc, là nơi thượng nguồn các con sông từ Trung Quốc đổ về. Những số liệu về ô nhiễm PAHs tại những vùng này vẫn còn thiếu dữ liệu, chưa thấy rõ nguy cơ ô nhiễm cũng như sự xuất hiện các nhóm PAHs trong môi trường trầm tích sông, chưa có cơ sở dữ liệu nghiên cứu về nồng độ, thành phần và mối tương quan PAHs trong trầm tích sông tại các con sông thuộc vùng biên giới phía Bắc - Việt Nam như Sông Lô (Hà Giang), sông Đà (Lai Châu), sông Hồng (Lào Cai) và sông Ka Long (Quảng Ninh).

Chính vì vậy, luận văn “*Đánh giá sự tồn lưu các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) và mối tương quan giữa chúng trong trầm tích sông của một số tỉnh biên giới phía Bắc- Việt Nam*” được thực hiện với mục tiêu đánh giá mức độ tồn lưu của các PAH trong trầm tích một 4 con sông (Sông Lô - Hà Giang, sông Đà - Lai Châu, sông Hồng - Lào Cai và sông Ka Long - Quảng Ninh) trong mùa mưa năm 2024 và mùa khô năm 2025 và mối tương quan giữa nồng độ PAHs có các vòng thơm khác nhau để xác định được các nguồn gây ra sự ô nhiễm này. Kết quả nghiên cứu sẽ cung cấp cơ sở khoa học để đánh giá chất lượng trầm tích sông tại các lưu vực thuộc khu vực biên giới phía Bắc Việt Nam. Trên cơ sở đó, các cơ quan quản lý có thể xây dựng và

điều chỉnh các chính sách phù hợp nhằm kiểm soát ô nhiễm, góp phần bảo vệ môi trường và sử dụng bền vững tài nguyên nước trong các lưu vực sông. Luận văn nghiên cứu sẽ mang lại bộ dữ liệu có giá trị về sự xuất hiện, đặc điểm ô nhiễm PAHs trong trầm tích của các sông đã thu thập. Luận văn được xây dựng với các nội dung nghiên cứu chính bao gồm:

Nội dung 1: Tổng quan về PAHs, hiện trạng ô nhiễm PAHs trong trầm tích sông trên thế giới và Việt Nam. Đặc điểm kinh tế, xã hội các tỉnh biên giới phía Bắc Việt Nam (Khu vực thuộc lưu vực sông Lô, sông Đà, sông Hồng và sông Ka Long).

Nội dung 2: Các phương pháp xác định hàm lượng PAHs trong mẫu trầm tích

Nội dung 3: Nghiên cứu, xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý mẫu, phân tích mẫu PAHs.

Nội dung 4: Đánh giá, phân tích hàm lượng, PAHs trong trầm tích thượng nguồn các sông thuộc khu vực phía Bắc Việt Nam (sông Lô, sông Đà, sông Hồng và sông Ka Long).

Nội dung 5: Nghiên cứu, đánh giá nguồn gốc của PAHs trong trầm tích thượng nguồn các sông thuộc khu vực phía Bắc Việt Nam (sông Lô, sông Đà, sông Hồng và sông Ka Long).

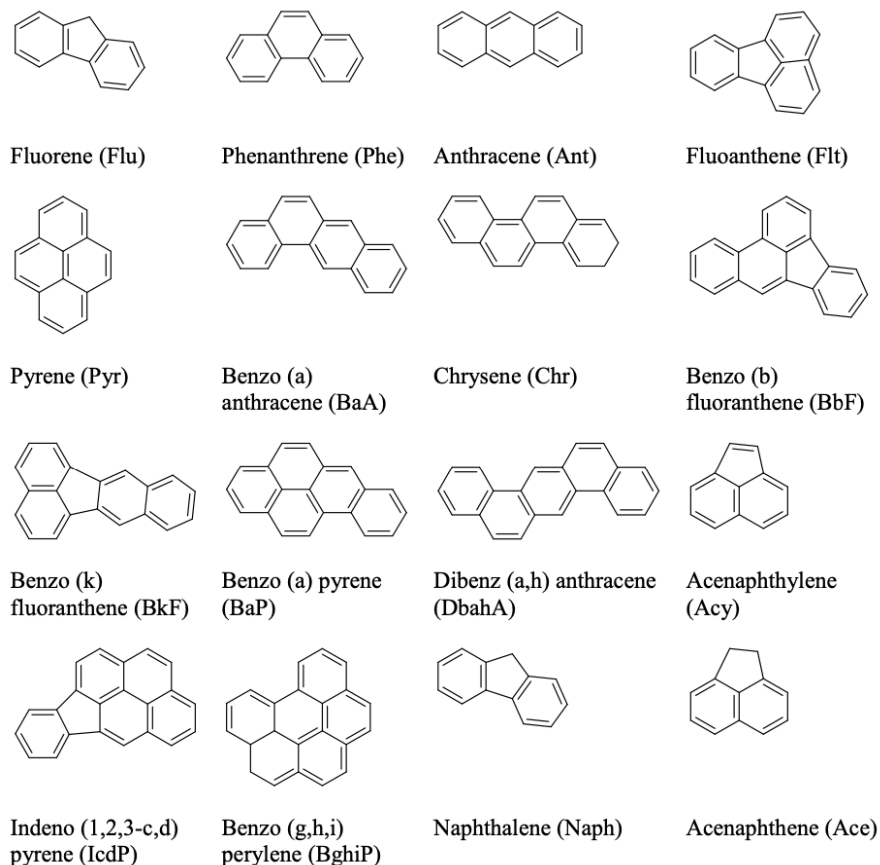
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

Trong những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của các hoạt động kinh tế, thương mại, công nghiệp và giao thông vận tải đã tạo ra áp lực đáng kể lên môi trường tự nhiên. Tình trạng này đặc biệt rõ nét tại các khu vực biên giới, nơi tập trung nhiều hoạt động xuất nhập khẩu và giao thương với các quốc gia lân cận, làm gia tăng nguy cơ phát sinh và lan truyền các chất ô nhiễm trong môi trường. Trong đó, các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) đang dần trở thành mối quan tâm lớn trong nghiên cứu môi trường toàn cầu cũng như tại Việt Nam. Các tỉnh biên giới phía Bắc Việt Nam có vai trò quan trọng không chỉ về quốc phòng – an ninh mà còn là khu vực trọng điểm trong phát triển kinh tế – xã hội. Với vị trí là cửa ngõ giao thương với các quốc gia láng giềng, khu vực này tạo điều kiện thuận lợi cho hoạt động xuất nhập khẩu, thương mại và kết nối kinh tế. Đồng thời, sự phát triển của các khu kinh tế cửa khẩu và hạ tầng giao thông đã góp phần thúc đẩy tăng trưởng kinh tế, nhưng cũng đặt ra những thách thức nhất định đối với công tác quản lý tài nguyên và bảo vệ môi trường. Các khu vực này có mạng lưới sông suối phân bố dày đặc, đóng vai trò vừa là nguồn cung cấp nước sinh hoạt, vừa là nơi tiếp nhận nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Tuy nhiên, cho đến nay, việc nghiên cứu về mức độ tồn lưu của PAHs trong trầm tích sông tại khu vực này còn rất hạn chế, đặc biệt là trong bối cảnh các tác động từ phát triển kinh tế – xã hội chưa được đánh giá đầy đủ đối với môi trường nước và trầm tích. Trên cơ sở đó, việc khảo sát, đánh giá sự phân bố và tích lũy các hợp chất PAHs trong trầm tích sông tại một số tỉnh biên giới phía Bắc không chỉ có ý nghĩa khoa học mà còn mang tính thực tiễn cao, hỗ trợ công tác quản lý chất lượng môi trường, bảo vệ sức khỏe cộng đồng và định hướng phát triển bền vững cho khu vực. Chương này sẽ trình bày tổng quan về khu vực nghiên cứu, các đặc điểm liên quan đến PAHs, phương pháp phân tích cũng như tình hình nghiên cứu hiện tại trong và ngoài nước nhằm làm cơ sở khoa học cho việc triển khai các nội dung tiếp theo của luận văn.

1.1. Tổng quan về PAHs

1.1.1. PAHs

Các Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) là nhóm hợp chất hữu cơ chỉ gồm hai nguyên tố Cacbon và Hydro, có cấu trúc chứa từ hai vòng benzen ngưng tụ trở lên và có thể mang thêm các nhóm thế, tạo nên tính bền vững cao trong môi trường. Dựa trên đặc điểm cấu trúc phân tử, PAHs thường được phân thành hai nhóm chính: nhóm có khối lượng phân tử thấp, bao gồm các hợp chất có dưới 4 vòng benzen, và nhóm có khối lượng phân tử cao, gồm các hợp chất có từ 4 vòng benzen trở lên. Hình 1.1 trình bày công thức cấu tạo của một số hợp chất PAHs phổ biến.



Hình 1.1. Cấu tạo của một số hợp chất PAHs

Các hợp chất Hydrocacbon đa vòng thơm PAHs thường tồn tại dưới dạng không màu, màu trắng hoặc vàng nhạt ở các trạng thái. Tại nhiệt độ phòng chúng thường ở dạng rắn, có mùi đặc trưng. Các hợp chất PAHs có độ tan rất thấp trong nước hoặc hầu như không tan, nhưng lại tan tốt trong các dung môi hữu cơ do đặc tính kỵ nước và cấu trúc phân tử không phân cực.

Các hợp chất PAHs có thể tham gia vào nhiều phản ứng hóa học khác nhau như phản ứng oxy hóa – khử và phản ứng thế. Khi tồn tại trong môi trường, chúng có khả năng bị biến đổi thông qua các quá trình oxy hóa, tạo thành nhiều sản phẩm trung gian khác nhau. Đặc biệt, trong khí quyển, PAHs có thể phản ứng với ozon (O_3) và các gốc hydroxyl ($\bullet OH$), dẫn đến sự hình thành các dẫn xuất oxy hóa có hoạt tính cao hơn, qua đó làm thay đổi tính chất và độc tính của chúng trong môi trường.

PAHs được sinh ra từ nguồn tự nhiên hoặc nguồn nhân tạo [2]. Các hợp chất PAHs có thể hình thành tự nhiên thông qua quá trình biến đổi lâu dài của vật chất hữu cơ thành nhiên liệu như than đá và dầu mỏ, cũng như từ các hiện tượng tự nhiên như cháy rừng hoặc hoạt động núi lửa. Tuy nhiên, nguồn phát thải PAHs chủ yếu trong khí quyển hiện nay lại có nguồn gốc từ hoạt động của con người. Cụ thể, quá trình đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu hóa thạch (than đá, dầu mỏ) trong công nghiệp, cùng với việc sử dụng xăng, dầu diesel trong các phương tiện giao thông, là những nguồn phát thải phổ biến. Bên cạnh đó, các hoạt động sinh hoạt như đốt rác, hút thuốc lá, sưởi ấm và nấu ăn bằng nhiên liệu rắn (gỗ, than, mùn cưa) cũng góp phần phát sinh PAHs. Ngoài ra, các quá trình công nghiệp như sản xuất nhiệt điện, cùng với hoạt động nông nghiệp liên quan đến tồn dư hóa chất bảo vệ thực vật, bụi từ công trình xây dựng và chất thải rắn, bao gồm cả nhựa và vi nhựa, đều đóng góp đáng kể vào sự gia tăng hàm lượng PAHs trong môi trường.

Sau khi phát thải vào khí quyển, PAHs tồn tại ở dạng khí hoặc bám lên các hạt bụi lơ lửng trong không khí. PAHs xâm nhập vào cơ thể người qua đường ăn uống, đường hô hấp và tiếp xúc qua da. Thực phẩm bị nhiễm PAHs do quá trình nấu bằng nhiệt hoặc khói có thể là nguồn đưa PAHs vào cơ thể. Nước uống và không khí ô nhiễm cũng là các con đường phơi nhiễm. Các PAHs bám trên bụi mịn có thể đi sâu vào phổi, lắng đọng tại hệ hô hấp và làm tăng nguy cơ ung thư và đột biến gen. Độc tính của PAHs phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, số vòng thơm, đường xâm nhập và lượng phơi nhiễm. PAHs có dưới 3 vòng benzen trở xuống như naphthalene và anthracene có khả năng gây ung thư thấp. Còn các PAH có 4 vòng Benzen trở lên có khả năng gây ung thư và gây đột biến cao [3]. Theo IARC (Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế), một số PAHs có khả năng gây ung thư ở người và động vật. Naphthalene có thể gây ảnh hưởng đến phổi, thận và hệ hô hấp. Từ năm 2008,

nhều quốc gia châu Âu và Trung Quốc đã cấm hoặc hạn chế sử dụng các sản phẩm chứa naphthalene. Một số PAHs khác như Fluoranthene, Fluorene, Acenaphthylene và Phenanthrene cũng có khả năng gây ung thư ở người [4].

Trong bụi không khí ở khu vực đô thị, nhiều hợp chất thuộc nhóm quinon đã được phát hiện và được xem là sản phẩm hình thành từ quá trình quang phân của PAHs. Bên cạnh đó, các PAHs có thể trải qua nhiều biến đổi hóa học trong môi trường khí quyển, tạo ra các dẫn xuất Nitro, Sulfinic và Axit sulfonic, đồng thời tham gia phản ứng với ozon (O_3) và các gốc Hydroxyl ($\bullet OH$). Đáng chú ý, sự xuất hiện của các hợp chất nitro-PAHs được đánh giá là đặc biệt nguy hại, do chúng có hoạt tính sinh học mạnh và có khả năng gây biến đổi vật chất di truyền ở người và động vật. Ngoài ra, một số PAHs còn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như sản xuất thuốc nhuộm, vật liệu polyme, thuốc bảo vệ thực vật và dược phẩm, từ đó góp phần thúc đẩy các quá trình phản ứng hóa học phức tạp của chúng trong môi trường [5].

PAHs có mặt trong nhiều thành phần môi trường như nước, không khí, đất, chất thải rắn và trầm tích. Trong những năm gần đây, nồng độ PAHs trong các môi trường này có xu hướng tăng lên, chủ yếu do tác động từ các hoạt động sinh hoạt của con người và quá trình sản xuất công nghiệp. Những tác động bất lợi của PAHs đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu, ghi nhận và đưa ra cảnh báo.

1.1.2. Tính chất vật lý của PAHs

Ở điều kiện nhiệt độ thường, PAHs tồn tại dưới dạng chất rắn, không màu hoặc có màu trắng đến vàng nhạt. Trong không khí, chúng có xu hướng bám dính hoặc hấp phụ lên các hạt vật chất lơ lửng như bụi mịn, muội than và bồ hóng. Các hợp chất PAHs có tính thơm đặc trưng, thể hiện qua khả năng tạo ra mùi thơm nhẹ. Mức độ và đặc tính thơm của từng PAH khác nhau, phụ thuộc vào số lượng và cách sắp xếp của các vòng benzen trong cấu trúc phân tử. Theo quy tắc Clar, độ bền và tính thơm của PAHs được xác định dựa trên số lượng và vị trí của các electron π trong vòng thơm, do đó mỗi PAH có đặc trưng hóa học và vật lý khác nhau [6].

Ngoài ra, các PAHs có áp suất hơi thấp và giá trị này giảm dần khi khối lượng phân tử tăng lên. Chúng sở hữu nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tương đối cao, do giữa các phân tử tồn tại lực tương tác mạnh. Trừ

naphthalene, phần lớn các PAHs đều có độ tan trong nước rất thấp, và khả năng hòa tan tiếp tục giảm khi số vòng thơm và khối lượng phân tử tăng. Tuy nhiên, PAHs lại dễ hòa tan trong các dung môi hữu cơ như acetone, methanol hoặc ethanol do có tính kỵ nước và ưa lipid cao (lipophilic/hydrophobic properties). Phần lớn PAH có điểm sôi trên 300°C và điểm nóng chảy dưới 250°C [7]. Các PAHs có khối lượng phân tử lớn thường có khả năng tồn tại lâu dài trong môi trường do tính bay hơi rất thấp và độ hòa tan trong nước kém, khiến chúng khó bị phân tán hoặc loại bỏ tự nhiên. PAH dễ bay hơi thấp thậm chí còn trở nên ít bay hơi hơn khi số lượng vòng benzen trong cấu trúc của chúng tăng lên [8]. Một số tính chất vật lý đặc trưng của PAHs được trình bày trong Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một số tính chất của 16 PAHs điển hình

STT	PAH	Ký hiệu	CTPT, [KLPT] (g/mol)	Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Màu sắc
1	Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀ [202]	150,4	393	Không màu
2	Fluoranthene	Flt	C ₁₆ H ₁₀ [202]	108,8	375	Vàng nhạt
3	Naphthalene	Naph	C ₁₀ H ₈ [128]	81	217,9	Trắng
4	Benzo(k)fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂ [252]	215,7	480	Vàng nhạt
5	Phenanthrene	Phe	C ₁₄ H ₁₀ [178]	100,5	340	Không màu
6	Benzo(a)pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂ [252]	178,1	496	Vàng nhạt
7	Acenaphthene	Ace	C ₁₂ H ₁₀ [154]	95	279	Trắng
8	Dibenzo(a,h)anthracene	DahA	C ₂₂ H ₁₄ [278]	266,6	524	Không màu

9	Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀ [166]	115	295	Trắng
10	Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₂₂ [228]	253,8	448	Không màu
11	Acenaphthylene	Acy	C ₁₂ H ₈ [152]	92	280	Vàng
12	Benzo(b)fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂ [252]	168,3	481	Không màu
13	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IcdP	C ₂₂ H ₁₂ [276]	163,3	536	Vàng
14	Anthracene	Ant	C ₁₄ H ₁₀ [178]	216,4	342	Không màu
15	Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂ [276]	278,3	545	Vàng nhạt
16	Benzo(a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂ [228]	160,7	400	Không màu

Các hợp chất PAHs có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ tử ngoại (UV) tại nhiều vùng bước sóng khác nhau, trong đó mỗi hệ vòng thơm đặc trưng thường tương ứng với các dải hấp thụ riêng. Đặc điểm quang phổ này được sử dụng phổ biến trong việc định tính và nhận diện các hợp chất PAHs trong mẫu môi trường. Bên cạnh đó, phần lớn PAHs còn thể hiện hiện tượng phát huỳnh quang và có tính chất bán dẫn do hệ liên hợp π mở rộng trong cấu trúc phân tử. Ngược lại, chúng chỉ hấp thụ yếu bức xạ hồng ngoại (IR), chủ yếu trong vùng bước sóng khoảng 7–14 μm , liên quan đến dao động của các liên kết C–H và C=C trong cấu trúc vòng thơm. Khi xâm nhập vào chuỗi thức ăn, PAHs có thể gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe sinh vật và con người do khả năng tương tác với vật chất di truyền. Trong cơ thể, một số PAHs sau quá trình chuyển hóa sinh học có thể tạo thành các chất trung gian có hoạt tính cao, dễ dàng liên kết cộng hóa trị với ADN, từ đó gây đột biến gen và làm tăng nguy cơ ung thư.

Mặc dù đã xác định được hơn 100 hợp chất PAHs khác nhau trong tự nhiên, nhưng do mức độ độc tính và khả năng gây ung thư khác nhau, Cơ

quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã tập trung nghiên cứu và giám sát 16 PAHs điển hình trong môi trường như các chỉ thị quan trọng để đánh giá ô nhiễm [9]. Do khả năng gây ung thư lớn và độc tính của các PAH, Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã lập Danh sách ưu tiên Quốc gia (NPL) mô tả các chất PAH ô nhiễm chính với hệ số tương đương độc hại (TEF) [10].

Bảng 1.2. Hệ số tương đương độc hại của các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng.

STT	Hợp chất	Công thức hóa học	Hệ số tương đương độc hại (TEF)
1	Chrysene (ChY)	C ₁₈ H ₁₂	0,001
2	Phenanthrene (Phn)	C ₁₄ H ₁₀	0,001
3	Naphthalene (Np)	C ₁₀ H ₈	0,001
4	Pyrene (Pyr)	C ₁₆ H ₁₀	0,001
5	Benzo[k]fluoranthene (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	0,01
6	Fluorence (Flu)	C ₁₃ H ₁₀	0,001
7	Anthracene (Ant)	C ₁₇ H ₁₀	0,01
8	Benzo[e]pyrene (Bep)	C ₂₀ H ₁₂	-
9	Benzo[b]fluoranthene (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	0,1
10	Benzo[a]anthracene (BaA)	C ₁₈ H ₁₂	0,1
11	Fluoranthene (Flt)	C ₁₆ H ₁₀	0,1
12	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP)	C ₂₂ H ₁₂	0,1
13	Benzo[j]fluoranthene (BjF)	C ₂₀ H ₁₂	-
14	Benzo[a] pyrene (BaP)	C ₁₈ H ₁₂	1
15	Dibenzo[a,h]anthracene (DbA)	C ₂₂ H ₁₄	1

1.1.3. Tính chất hoá học của các PAHs

Do được cấu tạo từ các vòng benzen liên hợp, các hợp chất PAHs có tính tương đối bền và trơ về mặt hóa học, các phản ứng đặc trưng bao gồm phản ứng cộng, phản ứng thế và phản ứng oxy hóa – khử. Trong điều kiện khí quyển, PAHs có thể bị phân hủy quang hóa, tạo ra nhiều sản phẩm oxy hóa khác nhau như quinon và endoperoxide. Ngoài ra, các PAHs còn có thể phản ứng với ozon, gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) và các chất oxy hóa khác trong không khí, dẫn đến sự hình thành các dẫn xuất nitro-, sulfinic- và sulfonic. Đáng chú ý, các nitro-PAHs được đánh giá là nhóm hợp chất có hoạt tính sinh học mạnh, đồng thời có khả năng gây đột biến gen cao, từ đó làm tăng nguy cơ tác động có hại đến sức khỏe con người và động vật [11].

1.1.4. Một số phương pháp phân tích PAHs

a) Sắc ký lớp mỏng (TLC)

Kỹ thuật sắc ký lớp mỏng (TLC) được áp dụng rộng rãi trong các nghiên cứu nhằm nhận diện các hợp chất hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) có trong mẫu nước. Trong phương pháp này, các vật liệu như silica gel, alumina, florisil, cellulose hoặc cellulose acetyl hóa thường được lựa chọn làm pha tĩnh để thực hiện quá trình hấp phụ hay phân tách theo cơ chế pha thường hoặc pha đảo. Tuy nhiên, với phạm vi khoảng làm việc 10 cm, TLC thông thường thường cho độ phân giải chưa cao đối với phần lớn các cấu tử PAHs. Hạn chế này có thể được cải thiện nhờ ứng dụng sắc ký lớp mỏng hai chiều (2D-TLC). Sau khi tách, các hợp chất PAHs được nhận biết thông qua phổ hấp thụ tử ngoại (UV), phổ huỳnh quang, hoặc bằng phản ứng tạo sản phẩm có màu đặc trưng.

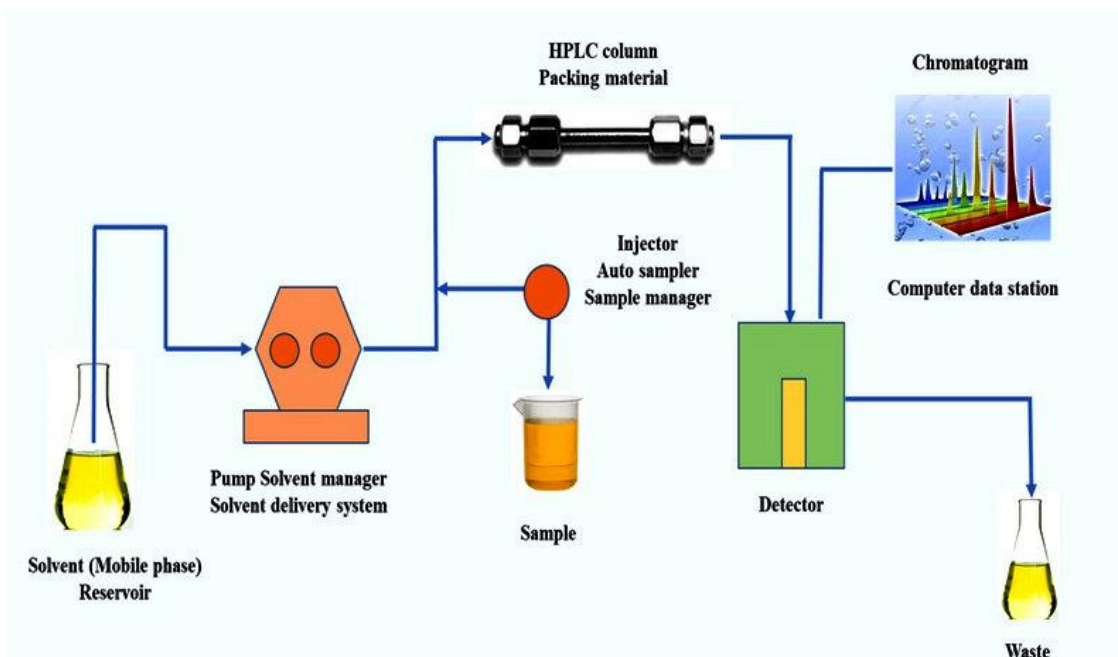
b) Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), hay còn gọi là sắc ký lỏng cao áp, là một trong những kỹ thuật phổ biến được ứng dụng để phân tích các hợp chất hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), thường kết hợp với detector hấp thụ tử ngoại (UV) hoặc detector huỳnh quang. Nguyên lý của phương pháp dựa trên sự khác nhau về mức độ tương tác của các cấu tử cần tách đối với pha tĩnh (cột sắc ký) và pha động (dung môi rửa giải). Việc thay đổi thành phần và độ phân cực của pha động, thường sử dụng methanol hoặc acetonitril, kết hợp

với lựa chọn cột sắc ký phù hợp, cho phép các chất được tách riêng biệt một cách hiệu quả. Hàm lượng các chất phân tích được xác định thông qua việc xây dựng đường chuẩn tương ứng.

Phương pháp HPLC có khả năng tách và định lượng đồng thời các hợp chất có tính chất tương đồng về độ phân cực, nhờ đó có thể nhận diện được cả các đồng phân và đồng đẳng của PAHs. Các hệ detector của HPLC có độ nhạy cao, trong đó detector huỳnh quang có thể phát hiện các hợp chất ở nồng độ rất thấp, đến mức phần tỷ (ppb). Phương pháp này đặc biệt phù hợp với các hợp chất có nhiệt độ sôi cao hoặc dễ bị phân hủy nhiệt, những đối tượng mà một số kỹ thuật phân tích khác khó áp dụng hiệu quả. Ngoài ra, hệ thống có thể sử dụng bộ tự động tiêm mẫu, giúp nâng cao hiệu suất khi xử lý số lượng lớn mẫu phân tích.

Tuy nhiên, phương pháp này cũng tồn tại một số hạn chế như thời gian phân tích tương đối dài do cần quá trình rửa giải và cân bằng lại cột sau mỗi lần chạy. Chi phí phân tích cao do tiêu tốn nhiều dung môi tinh khiết làm pha động. Bên cạnh đó, khi sử dụng detector huỳnh quang, việc tối ưu hóa bước sóng kích thích và phát xạ cho từng hợp chất hữu cơ riêng lẻ cũng khá phức tạp, đòi hỏi nhiều thời gian cho quá trình hiệu chuẩn và thiết lập phương pháp.



Hình 1.2. Sơ đồ hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC

c) Sắc ký khí - khối phổ (GC-MS)

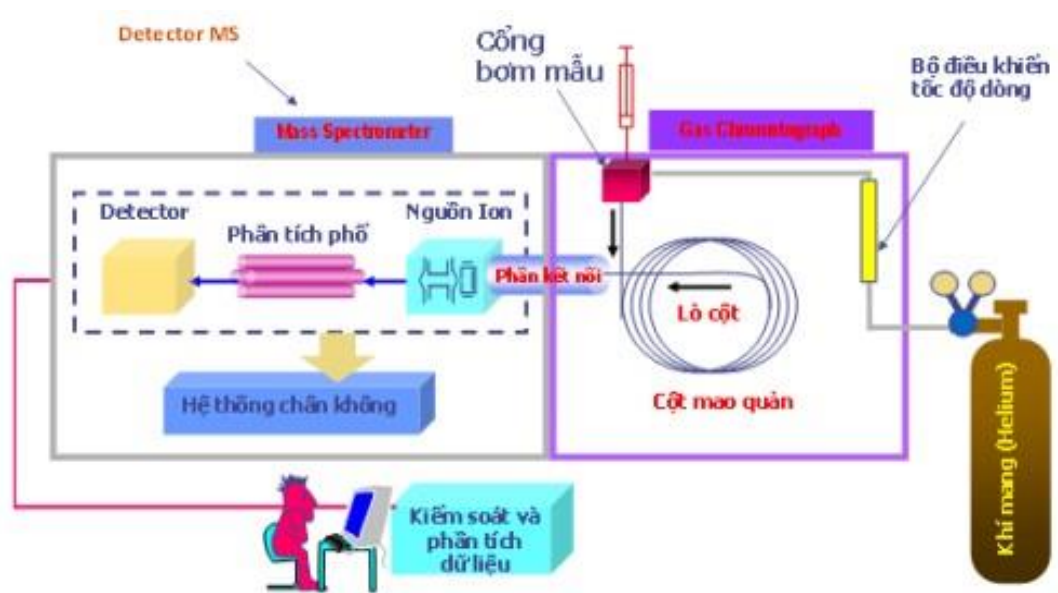
Phương pháp sắc ký khí – khối phổ (GC–MS) là kỹ thuật phân tích kết hợp giữa sắc ký khí và khối phổ, được sử dụng để xác định các hợp chất khác nhau trong một mẫu thử. Khác với sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), phương pháp này sử dụng khí mang làm pha động, trong khi hệ thống khối phổ đóng vai trò phân tích các mảnh ion được tạo ra từ quá trình ion hóa phân tử, từ đó phục vụ cho việc định tính và định lượng các chất ô nhiễm.

GC–MS có khả năng phân tách, nhận diện và định lượng đồng thời nhiều hợp chất ô nhiễm trong các loại mẫu như nước thải, bùn, trầm tích, đất, không khí xung quanh và khí thải. Hệ thống GC–MS bao gồm các bộ phận chính như: nguồn cung cấp khí mang, bộ phận tiêm mẫu, cột tách đặt trong lò gia nhiệt, đầu dò khối phổ, bộ ghi tín hiệu và hệ thống xử lý – hiển thị dữ liệu. Trong đó, khối phổ kế đóng vai trò là bộ phận phát hiện và phân tích tín hiệu quan trọng của toàn hệ thống [12]. Về nguyên lý hoạt động, dòng khí mang (pha động) vận chuyển mẫu qua cột sắc ký, nơi các cấu tử trong hỗn hợp tương tác với pha tĩnh của cột phân tích. Do mức độ tương tác khác nhau giữa từng hợp chất với pha tĩnh, các cấu tử sẽ được rửa giải khỏi cột tại các thời điểm khác nhau; những chất có tương tác yếu với pha tĩnh sẽ ra trước, trong khi các chất có tương tác mạnh hơn sẽ ra sau.

Việc điều chỉnh tính chất của pha tĩnh hoặc pha động cho phép tối ưu hóa hiệu quả tách của các hợp chất trong mẫu, thông qua các chương trình nhiệt độ của lò cột. Hiệu quả phân tách cũng có thể được cải thiện bằng cách thay đổi nhiệt độ lò cột hoặc áp suất khí mang.

Sau khi được tách, các cấu tử được đưa vào khối phổ kế, nơi chúng bị ion hóa trong điều kiện chân không khi đi qua chùm electron, tạo thành các ion dương đặc trưng theo khối lượng. Các ion này tiếp tục được dẫn vào bộ phân tích khối (mass filter), nơi chỉ những ion có tỷ số khối lượng trên điện tích (m/z) xác định mới được cho đi qua. Cuối cùng, các ion được phát hiện bởi detector và chuyển đổi thành tín hiệu điện. Cường độ tín hiệu thu được tỉ lệ thuận với nồng độ chất phân tích thông qua đường chuẩn đã xây dựng. Đồng thời, phổ khối thu được được đối chiếu với thư viện phổ chuẩn, cho phép định tính và định lượng chính xác các hợp chất PAH trong mẫu.

So sánh với các phương pháp khác, phương pháp GC/MS có độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp, phù hợp với các chất hữu cơ có khả năng bay hơi, phân biệt được các đồng phân cấu tạo và đáp ứng yêu cầu phân tích 16 PAHs theo US EPA và các quy định tại Việt Nam về môi trường. Phương pháp phân tích PAHs bằng GC/MS cho phép phân tích đồng thời nhiều hợp chất trong một lần chạy mẫu, giúp tiết kiệm thời gian và nâng cao hiệu quả phân tích, thuận lợi cho việc so sánh và đối chiếu kết quả nghiên cứu.



Hình 1.3. Sơ đồ cấu tạo của thiết bị GC/MS

1.1.5. Ảnh hưởng của PAHs đối với sức khỏe con người

Các PAHs có nguồn gốc từ chất thải công nghiệp, khí thải phương tiện giao thông, quá trình đốt rác, thuốc bảo vệ thực vật góp phần gây ô nhiễm môi trường trầm tích sông. PAHs đóng vai trò quan trọng trong sự gia tăng tỷ lệ mắc các bệnh ung thư, trong đó ung thư hiện nay được xem là một trong những thách thức lớn của y học hiện đại. Thông qua việc làm ô nhiễm không khí, nước, đất và thực phẩm, các hợp chất này có thể xâm nhập vào cơ thể con người qua nhiều con đường khác nhau, từ đó gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe và làm gia tăng nguy cơ mắc các bệnh ung thư [13].

Khi PAHs xâm nhập vào cơ thể con người, chúng được loại bỏ thông qua các phản ứng oxy hóa nhằm tăng khả năng hòa tan PAHs trong nước. Quá trình này dẫn đến sự hình thành các dẫn xuất Diol epoxide có hoạt tính cao xuất hiện trong cơ thể người. Các hợp chất trung gian này dễ dàng tạo ra các

phản ứng cộng hóa trị với DNA, trở thành các phức liên kết bền vững. Chính sự gắn kết này giữa các dẫn xuất Diol epoxide và DNA được xem là nguyên nhân chính dẫn đến sự sai lệch thông tin của tế bào, đột biến gen và sự hình thành ung thư [14].

Do những nguy cơ tiềm ẩn mà PAHs gây ra, vấn đề ô nhiễm môi trường và thực phẩm được xem là mối quan tâm lớn vì có thể ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. PAHs có thể xuất hiện trong khói phát sinh, phế phẩm từ quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch, khói thuốc lá, cũng như trong nhiều loại thực phẩm như trái cây, rau, bánh mì, ngũ cốc, thịt, các sản phẩm chế biến, muối và sữa. Bên cạnh đó, các quá trình chế biến thực phẩm ở nhiệt độ cao như nướng, quay hoặc chiên cũng có thể làm tăng đáng kể sự hình thành PAHs trong thực phẩm, từ đó góp phần gia tăng mức độ phơi nhiễm của con người đối với nhóm hợp chất này [13, 15]. Do PAHs thường được hình thành dưới dạng hỗn hợp phức tạp gồm nhiều hợp chất khác nhau, con người có khả năng cao tiếp xúc đồng thời với nhiều loại PAHs. Lượng PAHs đi vào cơ thể người có thể khác nhau tùy theo con đường phơi nhiễm, bao gồm việc hấp thu qua đường tiêu hóa khi ăn uống, hít thở không khí bị ô nhiễm, hấp thu qua da khi tiếp xúc với các vật liệu nhiễm bẩn, cũng như chịu ảnh hưởng bởi sự tương tác với các hợp chất hóa học khác trong môi trường [16]. Các hợp chất PAHs có khả năng xâm nhập vào hầu hết các mô trong cơ thể có chứa lipid. Trong cơ thể con người, chất béo chủ yếu được tích lũy tại gan và thận, trong khi một lượng nhỏ cũng có thể được lắng đọng ở lá lách, buồng trứng và tuyến thượng thận [13].

Hơn nữa, nghiên cứu sinh học về nhau thai của người mẹ đã chỉ ra rằng PAH gây ra khuynh hướng có hại tới phổi, gan, hệ thần kinh và khối u mô bạch huyết ở trẻ em sơ sinh [17]. Nhiều nghiên cứu đã báo cáo rằng chỉ số IQ thấp và tình trạng hen suyễn ở trẻ em có liên quan đến việc phơi nhiễm với nồng độ PAHs cao trong giai đoạn trước khi sinh của người mẹ [17]. Trung tâm Sức khỏe Môi trường Trẻ em của Vương quốc Anh đã đưa ra khuyến cáo rằng việc tiếp xúc với nguồn ô nhiễm PAH trong thai kỳ của người mẹ có thể dẫn đến các tác dụng phụ, dẫn đến chuyển dạ sinh non, dị tật tim mạch và nhẹ cân cho thai nhi [18]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi người mẹ phơi nhiễm với nồng độ PAHs cao trong thời kỳ mang thai, các tổn thương DNA liên quan đến ung thư có thể được phát hiện trong máu cuống rốn của trẻ sơ sinh.

Những tổn thương này có khả năng làm chậm quá trình phát triển trí tuệ và gây ra các rối loạn hành vi, với mức độ ảnh hưởng có thể kéo dài và gia tăng ở độ tuổi từ 6 đến 8 tuổi [18]. Dựa trên các kết quả từ nhiều nghiên cứu khác nhau, Cơ quan An toàn Thực phẩm Châu Âu (EFSA) đã đưa ra nhận định rằng các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) có khả năng gây tổn thương vật chất di truyền và có tiềm năng gây ung thư ở người. Do đó, nhóm chất này được xếp vào danh mục ưu tiên trong các chương trình nghiên cứu nhằm phục vụ việc đánh giá mức độ rủi ro đối với sức khỏe con người [18].

1.1.6. Sự tồn lưu của PAHs trong trầm tích sông

Môi trường nước ngọt ở các nước phát triển thường xuyên tiếp xúc với nhiều chất ô nhiễm hữu cơ độc hại do nhiều nguồn thải khác nhau tạo ra. Sau khi phát thải vào môi trường, PAHs tồn tại trong khí quyển dưới dạng khí hoặc bám trên các hạt bụi mịn. Thông qua quá trình lắng đọng khô và lắng đọng ướt bởi nước mưa, các hợp chất này được vận chuyển vào hệ thống sông, hồ và thủy vực. Bên cạnh đó, nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt đô thị, dòng chảy mặt từ khu vực giao thông và hoạt động nông nghiệp cũng là nguồn trực tiếp đưa PAHs vào môi trường nước [19].

Cho đến nay, nhiều dòng nước, hồ, sông, cửa sông và vùng biển đã bị ô nhiễm bởi PAHs [20]. PAHs dễ hấp phụ lên các hạt chất hữu cơ, hạt sét và vật chất lơ lửng trong nước [21]. Các hạt mang PAHs sau đó lắng xuống đáy sông dưới tác động của trọng lực, dẫn đến sự tích tụ lâu dài trong trầm tích [22]. Trong điều kiện yếm khí của lớp trầm tích đáy, tốc độ phân hủy sinh học của PAHs diễn ra chậm, làm cho các hợp chất này có khả năng tồn lưu trong thời gian dài và trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp đối với môi trường nước [23]. Ngoài ra, các hoạt động như nạo vét luồng lạch, tàu thuyền, lũ lụt hoặc biến động dòng chảy có thể làm tái huy động PAHs từ trầm tích vào cột nước, tiếp tục lan truyền ô nhiễm trong hệ sinh thái thủy vực [24]. PAHs đã được phát hiện trong trầm tích nước ngọt và ở trong nhiều loài thủy sinh như tảo biển, cơ thể động vật như cá, cá heo và nhiều sinh vật thủy sinh khác [25].

Ngày nay tình trạng ô nhiễm trầm tích sông, đặc biệt là sự hiện diện của các hợp chất Hydrocacbon thơm đa vòng khó phân hủy (PAHs) đang trở thành vấn đề đáng lo ngại tại nhiều quốc gia đang phát triển, trong đó có Việt Nam. Các hợp chất này có khả năng tích lũy lâu dài trong trầm tích, từ đó gây suy giảm chất lượng nước, tác động tiêu cực đến hệ sinh thái thủy sinh và

tiềm ẩn nguy cơ đối với sức khỏe con người thông qua các con đường phơi nhiễm khác nhau. Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và đánh giá mức độ ô nhiễm PAHs trong môi trường có ý nghĩa quan trọng, đặc biệt tại khu vực trầm tích thượng nguồn của các con sông chảy vào Việt Nam. Những khu vực này có thể đóng vai trò là nguồn phát sinh và vận chuyển các chất ô nhiễm, ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng môi trường nước ở hạ lưu.

1.2. Điều kiện kinh tế, xã hội các tỉnh biên giới phía Bắc Việt Nam

Các tỉnh biên giới phía Bắc như Lai Châu, Quảng Ninh, Hà Giang và Điện Biên được xác định là khu vực có vị trí chiến lược quan trọng trên nhiều phương diện, bao gồm chính trị, kinh tế, xã hội, quốc phòng và an ninh. Đây là những vùng “phên dậu” ở phía Bắc của Tổ quốc, giữ vai trò then chốt trong việc bảo vệ chủ quyền lãnh thổ, duy trì ổn định khu vực biên giới, đồng thời là cầu nối trong giao lưu và hợp tác kinh tế – văn hóa với quốc gia láng giềng. Ngoài ra, khu vực này còn có ý nghĩa quan trọng trong việc bảo tồn và khai thác hợp lý tài nguyên thiên nhiên, đặc biệt là nguồn năng lượng, tài nguyên nước và các hệ sinh thái, góp phần đảm bảo cân bằng sinh thái và phát triển bền vững cho toàn vùng Bắc Bộ [26].

Các tỉnh Hà Giang, Điện Biên, Quảng Ninh và Lai Châu có nhiều tiềm năng phát triển về khoáng sản, nông – lâm nghiệp, du lịch, kinh tế cửa khẩu và kinh tế biển. Đây đồng thời là khu vực cửa ngõ phía Bắc của Việt Nam, có mối liên kết kinh tế chặt chẽ với các tỉnh thuộc phía Nam - Trung Quốc thông qua hệ thống cửa khẩu biên giới.

Tuy nhiên, do đặc điểm địa hình chủ yếu là đồi núi cao, bị chia cắt mạnh và dân cư phân bố thưa thớt, khu vực này vẫn gặp nhiều khó khăn trong thu hút đầu tư và phát triển công nghiệp. Theo các đánh giá về hiện trạng kinh tế vùng biên giới Việt – Trung, GDP bình quân đầu người của khu vực mới đạt khoảng 60% so với mức trung bình cả nước. Cơ cấu công nghiệp phát triển chậm, chưa hợp lý, trong khi các ngành công nghiệp hỗ trợ cho nông nghiệp còn hạn chế. Bên cạnh đó, năng suất lao động nông nghiệp còn thấp, sản xuất mang tính nhỏ lẻ, phân tán; hệ thống hạ tầng kỹ thuật chưa đồng bộ; đồng thời còn thiếu các dịch vụ thông tin, dịch vụ kỹ thuật phục vụ sản xuất và các dịch vụ hỗ trợ phát triển nông nghiệp. [27].

Ngoài ra, do xuất phát điểm là khu vực miền núi, nơi sinh sống chủ yếu của đồng bào dân tộc thiểu số, các tỉnh biên giới phía Bắc còn tồn tại nhiều

hạn chế nội tại. Địa hình bị chia cắt mạnh, điều kiện khí hậu khắc nghiệt, chất lượng nguồn nhân lực chưa cao và trình độ phát triển kinh tế – xã hội còn chậm đã tạo ra không ít rào cản trong quá trình phát triển. Những yếu tố này khiến việc thu hút đầu tư, phát triển công nghiệp cũng như mở rộng các ngành dịch vụ gặp nhiều khó khăn. Bên cạnh đó, hệ thống cơ sở hạ tầng kỹ thuật còn yếu và thiếu đồng bộ; tình trạng thiếu việc làm, nghèo đói vẫn còn phổ biến; đồng thời thiên tai và dịch bệnh xảy ra thường xuyên, gây ảnh hưởng đáng kể đến đời sống người dân và trở thành những thách thức lớn đối với mục tiêu phát triển bền vững của khu vực.

Trong số tỉnh biên giới, điều kiện kinh tế - xã hội các tỉnh Điện Biên, Lai Châu và Hà Giang vẫn ở mức thấp hơn đáng kể so với mức trung bình của cả nước. Riêng khu vực tỉnh Quảng Ninh là địa phương có sự phát triển sớm và mạnh về công nghiệp cũng như dịch vụ, nhờ có vị trí thuận lợi trong giao thương quốc tế, hệ thống cơ sở hạ tầng giao thông phát triển và hoạt động cửa khẩu nhộn nhịp với Trung Quốc. Qua đó, kinh tế và đời sống sinh hoạt vùng biên giới của Quảng Ninh năng động và đạt hiệu quả cao hơn so với các tỉnh còn lại.

Sự gia tăng nhanh chóng của các hoạt động kinh tế, giao thương, công nghiệp và giao thông vận tải trong những năm gần đây đã và đang tạo ra nhiều sức ép đáng kể đối với môi trường tự nhiên, đặc biệt tại các khu vực biên giới – nơi diễn ra các hoạt động xuất nhập khẩu, trao đổi hàng hóa và kết nối hạ tầng với quốc gia láng giềng. Trong bối cảnh đó, các hợp chất PAHs – nhóm chất ô nhiễm hữu cơ bền có độc tính cao, khả năng tích lũy sinh học mạnh và tiềm năng gây ảnh hưởng lâu dài đến sức khỏe con người - ngày càng được quan tâm trong các nghiên cứu môi trường trên toàn cầu cũng như tại Việt Nam.

Các tỉnh biên giới phía Bắc của Việt Nam không chỉ có vai trò chiến lược quan trọng về quốc phòng – an ninh mà còn là khu vực trọng điểm trong phát triển kinh tế – xã hội, với hệ thống sông suối phân bố dày đặc, đóng vai trò vừa là nguồn cung cấp nước sinh hoạt, vừa là nơi tiếp nhận nước thải từ các hoạt động sinh hoạt và công nghiệp. Tuy nhiên, cho đến nay, các nghiên cứu về sự tồn lưu và phân bố của PAHs trong trầm tích sông tại khu vực này vẫn còn hạn chế. Đặc biệt, những tác động từ quá trình phát triển kinh tế – xã

hội đến chất lượng môi trường nước và trầm tích chưa được đánh giá một cách toàn diện.

Từ đó, việc khảo sát và đánh giá sự phân bố, tích lũy của các hợp chất hữu cơ đa vòng PAH trong trầm tích thượng nguồn sông tại một số tỉnh biên giới phía Bắc có ý nghĩa khoa học và thực tiễn sâu sắc. Kết quả nghiên cứu không chỉ góp phần làm rõ hiện trạng ô nhiễm và cơ chế lan truyền các chất hữu cơ bền trong môi trường trầm tích mà còn hỗ trợ hiệu quả cho công tác quản lý chất lượng môi trường, bảo vệ sức khỏe cộng đồng và định hướng phát triển bền vững cho khu vực.

1.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu ô nhiễm PAHs trong trầm tích trên thế giới và tại Việt Nam

1.3.1 Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Trên thế giới đã có nhiều tác giả công bố nghiên cứu về sự ô nhiễm PAHs trong trầm tích sông. Do đặc tính kỵ nước và khả năng hòa tan trong nước rất thấp, các hợp chất PAHs có xu hướng gắn kết hoặc bị hấp phụ mạnh lên bề mặt của các hạt vật chất lơ lửng, chất keo, mùn hữu cơ hòa tan cũng như các hạt vi nhựa tồn tại trong môi trường nước. Quá trình này làm giảm đáng kể sự phân bố của PAHs trong pha nước tự do, đồng thời thúc đẩy sự vận chuyển và tích lũy của chúng vào pha rắn, đặc biệt là trong các lớp trầm tích ở đáy thủy vực. Kết quả là các PAH thường được tìm thấy với nồng độ cao hơn trong trầm tích so với trong nước, phản ánh vai trò quan trọng của cơ chế hấp phụ – lắng đọng trong quá trình lan truyền và tồn lưu của nhóm chất ô nhiễm hữu cơ bền này trong môi trường thủy sinh.

Sau khi đã lắng đọng xuống tầng trầm tích, các PAHs rất hiếm khi bị phân hủy thông qua các cơ chế oxy hóa, quang oxy hóa hay chuyển hóa sinh học do điều kiện yếm khí, cường độ ánh sáng yếu và hoạt động của vi sinh vật hạn chế trong môi trường đáy. Điều này khiến cho PAHs có khả năng tồn lưu lâu dài, dẫn đến sự tích tụ dần theo thời gian và hình thành nồng độ cao trong lớp trầm tích. Khi các điều kiện môi trường thay đổi, PAHs bị hấp phụ có thể được giải phóng vào nước bằng các quá trình hóa học và sinh học, dẫn đến ô nhiễm thứ cấp cho môi trường xung quanh. Trầm tích đóng vai trò vừa là nơi chứa vừa là nguồn thứ cấp gây ô nhiễm PAHs [28].

Trong một nghiên cứu được thực hiện tại khu vực thượng nguồn sông Hoài Hà (miền Đông Trung Quốc), tổng cộng 16 mẫu trầm tích bề mặt đã

được thu thập vào tháng 3 năm 2007 nhằm phân tích và đánh giá sự hiện diện của 16 hợp chất PAHs được Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) xếp vào danh mục ưu tiên kiểm soát. Kết quả phân tích, được công bố bởi Cảnh Lan Phong và các cộng sự, cho thấy tổng nồng độ của 16 PAHs (Σ PAHs) dao động trong khoảng từ 95,2 đến 877,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ trọng lượng khô (dw) với giá trị trung bình 370,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw đối với các mẫu thu thập từ dòng chính; từ 85,7 đến 935,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw với giá trị trung bình 480,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw đối với các nhánh sông; và từ 144,8 đến 303,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw với giá trị trung bình 224,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw đối với các mẫu trầm tích hồ chứa. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự ô nhiễm PAHs trong khu vực này có mối liên hệ chặt chẽ với nguồn thải công nghiệp và dòng nước thải sinh hoạt đổ vào hệ thống sông. Ngoài ra, sự phân bố không gian của PAHs trong trầm tích dọc theo dòng chính phản ánh vai trò đáng kể của các nhánh sông trong việc bổ sung và vận chuyển các chất ô nhiễm hữu cơ từ thượng nguồn xuống hạ lưu. Khi so sánh với các nghiên cứu trên phạm vi toàn cầu về nồng độ PAHs trong trầm tích sông, mức độ ô nhiễm của sông Hoài Hà được đánh giá thuộc nhóm từ thấp đến trung bình. Về mặt cấu trúc hóa học, các hợp chất PAHs có từ bốn đến năm vòng thơm là nhóm thành phần chiếm ưu thế trong hầu hết các mẫu trầm tích, cho thấy nguồn gốc phát thải chủ yếu có thể liên quan đến quá trình đốt cháy các vật liệu hữu cơ, nhiên liệu hóa thạch (xăng, dầu mỏ) hoặc từ các hoạt động công nghiệp – giao thông trong khu vực lưu vực sông [29].

Tại khu vực châu Âu, các nghiên cứu về hiện trạng ô nhiễm hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong trầm tích đã được tiến hành trên hệ thống sông Danube và các phụ lưu của nó, bao gồm cả sông Sava – một trong những nhánh lớn chảy qua lãnh thổ Serbia. Kết quả phân tích trầm tích thu thập tại các vị trí dọc theo sông Danube và các nhánh cho thấy tổng nồng độ PAHs (Σ PAHs) dao động trong khoảng từ 10,0 đến 4140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ trọng lượng khô (dw), thấp hơn đáng kể so với nồng độ quan sát được trong trầm tích sông Sava, dao động từ 265,1 đến 11272 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw. Sự chênh lệch này phản ánh ảnh hưởng mạnh mẽ của các hoạt động nhân sinh trong lưu vực sông Sava, đặc biệt là công nghiệp hóa, giao thông vận tải và xả thải đô thị, vốn được xem là những nguồn phát sinh chính của PAHs trong môi trường nước và trầm tích. Tuy nhiên, nhìn chung, các kết quả nghiên cứu cho thấy trầm tích tại sông Danube, sông Sava và các nhánh của chúng trong giai đoạn khảo sát

gần đây chưa ghi nhận dấu hiệu ô nhiễm PAHs nghiêm trọng. Mức độ ô nhiễm được đánh giá là tương đối thấp so với các khu vực công nghiệp hóa cao khác ở châu Âu, cho thấy sự cải thiện đáng kể trong công tác quản lý nguồn thải và bảo vệ chất lượng môi trường trầm tích tại lưu vực sông Danube [30].

Tại Hungary, Andrea Szabó Nagy và cộng sự (2012) đã thực hiện nghiên cứu nhằm nhận diện và định lượng các hợp chất PAHs trong nước mặt và trầm tích tại 9 vị trí thuộc khu vực thượng nguồn sông Danube cùng các phụ lưu, được tiến hành vào mùa thu năm 2012. Tổng nồng độ PAHs (tổng của 17 hợp chất riêng lẻ) trong mẫu nước dao động từ 67 đến 96 ng/L, trong đó các hợp chất chứa hai và ba vòng thơm chiếm tỷ lệ lớn nhất, phản ánh sự đóng góp đáng kể từ các nguồn phát thải có nguồn gốc dầu mỏ hoặc quá trình đốt cháy ở nhiệt độ thấp. Đối với mẫu trầm tích, tổng nồng độ PAHs dao động từ 35,2 đến 288,3 ng/g dw, trong đó các PAHs có bốn vòng thơm, đặc biệt là fluoranthene và pyrene, là những hợp chất chiếm ưu thế. Sự chênh lệch rõ rệt về nồng độ PAHs giữa các vị trí lấy mẫu cho thấy sự phân bố không gian của các hợp chất này bị chi phối đáng kể bởi các yếu tố như chế độ thủy động lực, đặc trưng địa hình khu vực và các nguồn phát thải tại chỗ. Đáng chú ý, nồng độ tương đương benzo[a]pyrene cao nhất được ghi nhận tại khu vực gần cơ sở đốt chất thải nguy hại, cho thấy ảnh hưởng trực tiếp của hoạt động công nghiệp đến hàm lượng PAHs trong trầm tích địa phương. Tuy nhiên, khi so sánh tổng nồng độ PAHs được ghi nhận tại thượng nguồn sông Danube ở Hungary với các khu vực hạ lưu hoặc với tiêu chuẩn chất lượng môi trường (EQS) của Liên minh châu Âu, kết quả cho thấy mức độ ô nhiễm tương đối thấp. Điều này phản ánh tình trạng môi trường nước và trầm tích tại thượng nguồn sông Danube vẫn được kiểm soát tốt, đồng thời cho thấy hiệu quả tích cực của các biện pháp quản lý và giám sát chất lượng môi trường trong khu vực. [31].

Năm 2010, Amrita Malik và cộng sự đã thực hiện một nghiên cứu khảo sát tổng thể về mức độ ô nhiễm các hợp chất PAHs trên sông Gomti, một trong những phụ lưu quan trọng của sông Hằng tại Ấn Độ. Trong đề tài này, tác giả đã lấy 96 mẫu nước và trầm tích từ 8 địa điểm khác nhau trong khoảng thời gian hai năm, sau đó được phân tích để định lượng 16 hợp chất PAH ưu tiên theo danh mục của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA). Kết

quả phân tích cho biết tổng nồng độ của 16 PAHs (Σ PAHs) trong nước dao động từ 0,06 đến 84,21 $\mu\text{g/L}$, với giá trị trung bình ($n = 48$) đạt $10,33 \pm 19,94$ $\mu\text{g/L}$; trong khi đó, tổng nồng độ PAHs trong trầm tích đáy nằm trong khoảng 5,24 – 3.722,87 ng/g trọng lượng khô (dw), với giá trị trung bình tương ứng là $697,25 \pm 1.005,23$ ng/g dw. Trong mẫu nước, các PAHs có hai và ba vòng thơm là những hợp chất chiếm ưu thế, phản ánh nguồn gốc phát thải từ dầu mỏ hoặc các quá trình đốt cháy không hoàn toàn ở nhiệt độ thấp. Ngược lại, trong mẫu trầm tích, các PAHs có ba và bốn vòng thơm là nhóm hợp chất chủ đạo, cho thấy sự tích tụ lâu dài của các chất có nguồn gốc nhiệt phân. Để làm rõ nguồn gốc phát sinh PAHs, nhóm nghiên cứu đã tính toán các tỷ lệ đặc trưng như anthracene/(anthracene + phenanthrene) và fluoranthene/(fluoranthene + pyrene). Các tỷ lệ này chỉ ra rằng nguồn phát sinh PAHs chủ yếu là từ quá trình nhiệt phân các vật liệu hữu cơ và nhiên liệu hóa thạch. Phân tích thành phần chính (PCA) cũng củng cố nhận định này khi phân tách rõ ràng hai nhóm nguồn đóng góp: nguồn nhiệt phân (pyrogenic) và nguồn dầu mỏ (petrogenic), cùng góp phần tạo nên tải lượng PAHs trong trầm tích sông Gomti. Đánh giá rủi ro sinh thái được thực hiện thông qua so sánh giá trị trung bình của các nồng độ PAHs với ngưỡng “phạm vi ảnh hưởng” (Effect Range-Low và Effect Range-Median). Kết quả cho thấy, mặc dù phần lớn các vị trí có mức ô nhiễm PAHs nằm dưới ngưỡng rủi ro cao, song một số điểm khảo sát vẫn tiềm ẩn khả năng gây tác động bất lợi đến hệ sinh vật đáy và chất lượng sinh thái của sông [32].

Một nghiên cứu giám sát sinh học của tác giả Wael Abdel-Moneim Omar đã đánh giá mức độ của 11 hydrocacbon thơm đa vòng trong nước, trầm tích và mẫu cá rô phi sông Nile (*Oreochromis niloticus*) hoang dã được thu thập ở thượng lưu và hạ lưu khu vực Cairo của sông Nile, Ai Cập. Chỉ số khối lượng theo tỷ lệ (SMI), như mối quan hệ giữa khối lượng cơ thể cá, hoạt động tốt hơn trong việc chỉ ra điều kiện hệ sinh thái và cá. Tổng PAH trong các mẫu nước dao động trong khoảng 0,0156 – 0,0269 mg/L, ở các mẫu trầm tích nồng độ trong khoảng từ 0,723 đến 1,078 mg/kg trọng lượng khô và trong cơ thịt cá dao động từ 4,065 đến 10,033 mg/kg trọng lượng ướt. Việc đánh giá nguồn ô nhiễm được xác định bằng tỷ lệ chẩn đoán và chứng minh ưu thế của các nguồn gây ô nhiễm trong nước, nguồn dầu mỏ trong cá và nguồn gốc hỗn hợp trong trầm tích. Việc sử dụng cá làm thực phẩm cho thấy

rằng môi trường trầm tích ô nhiễm sẽ gây tác động xấu đến sức khỏe con người [33].

Nghiên cứu về sự thay đổi thành phần và nồng độ các PAH theo độ sâu trầm tích tại một bãi biển có nền cát mịn thuộc Vịnh Santos, kết quả phân tích cho thấy sự phân bố PAHs thay đổi rõ rệt theo chiều sâu trầm tích, với giá trị nồng độ cao nhất được ghi nhận tại lớp bề mặt (0–10 cm) đạt 1.996 ng/g trọng lượng khô (dw). Các lớp sâu hơn ở độ sâu 30–40 cm và 60–70 cm cũng thể hiện hàm lượng PAHs tương đối cao, lần lượt đạt 1.004 ng/g và 1.336 ng/g. Các hợp chất PAHs có nồng độ dao động trong khoảng 198–1.042 ng/g, trong khi tổng nồng độ PAHs dao động từ 637–1.996 ng/g. Sự phân bố không đồng đều này cho thấy ảnh hưởng của các quá trình động lực học biển, sự lắng đọng vật chất hữu cơ và các biến động về nguồn phát thải theo thời gian. Lớp trầm tích bề mặt chứa hàm lượng PAHs cao hơn có thể liên quan đến sự tích tụ gần đây của các hợp chất phát sinh từ hoạt động hàng hải, công nghiệp cảng và sự đốt cháy nhiên liệu hóa thạch trong khu vực đô thị ven vịnh. Nhìn chung, khi so sánh với các ngưỡng đánh giá rủi ro sinh thái quốc tế, mức độ PAHs được ghi nhận trong nghiên cứu này được xem là thấp, cho thấy khả năng gây độc tiềm tàng đối với hệ sinh vật đáy và môi trường biển ở Vịnh Santos là không đáng kể [34].

Năm 2017 một công bố của Zhonghua Zhao, Viện Địa lý và Hồ học Nam Kinh, Viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc về lượng PAHs tồn lưu trong trầm tích tại Thái Hồ và các lưu vực sông của hồ này cho thấy nguồn phát sinh đến từ sự đốt cháy các nhiên liệu như dầu mỏ, gỗ, than và cỏ. Qua nghiên cứu nồng độ PAH ở lưu vực hồ cao hơn so với nồng độ PAH tại hồ. Nồng độ PAH tại lưu vực hồ dao động từ 12,1 đến 2281,1 ng g⁻¹ dw, đối với trầm tích lưu vực Thái Hồ và từ 11,4 đến 209,9 ng g⁻¹ dw đối với trầm tích trong hồ [35].

Tại miền Bắc nước Pháp khu vực vùng Nord Pas-de-Calais, các PAH đã được thu thập trong trầm tích thu thập từ ba con sông Deûle, Sensée và Scarpe, tất cả đều nằm trong khu vực công nghiệp hóa cao của vùng. Qua phân tích bằng thiết bị GC - MS đã xác định được chiều hướng phân tán, nguồn gốc và nồng độ ô nhiễm của các PAH. Tổng PAH ($\Sigma 16\text{PAH}$) và alkyl-PAH ($\Sigma 18\text{Me-PAH}$) cho thấy sự ô nhiễm đáng kể tại ba địa điểm nghiên cứu này, dựa trên nồng độ cao được ghi nhận trên bề mặt lõi trầm tích (lên đến

33,7 mg kg⁻¹ dw đối với sông Scarpe). Sông Scarpe là con sông ô nhiễm nhất theo các hướng dẫn về chất lượng trầm tích [36].

Từ các kết quả nghiên cứu trên thế giới, có thể thấy rằng ô nhiễm các hợp chất Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong trầm tích sông là một hiện tượng phổ biến, xảy ra ở nhiều khu vực với các điều kiện tự nhiên và nhân sinh khác nhau. Mức độ ô nhiễm, thành phần và cấu trúc phân tử của PAHs trong trầm tích có sự biến động đáng kể giữa các vùng địa lý, chịu ảnh hưởng trực tiếp từ đặc điểm địa hình, điều kiện thủy văn, cường độ và loại hình công nghiệp, mật độ dân cư, cũng như nguồn và cơ chế phát thải tại từng khu vực. Sự hiện diện và tích lũy lâu dài của PAHs trong trầm tích không chỉ đóng vai trò như một chỉ thị phản ánh mức độ ô nhiễm môi trường nước mà còn tiềm ẩn nhiều rủi ro đối với hệ sinh thái thủy sinh và sức khỏe con người thông qua chuỗi thức ăn. Do tính bền vững cao, khả năng tích lũy sinh học và độc tính của chúng, PAHs có thể gây ra những tác động tiêu cực đến sinh vật đáy, làm thay đổi cấu trúc quần xã sinh học và ảnh hưởng đến cân bằng sinh thái.

1.3.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước

Tại Việt Nam, các hợp chất PAHs đang ngày càng được quan tâm và trở thành một hướng nghiên cứu đáng chú ý trong lĩnh vực khoa học môi trường. Trong những năm gần đây, nhiều công trình đã được triển khai nhằm đánh giá sự hiện diện, phân bố và mức độ tích lũy của PAHs trong các thành phần môi trường khác nhau như khí thải công nghiệp, nước thải đô thị, nước mặt, trầm tích ở vùng ven biển, cửa sông, đầm phá, hạ lưu các con sông, cũng như trong bụi không khí và sinh vật thủy sinh. Sự quan tâm này xuất phát từ thực tế rằng PAHs là nhóm chất ô nhiễm hữu cơ phổ biến, có khả năng tồn lưu lâu dài, dễ tích lũy trong chuỗi thức ăn và có độc tính cao đối với hệ sinh thái cũng như sức khỏe con người.

Trong bối cảnh Việt Nam đang phát triển mạnh mẽ về kinh tế và công nghiệp hóa, các hoạt động sản xuất, giao thông, đốt nhiên liệu hóa thạch và xử lý chất thải ngày càng gia tăng, dẫn đến sự phát thải các hợp chất hữu cơ ô nhiễm, trong đó có PAHs, vào môi trường tự nhiên. Sự gia tăng này không chỉ làm thay đổi chất lượng môi trường mà còn tiềm ẩn nhiều nguy cơ tác động lâu dài đến cân bằng sinh thái và chất lượng tài nguyên nước. Tuy nhiên, theo tổng hợp và phân tích của tác giả từ các nguồn tư liệu trong và ngoài nước, hiện nay các nghiên cứu về PAHs tại Việt Nam vẫn tập trung chủ yếu vào

những môi trường chịu tác động trực tiếp của hoạt động công nghiệp hoặc đô thị, chẳng hạn như khí quyển, nước thải hay trầm tích khu vực hạ lưu và ven biển. Ngược lại, tình trạng ô nhiễm PAHs trong trầm tích vùng thượng nguồn - nơi có vai trò quan trọng trong quá trình vận chuyển, tích tụ và phát tán chất ô nhiễm - vẫn chưa được khảo sát đầy đủ và hệ thống. Khoảng trống nghiên cứu này cho thấy nhu cầu cấp thiết về việc mở rộng phạm vi điều tra và đánh giá PAHs tại các khu vực đầu nguồn sông, nhằm hiểu rõ hơn về nguồn gốc phát sinh, cơ chế lan truyền cũng như nguy cơ tiềm ẩn đối với toàn bộ hệ thống thủy vực hạ lưu.

Năm 2015, tác giả Phạm Thị Kha đã tiến hành nghiên cứu xác định hàm lượng và đặc điểm phân bố của các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) trong trầm tích đầm Thị Nại, tỉnh Bình Định. Kết quả phân tích cho thấy tổng hàm lượng của 8 cấu tử PAHs dao động trong khoảng từ 3,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đến 113,77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô, với giá trị trung bình đạt 23,66 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô. Sự phân bố không gian của PAHs trong khu vực nghiên cứu thể hiện rõ xu hướng giảm dần từ khu vực đỉnh đầm về phía cửa đầm: nồng độ PAHs cao nhất được ghi nhận tại khu vực đỉnh và trung tâm đầm, trong khi các vị trí gần cửa đầm có giá trị thấp hơn đáng kể. Ngoài ra, sự xuất hiện phổ biến của nhóm PAHs có cấu trúc 4–5 vòng (chiếm từ 35,66% đến 90,56% tổng PAHs) cho thấy sự chiếm ưu thế của các hợp chất có khối lượng phân tử cao, vốn đặc trưng cho nguồn gốc từ các nhiên liệu hoá thạch hoặc quá trình đốt cháy. Đáng chú ý, ngoại trừ một số trạm quan trắc (TN14, TN8, TN17 và TN-LT1) có đặc điểm khác biệt về thành phần, các kết quả nhìn chung chỉ ra rằng nguồn gốc phát sinh chủ yếu của PAHs trong trầm tích đầm Thị Nại là từ dầu mỏ và các sản phẩm liên quan đến xăng dầu. Điều này phản ánh ảnh hưởng đáng kể của các hoạt động khai thác, vận chuyển và tiêu thụ nhiên liệu trong khu vực đến chất lượng môi trường trầm tích [37].

Trong nghiên cứu “Đánh giá hiện trạng nồng độ các hợp chất PAHs trong nước mặt Hồ Tây, Thành phố Hà Nội”, nhóm tác giả Nguyễn Đình Sơn và Đỗ Hữu Tuấn đã tiến hành khảo sát nhằm xác định mức độ ô nhiễm và đặc điểm phân bố của các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) trong môi trường nước mặt của hồ. Kết quả phân tích cho thấy nồng độ trung bình của các PAHs dao động từ 0,88 ng/L đến 10,34 ng/L, trong khi tổng hàm lượng PAHs trong các mẫu nước được ghi nhận trong khoảng 1,80 ng/L đến 52,20

ng/L. Phân tích thành phần cho thấy ba PAH chiếm tỷ lệ cao nhất trong tổng 16 hợp chất PAHs được phân tích là Naphthalene (21%), Anthracene (17%) và Phenanthrene (12%). Đây đều là những hợp chất có cấu trúc 2 đến 3 vòng thơm, thường có nguồn gốc từ các hoạt động đốt cháy nhiên liệu sinh hoạt, phương tiện giao thông và quá trình rò rỉ dầu mỡ từ các khu vực đô thị ven hồ. Kết quả nghiên cứu của Nguyễn Đình Sơn và Đỗ Hữu Tuấn đã góp phần cung cấp cơ sở dữ liệu quan trọng cho việc đánh giá chất lượng môi trường nước tại Hồ Tây – một thủy vực điển hình chịu ảnh hưởng trực tiếp của hoạt động đô thị hóa và du lịch tại trung tâm Hà Nội [38].

Đối với các sinh vật hấp thụ PAHs vào cơ thể trong môi trường ô nhiễm, nhóm tác giả Phan Đình Quang và các cộng sự đã khảo sát sự tồn lưu trong cá tại hồ Tây và hồ Yên Sở tại Hà Nội. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng trung bình của các PAHs trong các mẫu cá đạt 137,26 ng/g, dao động từ 6,93 ng/g đến 346,5 ng/g, cho thấy sự khác biệt đáng kể về mức độ tích lũy giữa các cá thể và loài. Đáng chú ý, các hợp chất PAHs được phát hiện với hàm lượng cao hơn ở các loài cá có kích thước lớn, chẳng hạn như cá chép, cá mè và cá trê. Điều này gợi ý rằng khả năng tích lũy PAHs trong cơ thể cá có thể tỷ lệ thuận với kích thước và lượng thức ăn tiêu thụ, phản ánh đặc điểm tích lũy sinh học (bioaccumulation) đặc trưng của nhóm hợp chất này. So sánh giữa hai khu vực nghiên cứu cho thấy mẫu cá tại Hồ Yên Sở có nồng độ PAHs cao hơn đáng kể so với Hồ Tây. Kết quả này được lý giải bởi Hồ Yên Sở là nơi tiếp nhận trực tiếp nguồn nước thải từ các sông đô thị lớn như Sét, Lừ, Kim Ngưu và Tô Lịch, vốn chịu ảnh hưởng mạnh từ các hoạt động sinh hoạt và công nghiệp. Điều này cho thấy sự đóng góp đáng kể của các nguồn thải đô thị đối với quá trình ô nhiễm hữu cơ trong thủy vực. Về thành phần hóa học, các hợp chất PAHs chủ yếu được phát hiện trong mẫu cá bao gồm naphthalene (trung bình 55,99%), phenanthrene (19,03%), pyrene (7,12%), fluoranthene (6,77%) và fluorene (6,06%). Đây đều là các hợp chất có số vòng từ hai đến bốn, thường đặc trưng cho nguồn gốc phát sinh từ quá trình đốt cháy nhiên liệu và hoạt động đô thị hóa. Nghiên cứu của Phan Đình Quang và cộng sự đã cung cấp bằng chứng thực nghiệm quan trọng về sự tích lũy PAHs trong sinh vật thủy sinh tại các hồ nội thành, đồng thời khẳng định vai trò của cá như chỉ thị sinh học phản ánh mức độ ô nhiễm hữu cơ trong các hệ thống thủy vực đô thị [39].

Trên địa bàn đông dân cư như Thủ đô Hà Nội, việc xả thải chất thải sinh hoạt ra sông gây ô nhiễm trầm tích rất nhiều bởi PAHs. Nhóm tác giả Tô Xuân Quỳnh và Vũ Đức Toàn đã ghi nhận sự hiện diện đáng kể của dư lượng PAHs trong trầm tích sông Kim Ngưu, với tổng cộng 33 hợp chất thuộc nhóm PAHs được phát hiện, có nồng độ dao động từ 3,708 đến 74,580 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô. Kết quả nghiên cứu cho thấy nguồn phát thải các hydrocacbon thơm đa vòng tại khu vực này chủ yếu liên quan đến việc sử dụng và tiêu thụ nhiên liệu xăng dầu, đặc biệt từ hoạt động giao thông vận tải và sinh hoạt đô thị hằng ngày. Nhận định này phù hợp với đặc điểm của sông Kim Ngưu, vốn là tuyến kênh thoát nước thải quan trọng của thành phố Hà Nội, tiếp nhận lượng lớn nước thải sinh hoạt, công nghiệp và đô thị từ các khu vực lân cận [40].

Trong môi trường nước mặt, nhóm tác giả Vũ Kiều Trang và Đỗ Hữu Tuấn đã công bố kết quả nghiên cứu về sự phân bố các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) trong nước sông Nhuệ - một con sông chịu tác động mạnh mẽ từ các hoạt động đô thị và công nghiệp tại khu vực Hà Nội đã cho thấy sự hiện diện đáng kể của một số cấu tử đặc trưng trong nhóm 16 PAHs được phân tích. Bốn hợp chất phổ biến nhất được ghi nhận bao gồm Anthracene (22%), Fluorene (20%), Phenanthrene (20%) và Pyrene (9%), phản ánh đặc trưng của nguồn phát thải liên quan đến quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch và hoạt động đô thị. Tổng hàm lượng các hợp chất PAHs trong nước sông Nhuệ dao động trong khoảng 61,12 ng/L đến 227,30 ng/L, cho thấy sự biến thiên tương đối lớn giữa các vị trí lấy mẫu. Đáng chú ý, hai điểm quan trắc có giá trị cao nhất là cầu Sa Đồi (227,30 ng/L) và cầu Đen (201,33 ng/L). Cả hai khu vực này đều nằm trong phạm vi chịu ảnh hưởng trực tiếp của các hoạt động xả thải sinh hoạt và công nghiệp, đồng thời có mật độ giao thông cao, điều này góp phần lý giải cho sự gia tăng đáng kể nồng độ PAHs tại đây [41].

Khi xác định PAHs trong mẫu trầm tích, nước và một số loài sinh vật biển vùng ven bờ 2 tỉnh Hải Phòng, Quảng Ninh bằng phương pháp sắc ký khí với đầu đo ion hoá ngọn lửa (GC/FID), tác giả Phạm Thị Kha đã cho kết quả hàm lượng tổng PAHs (8 cấu tử) trong mẫu nước trong khoảng từ 0,30 – 1,48 $\mu\text{g}/\text{l}$, trong đó lượng PAHs có 4 – 5 vòng là chủ yếu, chiếm từ 83,83 – 98,78 %. Hàm lượng tổng 8 PAHs trong trầm tích trong khoảng từ 4,80 – 49,48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô nằm trong giới hạn cho phép theo Quy chuẩn quốc gia về chất

lượng trầm tích QCVN 43:2012/BTNMT. Trong đó các PAHs 3 vòng chiếm chủ yếu từ 36,44 – 77,33%, PAHs tích lũy trong sinh vật biển, hàm lượng PAHs trong loài nhuyễn thể 2 mảnh vỏ từ 56,41 – 246,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô, trong loài tôm từ 32,48 – 385,46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô, trong loài cá từ 34,47 – 517,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô. Trong mẫu sinh vật, các PAHs 4 – 5 vòng chiếm chủ yếu từ 45,85 – 100% [42].

Nhìn chung, tại Việt Nam, các nghiên cứu về PAHs trong trầm tích thượng nguồn sông còn tương đối hạn chế và chủ yếu tập trung ở các khu vực hạ lưu sông, vùng ven biển, đầm phá và môi trường sinh vật. Các kết quả bước đầu cho thấy sự hiện diện rõ rệt của các PAHs trong trầm tích với xu hướng tích lũy các hợp chất có vòng lớn, phản ánh ảnh hưởng từ các nguồn phát thải đô thị, công nghiệp và giao thông. Tuy nhiên, vẫn còn thiếu các nghiên cứu hệ thống về PAHs trong trầm tích thượng nguồn sông – khu vực có vai trò quan trọng trong việc xác định xu thế lan truyền và tích tụ các chất ô nhiễm. Điều này đặt ra nhu cầu cấp thiết cho việc nghiên cứu sâu hơn về PAHs tại các khu vực thượng nguồn nhằm cung cấp dữ liệu nền phục vụ đánh giá nguy cơ môi trường và đề xuất các biện pháp quản lý phù hợp với tình trạng môi trường.

CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và khu vực nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Hàm lượng PAHs trong trầm tích thượng nguồn các sông Lô (Hà Giang), sông Đà (Lai Châu), sông Hồng (Lào Cai) và sông Ka Long (Quảng Ninh) trong mùa mưa và mùa khô năm 2024.

Luận văn tập chung nghiên cứu 16 PAHs bao gồm: Fluoranthene, Fluorene, Benzo (j&b) fluoranthene, Anthracene, Benzo (a) anthracene, Benzo (a) pyrene, Benzo (g,h,i) perylene, Indeno (1,2,3-c,d) pyrene, Benzo (k) fluoranthene, Chrysene, Dibenzo (a,h) anthracene, Acenaphthene, Pyrene, naphthalene, Acenaphthylene và Phenanthrene.

Khu vực nghiên cứu: Khu vực nghiên cứu sẽ tập trung vào 4 vùng thượng nguồn sông đổ về Biệt Nam tại các tỉnh biên giới phía Bắc là thượng nguồn sông Lô - tỉnh Hà Giang, thượng nguồn sông Đà - tỉnh Lai Châu, thượng nguồn sông Hồng - tỉnh Lào Cai và thượng nguồn sông Ka Long - tỉnh Quảng Ninh.

Vị trí lấy mẫu như trong Hình 2.1. Số lượng mẫu được thể hiện trong Bảng 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu: lấy mẫu trầm tích mặt theo QCVN 43: 2025/BNMT quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích. Số lượng

mẫu trầm tích là 24 mẫu trên thượng nguồn 4 sông vào mùa mưa năm 2024 và khô năm 2025. Vị trí lấy mẫu tập trung vào một số địa danh tiếp giáp và khu vực có nhiều nguồn thải đổ vào sông. Mỗi vị trí lấy 3 mẫu trong 2 mùa mưa và mùa khô (Bảng 2.1).

Bảng 2.1. Vị trí và số lượng mẫu trầm tích

Địa danh sông	Kí hiệu mẫu Địa điểm /đợt /vị trí /lần lấy	Kí hiệu mẫu Địa điểm /đợt/vị trí /lần lấy	Toạ độ
Sông Lô -Hà Giang	SL/MK/1/1	SL/MM/1/1	22°52'46"B - 104°54'28"Đ
	SL/MK/1/2	SL/MM/1/2	22°52'46"B - 104°54'28"Đ
	SL/MK/1/3	SL/MM/1/3	22°52'46"B - 104°54'28"Đ
Sông Đà-Lai Châu	SD/MK/1/1	SD/MM/1/1	22°21'24"B - 102°46'48"Đ
	SD/MK/1/2	SD/MM/1/2	22°21'24"B - 102°46'48"Đ
	SD/MK/1/3	SD/MM/1/3	22°21'24"B - 102°46'48"Đ
Sông Hồng - Lào Cai	SH/MK/1/1	SH/MM/1/1	22°29'7"B - 103°58'47"Đ
	SH/MK/1/2	SH/MM/1/2	22°29'7"B - 103°58'47"Đ
	SH/MK/1/ 3	SH/MM/1/ 3	22°29'7"B - 103°58'47"Đ
Sông Ka Long - Quảng Ninh	KL/MK/ 1/1	KL/MM/ 1/1	21°30'20"B- 107°57'51"Đ
	KL/MK/1/2	KL/MM/1/2	21°30'20"B- 107°57'51"Đ
	KL/MK/1/3	KL/MM/1/3	21°30'20"B- 107°57'51"Đ

Thu mẫu bằng gầu chuyên dụng (thiết bị lấy mẫu bùn trầm tích tầng sâu kiểu gầu Ponar 3-1728 – G40 hãng Wild, Mỹ). Mẫu được lấy vào chai thủy tinh đậy nắp kín, ghi kí hiệu mẫu và bảo quản lạnh, chuyển mẫu về phòng thí nghiệm, phơi mẫu trên giấy nhôm đến khi khô. Nghiền mẫu bằng bộ nghiền mẫu và rây mẫu qua rây kích thước 1mm. Lấy khối lượng mỗi mẫu 10g.

Thời gian lấy mẫu: Mùa mưa - tháng 11/2024 và mùa khô - tháng 3/2025.

Số lượng mẫu thu thập được: 24 mẫu trầm tích mặt tại thượng nguồn 4 sông biên giới Việt Nam – Trung Quốc là sông Hồng tại Lào Cai, sông Lô tại Hà Giang, sông Đà tại Lai Châu và sông Kalong tại Quảng Ninh trong mùa mưa và mùa khô.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp thu tập tài liệu

- Tham khảo các tài liệu trong nước, nước ngoài về PAHs và PAHs trong trầm tích nước ngọt.

- Tham khảo phương pháp xử lý mẫu trầm tích để xây dựng quy trình phân tích xác định hàm lượng hợp chất PAHs trong môi trường phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm.

- Lựa chọn điều kiện tối ưu để tiến hành định lượng các nhóm hợp chất này trên thiết bị phòng thí nghiệm.

- Chuẩn hóa phương pháp chiết tách PAHs, sau đó phân tích bằng sắc ký khí/khối phổ (GC/MS). Các hợp chất được định tính và định lượng thông qua so sánh phổ với thư viện phổ và đường chuẩn, từ đó đưa ra phương pháp phù hợp với luận văn.

- Thao khảo nghiên cứu các quy chuẩn của Việt Nam và trên thế giới về hàm lượng PAHs trong trầm tích nước ngọt để đối chiếu, so sánh.

2.2.2. Phương pháp phân tích PAHs trên thiết bị GC/MS

Trong số các phương pháp được sử dụng để xác định hàm lượng PAHs trong trầm tích, tác giả lựa chọn phương pháp phân tích bằng sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) do phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, đồng thời đảm bảo độ nhạy cao và độ chính xác tin cậy khi xử lý số lượng mẫu lớn của luận văn.

Quy trình xác định hàm lượng PAHs trong trầm tích được thực hiện theo các tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA), cụ thể là

các phương pháp 3540C, 3620C và 8270E. Theo đó, mẫu trầm tích được chiết xuất bằng dung môi theo US EPA 3540C [43]; sau đó làm sạch dịch chiết bằng Florisil theo US EPA 3620C [44] hoặc Silica Gel theo US EPA 3630C [45]. Mẫu sau làm sạch được phân tích bằng thiết bị GC-MS để xác định và định lượng các hợp chất PAHs. Quá trình định danh các hợp chất được thực hiện thông qua so sánh phổ khối với thư viện phổ chuẩn, trong khi định lượng được xác lập dựa trên đường chuẩn nồng độ. Kết quả cuối cùng phản ánh hàm lượng PAHs trong trầm tích, nhằm đánh giá được mức độ ô nhiễm PAHs của các khu vực nghiên cứu.

Hóa chất:

- Các dung môi n-Hexane, Acetone, Methylene Chloride chất dùng làm khô Na_2SO_4 ; làm sạch mẫu florisil, silica-gel (được hoạt hóa $130^\circ\text{C}/16\text{h}$) của hãng Merck, Đức.

- Dung dịch chuẩn PAHs Mix ((M-8270-13-ASL) $2000 \mu\text{g/L}$, Accustandard) và nội chuẩn ASM-182 có nồng độ 100ppb. Pha từ dung dịch chuẩn thành các nồng độ 0, 25, 50, 100, 200, 400 $\mu\text{g/L}$ trong n-hexane để dùng trong nghiên cứu.

- Chuẩn đồng hành 2-Fluorobiphenyl (SS) nồng độ 200ppb.

Thiết bị:

- Thiết bị sắc ký khí GC/MS Agilent 8890 (Mỹ), thiết bị khối phổ Agilent 5977B, bộ lấy mẫu tự động. Cột phân tích HP 5-MS: $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{mm}$, VF5-MS: $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{mm}$, DB5-MS: : $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{mm}$.

- Thiết bị máy tính trang bị phần mềm phân tích và thư viện phổ.

- Hệ thiết bị chiết soxhlet, chiết pha rắn, chiết lỏng lỏng

- Thiết bị cô quay chân không: hãng BUCHI - Đức.

Dụng cụ:

- Kim bơm thủy tinh: thể tích $10\mu\text{L}$, $25\mu\text{L}$, $50\mu\text{L}$, $100\mu\text{L}$.

- Pipet thủy tinh các loại: 1mL ; 2mL ; 5mL ; 10mL ; 20mL .

- Bình chiết mẫu dung tích 500ml, 1000ml.

- Cốc thủy tinh 100mL ; 250mL , 500ml ;

- Bình tam giác 250ml

- Bình định mức 25mL ; 100mL ; 250mL .

- Bình hút ẩm với silicagel hút ẩm ở dưới đáy.

- Bộ nghiền mẫu rắn, trầm tích
- Chai thủy tinh (1L, nắp PTFE), rửa bằng HCl, sấy 105°C.

Lấy mẫu và xử lý mẫu

Thu mẫu trầm tích mặt bằng gầu lấy mẫu trầm tích, bỏ mẫu vào chai thủy tinh đậy nắp kín, ghi kí hiệu mẫu và bảo quản lạnh. Chuyển mẫu về địa điểm phân tích, phơi mẫu trên giấy nhôm đến khi khô. Nghiền mẫu bằng bộ nghiền mẫu, loại bỏ dị vật qua rây 1mm và lấy khối lượng khoảng 10g mỗi mẫu, ghi lại khối lượng chính xác.

Quy trình chiết mẫu (US EPA 3540C) và làm sạch (Silica Gel, US EPA 3630C)

- Trộn 10g mẫu với 10g Na₂SO₄, thêm 1mL SS (100µg/L).
- Chiết bằng Soxhlet với 300mL acetone/n-hexane (1:1) trong 16-24h.
- Cô dịch chiết về 3-5mL, định mức về 1mL bằng n-hexane.
- Dùng 10g Silica Gel (hoạt hóa), rửa trước bằng 40mL pentane.
- Cho 2mL mẫu (đổi dung môi sang cyclohexane), rửa giải bằng 25mL methylene chloride/pentane (2:3), cô về 1mL.

Phân tích GC/MS

Các hợp chất hữu cơ đa vòng PAH sẽ được phân tích trên thiết bị GC - MS. Do đó, khảo sát các điều kiện đo trên thiết bị này để xây dựng phương pháp xác định chúng trên hệ thống sắc ký khí GCMS Agilent 8890, chọn ra điều kiện như sau:

- Chế độ SIM
- Thể tích tiêm: 1µL
- Cột mao quản, chương trình nhiệt độ, chương trình bơm mẫu
- Đầu phun: 280°C, đường truyền: 280°C.
- Nhiệt độ 60°C (2 phút) → 320°C (6°C/phút), giữ 10 phút.
- Pha động là khí mang Helium, có độ tinh khiết 99.95%, tốc độ dòng 30cm/s
- Đối với phân tích định lượng, các mảnh m/z 152, 162, 178, 188, 202, 228, 240, 252, 276 và 278 được sử dụng.

Tính toán kết quả

Nồng độ PAHs (µg/kg) = $(XS \times Vt \times D) / (Vi \times Ws)$

Trong đó:

- XS: Nồng độ đo (µg/L).

- Vt: Thể tích cuối (L).
- D: Hệ số pha loãng.
- Vi: Thể tích tiêm bơm vào hệ thống (μL).
- Ws: Khối lượng mẫu (kg).

Đảm bảo chất lượng :

- Mẫu trắng (LB): $<0.1 \mu\text{g/kg}$.
- Mẫu chuẩn thẩm tra: Độ thu hồi 80-120%.
- Đường chuẩn: $r^2 > 0.99$.

Giới hạn phát hiện đối với mẫu trắng (LB): $<0,1 \mu\text{g/kg}$ và độ thu hồi của mẫu chuẩn đồng hành 2-Fluorobiphenyl trong khoảng: 80-120%. Mẫu được phân tích 3 lần và lấy kết quả trung bình.

2.3. Điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý và phân tích 16 PAHs

2.3.1. Điều kiện xử lý mẫu

- Cân 100 ± 10 mg mẫu trầm tích cho vào ống chiết (thimble), thêm vào đó chất chuẩn đồng hành ($100\mu\text{l}$ chuẩn đồng hành có nồng độ 1ppm). Sử dụng bông thủy tinh để chặn phía trên thimble tránh mẫu bị nổi lên và rơi ra ngoài thimble. Lấy 350 ml dung dịch acetone/n-hexane tỉ lệ 1/1 (v/v) cho vào bình chiết và lắp lên hệ thiết bị chiết soxhlet. Chiết trong vòng 18 giờ với tốc độ 4 - 6 chu kỳ trong vòng 60 phút. Sau khi chiết xong thu lấy dịch chiết, lọc qua phễu lọc thủy tinh và Na_2SO_4 . Dung dịch sau lọc được cô đặc về 5ml bằng thiết bị cất quay chân không.

- Lắp cột làm sạch bằng silicagel/than hoạt tính (90/10 m/m), hoạt hóa cột bằng dung môi Dichlometan/n-Hexane (1/3 v/v). Cho dịch chiết đã cô đặc vào cột và sử dụng 60 ml dung môi Dichlometan/n-Hexane (1/3 v/v) để rửa giải. Dung dịch thu được chuyển dung môi sang toluene và cô đặc về 1ml, thêm 10 μl chất nội chuẩn có nồng độ 10 ppm.

2.3.2. Điều kiện phân tích bằng GC/MS

Các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) được phân tích bằng thiết bị sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) Agilent 8890. Một thể tích 1 μL dịch chiết được tiêm trực tiếp vào hệ thống GC-MS. Quá trình phân tách 16 hợp chất PAHs ưu tiên được thực hiện trên cột mao quản DB-5MS, với chế độ quét và giám sát ion chọn lọc (SIM/Scan mode). Khí Heli có độ

ting khiết 99,95% được sử dụng làm khí mang, với tốc độ dòng 1,5 mL/phút. Chương trình nhiệt độ lò cột được trình bày chi tiết trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Điều kiện phân tích PAHs trên thiết bị GC-MS Agilent 8890

Thông số	Điều kiện/ Cài đặt các thông số
Thiết bị	GCMS Agilent 8890 (Mỹ)
Cột sắc ký mao quản	Cột phân tích HP 5-MS: (30 m x 0.25 mm; 0.25 μ m)
Chương trình nhiệt độ	40 ⁰ C giữ 2 phút, tăng đến 310 ⁰ C (với tốc độ 8 ⁰ C/phút), giữ 5 phút trong 310 ⁰ C
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	250 ⁰ C
Transfer line	300 ⁰ C
Nhiệt độ nguồn Ion	200 ⁰ C
Thể tích bơm mẫu	1 μ L
Phương pháp bơm mẫu	Splitless, 1 min for purge-off time
Khí mang	Khí Helium tinh khiết 99.95%, tốc độ không đổi 1,5 mL/phút
Linear velocity	40 cm/s, constant flow mode
Phương pháp ion hóa	EI
Tuning Mode	target tuning for US EPA method 625
Phương pháp đo	SIM/Scan
Khoảng Scan	45 amu to 600 amu
Tốc độ Scan	0.3 s/scan

Đối với phân tích định lượng, các mảnh m/z 152, 166, 178, 188, 202, 228, 240, 252, 276 và 278 đã được sử dụng để xác định và tính toán PAHs.

2.3.3 Xây dựng đường chuẩn

Sử dụng chuẩn đồng hành 2-Fluorobiphenyl (SS) với nồng độ 200ppb được bơm vào khí dựng đường chuẩn.

Đường chuẩn cho 16 PAH được thực hiện với các điểm nồng độ của mỗi hợp chất là: 0, 25, 50, 100, 200, 400 µg/L. Dung dịch chuẩn làm việc 10 mg/L pha từ dung dịch chuẩn 16PAHs trong dung môi n-hexane vào vial, lắc votex. Dãy đường chuẩn được pha như bảng 2.3 dưới đây.

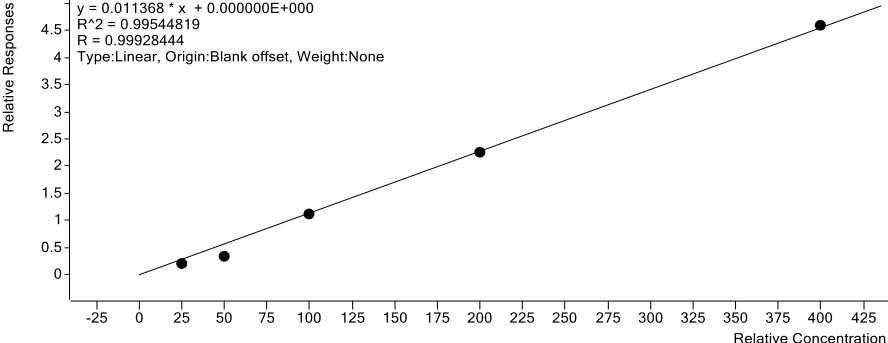
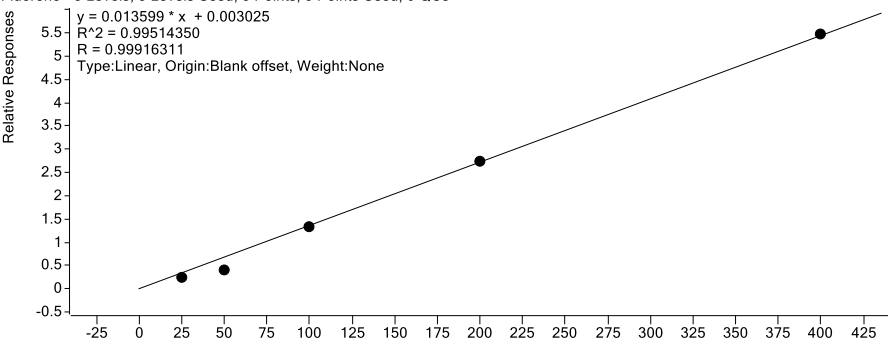
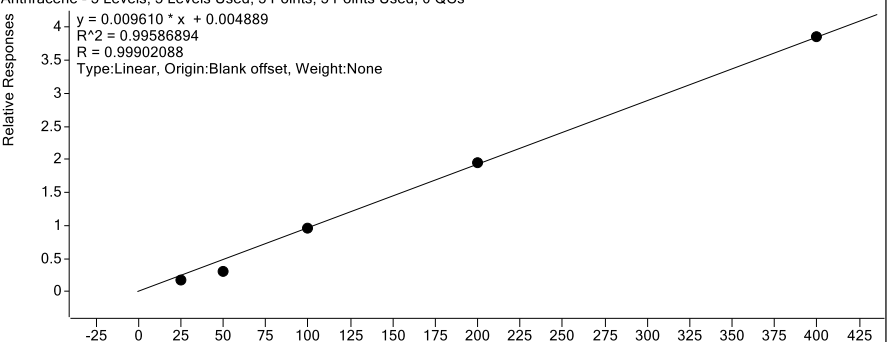
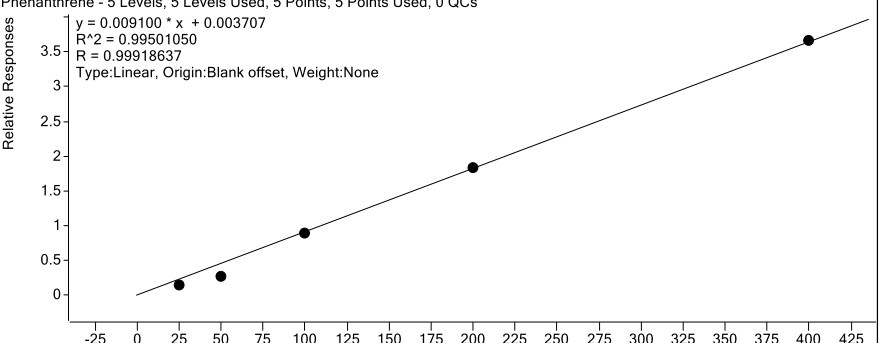
Bảng 2.3. Cách pha các dung dịch chuẩn

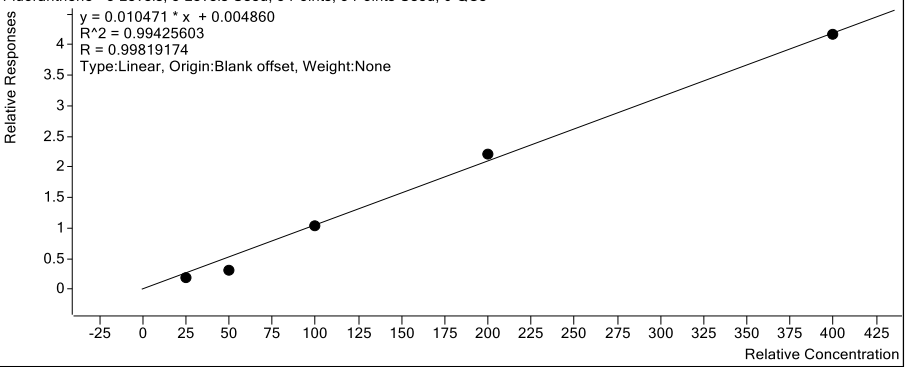
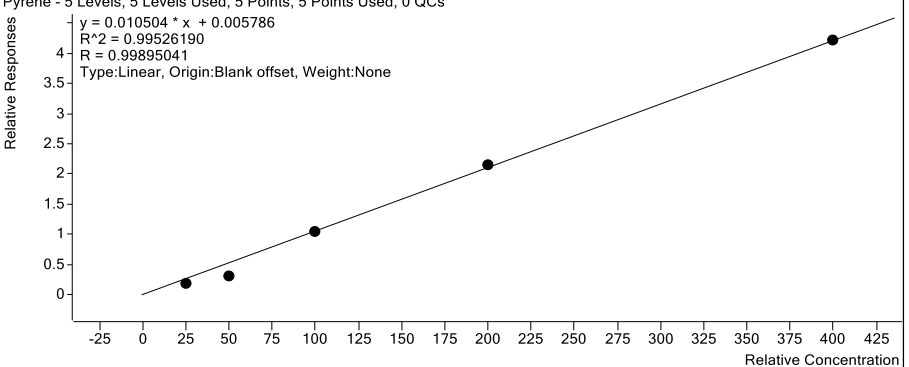
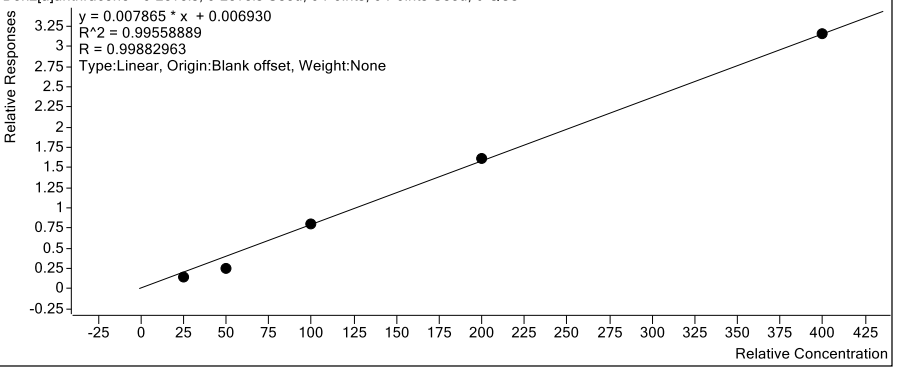
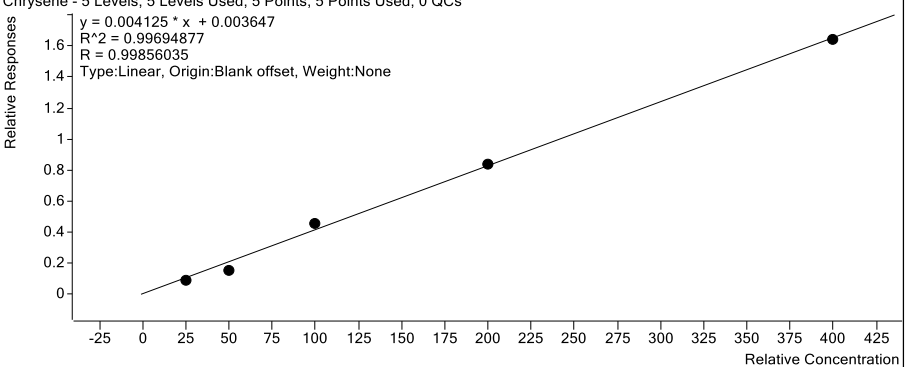
STT	Nồng độ (µg/L)	V _{chuẩn} (µL)	V _{n-hexan} (µL)	Nồng độ chuẩn 16PAHs sử dụng
1	0	0	1000	100µg/L
2	25	250	750	100µg/L
3	50	500	500	100µg/L
4	100	100	900	1mg/L
5	200	200	800	1mg/L
6	400	400	600	1mg/L

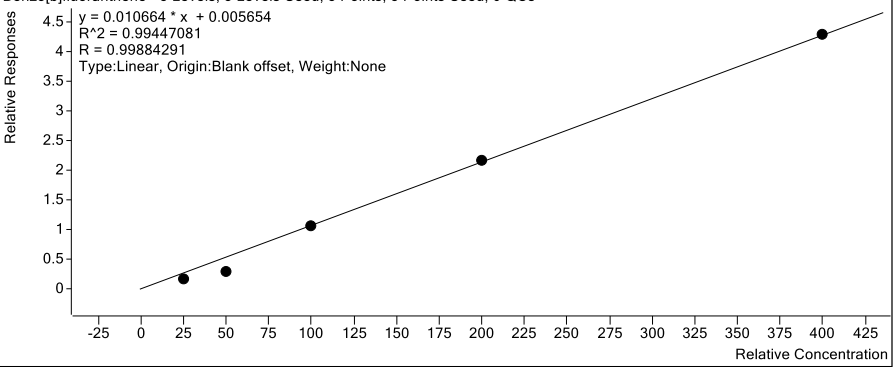
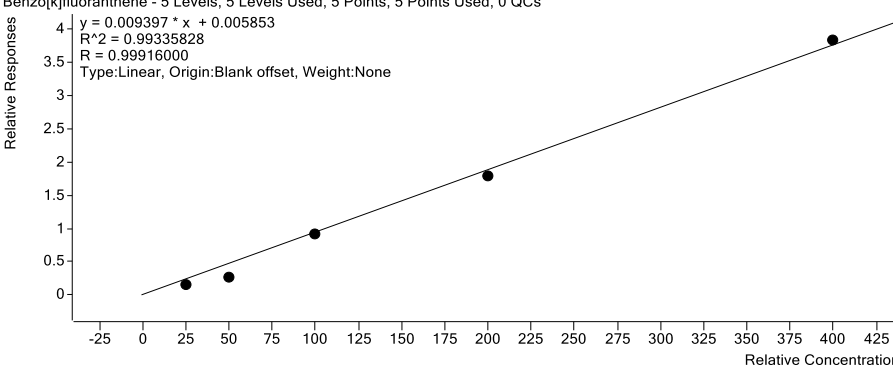
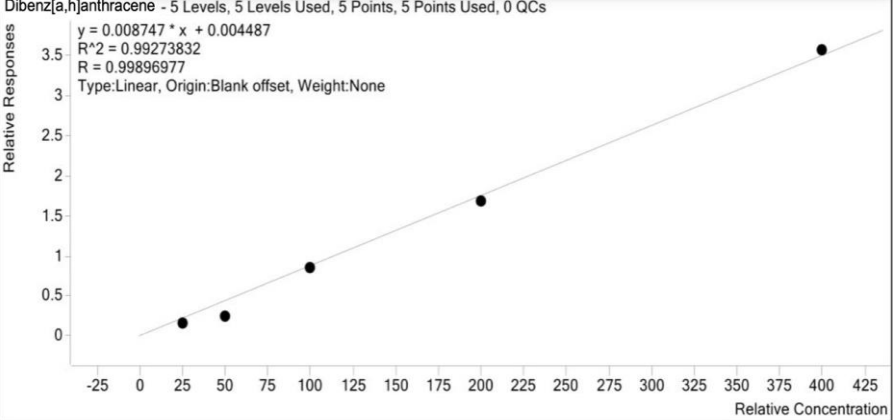
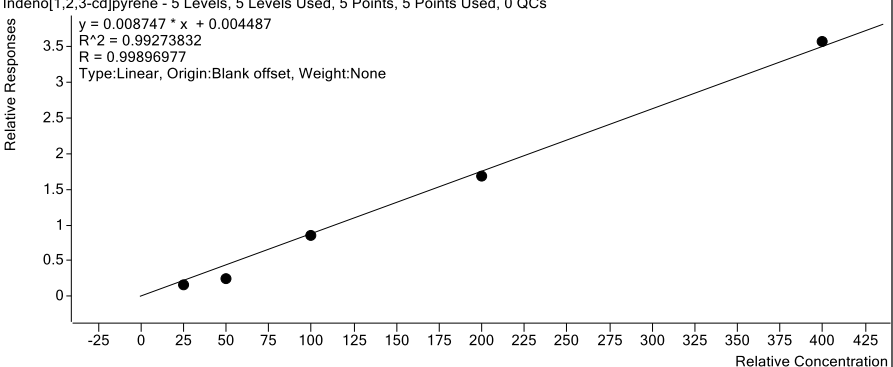
Qua quá trình xây dựng đường chuẩn thu được đường chuẩn của 16 PAH

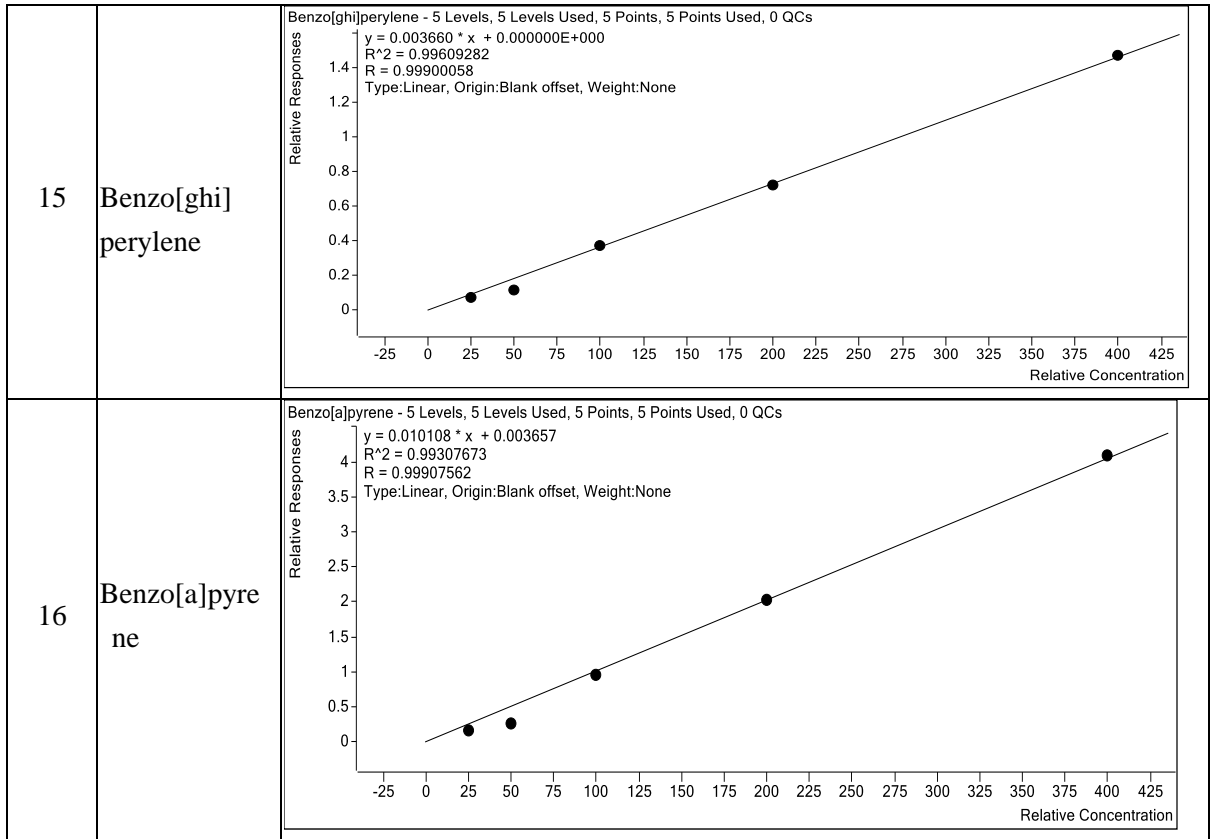
Bảng 2.4. Đường chuẩn của 16 hợp chất PAHs

STT	PAH	Đường chuẩn
1	Naphthalene	<p>Naphthalene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.009443 * x + 0.000000E+000$ $R^2 = 0.99601270$ $R = 0.99871288$ Type: Linear, Origin: Blank offset, Weight: None </p>
2	Acenaphthylene	<p>Acenaphthylene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.017627 * x + 0.002373$ $R^2 = 0.99515687$ $R = 0.99915703$ Type: Linear, Origin: Blank offset, Weight: None </p>

3	Acenaphthene	<p>Acenaphthene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.011368 * x + 0.000000E+000$ $R^2 = 0.99544819$ $R = 0.99928444$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
4	Fluorene	<p>Fluorene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.013599 * x + 0.003025$ $R^2 = 0.99514350$ $R = 0.99916311$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
5	Anthracene	<p>Anthracene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.009610 * x + 0.004889$ $R^2 = 0.99586894$ $R = 0.99902088$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
6	Phenanthrene	<p>Phenanthrene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.009100 * x + 0.003707$ $R^2 = 0.99501050$ $R = 0.99918637$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 

7	Fluoranthene	<p>Fluoranthene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.010471 * x + 0.004860$ $R^2 = 0.99425603$ $R = 0.99819174$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
8	Pyrene	<p>Pyrene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.010504 * x + 0.005786$ $R^2 = 0.99526190$ $R = 0.99895041$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
9	Benz[a]anthracene	<p>Benz[a]anthracene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.007865 * x + 0.006930$ $R^2 = 0.99558889$ $R = 0.99882963$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
10	Chrysene	<p>Chrysene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.004125 * x + 0.003647$ $R^2 = 0.99694877$ $R = 0.99856035$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 

11	Benzo[b] fluoranthene	<p>Benzo[b]fluoranthene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.010664 * x + 0.005654$ $R^2 = 0.99447081$ $R = 0.99884291$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
12	Benzo[k] fluoranthene	<p>Benzo[k]fluoranthene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.009397 * x + 0.005853$ $R^2 = 0.99335828$ $R = 0.99916000$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
13	Dibenz[a,h] anthracene	<p>Dibenz[a,h]anthracene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.008747 * x + 0.004487$ $R^2 = 0.99273832$ $R = 0.99896977$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 
14	Indeno[1,2,3- cd] pyrene	<p>Indeno[1,2,3-cd]pyrene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs</p> <p> $y = 0.008747 * x + 0.004487$ $R^2 = 0.99273832$ $R = 0.99896977$ Type:Linear, Origin:Blank offset, Weight:None </p> 

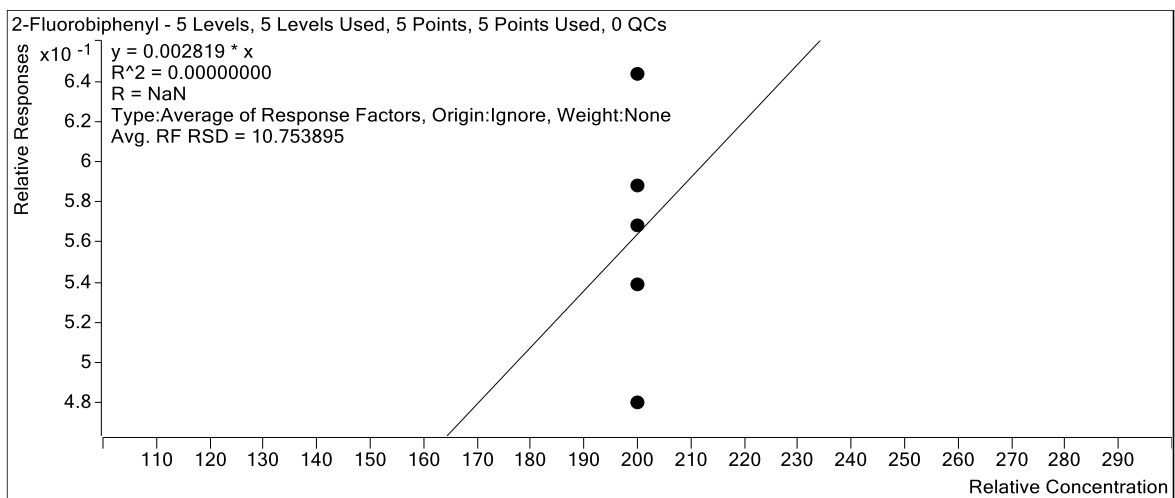


Từ sắc đồ các nồng độ chuẩn của các PAH xác định được thời gian lưu của các chất.

Tất cả các đường chuẩn của 16 PAH đều có độ tuyến tính tốt với hệ số tương quan giá trị trên 0,995

Nồng độ chuẩn đồng hành 2-Fluorobiphenyl (SS) 200ppb được giữ ổn định khi bơm vào các nồng độ 25, 50, 100, 200, 400 µg/L của 16 PAHs khi dựng đường chuẩn.

Bảng 2.5. Nồng độ của chuẩn đồng hành tại các nồng độ chuẩn PAHs



Chuẩn đồng hành 2-Fluorobiphenyl (SS) 200ppb được bơm vào các nồng độ có độ lệch chuẩn tương đối SD 10,75% đạt yêu cầu nhỏ hơn 20%.

Bảng 2.6. Giới hạn định lượng và Giới hạn phát hiện của phương pháp

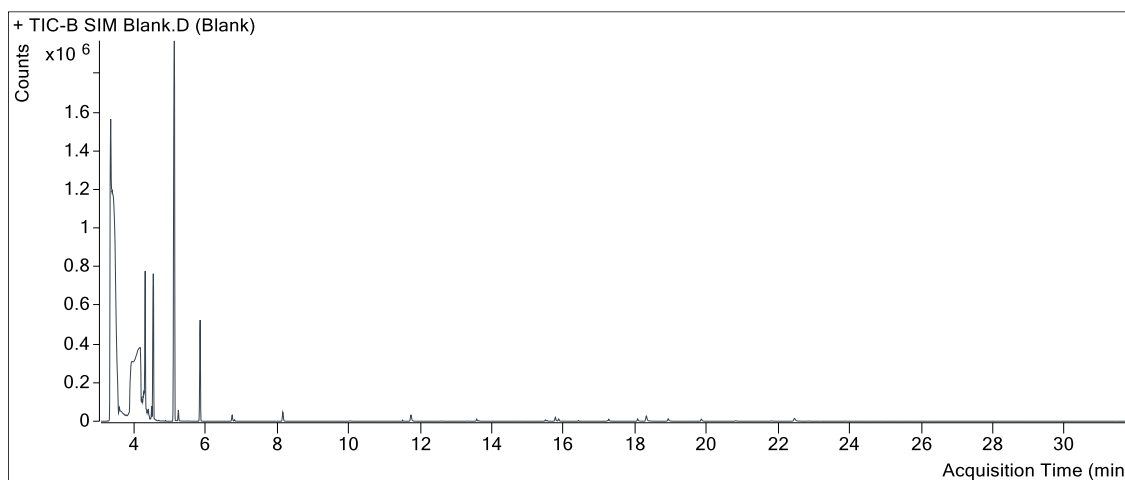
TT	PAH	Kí hiệu	Mảnh ion		MDLs (ng/g)	MQLs (ng/g)	Mean recoveries (%)	SD (%)
			m/z 1	m/z 2				
1	Naphthalene	Nap	128	219	0.54	1.63	91.3% - 125.4%	9.78
2	Acenaphthylene	Acy	152	151	0.30	0.90	72.6% - 120.5%	7.35
3	Acenaphthene	Ace	153	154	0.38	1.14	78.2% - 129.8%	8.65
4	Fluorene	Flu	166	165	0.42	1.26	70.2% - 130.2%	9.02
5	Phenanthrene	Phe	178	179	0.28	0.85	84.7% - 119.2%	8.04
6	Anthracene	Ant	178	179	0.44	1.31	80.3% - 118.7%	10.37
7	Fluoranthene	Flt	202	203	0.33	0.98	78.5% - 104.8%	8.06
8	Pyrene	Pyr	202	203	0.40	1.20	19.9% - 92.4%	9.41
9	Benz(a)anthracene	BaA	228	229	0.40	1.20	80.2% - 102.1%	9.22
10	Chrysene	Chr	228	229	0.41	1.22	80.0% - 101.8%	9.21
11	Benzo(b)fluoranthene	BbF	252	253	0.47	1.41	83.1% - 121.1%	7.63
12	Benzo(k)fluoranthene	BkF	252	253	0.43	1.28	95.4% - 106.7%	8.42
13	Benz[a]pyrene	BaP	252	250	0.45	1.34	77.7% - 119.3%	7.36

14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IcdP	276	138	0.52	1.55	75.3% - 119.5%	10.86
15	Dibenz(a,h)anthracene	DahA	278	139	0.32	0.96	95.3% - 117.8%	10.40
16	Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	276	138	0.43	1.28	76.7% - 115.2%	10.14

2.3.4. Khảo sát mẫu trắng

Khảo sát mẫu trắng n-hexan sử dụng khí dụng đường chuẩn các nồng độ và xử lý mẫu trầm tích, kết quả xác định trong mẫu trắng không có nồng độ các PAHs cần nghiên cứu, nồng độ chuẩn đồng hành đảm bảo độ lệch chuẩn tương đối RSD đảm bảo.

Bảng 2.7. Khảo sát mẫu trắng



Bảng 2.8. Nồng độ các PAH và chuẩn đồng hành

Quantitation Results					
Compound	RT	Response	ISTD Resp	RR	Conc
Naphthalene	5,135	0	59387	0,0000	0,0000
2-Fluorobiphenyl	6,753	37200	59387	0,6264	222,2016
Acenaphthylene	7,866	82	34516	0,0024	0,0000
Fluorene	9,444	104	34516	0,0030	0,0000
Anthracene	11,803	335	68587	0,0049	0,0000
Phenanthrene	11,938	254	68587	0,0037	0,0000
Fluoranthene	14,791	333	68587	0,0049	0,0000

Pyrene	15,343	397	68587	0,0058	0,0000
Benz[a]anthracene	18,317	366	52817	0,0069	0,0000
Chrysene	18,380	193	52817	0,0036	0,0000
Benzo[b]fluoranthene	21,328	216	38252	0,0057	0,0000
Benzo[k]fluoranthene	21,400	224	38252	0,0059	0,0000
Benzo[a]pyrene	22,456	140	38252	0,0037	0,0000
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	25,689	172	38252	0,0045	0,0000
Dibenz[a,h]anthracene	25,810	0	38252	0,0000	0,0000

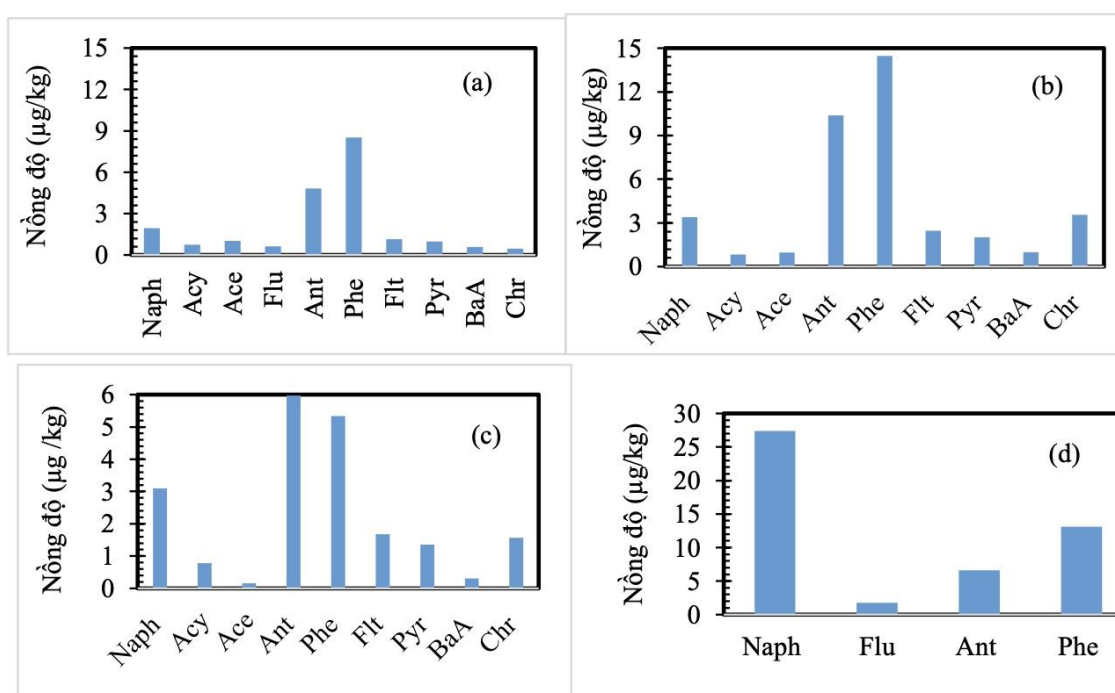
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đánh giá nồng độ PAHs trong trầm tích tại các thượng lưu sông các tỉnh biên giới phía Bắc Việt Nam

3.1.1. Ô nhiễm PAHs trong trầm tích tại 4 khu vực nghiên cứu

Nồng độ PAHs vào mùa mưa:

Hàm lượng 16 PAHs trong trầm tích ở thượng lưu 4 sông nghiên cứu thu mẫu vào mùa mưa được đưa ra ở Hình 3.1.



Hình 3.1. PAHs trong trầm tích khu vực thượng lưu sông Hồng (a), sông Lô (b), sông Đà (c) và sông Ka Long (d) vào mùa mưa

Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng PAHs trong trầm tích vào mùa mưa nhìn chung ở mức rất thấp và có sự khác biệt rõ rệt giữa bốn khu vực nghiên cứu. Tổng hàm lượng PAHs giảm dần theo thứ tự: sông Ka Long (48,83 µg/kg) > sông Lô (39,07 µg/kg) > sông Hồng (20,78 µg/kg) > sông Đà (20,25 µg/kg). Tại thượng lưu sông Hồng (a), các hợp chất PAHs phân bố tương đối không đồng đều, trong đó Phenanthrene (Phe) và Anthracene (Ant) chiếm ưu thế với hàm lượng cao hơn hẳn các cấu tử còn lại. Các hợp chất khác như Fluorene (Flt), Pyrene (Pyr), Benzo[a]anthracene (BaA) và Chrysene (Chr) xuất hiện ở mức thấp. Tổng hàm lượng PAHs tại khu vực này ở mức trung bình so với các sông nghiên cứu. Ở sông Lô (b), hàm lượng

PAHs tăng đáng kể, đặc biệt là Phe và Ant với giá trị cao nhất trong các cấu tử phân tích. Ngoài ra, Naph và Chr cũng ghi nhận ở mức tương đối cao. Sự phân bố này cho thấy mức độ tích tụ PAHs tại sông Lô lớn hơn rõ rệt so với sông Hồng và sông Đà. Đối với sông Đà (c), tổng hàm lượng PAHs thấp nhất trong bốn khu vực nghiên cứu. Các cấu tử PAHs có xu hướng phân bố đồng đều hơn, không xuất hiện sự chênh lệch quá lớn giữa các hợp chất. Ant và Phe vẫn là hai hợp chất chiếm ưu thế nhưng có hàm lượng thấp hơn so với sông Lô. Điều này phản ánh mức độ tích lũy PAHs trong trầm tích sông Đà tương đối thấp vào mùa mưa. Trong khi đó, sông Ka Long (d) có tổng hàm lượng PAHs cao nhất, vượt đáng kể so với các khu vực còn lại. Naphthalene (Naph) là hợp chất chiếm ưu thế tuyệt đối với hàm lượng cao nhất 27,38 $\mu\text{g}/\text{kg}$, tiếp theo là Phe và Ant, trong khi fluorene (Flu) chỉ xuất hiện với hàm lượng thấp.

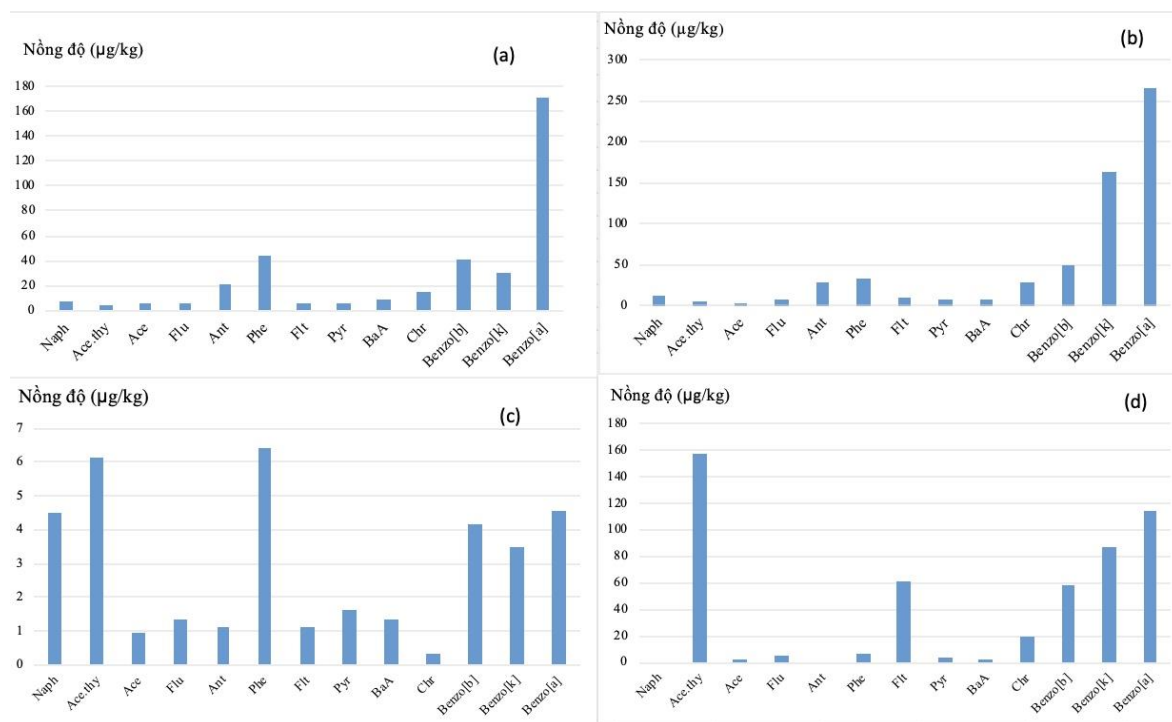
Kết quả này cho thấy sự tập trung PAHs tại sông Ka Long lớn hơn nhiều so với các sông khác trong nghiên cứu. Nhìn chung, vào mùa mưa, PAHs trong trầm tích tại các khu vực nghiên cứu chủ yếu tập trung ở một số cấu tử ưu thế như Naph, Ant và Phe. Sự khác biệt về tổng hàm lượng và phân bố các cấu tử giữa các sông phản ánh mức độ tích tụ PAHs không đồng đều trong môi trường trầm tích của từng khu vực nghiên cứu.

Nồng độ PAHs vào mùa khô:

Mùa khô, PAHs trong trầm tích các sông được mô tả trong hình 3.2. Từ hình 3.2 có thể thấy, nồng độ tổng 16PAHs vào mùa khô của 4 sông là 354,13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (thượng lưu sông Hồng); 606,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (sông Lô); 36,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (sông Đà) và 508,09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (sông Ka Long). Nhóm Benzo[a,b,k] xuất hiện với hàm lượng tương đối cao đối với tất cả các mẫu trầm tích của cả 4 sông, trong đó Benzo[a] trong trầm tích sông Lô lớn nhất (230 $\mu\text{g}/\text{kg}$), sau đó đến trầm tích thượng lưu sông Hồng (170 $\mu\text{g}/\text{kg}$), tiếp đến sông Ka Long (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) và thấp nhất là sông Đà khoảng 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Acenaphthylene trong trầm tích sông Ka Long và sông Đà cao hơn nhiều so với các sông Hồng và sông Lô. Nhóm các chất như Naph, Ace, Flu, Flt, Pyr và BaA có xuất hiện ở sông Đà với hàm lượng cỡ vài $\mu\text{g}/\text{kg}$ nhưng ở các sông còn lại là không đáng kể.

Khi so sánh hai mùa mưa và khô, kết quả cho thấy rõ mùa khô hàm lượng các PAH lớn hơn nhiều so với mùa mưa. Sông Ka Long vào cả 2 mùa mưa và khô đều có giá trị tổng nồng độ 16 PAHs cao hơn các sông khác trong khu vực nghiên cứu. Điều này có thể giải thích do mùa mưa nồng độ các PAHs giảm do bị pha loãng đáng kể. Acenaphthylene trong trầm tích khu vực

thượng lưu sông Ka Long vào mùa khô cao hơn quy chuẩn 1,2 lần. Điều này có thể do tác động của dòng chảy, sông Ka Long ở phía dưới thấp hơn so với các sông khác nên chịu ảnh hưởng, tác động của các nguồn nhiều hơn.



Hình 3.2. PAHs trong trầm tích khu vực thượng lưu các sông khảo sát vào mùa khô: Sông Hồng (a); Sông Lô (b); Sông Đà (c) và Sông Ka Long (d)

Như vậy, tất cả các mẫu trầm tích thuộc thượng lưu các sông nghiên cứu chứa chủ yếu là các PAHs có thành phần là Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, và Chrysene. Riêng Benzo[a,b,k]anthracene có mặt ở tất cả các mẫu trầm tích của 4 sông. Trầm tích sông Ka Long chỉ xuất hiện một số hợp chất như Naphthalene, Fluorene, Ancenaphthylen, và Phenanthrene nhưng ở tỉ lệ khá cao so với trầm tích ở các sông khác.

So sánh với ngưỡng quy định của Việt Nam và trên thế giới

Trong mùa mưa, hàm lượng các PAHs dao động ở mức thấp, phần lớn chỉ đạt vài $\mu\text{g}/\text{kg}$, thấp hơn rất nhiều lần so với giới hạn quy chuẩn. Naphthalene có giá trị cao nhất tại sông Ka Long đạt $27,38 \mu\text{g}/\text{kg}$ nhưng vẫn thấp hơn khoảng 14 lần so với giới hạn $391 \mu\text{g}/\text{kg}$. Tương tự, Phenanthrene tại sông Ka Long đạt $13,08 \mu\text{g}/\text{kg}$, thấp hơn đáng kể so với giới hạn $515 \mu\text{g}/\text{kg}$; Fluoranthene và Pyrene cũng chỉ dao động từ $0-2,46 \mu\text{g}/\text{kg}$ và $0,97-$

2,01 µg/kg, thấp hơn rất nhiều so với quy chuẩn tương ứng là 2355 µg/kg và 875 µg/kg. Đặc biệt, Benzo[a]pyrene – hợp chất có độc tính cao – không được phát hiện tại tất cả các điểm khảo sát trong mùa mưa. Điều này cho thấy mức độ ô nhiễm PAHs trong trầm tích vào mùa mưa còn thấp và chưa gây nguy cơ đáng kể đối với môi trường thủy sinh.

Trong mùa khô, hàm lượng PAHs có xu hướng tăng so với mùa mưa tại hầu hết các vị trí khảo sát. Một số hợp chất như Phenanthrene, Anthracene, Chrysene và Benzo[a]pyrene ghi nhận giá trị cao hơn rõ rệt, đặc biệt tại sông Hồng và sông Ka Long. Benzo[a]pyrene đạt giá trị cao nhất tại sông Ka Long là 57,14 µg/kg, tuy nhiên vẫn thấp hơn nhiều so với giới hạn quy chuẩn 782 µg/kg. Phenanthrene tại sông Hồng đạt 43,56 µg/kg và Chrysene đạt 28,03 µg/kg, nhưng vẫn thấp hơn lần lượt khoảng 12 lần và 30 lần so với giới hạn cho phép. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Acenaphthylene (Acy) trong trầm tích sông Ka Long vào mùa khô đạt 156,7 µg/kg, vượt giới hạn cho phép của QCVN 43:2025/BNNMT là 128 µg/kg. Đây là hợp chất PAHs duy nhất trong các mẫu khảo sát có giá trị vượt quy chuẩn, cho thấy dấu hiệu ô nhiễm cục bộ tại khu vực này. Sự gia tăng hàm lượng Acy vào mùa khô có thể liên quan đến quá trình đốt nhiên liệu và vật chất hữu cơ ở nhiệt độ cao. Mặc dù hàm lượng PAHs mùa khô tăng lên do điều kiện thủy văn ổn định hơn, khả năng pha loãng giảm và sự tích tụ chất ô nhiễm trong trầm tích cao hơn, tuy nhiên đã số các PAH vẫn nằm trong giới hạn an toàn của QCVN 43:2025/BNNMT [46].

Bảng 3.1 So sánh kết quả PAHs trong trầm tích các sông mùa mưa và mùa khô với QCVN 43: 2025 BNNMN

STT	PAH	QCVN 43:2025/BN NMT (µg/kg)	Mùa mưa				Mùa khô			
			Sông Hồng (µg/kg)	Sông Lô (µg/kg)	Sông Đà (µg/kg)	Sông Ka Long (µg/kg)	Sông Hồng (µg/kg)	Sông Lô (µg/kg)	Sông Đà (µg/kg)	Sông Ka Long (µg/kg)
1	Naph	391	1,94	3,4	3,1	27,38	7,19	11,99	4,45	0
2	Acy	128	0,73	0,83	0,78	0	2,75	2,74	6,13	156,7
3	Ace	88,9	1,02	0,96	0,15	0	4,43	2,61	0,94	1,55
4	Flu	144	0,62	0	0	1,77	4,94	6,25	1,3	4,95

5	Ant	245	4,81	10,39	5,97	6,59	19,79	27,55	1,1	0
6	Phe	515	8,51	14,48	5,34	13,08	43,56	31,2	6,39	5,54
7	Flt	2355	1,15	2,46	1,68	0	4,45	7,98	1,12	59,89
8	Pyr	875	0,97	2,01	1,36	0	4,33	6,94	1,6	3,2
9	BaA	385	0,57	0,98	0,31	0	8,4	5,97	1,32	1,51
10	Chr	862	0,45	3,57	1,56	0	13,78	28,03	0,3	18,02
11	BaP	782	0	0	0	0	40,55	48,11	4,16	57,14

Kết quả so sánh hàm lượng PAHs trong trầm tích các sông với các hướng dẫn chất lượng trầm tích quốc tế (Sediment Quality Guidelines – SQGs) cho thấy phần lớn các hợp chất PAHs có nồng độ thấp hơn các ngưỡng quốc tế tham khảo. Các ngưỡng được sử dụng bao gồm TEL (Threshold Effect Level), PEL (Probable Effect Level) theo hướng dẫn của Canada [47], cùng với ERL (Effects Range Low) và ERM (Effects Range Median) Hoa Kỳ [48].

Đối với Naphthalene, hàm lượng cao nhất ghi nhận tại sông Ka Long vào mùa mưa đạt 27,38 $\mu\text{g}/\text{kg}$, thấp hơn TEL (34,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Acenaphthene có giá trị lớn nhất là 4,43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại sông Hồng mùa khô, thấp hơn TEL (6,71 $\mu\text{g}/\text{kg}$), trong khi Fluorene đạt cao nhất là 4,95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại sông Ka Long mùa khô, thấp hơn đáng kể so với các ngưỡng quốc tế. Anthracene và Phenanthrene có hàm lượng lớn nhất lần lượt là 27,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại sông Lô mùa khô và 43,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại sông Hồng mùa khô, đều thấp hơn các giá trị TEL, PEL, ERL và ERM. Tương tự, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene và Chrysene cũng có nồng độ thấp hơn nhiều so với các ngưỡng chất lượng trầm tích quốc tế, cho thấy nguy cơ gây độc sinh thái chưa đáng kể.

Tuy nhiên, Acenaphthylene ghi nhận hàm lượng cao nhất 156,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại sông Ka Long vào mùa khô, vượt TEL (5,87 $\mu\text{g}/\text{kg}$), PEL (128 $\mu\text{g}/\text{kg}$) và ERL (44 $\mu\text{g}/\text{kg}$), cho thấy khả năng gây ảnh hưởng sinh thái cục bộ đối với sinh vật đáy tại khu vực này. Benzo[e]pyrene đạt giá trị cao nhất 57,14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tại Ka Long mùa khô, tuy nhiên hiện chưa có bộ SQGs quốc tế phổ biến để đối chiếu trực tiếp. Riêng Dibenzo[a,h]anthracene không được phát hiện trong tất cả các mẫu trầm tích của cả hai mùa tại các sông nghiên cứu, cho thấy hợp chất này chưa có dấu hiệu tích lũy đáng kể trong khu vực khảo sát. Nhìn chung, hàm lượng PAHs trong mùa khô có xu hướng cao hơn mùa mưa, phản

ảnh sự tích tụ các chất ô nhiễm trong điều kiện lưu lượng nước thấp và khả năng pha loãng kém hơn vào mùa khô.

Bảng 3.2. So sánh kết quả PAHs trong trầm tích các sông mùa mưa và mùa khô với một số hướng dẫn quốc tế.

STT	PAH	Giá trị cao nhất ghi nhận ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Vị trí – mùa	TEL	PEL	ERL	ERM	Đánh giá
1	Naph	27,38	Sông Ka Long – mùa mưa	34,6	391	160	2100	Thấp hơn toàn bộ ngưỡng quốc tế
2	Acy	156,7	Sông Ka Long – mùa khô	5,87	128	44	640	Vượt TEL, PEL và ERL
3	Ace	4,43	Sông Hồng – mùa khô	6,71	88,9	16	500	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
4	Flu	4,95	Sông Ka Long – mùa khô	21,2	144	19	540	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
5	Ant	27,55	Sông Lô – mùa khô	46,9	245	85	1100	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
6	Phe	43,56	Sông Hồng – mùa khô	86,7	544	240	1500	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
7	Flt	59,89	Sông Ka Long – mùa khô	113	1494	600	5100	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
8	Pyr	6,94	Sông Lô – mùa khô	153	1398	665	2600	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
9	BaA	8,4	Sông Hồng – mùa khô	74,8	693	261	1600	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
10	Chr	28,03	Sông Lô – mùa khô	108	846	384	2800	Thấp hơn ngưỡng quốc tế
11	DahA	0	Tất cả vị trí – mùa	6,22	135	63,4	260	Không phát hiện

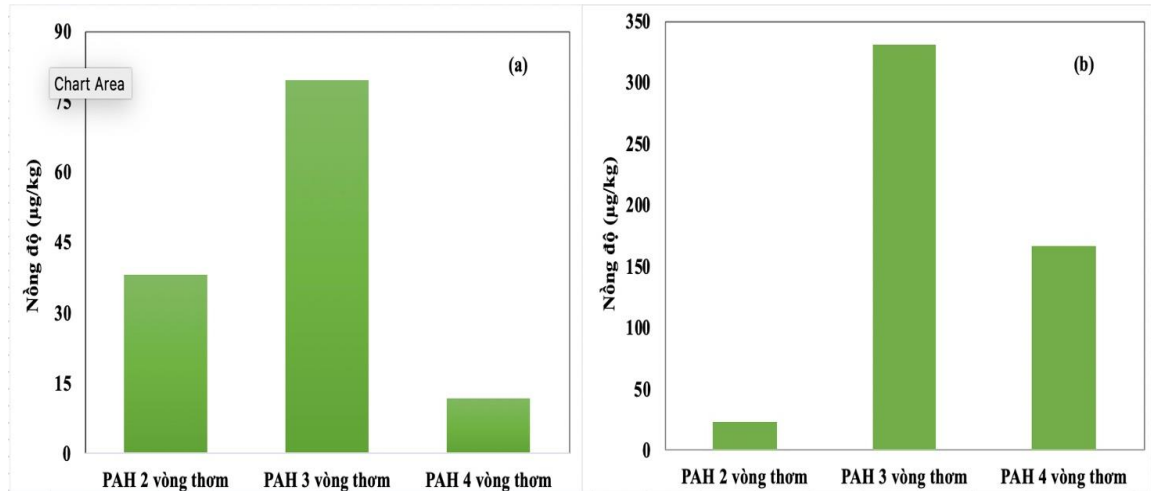
So sánh với các nghiên cứu quốc tế khác, hàm lượng PAHs trong nghiên cứu này thấp hơn đáng kể so với trầm tích sông Sava và các nhánh thuộc lưu vực sông Danube tại châu Âu, nơi tổng PAHs dao động tới 11272 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw do chịu ảnh hưởng mạnh của công nghiệp hóa và đô thị hóa [30]. Tương tự, mức độ ô nhiễm cũng thấp hơn nhiều so với sông Gomti (Ấn Độ), nơi tổng PAHs trong trầm tích đạt tới 3722,87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và được xác định chủ yếu có nguồn gốc nhiệt phân [32]. So với nghiên cứu tại vùng Nord Pas-de-Calais (Pháp), nơi tổng $\Sigma 16\text{PAHs}$ trong trầm tích đạt tới 33,700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [36], mức độ ô nhiễm PAHs tại các sông trong nghiên cứu này được đánh giá thấp hơn nhiều.

Khi so sánh với các nghiên cứu trong nước, hàm lượng PAHs trong trầm tích các sông nghiên cứu nhìn chung ở mức thấp đến trung bình, tuy nhiên có

xu hướng gia tăng rõ rệt vào mùa khô, đặc biệt tại sông Hồng và sông Ka Long. So với nghiên cứu của Phạm Thị Kha tại đầm Thị Nại, nơi tổng 8 PAHs dao động từ 3,03–113,77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô [37], nhiều hợp chất như Phenanthrene (Phe), Chrysene (Chr), Benzo[b]fluoranthene (BbF) và Benzo[a]pyrene (BaP) trong nghiên cứu hiện tại có giá trị cao hơn vào mùa khô. So với trầm tích sông Kim Ngưu, nơi nồng độ PAHs dao động từ 3,708–74,580 $\mu\text{g}/\text{kg}$ khô [40], các giá trị trong mùa mưa thấp hơn nhưng một số cấu tử mùa khô lại tương đương hoặc vượt mức ghi nhận tại khu vực đô thị này. Đặc biệt, Acenaphthylene (Acy) tại sông Ka Long đạt 156,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Kết quả nghiên cứu cũng có sự tương đồng với nghiên cứu của Phan Đình Quang và cộng sự về sự tích lũy PAHs trong cá tại Hồ Tây và Hồ Yên Sở [39]. Nghiên cứu này cho thấy các hợp chất như naphthalene, phenanthrene, pyrene và fluoranthene có khả năng tích lũy sinh học mạnh trong cơ thể sinh vật thủy sinh, đặc biệt tại các khu vực chịu ảnh hưởng của nước thải đô thị. Trong nghiên cứu hiện tại, các hợp chất có độc tính cao như Benzo[a]pyrene (BaP), Benzo[b]fluoranthene.

3.1.2. Phân bố theo cấu trúc

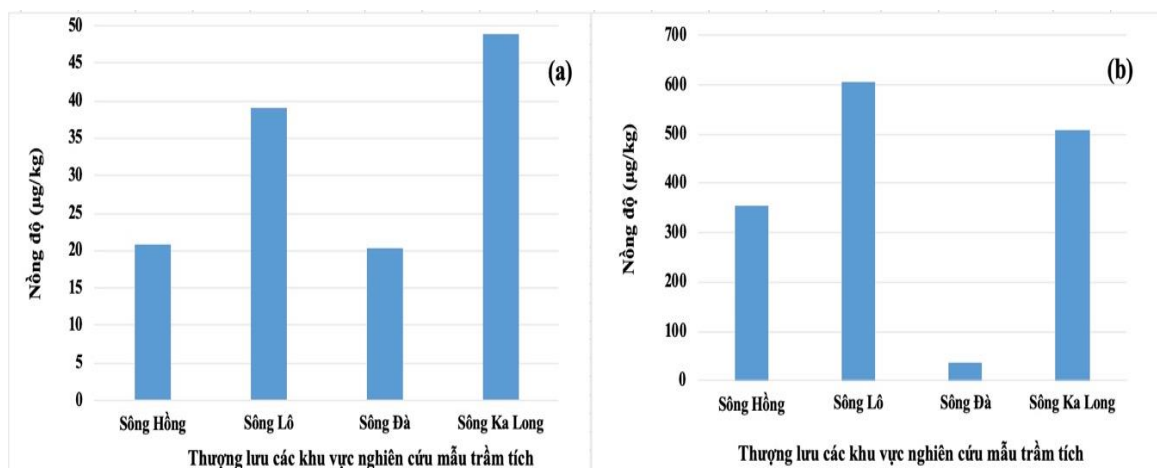
Theo cấu tạo PAHs thì nhóm có nhiều hơn sáu vòng thơm gọi là các PAH phân tử lớn, còn lại là các PAH phân tử nhỏ. Trong trầm tích thượng lưu 4 sông nghiên cứu vào mùa mưa và mùa khô tồn tại hầu hết là các PAHs 3 vòng (Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Anthracene, Phenanthrene) và vòng 4 (Benz[a]anthracene, Pyrene, Chrysene) (Hình 3.3). Mùa khô hàm lượng các PAHs lớn hơn nhiều so với mùa mưa. Có 10 PAH được phát hiện trong trầm tích thượng lưu 4 sông biên giới phía Bắc là các PAH có 2, 3 và 4 vòng thơm trong cấu tạo phân tử: Các PAH có 2 vòng thơm: Naphthalene (Naph) và Acenaphthene (Ace). Các PAH có 3 vòng thơm: Acenaphthylene (Acy), Fluorene (Flu), Anthracene (Ant), Phenanthrene (Phe) và Fluoranthene (Flt). Còn lại các PAH có 4 vòng thơm trong phân tử: Pyrene (Pyr), Benz[a]anthracene (BaA) và Chrysene (Chr).



Hình 3.3. Hàm lượng của các PAHs có số vòng thơm khác nhau trong các mẫu trầm tích khảo sát vào mùa mưa (a) và mùa khô (b).

3.2. Mối tương quan giữa các thành phần PAHs trong trầm tích 4 sông thượng nguồn phía bắc Việt Nam

Từ kết quả nghiên cứu, với mùa mưa hàm lượng PAHs trong trầm tích tại thượng nguồn các sông dao động từ 20,25 đến 48,83 µg/kg. Hàm lượng PAHs thấp nhất ở thượng nguồn sông Hồng tại Lào Cai và cao nhất tại thượng nguồn sông Ka Long tại Quảng Ninh. Đối với mùa khô hàm lượng PAHs trong trầm tích tại thượng nguồn các sông dao động từ 36,79 đến 606,55 µg/kg. Hàm lượng PAHs thấp nhất ở thượng nguồn sông Đà tại Lai Châu và cao nhất tại thượng nguồn sông Lô tại Hà Giang (Hình 3.4).

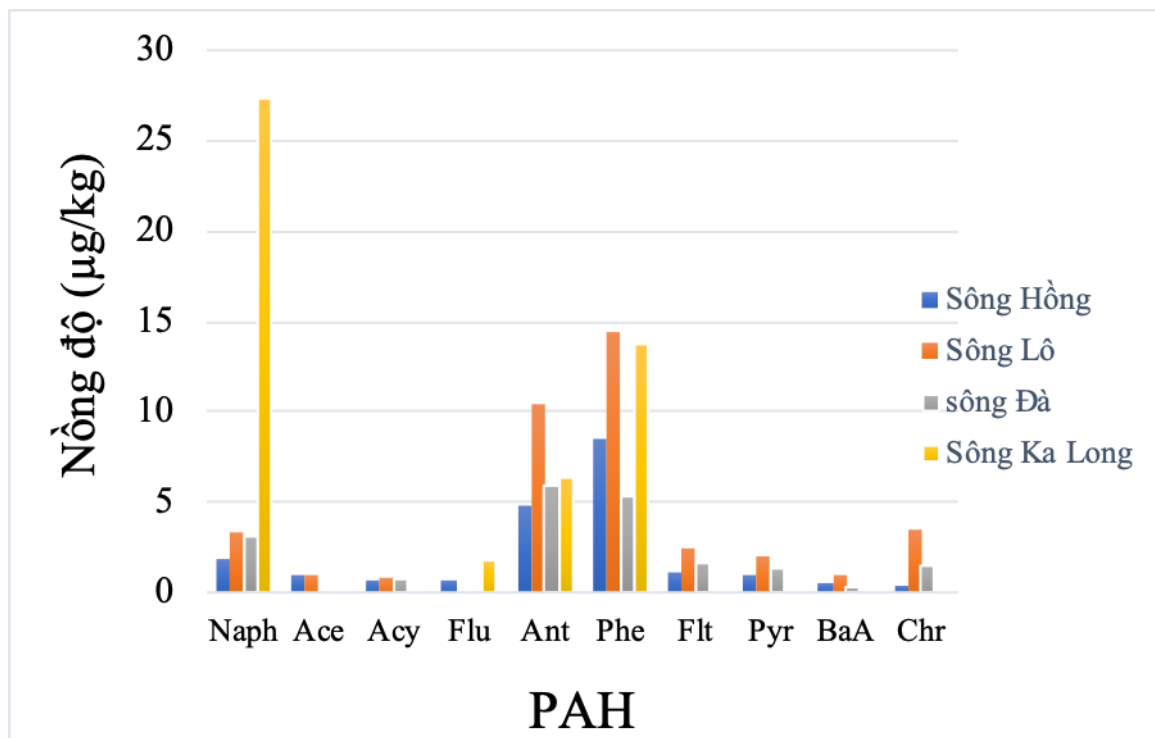


Hình 3.4. Tổng hàm lượng các PAHs trong trầm tích thượng lưu các sông khảo sát vào mùa khô (a) và mùa mưa (b)

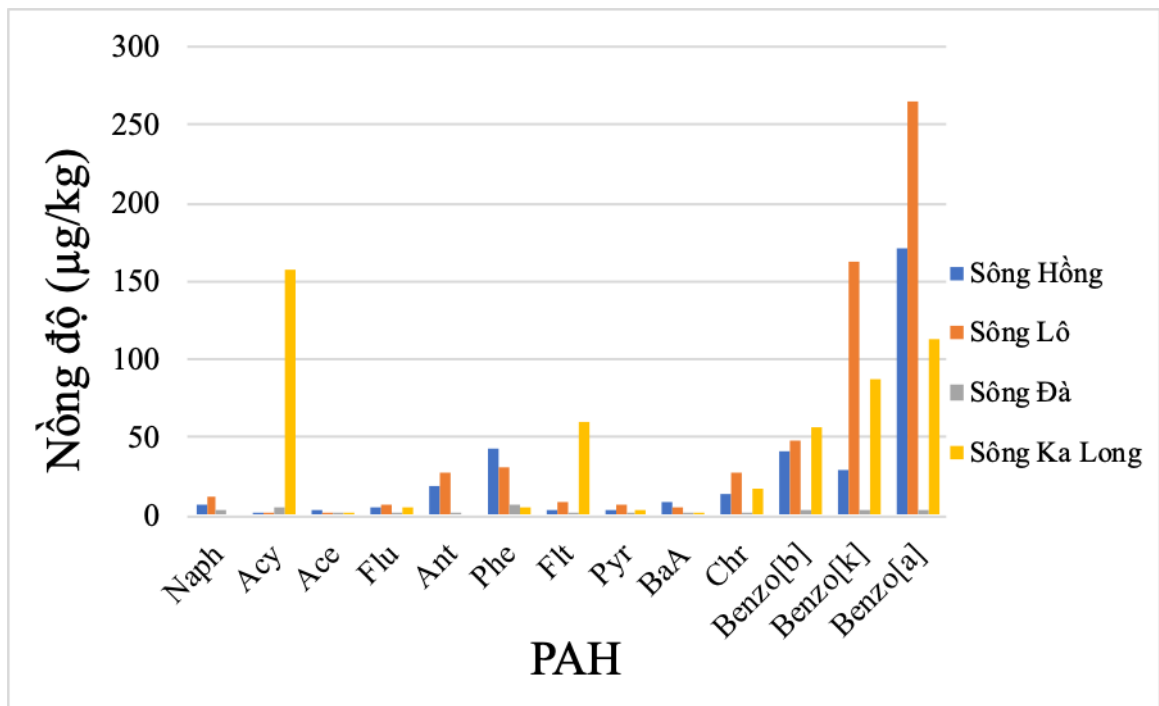
Kết quả phân tích cho thấy các hợp chất PAHs được phát hiện tại tất cả các vị trí nghiên cứu trên các hệ thống sông Hồng, sông Lô, sông Đà và sông

Ka Long. Tuy nhiên từ Hình 3.5 và Hình 3.6 có thể thấy hàm lượng và thành phần các PAH có sự khác biệt rõ rệt giữa các khu vực. Nhìn chung, các hợp chất PAHs có xu hướng phân bố không đồng đều, với sự ưu thế của các hợp chất có số vòng thơm trung bình (3,4 và 5 vòng), đặc biệt là các hợp chất như Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene và Benzo[a]pyrene. Tại sông Ka Long và sông Lô, tổng hàm lượng PAHs cao hơn đáng kể so với sông Hồng và sông Đà, cho thấy mức độ ảnh hưởng mạnh của các hoạt động đốt cháy từ sinh hoạt. Đặc biệt, sự xuất hiện với hàm lượng lớn của Benzo[a]pyrene – một hợp chất có độc tính cao – phản ánh mức độ ô nhiễm đáng lưu ý trong khu vực. Ngược lại, sông Đà có tổng hàm lượng PAHs thấp hơn, cho thấy mức độ tác động của các nguồn thải có thể ít hơn hoặc khả năng tự làm sạch của hệ thống sông tốt hơn. Riêng tại sông Ka Long, sự gia tăng bất thường của Acenaphthylene cho thấy sự tồn tại của các nguồn phát thải đặc thù, có thể liên quan đến hoạt động đốt sinh khối hoặc các nguồn thải cục bộ.

Có thể kết luận rằng do ở khu vực thượng nguồn sông Ka Long và sông Lô là các khu vực cửa khẩu có hoạt động kinh tế sôi động diễn ra trên biên giới, lượng dân cư đông đúc, nhu cầu sinh hoạt, sản xuất và dịch vụ cao khiến lượng phát thải các chất ô nhiễm cao hơn đáng kể so với các vị trí còn lại.



Hình 3.5. Tương quan giữa các PAHs thuộc các khu vực đã khảo sát vào mùa mưa



Hình 3.6. Tương quan giữa các PAHs thuộc các khu vực đã khảo sát vào mùa khô

3.3. Đánh giá nguồn gốc PAHs trong môi trường

Để xác định nguồn gốc các PAHs thường dựa vào việc đánh giá số vòng thơm phát hiện được và các tỉ lệ của từng PAH khác nhau.

- Các hợp chất PAHs có khối lượng phân tử cao, có số vòng thơm từ 4-5 như Fluoranthene, Pyrene, Benzo(a)anthracene, Chrysene, Benzo(a)pyrene và Perylene thường có nguồn gốc chủ yếu từ các quá trình đốt cháy không hoàn toàn vật chất hữu cơ. Ngược lại, các PAHs có khối lượng phân tử thấp (gồm các hợp chất 2–3 vòng thơm) thường liên quan đến nguồn gốc dầu mỏ hoặc các sản phẩm từ dầu [49]. Nhóm PAHs có khối lượng phân tử thấp được quan tâm đáng kể do khả năng phát tán cao trong môi trường cũng như những ảnh hưởng tiềm tàng đến sức khỏe con người [50]. Sự hiện diện của các hợp chất này trong môi trường có thể bắt nguồn từ nhiều nguồn khác nhau, bao gồm hoạt động đốt chất thải sinh hoạt, chất thải công nghiệp (đặc biệt từ các lò đốt), cũng như từ các sự cố hoặc rò rỉ liên quan đến dầu mỏ [51].

Kết quả trong nghiên cứu này cho thấy các PAHs vòng cao chiếm ưu thế tại hầu hết các điểm lấy mẫu, đặc biệt là tại sông Hồng và sông Lô. Điều này khẳng định vai trò chi phối của các nguồn đốt cháy trong khu vực. Ngược lại,

các PAHs vòng thấp chỉ chiếm tỷ lệ nhỏ hơn, cho thấy nguồn dầu mỏ không phải là nguồn chính. Tại sông Ka Long, mặc dù vẫn ghi nhận sự hiện diện của PAHs vòng cao, nhưng tỷ lệ các hợp chất vòng thấp cao hơn so với các sông khác, cho thấy sự đóng góp đáng kể của nguồn dầu mỏ, phù hợp với kết quả phân tích tỉ lệ chẩn đoán.

Dựa trên tỉ lệ hàm lượng giữa các cặp PAHs có cùng khối lượng phân tử cũng có thể đánh giá nguồn gốc phát sinh của chúng. Trong đó, tỉ lệ Fluoranthene/Pyrene (Flt/Pyr) là một chỉ thị quan trọng, do cả hai hợp chất này đều có khối lượng phân tử 202 đvC. Theo các nghiên cứu trước đây, khi tỉ lệ Flt/Pyr > 1, nguồn phát sinh PAHs chủ yếu liên quan đến các quá trình đốt cháy (pyrogenic), trong khi Flt/Pyr < 1 thường đặc trưng cho nguồn dầu mỏ hoặc các sản phẩm từ dầu (petrogenic) [52]. Kết quả nghiên cứu tại trầm tích 4 thượng nguồn sông Hồng, sông Đà, sông Lô và sông Ka Long cho thấy giá trị tỉ lệ Flt/Pyr tại phần lớn các điểm đều xấp xỉ hoặc lớn hơn 1, qua đó cho thấy nguồn phát sinh PAHs trong khu vực nghiên cứu có xu hướng liên quan đến các quá trình đốt cháy. Bên cạnh đó, tỉ lệ Phenanthrene/Anthracene (Phe/Ant), là hai hợp chất có cùng khối lượng phân tử 178 đvC, cũng được sử dụng để phân biệt nguồn phát sinh. Theo kết quả, giá trị Phe/Ant < 4 đặc trưng cho nguồn đốt cháy, đốt nhiên liệu, trong khi Phe/Ant > 10 thường liên quan đến nguồn phát thải dầu mỏ. Trong nghiên cứu này, tỉ lệ Phe/Ant tại các khu vực khảo sát dao động trong khoảng 0,89–2,85, đều nhỏ hơn 4, cho thấy PAHs chủ yếu được hình thành từ quá trình đốt cháy các hợp chất hữu cơ, đốt cháy nhiên liệu [53]. Đáng chú ý, khoảng giá trị tương đối thấp của tỉ lệ Phe/Ant phản ánh rằng quá trình đốt cháy có thể xảy ra ở nhiệt độ không quá cao, điển hình cho các hoạt động đốt sinh khối, đốt nhiên liệu dân sinh hoặc các nguồn phát thải phân tán. Khi kết hợp với tỉ lệ chỉ thị Flt/Pyr, có thể nhận định rằng nguồn phát sinh PAHs trong khu vực nghiên cứu chủ yếu là từ quá trình đốt cháy, trong đó có sự đóng góp đáng kể của các hoạt động đốt nhiên liệu và sinh khối ở nhiều mức nhiệt độ khác nhau.

Từ các phân tích trên, có thể nhận thấy rằng nguồn phát sinh PAHs trong trầm tích thượng nguồn các sông phía Bắc Việt Nam có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất hữu cơ như đốt nhiên liệu hóa thạch (than, dầu), hoạt động giao thông, đốt sinh khối phục vụ dân sinh hay hoạt động công nghiệp nhẹ. Tuy rằng nguồn phát sinh PAHs từ dầu mỏ có

hiện diện nhưng chỉ đóng góp một phần nhỏ, chủ yếu tại các khu vực chịu ảnh hưởng của hoạt động vận tải hoặc rò rỉ nhiên liệu.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả nghiên cứu, luận văn có một số kết quả chính như sau:

1. Đã khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý mẫu và phân tích các hợp chất 16 PAHs trên thiết bị GS/MS.

2. Đã đánh giá sự xuất hiện và phân bố của 13/16 Hydrocarbon thơm đa vòng (PAH) phổ biến trong trầm tích thượng lưu 4 sông khu vực ở phía Bắc Việt Nam: Sông Lô (Hà Giang), Sông Đà (Lai Châu), Sông Hồng (Lào Cai) và Sông Ka Long (Quảng Ninh), trong đó Naphthalene, Anthracene và Phenanthrene xuất hiện phổ biến nhất. Nồng độ tổng các PAH trong khoảng 20,25 - 48,83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vào mùa mưa và 36,79 – 606,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vào mùa khô. Các PAHs 3-4 vòng nhân thơm chiếm đại đa số trong trầm tích thượng lưu các con sông và nồng độ các PAHs của 2 mùa mưa và khô đa phần thấp hơn giới hạn của quy chuẩn chất lượng trầm tích của Việt Nam và trên thế giới.

3. Dù các PAH xuất hiện với nồng độ nhỏ nhưng đây cũng là dấu hiệu cho thấy sự ô nhiễm hữu cơ đang hiện diện tại khu vực biên giới phía Bắc. Với các tỉ lệ thành phần như Phenanthrene/Anthracene nhỏ hơn 4 dao động trong khoảng 0,89 -2,85 và sự xuất hiện của đa số các PAHs 3-4 vòng nhân thơm đã chứng tỏ các PAHs được sinh ra khi đốt cháy các chất hữu cơ ở nhiệt độ thấp. PAHs trong trầm tích các sông phía Bắc Việt Nam có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy nhiên liệu và chất thải rắn sinh hoạt đô thị.

Kiến nghị:

Các phát hiện cho thấy dấu hiệu ban đầu của ô nhiễm các thành phần hữu cơ khó phân huỷ trong trầm tích sông và đặt ra yêu cầu giám sát và kiểm soát ô nhiễm đầy đủ, hiệu quả hơn nữa đối với các hệ thống sông xuyên biên giới. Dù các PAH xuất hiện với nồng độ nhỏ nhưng đây cũng là dấu hiệu cho thấy sự ô nhiễm của các chất hữu cơ khó phân huỷ đang mạnh mẽ hiện diện tại khu vực biên giới phía Bắc nước ta.

Cần có thêm nhiều các nghiên cứu, đánh giá tổng hợp về các chất ô nhiễm hữu cơ hiện diện tại khu vực này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gutiérrez R, Vega S, Ortiz R, Pérez JJ, Schettino B. Presence of PAHs in milk of industrial farms from Tizayuca, Hidalgo, Mexico. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2015;50(5):317–321. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1000166>
2. Lu M, Zeng DC, Liao Y, Tong B. Distribution and characterization of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Poyang Lake, China.
3. Vũ Đức Toàn. Ô nhiễm bởi một số chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) trong không khí tại Hà Nội. *Tạp chí và Tuyển tập Trường Đại học Thủy Lợi*. 2007.
4. World Health Organization. *Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Geneva; 1998.
5. Sánchez-Piñero J, Bowerbank SL, Moreda-Piñeiro J, López-Mahía P, Dean JR. The occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons, bisphenol A and organophosphate flame retardants in indoor dust and soils from public open spaces: Implications for human exposure. *Environmental Pollution*. 2020;266.
6. Ayub R, El Bakouri O, Jorner K, Solà M, Ottosson H. Can Baird's and Clar's Rules Combined Explain Triplet State Energies of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons with Fused $4n\pi$ - and $(4n + 2)\pi$ -Rings? *Journal of Organic Chemistry*. 2017;82(12):6327–6340.
7. Greenberg BM. PAH interactions with plants: Uptake, toxicity and phytoremediation. In: Weeks JM, O'Hare S, Rattner BA, Douben PET, editors. *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. Chichester: John Wiley & Sons; 2003. p. 263–273. <https://doi.org/10.1002/0470867132.ch14>.
8. Şahin T, Dalğa S, Ölmez M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Importance in Animal Nutrition. 2022.
9. Wise SA, Sander LC, Schantz MM. Analytical methods for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – A historical perspective on the 16 US EPA priority pollutant PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2015. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.970291>.

10. Bansal V, Kim KH. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environment International*. 2015;84:26–38. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.016>.
11. Bandowe BAM, Meusel H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. *Science of the Total Environment*. 2017;581–582:237257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.115>.
12. Arfaenia L, Tabatabaie T, Miri M, Arfaenia H. Bioaccessibility-based monitoring and risk assessment of indoor dust-bound PAHs collected from housing and public buildings: Effect of influencing factors. *Environmental Research*. 2022;204(PB):112039.
13. Alver E, Demirci A, Özçimder M. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2012;3:45–52.
14. Naegeli H, Geacintov NE. *Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. USA: Imperial College Press; 2005. p. 211–258.
15. Wang XY, Li QB, Luo YM, Ding Q, Xi LM, Ma JM, et al. Characteristics and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2010;165:295–305. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0946-1>.
16. Tsai PJ, Shih TS, Chen HL, Lee WJ, Lai CH, Liou SH. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmospheric Environment*. 2004;38:333–343. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.08.038>.
17. Rice JM, Ward JM. Age dependence of susceptibility to carcinogenesis in the nervous system. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1982;381:274–289. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1982.tb50392.x>.
18. Li G, Wu S, Wang L, Akoh CC. Concentration, dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao, a Chinese traditional fried food. *Food Control*. 2016;59:328–336. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.06.003>.
19. Rabodonirina S, Net S, Merhaby D, Dumoulin D, Popescu T, Ravelonandro P. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-

- PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental Pollution*, 206, 38-48
20. Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Togo A, Takada H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin*, 52(8), 942-956.
 21. Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13(3), 241–248.
 22. Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. *Science of the Total Environment*, 181(3), 265–278.
 23. Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133(1), 71–84.
 24. Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7), 973–980.
 25. Neff JM. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates and Biological Effects*. London: Applied Science Publishers; 1979.
 26. Hà Anh. Tạo động lực, tiềm năng, không gian phát triển mới vùng Trung du và miền núi phía Bắc. *Báo điện tử Đảng Cộng sản Việt Nam*. 2023.
 27. Chính sách mới. Quy hoạch 7 tỉnh tiếp giáp biên giới Việt – Trung. *Thư viện Pháp luật*. 2010.
 28. Zhao Z, Qin Z, Cao J, Xia L. Source and ecological risk characteristics of PAHs in sediments from Qinhuai River and Xuanwu Lake, Nanjing, China. *Juornal of Chemistry*, 2017, 1-18.
 29. Feng J, Zhai M, Sun J, Liu Q. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment from the upper reach of Huaihe River, East China. *Clean-Soil, Air, Water*, 2011, 43(1),114-123..
 30. Crnković D, Sekulić Z, Antonović D, Marinković A, Popović S, Nikolić J, Drmanić S. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments

- from the Danube and Sava Rivers and their tributaries in Serbia. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(3), 2139-2149.
31. Szabó Nagy A, Szabó J, Vass I. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. 2014.
 32. Malik A, Verma P, Singh AK, Singh KP. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. 2010.
 33. Omar WAM, Mahmoud HM. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in River Nile up- and downstream of a densely populated area. 2016.
 34. United States Environmental Protection Agency. *Toxicological Benchmarks for Screening Contaminants of Potential Concern for Effects on Sediment-Associated Biota*. ES/ER/TM-95/R4. Washington, DC; 1997.
 35. Zhao Z, Jiang Y, Li Q, Cai Y. Spatial correlation analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments between Taihu Lake and its tributary rivers.
 36. Net S, El Osmani R, Prygiel E, Rabodonirina S, Dumoulin D. Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France.
 37. Phạm Thị Kha. Hàm lượng hydrocacbon đa vòng thơm (PAHs) trong trầm tích đầm Thị Nại (tỉnh Bình Định). *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*. 2015;15(3).
 38. Nguyễn Đình Sơn, Đỗ Hữu Tuấn. Đánh giá hiện trạng nồng độ các hợp chất PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) trong nước mặt Hồ Tây, thành phố Hà Nội. *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*. 2023;746(2).
 39. Phan Đình Quang, Phùng Thị Vĩ, Trần Thị Mai, Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Đặng Lê Hoài Bảo, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyền. Khảo sát sự có mặt các hợp chất polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) trong cá tại một số hồ thuộc khu vực Hà Nội. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*. 2017.
 40. Tô Xuân Quỳnh, Vũ Đức Toàn. Đánh giá ô nhiễm các chất hữu cơ thơm đa vòng (PAHs) trong trầm tích sông Kim Ngưu, Hà Nội. *Tuyển tập Hội nghị Khoa học Thường niên năm 2017*. 2017. ISBN: 978-604-82-2274-1.

41. Vũ Kiều Trang, Đỗ Hữu Tuấn. Đánh giá hiện trạng nồng độ hợp chất polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) trong nước sông Nhuệ đoạn chảy qua các quận nội thành Hà Nội. *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*. 2022.
42. Phạm Thị Kha. Nguy cơ tích tụ hydrocacbon đa vòng thơm (PAHs) trong một số sinh vật biển vùng ven bờ Hải Phòng, Quảng Ninh. Viện Tài nguyên và Môi trường Biển – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; 2013.
43. United States Environmental Protection Agency. *SW-846 Test Method 3540C: Soxhlet Extraction*. 1996.
44. United States Environmental Protection Agency. *SW-846 Test Method 3620C: Florisil Cleanup*. 2014.
45. United States Environmental Protection Agency. *SW-846 Test Method 3630C: Silica Gel Cleanup*. 1996.
46. QCVN 43:2025/BNNMT. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích. Cục Môi trường; 2025.
47. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 2001. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Winnipeg, Canada.
48. Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. “Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments”. *Environmental Management*, 19(1), 81–97.
49. Wang Z, Fingas M, Shu YY, Sigouin L, Landriault M, Lambert P, Turpin R, Campagna P, Mullin J. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*. 1999;33(3):100–109.
50. Sarkar E, George J, Jyoti K, Dutta P, Ram LC. PAHs and potentially toxic elements in the fly ash and bed ash of biomass fired power plants. *Fuel Processing Technology*. 2018;132:139–152.
51. Nguyễn Thị Huệ, Phạm Quốc Việt, Chu Việt Hải, Hoàng Nam, Vũ Văn Tú, Phạm Hải Long, Nguyễn Thị Phương Mai. Thành phần và sự phát thải PAHs trong bụi khí thải và tro thải từ một số lò đốt khu vực phía Bắc Việt Nam. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. 2022;28(4).

52. Khim JS, Kannan K, Villeneuve DL, Koh CH, Giesy JP. Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediments from Masan Bay, Korea. *Environmental Science and Technology*. 1999;33(4):199–205.
53. Dahle S, Savinov G, Batova A, Savinov T, Batova G, Kursheva A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: Concentration, geographical distribution and sources. *Norwegian Journal of Geology*. 2006;86:41–50.

PHỤ LỤC
BẢNG DỮ LIỆU KẾT QUẢ PAH 24 MẪU TRẦM TÍCH TRONG MÙA
MƯA VÀ MÙA KHÔ

MÙA MƯA (đơn vị $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sông Hồng

PAH	SH1	SH2	SH3	Trung bình
Naphthalene	1,82	1,91	2,09	1,94
Acenaphthylene	0,66	0,71	0,82	0,73
Acenaphthene	0,91	0,99	1,16	1,02
Fluorene	0,58	0,63	0,65	0,62
Anthracene	4,70	4,82	4,91	4,81
Phenanthrene	8,33	8,57	8,63	8,51
Fluoranthene	1,08	1,16	1,21	1,15
Pyrene	0,92	0,98	1,01	0,97
Benz[a]anthracene	0,52	0,57	0,62	0,57
Chrysene	0,41	0,46	0,48	0,45
Benzo[b]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[k]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[a]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00

Sông Lô

PAH	SL1	SL2	SL3	Trung bình
Naphthalene	3,18	3,36	3,66	3,40
Acenaphthylene	0,79	0,84	0,86	0,83
Acenaphthene	0,91	0,97	1,00	0,96
Fluorene	0,00	0,00	0,00	0,00
Anthracene	9,94	10,27	10,96	10,39
Phenanthrene	14,20	14,49	14,75	14,48

PAH	SL1	SL2	SL3	Trung bình
Fluoranthene	2,37	2,46	2,55	2,46
Pyrene	1,92	2,02	2,09	2,01
Benz[a]anthracene	0,91	0,99	1,04	0,98
Chrysene	3,46	3,58	3,67	3,57
Benzo[b]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[k]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[a]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00

Sông Đà

PAH	SD1	SD2	SD3	Trung bình
Naphthalene	3,01	3,10	3,19	3,10
Acenaphthylene	0,72	0,78	0,84	0,78
Acenaphthene	0,11	0,15	0,19	0,15
Fluorene	0,00	0,00	0,00	0,00
Anthracene	5,81	5,96	6,14	5,97
Phenanthrene	5,21	5,34	5,47	5,34
Fluoranthene	1,61	1,68	1,75	1,68
Pyrene	1,28	1,36	1,44	1,36
Benz[a]anthracene	0,26	0,31	0,36	0,31
Chrysene	1,49	1,56	1,63	1,56
Benzo[b]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[k]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[a]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00

Sông Ka Long

PAH	SL4	SL5	SL6	Trung bình
Naphthalene	26,11	27,06	28,97	27,38
Acenaphthylene	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenaphthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluorene	1,67	1,76	1,88	1,77
Anthracene	6,41	6,58	6,78	6,59
Phenanthrene	12,85	13,09	13,30	13,08
Fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benz[a]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Chrysene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[b]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[k]fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[a]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00

MÙA KHÔ (đơn vị $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sông Hồng				
PAH	SH4	SH5	SH6	Trung bình
Naphthalene	6,54	7,02	8,01	7,19
Acenaphthylene	2,63	2,74	2,88	2,75
Acenaphthene	4,31	4,44	4,54	4,43
Fluorene	4,79	4,95	5,08	4,94
Anthracene	19,41	19,82	20,14	19,79
Phenanthrene	41,72	43,08	45,88	43,56
Fluoranthene	4,31	4,46	4,58	4,45
Pyrene	4,22	4,34	4,43	4,33
Benz[a]anthracene	8,19	8,41	8,60	8,40
Chrysene	13,55	13,81	13,98	13,78
Benzo[b]fluoranthene	39,80	40,61	41,24	40,55
Benzo[k]fluoranthene	28,60	29,15	29,76	29,17
Benzo[a]pyrene	163,5	169,2	179,7	170,8
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00
Sông Lô				
PAH	SL4	SL5	SL6	Trung bình
Naphthalene	10,88	11,74	13,35	11,99
Acenaphthylene	2,61	2,74	2,87	2,74
Acenaphthene	2,51	2,62	2,70	2,61
Fluorene	6,10	6,27	6,38	6,25
Anthracene	27,01	27,54	28,10	27,55
Phenanthrene	30,80	31,24	31,56	31,20
Fluoranthene	7,70	7,98	8,26	7,98
Pyrene	6,82	6,94	7,06	6,94
Benz[a]anthracene	5,83	5,98	6,10	5,97
Chrysene	27,61	28,04	28,44	28,03

PAH	SL4	SL5	SL6	Trung bình
Benzo[b]fluoranthene	47,22	48,15	48,82	48,11
Benzo[k]fluoranthene	160,8	162,5	163,4	162,4
Benzo[a]pyrene	255,2	262,6	274,5	264,1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00

Sông Đà

PAH	SD4	SD5	SD6	Trung bình
Naphthalene	4,29	4,45	4,61	4,45
Acenaphthylene	5,92	6,15	6,32	6,13
Acenaphthene	0,88	0,94	1,00	0,94
Fluorene	1,21	1,30	1,39	1,30
Anthracene	1,03	1,11	1,19	1,11
Phenanthrene	6,18	6,39	6,60	6,39
Fluoranthene	1,06	1,12	1,18	1,12
Pyrene	1,52	1,60	1,68	1,60
Benz[a]anthracene	1,25	1,32	1,39	1,32
Chrysene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[b]fluoranthene	3,98	4,16	4,34	4,16
Benzo[k]fluoranthene	3,35	3,47	3,59	3,47
Benzo[a]pyrene	4,40	4,52	4,64	4,52
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00

Sông Ka Long

PAH	KL4	KL5	KL6	Trung bình
Naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenaphthylene	1,45	1,56	1,70	1,57
Acenaphthene	1,47	1,55	1,63	1,55
Fluorene	4,78	4,95	5,12	4,95

PAH	KL4	KL5	KL6	Trung bình
Anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Phenanthrene	5,36	5,55	5,71	5,54
Fluoranthene	3,82	3,98	4,17	3,99
Pyrene	3,08	3,20	3,32	3,20
Benz[a]anthracene	1,41	1,51	1,61	1,51
Chrysene	17,65	18,02	18,39	18,02
Benzo[b]fluoranthene	54,62	56,85	59,95	57,14
Benzo[k]fluoranthene	84,22	86,69	88,10	86,67
Benzo[a]pyrene	109,3	112,6	115,8	112,9
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo[a,h]anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	0,00	0,00	0,00	0,00