

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



VŨ MẠNH TRUNG

**NGHIÊN CỨU HIỆN TRẠNG VÀ ĐÁNH GIÁ RỦI RO CỦA MỘT SỐ
HỢP CHẤT NHÓM PHENOL GÂY RỐI LOẠN NỘI TIẾT TRONG
TRẦM TÍCH TẠI MỘT SỐ HỒ HÀ NỘI**

**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



VŨ MẠNH TRUNG

**NGHIÊN CỨU HIỆN TRẠNG VÀ ĐÁNH GIÁ RỦI RO CỦA MỘT SỐ
HỢP CHẤT NHÓM PHENOL GÂY RỐI LOẠN NỘI TIẾT TRONG
TRẦM TÍCH TẠI MỘT SỐ HỒ HÀ NỘI**

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

Ngành : Kỹ thuật môi trường

Mã số : 8 52 03 20

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC : TS. Dương Thị Hạnh

Hà Nội - 2026

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan đề tài luận văn : “ *Nghiên cứu hiện trạng và đánh giá rủi ro của một số hợp chất nhóm phenol gây rối loạn nội trong trầm tích tại một số hồ Hà Nội* ” là do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của TS. Dương Thị Hạnh.

Phần kết quả nghiên cứu trong luận văn là hoàn toàn trung thực, chính xác và chưa được nghiên cứu nào khác công bố.

Hà Nội, ngày 08 tháng 04 năm 2026

Người hướng dẫn khoa học



TS. Dương Thị Hạnh

Học viên



Vũ Mạnh Trung

Lời cảm ơn

Đầu tiên em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Dương Thị Hạnh – Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam. Trong toàn bộ quá trình làm luận văn đến khi có kết quả và sau cùng là công bố bài báo em luôn nhận được sự quan tâm, truyền cảm hứng khoa học và hỗ trợ nhiệt thành từ cô hướng dẫn.

Em xin gửi lời cảm ơn tới các thầy (cô) giáo Khoa Công nghệ Môi trường và Năng lượng, Viện Công nghệ Môi trường - Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam những người "lái đò" tuyệt vời đã giảng dạy kiến thức, tạo mọi điều kiện từ cơ sở vật chất đến tinh thần cho em trong quá trình học tập và nghiên cứu tại Học viện.

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học công nghệ thuộc các Hướng ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với tên đề tài: "Nghiên cứu đánh giá sự tích lũy, phân bố và rủi ro sinh thái của một số chất ô nhiễm mới nổi trong môi trường nước và trầm tích tại một số hồ nội đô Hà Nội", mã số đề tài VAST07.04/26-27 do TS. Dương Thị Hạnh là chủ nhiệm.

Cuối cùng em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới gia đình và bạn bè đã luôn là hậu phương vững chắc giúp đỡ, chia sẻ để em hoàn thành tốt mọi công việc trong nghiên cứu và học tập.

Học viên



VŨ MẠNH TRUNG

MỤC LỤC	3
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	5
DANH MỤC HÌNH.....	6
DANH MỤC BẢNG.....	7
MỞ ĐẦU	1
1. Tính cấp thiết của đề tài.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU.....	3
1.1. Tổng quan về trầm tích	3
1.1.1. Khái niệm và đặc điểm của trầm tích	3
1.1.2. Nguồn gốc và quá trình hình thành trầm tích.....	3
1.1.3 Thành phần trầm tích.....	3
1.1.4. Tình hình nghiên cứu các chất ô nhiễm bisphenol A, 4-tert-octylphenol, 4-tert-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích tại Việt Nam và trên thế giới:	4
1.2.1 Tổng quan về chất 4-tert-octylphenol.....	9
1.2.2 Tổng quan về chất bisphenol A.....	10
1.2.3. Tổng quan về 4-tert-Butylphenol	12
1.2.4. Tổng quan về 4 -nonylphenol.....	13
1.2.5. Tổng quan về phương pháp GC/MS và thiết bị dụng cụ	14
1.2. Tác động của bisphenol A, 4-tert-octylphenol, 4-tert-butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích đến sức khỏe con người và môi trường	15
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP	18
2.2. Phương pháp lấy mẫu trầm tích	20
2.2.1. Thiết bị lấy mẫu được sử dụng	20
2.2.2. Quy trình lấy mẫu	21
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	22
2.3.1. Phương pháp thống kê, điều tra thực địa	22
2.3.2. Phương pháp lấy mẫu trầm tích	23
2.3.3. Phương pháp phân tích	23
2.3.4. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích	28
2.3.5. Phương pháp xử lý số liệu	28

2.3.6. Phương pháp đánh giá rủi ro của bisphenol A, 4- <i>tert</i> -octylphenol, 4- <i>tert</i> -Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích hồ	28
3.1. Kết quả tổng quan bisphenol A, 4- <i>tert</i> -octylphenol, 4- <i>tert</i> -Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích	29
3.2. Kết quả phân tích hiện trạng của bisphenol A, 4- <i>tert</i> -octylphenol, 4- <i>tert</i> -Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích hồ	39
3.3. Kết quả phân tích thành phần chính.....	50
3.4. Đánh giá rủi ro của các nhóm chất phenol	51
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	56
TÀI LIỆU THAM KHẢO	58

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
4-NP	4-Nonylphenol	p-Nonylphenol
4-t-BP	4-tert-Butylphenol	4-(1,1-Dimethylethyl)phenol
4-t-OP	4-tert-octylphenol	4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-Phenol
BPA	Bisphenol A	Bisphenol A
EDCs	Endocrine Disrupting Chemicals	Các chất gây rối loạn nội tiết
EFSA	European Food Safety Association	Hiệp hội an toàn lương thực châu Âu
HM	-	Ký hiệu điểm lấy mẫu
JM	-	Ký hiệu điểm lấy mẫu
LOD	Detection limit	Giới hạn phát hiện
LOQ	Quantitative limits	Giới hạn định lượng
MDM	-	Ký hiệu điểm lấy mẫu
NPEOs	Nonylphenol Ethoxylates	Chất hoạt động bề mặt Nonylphenol ethoxylate
QCVN	National technical standards	Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia
YM	-	Ký hiệu điểm lấy mẫu

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Công thức phân tử của 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol	9
Hình 1.2. Công thức phân tử của bisphenol A	11
Hình 1.3. Cấu trúc phân tử 4-(1,1-dimethylethyl)phenol	12
Hình 1.4. Công thức phân tử 4-nonylphenol/ p-nonylphenol.....	13
Hình 1.5. Cấu tạo của thiết bị GC/MS[38]	15
Hình 1.6. Một số căn bệnh mà BPA có thể gây ra cho con người[39,40]	16
Hình 2.1. Khu vực nghiên cứu được đánh dấu sao trên bản đồ	18
Hình 2.2. Tọa độ lấy mẫu	20
Hình 2.3. Gầu ngoạm lấy mẫu trầm tích	23
Hình 3.1. Nồng độ trung vị của các hợp chất nhóm phenol trong nghiên cứu	31
Hình 3.2. Nồng độ trung bình của các hợp chất nhóm phenol tại 5 hồ Hà Nội	32
Hình 3.3. Tổng nồng độ của 4 chất (ng/g) tại từng vị trí lấy mẫu	35
Hình 3.4. Biểu đồ hộp minh họa phân bố nồng độ của 4 chất (ng/g-dwt).....	36
Hình 3.5. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của Bisphenol A	40
Hình 3.6. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của 4- <i>tert</i> -octylphenol	42
Hình 3.7. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của 4- <i>tert</i> -butylphenol	45
Hình 3.8. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của 4-nonylphenol	47
Hình 3.9. Kết quả phân tích thành phần chính của 4 hợp chất phát hiện trong 21 mẫu trầm tích hồ.....	50
Hình 3.10. Hình ảnh minh họa con đường phơi nhiễm dự báo đối với con người [40,47]	52

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Danh mục hệ thống thiết bị phân tích và xử lý mẫu.....	24
Bảng 2.2. Danh mục dụng cụ và vật tư phòng thí nghiệm.....	26
Bảng 2.3. Danh mục hóa chất và mục đích sử dụng.....	27
Bảng 3.1: Nồng độ trung bình của các hợp chất nhóm phenol của 05 hồ Hà Nội(ng/g)	30
Bảng 3.2. Bảng so sánh giá trị của 4-NP, 4-t-OP và BPA trong nước và trầm tích sông Châu Giang, Trung Quốc	33
Bảng 3.3. So sánh giá trị của 4-NP, BPA, 4-t-OP tại nghiên cứu này và các nghiên cứu khác trên thế giới.....	37
Bảng 3.4. Bảng giá trị PNEC và MEC tính theo giá trị trung vị của 21 mẫu trầm tích.....	51

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Ngày nay, ô nhiễm môi trường nguyên nhân do các hợp chất hóa học có hoạt tính sinh học, đặc biệt là các chất gây rối loạn nội tiết (EDCs - Endocrine Disrupting Chemicals), đang thu hút sự quan tâm của cộng đồng khoa học và các nhà quản lý môi trường trên toàn thế giới. Trong đó, 4-*tert*-Butylphenol (4-t-BP) và 4-Nonylphenol (4-NP) được biết đến là những EDCs phổ biến, có mặt trong nhiều sản phẩm công nghiệp và tiêu dùng hằng ngày. Những chất này có khả năng tồn lưu trong môi trường, tích lũy trong trầm tích, và gây ảnh hưởng nặng nề đến hệ sinh thái cũng như sức khỏe con người, ngay cả ở nồng độ rất thấp. Các chất này dễ được tìm thấy trong nhiều sản phẩm hàng ngày, thông qua tiếp xúc da, không khí, nước và đặc biệt là chế độ ăn uống [1].

Hà Nội, với tốc độ đô thị hóa nhanh chóng và mật độ dân cư cao, đang đối mặt với áp lực lớn về ô nhiễm môi trường, đặc biệt là tại các hồ nội đô - nơi tiếp nhận trực tiếp nước thải sinh hoạt, công nghiệp, cũng như nước mưa chảy tràn mang theo nhiều tạp chất ô nhiễm. Trầm tích hồ đóng vai trò như một “bể chứa” lâu dài của các chất ô nhiễm hữu cơ, trong đó có các hợp chất phenol gây rối loạn nội tiết. Theo QCVN 43 :2025/BNMT quy định giá trị giới hạn các thông số chất lượng trầm tích nước mặt và trầm tích biển chỉ bao gồm các thông số cơ bản mà không có các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol. QCVN 08 :2023/BTNMT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt cũng chưa đưa ra giá trị giới hạn đối với các chất trên [23]. Do đó việc nghiên cứu đánh giá hiện trạng của các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol là thật sự cần thiết.. Nếu các chất này tiếp xúc vào thời kỳ phát triển thai nhi có thể làm tăng nguy cơ dị tật bẩm sinh và rối loạn phát triển [2].

Nhận thấy những ảnh hưởng và mức độ nguy hại của bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol gây ra với môi trường nói chung và sức khỏe con người nói riêng thì việc nghiên cứu hiện trạng và đánh giá rủi ro là cần thiết. Do đó mục tiêu của đề tài là “Nghiên cứu hiện trạng và đánh giá rủi ro của một số hợp chất nhóm phenol gây rối loạn nội tiết trong trầm tích tại một số hồ Hà Nội. Địa điểm nghiên cứu được lựa chọn là một số hồ nội đô ở Hà Nội có nơi có mật độ dân số cao và chịu tác động của nhiều nguồn ô nhiễm. Sự thành công của nghiên

cứu này góp phần cung cấp thông tin cơ bản và những thông số về các chất trên trong khu vực nghiên cứu. Kết quả thu được từ đề tài này cũng sẽ là tài liệu tham khảo quý giá cho các nhà khoa học nghiên cứu trong môi trường trầm tích trong tương lai về các nhóm chất ô nhiễm mới nổi trong nước.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về trầm tích

1.1.1. Khái niệm và đặc điểm của trầm tích

Trầm tích là các hạt vật chất có kích thước, hình dạng, khoáng chất khác nhau từ nhiều nguồn khác nhau nằm ở đáy của khu vực nước mặt, biển. Trầm tích bao gồm đất sét, bùn, cát, sỏi, các chất hữu cơ phân hủy, vỏ sinh vật Trầm tích hữu cơ (Organic sediments / Biogenic sediments): Được hình thành từ phần còn lại của sinh vật sống (ví dụ: than đá, dầu mỏ, khí đốt tự nhiên, đá vôi san hô).

1.1.2. Nguồn gốc và quá trình hình thành trầm tích

Nguồn gốc tự nhiên: Các hồ ở Hà Nội chủ yếu có nguồn gốc sông - hồ, được hình thành trong giai đoạn Holocen muộn (khoảng 3500 năm trước đến nay) khi đồng bằng châu thổ sông Hồng phát triển trong điều kiện biển lùi. Các trầm tích được hình thành trong thời kỳ này được gọi là Hệ tầng Thái Bình.

Nguồn gốc nhân tạo (chủ yếu): Bùn trong các hồ nội đô Hà Nội có thành phần vật chất chủ yếu từ bên ngoài xâm nhập vào, bao gồm:

- Nước thải từ các hoạt động sinh hoạt hàng ngày và hoạt động công nghiệp chưa qua xử lý: Đây là nguồn chính mang theo các chất hữu cơ, chất dinh dưỡng (N, P), kim loại nặng (Zn, Cu, As, Pb, Cd, Hg, Cr...), dầu mỡ và các chất ô nhiễm khác.
- Nước mưa và nước chảy tràn bề mặt: Mang theo đất cát, bụi bẩn, rác thải từ các khu vực xung quanh hồ.
- Sinh vật chết: Xác thực vật, động vật thủy sinh phân hủy tạo thành chất hữu cơ.
- Quá trình phong hóa tự nhiên và xói mòn: Các vật liệu từ đất đá xung quanh hồ cũng có thể được vận chuyển và lắng đọng.

1.1.3 Thành phần trầm tích

Trầm tích ở các hồ nội đô Hà Nội thường có thành phần phức tạp, bao gồm:

- Các chất hữu cơ: nằm trong khoảng tương đối lớn, từ 10% đến 65% trọng lượng khô. Đây là yếu tố then chốt gây ra tình trạng phú dưỡng và suy giảm chất lượng nước hồ. Thành phần vô cơ: Chủ yếu là SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

- Phospho: Tỷ lệ lớn, dao động từ 2,6% đến 3,8% trọng lượng khô. Hàm lượng phospho cao là nguyên nhân chính gây phú dưỡng hồ.
- Kim loại nặng: Các kim loại nặng như Zn, Cu, As, Pb, Cd, Cr, Hg thường có mặt trong trầm tích.

1.1.4. Tình hình nghiên cứu các chất ô nhiễm bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích tại Việt Nam và trên thế giới:

1) Trên thế giới:

Trong một nghiên cứu về sự hiện diện của các dược phẩm, các sản phẩm chăm sóc sức khỏe (PPCP) trong các con sông ở miền Bắc Bồ Đào Nha vào mùa hè năm 2018 cho thấy 28 trong số 43 chất phân tích được phát hiện[4]. Trong đó, citronellol (thuộc nhóm hương liệu) có nồng độ lên đến 200 ng/L, limonene, α -isomethylionone, tonalide và galaxolide có mặt trong tất cả các mẫu, và galaxolide có nồng độ cao nhất 379 ng/L. Ngoài ra benzylbutylphthalate cũng được phát hiện với nồng độ lên đến 92 ng/L, diethylhexylphthalate - nhóm chất thuộc danh mục ưu tiên cần kiểm soát được phát hiện ở nồng độ 88 ng/L; chất chống oxy hóa cần ưu tiên kiểm soát (butylhydroxytoluene, BHT) có nồng độ dao động từ 8 đến 25 ng/L trong một nửa số mẫu. Chất chống tia UV - benzophenone-3 được phát hiện với nồng độ lên đến 254 ng/L[5]. Một cuộc khảo sát toàn 4 quốc đầu tiên về các chất ô nhiễm mới nổi trong nguồn nước của Brazil đã được công bố bởi Machado và cộng sự (2016) [6]. Nghiên cứu này bao gồm phân tích 100 mẫu nước uống được thu thập tại 22 thủ phủ bang của Brazil trong hai đợt lấy mẫu từ năm 2011 và 2012, đồng thời đánh giá bảy mẫu nước cấp từ hai khu vực đông dân nhất của đất nước. Kết quả cho thấy caffeine, triclosan, atrazine, phenolphthalein và bisphenol A đã được phát hiện trong ít nhất một mẫu nước thu thập trong cả hai đợt lấy mẫu. Trong đó, caffeine và atrazine là hai hợp chất được phát hiện phổ biến nhất trong cả nước uống và nước cấp.

Díaz và Peña-Alvarez (2017) đã phân tích ibuprofen, 2-benzyl-4-chlorophenol, naproxen, triclosan, ketoprofen, diclofenac, bisphenol A và estrone trong mẫu nước và trầm tích sông Tula (Hidalgo, miền trung Mexico) [7]. Kết quả cho thấy trầm tích bị ô nhiễm bởi ibuprofen, naproxen và triclosan với nồng độ ở mức ng/g. Nồng độ naproxen cao nhất (240 ng/L) được phát hiện trong mẫu nước lấy từ khu vực ven sông, nơi tiếp nhận nước thải từ thành phố Ixmiquilpan.

Zheng J, et al. (2022) và các cộng sự đã chỉ ra tác động của việc tiếp xúc với bisphenol A trong thai kỳ đối với thể tích não của trẻ em và chuột con[8]. Chất phá vỡ nội tiết này rất phổ biến và có thể phát hiện trong nước tiểu của hơn 80% người Bắc Mỹ. Mặc dù đã quan sát thấy những kết quả phát triển thần kinh bất lợi ở trẻ em có sự tiếp xúc cao với BPA trong giai đoạn mang thai, nhưng tác động của BPA trước sinh lên cấu trúc não vẫn chưa rõ ràng. Tại đây, bằng cách sử dụng hình ảnh cộng hưởng từ (MRI), chúng tôi đã nghiên cứu mối liên hệ giữa sự tiếp xúc BPA của mẹ và cấu trúc não của trẻ em, cũng như tác động của mức độ BPA tương tự trong mô hình chuột. Dữ liệu từ con người của chúng tôi cho thấy rằng hầu hết các tác động của sự tiếp xúc BPA của mẹ lên thể tích não là nhỏ, với các tác động lớn nhất được quan sát thấy ở vùng bao quanh của hồi trán dưới ($\rho = -0.2754$), hồi chẩm trên ($\rho = -0.2556$) và hồi sau trung tâm ($\rho = 0.2384$). Ở chuột, sự tiếp xúc trong thai kỳ với mức BPA tương đương ($2.25 \mu\text{g BPA/kg}$ trọng lượng cơ thể/ngày) đã gây ra những thay đổi cấu trúc ở các vùng não bao gồm phức hợp olivaceus trên (SOC) và nhân giường của sợi cuối (BNST) với kích thước tác động lớn hơn ($1.07 \leq d$ của Cohen) (BNST) có kích thước hiệu ứng lớn hơn ($1.07 \leq \text{Cohens } d \leq 1.53$). Kích thước mẫu của con người ($n = 87$) và động vật gặm nhấm ($n = 8$ cho mỗi nhóm), mặc dù nhỏ, nhưng được coi là đủ để thực hiện phân tích điểm cuối chính. Kết hợp lại, dữ liệu từ con người và chuột này gợi ý rằng việc tiếp xúc với mức BPA thấp trong thời kỳ mang thai có thể có một số tác động đến não đang phát triển ở độ phân giải của MRI.

Một nghiên cứu về sự hiện diện có nguồn gốc từ kem chống nắng trong mẫu nước thu thập tại hồ chứa nước uống đô thị (đập Madín, nằm tại các khu tự quản Naucalpan và Atizapán, thuộc khu vực đô thị giáp với Thành phố Mexico) [8]. Kết quả cho thấy sự hiện diện của nhiều PPCP (đặc biệt là kem chống nắng) và được phẩm với các nồng độ khác nhau như 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone (13,7 ng/L), 2-ethylhexyl 4 (dimethylamino) benzoate (29 ng/L), 4-methylbenzylidene camphor (134 ng/L), methyl benzotriazole (250 ng/L). Ngoài ra, một số dược phẩm được phát hiện ở nồng độ rất cao như thuốc điều trị tiểu đường (glibenclamide, 2148 ng/L và metformin, 9557 ng/L), thuốc giảm đau (acetaminophen, 9156 ng/L). Kết quả các thí nghiệm sử dụng mẫu nước từ nguồn nước uống đập Madín (Naucalpan-Atizapán, bang Mexico) đã cho thấy các dược phẩm tồn dư, PPCP gây ra độc tính phôi thai, tỷ lệ tử vong phôi cao, dị tật bẩm sinh, v.v. trên phôi cá chép thường. Đây là lời giải thích phù hợp cho sự suy giảm số lượng *Cyprinus carpio* trong khu vực.

Colombia cũng đối mặt với vấn đề sử dụng quá mức các sản phẩm dược phẩm và mỹ phẩm và trong số các chất này, các loại thuốc điều trị tăng huyết áp (valsartan, irbesartan), kháng sinh (ciprofloxacin, norfloxacin) và các chất gây rối loạn nội tiết đang là mối lo ngại lớn do các tác động nguy hại của chúng [9]. Triclosan cũng là một chất đáng quan ngại do tính kỵ nước khiến nó có thể tích lũy trong các mô mỡ, chẳng hạn như trong cá và cơ thể con người (nước tiểu, sữa mẹ và huyết thanh).

Chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy không phải là một nhóm chất "mới" theo đúng nghĩa, vì chúng đã được biết đến hơn 50 năm nay. Tuy nhiên, nhóm chất ô nhiễm này vẫn là một vấn đề được nhiều sự quan tâm. POP được phân 5 bộ rộng rãi trong tất cả các môi trường như nước, trầm tích, đất và khí quyển và do độ hòa tan thấp và ưa mỡ cao, chúng có xu hướng tích lũy trong mô mỡ của các sinh vật sống và khuếch đại sinh học (biomagnify) theo chuỗi thức ăn, gây độc hại cho con người và động vật hoang dã [10]. Ngoài ra, do các đặc tính vật lý và hóa học đặc trưng, POPs có khả năng chống lại quá trình phân hủy trong môi trường thông qua các quá trình vật lý, hóa học và sinh học [11]. Việc phơi nhiễm với POPs có thể gây ra các tác động nghiêm trọng đến sức khỏe, bao gồm: ung thư, dị tật bẩm sinh, rối loạn hệ miễn dịch và sinh sản, tổn thương hệ thần kinh trung ương v.v. Một số POP còn được biết đến là chất gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến hormone và sự phát triển của sinh vật. Nhiều chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy có khả năng gây ung thư từ quá khứ thường được phát hiện trong các hệ sinh thái hồ điển hình ở châu Âu và châu Á.

Một vấn đề khác là sự hiện diện của các chất gây rối loạn nội tiết trong môi trường, bao gồm hormone tự nhiên ($17\text{-}\beta\text{-estradiol}$) và hormone tổng hợp ($17\text{-}\alpha\text{-ethinylestradiol}$), có khả năng bắt chước hormone do sinh vật sống sản xuất và gây ảnh hưởng đến nhiều chức năng sinh lý [12]. Các hormone này có thể lẫn vào nguồn nước bắt nguồn từ nước thải sinh hoạt, công nghiệp hoặc bệnh viện, nguyên nhân do các nhà máy xử lý nước thải đô thị thông thường không được thiết kế để xử lý những chất này và các sản phẩm chuyển hóa của chúng, dẫn đến việc cả hormone và chất chuyển hóa có thể đi vào môi trường nước). Các tác động rối loạn nội tiết, chẳng hạn như hiện tượng lưỡng tính và rối loạn sinh sản, đã được ghi nhận ở cá và các sinh vật thủy sinh sống ở hạ lưu các nhà máy xử lý nước thải.

Nhìn chung, nghiên cứu về tình trạng ô nhiễm của các hợp chất gây rối loạn nội tiết trong môi trường nói chung, cũng như trầm tích cụ thể, đã được tiến hành trên toàn cầu. Tuy nhiên, hiện trạng và mức độ rủi ro của các nhóm chất bisphenol A, 4-

tert-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích vẫn còn hạn chế.

2) Tại Việt Nam:

Theo chúng tôi tìm hiểu được, nghiên cứu về hiện trạng ô nhiễm của các hợp chất ô nhiễm mới nổi trong môi trường nước và trầm tích hồ Hà Nội vẫn còn hạn chế. Châu và cộng sự (2015) đã phát hiện 13 kháng sinh (ampicillin, clarithromycin, erythromycin, griseofulvin, lincomycin, oleandomycin, roxithromycin, spiramycin, sulfadiazine, sulfamethoxazole, sulfanilamide, sulfapyridine, and trimethoprim) trong nước mặt tại các con sông và kênh chính của các thành phố lớn ở miền Bắc (Hà Nội, Hải Phòng), miền trung (Đà Nẵng) và miền Nam (thành phố Hồ Chí Minh) Việt Nam. Tổng nồng độ kháng sinh được phát hiện cao nhất ở Hà Nội (5,5 µg/L; trung bình 3,7 µg/L), tiếp theo là thành phố Hồ Chí Minh (4,4 µg/L; trung bình 2.1 µg/L). Nồng độ kháng sinh trong các kênh thường cao hơn so với sông, với mức dao động từ ng/L đến vài µg/L[3]. Ngô và cộng sự (2020) đã phát hiện 36/56 các nhóm chất chăm sóc sức khỏe trong môi trường nước mặt và trầm tích sông Cầu, Việt Nam [13] với tổng nồng độ PPCP trong mẫu nước dao động từ 8,21 đến 529 ng/L, trong khi giá trị quan sát được trong trầm tích từ 17,4 đến 172,8 µg/kg. PPCP có xu hướng tích lũy ở khu vực hạ lưu 6 với nồng độ cao nhất. Trong số các PPCP được phát hiện, caffeine, sulfamethoxazole và lincomycin trong nước, và triclocarban, levofloxacin và griseofulvin trong trầm tích được phát hiện với tần suất xuất (trên 70%) và nồng độ cao. Rủi ro sinh thái của PPCPs được phát hiện đối với sinh vật thủy sinh cho thấy tác động ở mức trung bình.

Trong các môi trường khác như bụi lơ lửng đã có bài báo của TS.Duong Thi Hanh (năm 2019) [14] đã tiến hành nghiên cứu các chất hữu cơ bán bay hơi hấp phụ trên bụi lơ lửng (TSP) tại Việt Nam, sử dụng hệ thống AIQS-GC. Nhóm nghiên cứu đã chỉ ra 2 nhóm chất gây rối loạn nội tiết bisphenol-A và 4-nitrophenol được phát hiện trong hơn 90% mẫu bụi. Trong đó 4-NP chiếm tỷ lệ cao nhất (>50%) trong tổng nồng độ của ba hợp chất trong 31 trong số 48 mẫu.

Một số nghiên cứu về kháng sinh, hợp chất gây rối loạn nội tiết, dược phẩm và các sản phẩm chăm sóc sức khỏe, hormone tổng hợp, v.v đã được thực hiện trong môi trường nước mặt, nước nuôi trồng thủy sản [15-19] tại Việt Nam. Cụ thể, Tâm và cộng sự (2016) đã nghiên cứu sự hiện diện của các hợp chất gây rối loạn nội tiết có hoạt tính estrogen (e-EDCs), bao gồm estriol, bisphenol A (BPA), atrazine (ATZ),

octylphenol, octylphenol diethoxylate, octylphenol triethoxylate, nonylphenol, nonylphenol triethoxylate (NPE3), nonylphenol diethoxylate (NPE2) và 17 β -estradiol trong nước sông Sài Gòn và sông Đồng Nai và các nguồn ô nhiễm nước nằm trong lưu vực của hai con sông này [20]. Họ đã chỉ ra kết quả NPE3 và NPE2 được phát hiện trong hầu hết các mẫu nước mặt với nồng độ NPE3 dao động trong khoảng dưới 5,9 - 235 ng/L, trong khi đó BPA được phát hiện ở nồng độ cao trong mùa khô tại các kênh rạch ở TP.HCM. ATZ được phát hiện trong mẫu nước thượng nguồn (tại khu vực lấy nước của các nhà máy xử lý nước cấp) sông Sài Gòn và sông Đồng Nai, Nguy cơ ô nhiễm NPE2 và NPE3 cao cũng được xác định gần khu vực cấp nước Hòa Phú.

Trần Bích Châu và cộng sự (năm 2019) đã nghiên cứu đánh giá hiện trạng Bisphenol A trong trầm tích tại khu vực tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp rác ghiên cứu đánh giá hiện trạng Bisphenol A (BPA) trong môi trường trầm tích tại khu vực tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp rác Phước Hiệp trong 7 tháng tại 4 vị trí. Họ dùng phương pháp phân tích chiết pha rắn (SPE) kết hợp với phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) - đầu dò khối phổ (MS). Các mẫu trầm tích đều phát hiện nồng độ của BPA từ 18,56-80,36 ng/g tại 4 vị trí khảo sát. Tại các vị trí lấy mẫu theo thời gian và không gian nồng độ BPA có xu hướng thay đổi nhẹ [20].

Trương Thị Ngọc Thảo (năm 2023) sự hiện diện và tính nguy hại của "các chất ô nhiễm đáng quan ngại mới CECs" trong môi trường nước mặt, nước cấp cho sinh hoạt ở Việt Nam. Tại hệ thống sông Sài Gòn - Đồng Nai, đoạn chảy qua địa bàn TP. Hồ Chí Minh (HCM). Nhóm đã phát hiện các hợp chất gây rối loạn nội tiết trên hệ thống sông Sài Gòn - Đồng Nai (estriol, bisphenol A (BPA), atrazine, octylphenol, octylphenol diethoxylate, octylphenol triethoxylate, nonylphenol, Nonylphenol triethoxylate (NPE3), nonylphenol diethoxylate (NPE2) và 17 β estradiol), một số địa điểm gần cửa lấy nước của Nhà máy xử lý nước sông Sài Gòn để cấp cho sinh hoạt (235 ng/ L⁻¹ NPE3 và 109 ng /L⁻¹ NPE2) được phát hiện với nồng độ cao. Dư lượng kháng sinh lớn trong nước thải sau xử lý của các bệnh viện trên địa bàn TP. HCM trước khi thải ra hệ thống tiếp nhận có nồng độ dư lượng cao như: ofloxacin: 10.9 $\pm$ 8.1 μ g/L; erythromycin: 1,2 $\pm$ 1,2 μ g/L; tetracyclin: 0,1 μ g/L; trimethoprim: 1,0 $\pm$ 0,9 μ g/L [21].

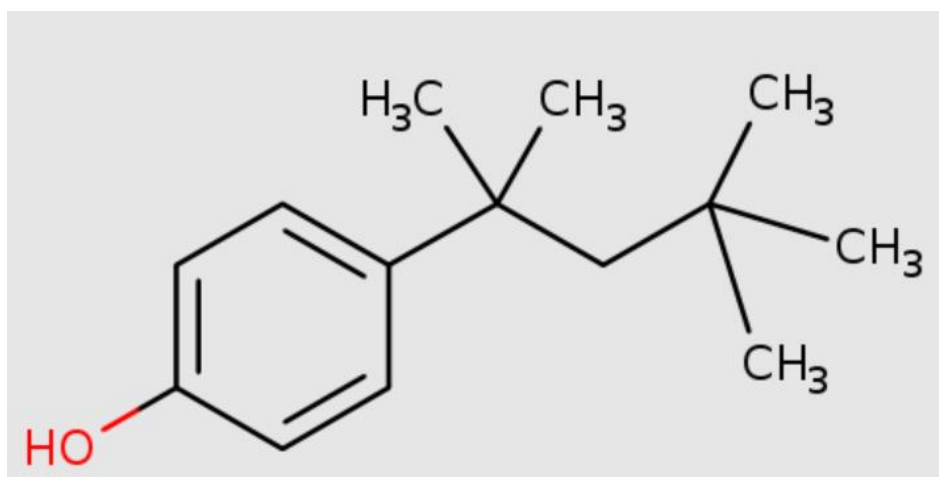
Một nghiên cứu của Dương Thị Thu Trà đã tiến hành lấy mẫu tại 06 vị trí trong môi trường nước và trầm tích sông Kim Ngưu vào tháng 4/2017 và phân tích kết quả

thương số rủi ro (RQ) cho thấy các giá trị nồng độ của các PAH tại các vị trí lấy mẫu trong trầm tích sông đều ở ngưỡng rủi ro thấp. Đối với PAE, kết quả đánh giá rủi ro môi trường cho thấy trong môi trường nước nồng độ của các PAE tại các vị trí lấy mẫu ở ngưỡng rủi ro từ thấp đến cao [22] Đặc biệt, DEHP tại đa số các vị trí đều nằm ở ngưỡng trung bình đến cao nhất. Trong trầm tích sông, kết quả cho thấy đa số các PAE đều nằm trong ngưỡng rủi ro rất thấp hoặc thấp và DEHP trong trầm tích sông cũng nằm trong ngưỡng rủi ro từ trung bình đến cao.

1.2. Giới thiệu về các chất nhóm phenol:

1.2.1 Tổng quan về chất 4-*tert*-octylphenol

4-*tert*-Octylphenol (thường được viết tắt là 4-t-OP hoặc t-OP) là một hợp chất hóa học tổng hợp thuộc nhóm alkylphenol. Nó là một chất rắn kết tinh màu trắng ở nhiệt độ phòng. 4-t-OP thường được tổng hợp thông qua phản ứng alkyl hóa phenol với isobutylene hoặc các dẫn xuất octene khác trong môi trường bazơ. Cấu trúc của 4-tOP bao gồm một nhóm *tert*-octyl (4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) gắn vào vị trí para của vòng phenol. Nhóm alkyl phân nhánh này đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra tính kỵ nước mạnh và ảnh hưởng đến tính chất của các dẫn xuất của nó.



Hình 1.1. Công thức phân tử của 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol

4-tOP được biết đến là có nhiều ứng dụng thực tiễn trong các ngành công nghiệp khác nhau. Nhựa phenolic là nguyên liệu chính để sản xuất nhựa octylphenol formaldehyde. Các loại nhựa này được sử dụng rộng rãi như:

- Ngành cao su: Là chất làm dẻo, lưu hóa hoặc chất hỗ trợ xử lý không thể thiếu, đặc biệt trong sản xuất lốp radial, dây đai vận chuyển.

- Mực in: Là thành phần trong mực in offset, giúp cải thiện khả năng làm ướt bột màu và tạo độ nhớt phù hợp.
- Chất kết dính: Được dùng làm phụ gia trong sản xuất chất kết dính.
- Sơn và vật liệu cách điện: Ứng dụng trong sơn, vật liệu cách điện cáp.

Trong sản xuất chất hoạt động bề mặt (surfactants) 4-tOP là tiền chất để sản xuất octylphenol ethoxylates (OPEs), các chất hoạt động bề mặt không ion. OPEs có khả năng làm phẳng, nhũ hóa, làm ướt, khuếch tán, rửa và chống tĩnh điện, được sử dụng trong:

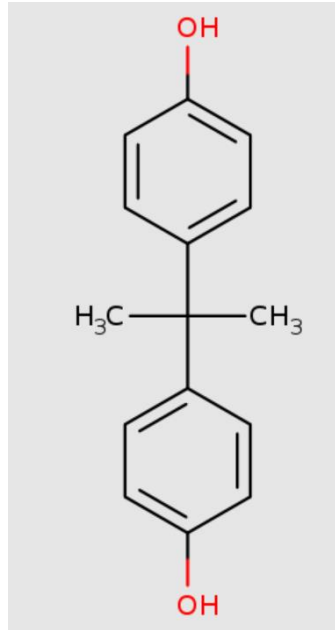
- Chất tẩy rửa và đồ gia dụng.
- Hóa chất hàng ngày, dệt.
- Công nghiệp chế biến kim loại và dược phẩm.
- Chất nhũ hóa thuốc trừ sâu.

4-tOP cũng tham gia vào lĩnh vực chất chống oxy hóa và phụ gia:

- Là thành phần trong các chất hấp thụ tia cực tím (ví dụ: UV-329, UV-360) để bảo vệ vật liệu khỏi sự suy thoái do ánh sáng UV.
- Phụ gia trong sản xuất nhiên liệu và dầu bôi trơn.
- Phụ gia cao su tổng hợp.

1.2.2 Tổng quan về chất bisphenol A

Sự hiện diện của BPA có mặt ở khắp mọi nơi trong một số sản phẩm, chẳng hạn như túi nhựa, chai nước, thiết bị điện tử, giấy và đồ chơi. Vì BPA có khả năng chịu nhiệt và độ đàn hồi vốn có nên việc sử dụng nó đã tăng dần. Do cấu trúc hóa học và tính chất liên kết chéo của chúng, BPA là thành phần quan trọng trong sản xuất nhựa polycarbonate, nhựa epoxy và giấy nhiệt.



Hình 1.2. Công thức phân tử của bisphenol A

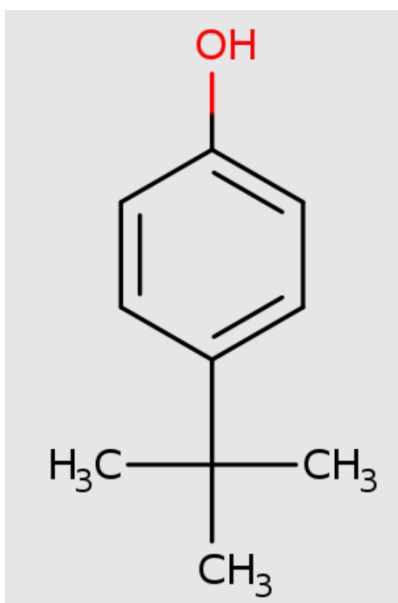
BPA đóng vai trò cốt lõi trong sản xuất các vật liệu polymer cao phân tử cụ thể như sau:

- Sản xuất Polycarbonate (PC): Chiếm khoảng 65-70% tổng lượng BPA toàn cầu. Quá trình polyme hóa BPA tạo ra loại nhựa có độ trong suốt cao, chịu nhiệt và va đập tốt, ứng dụng trong thiết bị quang học, linh kiện điện tử và vật liệu xây dựng.
- Nhựa Epoxy và lớp phủ bề mặt: BPA phản ứng với epichlorohydrin để tạo ra nhựa epoxy resins. Đây là thành phần chính trong lớp lót nội bọc lon thực phẩm, ống dẫn nước và các vật liệu composite chống ăn mòn [23-25]
- Chất phụ gia trong ngành nhựa: BPA được sử dụng làm chất ổn định (stabilizer) hoặc chất chống oxy hóa trong sản xuất nhựa PVC và các loại chất dẻo khác để tăng tuổi thọ vật liệu.
- Giấy nhiệt (Thermal Paper): Sử dụng làm chất hiện màu trong công nghệ in nhiệt (hóa đơn, vé máy bay), nơi BPA tồn tại ở dạng tự do (không liên kết), dẫn đến khả năng phát tán ra môi trường rất cao qua tiếp xúc trực tiếp [26-30].

Trên thực tế, hơn 8 tỷ pound được đưa ra thị trường hàng năm trên toàn thế giới, là một trong những hóa chất được sản xuất với số lượng lớn nhất [31].

1.2.3. Tổng quan về 4-*tert*-Butylphenol

4-*tert*-Butylphenol (PTBP), còn được gọi là *p-tert*-Butylphenol hoặc Butylphen, là một hợp chất hữu cơ thuộc họ phenol, có công thức hóa học là $C_{10}H_{14}O$ và trọng lượng phân tử là 150.22 g/mol. Đây là một chất rắn kết tinh màu trắng hoặc vảy màu trắng ngà, có mùi giống chất khử trùng và ít tan trong nước, ngược lại tan tốt trong các dung môi hữu cơ như ethanol, methanol và acetone.



Hình 1.3. Cấu trúc phân tử 4-(1,1-dimethylethyl)phenol

TBP là một hợp chất đa năng với nhiều ứng dụng quan trọng, đặc biệt trong ngành công nghiệp polymer. Sản xuất Polymer và nhựa là lĩnh vực tiêu thụ PTBP lớn nhất, chiếm khoảng 60-70% tổng lượng sử dụng toàn cầu[32].

Nhựa phenolic: PTBP ứng dụng công nghiệp nhựa phenolic, đặc biệt là các loại nhựa Novolac và Resol. Các loại nhựa này được ứng dụng phổ biến trong sản xuất keo dán gốc cao su, sơn, lớp phủ, mực in và vật liệu cách điện. Việc sử dụng PTBP làm tăng chất cơ học, khả năng chịu nhiệt và hóa chất của sản phẩm[33].

- *Nhựa polycarbonate và epoxy*: Trong tổng hợp polymer, PTBP được sử dụng làm chất chặn chuỗi. Nó phản ứng với các đầu chuỗi polymer đang phát triển, kiểm soát trọng lượng phân tử và phân bố trọng lượng phân tử của polymer, từ đó tác động đến tính chất vật lý của sản phẩm cuối.

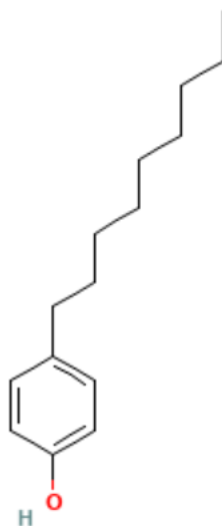
- Chất hóa dẻo: PTBP được sử dụng làm chất hóa dẻo trong lĩnh vực nhựa polyvinyl clorua (PVC) và các loại nhựa khác, giúp tăng tính linh hoạt và khả năng gia công của vật liệu.

Nhờ khả năng ổn định gốc tự do, PTBP dùng trong chất chống oxy hóa trong các sản phẩm nhựa, cao su, dầu mỡ và nhiên liệu. Chúng giúp ngăn chặn quá trình xuống cấp của vật liệu do quá trình oxy hóa [34]. PTBP được sử dụng làm chất trung gian trong tổng hợp các hợp chất hóa học có mùi thơm và nước hoa do đặc tính mùi đặc trưng của nó. Sản xuất vecni công nghiệp và chất phủ bảo vệ. Là chất quan trọng trong tổng hợp thuốc trừ sâu, chất ổn định UV và các loại phụ gia dầu bôi trơn. Được sử dụng trong công nghiệp làm da và như một phụ gia trong mảng công nghiệp cao su để tăng tính chất lưu hóa và độ bền [35].

1.2.4. Tổng quan về 4 -nonylphenol

4-Nonylphenol (4-NP) là một hợp chất hữu cơ thuộc nhóm alkylphenol (APs), chủ yếu phát sinh từ quá trình phân hủy các chất hoạt động bề mặt nonylphenol ethoxylates (NPEOs).

Công thức phân tử: $C_{15}H_{24}O$ Cấu trúc: Gồm một vòng benzene gắn với một nhóm hydroxyl ($-OH$) và một mạch nonyl (C_9H_{19}).



Hình 1.4. Công thức phân tử 4-nonylphenol/ p-nonylphenol

Trong môi trường, 4-NP là hỗn hợp do nhiều đồng phân với các chuỗi nhánh khác nhau. Đặc điểm nhận dạng dễ thấy như chất lỏng nhờn, màu vàng nhạt và mùi phenol.

Các đặc tính lý hóa của 4-NP quyết định hành vi của nó khi phát tán vào môi trường:

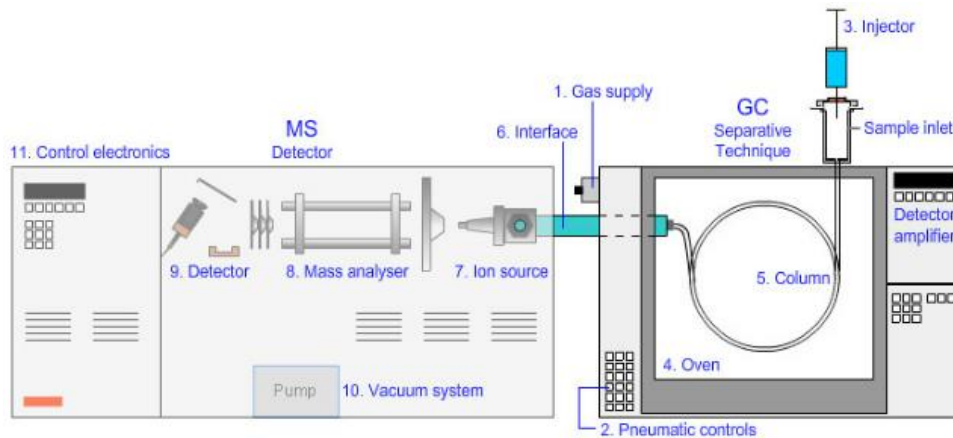
- Tính tan: Độ hòa tan trong nước rất thấp (khoảng 5,4 mg/L ở 25°C), do đó 4-NP có xu hướng rời khỏi pha lỏng.
- Hệ số phân bố Octanol-Nước ($\log K_{ow}$): Dao động từ 4,2 đến 4,48. Chỉ số này cho thấy 4-NP có tính kỵ nước mạnh, dễ hấp phụ vào các hạt vật chất lơ lửng và tích tụ trong tầng trầm tích.
- Tính bền vững: 4-NP có khả năng chống lại sự phân hủy quang học và phân hủy sinh học tự nhiên cao hơn so với các hợp chất mẹ (NPEOs), dẫn đến thời gian lưu lại trong môi trường kéo dài (vài tháng trong nước và hàng năm trong trầm tích).

4-NP tìm thấy nhiều trong sản xuất nhựa polycarbonate, nhựa epoxy, hóa chất nông nghiệp (thuốc trừ sâu), và các chất tẩy rửa công nghiệp.

Các trạm xử lý nước thải công nghiệp thường không loại bỏ hoàn toàn NPEOs, khiến chúng bị thủy phân thành 4-NP và thải ra các vực nước mặt (sông, hồ) [36].

1.2.5. Tổng quan về phương pháp GC/MS và thiết bị dụng cụ

Phương pháp sắc ký khối phổ GC – MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry) là sự kết hợp của hai kỹ thuật phân tích hiện đại: Sắc ký khí (GC) và Khối phổ (MS). Đây được coi là "tiêu chuẩn vàng" trong việc tách và định danh các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi hoặc ít phân cực trong một hỗn hợp phức tạp. Các chất nghiên cứu trong đề tài bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-*tert*-Octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol được biết đến có khả năng được phân tích và định lượng trên thiết bị GC-MS với độ chính xác cao. Phương pháp này cho phép phân tích các hợp chất hữu cơ bán bay hơi, bán phân cực và không phân cực với nồng độ thấp (ppb hoặc thậm chí ppt). Cấu tạo của hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ bao gồm: hệ GC (khí mang, bộ tiêm, lò cột, cột mao quản) và hệ MS (nguồn ion EI, bộ phân tích khối, detector, hệ chân không, phần mềm xử lý dữ liệu). [38].



Hình 1.5. Cấu tạo của thiết bị GC/MS[38]

1.2. Tác động của bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích đến sức khỏe con người và môi trường

Bisphenol A (BPA) là một hợp chất hữu cơ được sử dụng rộng rãi làm nguyên liệu sản xuất nhựa polycarbonate và nhựa epoxy nhờ các đặc tính như độ bền cơ học cao, khả năng chịu nhiệt và tính ổn định hóa học. Nhờ những đặc tính trên, BPA được ứng dụng trong nhiều sản phẩm tiêu dùng như chai nhựa tái sử dụng, hộp đựng thực phẩm, lớp phủ bên trong lon thực phẩm và giấy in nhiệt. Tuy nhiên, do có cấu trúc hóa học tương tự hormone estrogen, BPA được xếp vào nhóm các chất gây rối loạn nội tiết (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs), có khả năng ảnh hưởng đến hệ nội tiết của người và động vật. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm trên động vật đã chứng minh BPA có khả năng gây ảnh hưởng đến quá trình phát triển, sinh sản và chuyển hóa. Trên cơ sở các bằng chứng khoa học tích lũy, European Food Safety Authority đã nhiều lần đánh giá lại nguy cơ sức khỏe của BPA và liên tục điều chỉnh ngưỡng phơi nhiễm an toàn [39]. BPA có khả năng liên kết với các thụ thể estrogen, làm rối loạn hoạt động của hệ nội tiết và ảnh hưởng đến quá trình sinh trưởng, phát triển cũng như sinh sản của nhiều loài thủy sinh. Các nghiên cứu dịch tễ học và thực nghiệm cho thấy việc phơi nhiễm BPA kéo dài có thể làm rối loạn quá trình chuyển hóa glucose, ảnh hưởng đến chức năng insulin và làm tăng nguy cơ mắc các bệnh chuyển hóa như đái tháo đường và bệnh tim mạch. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra mối liên hệ giữa việc tiếp xúc dài ngày với BPA và nguy cơ ung thư vú, ung thư tuyến tiền liệt [40]. BPA đang dần được thay thế, thậm chí bị cấm dùng cho một số sản phẩm đồ ăn uống và trong chai sữa dành cho trẻ [41]. Đồng thời, các nghiên cứu trên thế giới đã ghi nhận sự hiện diện của BPA trong trầm tích sông, hồ và vùng cửa sông với nồng độ dao động từ vài ng/g đến hàng nghìn ng/g tùy theo mức độ ô nhiễm. Sự hiện

diện của BPA trong trầm tích phản ánh việc hợp chất này vẫn tiếp tục được phát thải từ các hoạt động sinh hoạt và công nghiệp. Do khả năng tích lũy trong môi trường và nguy cơ gây rối loạn nội tiết, việc kiểm soát nguồn phát thải BPA là cần thiết nhằm hạn chế sự gia tăng nồng độ của hợp chất này trong trầm tích.



Hình 1.6. Một số căn bệnh mà BPA có thể gây ra cho con người[39,40]

4-tert-Octylphenol (4-tert-OP) là một hợp chất thuộc nhóm alkylphenol, được xếp vào nhóm các chất gây rối loạn nội tiết và được ghi nhận có độc tính đối với sinh vật thủy sinh cũng như hệ sinh sản của động vật [36]. Con người có thể phơi nhiễm với 4-tert-OP thông qua nhiều con đường khác nhau, bao gồm nước, thực phẩm và các sản phẩm tiêu dùng có chứa hợp chất hoặc các dẫn xuất của nó [37] [38]. Các chức năng chính của 4-tert-OP và các dẫn xuất của nó trong các sản phẩm gia dụng bao gồm chất hoạt động bề mặt trong chất tẩy rửa công nghiệp, chất làm sạch, chất nhũ hóa trong các công thức khác nhau, chất phân tán, chất làm ướt, chất kiểm soát bọt và chất ổn định, góp phần vào hiệu quả và độ ổn định tổng thể của các sản phẩm này.

4-tert-Butylphenol (4-t-BP) được sử dụng chủ yếu làm nguyên liệu trung gian trong sản xuất nhựa phenolic, nhựa epoxy, polycarbonate và nhiều vật liệu polymer khác [39], nhưng cũng là một hợp chất gây rối loạn nội tiết (EDC) [44 - 46]. Gần đây, 4-t-BP đã được phát hiện trong các nguồn nước có nồng độ lên đến $\mu\text{g/L}$, trực tiếp là mối đe dọa với môi trường thủy sinh và con người [40-43].

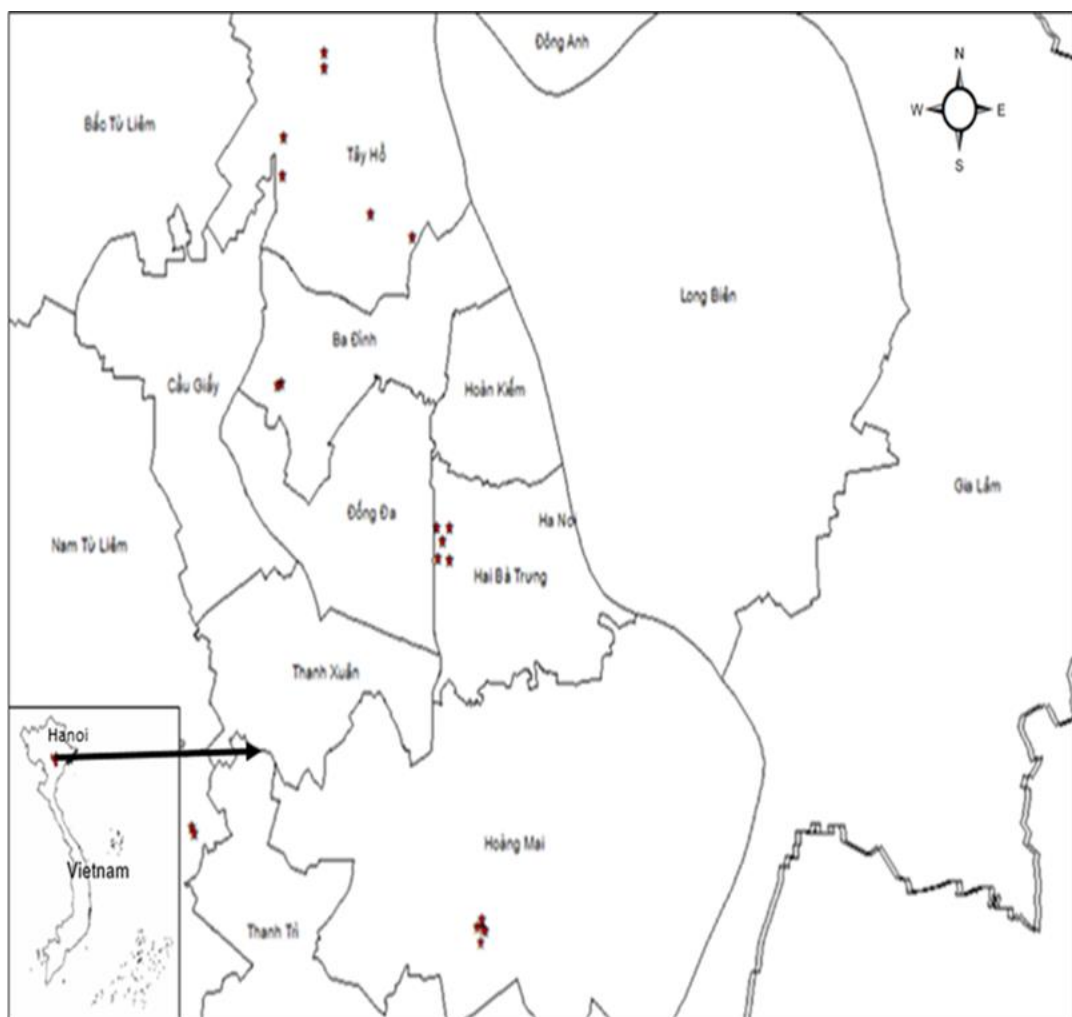
4-nonylphenol (4-NP) là một hợp chất hữu cơ thuộc nhóm Alkylphenol, chủ yếu hình thành từ quá trình phân hủy chất hoạt động bề mặt (Nonylphenol ethoxylates - NPEOs) thường thấy trong bột giặt, hóa chất công nghiệp và quy trình dệt nhuộm. Sau khi xâm nhập vào cơ thể sinh vật, 4-nonylphenol có khả năng liên kết với các thụ thể estrogen, từ đó làm rối loạn hoạt động của hệ nội tiết và ảnh hưởng đến quá trình sinh trưởng, phát triển cũng như sinh sản của nhiều loài thủy sinh. Nhiều nghiên cứu đã ghi nhận 4-NP có thể gây hiện tượng nữ hóa ở cá đực, làm giảm khả năng sinh sản, thay đổi tỷ lệ giới tính và ảnh hưởng đến sự phát triển bình thường của phôi và ấu trùng [43]. Do tính kỵ nước, 4-NP trong nước thường nhanh chóng hấp phụ vào hạt lơ lửng sau đó lắng đọng xuống đáy hồ, sông. Do có tính kỵ nước và hệ số phân bố octanol/nước cao, 4-NP dễ hấp phụ lên các hạt vật chất hữu cơ và tích lũy trong trầm tích, khiến trầm tích trở thành nguồn lưu giữ lâu dài của hợp chất này trong môi trường. Nồng độ 4-NP cao trong trầm tích có thể ảnh hưởng đến hoạt động của các quần thể vi sinh vật, làm suy giảm quá trình phân hủy chất hữu cơ và gây mất cân bằng các chu trình sinh địa hóa trong hệ sinh thái thủy vực [44].

Mặc dù BPA, 4-tert-octylphenol, 4-tert-butylphenol và 4-nonylphenol có nguồn phát sinh và đặc tính hóa học khác nhau, nhưng đều là các hợp chất có khả năng gây rối loạn nội tiết, có tính kỵ nước tương đối cao, dễ hấp phụ lên chất hữu cơ trong trầm tích và có thể tích lũy lâu dài trong môi trường. Sự giải phóng trở lại của các hợp chất này từ trầm tích dưới các điều kiện môi trường bất lợi có thể làm gia tăng nguy cơ phơi nhiễm đối với sinh vật thủy sinh và con người.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Đối tượng được nghiên cứu: 4 nhóm chất gây rối loạn nội tiết bao gồm bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-butylphenol và 4-nonylphenol và mẫu trầm tích tại một số hồ Hà Nội.
- Phạm vi nghiên cứu: 05 hồ Hà Nội (Hồ Tây, Bảy Mẫu, Thủ Lệ, Văn Quán, Yên Sở).



Hình 2.1. Khu vực nghiên cứu được đánh dấu sao trên bản đồ

- Thông tin vị trí lấy mẫu: Hồ Yên Sở (5 mẫu), Hồ Tây (06 mẫu), Hồ Thủ Lệ (03 mẫu), Hồ Văn Quán (02 mẫu), Hồ Bảy Mẫu (05 mẫu).
- Số lượng mẫu thu thập được: 21 mẫu trầm tích.

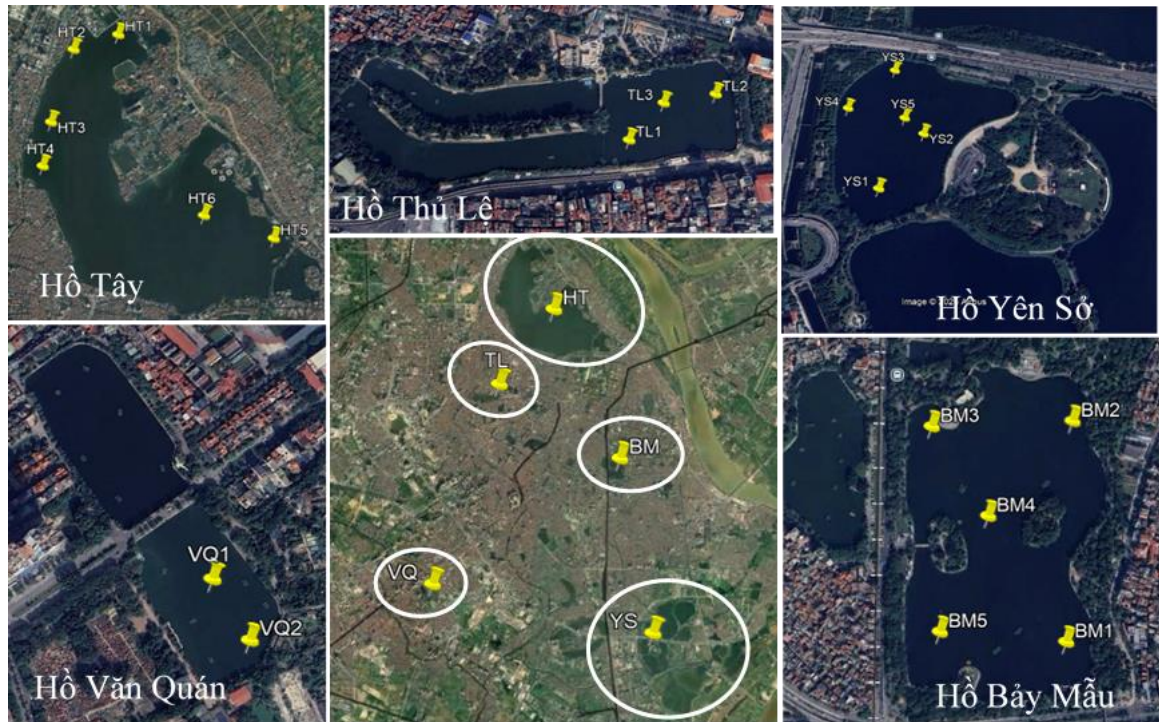
- Phương pháp thống kê, điều tra thực địa: Các số liệu thống kê và điều tra thực địa sẽ là cơ sở để thiết kế chương trình lấy mẫu, phân tích, sự phân bố của nhóm chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích hồ và đánh giá nguồn gốc của chúng. Đồng thời các số liệu thống kê và điều tra thực địa sẽ là cơ sở để nhận dạng nguồn thải của các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích tại một số hồ Hà Nội.

- Phương pháp lấy mẫu trầm tích: 21 mẫu trầm tích được thu thập tại 05 hồ của Hà Nội sử dụng gầu lấy mẫu trầm tích mặt (grab sampler) có độ sâu từ 0–5cm. Mẫu sau khi thu thập được chứa trong hộp thủy tinh, bảo quản lạnh ở 4°C và vận chuyển về phòng thí nghiệm trong vòng 24 giờ. Tại phòng thí nghiệm, mẫu được bảo quản ở nhiệt độ -20°C cho đến khi phân tích.

- Quy trình phân tích mẫu trầm tích : Các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol được chiết tách bằng dichloromethane/acetone (1:1) sử dụng phương pháp chiết siêu âm. Sau khi cô đặc dịch chiết, dịch cô đặc được cho vào cột silica gel và được tách thành ba phần bằng cách rửa giải tuần tự bằng hexane (Fr-1), dung dịch acetone–hexane 5% (Fr-2) và dung dịch acetone–hexane 30% (Fr-3). Fr-1 được xử lý bằng đồng hoạt để loại bỏ lưu huỳnh. Sau đó xử lý bằng cột than hoạt tính để loại bỏ các chất tạo màu. Sau khi thêm chất chuẩn nội vào dung dịch đậm đặc cuối cùng (khoảng 1 ml) của mỗi phân đoạn, chúng tôi đã đo chúng bằng thiết bị GC-MS chế độ chọn lọc ion.

QA/QC áp dụng như sau:

- Mẫu trắng: 1 mẫu/5 mẫu thực
- Phân tích lặp: RSD < 15,8%
- LOD $\leq$ 2,0 ng/g-dwt



Hình 2.2. Tọa độ lấy mẫu

2.2. Phương pháp lấy mẫu trầm tích

2.2.1. Thiết bị lấy mẫu được sử dụng

Đối với mẫu bề mặt:

- Gầu ngoạm (Grab Sampler):
 - Loại Ekman/Ponar Grab: Phù hợp với trầm tích mềm, ít bùn. Có khả năng lấy được mẫu có diện tích bề mặt lớn và độ sâu nhỏ (thường 5-15 cm). Ưu điểm dễ dàng vận chuyển, dễ sử dụng. Nhược điểm là có thể làm xáo trộn lớp bề mặt và không giữ được cấu trúc lớp trầm tích.
 - Loại Van Veen Grab: Thường dùng cho các loại trầm tích cứng hơn hoặc có lẫn sỏi.
 - Lấy mẫu thủ công (qua lặn hoặc dùng cột tay): Trong trường hợp hồ nông hoặc cần lấy mẫu chính xác từng lớp. Người lấy mẫu có thể lặn xuống hoặc dùng ống PVC cứng có nắp để lấy mẫu bề mặt.
- Đối với mẫu lõi (Core Sediment):
 - Ống lấy mẫu lõi trọng lực (Gravity Corer): Sử dụng trọng lượng để xuyên qua lớp trầm tích. Phù hợp cho trầm tích mềm, không quá sâu.

- Ống lấy mẫu lõi piston (Piston Corer): Cho phép lấy mẫu lõi dài hơn, nguyên vẹn hơn bằng cách tạo chân không phía trên mẫu. Thường dùng cho các nghiên cứu lịch sử trầm tích.
- Bộ lấy mẫu lõi đẩy tay (Hand Corer): Dùng cho hồ nông hoặc khu vực gần bờ.
- Ống lấy mẫu lõi định vị (Vibrocoring): Sử dụng rung động để xuyên qua các lớp trầm tích cứng hơn, có thể lấy được lõi dài hơn.
- Các thiết bị hỗ trợ khác:
 - Thiết bị định vị GPS: Để ghi lại chính xác tọa độ các điểm lấy mẫu.
 - Máy đo độ sâu (Echo Sounder): Xác định độ sâu đáy hồ.
 - Thuyền/phao: Phương tiện di chuyển và làm việc trên mặt nước.
 - Dụng cụ phụ trợ: Xẻng nhựa/thép không gỉ, dao nhựa/thép không gỉ, cân, thước đo, nhiệt kế, bút đánh dấu chống nước, máy ảnh

2.2.2. Quy trình lấy mẫu

Quy trình lấy mẫu cần tuân thủ nghiêm ngặt để đảm bảo chất lượng và tính đại diện của mẫu:

Chuẩn bị trước khi lấy mẫu

- Vệ sinh thiết bị: Tất cả thiết bị tiếp xúc với mẫu trầm tích đều được rửa bằng nước máy, nước cất rồi cuối cùng là dung môi thích hợp (nếu phân tích chất hữu cơ) hoặc axit loãng (nếu phân tích kim loại nặng), rồi tráng lại bằng nước cất hai lần. Đảm bảo khô ráo và không dính tạp chất.
- Chuẩn bị dụng cụ chứa mẫu: Lọ thủy tinh màu đen có nắp kín (đã rửa sạch và nung ở 450°C trong 4 giờ nếu phân tích chất hữu cơ; hoặc rửa bằng axit nitric loãng nếu phân tích kim loại nặng). Dán nhãn rõ ràng cho từng lọ mẫu với đầy đủ thông tin (mã mẫu, vị trí, ngày/giờ, độ sâu, người lấy mẫu).
- Kiểm tra GPS và pin: Hoạt động bình thường.

Tiến hành lấy mẫu

1. Đến điểm lấy mẫu: Di chuyển thuyền/phao đến đúng tọa độ đã xác định bằng GPS. Ghi lại tọa độ, độ sâu nước và các quan sát tại chỗ (màu sắc nước, mùi, có rác thải không...).
2. Hạ thiết bị lấy mẫu:
 - Đối với gầu ngoạm: Hạ gầu xuống đáy hồ một cách từ từ để tránh xáo trộn trầm tích. Khi gầu chạm đáy và lấy được mẫu, từ từ kéo lên.
 - Đối với ống lấy mẫu lõi: Hạ ống xuống theo phương thẳng đứng. Đảm bảo ống xuyên sâu vào trầm tích mà không bị nghiêng hoặc cong. Sau khi lấy được lõi, cẩn thận kéo lên, bịt kín hai đầu ống để giữ nguyên cấu trúc mẫu.
3. Kiểm tra và xử lý mẫu tại chỗ:
 - Đánh giá sơ bộ: Quan sát chất lượng mẫu trầm tích vừa lấy được (màu sắc, mùi, cấu trúc, có lẫn rác hay sinh vật không). Loại bỏ phần mẫu bị xáo trộn hoặc bị nhiễm bẩn (ví dụ: lớp nước phía trên hoặc lớp bùn không đại diện).
 - Chiết mẫu:
 - Mẫu bề mặt: Dùng xẻng/thìa nhựa hoặc thép không gỉ để lấy phần trầm tích mong muốn (ví dụ: lớp 0-10 cm từ giữa gầu ngoạm) cho vào dụng cụ chứa mẫu đã chuẩn bị. Đảm bảo mẫu đầy lọ và ít khoảng trống khí nhất có thể.
 - Mẫu lõi: Cẩn thận đẩy lõi ra khỏi ống hoặc cắt ống lấy mẫu. Đo chiều dài lõi, mô tả các lớp trầm tích (nếu có). Cắt lấy các phần mẫu theo từng độ sâu mục tiêu cho vào các lọ riêng biệt.
 - Ghi chép: thông tin từng mẫu vào sổ ghi chép hiện trường: mã mẫu, vị trí (GPS), độ sâu nước, độ sâu lấy trầm tích, màu sắc, mùi, kết cấu, bất kỳ quan sát đặc biệt nào và tên người thao tác.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp thống kê, điều tra thực địa

Số liệu thống kê, điều tra thực địa sẽ là tài liệu để thiết kế chương trình lấy mẫu, phân tích, sự phân bố của nhóm chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích hồ và đánh giá nguồn gốc của chúng.

Đồng thời các số liệu thống kê và điều tra thực địa sẽ là nền tảng để nhận dạng nguồn thải của các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích tại một số hồ Hà Nội.

2.3.2. Phương pháp lấy mẫu trầm tích

21 mẫu trầm tích được thu thập tại 05 hồ của Hà Nội sử dụng gầu lấy mẫu trầm tích mặt (grab sampler) có độ sâu từ 0–5cm. Mẫu sau khi thu thập được chứa trong hộp thủy tinh, bảo quản lạnh ở 4°C và vận chuyển bằng xe chuyên dụng về phòng thí nghiệm trong vòng 24 giờ. Mẫu được bảo quản ở nhiệt độ -20°C ở phòng thí nghiệm.



Hình 2.3. Gầu ngoạm lấy mẫu trầm tích

2.3.3. Phương pháp phân tích

Các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích để phân tích trên máy GS-MS với chương trình chọn lọc ion.

Các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol được chiết tách bằng dichloromethane/acetone (1:1) sử dụng phương pháp chiết siêu âm. Dịch chiết sau đó được chiết lỏng-lỏng với dung môi dichloromethane, sau đó được làm sạch trên cột florisil đã được hoạt hóa. Dịch chiết mẫu sau khi làm sạch được phân tích và định lượng trên thiết bị GC-MS. Bên cạnh đó, dichloromethane được chứng minh là chất chiết tách các chất hữu cơ bán bay hơi trong môi trường nước [47] và trầm tích. Vì vậy, dichloromethane được sử dụng để chiết tách BPA và 4-NP cho phân tích trên thiết bị GC/MS. Phương pháp phân tích này được ứng dụng và kế thừa từ kết quả của TS.Duong Thi Hanh [52].

Sắc ký khí (GC): Đóng vai trò tách các chất. Mẫu được hóa hơi và đưa vào cột sắc ký. Dưới tác động của pha động (khí mang), các thành phần trong mẫu di chuyển với tốc độ khác nhau tùy thuộc vào ái lực của chúng với pha tĩnh bên trong cột. Kết quả là các chất rời khỏi cột tại các thời điểm khác nhau (thời gian lưu). Khối phổ (MS): Đóng vai trò định danh. Khi các chất đã tách rời khỏi GC, chúng đi vào bộ phận MS. Tại đây, các phân tử bị bắn phá bằng chùm electron (ion hóa) để tạo thành các mảnh ion. Các mảnh này được phân tách dựa trên tỉ số khối lượng trên điện tích (m/z) và được detector ghi lại để tạo thành phổ khối. Nồng độ và tín hiệu sẽ có sự liên hệ cho phân tích được các chất bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-butylphenol và 4-nonylphenol.

Bảng 2.1. Danh mục hệ thống thiết bị phân tích và xử lý mẫu

STT	Tên thiết bị	Thông số kỹ thuật / Đặc điểm	Số lượng
1	Hệ thống GC-MS	Model: QP-2100 Plus, Hãng: Shimadzu (Kyoto, Nhật Bản)	01 hệ thống
2	Lò nung phòng thí nghiệm	Khả năng gia nhiệt ổn định đến 700°C	01 cái
3	Bể rửa siêu âm	Thiết bị chiết siêu âm chuyên dụng	01 cái
4	Hệ thống chiết pha rắn (SPE)	Loại thông dụng (Vacuum Manifold) kèm phụ kiện	01 bộ
5	Hệ thống thổi khô dòng khí N ₂	Hệ thống thổi khô / làm giàu mẫu bằng khí Nitơ	01 bộ
6	Cân phân tích	Độ chính xác cao (± 0.1 mg hoặc ± 1 mg)	01 cái
7	Bộ dụng cụ lọc chân không	Kèm bơm chân không và giá đỡ phễu lọc	01 bộ

Phương pháp phân tích các chất ô nhiễm mới nổi (nhóm hóa chất gây rối loạn nội tiết) trong trầm tích được tham khảo từ các công trình nghiên cứu đã được công

bổ với một số điều chỉnh cho phù hợp, cụ thể: 10 gam mẫu trầm tích ướt được loại nước sử dụng Na_2SO_4 khan (đã được nung ở 700°C nhằm loại bỏ các hợp chất hữu cơ), sau đó thêm chuẩn và chiết tách với hỗn hợp dung môi dichlorometan/axeton (1:1, v/v) sử dụng phương pháp chiết siêu âm. Dịch chiết sau đó được làm sạch, thêm hỗn hợp nội chuẩn và chất ô nhiễm mới nổi trong dịch chiết sẽ được phân tích và định lượng trên thiết bị GC-MS (QP-2100 Plus, Shimadzu, Kyoto, Nhật Bản) với chế độ chọn lọc ion (SIM). Phương pháp phân tích các chất ô nhiễm mới nổi (nhóm hóa chất gây rối loạn nội tiết) trong nước được tham khảo từ các nghiên cứu đã được công bố với một số thay đổi nhằm phù hợp với điều kiện thực tiễn, cụ thể: mẫu nước được lọc qua màng lọc GF/C nhằm loại bỏ huyền phù và chất rắn lơ lửng. Các EP trong màng lọc GF/C được chiết tách sử dụng dung môi methanol. Mẫu nước sau lọc được thêm chuẩn và chiết tách sử dụng cột chiết pha rắn Oasis HLB và cột than hoạt tính Sep-Pac AC2 đã được hoạt hóa bằng dichloromethane, acetone và nước. Cột chiết pha rắn Oasis HLB và cột than hoạt tính Sep-Pac AC2 sau đó được thổi khô (nhằm loại bỏ nước) sử dụng khí nitơ và được rửa giải lần lượt với acetone và dichloromethane (đối với cột Oasis HLB) và rửa giải sử dụng acetone đối với cột than hoạt tính Sep-Pac AC2. Dịch chiết thu được từ hai pha rắn và lỏng của mẫu cuối cùng được làm giàu, thêm hỗn hợp nội chuẩn và phân tích trên thiết bị GC/MS với chế độ chọn lọc ion (SIM).

Bảng 2.2. Danh mục dụng cụ và vật tư phòng thí nghiệm

STT	Tên dụng cụ	Quy cách / Loại
1	Cột chiết pha rắn Oasis HLB	Cột SPE chuyên dụng cho hợp chất phân cực/kém phân cực
2	Cột than hoạt tính Sep-Pac AC2	Cột SPE hấp phụ pha rắn hỗ trợ
3	Màng lọc GF/C	Màng lọc sợi thủy tinh, kích thước lỗ tiêu chuẩn
4	Vial đựng mẫu GC-MS	Vial thủy tinh tối màu (hạn chế phân hủy quang học), có nắp vặn
5	Dụng cụ thủy tinh các loại	Cốc mỏ, bình tam giác, ống nghiệm, pipet, bình định mức

Bảng 2.3. Danh mục hóa chất và mục đích sử dụng

STT	Tên hóa chất / Dung môi / Chuẩn	Tiêu chuẩn chất lượng	Mục đích sử dụng
1	Na ₂ SO ₄ khan	Tinh khiết phân tích (AR), đã nung ở 700°C	Loại bỏ nước (làm khô) trong mẫu trầm tích ướ trước khi chiết và loại nước trong dịch chiết
2	Dichlorometan (DCM)	Hạng cao cấp cho sắc ký (HPLC/GC-MS Grade)	Dung môi chiết, hoạt hóa và rửa giải cột SPE.
3	Axeton (Acetone)	Hạng cao cấp cho sắc ký (HPLC/GC-MS Grade)	Dung môi làm sạch, hoạt hóa, chiết mẫu, rửa giải cột SPE.
4	Methanol (MeOH)	Hạng cao cấp cho sắc ký (HPLC/GC-MS Grade)	Dung môi làm sạch, hoạt hóa và chiết mẫu
5	Nước siêu tinh khiết	Loại dùng cho sắc ký (Milli-Q hoặc tương đương)	Hoạt hóa cột chiết pha rắn trước khi nạp mẫu.
6	Khí Nitơ (N ₂)	Độ tinh khiết rất cao (>= 99.999%)	Làm giàu dịch chiết.
7	Hỗn hợp chất chuẩn (Standard)	Chuẩn nhóm hóa chất gây rối loạn nội tiết (EPs)	Thêm vào mẫu trước khi chiết (Surrogate/Spike) để kiểm soát hiệu suất.

8	Hỗn hợp nội chuẩn (Internal Standard)	Hợp chất chuẩn nội tương ứng	Thêm vào dịch chiết cuối cùng ngay trước khi chạy máy để định lượng.
---	--	---------------------------------	--

2.3.4. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích

Phân tích mẫu trắng, mẫu lặp, mẫu sau khi thêm chuẩn, xây dựng đường chuẩn và xác định LOD, LOQ, v.v.

2.3.5. Phương pháp xử lý số liệu

Sử dụng phần mềm Microsoft Excel 2022 và IBM SPSS Statistics Ver. 20 (PCA, Spearman, phân tích cụm nhằm xác định sự tương đồng về nguồn thải và mức độ ô nhiễm của các chất được phát hiện, ...).

2.3.6. Phương pháp đánh giá rủi ro của bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích hồ

Đánh giá rủi ro với sinh vật thủy sinh được thực hiện dựa trên đánh giá rủi ro sinh thái (Leeuwen 1996) bằng cách tính hệ số rủi ro (RQ) theo công thức sau:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

Trong đó:

- MEC là nồng độ môi trường đo được. Trong bài nghiên cứu này được tính theo nồng độ trung vị đơn vị ng/g.
- PNEC là nồng độ không gây ảnh hưởng dự đoán và được trích dẫn theo tài liệu tham khảo, đơn vị ng/g.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng quan bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích

Trong tổng số 4 nhóm phenol được phân tích, 4 chất bao gồm BPA, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol được phát hiện trong 21 mẫu trầm tích thu thập tại 5 hồ. Sự hiện diện của các hợp chất phenol được phát hiện tại hầu hết các hồ cho thấy nhóm chất này đã tồn lưu và tích lũy trong trầm tích của các thủy vực nội đô Hà Nội. Kết quả phân tích cho thấy nồng độ và thành phần của các hợp chất phenol có sự khác biệt giữa các hồ nghiên cứu. Sự khác biệt này có thể liên quan đến đặc điểm lưu vực, mức độ đô thị hóa, nguồn tiếp nhận nước thải, chế độ thủy văn, khả năng trao đổi nước cũng như điều kiện tích lũy trầm tích của từng hồ. Bảng 3.1 trình bày giá trị nồng độ trung bình, trung vị và khoảng biến thiên của bốn hợp chất phenol trong các mẫu trầm tích, làm cơ sở để đánh giá mức độ ô nhiễm và so sánh đặc điểm phân bố giữa các hồ.

Thực tế khảo sát cho thấy các hồ nội đô có vai trò như các bể lắng tự nhiên, nơi tích lũy các hạt vật chất lơ lửng và các chất ô nhiễm hấp phụ trên pha rắn. Sự phân bố của các hợp chất phenol không đồng nhất giữa các hồ, phản ánh sự khác biệt về điều kiện tự nhiên và nguồn phát thải. Cụ thể, hồ Văn Quán có diện tích nhỏ và chịu ảnh hưởng trực tiếp từ khu dân cư; Hồ Tây có diện tích lớn và khả năng pha loãng cao; hồ Yên Sở tiếp nhận nước từ lưu vực rộng với nhiều nguồn thải; trong khi hồ Thủ Lệ và hồ Bảy Mẫu có khả năng trao đổi nước hạn chế, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tích lũy các hợp chất phenol trong trầm tích. Nhìn chung, kết quả bước đầu cho thấy nước thải sinh hoạt có thể là một trong những nguồn đóng góp quan trọng của các hợp chất phenol trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội, tuy nhiên cần có thêm các phân tích truy tìm nguồn phát thải để khẳng định nhận định này.

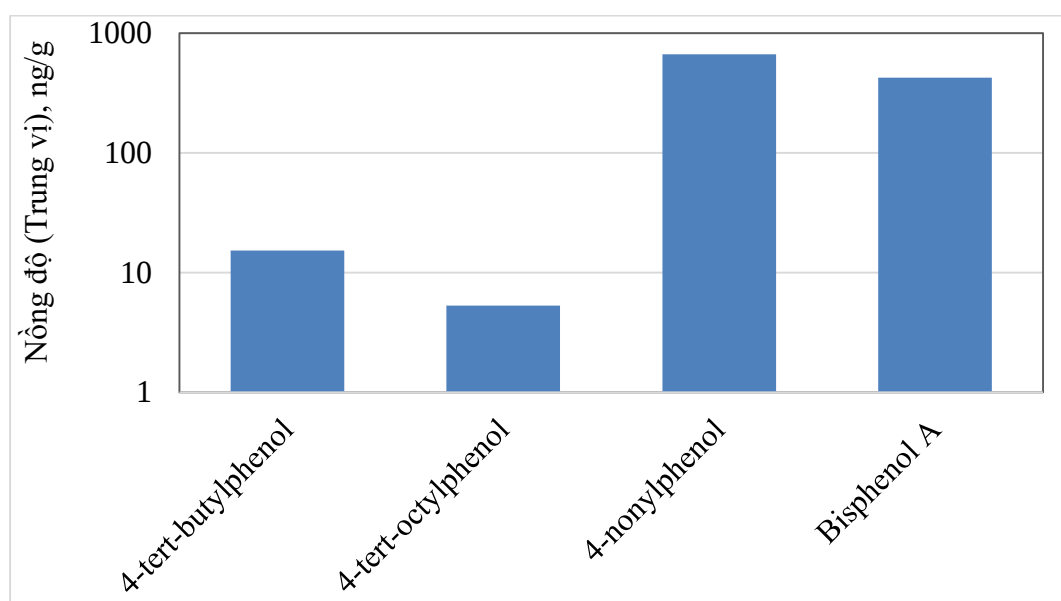
Bảng 3.1: Nồng độ trung bình của các hợp chất nhóm phenol của 05 hồ Hà Nội(ng/g)

Hợp chất	Hồ Yên Sở (n= 5)	Hồ Tây(n=6)	Hồ Thủ Lệ(n=3)	Hồ Văn Quán(n=2)	Hồ Bảy Mẫu(n=4)
4-tert-butylphenol	19,4	32,0	17,6	18,1	13,2
4-tert-octylphenol	12,6	0,7	4,3	67,0	11,5
4-nonylphenol	2285	301	558	8435	1172
Bisphenol A	633	338	317	227	612

Kết quả trình bày trong Bảng 3.1 cho thấy nồng độ các hợp chất phenol có sự khác biệt rõ rệt giữa các khu vực lấy mẫu. Trong bốn hợp chất được phân tích, 4-NP là hợp chất chiếm ưu thế với nồng độ dao động từ 301 đến 8.435 ng/g, cao hơn đáng kể so với 4-tert-BP, 4-tert-OP và BPA. Kết quả này cho thấy 4-NP là hợp chất tích lũy chủ yếu trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội. Trong số các hồ nghiên cứu, hồ Văn Quán ghi nhận nồng độ 4-NP cao nhất, phản ánh mức độ tích lũy đáng kể của hợp chất này trong trầm tích. Kết quả này có thể liên quan đến đặc điểm hồ có diện tích nhỏ, khả năng trao đổi nước hạn chế và chịu ảnh hưởng trực tiếp từ các hoạt động đô thị trong lưu vực. Hồ Yên Sở có nồng độ 4-NP cao thứ hai (2.285 ng/g), có thể do hồ tiếp nhận nước từ lưu vực rộng với nhiều nguồn thải sinh hoạt và nước chảy tràn đô thị. Ngược lại, Hồ Tây có nồng độ 4-NP thấp nhất trong năm hồ khảo sát. Điều này có thể liên quan đến diện tích mặt nước lớn, khả năng pha loãng và trao đổi nước tốt hơn so với các hồ còn lại. Kết quả thu được cho thấy nguồn phát thải và điều kiện thủy động lực có thể là những yếu tố quan trọng chi phối sự phân bố của 4-NP trong trầm tích các hồ. Việc định lượng mức độ đóng góp của từng nguồn phát thải cần được xem xét trong các nghiên cứu tiếp theo thông qua các phương pháp phân tích nguồn và mô hình hóa thủy động lực.

Một điểm đáng chú ý là hồ Thủ Lệ có nồng độ trung bình của các hợp chất phenol thấp thứ hai trong số năm hồ nghiên cứu. Kết quả này có thể liên quan đến đặc điểm quản lý và thu gom nước thải trong khu vực hồ, trong đó việc tách biệt một phần hệ thống thu gom nước thải có thể góp phần hạn chế lượng chất ô nhiễm xâm nhập trực tiếp vào hồ. Tuy nhiên, nhận định này cần được kiểm chứng thông qua các thông tin chi tiết về hệ thống thoát nước và nguồn tiếp nhận nước thải của khu vực.

Sự khác biệt rõ rệt về nồng độ các hợp chất phenol giữa các hồ và giữa các vị trí lấy mẫu trong cùng một hồ cho thấy sự phân bố của các hợp chất này chịu ảnh hưởng đáng kể bởi đặc điểm nguồn phát thải và điều kiện thủy văn của từng thủy vực. Các vị trí có nồng độ cao thường tập trung gần khu vực tiếp nhận nước thải hoặc dòng chảy mặt từ lưu vực, trong khi nồng độ có xu hướng giảm tại các vị trí xa nguồn tiếp nhận. Kết quả này gợi ý rằng nguồn thải cục bộ đóng vai trò quan trọng trong sự tích lũy các hợp chất phenol trong trầm tích. Đồng thời, các hồ nội đô đang đóng vai trò là nơi tiếp nhận và lưu giữ các chất ô nhiễm từ hoạt động sinh hoạt và đô thị, đặc biệt tại những khu vực tiếp nhận nước thải chưa được xử lý hoặc xử lý chưa triệt để.

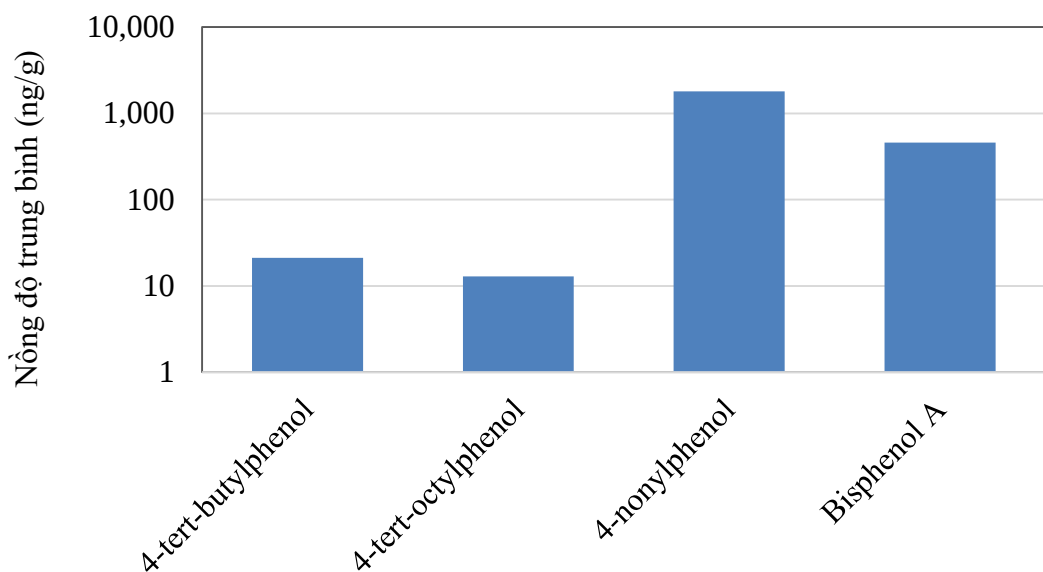


Hình 3.1. Nồng độ trung vị của các hợp chất nhóm phenol trong nghiên cứu

Biểu đồ Hình 3.1 cho thấy sự khác biệt rõ rệt về nồng độ giữa các hợp chất phenol, trong đó 4-nonylphenol (4-NP) có nồng độ trung bình cao nhất (trên 10^3 ng/g), vượt trội so với BPA, 4-tert-octylphenol và 4-tert-butylphenol. Kết quả này cho thấy 4-NP là hợp chất tích lũy chủ yếu trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội,

nhiều khả năng phản ánh ảnh hưởng của các hoạt động nhân sinh, đặc biệt từ việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt không ion trong sinh hoạt và công nghiệp.

Bên cạnh đó, sự chiếm ưu thế của 4-NP, đặc biệt tại hồ Văn Quán và hồ Yên Sở, là một kết quả đáng chú ý. 4-NP là sản phẩm phân hủy bền của các nonylphenol ethoxylates (NPEOs) - nhóm chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng rộng rãi trong chất tẩy rửa công nghiệp, sản phẩm chăm sóc cá nhân, dệt nhuộm và một số phụ gia trong sản xuất nhựa. Sau khi được thải ra môi trường, NPEOs bị phân hủy sinh học tạo thành 4-NP, là hợp chất có độc tính cao hơn và bền vững hơn trong môi trường. Do có tính kỵ nước, 4-NP nhanh chóng hấp phụ lên các hạt vật chất lơ lửng trong nước, thường chỉ trong thời gian ngắn sau khi phát thải, sau đó cùng các hạt này lắng đọng xuống đáy hồ và tích lũy trong lớp trầm tích qua thời gian. Vì vậy, nồng độ trung bình trên 1.000 ng/g ghi nhận trong nghiên cứu không chỉ phản ánh sự tích lũy cục bộ tại một số vị trí lấy mẫu mà còn cho thấy sự tồn lưu đáng kể của hợp chất này trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội. Kết quả này nhiều khả năng liên quan đến việc tiếp nhận thường xuyên nước thải sinh hoạt và nước thải dịch vụ đô thị, đặc biệt từ các hoạt động sử dụng chất tẩy rửa và các sản phẩm chứa NPEOs.



Hình 3.2. Nồng độ trung bình của các hợp chất nhóm phenol tại 5 hồ Hà Nội

Ngoài nguồn phát thải, sự phân bố của 4-NP, cũng như 4-tert-OP và BPA, còn chịu ảnh hưởng của các điều kiện thủy văn như vận tốc dòng chảy, khả năng lắng đọng của các hạt lơ lửng và quá trình tái huy động trầm tích. Khi điều kiện thủy động

lực thay đổi (ví dụ mưa lớn, nạo vét hoặc khuấy trộn đáy hồ), các hợp chất phenolic đã tích lũy trong trầm tích có thể được giải phóng trở lại cột nước, làm gia tăng nguy cơ phơi nhiễm đối với sinh vật thủy sinh và góp phần duy trì ô nhiễm trong hệ sinh thái hồ.

Nồng độ trung bình của bisphenol A (BPA) trong các mẫu trầm tích đạt khoảng 500 ng/g, cao hơn so với nhiều nghiên cứu đã công bố tại một số quốc gia trong khu vực ASEAN và Đông Á. Kết quả này cho thấy BPA đã tích lũy ở mức tương đối cao trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội, phản ánh ảnh hưởng của các nguồn thải đô thị và sinh hoạt. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Jin và cộng sự, trong đó các hợp chất phenol được phát hiện đồng thời trong cả nước và trầm tích với thứ tự nồng độ 4-NP > BPA > 4-tert-OP tại cửa xả Humen. Nghiên cứu cũng cho thấy nồng độ các chất gây rối loạn nội tiết trong trầm tích có mối tương quan thuận với nồng độ trong nước, cho thấy khi nồng độ các hợp chất này trong cột nước gia tăng, quá trình hấp phụ lên các hạt lơ lửng và lắng đọng xuống trầm tích cũng diễn ra mạnh hơn. Điều này góp phần giải thích sự tích lũy BPA trong trầm tích các hồ nghiên cứu và khẳng định vai trò của trầm tích như một bể chứa lâu dài đối với các hợp chất gây rối loạn nội tiết.

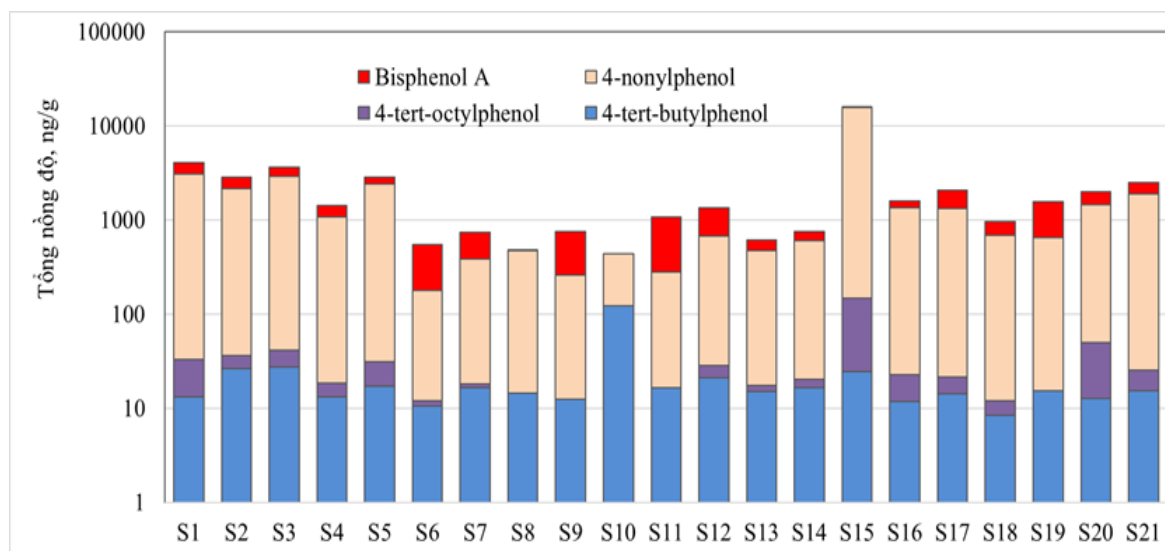
Bảng 3.2. Bảng so sánh giá trị của 4-NP, 4-t-OP và BPA trong nước và trầm tích sông Châu Giang, Trung Quốc

Ký hiệu điểm lấy mẫu	Nước mặt (ng/L)			Trầm tích (ng/g dw)		
	4-NP	4-t-OP	BPA	4-NP	4-t-OP	BPA
HM [48]	3.353	3,99	12,7	20,8	<0,17	13,2
JM [48]	899	1,56	62,8	19,5	<0,17	7,01
MDM [48]	701	1,20	12,4	7,85	<0,17	7,36
YM [48]	233	2,07	29,5	7,55	<0,17	2,31
Trung bình[48]	1.296	2,21	29,4	13,9	-	7,46

Nồng độ trung bình của 4-NP trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội đạt khoảng 1.800 ng/g, cao gấp khoảng 90 lần so với giá trị cao nhất tại điểm lấy mẫu HM (20,8 ng/g) và gần 240 lần so với điểm YM (7,55 ng/g). Tương tự, nồng độ trung bình của BPA tại Hà Nội (khoảng 450 ng/g) cao gấp khoảng 34 lần so với HM (13,2 ng/g) và gần 200 lần so với YM (2,31 ng/g). Sự khác biệt đáng kể này cho thấy mức độ tích lũy của 4-NP và BPA trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội cao hơn nhiều so với các khu vực đối chứng được so sánh, phản ánh ảnh hưởng rõ rệt của các hoạt động đô thị đến chất lượng môi trường trầm tích. Nồng độ 4-NP cao nhiều khả năng liên quan đến việc sử dụng rộng rãi các chất hoạt động bề mặt không ion chứa NPEOs trong sinh hoạt, dịch vụ và một số hoạt động công nghiệp. Việc các hợp chất này theo nước thải xâm nhập vào hệ thống hồ trong thời gian dài đã tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ lên các hạt lơ lửng và tích lũy trong trầm tích, góp phần làm gia tăng nồng độ 4-NP và BPA tại các hồ nội đô Hà Nội.

BPA chủ yếu có nguồn gốc từ quá trình sử dụng và phân hủy các sản phẩm chứa nhựa polycarbonate và nhựa epoxy. Nồng độ trung bình BPA trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội đạt khoảng 450 ng/g, cao hơn đáng kể so với trầm tích sông Châu Giang, Trung Quốc (Bảng 3.2, dưới 14 ng/g). Kết quả này cho thấy BPA đã tích lũy ở mức tương đối cao trong trầm tích và có thể làm gia tăng nguy cơ phơi nhiễm đối với các sinh vật đáy thông qua tiếp xúc trực tiếp hoặc chuỗi thức ăn. Sự khác biệt về nồng độ giữa Hà Nội và các khu vực đối chứng nhiều khả năng phản ánh sự khác nhau về mức độ đô thị hóa, cường độ sử dụng vật liệu nhựa và nguồn phát thải vào môi trường.

Đối với 4-tert-octylphenol, hầu hết các nghiên cứu trong Bảng 3.2 ghi nhận nồng độ dưới giới hạn phát hiện ($<0,17$ ng/g). Trong khi đó, trầm tích các hồ Hà Nội ghi nhận nồng độ trung bình khoảng 15 ng/g. Mặc dù thấp hơn nhiều so với 4-NP và BPA, sự hiện diện ổn định của 4-tert-OP cho thấy hợp chất này cũng đang được phát thải và tích lũy trong môi trường trầm tích. Kết quả này gợi ý rằng nguồn phát thải các hợp chất phenolic tại Hà Nội tương đối đa dạng, không chỉ giới hạn ở BPA và 4-NP mà còn bao gồm các alkylphenol khác có nguồn gốc từ hoạt động sinh hoạt, thương mại và công nghiệp.



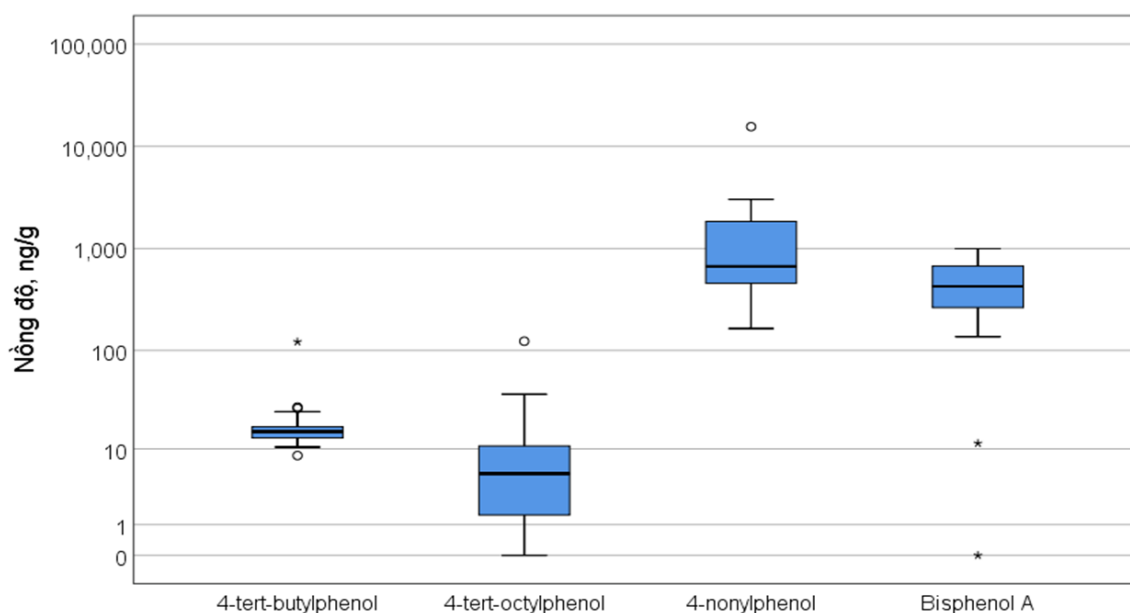
Hình 3.3. Tổng nồng độ của 4 chất (ng/g) tại từng vị trí lấy mẫu

Biểu đồ Hình 3.3 cho thấy sự khác biệt rõ rệt về tổng nồng độ các hợp chất phenol giữa các hồ và giữa các vị trí lấy mẫu trong cùng một hồ. Trong 21 mẫu trầm tích thu thập tại năm hồ nội đô Hà Nội, 4-nonylphenol là hợp chất chiếm ưu thế với nồng độ dao động từ 164 đến 15.559 ng/g, giá trị trung vị 669 ng/g và giá trị trung bình 1.792 ng/g, đóng góp khoảng 70–90% tổng hàm lượng các hợp chất phenol trong hầu hết các mẫu trầm tích. Sự chiếm ưu thế của 4-NP cũng đã được ghi nhận trong nhiều nghiên cứu trước đây. Nghiên cứu của Panpan Diao và cộng sự tại sông Châu Giang ghi nhận nồng độ 4-NP trong nước dao động từ 233 đến 3.353 ng/L và 4-NP chiếm khoảng 80% tổng hàm lượng alkylphenol [49]. Tương tự, tại Vịnh Xiamen (Trung Quốc), nồng độ 4-NP trong trầm tích dao động từ 16,6 đến 204 ng/g và cao hơn khoảng 10 lần so với BPA. Tại sông Ogun và Ibeche (Nigeria), 4-NP cũng được phát hiện với nồng độ từ 1,1 đến 79,4 ng/g, trong khi BPA chỉ dao động khoảng 0,4 ng/g [50]. So với các nghiên cứu này, nồng độ 4-NP trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội cao hơn đáng kể, cho thấy sự tích lũy mạnh của hợp chất này trong môi trường trầm tích.

Vị trí S15 có nồng độ tăng đột biến. Hiện tượng này có thể liên quan đến ảnh hưởng của các nguồn thải cục bộ hoặc khu vực tiếp nhận nước thải, làm gia tăng quá trình tích lũy các hợp chất phenol trong trầm tích. Nhận định này phù hợp với nghiên cứu của Reeves và cộng sự, trong đó nồng độ các chất ô nhiễm có xu hướng giảm khi khoảng cách tới nguồn phát thải tăng lên do quá trình pha loãng và khuếch tán trong môi trường nước. Bên cạnh đó, nồng độ 4-tert-butylphenol cao bất thường so với các

hợp chất phenol khác tại S10. Kết quả này gợi ý khả năng tồn tại một nguồn phát thải đặc thù trong khu vực, có thể liên quan đến các hoạt động sử dụng nhựa phenolic, nhựa epoxy, chất kết dính hoặc các vật liệu polymer. Tuy nhiên, để xác định chính xác nguồn phát sinh cần có thêm các nghiên cứu về đặc điểm nguồn thải và hoạt động sản xuất trong khu vực.

Biểu đồ Hình 3.4 cung cấp bức tranh tổng quan về đặc điểm phân bố của bốn hợp chất phenol trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội. Với đặc tính kỵ nước, các hợp chất này có xu hướng hấp phụ lên các hạt vật chất hữu cơ và lắng đọng trong trầm tích, khiến trầm tích trở thành nơi tích lũy lâu dài của các chất ô nhiễm. Đặc biệt, 4-nonylphenol có hệ số phân bố octanol/nước cao nên dễ hấp phụ lên các hạt lơ lửng và tích lũy trong lớp bùn đáy. Trong khi đó, bisphenol A chủ yếu phát sinh từ quá trình sử dụng và phân hủy các sản phẩm chứa nhựa polycarbonate, nhựa epoxy và các vật liệu polymer, sau đó được vận chuyển vào môi trường nước và tích lũy trong trầm tích. Biểu đồ hộp cho thấy nồng độ BPA trong khoảng 400–500 ng/g với khoảng tứ phân vị tương đối hẹp, phản ánh sự phân bố khá đồng đều giữa các hồ nghiên cứu.



Hình 3.4. Biểu đồ hộp minh họa phân bố nồng độ của 4 chất (ng/g-dwt)

Tuy nhiên, vẫn xuất hiện một số giá trị ngoại lệ ở mức thấp, cho thấy sự khác biệt về mức độ tích lũy BPA giữa các vị trí lấy mẫu, có thể liên quan đến sự khác nhau về nguồn phát thải hoặc điều kiện thủy văn của từng hồ. Đối với 4-tert-butylphenol, khoảng tứ phân vị hẹp và nồng độ chủ yếu dao động trong khoảng 15–

20 ng/g cho thấy hợp chất này có mức nền tương đối ổn định trong hệ thống hồ nghiên cứu. Ngược lại, 4-NP có khoảng biến thiên rất lớn và xuất hiện nhiều giá trị ngoại lệ ở nồng độ cao, phản ánh sự khác biệt đáng kể về mức độ tích lũy giữa các vị trí lấy mẫu. Điều này cho thấy sự phân bố của 4-NP chịu ảnh hưởng mạnh của các nguồn phát thải cục bộ cũng như điều kiện vận chuyển và lắng đọng vật chất trong từng hồ.

Bảng 3.3. So sánh giá trị của 4-NP, BPA, 4-t-OP tại nghiên cứu này và các nghiên cứu khác trên thế giới

Khu vực	4-Nonylphenol (4-NP)	Bisphenol A (BPA)	4-tert-Octylphenol (4-t-OP)
Hồ Hà Nội (Tại nghiên cứu này)	~1.800	~450	~15
Cửa sông Humen [50]	20,80	13,16	<0,17
Cửa sông Jiaomen [50]	19,5	2,31	<0,17
Sông Pearl (Trung Quốc)[50]	150 - 5.000	10 - 200	<50
Sông Elbe (Đức)[51]	60 - 300	5 - 40	< 5

Nồng độ 4-NP và BPA trong trầm tích các hồ nội đô Hà Nội cao hơn khoảng 20 - 100 lần so với nhiều khu vực được báo cáo trong các nghiên cứu tại châu Âu và một số điểm có mức ô nhiễm thấp trong Bảng 3.2 và Bảng 3.3. Ngược lại, các giá trị này tương đương hoặc tiệm cận với nồng độ ghi nhận tại một số khu vực công nghiệp hóa ở Trung Quốc, cho thấy đặc điểm ô nhiễm tương đồng giữa các đô thị có cường độ phát triển cao và chịu áp lực lớn từ nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Một điểm đáng chú ý là mặc dù nồng độ 4-NP trong nước tại một số khu vực đối chứng (HM) đạt khoảng 3.353 ng/L, nồng độ tích lũy trong trầm tích chỉ khoảng 20,8 ng/g. Trong khi đó, tại Hà Nội, nồng độ 4-NP trong trầm tích đạt giá trị cao hơn rất nhiều. Sự khác biệt này có thể liên quan đến thời gian tích lũy ô nhiễm kéo dài cũng như đặc tính giàu chất hữu cơ của trầm tích hồ, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ và lưu giữ các hợp chất phenolic có tính kỵ nước. Bên cạnh đó, trong khi nhiều nghiên cứu quốc tế ghi nhận 4-tert-OP ở mức dưới giới hạn phát hiện (<0,17 ng/g), hợp chất

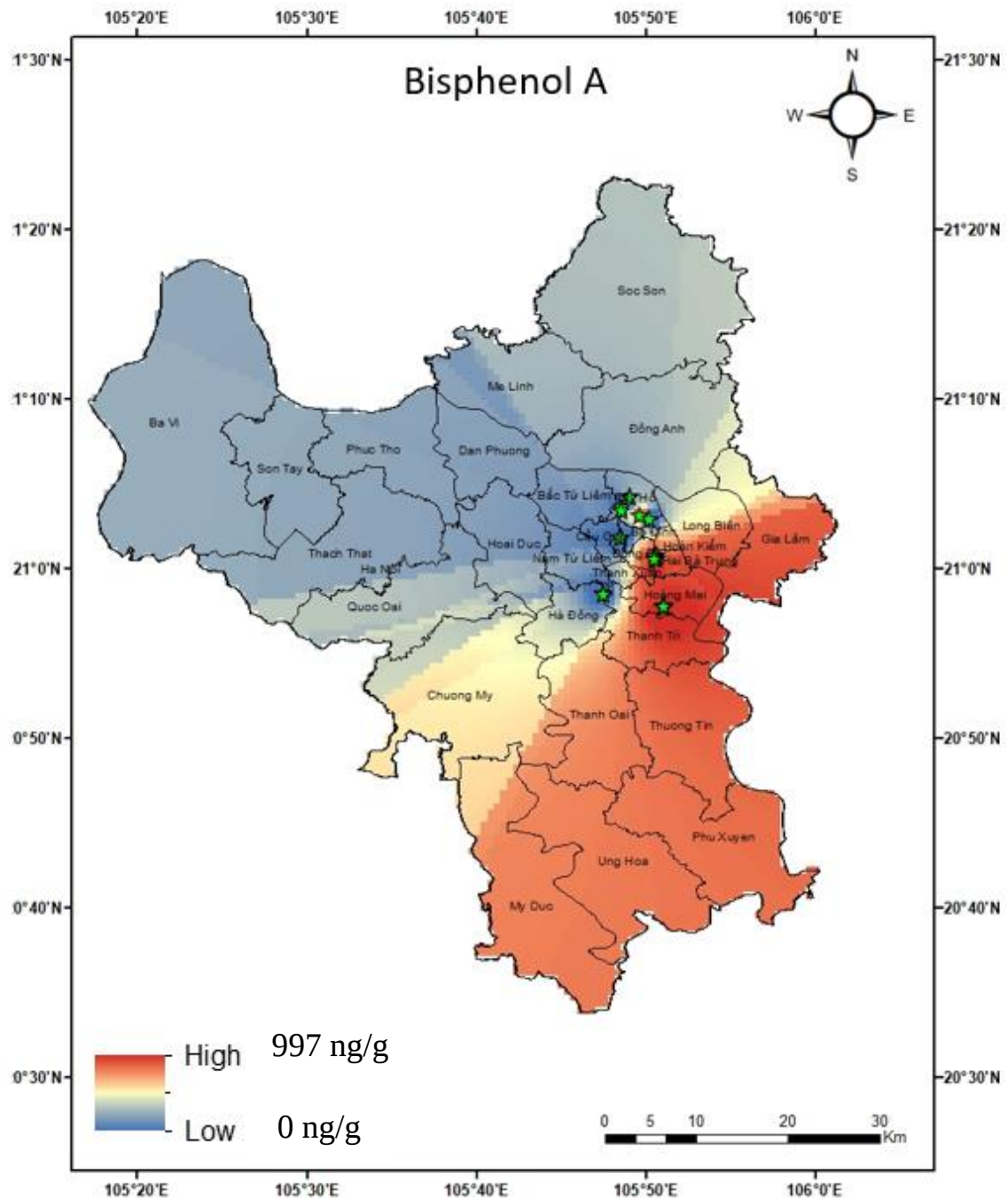
này vẫn được phát hiện với nồng độ nền khoảng 15 ng/g trong trầm tích các hồ Hà Nội, cho thấy sự tích lũy của nhiều hợp chất phenolic dưới tác động lâu dài của các nguồn thải đô thị.

Các hợp chất gây rối loạn nội tiết như 4-NP, 4-tert-OP và BPA không chỉ được phát hiện trong trầm tích mà còn xuất hiện phổ biến trong môi trường nước tại nhiều thủy vực trên thế giới. Tại vịnh Morro (Hoa Kỳ), nồng độ các hợp chất alkylphenol trong nước dao động từ 100–900 ng/L. Tương tự, Zhang và cộng sự (2011) ghi nhận tại đầm Vân Dương (Trung Quốc) nồng độ 4-NP, 4-tert-OP và BPA lần lượt đạt 587–660 ng/L, 13,6–14,1 ng/L và 14,2–31,4 ng/L. Tại vịnh Thermaikos (Bắc Aegean, Hy Lạp), nồng độ 4-NP dao động từ 22–201 ng/L, 4-tert-OP từ 1,7–18,2 ng/L và BPA từ 10,6–52,3 ng/L. Các kết quả này cho thấy 4-NP và BPA là hai hợp chất thường được phát hiện với nồng độ cao hơn so với 4-tert-OP trong nhiều môi trường thủy vực, phản ánh tính phổ biến và khả năng tồn lưu của chúng trong môi trường.

Nhìn chung, các biểu đồ cho thấy sự phân hóa rõ rệt về nồng độ của các hợp chất phenol, có thể chia thành hai nhóm chính. Nhóm thứ nhất gồm 4-NP và BPA, trong đó 4-NP là hợp chất chiếm ưu thế với tỷ lệ trên 60% tổng hàm lượng phenol và nồng độ trung bình vượt 1.000 ng/g, trong khi BPA có nồng độ trung bình khoảng 459,9 ng/g và là hợp chất có hàm lượng cao thứ hai. Nhóm còn lại gồm 4-tert-BP và 4-tert-OP, có nồng độ thấp hơn đáng kể, chủ yếu dao động trong khoảng 10–20 ng/g và chỉ đóng góp một tỷ lệ nhỏ vào tổng hàm lượng các hợp chất phenol. Biểu đồ hộp cũng cho thấy sự khác biệt về đặc điểm phân bố giữa các hợp chất. Cụ thể, 4-NP và 4-tert-OP có khoảng biến thiên rộng và xuất hiện nhiều giá trị ngoại lệ ở nồng độ cao, phản ánh sự phân bố không đồng đều và chịu ảnh hưởng của các nguồn phát thải cục bộ. Ngược lại, BPA và 4-tert-BP có khoảng tứ phân vị hẹp hơn và phân bố tập trung quanh giá trị trung vị, cho thấy mức độ biến động thấp hơn giữa các vị trí lấy mẫu. Những kết quả này cho thấy trầm tích tại các hồ nội đô Hà Nội đã tích lũy đáng kể các hợp chất phenol dưới tác động của nhiều nguồn phát thải khác nhau. Sự chiếm ưu thế của 4-NP và BPA gợi ý ảnh hưởng rõ rệt của các hoạt động đô thị và nước thải sinh hoạt, trong khi sự hiện diện của 4-tert-OP và 4-tert-BP phản ánh sự đóng góp của các nguồn phát thải đặc thù khác. Điều này tạo nên đặc trưng ô nhiễm phenolic của hệ thống hồ nội đô Hà Nội.

3.2. Kết quả phân tích hiện trạng của bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, 4-*tert*-Butylphenol và 4-nonylphenol trong trầm tích hồ

Bisphenol A (BPA) là nguyên liệu quan trọng trong sản xuất nhựa polycarbonate và nhựa epoxy, nên hiện diện trong nhiều sản phẩm tiêu dùng như chai, lọ, hộp đựng thực phẩm, đồ chơi trẻ em, hóa đơn giấy nhiệt và một số sản phẩm chăm sóc cá nhân. BPA là một chất gây rối loạn nội tiết (EDC), có khả năng ảnh hưởng đến hệ nội tiết và chức năng sinh sản của người và động vật [58]. Sau khi các sản phẩm chứa BPA bị thải bỏ, dưới tác động của nhiệt độ, ánh sáng và quá trình phong hóa, BPA được giải phóng vào môi trường, theo nước thải sinh hoạt và nước mưa xâm nhập vào sông hồ, hấp phụ lên các hạt lơ lửng và lắng đọng trong trầm tích. Trong nghiên cứu này, BPA được phát hiện trong tất cả 21 mẫu trầm tích với nồng độ trung bình 460 ng/g. Hồ Yên Sở ghi nhận nồng độ trung bình cao nhất (633 ng/g), tiếp theo là hồ Bảy Mẫu (605 ng/g), hồ Tây (337 ng/g), hồ Thủ Lệ (317 ng/g) và hồ Văn Quán (227 ng/g). Nồng độ BPA cao nhất đạt 997 ng/g tại hồ Yên Sở, cao hơn khoảng 1,8 lần so với giá trị lớn nhất ghi nhận tại sông Châu Giang, Trung Quốc (541 ng/g) [49] và cao hơn nhiều so với Vịnh Tokyo, Nhật Bản (6–40 ng/g) [51], nhưng thấp hơn so với hồ Poyang, Trung Quốc (9.840 ± 3.149 ng/g) [50].



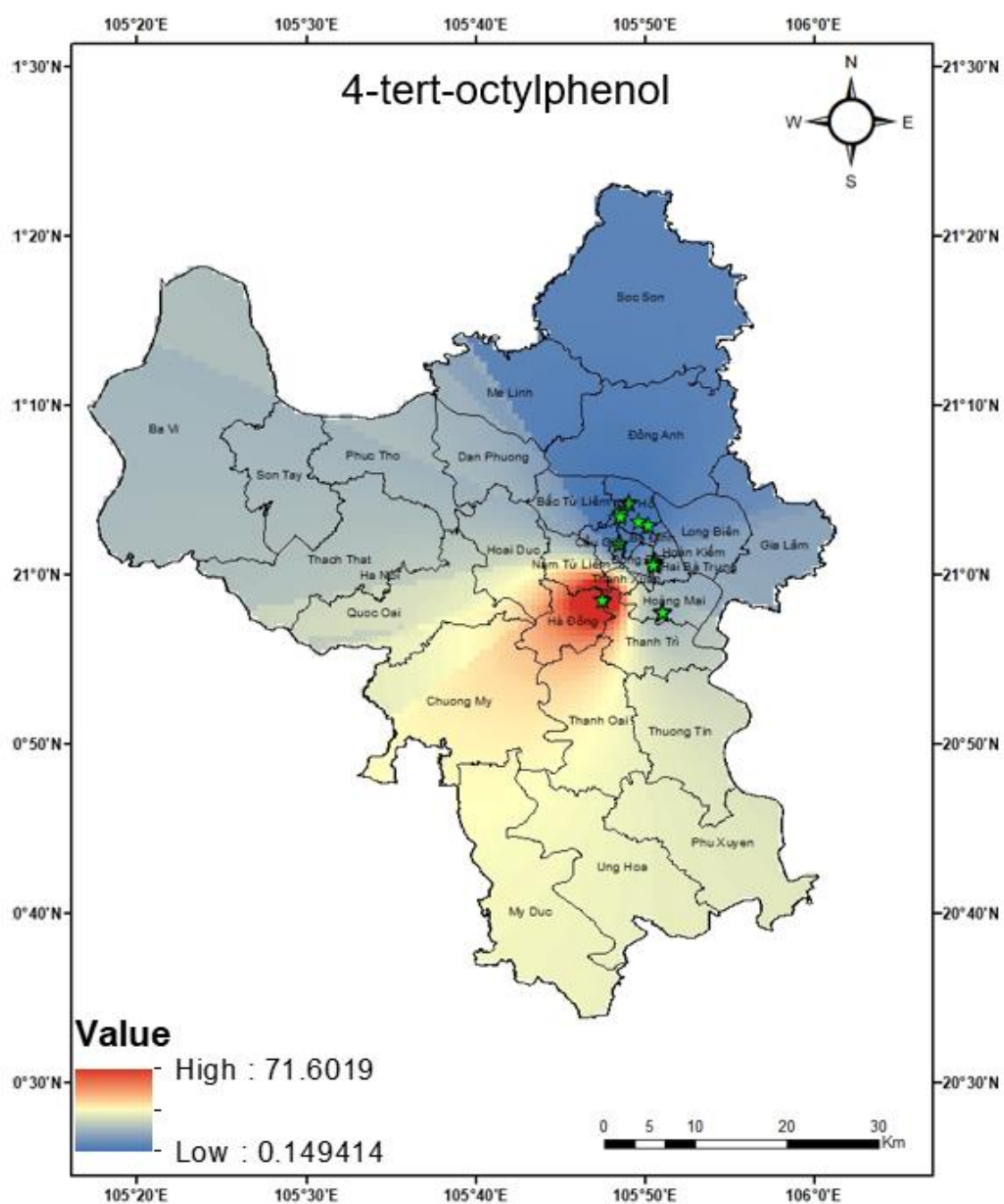
Hình 3.5. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của Bisphenol A

Dựa trên bản đồ phân bố không gian, 21 mẫu trầm tích tại 5 hồ nghiên cứu có thể được chia thành ba nhóm theo mức độ tích lũy BPA. Nhóm có nồng độ cao gồm các mẫu thuộc hồ Yên Sở, thể hiện bằng vùng màu đỏ đậm trên bản đồ. Hồ Yên Sở là hồ điều hòa lớn nhất Hà Nội, đồng thời là nơi tiếp nhận dòng chảy từ lưu vực sông Sét và sông Lừ, vì vậy nồng độ BPA tại đây đạt giá trị cao nhất, với nồng độ cực đại 997 ng/g. Kết quả này cho thấy hồ Yên Sở có khả năng tích lũy BPA cao hơn các hồ

còn lại, nhiều khả năng do tiếp nhận lượng nước thải và vật chất lơ lửng từ lưu vực rộng. Nhóm có nồng độ trung bình bao gồm các mẫu thuộc hồ Bảy Mẫu và hồ Thủ Lệ, tương ứng với vùng màu vàng đến vàng cam trên bản đồ. Mặc dù các hồ này nằm trong khu vực công viên, chúng vẫn chịu ảnh hưởng của các hoạt động đô thị và nước thải từ khu dân cư xung quanh, dẫn đến sự tích lũy BPA ở mức trung bình. Nhóm có nồng độ thấp gồm hồ Tây và hồ Văn Quán, tương ứng với vùng màu xanh đến xanh nhạt. Hồ Tây có diện tích mặt nước lớn và khả năng trao đổi nước tương đối tốt, góp phần làm giảm sự tích lũy BPA trong trầm tích. Đối với hồ Văn Quán, mặc dù chịu tác động của quá trình đô thị hóa, nồng độ BPA ghi nhận thấp hơn các hồ còn lại, cho thấy sự phân bố của hợp chất này không chỉ phụ thuộc vào cường độ nguồn thải mà còn chịu ảnh hưởng của các điều kiện thủy văn, đặc điểm trầm tích và quá trình vận chuyển chất ô nhiễm.

Sự phân bố nồng độ qua biểu đồ này cho thấy bối cảnh rõ nét của quy luật tích tụ nơi hạ nguồn. Hệ thống thoát nước và dòng chảy nước thải chứa các mảnh vi nhựa và hợp chất phenol từ khu vực quanh hồ Tây, Thủ Lệ và Bảy mẫu theo hệ thống sông trong nội thành như sông Tô Lịch, Kim Ngưu chảy dần về phía Nam. Điểm dừng của dòng chảy là hồ Yên Sở, nồng độ của chất này có thể không chỉ đại diện cho ô nhiễm tại chỗ mà là kết quả cộng dồn của toàn bộ rác thải nhựa từ các khu vực hồ phía bắc đổ về. Với vai trò là hồ điều hòa cuối nguồn của lưu vực, hồ Yên Sở ghi nhận nồng độ BPA cao nhất, cho thấy hợp chất này có thể không chỉ phản ánh nguồn phát thải tại chỗ mà còn chịu ảnh hưởng của quá trình vận chuyển và tích lũy chất ô nhiễm từ toàn bộ lưu vực. Tuy nhiên, để khẳng định vai trò của từng nguồn phát thải cũng như cơ chế vận chuyển, cần có thêm các nghiên cứu về đặc điểm thủy văn, dòng chảy và truy tìm nguồn ô nhiễm.

Xu hướng BPA có nồng độ thấp hơn 4-NP trong nghiên cứu này cũng tương đồng với kết quả của He và Wu (2014–2016) tại trầm tích rừng ngập mặn Futian và Qi'ao, trong đó BPA dao động từ 44–96,7 ng/g và luôn thấp hơn 4-NP. Nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng sự phân bố của BPA và 4-NP không chỉ phụ thuộc vào nguồn phát thải mà còn chịu ảnh hưởng của các yếu tố môi trường như độ mặn, hàm lượng phosphat và các điều kiện thủy hóa khác, góp phần chi phối quá trình vận chuyển và tích lũy của các hợp chất này trong trầm tích.



Hình 3.6. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của 4-*tert*-octylphenol

Mô hình phân bố không gian của 4-tert-octylphenol (4-t-OP) thể hiện sự tương đồng lớn với 4-nonylphenol, tuy nhiên hàm lượng phát hiện được ở thang nồng độ thấp hơn. Về nguồn gốc, 4-t-OP là sản phẩm trung gian từ quá trình phân hủy sinh học các octylphenol ethoxylates (OPEOs) — nhóm chất hoạt động bề mặt không ion (non-ionic surfactants) được sử dụng phổ biến trong chất tẩy rửa dân dụng, công nghiệp và hóa chất bảo vệ thực vật. Do hiệu suất loại bỏ tại các nhà máy xử lý nước thải (WWTPs) không triệt để, 4-t-OP theo dòng xả thải xâm nhập vào mạng lưới sông ngòi và tích tụ tại các thủy vực nội đô.

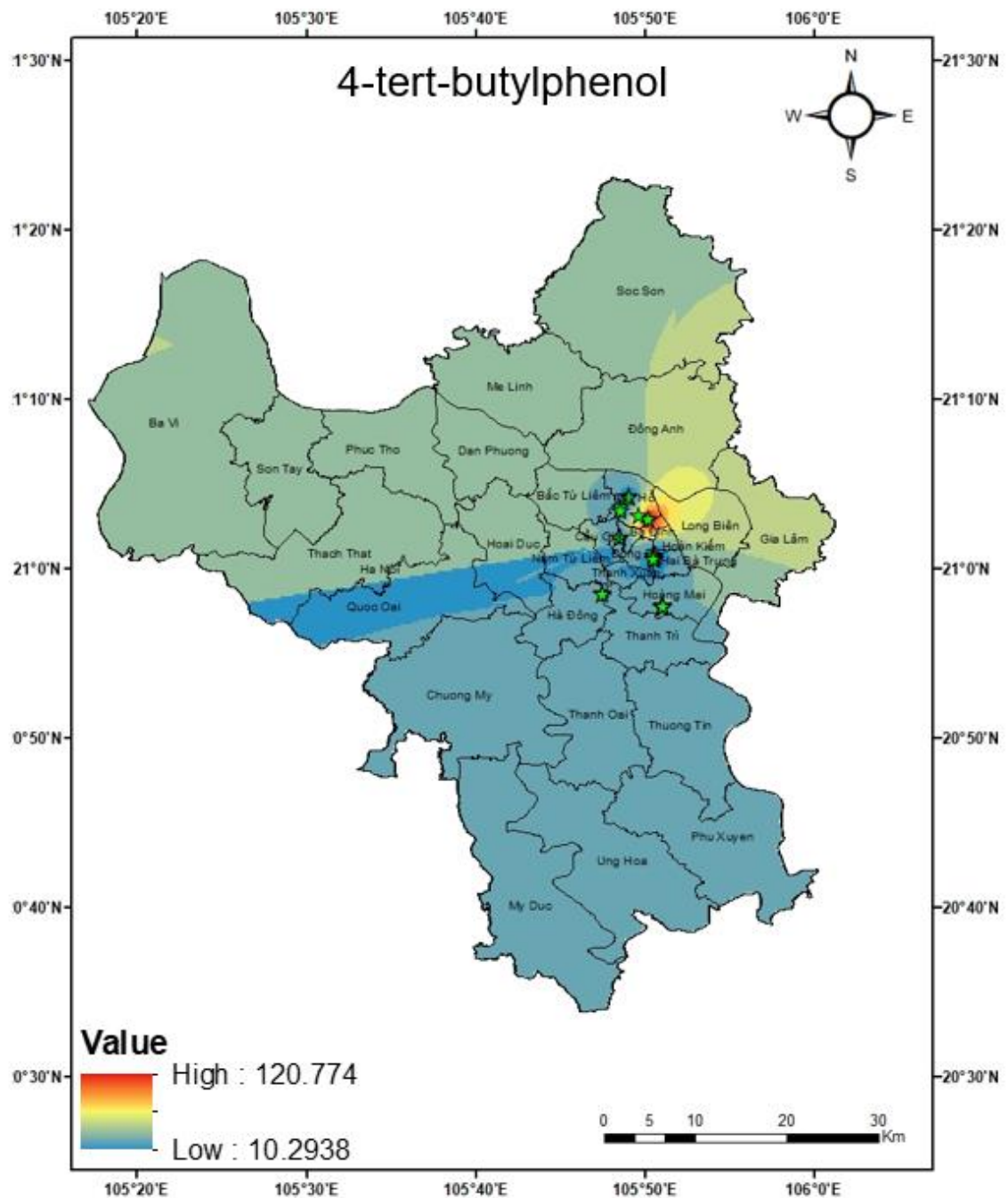
Hình 3.5 minh họa xu hướng lan truyền của 4-t-OP, với tần suất xuất hiện đạt 80,95% trong tổng số 21 mẫu trầm tích được phân tích; đáng chú ý, nồng độ trung vị (median) của Bisphenol A (BPA) ghi nhận cao gấp 80 lần so với 4-t-OP. Trong nghiên cứu này, hàm lượng 4-t-OP tại hồ Văn Quán dao động trong khoảng 0 – 123 ng/g, trong khi sinh cảnh hồ Tây ghi nhận mức tích tụ thấp hơn đáng kể, chỉ từ 0 – 1,77 ng/g. Mức độ ô nhiễm chất này tại khu vực nghiên cứu nhìn chung thấp hơn so với các công bố quốc tế và trong nước; cụ thể, nồng độ tích tụ tại sông Châu Giang (Trung Quốc) cao gấp 3,7 lần (đạt 463 ng/g) [49], trong khi số liệu của Dương Thị Hạnh (2010) tại lưu vực sông Hương dao động từ 0,3 – 3,7 ng/g [42].

Về đặc tính lý-hóa, 4-t-OP là hợp chất kỵ nước với hệ số phân tách octanol-nước $\log K_{ow}$ tương đối cao (khoảng 4,12 – 4,48). Do đó, hợp chất này có độ tan thấp trong pha nước và có ái lực hấp phụ mạnh lên các hạt chất rắn lơ lửng (SS), sau đó lắng đọng xuống tầng trầm tích đáy. Trong điều kiện kỵ khí (anaerobic) tại lớp trầm tích sâu, tốc độ phân hủy sinh học của 4-t-OP suy giảm mạnh so với pha nước mặt giàu oxy (aerobic), dẫn đến hiện tượng tích tụ thứ cấp lâu dài. Kết quả phân tích cũng chỉ ra hàm lượng 4-t-OP có mối tương quan thuận rõ rệt với tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC) trong trầm tích [43], cho thấy các khu vực giàu vật chất hữu cơ có dung lượng hấp phụ alkylphenol cao hơn [44]. Bên cạnh đó, các phân đoạn hạt mịn (như bùn, sét) với diện tích bề mặt riêng lớn thể hiện khả năng lưu giữ chất ô nhiễm vượt trội so với phân đoạn hạt thô (cát, sỏi). Hệ quả là tại khu vực trung tâm hồ — nơi có chế độ thủy lực tĩnh (vận tốc dòng chảy thấp) và quá trình bồi lắng diễn ra ổn định — trở thành tâm tích tụ chính của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POPs) này theo thời gian.

Bản đồ nội suy không gian hiển thị tâm ô nhiễm (vùng chỉ thị màu đỏ) tại khu vực hồ Văn Quán với giá trị hàm lượng ghi nhận cao nhất trong toàn bộ hệ thống thủy vực nghiên cứu, phản ánh tác động rõ rệt từ các hoạt động dân sinh và dịch vụ thương mại. Các hồ Bảy Mẫu và Thủ Lệ nằm trong vùng chuyển tiếp thủy văn (chỉ thị màu vàng đến xanh lục), thể hiện mức nồng độ tích tụ trung bình, đặc trưng cho nguồn thải sinh hoạt chứa các hợp chất dẫn xuất của alkylphenol. Ngược lại, khu vực hồ Tây có mức nồng độ thấp nhất (biểu thị bằng sinh cảnh màu xanh) do vị trí địa lý cách xa các nguồn xả thải trực tiếp, đồng thời sở hữu cơ chế thủy lực và đặc tính thủy văn mang tính đặc thù cao. Ngoài ra, xu hướng bồi lắng tương đồng tại hồ Bảy Mẫu và hồ Thủ Lệ cũng phản ánh sự phụ thuộc chặt chẽ của quá trình tích lũy chất ô nhiễm vào chế độ dòng chảy.

Về nguồn gốc phát thải, 4-tert-butylphenol (4-t-BP) là hợp chất trung gian quan trọng trong dây chuyền tổng hợp nhựa polycarbonate, nhựa phenolic (phụ gia trong sản xuất sơn, chất kết dính) và nhựa epoxy; đồng thời đóng vai trò là chất chống oxy hóa cho vật liệu cao su và chất ổn định nhiệt cho nhựa PVC. Do đặc tính kháng khuẩn và lưu hương, 4-t-BP còn được bổ sung trong công thức của một số loại hóa mỹ phẩm, nước hoa và chế phẩm tẩy rửa dân dụng. Khác với 4-t-OP (vốn có nguồn gốc chủ yếu từ chất tẩy rửa), 4-t-BP thường phát hiện với hàm lượng cao tại các khu vực chịu ảnh hưởng bởi nước thải công nghiệp hóa chất, sản xuất màng sơn hoặc chế tạo linh kiện điện tử. Do sở hữu chuỗi mạch carbon ngắn hơn, khả năng tích lũy sinh học (bioaccumulation potential) của 4-t-BP kém hơn so với 4-t-OP và nonylphenol.

Tại sinh cảnh hồ Tây, các mẫu bùn lắng ghi nhận hàm lượng tích tụ thấp nhất, dao động từ 0 – 1,77 ng/g; hệ quả này chủ yếu do hồ Tây có dung tích thủy vực lớn, thúc đẩy hiệu ứng pha loãng nồng độ chất ô nhiễm trong pha nước và pha rắn. Ngược lại, mẫu trầm tích dạng cát sỏi thu thập tại hồ Văn Quán đạt giá trị đỉnh 122 ng/g do hồ có diện tích bề mặt nhỏ và chịu áp lực tải lượng chất thải lớn. Tuy nhiên, nồng độ trung vị (median) tính chung cho cả 21 mẫu trầm tích đạt 15,3 ng/g, đây được đánh giá là mức ô nhiễm tương đối cao khi so sánh với lưu vực sông Châu Giang (Trung Quốc) — nơi hợp chất 4-t-BP hoàn toàn không được phát hiện (dưới giới hạn phát hiện của phương pháp) [49].

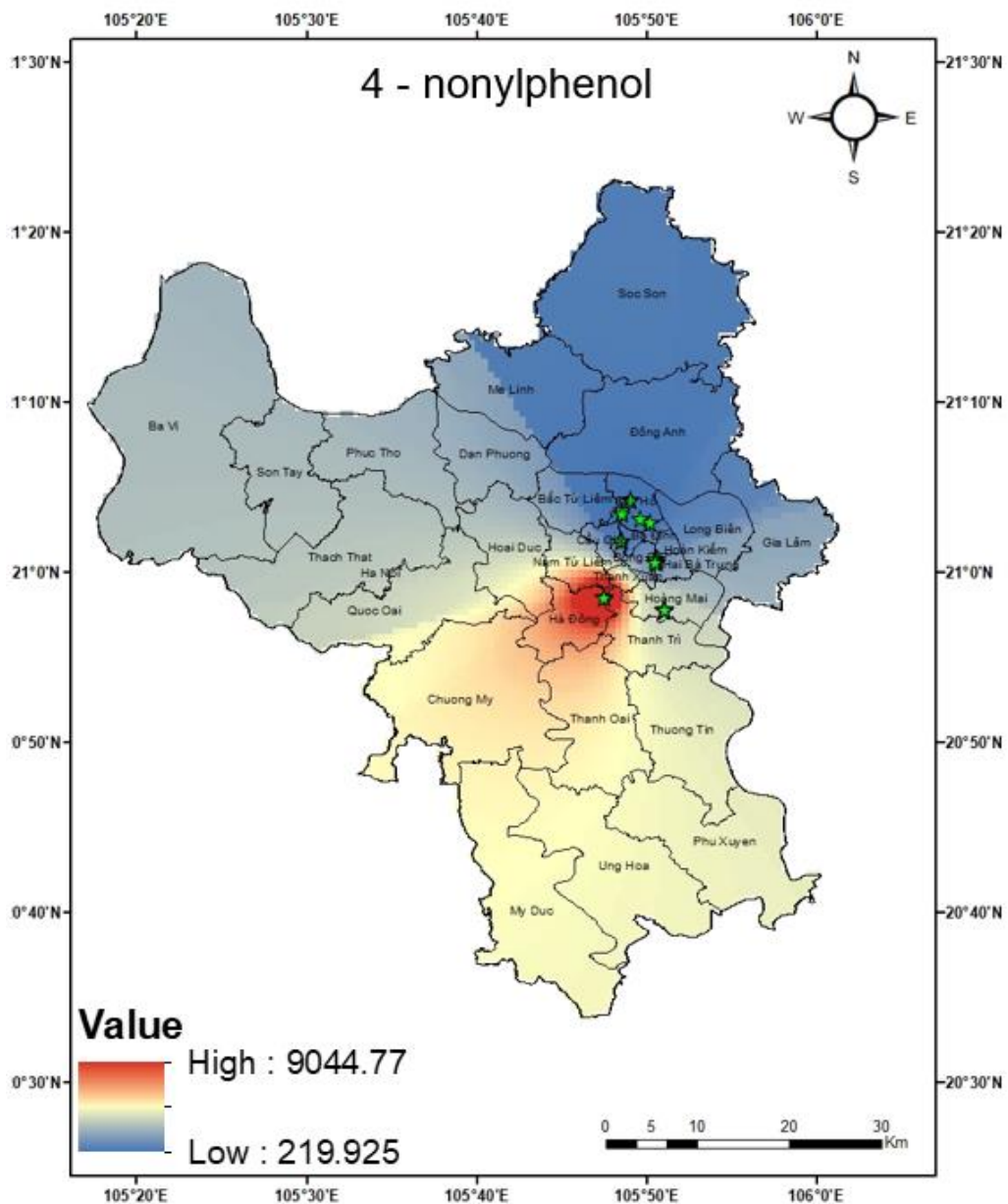


Hình 3.7. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của 4-*tert*-butylphenol

Khác biệt hoàn toàn với xu hướng ô nhiễm của 4-nonylphenol (4-NP) hay Bisphenol A (BPA), nồng độ 4-*tert*-butylphenol (4-t-BP) trong khu vực nghiên cứu chỉ dao động ở mức thấp và thể hiện quy luật phân bố không gian mang tính đặc thù cao trên bản đồ nội suy lan truyền ô nhiễm. Với khoảng nồng độ phát hiện từ 8,5 – 122 ng/g, 4-t-BP không đóng vai trò là tác nhân ô nhiễm diện rộng (diffuse pollution) như các hợp chất phenolic khác trong cùng nhóm. Tâm ô nhiễm (hotspot) biểu thị

bằng vùng màu đỏ đậm tập trung cục bộ tại phía Bắc của lưới trạm quan trắc, minh chứng cho việc phát thải từ các nguồn điểm (point sources) rõ rệt thay vì phân bố đồng đều theo không gian.

Về mặt đặc tính sử dụng, 4-t-BP là chất trung gian phổ biến trong quy trình tổng hợp nhựa polycarbonate, nhựa phenol, và đặc biệt là trong thành phần của các loại keo dán công nghiệp, sơn mài hoặc mực in. Do đó, hiện tượng tích tụ hàm lượng cao tại khu vực giáp ranh Ba Đình - Tây Hồ có thể liên quan chặt chẽ đến hoạt động của các làng nghề truyền thống hoặc các cơ sở sản xuất quy mô tiểu thủ công nghiệp, sửa chữa đồ gỗ mộc và chế tác sơn mài còn đan xen trong nội đô. Ngược lại, việc suy giảm nồng độ tại khu vực hạ nguồn (điển hình là hệ thống hồ Yên Sở) cho thấy 4-t-BP có tốc độ phân hủy sinh học/quang hóa nhanh hơn, hoặc sở hữu hệ số phân tách pha lớn dẫn đến khả năng phát tán theo dòng chảy thủy lực kém hơn so với 4-NP và BPA.



Hình 3.8. Bản đồ xu hướng có thể lan truyền ô nhiễm của 4-nonylphenol

Khi đối chiếu với bản đồ phân bố của Bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) thể hiện mức hàm lượng tuyệt đối vượt trội hơn nhiều lần, khẳng định vai trò là tác nhân ô nhiễm phenolic trọng yếu nhất trong hệ thống thủy vực nội đô Hà Nội. 4-NP là hợp chất phổ biến và được nghiên cứu chuyên sâu nhất trong nhóm alkylphenol. Tại khu vực Hà Nội, do tải lượng phát thải lớn từ thói quen tiêu dùng các hóa chất tẩy rửa dân dụng kết hợp với hoạt động của các làng nghề dệt may, nồng độ tích tụ của 4-NP cao hơn đáng kể so với 4-t-BP và 4-t-OP.

Trong nghiên cứu này, 4-NP được phát hiện với tần suất tuyệt đối (100% trong tổng số 21 mẫu trầm tích). Hợp chất này không được tổng hợp trực tiếp cho các mục đích thương mại mà là sản phẩm chuyển hóa cuối cùng từ quá trình phân hủy sinh học của các nonylphenol ethoxylates (NPEOs). Nồng độ cực đại của 4-NP ghi nhận trong nghiên cứu này đạt 15.559 ng/g, cao gấp khoảng 4 lần so với giá trị đỉnh của BPA (997 ng/g) ở cùng thời điểm. Tuy nhiên, mức ô nhiễm này vẫn thấp hơn so với công bố của He và cộng sự (2001) tại lưu vực sông Châu Giang (Trung Quốc), nơi hàm lượng 4-NP cao hơn 2,2 lần (đạt 34.300 ng/g) [57]. Ngược lại, nồng độ trung bình của 21 mẫu trầm tích trong nghiên cứu này (1.792 ng/g) lại cao gấp 16 lần so với số liệu ghi nhận tại lưu vực sông Hương [57].

Bản đồ nội suy không gian hiển thị một tâm ô nhiễm cực nóng (vùng chỉ thị màu đỏ đậm) tập trung tại khu vực quận Hà Đông. Đây là địa bàn có tốc độ đô thị hóa nhanh nhưng hạ tầng kỹ thuật xử lý nước thải sinh hoạt chưa đáp ứng kịp tốc độ phát triển. Xu hướng lan truyền ô nhiễm mở rộng rõ rệt theo hướng Nam và Tây Nam (hướng các huyện Thanh Oai, Chương Mỹ, Mỹ Đức), vốn là các vùng trực tiếp nhận dòng thải phân lưu từ hệ thống sông ngòi nội đô. Ngược lại, phía Bắc và Đông Bắc (Sóc Sơn, Đông Anh, Mê Linh) duy trì mức hàm lượng thấp (vùng chỉ thị màu xanh lục), phản ánh áp lực dân số và tải lượng nước thải sinh hoạt thấp hơn đáng kể so với khu vực trung tâm và phía Nam.

Hồ Văn Quán nằm chính xác tại tâm điểm đỏ (hotspot) của bản đồ ô nhiễm, ghi nhận nồng độ 4-NP thuộc nhóm cao nhất hệ thống do tiếp nhận trực tiếp nước thải chưa xử lý triệt để từ các khu đô thị mật độ cao xung quanh. Sự tích tụ hàm lượng cực cao tại Hà Đông và các vùng phụ cận minh chứng cho mối tương quan tuyến tính trực tiếp giữa mật độ dân cư, hoạt động dịch vụ thương mại với lượng phát thải 4-NP (sản phẩm phân hủy của nhóm chất hoạt động bề mặt APEOs trong xà phòng và hóa mỹ phẩm).

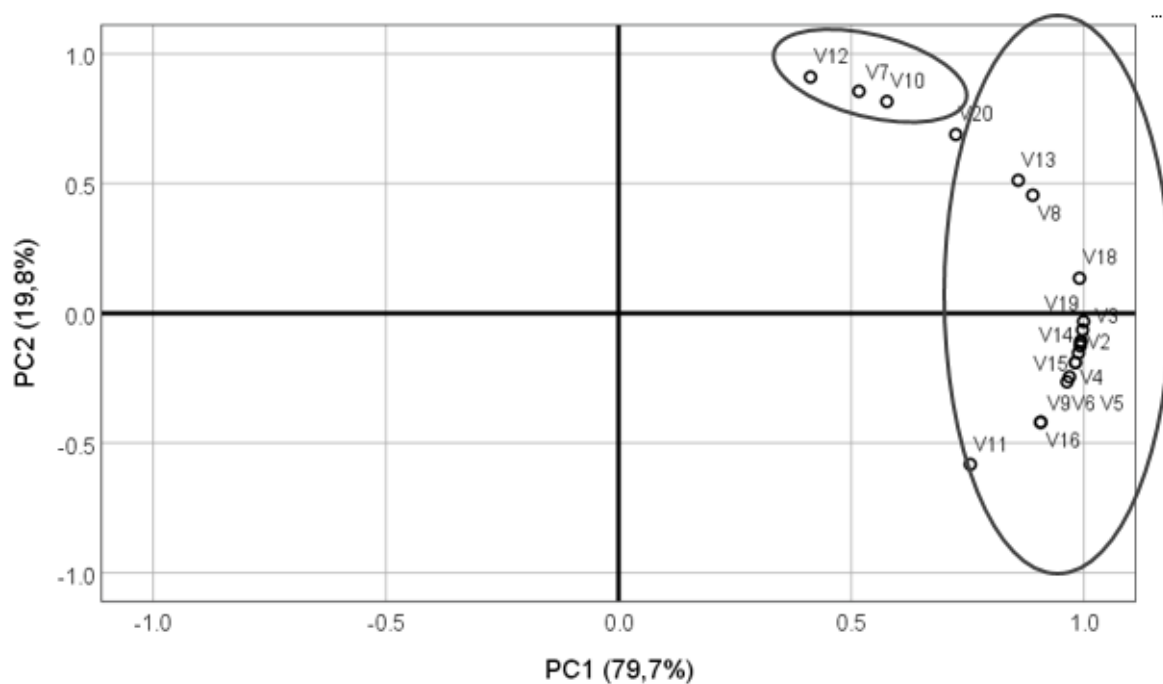
Trong khi đó, hồ Yên Sở phân bố trong vùng chuyển tiếp chỉ thị màu vàng cam đậm. Với vai trò là thủy vực điều hòa và là "túi chứa" nước thải cuối lưu vực của thành phố, trầm tích tại hồ Yên Sở tích lũy một lượng lớn 4-NP sau khi hợp chất này theo dòng chảy thủy lực dịch chuyển từ trung tâm nội đô về phía Nam. Các hồ Bảy Mẫu và Thủ Lệ nằm trong dải phân bố màu cam nhạt chuyển vàng, thể hiện mức ô nhiễm trung bình.

Khác với pha nước (thường được biểu diễn bằng đơn vị ng/L), hàm lượng 4-NP trong pha rắn (trầm tích) cao hơn hàng nghìn lần (đơn vị ng/g) do đặc tính kỵ nước mạnh của hợp chất với hệ số log K_{ow} xấp xỉ 4,48. Quy luật phân bố không gian trên bản đồ khẳng định 4-NP không tồn tại cố định mà vận chuyển pha liên tục cùng với các hạt bùn lơ lửng, sau đó bồi lắng và tích tụ tại các thủy vực có chế độ thủy lực tĩnh hoặc các vùng trũng thấp của hệ thống như hồ Yên Sở và hồ Văn Quán.

Mức độ ô nhiễm tại các thủy vực này đặc trưng cho tải lượng phát thải trung bình của khu vực lõi đô thị, phản ánh tình trạng tiếp nhận nước thải sinh hoạt mãn tính (chronic pollution) nhưng đã trải qua quá trình pha loãng tự nhiên nhất định trước khi dịch chuyển về phía hạ lưu. Đáng chú ý, hồ Tây phân bố hoàn toàn trong vùng chỉ thị màu xanh/xanh nhạt ở phía Bắc của lưới trạm quan trắc. Nhờ sở hữu diện tích bề mặt lớn, dung tích thủy vực cao và vị trí địa lý đặc thù ở thượng lưu hệ thống tiêu thoát nước của thành phố, hồ Tây ghi nhận mức độ tích tụ 4-NP trong trầm tích thấp nhất trong nhóm 5 hồ nghiên cứu.

Tuy nhiên, các kết quả mô hình hóa không gian này chỉ mang tính chất đánh giá sơ bộ và đóng vai trò là cơ sở định hướng cho các nghiên cứu chuyên sâu tiếp theo. Bản đồ nội suy lan truyền chất ô nhiễm trong nghiên cứu này phản ánh xu hướng phân bố dựa trên các điểm quan trắc cố định, chưa thể khái quát hóa toàn diện cho toàn bộ các tiểu lưu vực xung quanh. Do đó, việc triển khai các chiến dịch lấy mẫu mở rộng kết hợp với các mô hình kiểm chứng thực địa (field validation) là thực sự cần thiết trong các nghiên cứu tương lai nhằm nâng cao độ chính xác mang tính dự báo của mô hình.

3.3. Kết quả phân tích thành phần chính



Hình 3.9. Kết quả phân tích thành phần chính của 4 hợp chất phát hiện trong 21 mẫu trầm tích hồ

Biểu đồ PCA giúp giảm chiều dữ liệu và xác định các yếu tố, các chất chủ chốt gây ra sự khác biệt về nồng độ ô nhiễm tại các hồ và các vị trí lấy mẫu khác nhau. Kết quả phân tích dựa trên 21 mẫu lấy tại 5 hồ với hai thành phần chính PC1 và PC2 giải thích đến 99,5% tổng phương sai của toàn bộ tập dữ liệu. Điều này cho thấy mô hình PCA đã phản ánh rất chân thực đặc trưng ô nhiễm tại các vị trí nghiên cứu. PC1 (79,7%): Thành phần này giải thích phần lớn sự biến thiên, liên quan đến nồng độ tổng cộng của các hợp chất phenol, đặc biệt là 4-nonylphenol (4-NP) và Bisphenol A (BPA). PC2 (19,8%): Giải thích phần biến thiên còn lại, liên quan đến sự khác biệt trong tỷ lệ các hợp chất thứ yếu 4-t-OP và 4-tBP. Bao gồm đại đa số các điểm quan trắc như S1, S2, S3, S4, S5, S6, S8, S9, S11, S13, S14, S15, S16, S18, S19. Các vị trí này nằm sát trục PC1, cho thấy sự tương quan thuận rất mạnh với nồng độ tổng cộng của các chất phenol. Đây là những khu vực chịu áp lực ô nhiễm điển hình từ nước thải sinh hoạt và rác thải nhựa đô thị, nơi 4-NP và BPA chiếm ưu thế tuyệt đối. Đáng chú ý nhất là V15 (S15) – điểm nóng có nồng độ cực đại.

Các điểm V7, V10 và V12 tương đương điểm lấy mẫu S7, S10, S12 được khoanh vùng tách biệt ở phía trên của biểu đồ. Sự phân nhóm này chỉ ra rằng 3 vị trí này có chung một đặc điểm ô nhiễm khác biệt so với phần còn lại của hệ thống hồ.

Sự hiện diện của nhóm này gợi ý về một nguồn phát thải công nghiệp hoặc dịch vụ đặc thù (như sản xuất nhựa resin, keo dán) tác động riêng lên các hồ. Việc đại đa số các vị trí (PC1) cụm lại với nhau cho thấy ô nhiễm phenol tại Hà Nội mang tính hệ thống, phổ biến và có nguồn gốc chung từ các hoạt động dân sinh đô thị. Nhóm PC2 (S7, S10, S12) cho thấy bên cạnh ô nhiễm sinh hoạt, môi trường trầm tích còn chịu tác động từ các nguồn phát thải điểm (point sources) mang tính công nghiệp chuyên biệt. Tuy nhiên giả thuyết này cần được nghiên cứu sâu hơn và cần được kiểm chứng trong tương lai.

Kết quả PCA hỗ trợ giải thích cho các bản đồ xác nhận rằng sự lan truyền ô nhiễm không chỉ do dòng chảy mà còn do sự phân bố không đồng đều của các loại hình nguồn thải khác nhau trên địa bàn thành phố.

3.4. Đánh giá rủi ro của các nhóm chất phenol

Đánh giá rủi ro với sinh vật thủy sinh được thực hiện dựa trên đánh giá rủi ro sinh thái (Leeuwen 1996) [53] bằng cách tính hệ số rủi ro (RQ) theo công thức sau:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

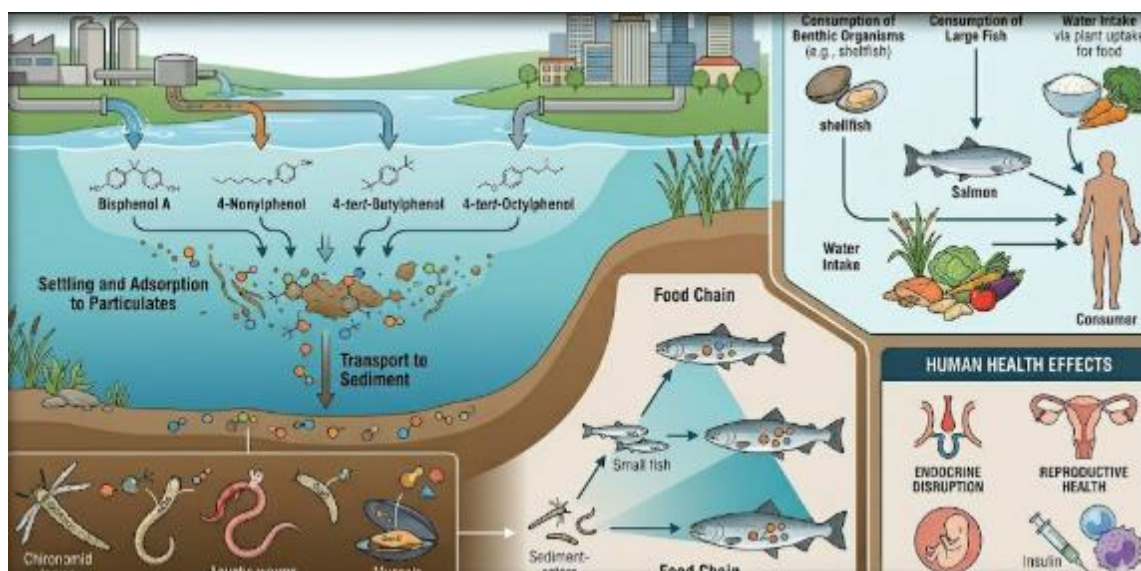
Trong đó: MEC là nồng độ môi trường đo được và PNEC là nồng độ không gây ảnh hưởng dự đoán tính theo đơn vị ng/g.

Bảng 3.4. Bảng giá trị PNEC và MEC tính theo giá trị trung vị của 21 mẫu trầm tích

Hợp chất	PNEC (ng/g)	MEC (tính theo giá trị trung vị của 21 mẫu) ng/g	RQ
4-tert-octylphenol	3,4 [59]	15,3	4,5
4-nonylphenol	131 [58]	669	5,1
Bisphenol A	63 [57]	5,3	0,08
4-tert-butylphenol	270 [60]	427	1,5

Kết quả tính toán cho thấy 4-nonylphenol (4-NP) là hợp chất độc hại nguy hiểm nhất trong hệ thống thủy vực nghiên cứu, với chỉ số RQ đạt đỉnh lên tới 5,1, vượt ngưỡng an toàn sinh thái nhiều lần. Áp lực rủi ro từ 4-NP đặc biệt nghiêm trọng tại các vùng nước có mật độ dân cư cao như khu vực Hà Đông và các hồ điều hòa ở hạ nguồn phía Nam thành phố (điển hình là hồ Yên Sở). Đối với 4-tert-octylphenol (4-t-OP), hợp chất này cũng được xếp vào nhóm có nguy cơ sinh thái cao với giá trị RQ đạt 4,5. Đáng chú ý, mặc dù tích tụ ở thang nồng độ thấp hơn nhiều so với 4-NP và BPA, hợp chất 4-tert-butylphenol (4-t-BP) vẫn ghi nhận chỉ số rủi ro vượt ngưỡng an toàn sinh thái do sở hữu độc tính cấp tính và mãn tính cao đối với các loài sinh vật chỉ thị trong chuỗi thức ăn thủy sinh.

Ngược lại, Bisphenol A (BPA) được phân loại vào nhóm có nguy cơ sinh thái thấp trong phạm vi nghiên cứu này nhờ giới hạn nồng độ tác động không quan sát được hiệu ứng (PNEC) của nó đối với hệ sinh thái cao hơn. Tuy nhiên, do đặc tính gây rối loạn nội tiết (EDCs) phức tạp và áp lực phát thải liên tục từ rác thải nhựa đô thị vào tầng trầm tích, kết luận sơ bộ này cần được thẩm định và xác thực thông qua các mô hình đánh giá độc tính học sinh thái đa đối tượng chuyên sâu hơn trong tương lai.



Hình 3.10. Hình ảnh minh họa con đường phơi nhiễm dự báo đối với con người [40,47]

Trong các hệ sinh thái thủy vực, tầng trầm tích không chỉ đóng vai trò là bể chứa cố định các chất ô nhiễm mà còn là nguồn phát thải thứ cấp tiềm tàng. Thông qua cơ chế giải hấp (desorption) liên tục từ pha rắn sang pha nước, các hợp chất phenolic gây rối loạn nội tiết (EDCs) như 4-NP và 4-t-OP có xu hướng tích lũy sinh học) vào các loài sinh vật đáy, sau đó trải qua quá trình khuếch đại sinh học dọc theo các bậc dinh dưỡng của chuỗi thức ăn thủy sinh. Ở mắt xích cuối cùng, con người bị phơi nhiễm trực tiếp với các độc chất này thông qua việc tiêu thụ các loại thủy hải sản được nuôi trồng hoặc đánh bắt tại các thủy vực bị ô nhiễm trầm tích.

Các hợp chất bisphenol A (BPA), 4-t-OP, 4-t-BP và 4-NP đều đã được chứng minh lâm sàng là nhóm chất gây rối loạn nội tiết (Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs) điển hình. Về mặt cơ chế độc học phân tử, chúng có khả năng bắt chước, phong tỏa hoặc can thiệp dị lập thể vào hoạt động của các hormone nội sinh trong cơ thể sinh vật, đặc biệt là liên kết cạnh tranh với các thụ thể estrogen (Estrogen Receptors - ERs).

- Bisphenol A (BPA): Là hợp chất EDC được nghiên cứu chuyên sâu nhất về mặt độc tính học. Các bằng chứng khoa học dịch tễ chỉ ra rằng BPA gây suy giảm chức năng hệ sinh sản, tổn thương cấu trúc não bộ, ức chế hệ miễn dịch, đồng thời can thiệp tiêu cực đến quá trình biệt hóa tế bào và phát triển bình thường của thai nhi cũng như trẻ em.
- 4-nonylphenol (4-NP) và 4-tert-octylphenol (4-t-OP): Là các sản phẩm chuyển hóa có độ bền sinh học cao từ quá trình phân hủy các chất hoạt động bề mặt NPEOs và OPEOs. Nhóm alkylphenol này thể hiện ái lực với thụ thể estrogen và độc tính tích lũy mạnh hơn đáng kể so với BPA, gây suy giảm nghiêm trọng chức năng sinh sản, rối loạn trục tuyến giáp và tổn thương hệ thống cơ quan đích.
- 4-tert-butylphenol (4-t-BP): Mặc dù có cấu trúc mạch carbon ngắn hơn, 4-t-BP vẫn được phân loại là một EDC tiềm tàng với các biểu hiện độc tính tương tự như BPA và 4-NP, đặc biệt là độc tính trên hệ sinh sản và sự phát triển phôi bào.

Các tác động độc học cụ thể đối với sức khỏe sinh vật và con người bao gồm:

- Rối loạn hệ thống sinh sản: Can thiệp trực tiếp lên cơ quan sinh sản của cả hai giới, bao gồm việc làm giảm mật độ và chất lượng tinh trùng, biến đổi chu kỳ

rụng trứng, tổn thương mô học tuyến sinh dục và cản trở sự phát triển bình thường của cơ quan sinh sản.

- **Độc tính thần kinh và hành vi:** Các thử nghiệm in vivo trên động vật mô hình đã xác nhận mối tương quan tuyến tính giữa mức độ phơi nhiễm EDCs với các hội chứng suy giảm nhận thức, rối loạn hành vi, giảm khả năng học tập và cản trở sự phát triển bình thường của hệ thần kinh trung ương.
- **Rối loạn chuyển hóa nội tiết:** Các nghiên cứu độc học chuyển hóa chứng minh phơi nhiễm EDCs là tác nhân gián tiếp làm khởi phát hội chứng béo phì, rối loạn lipid máu và bệnh tiểu đường type 2 do làm mất cân bằng quá trình điều hòa insulin.
- **Suy giảm đáp ứng miễn dịch:** Phơi nhiễm mãn tính với nhóm phenolic EDCs gây ức chế hàng rào miễn dịch tự nhiên, làm suy giảm khả năng thực bào và thay đổi biểu hiện của các cytokine, khiến cơ thể dễ bị tổn thương trước các tác nhân nhiễm trùng sinh học.

Do đặc tính kỵ nước mạnh, các hợp chất phenolic EDCs bao gồm BPA, 4-NP, 4-t-OP và 4-t-BP có xu hướng liên kết chặt chẽ với pha rắn của tầng trầm tích. Tuy nhiên, dưới tác động của các xáo trộn cơ học (như chế độ thủy lực dòng chảy mạnh, hoạt động nạo vét lòng hồ) hoặc sự biến động của các tác nhân lý-hóa môi trường, liên kết này bị bẻ gãy, thúc đẩy quá trình giải hấp (desorption) và tái giải phóng chất ô nhiễm vào pha lỏng (nước lỗ rỗng - pore water), làm tăng tính khả dụng sinh học (bioavailability) của chúng [64].

Từ pha lỏng và pha rắn này, độc chất thiết lập các con đường phơi nhiễm trực tiếp và gián tiếp đến con người thông qua các cơ chế cụ thể sau:

- **Chuỗi thức ăn thủy sinh (Gián tiếp qua tiêu thụ thủy hải sản):** Đây là con đường phơi nhiễm chủ đạo. Các loài sinh vật đáy và động vật thủy sinh (như cá, giáp xác, động vật thân mềm) tiếp xúc liên tục với trầm tích và nước lỗ rỗng bị ô nhiễm, dẫn đến sự tích lũy sinh học các hợp chất phenolic trong các mô cơ và cơ quan nội tạng. Qua quá trình khuếch đại sinh học dọc theo chuỗi thức ăn, con người tiêu thụ các nguồn thực phẩm thủy sản này sẽ chịu áp lực phơi nhiễm độc chất ở bậc dinh dưỡng cao nhất.
- **Tiếp xúc trực tiếp qua biểu bì và màng nhầy:** Quá trình tiếp xúc vật lý trực tiếp với bùn thải và trầm tích ô nhiễm (phổ biến trong các hoạt động lao

động đặc thù như nạo vét, cải tạo lòng hồ, hoặc các hoạt động dân sinh, vui chơi giải trí ven hồ) dẫn đến nguy cơ hấp thụ độc chất qua da hoặc vô tình nuốt phải các hạt trầm tích mịn.

- **Xâm nhập qua nguồn nước cấp:** Mặc dù tầng trầm tích đóng vai trò là bể chứa cốt lõi, hiện tượng tái giải phóng chất ô nhiễm từ pha rắn vào cột nước mặt (water column) vẫn diễn ra liên tục dưới điều kiện động học thủy lực biến đổi. Các hợp chất này có khả năng xâm nhập vào các công trình thu nước của các nhà máy cấp nước sinh hoạt, trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp trong nước uống nếu quy trình công nghệ xử lý nước không được thiết kế chuyên biệt để loại bỏ các hợp chất hữu cơ vi lượng.
- **Hô hấp:** Trong điều kiện thời tiết khô hạn hoặc tại các bãi tập kết bùn nạo vét, phân đoạn trầm tích hạt mịn chứa chất ô nhiễm bị mất nước, khô hóa và phát tán vào khí quyển dưới dạng bụi mịn. Con người sinh sống hoặc làm việc trong vùng ảnh hưởng có nguy cơ phơi nhiễm thông qua đường hô hấp khi hít phải các hạt bụi chứa phenolic EDCs này.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu đã xác định được sự hiện diện của bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP), 4-tert-octylphenol (4-t-OP) và 4-tert-butylphenol (4-t-BP) trong 21 mẫu trầm tích thu thập tại 5 hồ nội đô Hà Nội (hồ Tây, hồ Thủ Lệ, hồ Bảy Mẫu, hồ Văn Quán và hồ Yên Sở) với tần suất phát hiện lần lượt là 95,24%, 100%, 80,95% và 100%. Về mức độ tích tụ, 4-NP ghi nhận nồng độ trung vị (median) cao nhất đạt 669 ng/g; theo sau là BPA với giá trị trung vị đạt 427 ng/g. Ngược lại, hàm lượng tích tụ của 4-t-BP và 4-t-OP duy trì ở mức thấp hơn đáng kể, với giá trị trung vị lần lượt là 15,3 ng/g và 5,3 ng/g.

Quy luật phân bố không gian và động học của các chất ô nhiễm này chịu chi phối mạnh mẽ bởi hàm lượng cacbon hữu cơ tổng số (TOC) và tỷ lệ phân đoạn hạt mịn (bùn/sét) trong cấu trúc trầm tích. Đồng thời, xu hướng phân hóa nồng độ thể hiện rõ rệt yếu tố khoảng cách nguồn thải: các vị trí gần cửa xả nước thải sinh hoạt và công nghiệp ghi nhận hàm lượng chất ô nhiễm cao hơn vượt trội so với khu vực trung tâm hồ.

Tóm lại, nghiên cứu đã hoàn thành các mục tiêu khoa học cốt lõi sau:

- Xây dựng được bộ số liệu nền tảng về hàm lượng tích tụ của các hợp chất phenolic EDCs (BPA, 4-t-OP, 4-t-BP và 4-NP) trong tầng trầm tích của một số hệ thống thủy vực nội đô đặc trưng tại Hà Nội.
- Xu hướng bồi lắng và các nhân tố lý-hóa môi trường (TOC, thành phần cấp hạt) ảnh hưởng đến cơ chế tích lũy của nhóm hợp chất này.
- Đánh giá áp lực rủi ro sinh thái của từng hợp chất đối với hệ sinh thái thủy sinh, nhận diện các cấu trúc quần xã sinh vật chỉ thị đang chịu tổn thương trong hệ thống hồ nghiên cứu.

Dựa trên các kết quả thực nghiệm, nghiên cứu đưa ra các đề xuất và kiến nghị mang tính chiến lược sau:

- Về mặt chính sách: Cần xem xét, bổ sung và hoàn thiện hệ thống Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia (QCVN) liên quan đến giới hạn hàm lượng cho phép của các hợp chất hữu cơ vết gây rối loạn nội tiết (EDCs) trong pha rắn (trầm tích đáy), nhằm tạo hành lang pháp lý cho công tác quản lý chất lượng môi trường thủy vực.

- Về mặt quản lý: Tăng cường tần suất quan trắc định kỳ và giám sát chặt chẽ nhóm chất ô nhiễm hữu cơ vi lượng, đặc biệt tại các vùng kinh tế trọng điểm, lưu vực sông nhu cầu cao và các cửa ngõ tiếp nhận nước thải đô thị lớn.
- Về mặt công nghệ và sản xuất: Khuyến khích các cơ sở công nghiệp áp dụng các nguyên tắc "Hóa học xanh" (Green Chemistry), thúc đẩy lộ trình thay thế các mạch vòng phenol độc hại bằng các hợp chất thân thiện với môi trường, có tốc độ phân hủy sinh học nhanh và không có độc tính tích lũy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kumar, R., et al., A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2022. 6: p. 100219.
- [2] Kuiper GG, Lemmen JG, Carlsson B, Corton JC, Safe SH, van der Saag PT, et al. Interaction of estrogenic chemicals and phytoestrogens with estrogen receptor beta. *Endocrinology*. 1998;139(10):4252-63.
- [3] Le Thi Minh, T., et al., Presence of e-EDCs in surface water and effluents of pollution sources in Sai Gon and Dong Nai river basin. *Sustainable Environment Research*, 2016. 26(1): p. 20-27.
- [4] Yadav, D., et al., Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. *Chemosphere*, 2021. 272: p. 129492.x
- [5] Celeiro, M., et al., Determination of multiclass personal care products in continental waters by solid-phase microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2019. 1607: p. 460398.
- [6] Machado, K.C., et al., A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of The Total Environment*, 2016. 572: p. 138-146.
- [7] Díaz, A. and A. Peña, A Simple Method for the Simultaneous Determination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in River Sediment by Ultrasound-Assisted Extraction Followed by Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 2017. 55: p. 946-953.
- [8] Zheng, J., et al. Prenatal exposure to bisphenol A and its analogues impacts child and rodent brain volume and development. *Journal of Hazardous Materials*, (2022). P.423, 127123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127123>

- [9] Darbre, P.D., Endocrine Disruption and Human Health. 2015. 1-377.
- [10] Ding, Y., et al., Occurrence and Distribution of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Amphibian Species: Implications from Biomagnification Factors Based on Quantitative Fatty Acid Signature Analysis. *Environmental Science & Technology*, 2022. 56(5): p. 3117-3126.
- [11] Harmon, S., The Toxicity of Persistent Organic Pollutants to Aquatic Organisms. 2015. p. 587-613.
- [12] Darbre, P.D., Endocrine Disruption and Human Health. 2015. 1-377.
- [13] Ngo, T.H., et al., Occurrence of pharmaceutical and personal care products in Cau River, Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021. 28(10): p. 12082-12091.
- [14] Hanh Thi Duong, Kiwao Kadokami, Ha Thu Trinh, Thang Quang Phan, Giang Truong Le, Dung Trung Nguyen, Thao Thanh Nguyen and Dien Tran Nguyen, 2019, "Target screening analysis of 970 semi-volatile organic compounds adsorbed on atmospheric particulate matter in Hanoi, Vietnam, " *Chemosphere*, vol. 219, pp. 784–795. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.096.
- [15] Le Thi Minh, T., et al., Presence of e-EDCs in surface water and effluents of pollution sources in Sai Gon and Dong Nai river basin. *Sustainable Environment Research*, 2016. 26(1): p. 20-27. 26. Caracciolo, R., Spatial and temporal dynamics of multi-class emerging contaminants in the Saigon-Dongnai river and estuarine system, Vietnam *Dynamiques spatiales et temporelles des contaminants émergents dans le système fluvial et estuarien Saigon-Dongnai, Vietnam*. 2023, Université Grenoble Alpes [2020-....]
- [16] Binh, V.N., et al., Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. *Chemosphere*, 2018. 197: p. 438-450.
- [17] Thuy, H.T.T., L.P. Nga, and T.T.C. Loan, Antibiotic contaminants in coastal wetlands from Vietnamese shrimp farming. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011. 18(6): p. 835-841.

- [18] Thanh Yên, P.T., N.Q. Trung, and H.T. Hải, Đánh giá sự xuất hiện và rủi ro tiềm năng của các kháng sinh quinonoles, sulfonamides và trimethoprim đối với môi trường nước và trầm tích của Hồ Tây và hồ Trúc Bạch. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2016. 54(5): p. 620. 10
- [19] Nguyen Dang Giang, C., et al., Occurrence and dissipation of the antibiotics sulfamethoxazole, sulfadiazine, trimethoprim, and enrofloxacin in the Mekong Delta, Vietnam. 2015. 10(7): p. e0131855.
- [20] Trần, B. C., Trần, T. T. D., Nguyễn, B. N., Lê, X. V.. Sự tích lũy BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý của bãi chôn lấp Phước Hiệp, TP Hồ Chí Minh. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Bản B)*, 2019 61(6), 46-51.
- [21] Dương, T. T. T., Vũ, Đ. T. Đánh giá tồn lưu và rủi ro môi trường của một số chất gây rối loạn nội tiết (EDCs) trong trầm tích sông Kim Ngưu, Hà Nội. *Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường*, 2021. 73, 82-89.
- [22] Trương, T. N. T. Sự hiện diện và tính nguy hại của “các chất ô nhiễm đáng quan ngại mới CECs” trong môi trường nước mặt, nước cấp cho sinh hoạt ở Việt Nam. *Tạp chí Môi trường*, 2023. (7), 45-48.
- [23] E. Michael Thurman, “Center for Environmental Mass Spectrometry, ” Department of Environmental Engineering, University of Colorado, Boulder, Colorado, USA .2020
- [24] Michisato Toyoda, “Project Research Center for Fundamental Sciences, ” Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka, Japan.2017
- [25] Noelia M. Valera-Tarifa, Department of Chemistry and Physics (Analytical Chemistry Area), “Andalusian Center for the Assessment and Monitoring of Global Change (CAESCG), ” Agrifood Campus of International Excellence ceiA3, University of Almeri’a, Almeri’a, Spain.2013
- [26] Marinella Palmiotto, Mass Spectrometry Laboratory, Environmental Health Sciences Department, IRCCS Istituto di Ricerche Farmacologiche “Mario Negri”, Milano, Italy. 2021.: p. 120-135.

- [27] Gustavo Antonio Penñuela Mesa, "Diagnosis and Control of Pollution Research Group (GDCON), " Faculty of Engineering, University Research Center (SIU), University of Antioquia (UdeA), Calle 70 No 52–21, Medellín, Colombia. 2013. 61: p. 159-180.
- [28] Patricia Plaza-Bolanños, "Department of Chemistry and Physics (Analytical Chemistry Area), " Andalusian Center for the Assessment and Monitoring of Global Change (CAESCG), Agrifood Campus of International Excellence ceiA3, University of Almería, Almería, Spain. 2013. p. 60-61.
- [29] Jeff H. Writer, "Center for Environmental Mass Spectrometry, " Department of Environmental Engineering, University of Colorado, Boulder, Colorado, USA. 2013. p. 61-62
- [30] Paul Yang, "Laboratory Services Branch," Ontario Ministry of the Environment, Ontario, Canada. 2013. p. 55-95.
- [31] Kai Zhang, U.S. "Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, " *Office of Regulatory Science*, College Park, Maryland, USA. 2013. 61: p. 97-126
- [32] Vinati Organics Limited. (2022). An Ultimate Guide To Para Tertiary Butyl Phenol. Available at: <https://vinatiorganics.com/2022/05/04/an-ultimate-guide-to-para-tertiary-butyl-phenol/>
- [33] Hong, Y., et al., Nonylphenol occurrence, distribution, toxicity and analytical methods in freshwater. *Environmental Chemistry Letters*, 2020. 18(6): p. 2095-2106.
- [34] Routledge, E. J., White, R., Parker, M. G., & Sumpter, J. P.. Environmental estrogens: chemical pollution and its potential effects on the endocrine system. *Trends in Pharmacological Sciences*, 1998. 19(11), 441-448.
- [35] Lehmler, H.J., et al., Exposure to Bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S in U.S. Adults and Children: The National Health and Nutrition Examination Survey 2013-2014. *ACS Omega*, 2018. 3(6): p. 6523-6532.
- [36] Nagao, T., et al., Reproductive effects in male and female rats from neonatal exposure to p-octylphenol. *Reproductive Toxicology*, 2001. 15(6): p. 683-692.

- [37] Fan, D., et al., Occurrence, spatial distribution and risk assessment of high concern endocrine-disrupting chemicals in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 2021. 285: p. 131396.
- [38] Pan, Y.-P. and S.-W. Tsai, Determination and residual characteristic of alkylphenols in household food detergents of Taiwan. *Chemosphere*, 2009. 76(3): p. 381-386.
- [39] Bell, A.M., et al., Ecotoxicological characterization of emissions from steel coatings in contact with water. 2020. 173: p. 115525.
- [40] Toyama, T., et al., Isolation and characterization of 4-tert-butylphenol-utilizing *Sphingobium fuliginis* strains from *Phragmites australis* rhizosphere sediment. *Appl Environ Microbiol*, 2010. 76(20): p. 6733-40.
- [41] Liu, Y.-H., et al., Occurrence, distribution and risk assessment of suspected endocrine-disrupting chemicals in surface water and suspended particulate matter of Yangtze River (Nanjing section). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017. 135: p. 90-97.
- [42] Xie, W., et al., Occurrence, distribution and bioaccumulation of alkylphenols in the Pearl River networks, South China. *Ecological Indicators*, 2020. 110: p. 105847.
- [43] Kojima, M., S. Tsunoi, and M. Tanaka, Determination of 4-alkylphenols by novel derivatization and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2003. 984(2): p. 237-243.
- [44] Bell, A.M., et al., Ecotoxicological characterization of emissions from steel coatings in contact with water. 2020. 173: p. 115525.
- [45] Toyama, T., et al., Isolation and characterization of 4-tert-butylphenol-utilizing *Sphingobium fuliginis* strains from *Phragmites australis* rhizosphere sediment. *Appl Environ Microbiol*, 2010. 76(20): p. 6733-40.
- [46] Sohoni, P. and J.P. Sumpter, Several environmental oestrogens are also anti-androgens. *J Endocrinol*, 1998. 158(3): p. 327-39.

- [47] Mao, Z., et al., Occurrence and biodegradation of nonylphenol in the environment. *Int J Mol Sci*, 2012. 13(1): p. 491-505.
- [48] Graziani, N.S., H. Carreras, and E. Wannaz, Atmospheric levels of BPA associated with particulate matter in an urban environment. *Heliyon*, 2019. 5(4): p. e01419.
- [49] Chen B. Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China. *Chemosphere*. 2006; doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.p.08.004
- [50] Yang, P., Distribution and ecological risk assessment of PEDCs in the water, sediment and *Carex cinerascens* of Poyang Lake wetland, China. *Scientific Reports*, 2019. 9(1): p. 11302.
- [51] Isobe, T., et al., Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environmental science & technology*, 2001. 35(6): p. 1041-1049.
- [52] Duong, H.T., et al., Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC–MS. *Chemosphere*, 2014. 107: p. 462-472.
- [53] Van Leeuwen, C. J., & Hermens, J. L. (Eds.). *Risk Assessment of Chemicals: An Introduction*. Springer Science & Business Media. 1996, pp. 1–36.
- [54] Ferguson, P.L., C.R. Iden, and B.J. Brownawell, Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. *Environ Sci Technol*, 2001. 35(12): p. 2428-35.
- [55] Heemken, O.P., et al., The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere*, 2001. 45(3): p. 245-259.
- [56] Accardi-Dey, A. and P.M. Gschwend, Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments. *Environmental Science & Technology*, 2002. 36(1): p. 21-29.

- [57] Hu, J., et al., Trophodynamic behavior of 4-nonylphenol and nonylphenol polyethoxylate in a marine aquatic food web from Bohai Bay, north China: comparison to DDTs. *Environ Sci Technol*, 2005. 39(13): p. 4801-7.
- [58] Staples, C., et al., *Distributions of concentrations of bisphenol A in North American and European surface waters and sediments determined from 19 years of monitoring data*. *Chemosphere*, 2018. 201: p. 448-458.
- [59] Diao, P., Chen, Q., Wang, R., Sun, D., Cai, Z., Wu, H., Duan, S.. Phenolic endocrine-disrupting compounds in the Pearl River Estuary: Occurrence, bioaccumulation and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 2017 584–585, 1100-1107
- [60] Graca, B., Staniszewska, M., Zakrzewska, D., Zalewska, T. Reconstruction of the pollution history of alkylphenols (4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol) in the Baltic Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016.23(12), 11598-11610.